

STRUCTURE AND ENVIRONMENT

ARCHITECTURE, CIVIL ENGINEERING, ENVIRONMENTAL ENGINEERING AND ENERGY

No. 4/2017 vol. 9 PL ISSN 2081-1500 www.sae.tu.kielce.pl KIELCE UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



Contents

structure

KATARZYNA KUBICKA, URSZULA RADOŃ, WALDEMAR SZANIEC

THE INFLUENCE OF BOUNDARY CONDITIONS ON THE SAFETY OF STEEL TRUSSES SUBJECTED TO HIGH TEMPERATURES

WPŁYW WARUNKÓW BRZEGOWYCH NA BEZPIECZEŃSTWO STALOWYCH KRATOWNIC PODDANYCH DZIAŁANIU

WYSOKICH TEMPERATUR 229

ANNA KOTWA

IMPACT OF ADDED CHALCEDONITE POWDER ON SELECTED CONCRETE PROPERTIES

WPŁYW DODATKU PYŁU CHALCEDONITOWEGO NA WYBRANE WŁAŚCIWOŚCI BETONU

..... 241

EDYTA SPYCHAŁ

THE INFLUENCE OF VISCOSITY MODIFYING ADMIXTURE ON THE SHRINKAGE OF PLASTERING MORTARS

WPŁYW DOMIESZKI MODYFIKUJĄCEJ LEPKOŚĆ NA SKURCZ ZAPRAW TYNKARSKICH

..... 248

PAWEŁ KOSSAKOWSKI, WIKTOR WCIŚLIK, MICHAŁ BAKALARZ

SELECTED ASPECTS OF APPLICATION OF ALUMINIUM ALLOYS IN BUILDING STRUCTURES

WYBRANE ASPEKTY ZASTOSOWANIA STOPÓW ALUMINIUM W KONSTRUKCJACH BUDOWLANYCH

..... 256

SYLWIA BREŁAK, RYSZARD DACHOWSKI

MODIFICATION OF AUTOCLAVED AERATED CONCRETE WITH RECYCLED MATERIALS

MODYFIKACJA AUTOKLAWIZOWANEGO BETONU KOMÓRKOWEGO MATERIAŁAMI RECYKLINGOWYMI

..... 264

environment

MAŁGORZATA WIDŁAK, RENATA STOIŃSKA, MAGDALENA DAŃCZUK, AGATA WIDŁAK

HEAVY METALS (Pb, Cu) IN SOIL FROM URBANIZED AREA AT THE COMMUNICATION ROUTE – Part 1

METALE CIĘŻKIE (Pb, Cu) W GLEBIE Z OBSZARU ZURBANIZOWANEGO PRZY TRAKCIE KOMUNIKACYJNYM – część I

..... 273

HUBERT TRĘBACZ, PIOTR MICHNO

OCCURRENCE OF PLATINUM GROUP METALS IN THE ENVIRONMENT AND THEIR USE

WYSTĘPOWANIE PLATYNOWCÓW W ŚRODOWISKU I ICH ZASTOSOWANIE

..... 283

HOW TO PREPARE THE MANUSCRIPT

..... 300

THE REVIEW PROCESS

..... 300

Editor-in-Chief:

Prof. Zdzisław OWSIAK – Faculty of Civil Engineering and Architecture, Kielce University of Technology (Poland)

International Advisory Board:

Chairman: Prof. Wiesław TRĄMPCZYŃSKI – Kielce University of Technology (Poland)
Prof. Vadim ABIZOW – Kyiv's National University of Culture and Art (Ukraine)
Prof. Satoshi AKAGAWA – Hokkaido University, Sapporo (Japan)
Prof. Tomasz ARCISZEWSKI – George Mason University (USA)
Prof. Elżbieta BEZAK-MAZUR – Kielce University of Technology (Poland)
Prof. Mark BOMBERG – McMaster University (Canada)
Prof. Jan BUJNAK – University of Žilina (Slovakia)
Prof. Dorota CHWIEDUK – Warsaw University of Technology (Poland)
Prof. Barbara GOSZCZYŃSKA – Kielce University of Technology (Poland)
Prof. Krystyna GURANOWSKA-GRUSZECKA – Warsaw University of Technology (Poland)
Prof. Go IWAHANA – University of Alaska Fairbanks (USA)
Prof. Lucjan KAMIONKA – Kielce University of Technology (Poland)
Prof. Andrej KAPJOR – University of Zilina (Slovakia)
Prof. Zbigniew KOWAL – Kielce University of Technology (Poland)
Prof. Tomasz KOZŁOWSKI – Kielce University of Technology (Poland)
Prof. Andrzej KULICZKOWSKI – Kielce University of Technology (Poland)
Prof. Jozef MELCER – University of Žilina (Slovakia)
Prof. Mikhail NEMCHINOV – Moscow State Automobile and Road Technical University MADI (Russia)
Prof. Andrzej S. NOWAK – Auburn University (USA)
Prof. Ana Cristina Dinis Vicente PARDAL – Polytechnic Institute of Beja (Portugal)
Prof. Jorge Cruz PINTO – Universidade de Lisboa (Portugal)
Prof. Jerzy Z. PIOTROWSKI – Kielce University of Technology (Poland)
Prof. Karel POSPIŠIL – The Transport Research Centre CDV (Czech Republic)
Prof. Claude VAN ROOTEN – Belgian Road Research Centre (Belgium)
Prof. Zbigniew RUSIN – Kielce University of Technology (Poland)
Prof. Wacław SERUGA – Kielce University of Technology (Poland)
Prof. Jacek SZEWCZYK – Kielce University of Technology (Poland)
Prof. Jerzy WAWRZEŃCZYK – Kielce University of Technology (Poland)
Prof. Bogdan WOLSKI – Kielce University of Technology (Poland)
Prof. Maria ŻYGADŁO – Kielce University of Technology (Poland)

Associate Editors:

Prof. Lidia DĄBEK – Faculty of Environmental, Geomatic and Energy Engineering, Kielce University of Technology (Poland)
Prof. Marek IWAŃSKI – Faculty of Civil Engineering and Architecture, Kielce University of Technology (Poland)

Secretary of the Editor Board:

Łukasz ORMAN, Ph.D., D.Sc. – Faculty of Environmental, Geomatic and Energy Engineering, Kielce University of Technology (Poland)

www.sae.tu.kielce.pl

sae@tu.kielce.pl

The quarterly printed issues of Structure and Environment are their original versions

The Journal published by the Kielce University of Technology

PL ISSN 2081-1500

© Copyright by Wydawnictwo Politechniki Świętokrzyskiej, 2017

25-314 Kielce, al. Tysiąclecia Państwa Polskiego 7, tel. 41 34 24 581

www.wydawnictwo.tu.kielce.pl

Index Copernicus Value (ICV): 75,2.

The journal is listed in the scored journals list, with the MNiSW score = 9.



Kielce University of Technology
2017



structure
structure

KATARZYNA KUBICKA¹
URSZULA RADON²
WALDEMAR SZANIEC³

Kielce University of Technology

¹ e-mail: ksuckert@tu.kielce.pl

² e-mail: zmbur@tu.kielce.pl

³ e-mail: waldek.szaniec@tu.kielce.pl

THE INFLUENCE OF BOUNDARY CONDITIONS ON THE SAFETY OF STEEL TRUSSES SUBJECTED TO HIGH TEMPERATURES

WPŁYW WARUNKÓW BRZEGOWYCH NA BEZPIECZEŃSTWO STAŁOWYCH KRATOWNIC PODDANYCH DZIAŁANIU WYSOKICH TEMPERATUR

Abstract

The study provides an analysis of three trusses that differed only with respect to support. All trusses were analysed for normal and accidental design cases, latter under fire load. A standard fire curve was adopted, and it was assumed that all the elements were heated from all sides. Using the MES3D program, temperature increase in bars, values of displacements and those of axial forces were determined for all structures in the successive minutes of the fire. The state of stress and displacement in the successive minutes of fire was discussed.

Keywords: fire analysis, steel structure, limitation of thermal deformation, high temperatures

Streszczenie

Artykuł dotyczy analizy trzech kratownic, różniących się między sobą sposobem podparcia. Wszystkie kratownice zostały przeanalizowane w normalnej sytuacji projektowej oraz podczas pożaru. Zastosowano krzywą pożaru standardowego i założono, że wszystkie elementy są ogrzewane z każdej strony. W kolejnych minutach trwania pożaru obliczono wzrost temperatury w prętach kratownicy, przemieszczenia węzłów oraz siły osiowe. Do obliczeń wykorzystano program MES3D. Omówiono stan naprężeń i przemieszczeń w kolejnych minutach pożaru.

Słowa kluczowe: analiza pożarowa, konstrukcje stalowe, blokada swobodnych odkształceń termicznych, wysokie temperatury

1. Introduction

Steel is a material widely used in building structures because of its advantageous properties, mainly the mechanical ones. Steel, however, has some drawbacks. The major, and the most serious one, is steel extremely low resistance to high temperatures. Additionally, in a statically indeterminate structure, high temperature may induce additional internal forces. Consequently, the bearing capacity of structures decreases, the effect of actions changes, and the stress of elements increases, which directly leads the ultimate limit state (ULS) being reached. Such a situation repeatedly results in building failures or collapses, which not only cause enormous financial losses, but above all, pose a serious threat to human

1. Wprowadzenie

Ze względu na swoje korzystne właściwości, szczególnie mechaniczne, stal jest chętnie wykorzystywana w budownictwie. Niemniej jednak nie jest to materiał pozbawiony wad. Jedną z najpoważniejszych jest bardzo niska odporność na działanie wysokich temperatur. Dodatkowo, w przypadku konstrukcji statycznie niewyznaczalnych, wysokie temperatury mogą generować dodatkowe siły przekrojowe. Wraz z rozwojem pożaru spada nośność konstrukcji, zmniejsza się efekt oddziaływań, więc wyłączenie elementów wzrasta, co bezpośrednio prowadzi do przekroczenia stanu granicznego nośności (SGN).

W artykule skupiono się na wpływie wysokich temperatur na powstawanie dodatkowych sił przekrojowych.

life. Such situation is reflected in real damages or collapse of steel halls.

This paper focuses on the effect produced by the action of additional forces caused by high temperatures. This factor was involved in the damage to Chemko-System steel building in Rudna Wielka. The building purlins were statically indeterminate continuous beams. Those were connected to the main roof girders in the way which prevented their sliding, i.e. the bottom flanges of the purlins were welded to top flanges of the I-beams. Such a connection restrained purlin displacements along their horizontal axis. Purlin elongation due to high temperature was limited by their restraint (welding) in the beams that were about 83 times more rigid. That generated very high compressive forces in the purlins, leading to their bending and torsion [1].

Another induced collapse occurred in 2012 in Lubań. The steel building withstood fire for only 17 minutes. It was designed, and made, of thin-walled steel elements of a thickness not greater than 3 mm. Such buildings are characterized by low dead load, which optimizes the costs, but as indicated by the example given above, they are not suitable for fire conditions. The steel part of the building was entirely destroyed, and the components could only be scrapped. Traces of paint survived on steel elements, which indicates a relatively low temperature which those areas were exposed to. The temperature was estimated at 200–300°C. Deformations of the elements point to the generation of additional forces originating from excessive displacements, which finally resulted in the change in the static scheme [2].

The next case of steel building failure in the fire was analysed in [3]. The fire caused local damages mainly involving lateral torsional buckling of the plate girder rafter of the load bearing frame, directly affected by fire, and also the global stability loss in a few adjacent purlins. The deformations were accompanied by increment of deflections in the structure components examined. That resulted from plastic deformations induced in the most stressed beam zones. The maximum deflection of the purlins reached 504 mm, which meant those elements needed to be replaced.

The basic principles of the fire analysis of steel structures are now well elaborated. There are not only appropriate codes and regulations, but also many handbooks [4–6], which systematize the knowledge in this field. Nevertheless, cited examples of the failures expressly indicate the need to broad consciousness of designers in the factors that could be dangerous for structure in case of fire, as for example considered in

wych. Ten czynnik znalazł swoje odzwierciedlenie w przypadku uszkodzenia stalowej hali Chemko-System w Rudnej Wielkiej. Płatwiami hali były ciągle wieloprzęsłowe belki statycznie niewyznaczalne. Połączono je z głównymi dźwigarami dachowymi w sposób nieprzesuwany, tj. przyspawano półki dolne płatwi do pasów górnych dwuteowych belek. To połączenie ograniczało przemieszczenia płatwi wzdłuż ich osi podłużnej. Powstałe w wyniku oddziaływania wysokiej temperatury wydłużenie płatwi było ograniczone przez ich zamocowanie (przyspawanie) w około 83 razy sztywniejszych belkach. Spowodowało to powstanie w płatwiach bardzo dużych sił ściskających, których skutkiem było ich wygięcie oraz skręcenie [1].

Inny przypadek awarii spowodowanej pożarem wystąpił w roku 2012 w Lubaniu. Stalowy budynek wytrzymał pożar jedynie przez 17 minut. Był on zaprojektowany ze stalowych cienkościennych elementów, grubości nie większej niż 3 mm. Takie budynki charakteryzuje niski ciężar własny, co pozwala ograniczyć koszty, ale jak wskazuje przytoczony przykład, nie sprawdzają się one w warunkach pożarowych. Hala uległa całkowitemu zniszczeniu w części stalowej i jej elementy nadawały się do złomowania. Na elementach widoczne były ślady farby, co świadczy o niskiej temperaturze, jaka w tych obszarach panowała – oceniono ją na około 200–300°C. Deformacje elementów świadczą o powstaniu dodatkowych sił, które były wynikiem nadmiernych przemieszczeń, a w końcowej fazie nastąpiła zmiana schematu statycznego [2].

Następny przypadek awarii pożarowej jest opisany w [3]. Pożar spowodował lokalne zniszczenia polegające głównie na zwichrzeniu blachownicowego rygla ramy nośnej bezpośrednio objętej przez ogień oraz na globalnej utracie stateczności kilku sąsiadujących płatwi dachowych. Wskazanim deformacjom towarzyszył znaczny przyrost ugięcia badanych elementów konstrukcji. Wynikał on z indukowania się odkształceń plastycznych w najbardziej wyężonych strefach belek. Maksymalne ugięcie płatwi wyniosło 504 mm, co było równoznaczne z koniecznością wymiany elementu.

Podstawy analizy pożarowej konstrukcji stalowych są obecnie dobrze opracowane. Dostępne są nie tylko stosowne normy i regulacje, ale również podręczniki systematyzujące wiedzę dotyczącą tej dziedziny [4–6]. Niemniej jednak przytoczone powyżej przykłady awarii jednoznacznie wskazują na potrzebę poszerzenia świadomości projektantów w zakresie czynników, które mogą być niebezpieczne dla konstrukcji w warunkach pożaru, jak np. blokada swo-

article restraint against free thermal deformation or description of fire curve [7]. To improve methods of fire analysis they are recently combined with methods of reliability analysis [8, 9].

2. The fire analysis of steel trusses with different boundary conditions

The trusses shown in Figure 1a–1c, were subjected to fire analysis. Each of those structures is statically indeterminate. They differ only with respect to support. It was assumed that the whole structures were made from steel, with yield strength $f_y = 235$ MPa and modulus of elasticity $E = 210$ GPa. All the elements were designed as made of circular hollow section (CHS) with first class section. For the elements of the bottom chord profile CHS 48.3 x 4.5 was adopted, for the top chord – CHS 70 x 4.5, for the bracings – CHS 63.5 x 4.5. The concentrated forces in the top nodes were the only load.

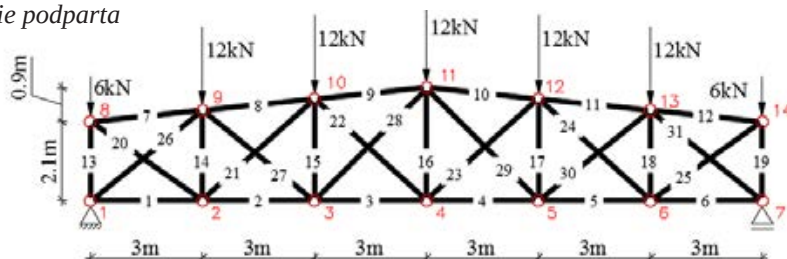
body odkształceń termicznych czy opis krzywych pożarowych [7]. W celu rozwinięcia metod analizy pożarowej są one ostatnio łączone z metodami analizy niezawodnościowej [8, 9].

2. Analiza pożarowa stalowych kratownic o różnych warunkach brzegowych

Analizie pożarowej poddano kratownice przedstawione na rysunku 1a–1c. Każda z tych konstrukcji jest statycznie niewyznaczalna. Różnią się między sobą jedynie warunkami podparcia. Założono, że cała konstrukcja jest wykonana ze stali o granicy plastyczności $f_y = 235$ MPa i module sprężystości $E = 210$ GPa. Wszystkie elementy zaprojektowano jako wykonane z rur o pierwszej klasie przekroju. Dla elementów pasa dolnego przyjęto profil RO 48,3 x 4,5, dla pasa górnego – RO 70 x 4,5, natomiast dla skratowania (słupków i krzyżulcy) założono profil RO 63,5 x 4,5. Jako obciążenie przyjęto jedynie siły skupione przyłożone w węzłach pasa górnego.

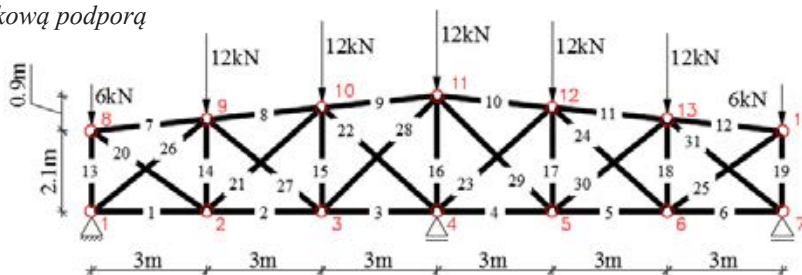
a) the simply-supported truss

a) kratownica swobodnie podparta



b) the truss with the additional support

b) kratownica z dodatkową podporą



c) the truss restrained against free thermal deformation

c) kratownica z blokadą swobodnych odkształceń termicznych

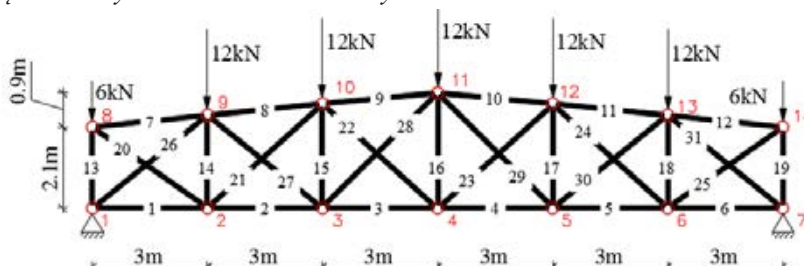


Fig. 1. Analyzed steel trusses

Rys. 1. Analizowane kratownice stalowe

For the structures shown in the Figures 1a–1c the stress and displacement state analysis was carried out in basic [10] and accidental fire [11, 12] design situation. The MES3D program, developed by W. Szaniec [13], was used for this purpose. To describe the fire, acting on the structure, standard fire curve [11] was adopted. The temperature of fire gases is described as follows:

$$\theta_g = 20 + 345 \cdot \log(8 \cdot t + 1) \quad (1)$$

where: t – fire duration min.

It was assumed that all elements were heated from each side. As the fire insulation the spray-applied vermiculite mortar with cement with thickness equal to 2 cm was assumed. This material had the following thermal characteristics: density $\rho_p = 550 \text{ kg/m}^3$, thermal conductivity, $\lambda_p = 0.12 \text{ W/(mK)}$, specific heat $c_p = 1100 \text{ J/(kgK)}$.

For each profile the temperature analysis was carried out. The resistance in tension and buckling resistance (for compressed elements) were defined. The changes in elements temperatures, Young's modulus, yield strength and resistance with the development of fire is shown in Tables 1-3.

Dla kratownic przedstawionych na rysunku 1a-1c przeprowadzono analizę stanu naprężeń i stanu przemieszczeń w podstawowej [10] oraz wyjątkowej [11, 12] sytuacji pożarowej. W tym celu posłużono się programem MES3D, autorstwa W. Szańca [13]. Do opisu pożaru, działającego na konstrukcję, wykorzystano standardową krzywą pożarową [11], opisaną wzorem:

$$\theta_g = 20 + 345 \cdot \log(8 \cdot t + 1) \quad (1)$$

gdzie: t – czas trwania pożaru, min.

Założono, że elementy kratownic są narażone na oddziaływanie pożaru z każdej strony. Jako izolację konstrukcji przyjęto zaprawę wermikulitową z cementem, o grubości 2 cm i następujących charakterystykach właściwości cieplnych: gęstość $\rho_p = 550 \text{ kg/m}^3$, przewodność cieplna $\lambda_p = 0,12 \text{ W/(mK)}$, ciepło właściwe $c_p = 1100 \text{ J/(kgK)}$.

Dla poszczególnych profili przeprowadzono analizę temperaturową oraz określono nośność na rozciąganie i ściskanie z uwzględnieniem wybożenia. Zmiany temperatury elementów, modułu Younga, granicy plastyczności oraz nośności wraz z rozwojem pożaru zostały przedstawione w tabelach 1-3.

Table 1. Thermal analysis of the bottom chord elements

Tabela 1. Analiza termiczna elementów pasa dolnego

CHS 48.3 x 4.5					
Fire duration [min]	Temperature of an element [°C]	E [GPa]	f_y [MPa]	The resistance for elements in tension [kN]	The buckling resistance (compressed elements) [kN]
0	20	210	235	145	31
5	37	210	235	145	25
10	80	210	235	145	25
15	127	204	235	145	24
20	174	195	235	145	23
25	219	185	235	145	23
30	263	176	235	145	22

Table 2. Thermal analysis of the top chord elements

Tabela 2. Analiza termiczna elementów pasa górnego

CHS 70 x 4.5					
Fire duration [min]	Temperature of an element [°C]	E [GPa]	f_y [MPa]	The resistance for elements in tension [kN]	The buckling resistance (compressed elements) [kN]
0	20	210	235	218	93
5	37	210	235	218	68
10	80	210	235	218	68
15	127	204	235	218	67
20	174	195	235	218	64
25	219	185	235	218	62
30	263	176	235	218	60

Table 3. Thermal analysis of the bracing elements

Tabela 3. Analiza termiczna krzyżulców

CHS 63.5 x 4.5												
Fire duration [min]	Temperature of an element [°C]	E [GPa]	f_y [MPa]	The resistance for elements in tension [kN]	The buckling resistance (compressed elements) [kN]							
					($l = 2.1m$ -el.13.19)	($l = 2.4m$ -el.14.18)	($l = 2.7m$ -el.15.17)	($l = 3m$ -el.16)	($l = 3.66m$ -el.20.25)	($l = 4.04m$ -el.21-24)	($l = 4.24m$ -el.28.29)	($l = 3.84m$ -el.26.27.30.31)
0	20	210	235	196	121	97	81	68	48	42	37	44
5	37	210	235	196	83	71	61	53	39	33	31	36
10	80	210	235	196	83	71	61	53	39	33	31	36
15	127	204	235	196	82	70	60	52	38	32	30	36
20	174	195	235	196	80	68	58	50	37	31	29	34
25	219	185	235	196	78	66	56	48	35	30	28	33
30	263	176	235	196	75	64	54	46	34	29	27	32

2.1. The analysis of structure stress state

Knowing the temperature of each elements, it is possible to carry out stress state analysis. In Figures 2-4 the distribution of forces in individual bars of structures depending on the boundary conditions is shown. Compressed elements are marked by red, elements in tension-by green colour. Dotted lines indicate the most stressed elements. In the case of the simply-supported truss (Fig. 2) the forces distribution is identical in basic situation and with taking into account fire influence. This is because the truss with such static scheme has full possibility of free thermal deformation. In such structures additional forces from the temperature are not generated, exceeding ultimate limit state (ULS) occurs as the result of decrease of individual elements resistance under fire influence. For the analyzed truss, the central elements of top chord are most stressed. In the 30th minute of fire duration the degree of their stress is equal to 93%.

2.1. Analiza stanu naprężeń konstrukcji

Znając temperatury poszczególnych elementów, możliwe jest przeprowadzenie analizy stanu naprężeń. Na rysunkach 2-4 przedstawiono rozkład sił w poszczególnych prętach konstrukcji w zależności od sposobu podparcia. Kolorem czerwonym oznaczono elementy ściskane, zielonym – rozciągane. Kropkowaną linią oznaczono najbardziej wyężone elementy. W przypadku kratownicy swobodnie podpartej (rys. 2) rozkład sił pozostaje identyczny zarówno w sytuacji podstawowej, jak i podczas uwzględnienia wpływu pożaru. Wynika to z faktu, że kratownica o tym schemacie ma pełną możliwość swobodnych odkształceń termicznych. W takich konstrukcjach nie generują się dodatkowe siły od temperatury, a przekroczenie stanu granicznego nośności (SGN) następuje na skutek malejącej wraz rozwojem pożaru nośności poszczególnych elementów. Dla analizowanej kratownicy najbardziej wyężonymi elementami są centralne pręty pasa górnego. Stopień ich wyężenia w 30. minucie trwania pożaru jest równy 93%.

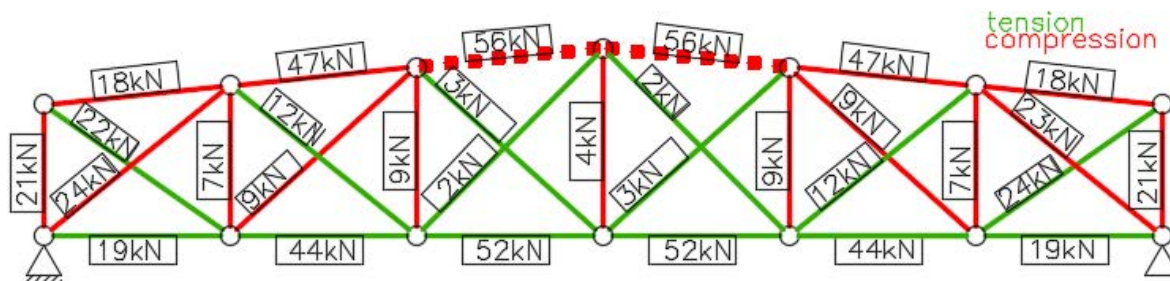


Fig. 2. The distribution of axial forces in the simply-supported truss

Rys. 2. Rozkład sił osiowych w kratownicy swobodnie podpartej

The next stage was the analysis of structure with the additional support in the middle of bottom chord span (Fig. 3). The structure with such static scheme is internally and externally statically indeterminate, but has freedom of thermal deformation. Thanks to that, with fire duration, i.e. increase of thermal load, additional forces are not induced. They stay identical as in the basic design situation. In this case, the central cross-braces are the most stressed. In the 30th minute of fire duration the degree of its stress is equal to 55%.

Kolejnym etapem było przeanalizowanie konstrukcji z dodatkową podporą w połowie rozpiętości pasa dolnego (rys. 3). Konstrukcja o takim schemacie jest wewnętrznie i zewnętrznie statycznie niewyznaczalna, ale ma swobodę odkształceń termicznych. Dzięki temu wraz z rozwojem pożaru, czyli wzrostem obciążenia temperaturą, nie indukują się dodatkowe siły. Pozostają one identyczne jak w podstawowej sytuacji projektowej. W tym przypadku najbardziej wyężone są centralne krzyżulce. W 30. minucie pożaru osiąga on stopień wyężenia równy 55%.

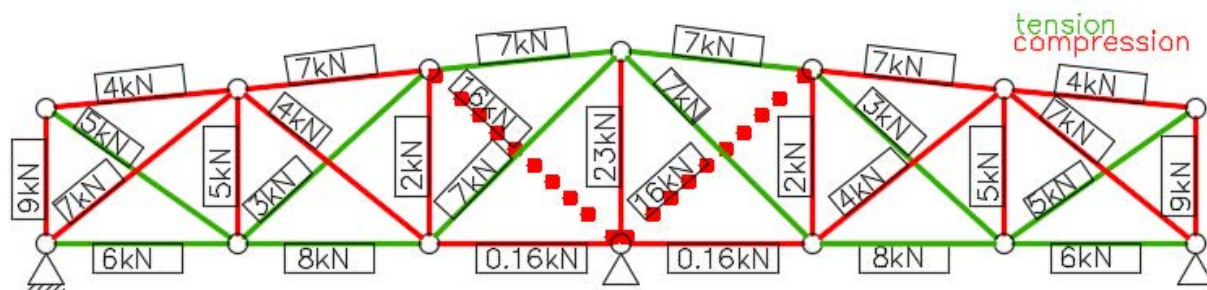


Fig. 3. The distribution of axial forces in the truss with the additional support

Rys. 3. Rozkład sił osiowych w kratownicy z dodatkową podporą

The blockade of free thermal deformation causes that structure becomes extremely sensitive to temperature, even very low. The structure shown in Figure 4 lost its bearing capacity already in 3rd minute of fire duration, when increment of temperature was equal only about 5°C. With fire duration the forces distribution in structure's element changed dramatically. In the 1st minute there was not any temperature increment, so forces stayed the same as in basic design situation (Fig. 4a). Then the most stressed elements were extreme cross-braces. In the next minute it was similar, but some of forces increased slightly (Fig. 4b). In the decisive-3rd minute (Fig. 4c) the most elements of bottom chord became compressed.

Blokada swobodnych odkształceń termicznych powoduje, że konstrukcja staje się wyjątkowo wrażliwa na działanie temperatur, nawet bardzo niskich. Konstrukcja przedstawiona na rysunku 4 traci nośność już w 3. minucie trwania pożaru, kiedy przyrost temperatury jest nieznaczny – ok. 5°C. Wraz z rozwojem pożaru drastycznie zmienia się rozkład sił w elementach konstrukcji. W 1. minucie nie ma jeszcze przyrostu temperatury, więc siły pozostają takie same (rys. 4a), a najbardziej wyężone są skrajne krzyżulce. W kolejnej minucie jest podobnie, jedynie niektóre siły zwiększają swoją wartość nieznacznie (rys. 4b). Natomiast w decydującej, 3. minucie (rys. 4c) większość elementów pasa dolnego staje się ściskana.

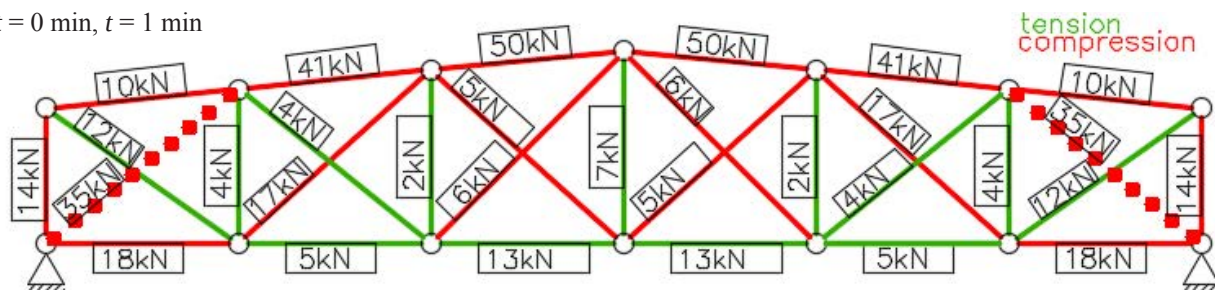
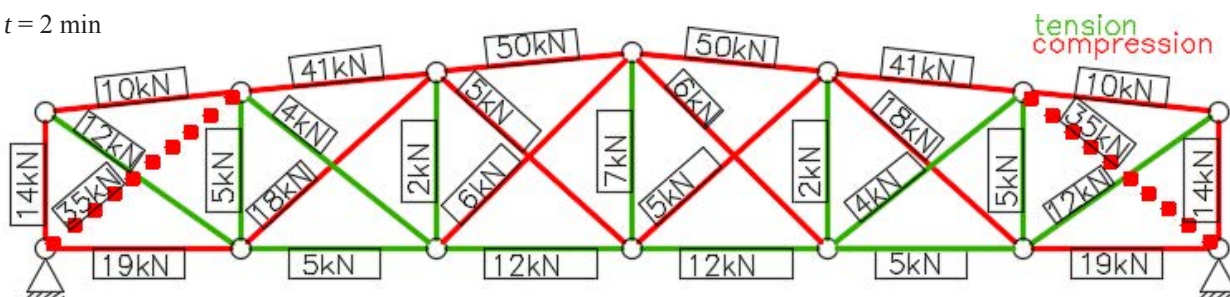
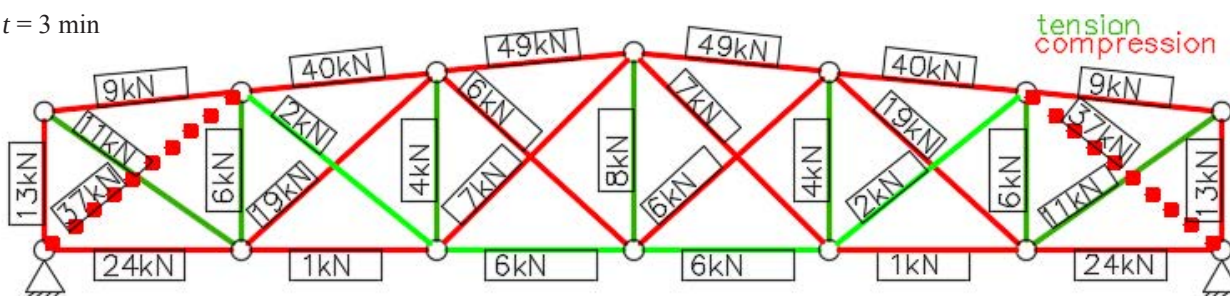
a) $t = 0 \text{ min}, t = 1 \text{ min}$ b) $t = 2 \text{ min}$ c) $t = 3 \text{ min}$ 

Fig. 4. Distribution of axial forces in successive minutes of fire in the truss restrained against free thermal deformation
 Rys. 4. Rozkład sił osiowych w kolejnych minutach pożaru dla kratownicy z blokadą swobodnych odkształceń termicznych

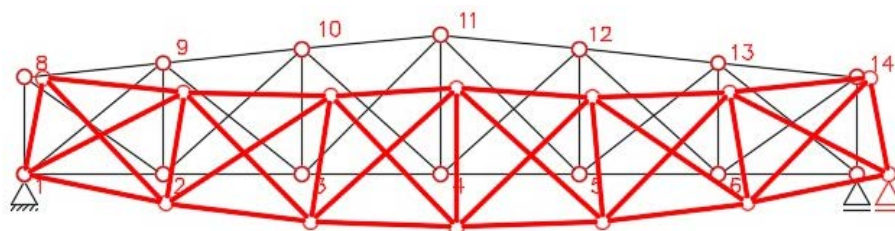
2.2. The analysis of structure displacement state

For the trusses with different support condition, the analysis of displacement state was carried out also. The results are shown in Figures 5-7 and in Tables 4-6. The positive sign of displacement means that the node moved horizontally right or vertically upward. In the case of simply-supported truss (Fig. 5, Table 4) progressive elongation of all elements with fire duration is observed. The support, localized in 7th node enable horizontal displacement of bottom chord's nodes. Because of that possibility additional forces did not occur. The similar situation is in the case of the truss with the additional support (Fig. 6, Table 5). Additionally, such static scheme enabled to reduce bottom chord's deflection. It should also be noticed that for such structure top chord started to gradually soar with fire duration.

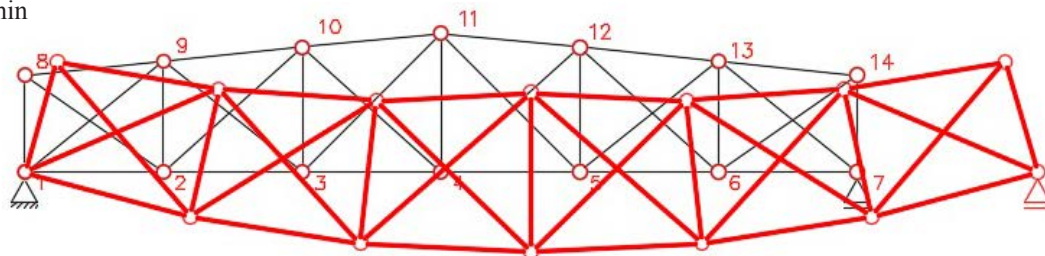
2.2. Analiza stanu przemieszczeń konstrukcji

Dla kratownic o różnych warunkach podparcia przeprowadzono również analizę stanu przemieszczeń. Wyniki przedstawiono na rysunkach 5-7 oraz w tabelach 4-6. Dodatni znak przemieszczenia oznacza, że węzeł przemieścił się poziomowo w prawo lub pionowo w górę. W przypadku kratownicy swobodnie podpartej (rys. 5, tabela 4) obserwujemy stopniowe wydłużenie wszystkich elementów w kolejnych minutach trwania pożaru. Podpora zlokalizowana w siódmym węźle umożliwia przesuw węzłów pasa dolnego w kierunku poziomym. Dzięki tej możliwości nie powstają dodatkowe siły w elementach. Podobnie sytuacja wygląda w przypadku kratownicy z dodatkową podporą (rys. 6, tabela 5). Dodatkowo przyjęcie takiego schematu statycznego powoduje znaczne ograniczenia ugięć pasa dolnego. Warto zauważyć również, że dla takiej konstrukcji wraz z rozwojem pożaru pas górny zaczyna się stopniowo unosić.

a) $t = 0$ min



b) $t = 15$ min



c) $t = 30$ min

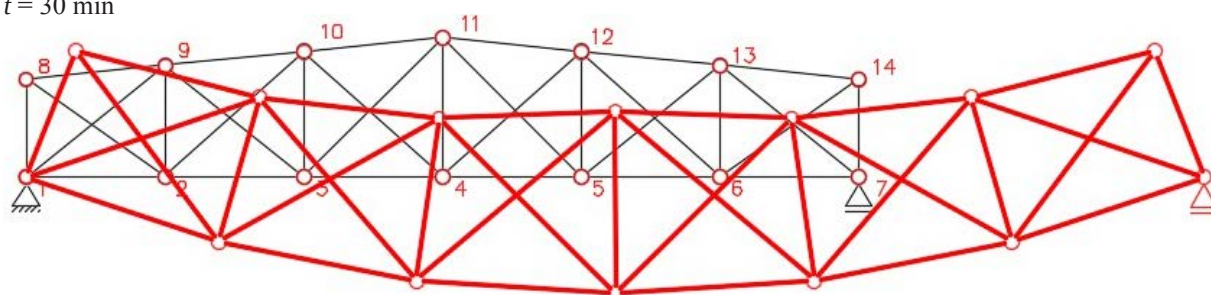


Fig. 5. Displacement of the simply-supported truss: a) in basic design situation, b) in 15th minutes of fire duration, c) in 30th minutes of fire duration

Rys. 5. Przeszyczenia swobodnie podpartej kratownicy: a) w podstawowej sytuacji projektowej, b) w 15. minucie trwania pożaru, c) w 30. minucie trwania pożaru

Table 4. Displacement of simply-supported truss

Tabela 4. Przeszyczenia kratownicy swobodnie podpartej

Fire duration [min]	0 min		15 min		30 min	
Node's number	Horizontal displacement u [mm]	Vertical displacement w [mm]	Horizontal displacement u [mm]	Vertical displacement w [mm]	Horizontal displacement u [mm]	Vertical displacement w [mm]
1	0	0	0	0	0	0
2	0	-6	4	-6	9	-7
3	1	-9	9	-9	1	-11
4	3	-10	14	-10	29	-12
5	4	-9	19	-9	40	-11
6	5	-6	24	-6	50	-7
7	5	0	29	0	59	0
8	4	-0	4	2	4	6
9	4	-6	8	-3	13	0
10	3	-9	11	-6	22	-3
11	3	-10	14	-7	29	-3
12	2	-9	17	-6	37	-3
13	2	-6	21	-3	46	0
14	2	0	25	2	55	6

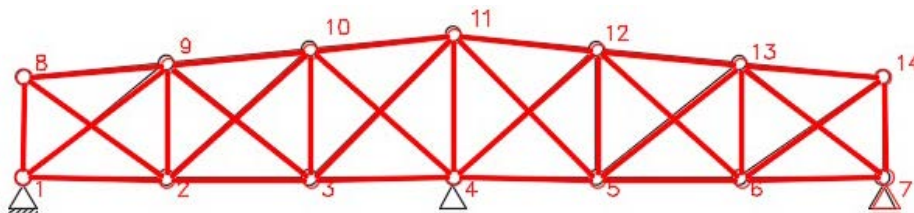
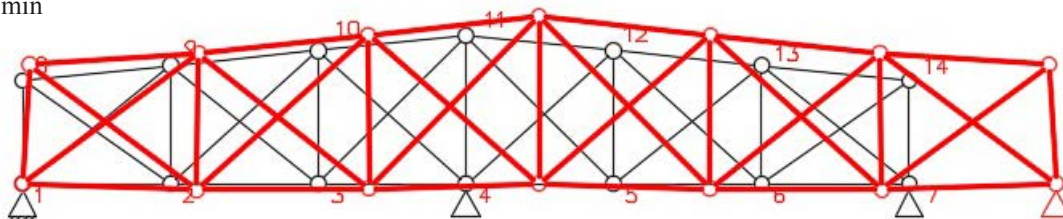
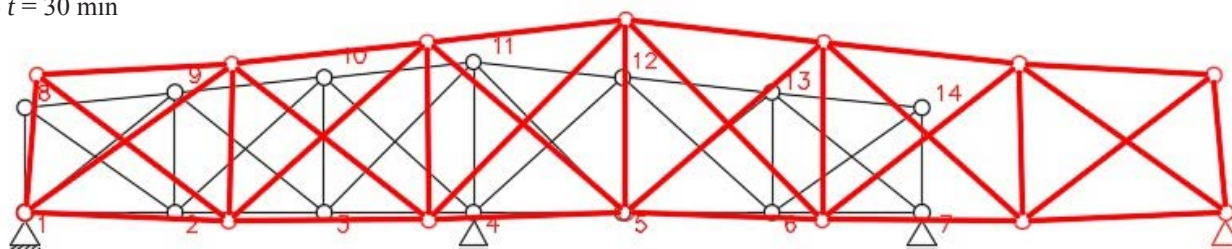
a) $t = 0$ minb) $t = 15$ minc) $t = 30$ min

Fig. 6. Displacement of the truss with the additional support: a) in basic design situation, b) in 15th minutes of fire duration, c) in 30th minutes of fire duration

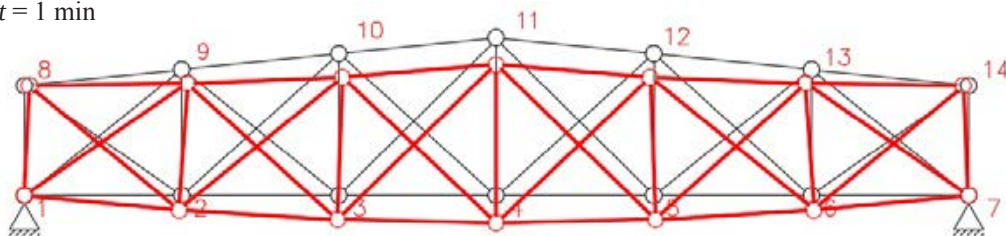
Rys. 6. Przeszyczenia kratownicy z dodatkow podpor: a) w podstawowej sytuacji projektowej, b) w 15. minucie trwania poaru, c) w 30. minucie trwania poaru

Table 5. Displacement of the truss with the additional support

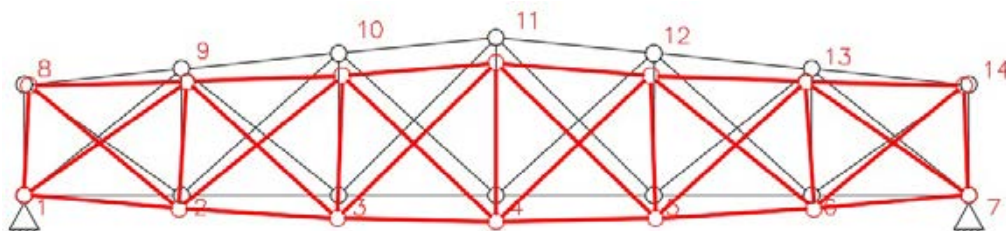
Tabela 5. Przeszyczenia kratownicy z dodatkow podpor

Fire duration [min]	0 min		15 min		30 min	
Node's number	Horizontal displacement u [mm]	Vertical displacement w [mm]	Horizontal displacement u [mm]	Vertical displacement w [mm]	Horizontal displacement u [mm]	Vertical displacement w [mm]
1	0	0	0	0	0	0
2	0	-1	4	-1	9	-1
3	0	-1	8	-1	18	-1
4	0	0	12	0	27	0
5	0	-1	16	-1	35	-1
6	1	-1	20	-1	44	-1
7	1	0	24	0	53	0
8	0	-0	0	3	0	6
9	0	-1	4	2	9	6
10	0	-1	8	3	18	6
11	0	-0	12	3	27	8
12	0	-1	16	3	35	7
13	0	-1	20	2	44	6
14	0	-0	23	3	53	6

a) $t = 0 \text{ min}$, $t = 1 \text{ min}$



b) $t = 2 \text{ min}$



c) $t = 3 \text{ min}$

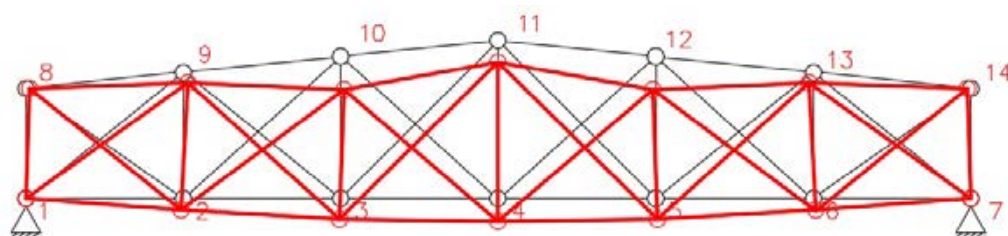


Fig. 7. Displacement of the truss restrained against free thermal deformation: a) in basic design situation, b) in 2nd minutes of fire duration, c) in 3rd minutes of fire duration

Rys. 7. Przeszczenia kratownicy z blokadą swobodnych odkształceń termicznych: a) w podstawowej sytuacji projektowej, b) w 2. minucie trwania pożaru, c) w 3. minucie trwania pożaru

Table 6. Displacement of the truss restrained against free thermal deformation

Tabela 6. Przeszczenia kratownicy z blokadą swobodnych odkształceń termicznych

Fire duration [min]	0 min		2 min		3 min	
Node's number	Horizontal displacement u [mm]	Vertical displacement w [mm]	Horizontal displacement u [mm]	Vertical displacement w [mm]	Horizontal displacement u [mm]	Vertical displacement w [mm]
1	0	0	0	0	0	0
2	0	-3	0	-3	0	-2
3	0	-5	0	-5	0	-4
4	0	-5	0	-5	0	-4
5	0	-5	0	-5	0	-4
6	0	-3	0	-3	0	-2
7	0	0	0	0	0	0
8	1	-0	1	0	1	0
9	1	-3	1	-3	1	-2
10	1	-5	1	-5	1	-4
11	0	-5	0	-5	0	-4
12	-1	-5	-1	-5	-1	-4
13	-1	-3	-1	-3	-1	-2
14	-1	-0	-1	-0	-1	0

In the last case (Fig. 7, Table 6) where the structure restrained against free thermal deformation was analyzed, the displacement was very small both in normal and fire design situation. If the displacements of individual elements are not possible, it causes induction of significant forces under thermal load (as shown in the previous chapter). For this structure fire analysis was carried out only to 3rd minute, because then the ultimate limit state (ULS) was exceeded.

3. Conclusions

The analysis conducted in the study indicates that it is not possible to unambiguously determine the impact of thermal load on statically indeterminate structures. In some structures (simply-supported truss), such forces may not be produced at all, in other structures (truss with deformation restraint), those can reach high values. The blockade of free thermal deformation is the crucial factor that generates significant cross-sectional forces. Therefore, each structure exposed to elevated temperatures should be considered individually in checking ultimate limit state.

Additional cross-sectional forces are not only negative results of thermal load. It has also significant influence on displacement state of structure. Individual bars undergo elongation under high temperatures, which results in change of the displacement state (Figs. 5, 6, Table 4, 5). It has reflection in the assessment of serviceability limit state (SLS).

The analysis presented in the study raises questions whether a traditional approach to fire situation design, without taking into account temperature-induced forces, is justifiable. For a simply-supported truss, in which thermal load does not affect axial forces, the traditional approach works well. However, for the truss with deformation restraint, taking into account increased axial forces leads to obtaining contradictory results, when compared with the situation in which thermal effects are disregarded.

Due to the action of high temperature, the cross-sectional forces can change sign (Fig. 4). That is particularly dangerous in the situation when tension elements become compression elements, because compression resistance, when buckling is taken into account, is markedly lower than tension resistance.

W ostatnim przypadku (rys. 7, tabela 6), gdy analizujemy konstrukcję z blokadą swobodnych odkształceń termicznych, przemieszczenia są bardzo małe zarówno w podstawowej sytuacji projektowej, jak i podczas pożaru. Uniemożliwienie przemieszczeń poszczególnych elementów powoduje powstawanie, przedstawionych w poprzednim rozdziale, znacznych sił przekrojowych. Dla tej konstrukcji analizę stanu przemieszczeń przeprowadzono jedynie do 3. minuty, gdyż wtedy następuje przekroczenie SGN.

3. Wnioski

Przedstawiona analiza wskazuje, że określenie wpływu obciążenia termicznego na konstrukcje statycznie niewyznaczalne w sposób jednoznaczny nie jest możliwe. W przypadku niektórych konstrukcji (kratownica swobodnie podparta) dodatkowe siły od obciążenia termicznego nie indukują się, w innych (kratownica z blokadą odkształceń) osiągają znaczne wartości. Czynnikiem decydującym, generującym duże siły przekrojowe od obciążenia termicznego, jest blokada swobodnych odkształceń termicznych. Dlatego każda konstrukcja narażona na działanie wysokich temperatur powinna być rozważona indywidualnie w zakresie sprawdzania stanu granicznego nośności.

Dodatkowe siły przekrojowe to nie jedyny negatywny skutek oddziaływania na konstrukcję obciążenia termicznego. Ma ono znaczny wpływ również na stan przemieszczeń konstrukcji. Poszczególne pręty pod wpływem temperatury ulegają znacznemu wydłużeniu, co skutkuje zmianą stanu przemieszczeń (rys. 5, 6, tabele 4, 5). Ma to odzwierciedlenie w ocenie stanu granicznego użyteczności.

Przedstawiona analiza może budzić wątpliwości, czy tradycyjny sposób projektowania na warunki pożarowe bez uwzględnienia sił powstających od temperatury jest podejściem słusznym. W przypadku kratownicy swobodnie podpartej oraz konstrukcji z podporą pośrednią, gdy obciążenie termiczne pozostaje bez wpływu na siły osiowe, takie podejście się sprawdza. Natomiast w przypadku kratownicy z blokadą odkształceń termicznych uwzględnienie zwiększonych sił osiowych skutkuje uzyskaniem sprzecznych wyników w stosunku do sytuacji, gdy wpływy termiczne są pomijane.

Pod wpływem temperatury może dojść do zmiany znaku sił przekrojowych (rys. 4). Jest to szczególnie niebezpieczne w sytuacji, kiedy elementy rozciągane stają się ściskane, ponieważ nośność na ściskanie przy uwzględnieniu wyboczenia jest zdecydowanie niższa niż nośność na rozciąganie.

References

- [1] Biegus A., *Fire damages and steel building roof repairs* (in Polish), Proc. of XXVI Conf. „Awary budowlane”, Międzyzdroje, 21–24 May 2013.
- [2] Gierczak J., Kmita A., Wróblewski R., Smardz P., *Steel structure failure in a production facility in Lubań as a result of the fire* (in Polish), Proc. of XXVI Conf. „Awary budowlane”, Międzyzdroje, 21–24 May 2013.
- [3] Maślak M., Tkaczyk A., *Assessment of steel bearing structure safety after a fire* (in Polish), Proc. of XXV Conf. „Awary budowlane”, Międzyzdroje, 24–27 May 2011.
- [4] Franssen J.M., Kodur V., Zaharia R., *Designing steel structures for fire safety*, CRC Press, London 2009.
- [5] Purkiss J.A., Li L.Y., *Fire safety engineering design of structures*, 3rd ed., CRC Press, Boca Raton, London–New York 2014.
- [6] Li G., Wang P., *Advanced analysis and design for fire safety of steel structures*, Springer, 2013.
- [7] Kubicka K., Radoń U., *Comparison of steel trusses analysed with different types of fire curves*, “Applied Mechanics and Materials” 2015, Vol. 797, pp. 108–114.
- [8] Guo Q., Shi K., Jia Z., Jeffers A.E., *Probabilistic Evaluation of Structural Fire Resistance. Special Issue: World Trade Center*, “Fire Technology” 2013, 49, pp. 793–811.
- [9] Kubicka K., Radoń U., *Proposal for the assessment of steel truss reliability under fire condition*, “Archives of Civil Engineering” 2015, Vol. 61, Issue 4, pp. 141–154.
- [10] PN-EN 1993-1-1. Eurocode 3: Design of steel structures. Part 1–1: General rules and rules for buildings.
- [11] PN-EN 1991-1-2. Eurocode 1: Actions on structures. Part 1–2: General actions: Action on structures exposed to fire.
- [12] PN-EN 1993-1-2. Eurocode 3: Design of steel structures. Part 1–2: General rules: Structural fire design.
- [13] Szaniec W., Zielińska K., *Harmonic analysis of the wind-loaded bar dome at the satellite services centre in Psary*, “Archives of Civil Engineering” 2016, Vol. 62, Issue 1, pp. 37–50.

ANNA KOTWA
Kielce University of Technology
e-mail: a.ceglarska@tu.kielce.pl

IMPACT OF ADDED CHALCEDONITE POWDER ON SELECTED CONCRETE PROPERTIES

WPŁYW DODATKU PYŁU CHALCEDONITOWEGO NA WYBRANE WŁAŚCIWOŚCI BETONU

Abstract

This article is about laboratory tests of concretes with 0%, 10%, 20% of the chalcedonite powder. Tested were the effect of the additions on compressive strength, absorbency and capillary strength of concrete. Compression strength was tested after 7, 14, 28, 56 and 90 days. The absorbability and capillary reinforcement of the concretes were tested after 28, 56 and 90 days. For concrete samples with 20% of the powder, the decrease in strength after 90 days of maturation is no more than 5% compared to the non-additive concrete series. In the absorbance test for the tested series with 20% of chalcedonite powder, a loss of weight gain of 11.3% was noted for the non-additive concrete after 90 days of maturation. The longer the concrete matures, the smaller the weight gain in the capillary action test. A similar tendency was noted for the amount of added additive. The more of the additive, the smaller the mass gain in absorbability and capillary action.

Keywords: compressive strength, water absorption, capillary action, chalcedonite powder

Streszczenie

Artykuł dotyczy badań laboratoryjnych betonów z dodatkiem 0%, 10%, 20% pyłu chalcedonitowego. Badano wpływ dodatku na wytrzymałość na ściskanie, nasiąkliwość i podciąganie kapilarne betonów. Wytrzymałość na ściskanie badano po upływie 7, 14, 28, 56 i 90 dniach. Nasiąkliwość i podciąganie kapilarne betonów zbadano po upływie 28, 56 i 90 dniach. Dla próbek betonowych z dodatkiem 20% pyłu spadek wytrzymałości po 90 dniach dojrzewania jest nie większy niż 5% w porównaniu do serii betonów bez dodatku. W badaniu nasiąkliwości dla badanej serii z 20% pyłu chalcedonitowego zanotowano spadek przyrostu masy o 11,3% w stosunku do betonu bez dodatku po 90 dniach dojrzewania. Im dłużej beton dojrzewa, tym mniejszy jest przyrost masy w badaniu podciągania kapilarnego. Podobną tendencję zauważono dla ilości wprowadzanego dodatku. Im więcej dodatku, tym mniejszy przyrost masy w nasiąkliwości i podciąganiu kapilarnym.

Słowa kluczowe: wytrzymałość na ściskanie, absorpcja wody, podciąganie kapilarne, mączka chalcedonitowa

1. Introduction

The standard PN-EN 197-1:2012 allows the use of mineral additives for cement, both as a main ingredient (>5.0% by mass) and as secondary (<5.0% by mass) [7]. However, the standard PN-EN 206-1:2014 defines concrete additives and defines the rules for their use in the concrete mix. This standard defines an additive as a *fine-grained ingredient for use in concrete to improve certain properties or to obtain special properties of the concrete*. The amount of added type I and type II additives depends on the effect of these additives on selected

1. Wprowadzenie

Norma PN-EN 197-1:2012 pozwala na stosowanie dodatków mineralnych do cementu, zarówno jako składnika głównego (>5,0% masy), jak i drugorzędowego (<5,0% masy) [7]. Natomiast norma PN-EN 206-1:2014 zawiera definicję dodatków do betonu oraz określa zasady ich stosowania w składzie mieszanki betonowej. Norma ta definiuje dodatek jako *drobnoziarnisty składnik stosowany do betonu w celu poprawy pewnych właściwości lub uzyskania przez beton specjalnych właściwości*. Ilość wprowadzanych dodatków typu I oraz typu II zależy od wpływu

rheological properties of the concrete mix and/or physical and mechanical parameters of the concrete. The standard PN-EN 206-1:2014 recommends laboratory tests to determine the effect of the amount and type of additives used on the concrete mix on the parameters of hardened concrete. We're talking here not only about the compressive strength but also about the frost resistance, resistance to chemical aggression or abrasion (Annex A to PN-EN 206-1:2014) [8]. The most common added additives to concrete are: ground blast furnace slag, fly ash and silica dust. They are used as additives for cements, mortars, concrete mixes. Additives should meet the standards and be used according to the rules in force. The proper use of additives has a positive effect on the rheological properties of the concrete mix (workability improvement) and the strengths of the concrete over a longer period of time. In the recent years, there is an increased interest among researchers [1-3] in new additives that can modify the properties of concrete mixes and concrete parameters. Many researchers have pointed to the problem of the management of waste materials generated during the production of crushed aggregates. Such additives can be: chalcedonite powder, meal and mineral powder. The use of waste additives for the production of concrete mixtures is part of a sustainable development strategy [9, 10]. Choosing the right amount of additive to the concrete mix allows optimization of clinker consumption, saving natural resources and reducing the negative impact on the environment [1-3, 5].

2. Materials and methods

Three series of concretes containing chalcedonite dust were made in laboratory tests at 0%, 10%, 20%. Concrete mixtures were made of cement CEM I 42.5R (Table 1), quartz sand 0–2 mm and dolomite aggregate 8/18 mm and 8/16 mm with a constant ratio of $w/s = 0.30$. The following assumptions were made: exposure class – XF4, mixture consistency according to PN-EN 12350-8:2012 – S2 [6].

ich na wybrane cechy reologiczne mieszanki betonowej lub/i parametry fizyczno-mechaniczne betonów. Norma PN-EN 206-1:2014 zaleca wykonanie badań laboratoryjnych określających wpływ ilości i rodzaju zastosowanych dodatków do mieszanki betonowej na parametry stwardniałego betonu. Mowa tutaj nie tylko o wytrzymałości na ściskanie, ale również o mrozoodporności, odporności na agresję chemiczną czy ścieralność (załącznik A do PN-EN 206-1:2014) [8]. Najczęściej wprowadzanymi dodatkami są: mielony żużel wielkopiecowy, popiół lotny oraz pył krzemionkowy. Stosowane są jako dodatki do cementów, zapraw, mieszanek betonowych. Powinny spełniać wymagania normowe i być stosowane według obowiązujących zasad. Właściwe ich wykorzystanie wpływa pozytywnie na cechy reologiczne mieszanki betonowej (poprawa urabialności) oraz parametry wytrzymałościowe betonów w dłuższym okresie czasu. W ostatnich latach wzrasta zainteresowanie badaczy [1-3] nowymi dodatkami, którymi można modyfikować właściwości mieszanek betonowych i parametry betonu. Wielu badaczy zwróciło uwagę na problem zagospodarowania odpadowych materiałów powstałych przy produkcji kruszyw łamanych. Takimi dodatkami mogą być: pył chalcedonitowy oraz mączka i pył mineralny. Wykorzystanie odpadowych dodatków do produkcji mieszanek betonowych wpisuje się w strategię zrównoważonego rozwoju [9, 10]. Dobranie odpowiedniej ilości dodatku pozwala na optymalizację zużycia klinkieru, oszczędność naturalnych surowców oraz ograniczenie negatywnego wpływu na środowisko naturalne [1-3, 5].

2. Materiały i metody

W badaniach laboratoryjnych wykonano trzy serie betonów z dodatkiem pyłu chalcedonitowego w ilości 0%, 10%, 20%. Mieszanki betonowe wykonano z cementu CEM I 42,5R (tabela 1), piasku kwarcytowego 0-2 mm oraz kruszywa dolomitowego 8/18 mm i 8/16 mm o stałym stosunku $w/s = 0,30$. Przyjęto następujące założenia: klasa ekspozycji – XF4, konsystencja mieszanki wg PN-EN 12350-8:2012 – S2 [6].

Table 1. Information on basic properties of the cement [www.dyckerhoff.pl]

Tabela 1. Informacje o podstawowych właściwościach cementu [www.dyckerhoff.pl]

No.	Cement type	Chemical composition [%]					Specific surface according Blaine [cm ² /g]	Resistance [MPa]	
		SiO ₂	CaO	MgO	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃		R ₂	R ₂₈
1.	CEM I 42.5R	19.84	63.2	2.08	2.72	4.65	4086	32.0	53.0

Chalcedonite powder used in laboratory tests is a waste material produced in the chalcedonite aggregate mine. It has the same mineral (chemical) composition as the aggregate from which it originates. So, it is not dangerous, but it has a negative impact on the environment.

Particle size of chalcedonite meal was measured by laser diffractometer.

$x_{10} = 0.28 \mu\text{m}$ $x_{50} = 3.87 \mu\text{m}$ $x_{90} = 25.53 \mu\text{m}$ $\text{SMD} = 0.90 \mu\text{m}$ $\text{VMD} = 9.50 \mu\text{m}$
 $x_{16} = 0.44 \mu\text{m}$ $x_{84} = 22.38 \mu\text{m}$ $x_{99} = 34.99 \mu\text{m}$ $S_v = 6.64 \text{ m}^2/\text{cm}^3$ $S_m = 66392.20 \text{ cm}^2/\text{g}$

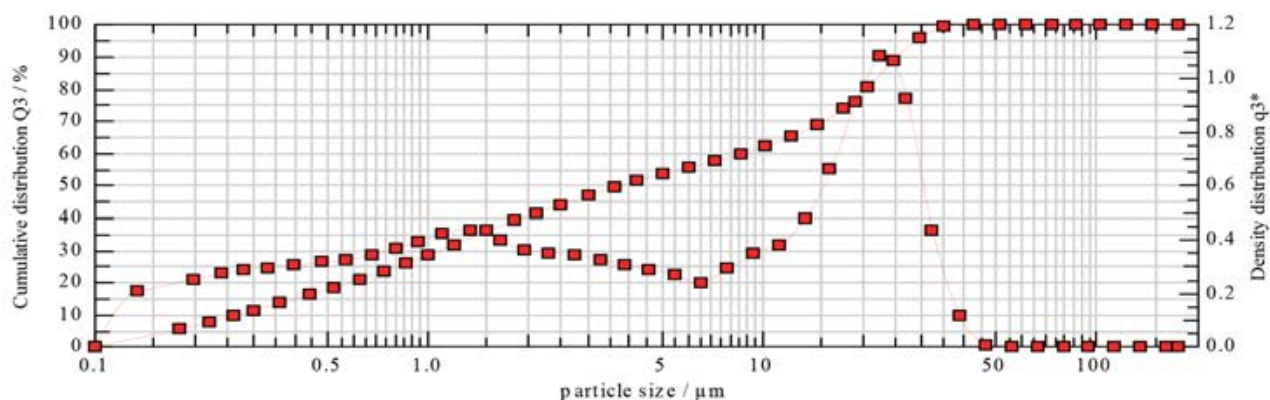


Fig. 1. Particle size of chalcedonite powder

Rys. 1. Wielkość rozkładu ziaren pyłu chalcedonitowego

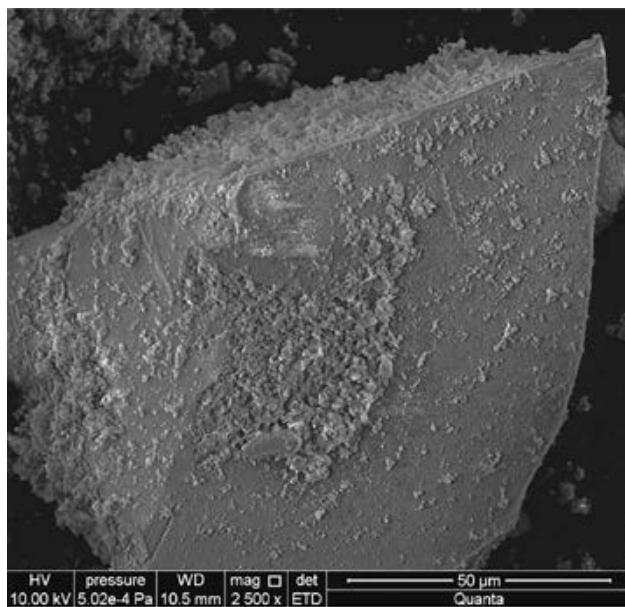


Fig. 2. Microstructure of chalcedonite meal

Rys. 2. Mikrostruktura mączki chalcedonitowej

Powder particle size distribution has been established based on laboratory tests. The share of grains up to $2 \mu\text{m}$ is equal 17.5%. In the range of $2 \mu\text{m}$ to $10 \mu\text{m}$ is equal 22.5%. The highest share of grains

Pył chalcedonitowy użyty w badaniach laboratoryjnych jest materiałem odpadowym, powstałym w kopalni kruszywa chalcedonitowego. Posiada taki sam skład mineralny (chemiczny) jak kruszywo, z którego pochodzi. Zatem nie jest niebezpieczny, ale ma negatywny wpływ na środowisko naturalne.

Wielkość cząstek mączki chalcedonitu zbadano za pomocą dyfraktometru laserowego.

Table 2. Chemical composition of chalcedonite powder
Tabela 2. Skład chemiczny pyłu chalcedonitowego

Compound	Content of elements [%]
F	0.06
Na_2O	0.09
MgO	0.15
Al_2O_3	3.04
SiO_2	91.8
P_2O_5	0.04
SO_3	0.05
K_2O	0.42
CaO	0.45
TiO_2	0.11
Fe_2O_3	1.28
ZrO_2	0.01
BaO	0.04

Rozkład wielkości ziaren pyłu został ustalony na podstawie badań laboratoryjnych. Udział ziaren o wielkości do $2 \mu\text{m}$ to 17,5%. W przedziale od $2 \mu\text{m}$ do $10 \mu\text{m}$ znajduje się 22,5%. Najwięcej udziału mają

is between 10 μm and 40 μm and is 42.5%. 99% of the grains do not exceed 72 μm .

A highly plasticizing chemical admixture is being used that also homogenizes the concrete mix, improves the workability of the mix and thus does not affect the cement bonding time delay, reduces the need of water in the mix, increases the early strength of the concrete.

Chalcedonite powder was added to reduce the amount of sand in the concrete mix.

Table 3. Composition of concrete mixes per 1 m³

Tabela 3. Skład mieszanek betonowych na 1 m³

Components of the concrete mix	SW series	Series with 10% powder added in total is 10%	Series with 20% powder added in total is 20%
cement CEM I 42.5R	420	420	420
water	135	135	135
sand	732	690	648
dolomite 4/8	558	558	558
dolomite 8/16	645	645	645
chalcedonite powder	0	42	84
chemical admixture	3.2	3.7	4.2

The test program covered three batches of concrete with differing quantitative compositions. Consideration was given to the effect of the maturation period (7, 14, 28, 56, 90 days) and the amount of added concrete additive to the selected parameters (compressive strength, absorbability and capillary action) of concrete.

Compression strength was tested on cube shaped samples with a side length of 10 cm in accordance with PN-EN 206-1:2014. Samples were packed in water at +18°C for the entire ripening period. Compression strength was tested after 7, 14, 28, 56, 90 days [8].

Capillary action was carried out in accordance with PN-88/B-06250 on samples of 10 x 10 x 10 cm each. Samples after being formed were stored in water at +18°C for a period of 7 days. The next days of the sample were placed in an air-dry environment at +18°C. Weight gain was tested after 28, 56 and 90 days of maturation. Prior to testing the samples were placed in the air conditioning chamber at +105°C for a period of 72 hours. After this time, samples' weight increase was tested after 15 min, 30 min, 1 h, 4 h after contact of samples with water. The next measurements were made every 24 hours. Samples were immersed at about 3 mm.

ziarna o wielkości od 10 μm do 40 μm i jest to 42,5%. 99% ziaren nie przekracza wielkości 72 μm .

Zastosowano domieszkę chemiczną uplastyczniającą, która ma działanie mocno plastyfikujące, homogenizuje mieszankę betonową, poprawiając urabialność mieszanki przy tym samym w/c, nie wpływa na opóźnienie czasu wiązania cementu, zmniejsza zapotrzebowanie mieszanki na wodę, zwiększa wczesną wytrzymałość betonu.

Pył chalcedonitowy dodawano, zmniejszając ilość piasku w mieszance betonowej.

Program badań obejmował wykonanie trzech serii betonów różniących się składem ilościowym. Pod uwagę brano wpływ długości okresu dojrzewania betonów (7, 14, 28, 56, 90 dni) oraz ilość wprowadzonego dodatku do mieszanki betonowej na wybrane parametry (wytrzymałość na ściskanie, nasiąkliwość i podciąganie kapilarne) betonów.

Wytrzymałość na ściskanie badano na próbkach w kształcie sześcianu o długości boku 10 cm zgodnie z normą PN-EN 206-1:2014. Próbkę po zaformowaniu przez cały okres dojrzewania przechowywane były w wodzie w temperaturze +18°C. Wytrzymałość na ściskanie badano po upływie 7, 14, 28, 56, 90 dni [8].

Podciąganie kapilarne wykonano zgodnie z normą PN-88/B-06250 na próbkach o wymiarach 10x10x10 cm. Próbkę po zaformowaniu przechowywano w wodzie w temperaturze +18°C przez okres 7 dni. Następne dni próbki przebywały w środowisku powietrzno-suchym w temperaturze +18°C. Przyrost masy próbek badano po upływie 28, 56 i 90 dni dojrzewania. Przed badaniem próbki umieszczano w komorze klimatyzacyjnej w temperaturze +105°C na okres 72 h. Po tym czasie badano przyrost masy próbek po upływie 15 min, 30 min, 1 h, 4 h od czasu kontaktu próbek z wodą. Następne pomiary były dokonywane co 24 h. Próbkę zanurzone były na wysokość około 3 mm.

Water absorption tests were performed in accordance with PN-88/B-06250 standard on 10 cm cubic samples. Samples were stored for a period of 7 days in water at +18°C and subsequent days to be tested in air at +18°C. Samples were dried to constant mass for 72 h in the air conditioning chamber. Samples were placed in half-height in the water for 24 hours. After this time, water was added to a height of +1 cm above the height of the sample. Mass gain was tested every 24 h to obtain two identical measurements [4].

3. Results analysis

Figure 3 shows the mean compressive strength increase for the tested concrete series with the addition of chalcedonite powder in the amount of 10%, 20% and the reference concrete.

The addition of chalcedonite powder did not change the compressive strength of the concrete after 90 days. However, compression strength reduction after 28 and 56 days of maturation with 10% and 20% of chalcedonite powder by 10.2% was observed.

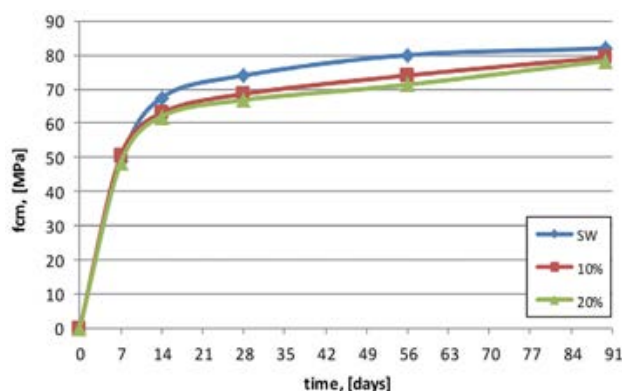


Fig. 3. Increased of the compressive strength of the tested series
Rys. 3. Przyrost wytrzymałości na ściskanie badanych serii

Figure 4 shows an increase in the mass of samples during the capillary action test after 28, 56, 90 days of observing the maturing concrete process.

By analyzing the results of weight gain in the capillary action test, it can be observed that the longer the concrete is maturing, the greater the mass gain is smaller. 90 days after sample preparation, weight gain is comparable for all tested series and is approximately equal 31 kg/m². Comparing different times of maturation, mass gain was reduced by 54% for concretes after 90 days of ripening compared to samples after 28 days of ripening.

Badanie nasiąkliwości wykonywano zgodnie z normą PN-88/B-06250 na próbkach sześciennych o boku 10 cm. Próbki przechowywane były przez okres 7 dni w wodzie w temperaturze +18°C, a w kolejne dni do wykonania badania w powietrzu w temperaturze +18°C. Próbki suszone były do stałej masy przez czas 72 h w komorze klimatyzacyjnej. Próbki umieszczono w wodzie do połowy wysokości przez okres 24 h. Po tym czasie uzupełniono wodę do wysokości +1 cm ponad wysokość próbki. Przyrost masy badano co 24 h, do uzyskania dwóch identycznych pomiarów [4].

3. Analiza wyników

Na rysunku 3 przedstawiono średni przyrost wytrzymałości na ściskanie dla badanych serii betonów z dodatkiem pyłu chalcedonitowego w ilości 10%, 20% i betonu referencyjnego.

Dodatek pyłu chalcedonitowego nie spowodował zmiany wytrzymałości na ściskanie betonu po 90 dniach. Natomiast odnotowano zmniejszenie wytrzymałości na ściskanie po 28 i 56 dniach dojrzewania dla serii betonów z 10% i 20% pyłu chalcedonitowego o 10,2%.

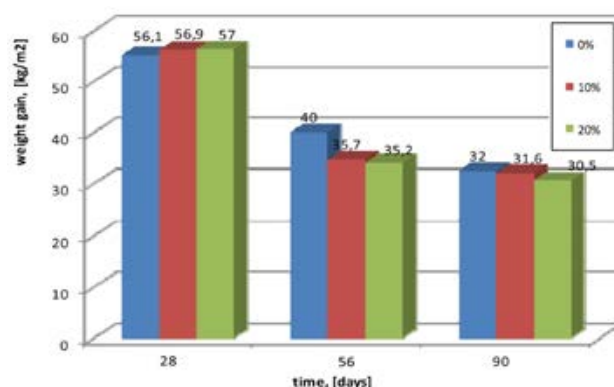
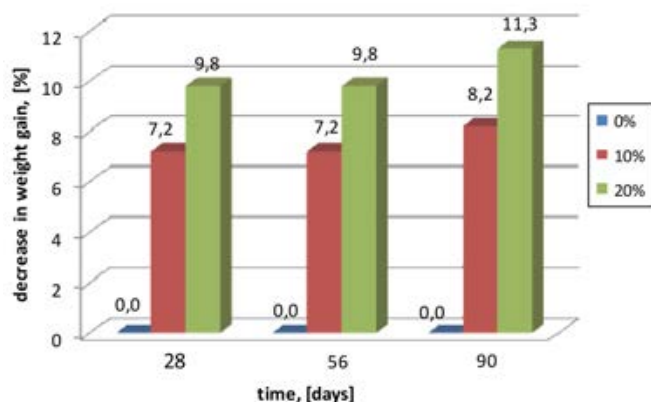


Fig. 4. Mass gain in capillary action test
Rys. 4. Przyrost masy w badaniu podciągania kapilarnego

Na rysunku 4 przedstawiono przyrost masy próbek betonowych dojrzewających 28, 56, 90 dni podczas badania podciągania kapilarnego.

Analizując wyniki przyrostu masy próbek w badaniu podciągania kapilarnego, można zaobserwować, że im dłużej betony dojrzewają, tym przyrost masy jest mniejszy. Po upływie 90 dni od wykonania próbek przyrost masy jest porównalny dla wszystkich badanych serii i wynosi około 31 kg/m². Porównując po różnym czasie dojrzewania, przyrost masy zauważono obniżony o 54% dla betonów po 90 dnia dojrzewania w stosunku do próbek badanych po 28 dniach dojrzewania.

Figure 5 shows the percentage decrease in the weight gain of concretes with added chalcedonite powder compared to reference concrete. Samples were tested after 28, 56, and 90 maturing days.



Na rysunku 5 przedstawiono procentowe zmniejszenie przyrostu masy betonów z dodatkiem pyłu chalcedonitowego w porównaniu do betonu referencyjnego. Zmianę masy próbek badano po upływie 28, 56, 90 dni dojrzewania.

Fig. 5. Mass loss of concrete with additions of 10%, 20% of chalcedonite powder compared to reference concrete after 28, 56 and 90 days of ripening

Rys. 5. Spadek przyrostu masy betonów z dodatkami 10%, 20% pyłów chalcedonitowych w porównaniu do betonu referencyjnego po 28, 56, 90 dniach dojrzewania

By analyzing the results of the absorbability of concretes, it can be stated that the percentage increase in mass of samples after 28 and 56 days of maturation is identical. For maturing samples over a period of 90 days, a decrease of mass gain of 11.3% for samples with 20% chalcedonite powder was observed in relation to the 90-day maturing period of the reference concrete. The greater the additive in the form of chalcedonite powder, the smaller the weight gain in the test. If 10% of the chalcedonite powder is added to the concrete mix, the increase of mass is lowered in the absorbance test by 8.2% with respect to concrete without chalcedonite additive after 28 days of maturation. This is probably due to the sealing of the cement grout.

4. Conclusion

The results of the research are the basis for drawing the following conclusions:

- introducing up to 20% of the chalcedonite powder into the concrete mix results in a reduction in compressive strength after 90 days by less than 5%, after 28 days the reduction in strength is about 10%;
- in the capillary action test, it can be seen that mass gain is comparable for all tested series and is approximately 31 kg/m² after 90 days of ripening. Comparing maturation times, the mass gain was reduced by 54% of concrete after 90 days of maturation with respect to concretes tested at 28 days of maturation;
- the absorbability after 90 days of maturation is lower by 11.3% for the tested series with 20%

Analizując otrzymane wyniki nasiąkliwości betonów, można stwierdzić, że procentowy przyrost masy próbek po upływie 28 i 56 dni dojrzewania jest identyczny. Dla próbek dojrzewających przez okres 90 dni następuje spadek przyrostu masy o 11,3% dla próbek z 20% pyłu chalcedonitowego w stosunku do badanego betonu referencyjnego dojrzewającego 90 dni. Im więcej dodatku w postaci pyłu chalcedonitowego, tym mniejszy przyrost masy w badaniu. Jeżeli do mieszanki betonowej dodamy 10% pyłu chalcedonitowego, następuje spadek przyrostu masy w badaniu nasiąkliwości o 8,2% w stosunku do betonów bez dodatku chalcedonitowego po 28 dniach dojrzewania. Jest to zapewne spowodowane uszczelnieniem się zaczynu cementowego.

4. Podsumowanie

Wyniki badań stanowią podstawę do wyciągnięcia następujących wniosków:

- wprowadzenie do mieszanki betonowej nawet 20% pyłu chalcedonitowego powoduje zmniejszenie wytrzymałości na ściskanie po upływie 90 dni o mniej niż 5%, po 28 dniach zmniejszenie wytrzymałości wynosi około 10%;
- w badaniu podciągania kapilarnego można zauważyć, iż przyrost masy jest porównalny dla wszystkich badanych serii i wynosi około 31 kg/m² po 90 dniach dojrzewania. Porównując czasy dojrzewania, zauważono obniżony przyrost masy o 54% betonów po 90 dniach dojrzewania w stosunku do betonów badanych w 28 dniu dojrzewania;
- nasiąkliwość po 90 dniach dojrzewania jest dla badanej serii z 20% pyłu chalcedonitowego niższa

chalcedonite powder compared to the series of concrete without the additive. If we compare a series of concretes with 20% of the powder tested after 90 days and a series of concretes without the additive after 28 days, the decrease in mass gain is 13.3%;

- elongation of concrete maturation has positive effects on compressive strength, capillary action and absorbability;
- the use of chalcedonite powder in concrete mixes causes the cement matrix to seal;
- considering the economic and environmental factors, it is recommended to use in concrete mixtures a chalcedonite powder additive in the amount of up to 20%. The use of chalcedonite powder as an additive in concrete could help to solve the problem of storage and use of waste from the production of chalcedonite aggregates.

o 11,3% w stosunku do serii betonów bez dodatku. Jeżeli porównamy serię betonów z dodatkiem 20% pyłu badaną po upływie 90 dni i serię betonów bez dodatku badaną po 28 dniach, to spadek przyrostu masy wynosi 13,3%;

- wydłużenie czasu dojrzewania betonów wpływa pozytywnie na parametry wytrzymałości na ściskanie, podciągania kapilarnego i nasiąkliwości;
- zastosowanie pyłu chalcedonitowego w mieszankach betonowych powoduje uszczelnienie matrycy cementowej;
- rozpatrując czynniki ekonomiczne i środowiskowe, należy do mieszanek betonowych stosować dodatek w postaci pyłu chalcedonitowego w ilości do 20%. Zastosowanie pyłu chalcedonitowego jako dodatku do betonu mogłoby pomóc w rozwiązaniu problemu, jakim jest składowanie oraz wykorzystanie odpadów z produkcji kruszyw chalcedonitowych.

References

- [1] Śliwiński J., *Basic properties of concrete and its durability*, „Cement – Wapno – Beton” 2009, nr 5, pp. 245–254.
- [2] Giergiczny Z., *Mineral additives – indispensable components of modern cement and concrete*, “Building Materials” 2009, nr 3, pp. 46–50.
- [3] Giergiczny Z., *Concrete additives in light of standard requirements*, “Building Materials” 2007, nr 11, pp. 10–13.
- [4] PN-88/B-06250 Ordinary concrete.
- [5] Kurdowski W., *Chemistry of cement and concrete*, Association of Cement Manufacturers, Kraków 2010.
- [6] PN-EN 12350-8:2012 Concrete Mix Testing – Part 8: Self-compacting Concrete – Conveying Tests.
- [7] PN-EN 197-1:2012 Cement – Part 1: Composition, requirements and conformity criteria for common cements.
- [8] PN-EN 206-1:2014 Concrete – Requirements, properties, manufacture and compatibility.
- [9] Kotwa A., *Influence of sub-zero temperature and initial set time on the properties of hardened concrete*, “Structure and Environment” 2011, No. 3, pp. 11–17.
- [10] Kotwa A., Spychał E., *Effect of mineral additives on the properties of concrete*, “Structure and Environment” 2016, No. 2, pp. 91–97.

THE INFLUENCE OF VISCOSITY MODIFYING ADMIXTURE ON THE SHRINKAGE OF PLASTERING MORTARS

WPŁYW DOMIESZKI MODYFIKUJĄCEJ LEPKOŚĆ NA SKURCZ ZAPRAW TYNKARSKICH

Abstract

This paper presents the influence of viscosity modifying admixture on the shrinkage size of plastering mortars. The composition of cement and cement-lime mortars has been modified by the use of cellulose ethers polymer admixture of various viscosity. Shrinkage tests were performed using the Graf-Kaufman apparatus. Shrinkage deformation analysis was supplemented with chosen properties of pastes and mortars in the plastic and hardened state. The beneficial effect of cellulose ether admixture on the reduction of plastering mortars' shrinkage strains was found.

Keywords: shrinkage, plastering mortar, viscosity modifying admixture (VMA), cellulose ether, viscosity, WRV ratio, ultrasonic wave method, hydration, setting and hardening process

Streszczenie

W artykule przedstawiono wpływ domieszki modyfikującej lepkość (VMA) na wielkość odkształceń skurczowych zapraw tynkarskich. Skład zapraw cementowych i cementowo-wapiennych został zmodyfikowany poprzez zastosowanie polimero-wej domieszki eteru celulozy o zróżnicowanej lepkości. Badania skurczu wykonano przy użyciu aparatu Graf-Kaufmana. Analizę odkształceń skurczowych uzupełniono o oznaczenie wybranych właściwości zaczynów i zapraw w stanie plastycznym i stwardniałym. Stwierdzono korzystny wpływ domieszki eteru celulozy na ograniczenie skurczu zapraw tynkarskich.

Słowa kluczowe: skurcz, zaprawa tynkarska, domieszka modyfikująca lepkość (VMA), eter celulozy, lepkość, wskaźnik WRV, metoda ultradźwiękowa, hydratacja, proces wiązania i twardnienia

1. Introduction

Shrinkage deformations occurring in the mortar include, but are not limited to, chemical shrinkage (autoclave) which can be observed already in the initial binding period, autogenous shrinkage due to drying and carbonation shrinkage [1]. In each of the cases considered, shrinkage is an undesirable phenomenon that sometimes causes many problems during the execution or exploitation of objects, both in the case of concrete and mortar. The whole shrinkage amount is dependent on many factors as the kind of cement, its specific surface, chemical composition, w/c ratio, the amount and kind of aggregate, maturing conditions of material [2, 3].

1. Wstęp

Na odkształcenia skurczowe zachodzące w zaprawie składają się między innymi skurcz chemiczny (samoczynny) możliwy do zaobserwowania już w początkowym okresie wiązania, skurcz autogeniczny spowodowany wysychaniem i skurcz karbonatyzacyjny [1]. W każdym z rozpatrywanych przypadków skurcz jest zjawiskiem niepożądanym, sprawiającym niekiedy wiele problemów w trakcie realizacji czy eksploatacji obiektów, zarówno w przypadku betonu, jak i zaprawy. Całkowita wielkość odkształceń skurczowych zależy od wielu czynników, takich jak rodzaj cementu, jego powierzchnia właściwa, skład chemiczny, wskaźnik w/c, ilość i rodzaj kruszywa, warunki dojrzewania materiału [2, 3].

The quality and type of applied plastering mortar significantly influence the durability of the masonry. A common problem in the technology of plastering mortars are cracks appearing on the plaster surface. There are many causes of their occurrence. Some of them lie on the back side of the groundwork, construction work, some of the plaster itself – the technology of its application or the selection of its components. Shrinkage cracks can occur either within the first hours of application of the plaster to the substrate, or after the setting and hardening process has completed – after a dozen or even several dozen days after the application of the mortar.

Choosing the right amount of water in fresh mortar is significantly important. Too much water affects the consistency, resulting in the separation of water. After the setting and hardening process is completed, the strength is reduced, scratches and cracks occur on the plaster surface. The lack of water in the mix contributes to the rapid drying of the mortar by accelerated water evaporation, which results in deterioration of application properties and lowering of adhesion [4].

In dry plastering mortars technology, one of the most commonly used chemical admixtures are cellulose ethers. These polymers belong to the group of Viscosity Modifying Admixtures (VMA), modifying the rheological properties of the mortars [5, 6]. They are primarily designed to increase water retention in mortar, improve workability, plasticity, lengthen open time, and reduce segregation of individual components [5, 7, 8]. The literature on mortars modification with cellulose ether covers mostly the topics concerning the properties of fresh mixture – rheological and application parameters. The problem of assessing the impact of polymer on the properties of hardened material is relatively rarely undertaken.

The paper presents the results of studies on shrinkage deformations of cement and cement-lime plastering mortars modified with the admixture of cellulose ether with differentiated viscosity. The course of changes in shrinkage deformities was performed during the first 365 days of maturing. Shrinkage studies were supplemented with chosen properties of pastes and mortars in the plastic and hardened state.

2. Materials and research methods

2.1. Materials

CEM I 42.5 R Portland cement, hydrated lime, quartz sand with fractions $0.1 \div 0.5$ mm and $0.2 \div 0.8$

Jakość i rodzaj zastosowanej zaprawy tynkarskiej w istotny sposób wpływa na trwałość konstrukcji murowej. Często spotykanym problemem w technologii zapraw tynkarskich są spękania pojawiające się na powierzchni tynku. Przyczyn ich powstawania jest wiele. Część z nich leży po stronie podłoża, pracy konstrukcji, niektóre dotyczą samej zaprawy tynkarskiej – technologii jej aplikacji czy doboru poszczególnych jej składników. Rysy skurczowe mogą powstawać albo w przeciągu pierwszych godzin od nałożenia tynku na podłoże, albo po zakończonym procesie wiązania i twardnienia – po kilkunastu czy nawet kilkudziesięciu dniach od aplikacji zaprawy.

Dobór odpowiedniej ilości wody w świeżej zaprawie ma duże znaczenie. Zbyt duża jej ilość wpływa na wzrost konsystencji, powoduje separację wody. Po zakończonym procesie wiązania i twardnienia zmniejsza się wytrzymałość, powstają rysy i spękania na powierzchni tynku. Niedobór wody w mieszance przyczynia się do zbyt szybkiego wysychania zaprawy poprzez przyspieszone odparowanie wody, co wpływa na pogorszenie właściwości aplikacyjnych czy obniżenie przyczepności [4].

W technologii suchych zapraw tynkarskich jednymi z najczęściej stosowanych domieszek chemicznych są etery celulozy. Polimery te należą do grupy domieszek typu VMA (Viscosity Modifying Admixtures), modyfikujących właściwości reologiczne zapraw [5, 6]. Mają one za zadanie przede wszystkim zwiększyć zatrzymanie wody w zaprawie, poprawić jej urabialność, plastyczność, wydłużyć czas otwarty, ograniczyć segregację poszczególnych składników [5, 7, 8]. Literatura dotycząca modyfikacji zapraw eterem celulozy obejmuje najczęściej tematykę dotyczącą właściwości świeżej mieszanki – parametry reologiczne, aplikacyjne. Stosunkowo rzadko podejmowana jest problematyka oceny wpływu polimeru na właściwości stwardniałego materiału.

W pracy przedstawiono wyniki badań odkształceń skurczowych cementowych i cementowo-wapiennych zapraw tynkarskich modyfikowanych domieszką eteru celulozy o zróżnicowanej lepkości. Przebieg zmian odkształceń skurczowych prowadzono w okresie pierwszych 365 dni dojrzewania. Badania skurczu uzupełniono o oznaczenie wybranych właściwości zaczynów i zapraw w stanie plastycznym oraz stwardniałym.

2. Materiały i metody badań

2.1. Materiały

Do oznaczeń wykorzystano cement portlandzki CEM I 42,5 R, wapno hydratyzowane, piasek kwar-

mm and admixture of cellulose ether of differentiated viscosity were used for the determinations. The mortars were prepared at a constant weight ratio of binder to fine aggregate 1:10, maintaining a consistency of 16.5 cm for all tested materials, measured using a flow table according to norm [9]. The qualitative and quantitative composition of each mortar is given in Table 1. The properties of raw materials used in research are summarized in Tables 2–4, respectively. Z0 denotes standard mortar (paste), Z3 – mortar modified with cellulose ether with a viscosity of 3000 mPa·s, and Z45 – mortar with cellulose ether with a viscosity of 45000 mPa·s.

cowy o frakcjach 0,1÷0,5 mm i 0,2÷0,8 mm oraz domieszkę eteru celulozy o zróżnicowanej lepkości. Zaprawy przygotowano przy stałym stosunku wagowym spoiwa do kruszywa drobnego 1:10, zachowując konsystencję równą 16,5 cm dla wszystkich badanych materiałów, mierzoną przy użyciu stolika rozplýwu zgodnie z normą [9]. Skład ilościowy i jakościowy poszczególnych zapraw podano w tabeli 1. Właściwości użytych do badań surowców zostały zestawione kolejno w tabelach 2–4. Symbolem Z0 oznaczono zaprawę (zaczyn) wzorcowy, Z3 – zaprawę modyfikowaną eterem celulozy o lepkości 3000 mPa·s, a Z45 – zaprawę z eterem celulozy o lepkości 45000 mPa·s.

Table 1. Composition of examined mortars

Tabela 1. Skład badanych zapraw

Mortar (pastes) No.	Amount of binder		Quartz sand		Water* [%]	Amount of cellulose ether** [%]
	cement [%]	lime [%]	0.1÷0.5 mm [%]	0.2÷0.8 mm [%]		
Z0	9.6	0	43.7	46.7	19.5	0
Z3a	9.6	0	43.7	46.7	14.2	1.82
Z45a	9.6	0	43.7	46.7	18.5	1.82
Z3b	4.8	4.8	43.7	46.7	14.4	1.82
Z45b	4.8	4.8	43.7	46.7	19.5	1.82

* percentage of water amount compared to 1 kg of dry mortar components;

** amount of cellulose ether in % by mass of binder.

Table 2. Chosen physical and chemical parameters of cement

Tabela 2. Wybrane parametry fizykochemiczne cementu

Water demand [%]	Surface area [cm ² /g]	Roasting loss [%]	Chemical analysis	
			SO ₃ [%]	Cl [%]
28.8	3879	3.81	3.31	0.093

Table 3. Chemical composition of hydrated lime

Tabela 3. Skład chemiczny wapna hydratyzowanego

Ca(OH) ₂ [%]	CaO+MgO [%]	MgO [%]	CO ₂ [%]	SO ₃ [%]
90.37	95.17	0.80	1.86	0.41

Table 4. Cellulose ether characteristic

Tabela 4. Charakterystyka eterów celulozy

Chemical modification	Viscosity [mPa·s]	pH*	Admixture form
Hydroxypropyl methyl cellulose (HPMC)	3000	6.8	white powder
Hydroxyethyl methyl cellulose (HEMC)	45000	7.0	white powder

* pH – in the case of a 1% solution of admixture in distilled water.

2.2. Research methods

Each sample was prepared in the same way: the required amount of water was added to the mixed dry ingredients to obtain the intended consistency. The time and method of mixing provided the correct homogenisation of the mortar (paste) – 90 s mechanical stirring, 30 s break, 90 s mechanical stirring.

The mortar water retention test was performed after 10 and 30 minutes. Based on the WRV indicator, it was possible to determine the amount of water remaining in the fresh mix after briefly extracting it through the filter paper.

Using the ultrasonic wave method, the processes of setting and hardening of individual materials were evaluated in the first 48 hours, based on the change of ultrasound wave velocity over time.

The mortar shrinkage test was performed using the Graf-Kaufman apparatus under conditions comparable to that for ultrasonic wave measurements. Samples were stored in an air conditioned room at $20^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ and at $65\% \pm 5\%$ relative humidity. The course of changes in shrinkage deformities was performed during the first 365 days of puberty.

The reaction speed of the cement and lime pastes was assessed on the basis of hydration heat measurements. The amount of heat released was monitored every 30 seconds for the first 48 hours.

In addition, the air content in fresh mortars was determined and the bulk density, compressive strength and bending strength after 365 days of maturing were measured (samples were stored at $20^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ and $65\% \pm 5\%$ relative humidity).

3. The results of research and their analysis

Table 5 summarizes the results of mortars' tests in the plastic and hardened state. It is clear that the admixture of cellulose ether influences the water retention in the mortar. Taking all modified mortars into account, in each case the WRV ratio, compared to standard mortar, is higher by at least 14.5%. The increase in the amount and viscosity of the admixture increases the air content in mortars (from 8.5% to even 34.5%). The reduction of the bulk density and both compressive and bending strength of Z3 and Z45 mortars compared to Z0 mortar should be attributed to their considerable aeration. In addition, cellulose ether delays the setting and hardening of cement and lime-cement mortars, as confirmed by ultrasonic wave testing

2.2. Metody badań

Każdą próbkę przygotowywano w jednakowy sposób: do wymieszanych suchych składników dodawano odpowiednią ilość wody tak, aby uzyskać zakładaną konsystencję. Czas i sposób mieszania zapewnił prawidłową homogenizację zaprawy (zaczynu) – 90 sekund mieszania mechanicznego, 30 sekund przerwy, 90 sekund mieszania mechanicznego.

Badanie zatrzymania wody zapraw wykonano po czasie 10 i 30 minut. Na podstawie wskaźnika WRV możliwe było określenie ilości wody pozostającej w świeżej mieszance, po krótkotrwałym jej odsysaniu przez bibułę filtracyjną.

Przy użyciu metody ultradźwiękowej dokonano oceny procesów wiązania i twardnienia poszczególnych materiałów w ciągu pierwszych 48 godzin, na podstawie zmiany prędkości fali ultradźwiękowej w czasie.

Badanie skurczu zapraw przeprowadzono przy pomocy aparatu Graf-Kaufmana, w warunkach analogicznych jak w przypadku pomiarów wykonywanych przy użyciu metody ultradźwiękowej. Próbkę przechowywano w klimatyzowanym pomieszczeniu, w temperaturze $20^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ i wilgotności względnej powietrza $65\% \pm 5\%$. Przebieg zmian odkształceń skurczowych prowadzono w okresie pierwszych 365 dni dojrzewania.

Szybkość reakcji zaczynów cementowych i cementowo-wapiennych oceniono na podstawie pomiarów ciepła hydratacji. Ilość wydzielanego ciepła monitorowano co 30 sekund przez pierwsze 48 godzin.

Ponadto określono zawartość powietrza w świeżych zaprawach oraz zbadano gęstość objętościową, wytrzymałość na ściskanie i zginanie po 365 dniach dojrzewania (próbki przechowywano w temperaturze $20^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ i wilgotności względnej powietrza $65\% \pm 5\%$).

3. Wyniki badań i ich analiza

W tabeli 5 zestawiono wyniki badań zapraw w stanie plastycznym oraz stwardniałym. Widać wyraźnie, że domieszka eteru celulozy wpływa na zatrzymanie wody w zaprawie. Biorąc pod uwagę wszystkie zaprawy modyfikowane, w każdym przypadku wskaźnik WRV, w stosunku do zaprawy wzorcowej, jest wyższy o co najmniej 14,5%. Wzrost ilości i lepkości domieszki wpływa na zwiększenie zawartości powietrza w zaprawach (z 8,5% do nawet 34,5%). Obniżenie gęstości objętościowej oraz wytrzymałości na ściskanie i zginanie zapraw Z3 i Z45 w porównaniu z zaprawą Z0 należy wiązać z ich znacznym napowietrzeniem. Ponadto eter celulozy powoduje opóźnienie procesu wiązania i twardnienia zapraw cementowych i cementowo-wapiennych, co zostało potwierdzone w badaniach pro-

Table 5. Selected results of mortar tests

Tabela 5. Wybrane wyniki badań zapraw

Mortar No.	Air content [%]	WRV10 [%]	WRV30 [%]	Shrinkage after 28 days [mm/m]	Bulk density* [kg/m ³]	Compressive strength* [MPa]	Bending strength* [MPa]
Z0	8.5	85.0	78.8	1.10	1923.0	3.05	2.05
Z3a	31.0	99.5	98.4	0.56	1347.2	2.40	1.41
Z45a	34.5	99.7	98.9	0.43	1248.4	0.70	0.78
Z3b	29.5	99.8	99.2	0.45	1451.0	1.13	0.86
Z45b	30.0	99.7	99.2	0.37	1251.8	0.54	0.55

* research made after 365 days of maturing.

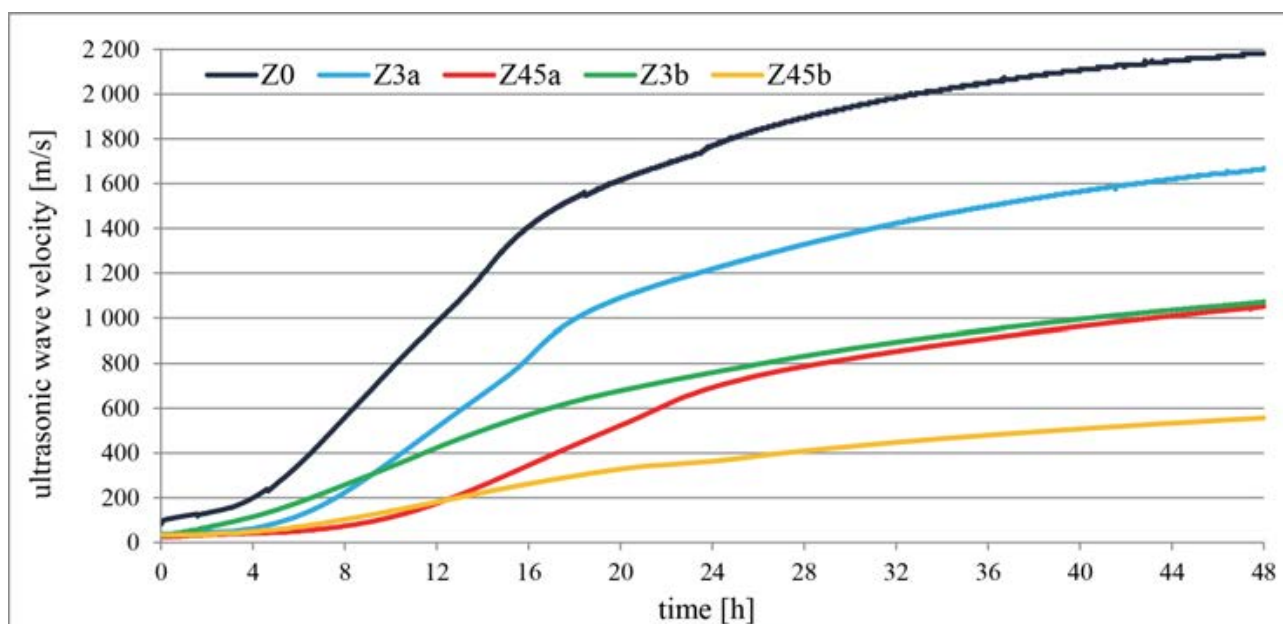


Fig. 1. Summary of mortar ultrasound wave velocity changes during the first 48 hours

Rys. 1. Zestawienie zmian prędkości fali ultradźwiękowej zapraw w czasie pierwszych 48 godzin

(Fig. 1). The highest increase in ultrasound wave velocity was observed in the unmodified mortar – reference mortar Z0, the lowest is cement mortar with cellulose ether with a viscosity of 45000 mPa·s (Z45b mortar). The lower ultrasound wave velocity during the entire study confirms the effect of the admixture on the water retention for a longer time in the mortar, thus affecting the delay of the binding processes therein. Analogous conclusions can be given taking the results of calorimetric studies into consideration. The highest amount of separated heat is noticeable for Z0 norm mortar, the lowest is for Z45b mortar (Fig. 2).

wadzonych przy użyciu metody ultradźwiękowej (rys. 1). Najwyższy przyrost prędkości fali ultradźwiękowej odnotowano w przypadku zaprawy niemodyfikowanej – wzorcowej Z0, najniższym przyrostem charakteryzuje się zaprawa cementowo-wapienna z eterem celulozy o lepkości 45000 mPa·s (zaprawa Z45b). Niższa prędkość fali ultradźwiękowej w trakcie całego badania potwierdza wpływ domieszki na zatrzymanie wody przez dłuższy czas w zaprawie, co wpływa na opóźnienie zachodzących w niej procesów wiązania. Analogiczne wnioski można podać, biorąc pod uwagę wyniki badań kalorymetrycznych. Największą ilością wydzielonego ciepła charakteryzuje się zaczyn Z0 (wzorcowy), najniższą zaczyn Z45b (rys. 2).

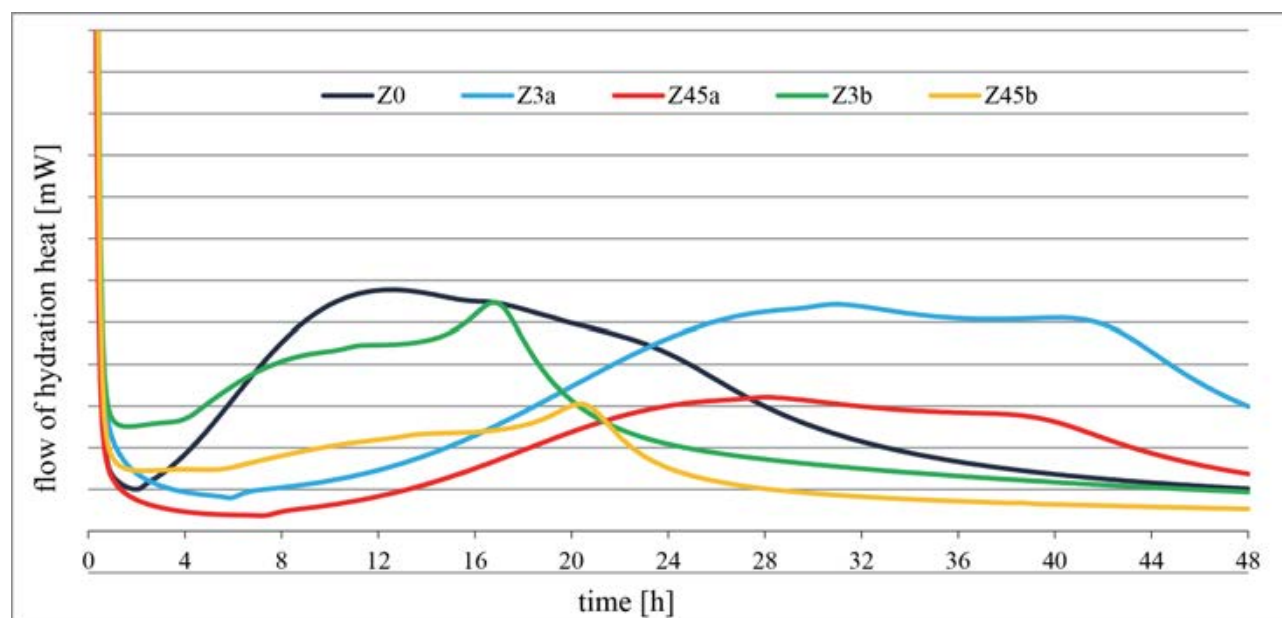


Fig. 2. The amount of heat released during the first 48 hours

Rys. 2. Ilość wydzielanego ciepła zaczynów w czasie pierwszych 48 godzin

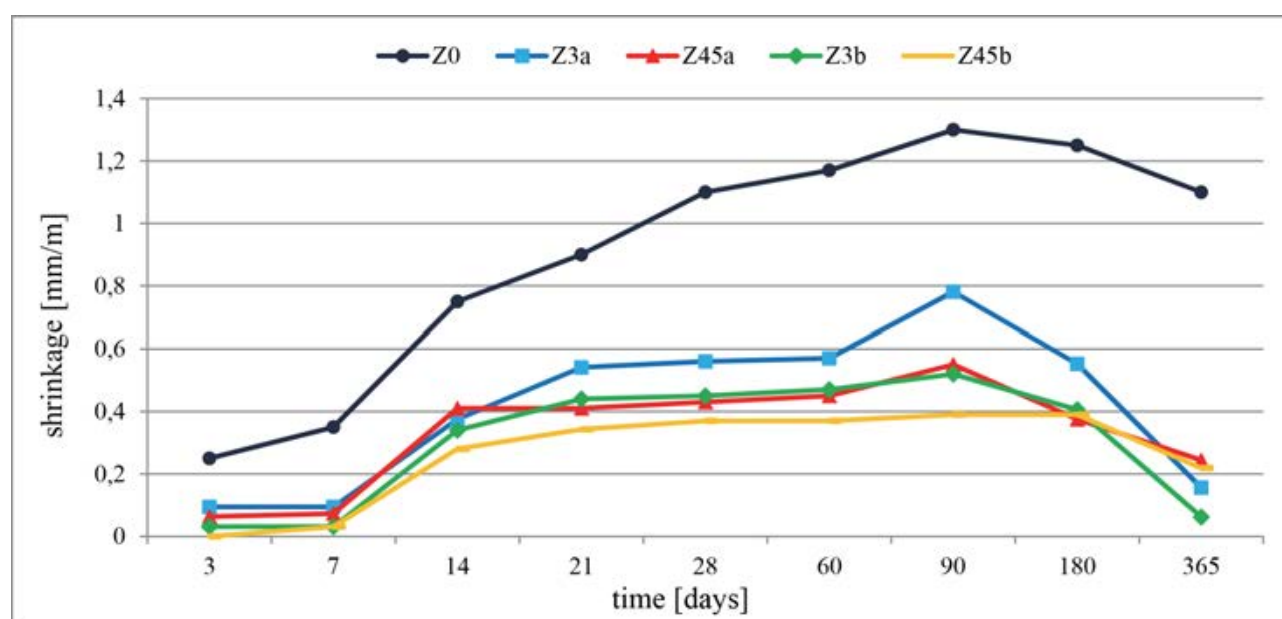


Fig. 3. Course of shrinkage deformations during 365 days of maturing

Rys. 3. Przebieg odkształceń skurczowych zapraw w czasie 365 dni dojrzewania

Development of shrinkage deformations during 365 days of maturing, depending on the type and viscosity of the applied admixture and depending on the type of binder, is shown in Figure 3. The highest shrinkage was noticed for norm mortar Z0, the smallest for cement-lime mortar with cellulose ether with a viscosity of 45000 mPa·s – Z45b. Between 7th and 14th day of maturation, the greatest increase in

Rozwój odkształceń skurczowych w czasie 365 dni dojrzewania, w zależności od rodzaju i lepkości zastosowanej domieszki oraz w zależności od rodzaju spoiwa, pokazano na rysunku 3. Największy skurcz odnotowano dla zaprawy wzorcowej Z0, najmniejszy dla zaprawy cementowo-wapiennej z eterem celulozy o lepkości 45000 mPa·s – Z45b. Pomiedzy 7 a 14 dniem dojrzewania próbek odnotowano największy

shrinkage of all mortars was recorded. The shrinkage of modified mortars after 28 days of maturing is 49–66% lower than that of the standard mortar. After 90 days shrinkage was reduced which could have been due to a change in the storage area (conditio) of the specimens, but differences in deformation sizes are still comparable. The results clearly show that the use of cellulose ether, regardless of its viscosity or type of binder, allows for significant reduction in shrinkage deformation.

Shrinkage is a phenomenon, manifested by deformation of the material. This is due to changes in the paste. Causes of these phenomena are seen in physico-chemical processes of water loss during setting and hardening of mortar or concrete [1, 3]. As stated by the authors [10], capillary effects and loss of water by hydrated calcium silicates are responsible for the shrinkage magnitude. The shrinkage is also related to the effect of moisture resulting from the direct exchange of water molecules with the environment as well as the consequences of physicochemical internal changes with water that go into equilibrium with the environment [11]. The cellulose ether, as demonstrated in the studies, has the ability to maintain water in the mortar volume, so it is possible to maintain a high moisture of content for a longer period of time. The high WRV ratio of the blends modified with the admixture confirms the beneficial properties of water retention. Considering the contraction mechanisms, this phenomenon is very important. It can therefore be assumed that the water retention capacity of the admixture allows the mortar moisture to be maintained at such level to reduce the risk of shrinkage deformation. Analysis of the results of studies on the effect of cellulose ether on the properties of the CSH phase [12, 13], hydration of cement (Fig. 2) and on the setting and hardening process (Fig. 1) may also explain smaller shrinkage of Z1 and Z2 mortars compared to the norm mortar. It appears that the studied properties of materials in the first 48 hours of maturation affect the size of shrinkage deformation.

Taking the type of used binder into account, a smaller shrinkage of cement-lime mortars compared to cement mortars was obtained. In this case, the beneficial effect of hydrated lime on the shrinkage of the materials tested was noted.

przyrost skurczu wszystkich zapraw. Skurcz zapraw modyfikowanych po 28 dniach dojrzewania jest mniejszy o 49–66% w stosunku do zaprawy wzorcowej. Po 90 dniach nastąpiło zmniejszenie skurczu, co mogło być spowodowane zmianą miejsca (warunków) przechowywania próbek, ale mimo to różnice w wielkości odkształceń nadal są porównywalne. Wyniki badań jednoznacznie wskazują, że zastosowanie eteru celulozy, niezależnie od jego lepkości czy rodzaju spoiwa, pozwala na znaczną redukcję odkształceń skurczowych.

Skurcz jest to zjawisko objawiające się odkształceniami materiału. Jest to spowodowane zmianami zachodzącymi w zaczynie. Przyczyn tych zjawisk upatruje się w fizykochemicznych procesach utraty wody w czasie wiązania i twardnienia zaprawy czy betonu [1, 3]. Jak podają autorzy [10] za wielkość skurczu przy wysychaniu są odpowiedzialne efekty kapilarne i utrata wody przez zhydratyzowane krzemiany wapnia. Skurcz związany jest również z oddziaływaniem wilgoci, wynikającym z bezpośredniej wymiany cząsteczek wody z otoczeniem, jak i z konsekwencjami fizykochemicznych przemian wewnętrznych z udziałem wody, które zachodzą po uzyskaniu równowagi z otoczeniem [11]. Eter celulozy, jak wykazano w badaniach, ma zdolność utrzymywania wody w objętości zaprawy, dzięki czemu możliwe jest zachowanie wysokiej wilgotności materiału przez dłuższy czas. Wysoki wskaźnik WRV mieszanek modyfikowanych domieszką potwierdzają korzystne właściwości retencji wody. Biorąc pod uwagę mechanizmy wywołujące skurcz, zjawisko to ma duże znaczenie. Można zatem przypuszczać, że zdolność do zatrzymania wody, jaką odznacza się domieszka, pozwala utrzymać wilgotność zapraw na takim poziomie, aby zmniejszyć ryzyko odkształceń skurczowych. Analiza wyników badań wpływu eteru celulozy na właściwości fazy CSH [12, 13] na hydratację cementu (rys. 2) oraz na proces wiązania i twardnienia (rys. 1) może również tłumaczyć mniejszy skurcz zapraw Z1 i Z2 w porównaniu z zaprawą wzorcową. Wydaje się, że badane właściwości materiałów w pierwszych 48 godzinach dojrzewania mają wpływ na wielkość odkształceń skurczowych.

Biorąc pod uwagę rodzaj zastosowanego spoiwa, uzyskano mniejszy skurcz zapraw cementowo-wapiennych w porównaniu ze skurczem zapraw cementowych. Odnotowano w tym przypadku korzystny wpływ wapna hydratyzowanego na ograniczenie skurczu badanych materiałów.

4. Conclusions

Modification of plastering mortars with polymer admixture of cellulose ether has a beneficial effect on limiting shrinkage deformations. The smallest shrinkage was noticed at the cement-lime mortar modified with cellulose ether of higher viscosity. The ability of the admixture to retain water in the mortar and its effect on the retarding of the setting and hardening processes have an effect on the reduction of the shrinkage of the mortar. However, it is important to remember that shrinkage deformation is a very complex process that consists of many factors (of material and technological matter), and one of them is a polymer admixture used in this case.

4. Wnioski

Modyfikacja zapraw tynkarskich polimerową domieszką eteru celulozy wpłynęła korzystnie na ograniczenie odkształceń skurczowych. Najmniejszym skurczem charakteryzowała się zaprawa cementowo-wapienna modyfikowana eterem celulozy o wyższej lepkości. Zdolność domieszki do zatrzymania wody w zaprawie oraz jej wpływ na opóźnienie procesów wiązania i twardnienia mają wpływ na zmniejszenie skurczu zapraw tynkarskich. Należy jednak pamiętać, że odkształcenia skurczowe to proces bardzo złożony, na który składa się wiele czynników (materiałowych oraz technologicznych), a jednym z nich w tym przypadku jest zastosowana domieszka polimerowa.

References

- [1] Neville A.M., *Właściwości betonu*, „Polski Cement”, Kraków 2000.
- [2] Gruszczyński M., *Ocena odkształceń skurczowych zapraw i betonów cementowych z dodatkiem polimerów*, „Cement – Wapno – Beton” 2007, nr 3, s. 139–144.
- [3] Rackiewicz W., *Skurcz betonu – cechy istotne ze względu na projektowanie konstrukcji z betonu*, „Przegląd Budowlany” 2012, nr 2, s. 43–46.
- [4] Michalak J., *Chemia budowlana. Zaprawy budowlane*, „Przemysł Chemiczny” 2002, Vol. 81, nr 3, s. 160–164.
- [5] Kotwica Ł., Małolepszy J., *Rola i działanie domieszek chemicznych modyfikujących lepkość zaczynów cementowych*, VIII Sympozjum Naukowo-Techniczne „Reologia w technologii betonu”, Gliwice 2006, s. 99–107.
- [6] Lachemi M., Hossain K.M.A., Lambros V., Nkinamubanzi P.C., Bouzoubaâ N., *Performance of new viscosity modifying admixtures in enhancing the rheological properties of cement paste*, “Cement and Concrete Research” 2004, nr 34, pp. 185–193.
- [7] Kotwa A., Spychał E., *The influence of cellulose ethers on the chosen properties of cement mortar in the plastic state*, “Structure and Environment” 2016, No. 3, pp. 153–159.
- [8] Patural L., Marchal P., Govin A., Grosseau P., Ruot B., Devès O., *Cellulose ethers influence on water retention and consistency in cement-based mortars*, “Cement and Concrete Research” 2011, No. 41, pp. 46–55.
- [9] PN-EN 1015-3:2000 + A2:2007 Metody badań zapraw do murów. Określenie konsystencji świeżej zaprawy (za pomocą stolika rozplwy).
- [10] Gołaszewski J., Cygan G., *Wpływ domieszek zwiększających lepkość na skurcz wczesny zapraw*, “Civil and Environmental Engineering” 2011, No. 2, pp. 263–266.
- [11] Dondelewski H., Januszewski M., *Betony cementowe. Zagadnienia wybrane*, Wydawnictwo Naukowo-Techniczne, Warszawa 2008.
- [12] Pichniarczyk P., *Wpływ metylocelulozy na proces hydratacji cementu*, „Cement – Wapno – Beton” 2015, nr 3, s. 186–192.
- [13] Pourchez J., Peschard A., Grosseau P., Guyonnet R., Guilhot B., Vallee F., *HMPC and HEMC influence on cement hydration*, “Cement and Concrete Research” 2006, No. 36, pp. 288–294.

PAWEŁ KOSSAKOWSKI¹

WIKTOR WCIŚLIK²

MICHAŁ BAKALARZ³

Kielce University of Technology

¹ e-mail: kossak@tu.kielce.pl

² e-mail: wwcislik@tu.kielce.pl

³ e-mail: mbakalarz@tu.kielce.pl

SELECTED ASPECTS OF APPLICATION OF ALUMINIUM ALLOYS IN BUILDING STRUCTURES

WYBRANE ASPEKTY ZASTOSOWANIA STOPÓW ALUMINIUM W KONSTRUKCJACH BUDOWLANYCH

Abstract

The article describes the basic issues related to the use of aluminium alloys in civil engineering. The classification of aluminium alloys according to PN-EN standards is presented. The advantages and disadvantages of aluminium elements in construction are indicated. In addition, examples of buildings made of aluminium alloys are also featured.

Keywords: aluminium alloys, aluminium structures in building, design of aluminium structures

Streszczenie

W niniejszym artykule opisano podstawowe zagadnienia związane z zastosowaniem stopów aluminium w konstrukcjach budowlanych. Przedstawiono klasyfikację stopów aluminiowych według PN-EN. Wskazano wady i zalety zastosowania elementów aluminiowych w budownictwie. Ponadto scharakteryzowano przykładowe obiekty budowlane wykonane ze stopów aluminium.

Słowa kluczowe: stopy aluminium, konstrukcje aluminiowe w budownictwie, projektowanie konstrukcji z aluminium

1. Introduction

Due to common occurrence in nature and unique properties, aluminium is a material widely used in engineering. It is used for package manufacturing, machinery and automobile industry, in aeronautics and space exploration. Recently aluminium alloys are also used in civil structures. This refers not only to the elements such as joinery, facades, roof coverings, but also to members of load bearing structure, especially where high corrosion resistance is required (for example storage tanks in chemical plants).

The first applications of aluminium alloys in civil engineering occurred in the last decade of 19th century [1]. Dynamic development of aluminium structures took place during World War II, when steel supply was

1. Wprowadzenie

Z uwagi na powszechne występowanie w przyrodzie i unikalne właściwości aluminium jest często stosowane w technice. Wykorzystuje się je do produkcji opakowań, maszynierii, w przemyśle motoryzacyjnym oraz w lotnictwie i badaniach kosmosu. Również w budownictwie obserwuje się coraz większy udział konstrukcji aluminiowych.

Pierwsze przykłady zastosowania aluminium w budownictwie datuje się na ostatnie dziesięciolecie XIX wieku [1]. Rozwój konstrukcji aluminiowych zaobserwowano w okresie II wojny światowej, kiedy ilość dostępnej na rynku stali była ograniczona. W ostatnich latach elementy aluminiowe ponownie stają się coraz bardziej powszechne w budownictwie [2].

limited. In recent years aluminium members become more and more common in civil engineering [2].

The use of aluminum in construction enables the creation of new architectural forms and innovatory structures, constituting the originality of the building. Despite the high costs, the aspects of aesthetics, prestige, ease of recycling, low construction weight, and low sensitivity to corrosive factors are often decisive for investors.

2. Classification and designation of aluminium alloys

Pure aluminium is a mild material and thus it is rarely used in technical applications. In order to improve its mechanical parameters some elements (magnesium, copper, silicon, manganese) are added. As a result, alloys with various properties are obtained. Two basic groups of aluminium alloys can be distinguished: cast alloys – used for complex shapes forming (contain copper, silicon and manganese); plastic working alloys – Al-Mg (high corrosion resistance), Al-Mg-Si (high ductility, machinability and weldability), Al-Zn-Mg (duralumin, high strength, good weldability), Al-Cu-Mg (high strength, but poor corrosion resistance) [3].

Standard [4] introduces digital signage of alloys, basing on the presence of alloying elements: 1xxx aluminium content above 99%; 2xxx aluminium and copper alloys (2000 series); 3xxx aluminium and manganese alloys (3000 series); 4xxx aluminium and silicon alloys (4000 series); 5xxx aluminium and magnesium alloys (5000 series); 6xxx aluminium, magnesium and silicon alloys (6000 series); 7xxx aluminium and zinc alloys (7000 series); 8xxx alloys of aluminium and other elements (8000 series); 9xxx special alloys.

The second digit defines the subsequent modifications of the original alloy (0 indicates original alloy), and the following digits play the identification role.

It is worth noting that the standard [5] specifies 3000, 5000, 6000 and 7000 series for the use in civil structures.

The range of aluminium alloys application is related to their states. Standard [6] defines the following states of aluminium products: F – fabricate state (extruded, rolled etc.), O – annealed state, H – cold-work hardening state, W – supersaturated state, T – state after heat treatment, H – state after heat treatment with additional hardening.

Zastosowanie aluminium umożliwia tworzenie nowych form architektonicznych, rozwiązań konstrukcyjnych, stanowiąc o oryginalności obiektu budowlanego. Pomimo wysokich kosztów dla inwestorów często decydujące okazują się aspekty związane z estetyką, prestiżem, łatwością recyklingu, niskim ciężarem konstrukcji, niewielką wrażliwością na działanie czynników korozyjnych.

2. Podział i oznaczenia stopów aluminium

Czyste aluminium jest materiałem miękkim, dlatego też jest rzadko wykorzystywane w technice. W celu poprawienia właściwości mechanicznych dodaje się inne pierwiastki (np. magnez, miedź, krzem, mangan), uzyskując stopy o różnych właściwościach. Wyróżnia się dwie podstawowe grupy stopów aluminium: stopy odlewnicze – umożliwiają uzyskanie skomplikowanych kształtów (zawierają miedź, krzem, magnez); stopy do przeróbki plastycznej – Al-Mg (wysoka odporność na korozję), Al-Mg-Si (dobra plastyczność, skrawalność i spawalność), Al-Zn-Mg (duralumin, wysoka wytrzymałość, dobra spawalność), Al-Cu-Mg (wysoka wytrzymałość, słaba odporność na korozję) [3].

Norma [4] wprowadza cyfrowe oznaczenia stopów, klasyfikując je na podstawie obecności pierwiastków stopowych: 1xxx zawartość aluminium powyżej 99%; 2xxx stopy aluminium i miedzi (seria 2000); 3xxx stopy aluminium i manganu (seria 3000); 4xxx stopy aluminium i krzemu (seria 4000); 5xxx stopy aluminium i magnezu (seria 5000); 6xxx stopy aluminium, magnezu i krzemu (seria 6000); 7xxx stopy aluminium i cynku (seria 7000); 8xxx stopy aluminium i innych pierwiastków (seria 8000); 9xxx stopy specjalne.

Druga cyfra w poszczególnych oznaczeniach definiuje kolejne modyfikacje stopu oryginalnego (0 oznacza stop oryginalny), natomiast kolejne cyfry pełnią jedynie funkcję identyfikacyjną.

Należy pamiętać, że norma [5] przewiduje zastosowanie w konstrukcjach budowlanych stopów serii 3000, 5000, 6000 i 7000.

Obszar zastosowania elementów wykonanych z aluminium jest powiązany z ich stanem. Norma [6] wyróżnia następujące stany wyrobów aluminiowych: F – stan wytworzony, tzn. wyciskany, walcowany itp., O – stan wyżarzony, H – stan umocniony zgniotem, W – stan przesycony, T – stan obrobiony cieplnie, H – stan obrobiony cieplnie z dodatkowym umocnieniem.

3. Application of aluminium in civil engineering

3.1. Advantages and disadvantages of aluminium for engineering

The factors favouring the use of aluminium in engineering can be divided into two groups. The first group includes features that mostly decide about the possibility of using aluminium in the widely understood general engineering. The more of them occur simultaneously, the more the effectiveness of such solution increases. The second group includes secondary factors, those of less importance. The implemented classification divides the factors depending on the level of their influence on the competitiveness of this material, taking into consideration the economy of the solution, material properties or technological aspects.

3.1.1. Primary factors

The properties of the scope of the first group are the following:

- a. *Corrosion resistance.* It can be assumed that in air-dry state and in humid air, except for the activities connected with the restoration of the aesthetics, both painted elements and the elements in raw state do not require additional rehabilitation operations [7]. It therefore allows to reduce the costs of the maintenance of the objects and to reduce the significance of the conditions of the environment in which the object will be used.
- b. *The lightness of the aluminium structures.* Aluminium's specific weight is approximately 3 times lower than the specific weight of steel, and this allows to: reduce the dead load of load bearing structure; reduce the values of section forces and obtain slimmer structures, thereby increase the usable area of the object or reduce the gross covered area; accelerate the time of developing the object; facilitate the transport of the elements, and it will have influence on reducing the risk of the occurrence of the accidents during construction.
- c. *Comprehensiveness of designing and shaping.* Because of beneficial plastic properties, aluminium is easy to process and it is weldable [7, 8]. It enables almost any kind of shaping of the form or cross section, and this fact allows to assign different functions to the same element [9, 10].
- d. *Strength of material.* Aluminium alloys have a wide range of strength, and this, together with their lightness, allows to achieve a high strength to weight ratio [11].

3. Zastosowanie aluminium w inżynierii budowlanej

3.1. Zalety i wady stosowania aluminium w budownictwie

Czynniki przemawiające za zastosowaniem aluminium w budownictwie można podzielić na dwie grupy. W pierwszej grupie znajdują się cechy, które w największym stopniu decydują o możliwości zastosowania aluminium w szeroko rozumianym budownictwie ogólnym. Im więcej z nich występuje jednocześnie, tym bardziej wzrasta efektywność takiego rozwiązania. Grupa druga to czynniki drugorzędne o niższym znaczeniu. Wprowadzona kategoryzacja dzieli czynniki w zależności od poziomu ich wpływu na konkurencyjność tego materiału, uwzględniając między innymi ekonomię rozwiązania, właściwości materiałowe czy względy technologiczne.

3.1.1. Czynniki pierwszorzędne

W zakresie grupy pierwszej wyróżniono:

- a. *Odporność na korozję.* Można przyjąć, że w stanie powietrzno-suchym, jak i powietrzu wilgotnym, z wyjątkiem czynności związanych z przywracaniem estetyki, zarówno elementy pomalowane, jak i w stanie surowym nie wymagają dodatkowych zabiegów rehabilitacyjnych [7]. Pozwala to zatem zredukować koszty utrzymania obiektu oraz zmniejszyć znaczenie warunków środowiska, w którym obiekt będzie użytkowany.
- b. *Lekkość konstrukcji aluminiowych.* Aluminium ma w przybliżeniu trzykrotnie niższy ciężar właściwy od stali, co pozwala: zredukować ciężar własny ustroju nośnego; zmniejszyć wartości sił przekrojowych uzyskując smuklejsze konstrukcje, tym samym zwiększyć powierzchnię użytkową obiektu bądź zmniejszyć powierzchnię zabudowy; przyspieszyć czas wykonywania obiektu; ułatwić transport elementów, co wpłynie na zmniejszenie ryzyka wystąpienia wypadków podczas budowy.
- c. *Wszechstronność projektowania i kształtowania.* Ze względu na korzystne cechy plastyczne łatwo poddaje się obróbce i jest spajalne [7, 8]. Umożliwia to niemal dowolne kształtowanie formy czy przekroju poprzecznego, co pozwala przypisać różne funkcje temu samemu elementowi [9, 10].
- d. *Wytrzymałość materiału.* Stopy aluminium mają szeroki zakres wytrzymałości, co w połączeniu z ich lekkością pozwala uzyskać wysoki wskaźnik wytrzymałości do wagi [11].

3.1.2. Secondary factors

However, the group of the secondary factors, that have less influence on the scope of use in engineering, includes:

- Service life.* The material is resistant to weather conditions, ultraviolet rays, as well as to some acids, and this can make the service life of the structure longer [12].
- Thermal conductivity.* It is a good conductor, and it is used in ventilation systems. In the case of window or door joinery, the thermal conductivity is reduced by proper shape of the profiles [12].
- Environmental performance.* Products made of aluminium do not have negative influence on the surrounding environment (air, surface water, soil or the surface of the area), and in the case of fire, they burn without producing harmful gases. This material is non-toxic. The aspect of pro-ecological performance of this material is more extensively raised in publication [11].
- Recycling.* Aluminium processing does not cause deterioration of its mechanical parameters and quality, and the material losses connected with it are inconsiderable, within the range of few percent [11, 12].

On the other hand, several significant disadvantages of this metal should be mentioned in comparison with its biggest competitor – steel. Despite the fact that the price has decreased over decades, this material is relatively expensive. What is more, some mechanical parameters are to its disadvantage, such as low modulus of elasticity or low melting point [13].

3.2. Aluminium as a construction material

Because of numerous benefits resulting from using aluminium, and from using its alloys to be more specific, the areas where they are used are successively growing. The elements made of aluminium alloys are especially effective in the solutions of the following objects and structures [8–10, 12]:

- roofing systems in the form of trusses or bar shells, for which characteristic features are lightness and the rapidity of assembly. Truss systems are usually three-layer structural roofings, and their basic element is the so-called pyramid. This solution was spread in the humid climate of the countries in Latin America as roofing in exhibition centres, communication terminals, swimming pools and many other public utility facilities. Shell roofings are built as grid roofings of different shape, and the dome is the most popular among them;

3.1.2. Czynniki drugorzędne

Natomiast do grupy czynników drugorzędnych, które w mniejszym stopniu wpływają na obszar zastosowań w budownictwie zaliczono:

- Okres użytkowania.* Materiał jest odporny na działanie warunków atmosferycznych, promieni ultrafioletowych i niektórych kwasów, co może wydłużyć czas użytkowania konstrukcji [12].
- Przewodność cieplna.* Dobry przewodnik, stosowany w systemach wentylacyjnych. W przypadku ślusarki okiennej czy drzwi przewodność cieplna zmniejsza ukształtowanie profili [12].
- Ekologiczność.* Produkty wykonane z aluminium nie oddziałują negatywnie na otaczające środowisko (powietrze, wody powierzchniowe, glebę czy powierzchnię terenu), a w przypadku pożaru spalają się bez wydzielania szkodliwych gazów. Materiał ten jest nietoksyczny. Obszerniej aspekt proekologiczności tego materiału poruszono w publikacji [11].
- Recykling.* Przetwarzanie aluminium nie powoduje pogorszenia się jego parametrów mechanicznych i jakości, a straty materiałowe z tym związane są niewielkie, w zakresie kilku procent [11, 12].

Należy wymienić również kilka istotnych wad tego metalu w porównaniu do jego największego konkurenta – stali. Wciąż pomimo spadającej ceny na przestrzeni dekad materiał ten jest relatywnie drogi. Co więcej, na jego niekorzyść przemawiają niektóre parametry mechaniczne, takie jak niski moduł sprężystości czy niska temperatura topnienia [13].

3.2. Aluminium jako materiał konstrukcyjny

W związku z licznymi korzyściami wynikającymi z zastosowania aluminium, a ściślej jego stopów, sukcesywnie powiększa się obszar, w którym są stosowane. Elementy wykonane ze stopów aluminium są szczególnie efektywne w rozwiązaniach obiektów i konstrukcji, takich jak [8–10, 12]:

- zadaszenia systemowe w postaci kratownic lub powłok prętowych, których charakterystyczną cechą jest lekkość i szybkość montażu. Układy kratownicowe to najczęściej trójwarstwowe przekrycia strukturalne, których podstawowym elementem jest tzw. piramidka. Rozwiązanie to rozpowszechnione zostało w wilgotnym klimacie krajów Ameryki Łacińskiej jako zadaszenie centrów wystawowych, terminali komunikacyjnych, basenów i wielu innych obiektów użyteczności publicznej. Zadaszenia powłokowe budowane są jako przekrycia siat-

- the objects exposed to direct, permanent or periodic impact of factors causing corrosion, as for example: pipelines formed from welded aluminium panels (pharmaceutical, chemical, refining industry), vertical cylindrical containers with flat bottom (storage of fluids of low temperatures – cryogenic fluids);
- structures and their elements with limited access to them (towers or masts);
- the elements of infrastructure in transport infrastructure engineering, such as: vertical and horizontal supporting structures of traffic lights, signs and lighting of communication routes, as well as bridge facilities (bridges, culverts);
- the elements of load bearing structure of buildings [12]. The aluminium and aluminium alloys are commonly used to make: elevations and facades, window and door joinery and cold-formed elements of roofings (roof panels, thin walled beams, etc.).

Attention should be paid to the fact that in the case of all the above objects and structures, one or more factors from the first group in favour of such solution can be assigned to them.

3.2.1. System solutions

Special attention should be paid to structural bar roofing systems of significant spans, such as Mero, Space Deck or Triodetic developed in 1940s and 1950s [14]. In these systems, the ends of one-dimensional geometric elements (bars) are adjusted to be connected to each other in specially structured nodes. Bar systems assembled in such manner form spatial structures or shells, frequently covered by transparent panels that increase the access to natural light. These roofings can be shaped in the form of flat or curved surfaces emphasising the spectacular architecture of the object being created as, for example, domes, rings, cones, pyramids or hyperboles [15].

3.2.2. Examples of realizations

Flat surfaces are most frequently shaped in the case of structural roofings with great clear spans and with great outreach of cantilever elements. It is possible thanks to minimizing the dead load of the structure [15]. An important example of such structure is Interamerican Exhibition Centre of Sao Paulo in Brazil, built in 1969 (Fig. 1). Because of the fact that it was mounted entirely on the construction site and because 25 cranes were used, it was made in incredibly short period of time – 27 hours. The height of the structure is 2.36 m,

kowe o zróżnicowanym kształcie, wśród których najpopularniejszym jest kopuła;

- obiekty narażone na bezpośrednie, stałe bądź okresowe oddziaływanie czynników powodujących korozję, jak na przykład uformowane ze spawanych paneli aluminiowych rurociągi (przemysł farmaceutyczny, chemiczny, rafineryjny), pionowe cylindryczne zbiorniki o płaskim dnie (składowanie cieczy o niskich temperaturach – ciecze kriogeniczne);
- konstrukcje oraz ich elementy, do których dostęp jest ograniczony (wieże lub maszty);
- elementy infrastruktury w budownictwie komunikacyjnym, takie jak pionowe i poziome konstrukcje wsporcze sygnalizacji świetlnych, oznakowania oraz oświetlenia tras komunikacyjnych, a także obiekty mostowe (mosty, przepusty);
- elementy ustroju nośnego budynków [12]. Powszechnie aluminium oraz jego stopy wykorzystywane są do wykonania elewacji i fasad, ślusarki okiennej i drzwiowej oraz formowanych na zimno elementów pokryć dachowych (panele dachowe, belki cienkościenne itd.).

Należy zauważyć, iż dla opisanych powyżej obiektów i konstrukcji można przyporządkować jeden lub więcej czynników z pierwszej grupy przemawiający za przyjęciem takiego rozwiązania.

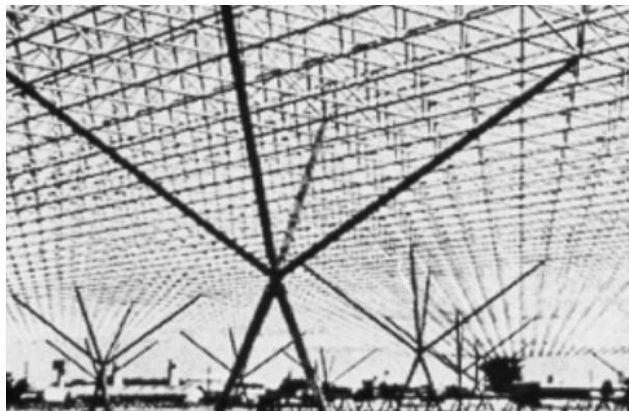
3.2.1. Rozwiązania systemowe

Na szczególną uwagę zasługują systemy przekryć prętowych o znacznych rozpiętościach, takie jak Mero, Space Deck czy Triodetic, rozwinięte w latach 40. i 50. ubiegłego wieku [14]. W systemach tych końce jednowymiarowych elementów geometrycznych (prętów) są przystosowane do połączenia ze sobą w specjalnie skonstruowanych węzłach. Tak złożone układy tworzą przestrzenne struktury bądź powłoki często pokryte transparentnymi panelami zwiększającymi dostęp naturalnego światła. Zadażenia te ukształtowane mogą być jako płaskie lub zakrzywione powierzchnie podkreślające spektakularną architekturę obiektu, jak na przykład kopuły, pierścienie, stożki, piramidy czy hiperbole [15].

3.2.2. Przykłady realizacji

Płaskie powierzchnie kształtowane są najczęściej w przypadku przekryć o dużych rozpiętościach w świetle i dużym wysięgu części wspornikowych. Możliwe jest to dzięki zminimalizowaniu ciężaru własnego struktury [15]. Ważnym przykładem takiej konstrukcji jest Interamerican Exhibition Centre of Sao Paulo w Brazylii wzniesione w 1969 roku (rys. 1). Z uwagi na zmontowanie w całości na placu budowy i montaż

and the total height of the object is 16.36 m. The roofing weighs only 16 kg/m^2 and it covers approximately 67600 m^2 [10].



z wykorzystaniem 25 żurawi wykonana została w niewiarygodnie krótkim czasie 27 godzin. Wysokość struktury wynosi $2,36 \text{ m}$ przy całkowitej wysokości obiektu równej $16,36 \text{ m}$. Przykrycie ważyło tylko 16 kg/m^2 i pokrywało w przybliżeniu około 67600 m^2 [10].

Fig. 1. Two-layer structural roofing of Interamerican Exhibition Centre of Sao Paulo in Brasil [16]

Rys. 1. Dwuwarstwowe przekrycie strukturalne Interamerican Exhibition Centre of Sao Paulo w Brazylii [16]

The curved surfaces most frequently have the form of synclastic spherical covering of diverse cap height depending on the size or the utility function of the object. Most frequently, they are circular, and grid geodesic domes are dominant solution among them. An undoubted asset of this solution is the possibility to create a slim structure of roofing, which does not require an additional supporting structure within the surface being covered.

A rarer solution includes coverings that have many curves in the form, as hyperbolic paraboloids or roofings that are similar to waves in shape (Fig. 2) [14].

Powierzchnie zakrzywione przyjmują najczęściej formę synklastycznej powłoki kulistej o zróżnicowanej wyniosłości czaszy uzależnionej od wielkości czy funkcji użytkowej obiektu. Najczęściej budowane są na planie koła, gdzie dominującym rozwiązaniem są siatkowe kopuły geodezyjne. Niewątpliwym atutem tego rozwiązania jest możliwość utworzenia smukłej konstrukcji, niewymagającej dodatkowej konstrukcji wsporczej w obrębie pokrywanej powierzchni.

Rzadszym rozwiązaniem są powłoki, w których występuje wiele wygięć formy, jak hiperbole paraboloidalne lub zadaszenia kształtem przypominające fale (rys. 2) [14].



Fig. 2. Roofing of Lynx Central Station in Orlando, Florida: a) general view; b) view of the structure [17]

Rys. 2. Zadanie dworca Lynx Central Station w Orlando, w stanie Floryda: a) widok ogólny, b) widok na układ struktury [17]

Undoubtedly, an interesting example of structural multitasking of this material is the building of Aluminium Centre designed by Micha de Haas, a Dutch architect (Fig. 3). The uniqueness of the object is a resultant of extraordinary architecture inspired by

Niewątpliwie ciekawym przykładem wielozadaniowości konstrukcyjnej tego materiału jest budynek Centrum Alumiowego projektu holenderskiego architekta Micha de Haasa (rys. 3). Niepowtarzalność obiektu jest wypadkową nietuzinkowej architektury

the scenery of forest, properties of modern material and unusual location of the object [18]. Load bearing structure of the building was fully designed and made of aluminium. The body of tier includes beams, plates and metal sheets, supported by rows of columns. The tilt of and distance between the columns is diverse, and their diameters are gradated every 30 mm in the range from 60 mm to 210 mm. This diversity, which is seemingly chaotic, follows some rules resulting from the expected distribution of forces. For example, lower diameters of columns are used in greater aggregations. Another significant aspect of the building structure is the use of one cross section of beams, and the increase of the cross section is performed by joining several elements with each other.



zainspirowanej krajobrazem lasu, właściwości nowoczesnego materiału oraz niecodziennej lokalizacji obiektu [18]. Konstrukcja nośna budynku w całości zaprojektowana została i wykonana z aluminium. Bryła kondygnacji składa się z belek, płyt i blach, podpartych na rzędach słupów. Rozstaw oraz pochylenie słupów jest zróżnicowane, a ich średnica jest stopniowana co 30 mm w zakresie od 60 mm do 210 mm. Zróżnicowanie to na pozór chaotyczne, rządzi się pewnymi prawami, wynikającymi ze spodziewanego rozkładu sił. Na przykład mniejsze średnice słupów stosowane są w większych skupiskach. Innym istotnym aspektem konstrukcji budynku jest zastosowanie jednego przekroju poprzecznego belek, a zwiększanie przekroju odbywa się poprzez łączenie ze sobą kilku elementów.

Fig. 3. Aluminium Centre view from the river site [18]

Rys. 3. Centrum Alumirowe widok od strony rzeki [18]

4. Summary and conclusions

Because of its undeniable advantages, the aluminium is more commonly used in construction, not only to make roofings, joinery, but also as construction material. In many cases, it allows to create spectacular objects and to produce innovative architectural and construction forms. Low weight and excellent corrosion resistance are the reasons for the aluminium construction elements to be successfully used in general and industrial engineering.

4. Podsumowanie i wnioski

Z uwagi na swoje niezaprzeczalne zalety aluminium jest coraz częściej stosowane w budownictwie, nie tylko do wykonywania pokryć dachowych, stolarki, ale także jako materiał konstrukcyjny. W wielu przypadkach umożliwia tworzenie spektakularnych obiektów oraz realizację nowatorskich form architektonicznych i konstrukcyjnych. Niski ciężar oraz znakomita odporność korozyjna powoduje, że aluminiowe elementy konstrukcyjne są stosowane w budownictwie powszechnym i przemysłowym.

References

- [1] Macillo V., *Special joint systems for aluminium structures: experimental tests and numerical models*, PhD thesis, Università degli Studi di Napoli Federico II, 2013.
- [2] Kwiatkowski T., *Aluminium w nowoczesnych konstrukcjach budowlanych (Aluminium in modern civil structures)*, Zeszyty Naukowe Politechniki Częstochowskiej. Budownictwo, 18 (168), 2012, s. 108–115.
- [3] Kwiatkowski T., *Charakterystyka i wykorzystanie stopów aluminium oraz taśm węglowych w budownictwie (Characteristics and use of aluminium alloys and carbon strips in construction)*, Zeszyty Naukowe Politechniki Częstochowskiej. Budownictwo, 17 (167), 2011, s. 112–118.
- [4] PN-EN 573-1:2006 Aluminium and aluminium alloys – Chemical composition and form of wrought products – Part 1: Numerical designation system.
- [5] PN-EN 1999-1-1:2011/A2:2014-05 Eurocod 9: Design of aluminium structures. Part 1-1: General structural rules.
- [6] PN-EN 515:1996 Aluminium and aluminium alloys. Wrought products. Temper designations.

- [7] Kossakowski P., *Elewacje aluminiowe (Aluminium facades)*, „Przegląd Budowlany” 2014, 12, s. 39–43.
- [8] Kissel J.R., Ferry R.L., *Aluminium Structures: A Guide to Their Specifications and Design*, 2nd ed., John Wiley & Sons, New York 2002.
- [9] Mazzolani F.M., Mandara A., *Modern trends in the use of special metals for the improvement of historical and monumental structures*, “Engineering Structures” 2002, 24, pp. 843–856.
- [10] Mazzolani F.M., *Structural Applications of Aluminium in Civil Engineering. Structural Engineering International (SEI)*, “Journal of the IABSE” 2006, 4, pp. 280–285.
- [11] Kossakowski P., *Aluminium – materiał ekologiczny (Aluminium – ecological material)*, „Przegląd Budowlany” 2013, 10, s. 36–41.
- [12] <<http://european-aluminium.eu/>>.
- [13] Gwóźdź M., *Problemy projektowe współczesnych konstrukcji aluminiowych (Design issues of modern aluminium structures)*, „Czasopismo Techniczne. Architektura” 2007, z. 4-A, s. 281–286.
- [14] <<http://chodor-projekt.net/>>.
- [15] <<http://www.tridetec.com/>>.
- [16] <http://www.eurocodes.fi/1999/1999-1-1/background/Mazzolani_2008.pdf>.
- [17] <<https://www.cstindustries.com/products/aluminum-space-frame-structures/>>.
- [18] <<http://www.michadehaas.nl/>>.
- [19] Gwóźdź M., *Konstrukcje aluminiowe. Projektowanie według Eurokodu 9 (Aluminium structures. Design by Eurocode 9)*, Wydawnictwo Politechniki Krakowskiej, Kraków 2014.
- [20] PN-EN 573-2:1997 Aluminium and aluminium alloys. Chemical composition and form of wrought products. Chemical symbol based designation system.

MODIFICATION OF AUTOCLAVED AERATED CONCRETE WITH RECYCLED MATERIALS

MODYFIKACJA AUTOKŁAWIZOWANEGO BETONU KOMÓRKOWEGO MATERIAŁAMI RECYKLINGOWYMI

Abstract

The paper compares the effect of additions such as plastic waste and natural process rejects on physical and mechanical properties and on phase composition of autoclaved aerated concrete (AAC) products. Two modifiers were used: pulverized high impact polystyrene regranulate (HIPS) and chalcidonite dust as a waste product from the chalcidonite production site. The analysis indicated that the incorporation of HIPS improved the physical and mechanical properties of the modified AAC with the best results. The addition of 30% substrate increased the compressive strength by 28% and decreased the water absorption coefficient by 38% compared with the specimens containing chalcidonite. The modified AAC phase composition was studied through XRD.

Keywords: autoclaved aerated concrete, high impact polystyrene (HIPS), chalcidonite dust, modification

Streszczenie

Celem artykułu jest porównanie wpływu dodatków w postaci odpadów z tworzyw sztucznych i naturalnych odrzutów po produkcyjnych na właściwości fizykomechaniczne oraz skład fazowy wyrobów z autoklawizowanego betonu komórkowego (ABK). Do modyfikacji użyto regranulatu polistyrenu wysokoudarowego (HIPS) poddanego pulweryzacji oraz mączki chalcidonitowej powstałej jako odpad poprodukcyjny w kopalni chalcidonitu. Analiza wyników wykazała, iż najbardziej korzystny wpływ na poprawę właściwości fizykomechanicznych modyfikowanego ABK ma dodatek w postaci HIPS-u. Substrat w ilości 30% spowodował wzrost wytrzymałości na ściskanie o 28% oraz obniżenie współczynnika absorpcji wody o 38% w porównaniu z próbkami zawierającymi chalcidonit. Przeprowadzono również analizę składu fazowego badanych wyrobów za pomocą dyfraktometrii rentgenowskiej (XRD).

Słowa kluczowe: autoklawizowany beton komórkowy, polistyren wysokoudarowy (HIPS), mączka chalcidonitowa, modyfikacja

1. Introduction

Autoclaved aerated concrete (AAC) is one of the most commonly used building materials in Poland for erecting walls. Its advantages include low bulk density range (300–1000 kg/m³), high thermal insulation (thermal conductivity $\lambda = 0.085\text{--}0.185$ W/(m·K)) and high fire resistance. Even though this material has a relatively high compressive strength (2.0–7.4 MPa) at such low densities, it is not high enough to provide stiff competition for other wall building materials [1]. Modification of AAC composition may be one of possible

1. Wprowadzenie

Autoklawizowany beton komórkowy (ABK) należy do najpopularniejszych materiałów budowlanych stosowanych w Polsce do wznoszenia ścian. Do jego zalet można zaliczyć niską gęstość objętościową (300–1000 kg/m³), wysoką izolacyjność termiczną (przewodzenie ciepła: $\lambda = 0,085\text{--}0,185$ W/(m·K)) i dużą ognioodporność. Materiał ten posiada również stosunkowo wysoką wytrzymałość na ściskanie (2,0–7,4 MPa), jak na tak niską gęstość objętościową, lecz nie dość wysoką, by był pod tym względem konkurencyjny z innymi ściennymi materiałami budow-

options for the improvements of its physical and mechanical characteristics. The aim of this study was to improve AAC physical and mechanical properties by incorporating additives such as HIPS and chalcedonite. The use of these substrates for modification of building materials intended for walls certainly contributes to environmental protection.

2. Characteristics of the materials used

Polymers have long been used in building materials modifications. These natural or synthetic chemical compounds made up of macromolecules are formed through the polymerization of ethylene or its derivatives (vinyl monomers) [2]. High costs of polymer production are a factor in using polymer waste derived from plastics. Other factors that encourage the use of the waste include its growing amount and poor biodegradability of plastics, which is problematic from both environmental and economic standpoints [3].

One of the oldest polystyrenes is high impact polystyrene (HIPS). HIPS is a copolymer, obtained through the grafting reaction on polybutadiene (PB) and polystyrene (PS), with improved impact characteristics relative to non-modified PS. High impact polystyrene shows low density, high stiffness and resistance to cracking [4, 5]. The HIPS used in the tests was the regranulate pulverized to a size of 630 μm , with a bulk density of 1.05 g/cm^3 [6].

The building material industry is applying waste products such as stone waste powder to decrease the use of irrecoverable sources of natural minerals [7]. Management of this type of waste is beneficial for the environment and reduces the cost of building materials production [8, 9].

Chalcedonite is in a group of sedimentary, rich in silica rocks which are unique due to a very limited number of locations. In Poland, chalcedonite occurs in the deposits of Dęborzynka, Gapinin, Lubocz and Teofilów in the area of Tomaszów Mazowiecki and Nowe Miasto. The only quarry from which chalcedonite is currently obtained is that of the Teofilów site. Chalcedony is the main constituent of the rock also consisting of small quantities of quartz, opal, iron hydroxides, pyrite, manganese compounds and clay minerals. The mineral composition of chalcedonite by volume expressed as percentage is as follows: chalcedony, opal and autogenous quartz 68.3–95.4%, quartz and other terrigenous components 0.3–6.6%, and free and filled pores

lanymi [1]. Jednym z kierunków działań umożliwiających poprawę jest modyfikacja jego składu. Celem badań jest poprawa właściwości fizykomechanicznych ABK, przy wprowadzeniu do jego składu dodatków w postaci polistyrenu wysokoudarowego oraz chalcedonitu. Wykorzystanie tego typu substratów do modyfikacji materiałów budowlanych ściennych sprzyja ochronie środowiska.

2. Charakterystyka zastosowanych materiałów

Od lat do modyfikacji materiałów budowlanych stosuje się polimery. Są to naturalne i syntetyczne wielkocząsteczkowe związki chemiczne, które powstają w wyniku polimeryzacji etylenu lub jego pochodnych (zwanych monomerami winylowymi) [2]. Jednak wysoka cena produkcji polimerów przekonuje do zastosowania odpadów polimerowych z tworzyw sztucznych. Dodatkowym aspektem przemawiającym za wykorzystaniem tego typu odpadów jest także systematyczny wzrost ich ilości oraz słaba biodegradacja tych tworzyw przyczyniająca się do powstawania problemów ekologicznych i gospodarczych [3].

Jednym z najstarszych polimerów styrenowych jest polistyren wysokoudarowy (HIPS – High Impact Polystyrene). HIPS jest kopolimerem otrzymywanym w reakcji szczepienia polibutadienu (PB) oraz polistyrenu (PS), który posiada ulepszone właściwości udarowości w porównaniu z niemodyfikowanym PS. Polistyren wysokoudarowy charakteryzuje się małą gęstością objętościową, dużą sztywnością oraz odpornością na pękanie [4, 5]. Zastosowany w badaniach HIPS to regranulat poddany rozdrobnieniu do frakcji 630 μm , o gęstości objętościowej wynoszącej 1,05 g/cm^3 [6].

W przemyśle materiałów budowlanych w celu zmniejszenia eksploatacji nieodwracalnych źródeł naturalnych kopalin wykorzystuje się produkty odpadowe w postaci np. mączki kamiennej [7]. Zagospodarowanie tego typu odpadów sprzyja ochronie środowiska oraz redukuje koszty produkcji materiałów budowlanych [8, 9].

Do unikalnych osadowych skał krzemionkowych zaliczany jest chalcedonit z uwagi na bardzo niewielki obszar jego występowania. W Polsce znajduje się w złożach: Dęborzynka, Gapinin, Lubocz i Teofilów w rejonie Tomaszowa Mazowieckiego i Nowego Miasta. Obecnie jedynym miejscem eksploatacji jest złóż Teofilów. Chalcedon stanowi główny składnik skały, natomiast w niewielkich ilościach występują kwarc, opal, wodorotlenki żelaza, piryty, związki manganu oraz minerały ilaste. Procentowo objętościowy skład mineralny chalcedonitu przedstawia się nastę-

2.0–24.7%. As the content of silica exceeds 94% by weight, chalcedonite is a chemically homogeneous rock containing small amount of iron and aluminium oxides, alkaline elements and alkaline earth elements as well as organic substances and water [10, 11]. The chalcedonite dust used in the tests is a waste material from a chalcedonite aggregate quarry and has the same properties as the aggregate.

3. Composition and technology of autoclaved aerated concrete

The purpose of the laboratory tests was to assess the influence of the recycled materials on physical and mechanical properties of autoclaved aerated concrete. For this purpose, the AAC was modified with high impact polystyrene (HIPS) and chalcedonite dust.

The tests were performed on cubic specimens with a side of 100 mm produced under semi-industrial conditions at an AAC plant. The concrete, variant 500, was produced according to the slow-setting silicate *technology* (SW), which involves producing a slurry from ground quartz sand and water. Ground quicklime and non-ground cement are used as a binder. Individual constituents, i.e., lime, gypsum, sand slurry and additional water are dozed by weight. The pore-forming and surface active agents are prepared in the form of a powder suspension in water. The ingredients are mixed in adequate proportions (sand and gypsum jointly constitute about 72% of the product mass, cement and lime – about 20%, with 7% water) for about six minutes. At this stage, suitable quantities of additives are incorporated. The percentage content of the additives relative to sand and gypsum in individual specimens was 10%, 20% and 30% of HIPS or chalcedonite. The additives used in the tests were selected based on earlier multi-criteria technical and economic analyses. After mixing the components, the product was placed in tripartite moulds. The moulds were stored for three hours in initial curing chambers at 60°C. During this process, the specimens achieved sufficient compressive strength to be demoulded and placed in autoclaves for hydrothermal treatment for about 13 h at a temperature of 191°C and steam pressure of 1.2 MPa [1].

pujaco: chalcedon, opal i autogeniczny kwarc 68,3–95,4%, kwarc i inne składniki terygeniczne 0,3–6,6%, pory wolne i wypełnione 2,0–24,7%. Chalcedonit jest skałą jednorodną pod względem chemicznym z uwagi na fakt, iż zawartość krzemionki przekracza 94% wagowo. W mniejszych ilościach chalcedonit zawiera tlenki żelaza, glinu, pierwiastki alkaliczne i pierwiastki ziem alkalicznych oraz substancje organiczne i wodę [10, 11]. Zastosowana w badaniach mączka chalcedonitowa to materiał odpadowy powstały w kopalni kruszywa chalcedonitowego i ma takie same właściwości jak kruszywo.

3. Skład i technologia autoklawizowanego betonu komórkowego

Celem badań laboratoryjnych była ocena wpływu materiałów recyklingowych na właściwości fizyko-mechaniczne autoklawizowanego betonu komórkowego. W tym celu do modyfikacji ABK zastosowano polistyren wysokoudarowy (HIPS) oraz mączkę chalcedonitową.

Badania przeprowadzono na sześciennych próbkach o boku 100 mm. Elementy zostały wyprodukowane w zakładzie produkcyjnym betonu komórkowego w warunkach półprzemysłowych.

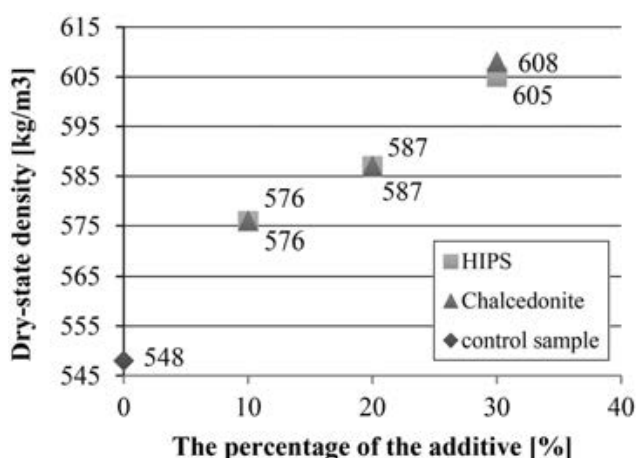
Autoklawizowany beton komórkowy został wytworzony w technologii SW o odmianie 500. W technologii tej mielony piasek kwarcowy jest łączony z wodą na szlam. Spoiwo stanowią mielone wapno palone oraz cement bez dodatkowego przemiału w wytwórni. Poszczególne składniki: wapno, cement, gips, szlam piaskowy oraz dodatkowa woda dozowane są do mieszarki w sposób wagowy. Dodatkowo w postaci zawiesiny proszku w wodzie przygotowywany jest środek porotwórczy wraz ze środkiem powierzchniowoczynnym. Składniki zostają mieszane w odpowiednich proporcjach (ok. 72% masy wyrobu stanowią łącznie piasek oraz gips, ok. 20% – cement i wapno, ok. 7% – woda) przez około 6 minut. Na tym etapie do części zarobu wprowadzono odpowiednie ilości dodatków. Procentowa zawartość dodatków w stosunku do piasku i gipsu w poszczególnych próbkach wynosiła 10%, 20% i 30% dodatku HIPS lub chalcedonitu. Stosowane w badaniach laboratoryjnych dodatki zostały wybrane na podstawie wcześniej przeprowadzonych wielokryterialnych analiz techniczno-ekonomicznych. Po połączeniu składników zarób został wlany do form trójdzielnych. Formy z masą umieszczono na ok. 3 h w komorach wstępnego dojrzewania w temperaturze ok. 60°C. Podczas tego procesu próbki osiągnęły wytrzymałość na ści-

4. Test results and their analysis

The tests for the physical and mechanical properties of the autoclaved aerated concrete products were performed according to the standardized procedures [12–15]. The test results are shown in the Figures as an arithmetic average from the six specimens for each percentage content of the additives.

4.1. Bulk density

The test results (Fig. 1) indicate that both HIPS and chalcedonite contributed to an increase in the bulk density of the material being tested. It also follows from the results that both additives have a similar effect on the bulk density increase observed with increasing additive contents in the specimens. Compared with the reference specimens, those containing 10%, 20% and 30% of HIPS showed a bulk density gain of 5%, 7% and 10%, respectively. In the specimens containing 10%, 20% and 30% of chalcedonite, the bulk density increased by 5%, 7% and 11%, respectively.



4.2. Compressive strength

Analysis of the results (Fig. 2) indicates that in the case of HIPS, the compressive strength increases with increasing content of the additive in the specimens. As for chalcedonite, the compressive strength decreases with increasing amount of the additive. The highest compressive strength was recorded in the specimen containing 30% of the HIPS additive. Its compressive strength was 4.70 MPa, i.e., it was 28% higher than the highest value of compressive strength recorded for the specimens with chalcedonite addition (the specimen containing

skanie, pozwalającą na wyjęcie ich z form i umieszczenie w autoklawach, gdzie poddano je przez ok. 13 h obróbce hydrotermalnej w temperaturze 191°C i ciśnieniu pary wodnej 1,2 MPa [1].

4. Wyniki badań i ich analiza

Badania właściwości fizykomechanicznych modyfikowanych wyrobów z autoklawizowanego betonu komórkowego przeprowadzono zgodnie z metodyką określoną w normach [12–15]. Wyniki badań przedstawiono na rysunkach jako średnią arytmetyczną otrzymaną z sześciu próbek dla poszczególnych procentowych zawartości dodatków.

4.1. Gęstość objętościowa

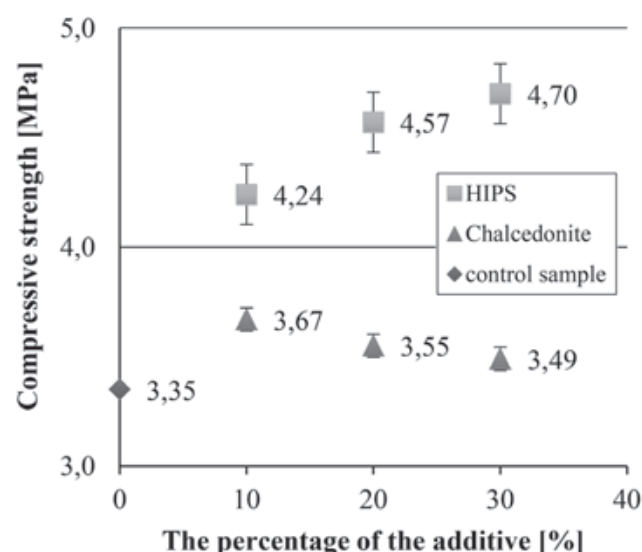
Na podstawie uzyskanych wyników (rys. 1) stwierdzono, że zarówno dodatek HIPS, jak i dodatek chalcedonitu spowodowały wzrost gęstości objętościowej badanego materiału. Stwierdzono również, że oba dodatki wpływają w podobnym stopniu na wzrost gęstości objętościowej ABK wraz ze zwiększeniem zawartości dodatków w próbkach. W stosunku do próbek kontrolnych próbki zawierające 10%, 20% i 30% dodatku HIPS osiągnęły przyrost gęstości objętościowej odpowiednio o 5%, 7% i 10%, natomiast w próbkach zawierających 10%, 20% i 30% dodatku chalcedonitu, przyrost ten wynosił odpowiednio 5%, 7% i 11%.

Fig. 1. Bulk density of the material under analysis
 Rys. 1. Gęstość objętościowa badanego materiału

4.2. Wytrzymałość na ściskanie

Na podstawie analizy wyników (rys. 2) stwierdzono, że dodatek w postaci HIPS-u powoduje wzrost wytrzymałości na ściskanie wraz ze wzrostem zawartości tego dodatku w próbkach. Natomiast dodatek w postaci chalcedonitu powoduje spadek wytrzymałości na ściskanie wraz ze wzrostem zawartości tego dodatku w próbkach. Najwyższą wytrzymałość na ściskanie osiągnęła próbka zawierająca 30% dodatku HIPS. Próbka ta osiągnęła wytrzymałość na ściskanie 4,70 MPa i jest to o 28% wyższa wytrzymałość na ściskanie niż najwyższa wytrzymałość na ściska-

10% of this additive). A comparison of specimens containing 30% addition showed that the one with HIPS had a 35% higher compressive strength than that with chalcedonite. Further, compared with the reference specimen, the strength of the one with 30% HIPS was 40% higher and of the specimens with 10% and 20% HIPS was 26% and 36% higher, respectively. The specimens with 10%, 20% and 30% chalcedonite showed a strength increase of 10%, 6% and 4%, respectively.



nie spośród próbek z dodatkiem chalcedonitu (czyli próbki zawierającej 10% tego dodatku). Natomiast porównując próbki zawierające po 30% dodatku, ta zawierająca HIPS osiągnęła o 35% wyższą wytrzymałość na ściskanie niż próbka zawierająca halcedonie. Ponadto próbka zawierająca 30% dodatku HIPS osiągnęła o 40% wyższą wytrzymałość niż próbka kontrolna, a próbki zawierające 10% i 20% HIPS-u osiągnęły odpowiednio o 26% i 36% wyższą wytrzymałość niż próbka kontrolna. Próbki zawierające halcedonie w ilości 10%, 20% i 30% osiągnęły przyrost wytrzymałości na ściskanie odpowiednio o 10%, 6% i 4% w stosunku do próbek kontrolnych.

Fig. 2. Compressive strength of the material under analysis
Rys. 2. Wytrzymałość na ściskanie badanego materiału

4.3. Water absorption

Analysis of the test results (Fig. 3) shows that both additions cause a decrease in the water absorption coefficient with increasing contents of the additives in the specimens.

4.3. Absorpcja wody

Na podstawie analizy otrzymanych wyników (rys. 3) zaobserwowano, że oba dodatki powodują spadek współczynnika absorpcji wody wraz ze wzrostem zawartości dodatków w próbkach.

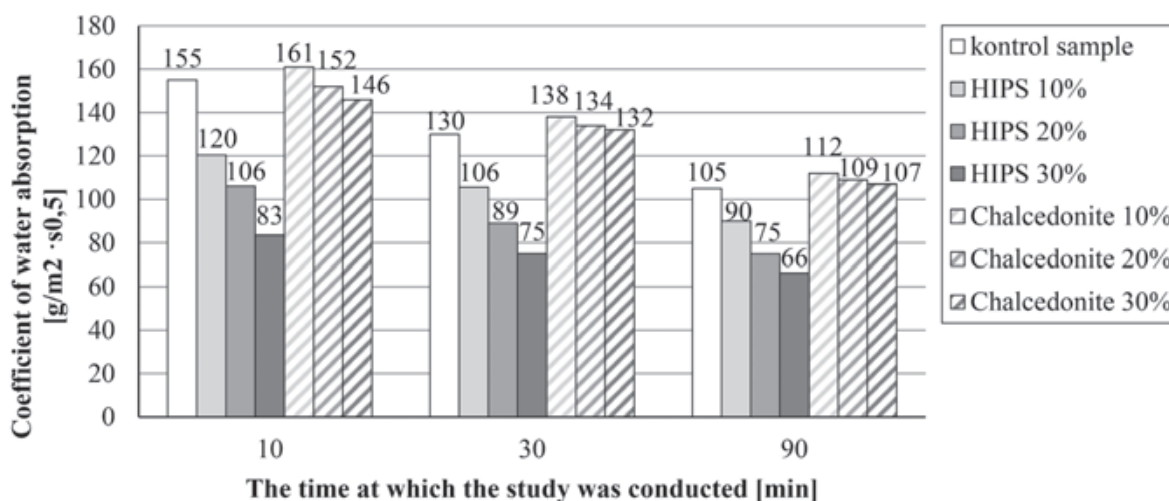


Fig. 3. Water absorption of the materials under analysis
Rys. 3. Absorpcja wody badanego materiału

A comparison of the effects of the two additives on the water absorption coefficient indicates that in all three measurements the specimens containing the HIPS additive had lower coefficients. The smallest coefficient at all times was recorded for the specimen with 30% of HIPS. After 10, 30 and 90 minutes, the coefficient of this specimen was 43%, 43% and 38% lower than the specimen containing 30% of chalcedonite (the specimen that showed the best results of all specimens containing chalcedonite additive). Further, compared with the conventional AAC specimen, the water absorption coefficient in the specimen with 30% HIPS after 10, 30 and 90 minutes was 46%, 42% and 37% lower. In the case of the specimens containing 30% chalcedonite, the decrease in the coefficient is observable only after 10 minutes and reaches 6%, whereas a 2% increase in the coefficient is observed after 30 and 90 minutes in both measurements.

4.4. Phase composition analysis

The phase composition of the modified autoclaved aerated concrete was studied through XRD.

The XRD results for both chalcedonite- and HIPS-modified autoclaved aerated concretes and for the conventional AAC showed a similar quantity of tobermorite phases. The presence of anhydrite was also observed, regardless of the additive type used or lack of it. In all three products, numerous crystalline phases of quartz were seen but calcite was found only in the HIPS-modified products and in the conventional AAC. Xonotlite was found only in the conventional AAC products. Its presence may indicate a relationship with the compressive strength, contributing to its decrease.

5. Conclusions

The tests show that the addition of the high impact polystyrene (HIPS) has a better effect on the improvement of AAC properties than the addition of chalcedonite.

The HIPS additive added at 30% increased the compressive strength by 28% compared with the specimen of the highest strength among the chalcedonite-modified specimens. The addition of HIPS lowers the water absorption coefficient more

Porównując wpływ obu dodatków na współczynnik absorpcji wody, zauważono, że niższy współczynnik we wszystkich trzech pomiarach osiągnęły próbki zawierające dodatek HIPS. Najmniejszy współczynnik absorpcji wody po każdym czasie uzyskała próbka zawierająca 30% dodatku HIPS. Próbka ta osiągnęła odpowiednio po 10, 30 i 90 minutach o 43%, 43% oraz 38% mniejszą wartość współczynnika absorpcji wody niż próbka zawierająca 30% dodatku chalcedonitu (czyli próbka, która osiągnęła najlepsze wyniki spośród próbek zawierających dodatek chalcedonitu). Ponadto próbka zawierająca 30% dodatku HIPS osiągnęła niższy współczynnik absorpcji po 10, 30 i 90 minutach o 46%, 42% oraz 37% w porównaniu z próbką tradycyjnego ABK. Natomiast porównując próbki zawierające 30% chalcedonitu z próbkami tradycyjnego ABK, spadek współczynnika absorpcji wody zauważalny jest jedynie po 10 minutach i wynosi on 6%, natomiast po 30 i 90 minutach zauważalny jest wzrost współczynnika absorpcji wody odpowiednio po 2% przy obu pomiarach.

4.4. Analiza składu fazowego

Badania składu fazowego modyfikowanego autoclawizowanego betonu komórkowego zostały wykonane przy zastosowaniu dyfraktometrii rentgenowskiej (XRD).

Wyniki badań XRD autoclawizowanego betonu komórkowego zarówno w przypadku betonów modyfikowanych chalcedonitem i HIPS-em, jak i tradycyjnego ABK wykazały zawartość faz tobermorytu. W badanych materiałach niezależnie od dodatku i jego braku zaobserwowano także występowanie anhydrytu. Ponadto we wszystkich trzech wyrobach zaobserwowano występowanie licznych faz krystalicznych, tj. kwarcu oraz kalcytu jedynie w wyrobach z dodatkiem HIPS-u oraz w tradycyjnym ABK. Jedynie w wyrobach tradycyjnych zaobserwowano znaczną zawartość xonotlitu, którego występowanie może wskazywać na zależność z wytrzymałością na ściskanie, przyczyniając się do jej obniżenia.

5. Wnioski

Na podstawie zaprezentowanych badań stwierdza się, że dodatek w postaci polistyrenu wysokoudarowego (HIPS) korzystniej wpływa na poprawę właściwości autoclawizowanego betonu komórkowego niż dodatek w postaci chalcedonitu.

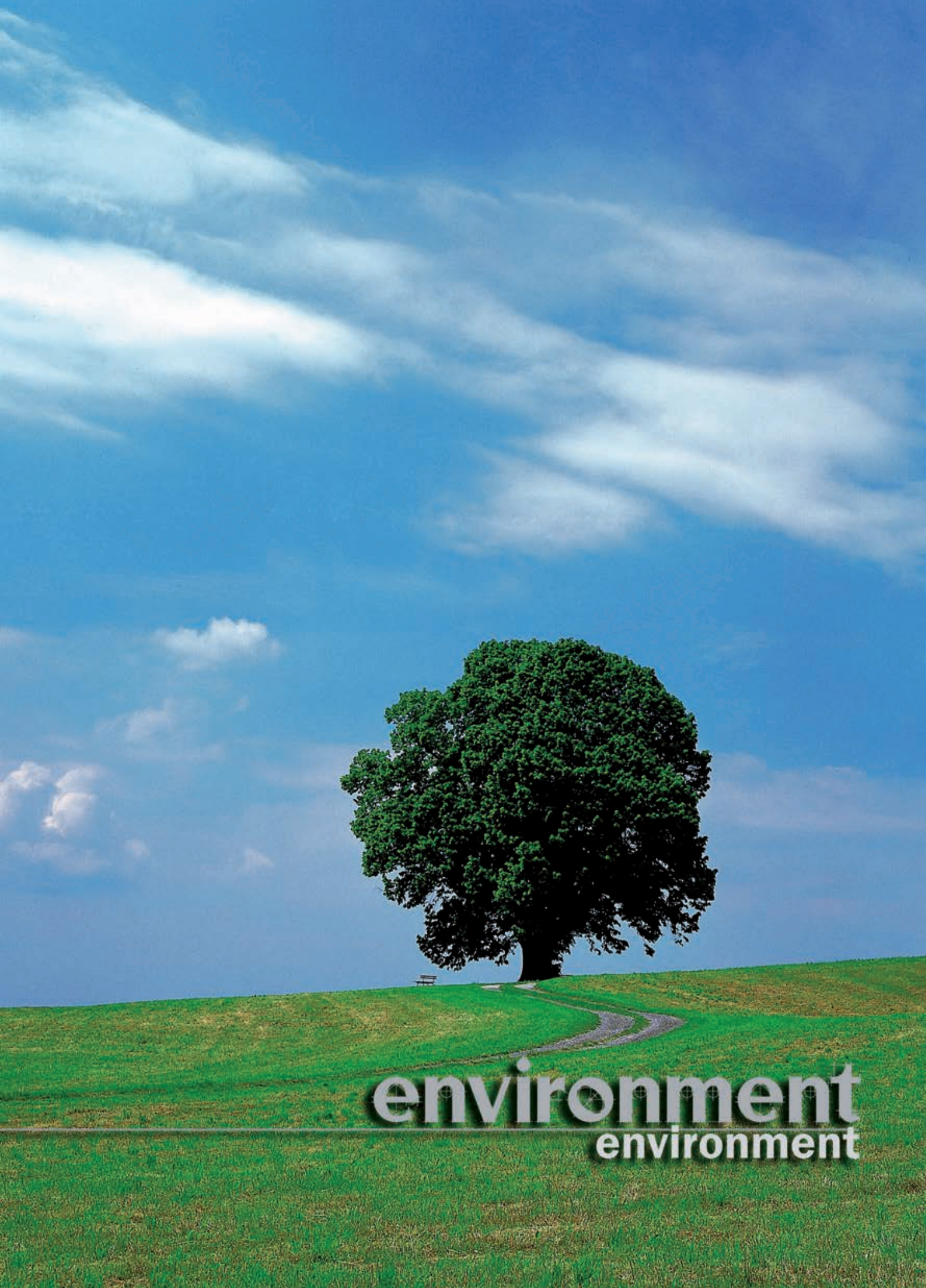
Dodatek HIPS w ilości 30% spowodował wzrost wytrzymałości na ściskanie o 28% w stosunku do próbki z najwyższą wytrzymałością zawierającą dodatek w postaci chalcedonitu. Ponadto dodatek HIPS

pronouncedly than the addition of chalcedonite. At 30% of HIPS in the modified material. In the final measurement, this additive reduced the coefficient of water absorption by 38% relative to the specimen with 30% chalcedonite.

powoduje większe obniżenie współczynnika absorpcji niż dodatek chalcedonitu. Przy ilości 30% HIPS-u w modyfikowanym materiale, w ostatnim pomiarze dodatek ten spowodował obniżenie współczynnika absorpcji wody o 38% w stosunku do próbki zawierającej 30% chalcedonitu.

References

- [1] Zapotoczna-Sytek G., Balkovic S., *Autoklawizowany beton komórkowy. Technologia, właściwości, zastosowanie*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 2013.
- [2] Czarnecki L., *Betony polimerowe*, „Cement – Wapno – Beton” 2010, 2, s. 63–85.
- [3] Dębska B., *Modyfikacja betonów i zapraw polimerowych odpadami z tworzyw sztucznych*, „Izolacje” 2009, 2, s. 56–63.
- [4] Alfarraj A., Nauman E.B., *Super HIPS: improved high impact polystyrene with two sources of rubber particles*, „Polymer” 2004, 45, pp. 8435–8442.
- [5] Vilaplana F., Ribes-Greus A., Karlsson S., *Chromatographic pattern in recycled high-impact polystyrene (HIPS) – Occurrence of low molecular weight compounds during the life cycle*, „Polymer Degradation and Stability” 2010, 95, pp. 172–186.
- [6] Dachowski R., Kapała S., *Modyfikacja autoklawizowanego betonu komórkowego polistyrenem wysokoudarowym*, „Materiały Budowlane” 2016, 6, s. 69–70.
- [7] Kapała S., Dachowski R., *The Influence of the Chalcedony on the Properties of Autoclaved Aerated Concrete*, „Procedia Engineering” 2016, 7, pp. 699–703.
- [8] Szaj P., *Wpływ wybranych dodatków mineralnych na właściwości reologiczne zaczynów cementowych*, Prace Naukowe Instytutu Górnictwa Politechniki Wrocławskiej, 134, s. 285–294.
- [9] Pytel Z., Kudowski W., Małolepszy J., Kocjan J., *Masa na wyroby wapienno-piaskowe o podwyższonej wytrzymałości*, opis patentowy, numer zgłoszenia: 372230.
- [10] Michel M.M., *Charakterystyka chalcedonitu ze złoża Teofilów pod kątem możliwości wykorzystania w technologii uzdatniania wody i oczyszczania ścieków*, „Gospodarka Surowcami Mineralnymi” 2011, 27, 1, s. 49–67.
- [11] Tchórzewska D., Pabis J., Kosk I., Nieć M., *Nowe zastosowania chalcedonitu jako sorbentu w procesie oczyszczania wód*, „Przegląd Geologiczny” 2001, 49/4, s. 303–306.
- [12] PN-EN 771-4:2012 Wymagania dotyczące elementów murowych – Część 4: Elementy murowe.
- [13] PN-EN 772-1:2011 Metody badań elementów murowych – Część 1: Określenie wytrzymałości na ściskanie.
- [14] PN-EN 772-11:2011 Metody badań elementów murowych – Część 11: Określenie absorpcji wody elementów murowych z betonu kruszywowego, kamienia sztucznego i kamienia naturalnego spowodowanej podciąganiem kapilarnym oraz początkowej absorpcji wody elementów murowych ceramicznych.
- [15] PN-EN 772-13:2001 Metody badań elementów murowych – Część 13: Określenie gęstości netto i gęstości brutto elementów murowych w stanie suchym.



environment
environment

MAŁGORZATA WIDŁAK¹
RENATA STOIŃSKA²
MAGDALENA DAŃCZUK³
AGATA WIDŁAK⁴

Kielce University of Technology

¹e-mail: mwidlak@tu.kielce.pl

²e-mail: r.szustak@poczta.onet.pl

³e-mail: magdar@tu.kielce.pl

⁴e-mail: widlak.agata@gmail.com

HEAVY METALS (Pb, Cu) IN SOIL FROM URBANIZED AREA AT THE COMMUNICATION ROUTE – Part 1

METALE CIĘŻKIE (Pb, Cu) W GLEBIE Z OBSZARU ZURBANIZOWANEGO PRZY TRAKCIE KOMUNIKACYJNYM – część I

Abstract

The paper presents the results of studying the content of heavy metals (lead and copper) in the urbanized land located on the campus of the Kielce University of Technology. The aim of the study was to determine the concentration of total forms of lead and copper and to examine how the vegetation can reduce their concentration in the soil. Based on the studies conducted, it was found that the contamination of the investigated land with selected metals is low. The highest contamination was caused by lead in areas with the increased car traffic, exceeding the limit of 12%, the copper content was 55% of the limit concentration. Laboratory studies have shown that planting plants with phytoremediation capacity around the tested area has a significant effect on the reduction of heavy metals in the soil.

Keywords: heavy metals, urban soils, toxic effects, phytoremediation

Streszczenie

W pracy przedstawiono wyniki badań zawartości metali ciężkich (ołowiu i miedzi) w gruntach zurbanizowanych położonych na terenie kampusu Politechniki Świętokrzyskiej. Celem pracy było określenie stężenia form całkowitych ołowiu i miedzi oraz zbadanie, jak roślinność może ograniczyć ich stężenie w glebie. Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdzono, że zanieczyszczenie badanych gruntów zurbanizowanych wybranymi metalami jest niewielkie. Najwyższe zanieczyszczenie spowodowane było ołowiem w miejscach o wzmożonym ruch samochodowym, przekraczające o 12% stężenie graniczne, zawartość miedzi stanowiła 55% stężenia granicznego. Badania laboratoryjne wykazały, że nasadzenie roślin o zdolnościach fitoremediacyjnych, otaczających badany teren, wywiera znaczący wpływ na obniżenie zawartości metali ciężkich w glebie.

Słowa kluczowe: metale ciężkie, gleby obszarów zurbanizowanych, toksyczne oddziaływanie, fitoremediacja

1. Introduction

One of the most serious threats to the modern world and thus to human health is environmental pollution with heavy metals, especially in highly urbanized areas [1]. The transport infrastructure, consisting of roads, fuel stations, car parks, is increasing in size and contributes to the degradation of soil, water and air. Soil contamination on high traffic roads is caused

1. Wprowadzenie

Jednym z najpoważniejszych zagrożeń współczesnego świata, a tym samym i zdrowia ludzi jest zanieczyszczenie środowiska metalami ciężkimi, szczególnie w obszarach silnie zurbanizowanych [1]. Infrastruktura komunikacyjna, na którą składają się drogi, stacje paliw, parkingi samochodowe, zajmuje coraz większe obszary i przyczynia się do degrada-

by incomplete combustion compounds, organic and mineral compounds in fuels and greases, heavy metals in fuel additives, lubricants and oils. The risk is the salt used to eliminate icing and dust from materials consumed during vehicle use. The content of metals in the soil is related to the traffic intensity, form and development of the area, climatic conditions. The spread of heavy metals in the natural environment is driven by different mechanisms: transport, wind, natural waters and precipitation. Atmospheric pollutants of anthropogenic origin mix with air and in a compact urban building settings are leading to high concentrations of heavy metals in the air due to lack of free movement. Particular attention should be paid to the area of traffic pollution up to about 150 m on both sides of the road [2].

Adsorption and buffering properties of soils favour the accumulation of heavy metals. Soil contamination is characterized by toxicologically delayed environmental impacts. The occurring heavy metal contaminations do not degrade, but they change their forms of occurrence due to the physical and chemical-biological processes taking place in the soil. Forms of metals occurring in soils are mainly influenced by: pH, content of organic matter, sorption capacity, granulometric composition and humidity [1]. The characteristic property of heavy metals is their toxicity. They do not participate in life processes, but have a very high accumulation coefficient in the body, are easily absorbed from the air, from the digestive system and damage the DNA structure, causing mutagenic and carcinogenic effects in the body [3]. Promising possibilities of removing metals from the soil are offered by the application of plants in remediation processes. Fitoremediation involves different techniques of reclamation and leads to removal of soil contaminants (phytoextrusion) or immobilisation (phytostabilization) which allows to reduce the mobility of heavy metals [4].

The problem of pollution of urbanized land constitutes a large number of studies in recent years, in the majority their main aim is monitoring.

cji gleby, wody i powietrza. Zanieczyszczenie gleb przy trasach komunikacyjnych o dużym natężeniu ruchu wywołane jest przez związki powstające przy niepełnym spalaniu, związki organiczne i mineralne występujące w paliwach i smarach, metale ciężkie wchodzące w skład dodatków do paliw, smarów i olejów. Zagrożenie stanowi sól stosowana do likwidacji oblodzenia dróg oraz pyły pochodzące z materiałów zużywających się w czasie eksploatacji pojazdów. Zawartość metali w glebie związana jest z natężeniem ruchu, ukształtowaniem i zagospodarowaniem terenu, warunkami klimatycznymi. Rozprzestrzenianie się metali ciężkich w środowisku naturalnym zachodzi na drodze działania różnych mechanizmów: transportu, wiatru, wód naturalnych i opadów atmosferycznych. Emitowane do atmosfery zanieczyszczenia pochodzenia antropogenicznego mieszają się z powietrzem i w zwartej miejskiej zabudowie urbanistycznej prowadzą do wysokich stężeń metali ciężkich w powietrzu, z powodu braku swobodnego przemieszczania. Szczególną uwagę należy zwrócić na strefę oddziaływania zanieczyszczeń komunikacyjnych do ok. 150 m po obydwu stronach jezdni [2].

Adsorpcyjne i buforujące właściwości gleb sprzyjają kumulacji metali ciężkich. Skażenie gleby charakteryzuje się toksykologicznymi opóźnionymi oddziaływaniami środowiskowymi. Występujące zanieczyszczenia metalami ciężkimi, nie ulegają degradacji, ale zmieniają formy występowania na skutek zachodzących w glebie procesów fizyczno-chemiczno-biologicznych. Na formy występowania metali w glebach mają wpływ głównie: odczyn, zawartość materii organicznej, pojemność sorpcyjna, skład granulometryczny oraz wilgotność [1]. Charakterystyczną właściwością metali ciężkich jest ich toksyczność. Nie biorą one udziału w procesach życiowych, ale mają bardzo wysoki współczynnik akumulacji w organizmie, łatwo absorbują się z powietrza, z przewodu pokarmowego, uszkadzają strukturę DNA, w organizmie powodują efekt mutageny i kancerogeny [3]. Obiecujące możliwości usuwania metali z gleby daje zastosowanie roślin w procesach remediacji. Fitoremediacja obejmuje różne techniki rekultywacji i prowadzi do usuwania zanieczyszczeń z gleby (fitoekstrakcja) lub unieruchamiania (fitostabilizacja), co pozwala na zmniejszenie mobilności metali ciężkich [4]. Problem zanieczyszczenia gruntów zurbanizowanych stanowi w ostatnich latach przedmiot licznych badań, mających w większości charakter monitoringowy.

2. Object and methods

The study covered a 1500 meter section: Warszawska Street, Tysiąclecia Państwa Polskiego Avenue and Solidarnosc Avenue in Kielce. The tested facility, campus of the Kielce University of Technology, was chosen due to the time spent in this area by student youth and walkers from the neighborhoods. Seven sampling points were designated for the study: 3 – at Warszawska St., 2 – at Tysiąclecia P.P. Avenue and 2 – at Solidarnosc Avenue (Fig. 1). Warszawska Street is dominated by grasses and small bushes at points 2 and 3, and a small flower garden run by residents of the neighboring settlement – point 1. Points 4–7 is a grassy area with few trees, where car parks for employees and students are located, as well as hiking and walking routes.

2. Obiekt i metody

Badaniami objęto ogólnie 1500-metrowy odcinek: ulicę Warszawską, aleję Tysiąclecia Państwa Polskiego i aleję Solidarności w Kielcach. Obiekt badań, kampus Politechniki Świętokrzyskiej, wybrano ze względu na czas przebywania na tym terenie młodzieży studenckiej i spacerowiczów z okolicznych osiedli. Do badań wyznaczono 7 punktów pobierania prób: 3 – przy ul. Warszawskiej, 2 – przy al. Tysiąclecia P.P. i 2 – przy al. Solidarności (rys. 1). Przy ul. Warszawskiej dominują zbiorowiska traw i niewysokich krzewów w punktach 2 i 3 oraz niewielki ogródek kwiatowy prowadzony przez mieszkańców sąsiadującego osiedla – punkt 1. Punkty 4–7 to teren trawiasty z nielicznymi drzewami, gdzie zlokalizowane są parkingi samochodowe dla pracowników i studentów oraz trakty piesze i spacerowe.

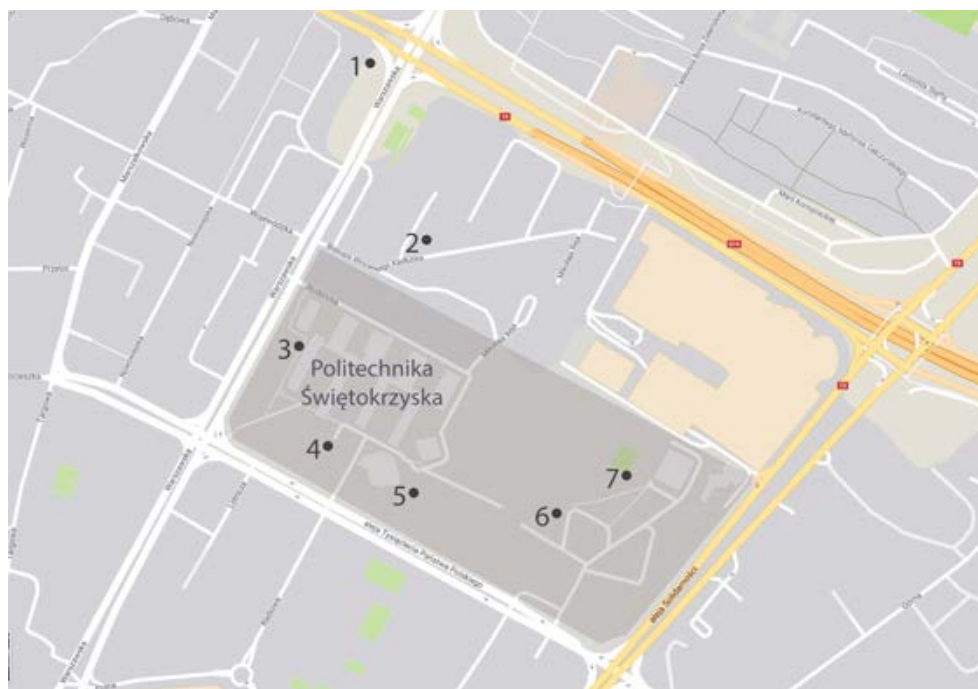


Fig. 1. Kielce University of Technology on the Kielce map [5]

Rys. 1. Politechnika Świętokrzyska na mapie Kielc [5]

The samples were taken three times from each point between October and December 2016. The analyzed samples were mixed, air-dried from depths of 30 cm.

In the sampled material the following have been determined:

- granulometric composition – laser diffraction method using the Mastersizer 3000, dry by using AeroS dispersing tool,
- soil pH – potentiometric method in 1 mol/dm³ KCl solution, PN-83C-97555.04,
- organic carbon – Tiurina method,

Z każdego punktu pobrano próby trzykrotnie w okresie październik–grudzień 2016. Analizie poddano próby mieszane, powietrznie suche z głębokości 30 cm.

W pobranym materiale oznaczono:

- skład granulometryczny – metoda dyfrakcji laserowej za pomocą urządzenia Mastersizer 3000, na sucho z zastosowaniem przystawki dyspergującej AeroS,
- odczyn gleb – metoda potencjometryczna w roztworze KCl o stężeniu 1 mol/dm³, PN-83C-97555.04,
- węgiel organiczny – metoda Tiurina,

- content of selected heavy metals (Pb, Cu) in soil and oats – method, after mineralization by Nova spectrophotometer and using Merck tests in accordance with EN-13346:2000.

2.1. Laboratory experiment

In the laboratory experiment, the soil from the area around the campus of the Kielce University of Technology was used. Two series of tests were carried out over a period of 4 weeks, the first control series was soil with oats seeded, second series was soil with Cu and Pb salts, also with oats seeded. Control was made of dry air samples from 7 studied areas, for each 250 g of soil with 15 oat grains seeded and 7 samples each 250 g of 1 cm³ CuCl₂ and 1 cm³ of Pb(NO₃)₂ with 15 oat grains seeded. Ground parts of oats were harvested after 4 weeks, dried at 70°C to determine the concentration of heavy metals in the soil.

3. Results and discussion

3.1. Granulometric composition

Based on the results of the granulometric analysis of the tested soils, the percentage of particles was determined in the clay fraction with particles smaller than 2 µm, in dust fraction 2–50 µm and sand fraction where in case of very coarse sand 1000–2000 µm, coarse sand 500–1000 µm, medium sand 250–500 µm, fine sand 100–250 µm and very fine sand 50–100 µm (Table 1, Fig. 2).

Table 1. The subfraction percentage of coarse, medium and fine sand in relation to the whole sand fraction for the analyzed soils

Tabela 1. Udział podfrakcji piasku grubego, średniego i drobnego w stosunku do całej frakcji piaskowej dla analizowanych utworów glebowych

Subfraction	The subfraction percentage in the whole sand fraction [%] for the studied soils: 1-7						
	1	2	3	4	5	6	7
The very coarse and coarse sand [2.0-0.5 mm]	42	34	25	35	29	37	55
Medium sand [0.5-0.25 mm]	34	37	36	38	39	38	29
Fine and very fine sand [0.25-0.05 mm]	24	29	38	27	32	26	16

In the soils tested the percentage of the smallest particles below 2 µm was 0. The highest percentage was recorded for particles with a diameter of 250–500 µm. They ranged from 27% to 36%. Only one sample No. 7 was characterized by a percentage of grains below 30%. For this sample, however, the highest content of particle size of 500 µm to 1000 µm was noticed and was of 36%. For other samples this percentage was between 22% and 28%.

- zawartość wybranych metali ciężkich (Pb, Cu) w gruncie i owsie – metoda po mineralizacji na spektrofotometrze Nova przy użyciu testów Merck zgodnie z normą EN-13346:2000.

2.1. Eksperyment laboratoryjny

W doświadczeniu laboratoryjnym wykorzystano glebę pochodzącą z terenu wokół kampusu Politechniki Świętokrzyskiej. Przeprowadzono dwie serie badań w okresie 4 tygodni, pierwsza seria kontrolna to gleba z posianym owsem, druga seria to gleba zadana solami Cu i Pb, również z posianym owsem. Kontrolę stanowiły próby powietrzno-suche z 7 obszarów badawczych, z każdego po 250 g gleby z posianymi 15 ziarnami owsa i 7 prób, po 250 g gleby zadanej 1 cm³ CuCl₂ i 1 cm³ Pb(NO₃)₂ z posianymi 15 ziarnami owsa. Części naziemne owsa zebrano po 4 tygodniach, wysuszono w temperaturze 70°C w celu określenia stężenia metali ciężkich w glebie.

3. Wyniki i dyskusja

3.1. Skład granulometryczny

Na podstawie uzyskanych wyników analizy granulometrycznej badanych gleb określono procentowy udział cząstek w zakresie frakcji ilowej, cząstki mniejsze od 2 µm, pyłowej 2–50 µm i piaskowej dla piasku bardzo grubego 1000–2000 µm, grubego 500–1000 µm oraz piasku średniego 250–500 µm, drobnego 100–250 µm i bardzo drobnego 50–100 µm (tabela 1, rys. 2).

W badanych próbach gleby udział procentowy najmniejszych cząstek poniżej 2 µm wyniósł 0. Największy udział procentowy odnotowano dla cząstek o średnicy z przedziału 250–500 µm. Stanowiły one od 27% do 36%. Tylko jedna próba nr 7 charakteryzowała się udziałem procentowym ziaren poniżej 30%. Dla próby tej odnotowano natomiast najwyższą zawartość cząstek o średnicy od 500 µm do 1000 µm wynoszącą 36%. Dla pozostałych prób udział ten

A slightly lower particle content was noted for fine sand fractions ranging from 11.5% to 25%. The smallest amount of grains from 100 μm to 250 μm was observed in sample No. 7.

Taking into account the grouping of mineral forms into granulometric groups and subgroups according to the Polish Soil Association (PTG) 2008, the soils tested are loose sands (Table 1, Fig. 2).

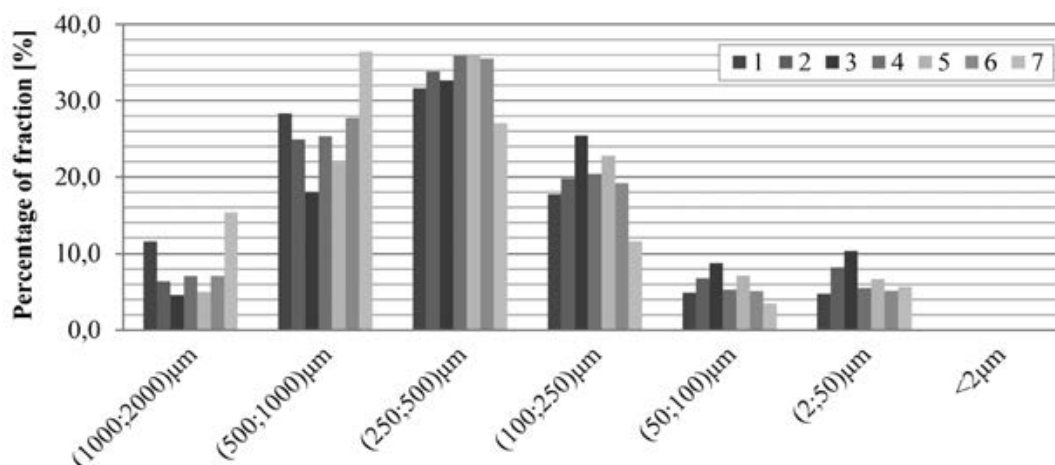


Fig. 2. Percentage of analyzed soil fractions

Rys. 2. Udział procentowy analizowanych frakcji gleb

3.2. The pH of studied soils

Soils from the studied sites showed a pH in range of 7.06–8.16; which indicates neutral and slightly alkaline pH. Soils slightly alkaline (8.02–8.16) occur in places of increased car traffic and diverse usage. In the above locations are located flowerbeds, ventilation air launcher from Energis building of Kielce University of Technology and a garbage pavilion in the neighborhood of the academic houses – sample 1, 2, 3, 6 (Table 2).

kształtował się na poziomie od 22% do 28%. Nieco niższą zawartość ziaren odnotowano w przypadku frakcji dla piasku drobnego, stanowiła ona od 11,5% do 25%. Najmniejszą ilością ziaren o średnicy od 100 μm do 250 μm charakteryzowała się próba nr 7.

Uwzględniając podział utworów mineralnych na grupy i podgrupy granulometryczne według Polskiego Towarzystwa Gleboznawczego (PTG) 2008, badane gleby to piaski luźne (tabela 1, rys. 2).

3.2. Odczyn badanych gruntów

Gleby pochodzące z badanych terenów wykazywały odczyn w zakresie 7,06–8,16, co wskazuje na odczyn obojętny i lekko zasadowy. Gleby lekko zasadowe (8,02–8,16) występują w miejscach wzmożonego ruchu samochodowego i zróżnicowanego sposobu użytkowania. W powyższych lokalizacjach znajdują się rabaty kwiatowe, wyrzutnia powietrza wentylacyjnego z budynku Energis Politechniki Świętokrzyskiej oraz altanka śmietnikowa w sąsiedztwie domów akademickich – próba 1, 2, 3, 6 (tabela 2).

Table 2. Location of sampling and mean values for each point: pH and organic carbon in the soil samples tested in October–December 2016

Tabela 2. Lokalizacja pobieranych prób i średnie wartości dla każdego punktu: pH i węgla organicznego w badanych próbkach gleby październik–grudzień 2016

Sampling place	Sample no	pH	Corg [%]
Warszawska St., multi-family building	1	8.10	2.54
Warszawska St., Lukol fuel station	2	8.16	3.22
Warszawska St., ventilation air launcher	3	8.06	1.99
Tysiąclecia P.P. Ave., car park	4	7.18	1.48
Tysiąclecia P.P. Ave., volleyball field	5	7.23	1.03
Solidarnosci Ave., garbage pavilion	6	8.02	1.98
Solidarnosci Ave., tennis courts	7	7.06	1.23

Table 3. Statistical parameters for pH, [%] Corg content, [%] content of fine and very fine sand fraction, total content of selected metals in studied soils October–December 2016

Tabela 3. Parametry statystyczne dla pH, zawartości [%] Corg, zawartości [%] frakcji piasku drobnego i bardzo drobnego, ogólnej zawartości wybranych metali w badanych glebach październik–grudzień 2016

Parameters	pH	Corg	Sand fraction [0.25–0.05 mm]	Pb	Cu
		[%]		[mg/kg s.m.]	
Maximum	8.16	3.22	38	251	113
Minimum	7.06	1.03	16	120	58
Average	7.68	1.92	27	169	85
Median	8.04	1.98	27	140	87
Standard deviation	0.5	0.8	6.8	54.2	10.1
Journal of Law of 2016, no 0, item 1395, limit values	-	-	-	200	200

3.3. Organic carbon

The organic carbon content of the examined soils ranges from 1.03% to 3.22%. The lowest content (1.03%, 1.23%, 1.48%) of organic matter occurs at the location of the car park, sports field and tennis courts with parking (4, 5, 7). More affluent in organic matter are soils with slightly alkaline pH and of other uses (e.g. flower gardening) – trial 1, 2, 3, 6 (Table 2).

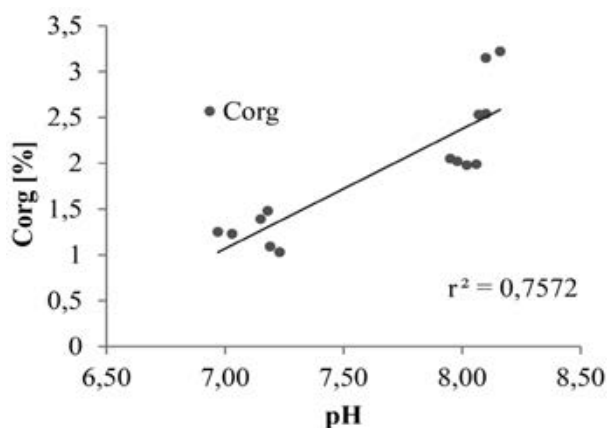


Fig. 3. The correlation of pH and Corg [%] in studied soils, October–December 2016

Rys. 3. Korelacja pH i Corg [%] w badanych glebach, październik–grudzień 2016

3.4. Heavy metals

The heavy metals influence to humans and animals occurs in a very wide range and with varying carcinogenic forces. Metals accumulate in the body and their negative effect occurs when

3.3. Węgiel organiczny

Zawartość węgla organicznego w badanych glebach mieści się w przedziale 1,03–3,22%. Najniższa zawartość (1,03%, 1,23%, 1,48%) materii organicznej występuje w miejscu lokalizacji parkingu samochodowego, boiska sportowego i kortów tenisowych z parkingiem (4, 5, 7). Zasobniejsze w materię organiczną są gleby o odczynie lekko zasadowym i innym sposobie użytkowania (np. uprawa ogródków kwiatowych) – próby 1, 2, 3, 6 (tabela 2).

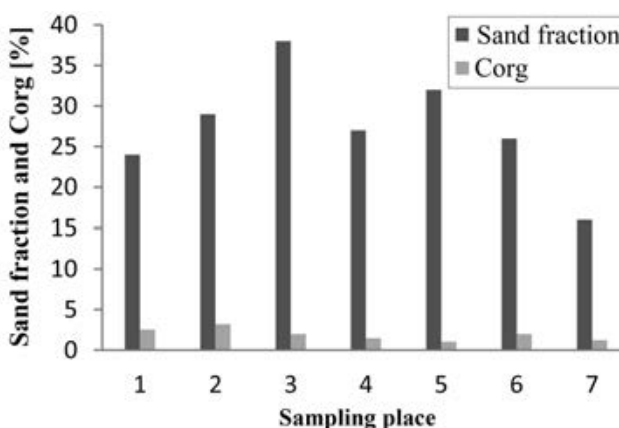


Fig. 4. Dependency of Corg [%] and sand fraction 0.25–0.5 mm of location in studied soils, October–December 2016

Rys. 4. Zależność Corg [%] i frakcji piasku 0,25–0,5 mm od lokalizacji w badanych glebach, październik–grudzień 2016

3.4. Metale ciężkie

Oddziaływanie metali ciężkich na ludzi i zwierzęta występuje w bardzo szerokim zakresie i ze zróżnicowaną siłą kancerogenną. Metale ulegają kumulacji w organizmie, a negatywne ich oddziaływanie wy-

the level reaches or exceeds the threshold [6]. Lead (Pb) and copper (Cu) belong to a group of very high risk to human health. Low mobile lead under soil conditions, at $\text{pH} > 6.5$, precipitates in the form of carbonates and phosphates, its natural content in soils of neutral pH is up to 70 mg/kg. Copper content in soils of neutral pH is in level up to 40 mg/kg [7]. In the studied soils the lead and copper content was determined by determining the total concentration on the MERC spectrophotometer, after mineralization with the aqua regia.

In points 1, 2, 3 where the organic carbon content is in the range of 1.99–2.54%; and the pH of the soil is slightly alkaline, the increased concentrations of lead, exceeding 200 mg/kg of the norm have been observed (Fig. 5). Locations of these samples are subjected to high car traffic (Fig. 1). At points 3, 4, 5, 6 the lead concentration is at an even level not exceeding the norm [8]. Copper concentration throughout the test area is at comparable level 25% of the norm. The increased content has been noted in point 3 (Fig. 4), which may be due to bringing soil from the outside and its treatment with fungicide and herbicide during construction investments.

stępuje, gdy poziom osiągnie lub przekroczy dawkę progową [6]. Ołów (Pb) i miedź (Cu) należą do grupy bardzo wysokiego stopnia zagrożenia zdrowia ludzi. Mało ruchliwy ołów w warunkach glebowych, przy $\text{pH} > 6,5$ wytrąca się w postaci węglanów i fosforanów, jego naturalna zawartość w glebach o odczynie obojętnym wynosi do 70 mg/kg. Zawartość miedzi w glebach o odczynie obojętnym kształtuje się na poziomie do 40 mg/kg [7]. W badanych glebach zawartość ołowiu i miedzi została określona przez oznaczenie całkowitego stężenia na spektrofotometrze MERC, po mineralizacji wodą królewską.

W punktach 1, 2, 3, gdzie zawartość węgla organicznego mieści się w zakresie 1,99–2,54%, a odczyn gleby jest lekko zasadowy, odnotowano podwyższone stężenie ołowiu przekraczające 200 mg/kg normy (rys. 5). Miejsca lokalizacji tych prób poddane są dużemu oddziaływaniu ruchu samochodowego (rys. 1). W punktach 3, 4, 5, 6 stężenie ołowiu kształtuje się na wyrównanym poziomie, nieprzekraczającym normy [8]. Stężenie miedzi, w całym obszarze badanym, występuje w zakresie porównywalnym na poziomie 25% normy. Podwyższona zawartość została odnotowana w punkcie 3 (rys. 4), może to być spowodowane nawiezieniem gleby z zewnątrz i zabezpieczeniem jej środkami grzybobójczymi i chwastobójczymi w czasie inwestycji budowlanych.

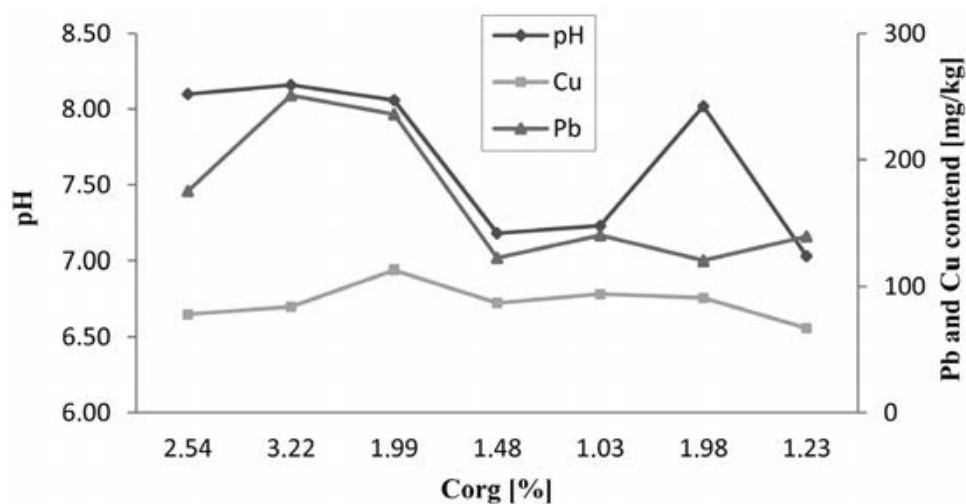


Fig. 5. Dependence of total content of lead (Pb), copper (Cu) and pH of organic carbon content in soil samples tested, October–December 2016

Rys. 5. Zależność całkowitej zawartości ołowiu (Pb), miedzi (Cu) i pH od zawartości węgla organicznego w badanych próbkach gleby, październik–grudzień 2016

Assessing the content of metals in the studied soils, based on the limit values for Group I lands, given in the Regulation of the Minister of the Environment on the method of conducting land surface pollution assessment of 5 September 2016 (Journal of Law of 2016, No. 0, item 1395), it is concluded that the standards have not been met for the two locations in points 2 and 3 (Fig. 1). These places are actively attended by residents of located near the housing estate and students residing the campus of the Kielce University of Technology. The rest of the studied soil (campus area with dormitories, recreation and sports facilities) meet the standards for Group B soils in the quoted regulation (Tables 2 and 3, Fig. 4).

3.5. Phytoremediation capabilities of oat (laboratory experiment)

The soil pH and the content of organic carbon with assimilated by oat lead and copper do not show a close correlation determined by the factor r^2 . The highest r^2 value shows the correlation between organic carbon and copper $r^2 = 0.6596$, and organic carbon and lead lower by about 60%, $r^2 = 0.3921$ (Fig. 7). In the case of correlation of copper and lead with soil, the coefficients are assigned to “high correlation according to J. Guilford classification” (Fig. 6).

Oceniając zawartość metali w badanych glebach, w oparciu o wartości graniczne dla gruntów grupy I, podane w *Rozporządzeniu Ministra Środowiska w sprawie sposobu prowadzenia oceny zanieczyszczenia powierzchni ziemi z 5 września 2016 r.* (Dz.U. 2016 nr 0, poz. 1395), stwierdza się, że nie zostały spełnione standardy dla dwóch miejsc zlokalizowanych w punktach 2 i 3 (rys. 1). Miejsca te są czynnie uczęszczane przez mieszkańców zlokalizowanego nieopodal osiedla mieszkaniowego i studentów zamieszkujących kampus Politechniki Świętokrzyskiej. Pozostała badana gleba (tereny kampusu z lokalizacją akademików, rekreacyjno-wypoczynkowe, sportowe) spełnia standardy dla gleb grupy B cytowanego rozporządzenia (tabele 2 i 3, rys. 4).

3.5. Zdolności fitoremediacyjne owsa (eksperyment laboratoryjny)

Odczyn gleby i zawartość % węgla organicznego z zasymilowanym przez owies ołowiem i miedzią nie wykazuje ścisłej zależności wyznaczonej współczynnikiem r^2 . Najwyższą wartość r^2 wykazuje korelacja węgla organicznego i miedzi $r^2 = 0,6596$, zaś węgla organicznego i ołowiu o ok. 60% mniejszy, $r^2 = 0,3921$ (rys. 7). W przypadku korelacji miedzi i ołowiu z odczynem gleby współczynniki zaliczane są do „wysokiej korelacji wg klasyfikacji J. Guilforda” (rys. 6).

Table 4. Comparison of mean values of parameters: pH, organic carbon, assimilated lead (Pb) and copper (Cu) by oats in studied soils, October–December 2016

Tabela 4. Zestawienie średnich wartości parametrów: pH, węgla organicznego, zasymilowanego przez owies ołowiu (Pb) i miedzi (Cu) w badanych glebach, październik–grudzień 2016

Sample No. (location of the place)	1	2	3	4	5	6	7
pH of the soil	8.10	8.16	8.06	7.18	7.23	8.02	7.03
Organic carbon [%]	2.54	3.22	1.99	1.48	1.03	1.88	1.23
Assimilated Pb by oat [mg/g d.m.]	0.36	0.75	0.43	0.54	0.34	0.68	0.30
Assimilated Cu by oat [mg/g d.m.]	0.48	0.52	0.48	0.48	0.29	0.46	0.36
% of assimilated metal in relations to the original sample							
[Pb] 48%	[Cu] 40%						

In laboratory studies conducted over a period of 4 weeks (from oat grains sowing to germinating, growing and harvesting) the assimilated by oat lead was about 48%, and copper in about 40% (Table 4).

W badaniach laboratoryjnych prowadzonych w okresie 4 tygodni (od posiania ziaren owsa do wykiełkowania, wyrośnięcia i zebrania) ołów został zasymilowany przez owies w około 48%, zaś miedź w około 40% (tabela 4).

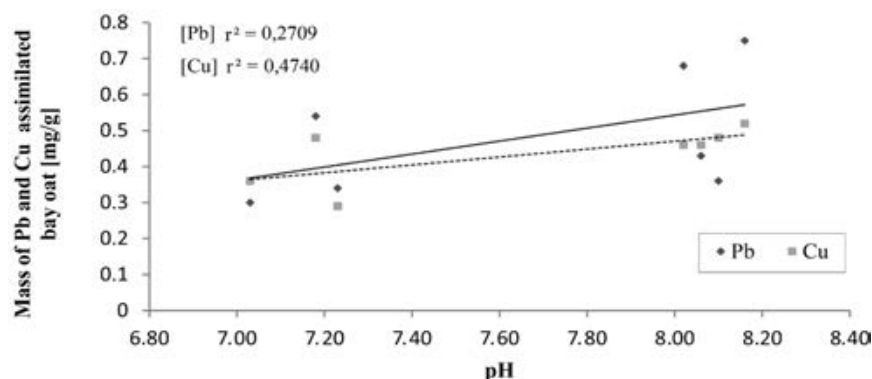


Fig. 6. Dependence of assimilated lead (Pb) and copper (Cu) content of pH in soil samples tested, October–December 2016
Rys. 6. Zależność zasymilowanej zawartości ołowiu (Pb) i miedzi (Cu) od pH w badanych próbkach gleby, październik–grudzień 2016

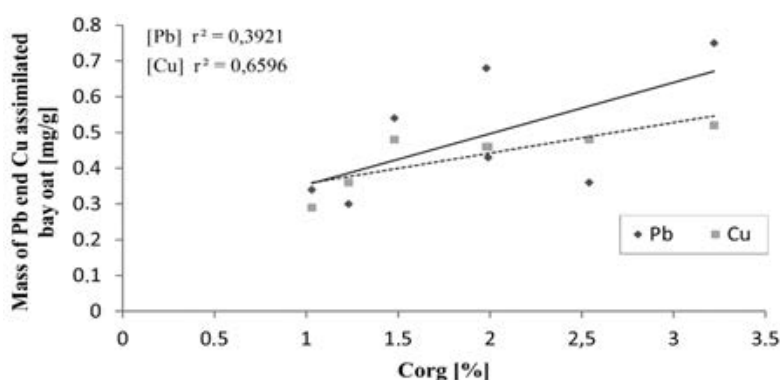


Fig. 7. Dependence of assimilated lead (Pb) and copper (Cu) content of organic carbon content in studied soil samples, October–December 2016

Rys. 7. Zależność zasymilowanej zawartości ołowiu (Pb), miedzi (Cu) od zawartości węgla organicznego w badanych próbkach gleby, październik–grudzień 2016

4. Summary

The conducted studies of urban land located on the campus of the Kielce University of Technology allow to formulate the following generalizations. The soil fractions, which are directly responsible for the assimilation of metals, are not present in the test samples ($<2\ \mu\text{m}$), or in very small percentages for the $2\text{--}50\ \mu\text{m}$ fraction (4–10%). The soil pH is at a neutral and weakly alkaline level, which is not conducive to increase the concentration of heavy metal forms in the soil solution and thus available to plants. The organic matter content is at an average level of 1.92% (Table 3), which exceeds twice the average content in the soils of the province Świętokrzyskie [9] and is caused by intensive fertilization of urbanized land with the garden land by individual inhabitants. The concentration of copper in the examined soils lies within the standards specified in Journal of Law of 2016, No. 0, item 1395, while the lead concentration exceeds them by about 12% in places with increased car traffic. Laboratory studies of phytoremediation

4. Podsumowanie

Przeprowadzona ocena gruntów zurbanizowanych zlokalizowanych na terenie kampusu Politechniki Świętokrzyskiej pozwala sformułować następujące uogólnienia. Frakcje gleby, które bezpośrednio odpowiadają za przyswajalność metali, nie występują w badanych próbkach ($<2\ \mu\text{m}$) lub w bardzo niewielkim procencie dla frakcji $2\text{--}50\ \mu\text{m}$ (4–10%). Odczyn gleby utrzymuje się na poziomie obojętnym i słabo zasadowym, co nie sprzyja zwiększeniu stężenia w roztworze glebowym form metali ciężkich rozpuszczalnych, a tym samym dostępnych dla roślin. Zawartość substancji organicznej kształtuje się na średnim poziomie 1,92% (tabela 3), co dwukrotnie przekracza średnią zawartość w glebach województwa świętokrzyskiego [9] i jest spowodowane intensywnym nawożeniem ziemią ogrodową zurbanizowanych gruntów przez indywidualnych mieszkańców. Stężenie miedzi w badanych glebach mieści się w standardach określonych w Dz.U. 2016 nr 0, poz. 1395, natomiast stężenie ołowiu przekracza je ok. 12% w miejscach o wzmożonym ruchu samochodowym.

capacity, relative to lead and copper, have shown high accumulation of these metals by oats. The concentration of lead in the tested soil has been reduced by about 48% and falls within the scope of the standards for urban areas with limit values for Group I lands.

5. Conclusions

Due to the way the lands under study are used, the monitoring of heavy metal concentrations is advised. The small but prolonged influence of the contaminated area poses a risk to the health of the residents of the campus and neighboring housing estate. An effective tool to remove contamination would be biological techniques, which are characterized by small capital expenditures, with simultaneous efficiency and non-invasiveness against the environment. Plants such as *Lupinus albus* are very effective, because of their ability to efficiently absorb and degrade harmful Pb and Cu compounds. Planting plants with phytoremediation capacity will be a decorative element and at the same time will reduce the risk of health hazard in the area of exceeding standards.

Badania laboratoryjne zdolności fitoremediacyjnych, w stosunku do ołowiu i miedzi, wykazały dużą akumulację tych metali przez owies. Stężenie ołowiu w badanej glebie uległo zmniejszeniu o ok. 48% i mieści się w zakresie standardów dla obszarów zurbanizowanych o wartościach granicznych dla gruntów grupy I.

5. Wnioski

Ze względu na sposób użytkowania badanych gruntów wskazane jest monitorowanie stężenia metali ciężkich. Niewielkie, ale długotrwałe oddziaływanie skażonego terenu stwarza zagrożenie dla zdrowia mieszkańców zamieszkujących kampus i sąsiadujące osiedle. Efektywnym narzędziem do usuwania zanieczyszczeń byłyby metody biologiczne, które charakteryzują się małymi nakładami inwestycyjnymi, przy jednoczesnej skuteczności oraz nieinwazyjności wobec środowiska naturalnego. Dużą skuteczność wykazują rośliny, np. *Lupinus albus*, ze względu na zdolność do efektywnego pobierania i degradacji szkodliwych związków Pb i Cu. Nasadzenie roślin o zdolnościach fitoremediacyjnych będzie stanowić element ozdobny, a jednocześnie zmniejszy ryzyko zagrożenia.

Laboratory experiments were carried out with the participation of Student Scientific Association of the Kielce University of Technology „EKOLOG composed of: Aneta Szywnicka, Magdalena Cieloch, Dominika Lalewicz, Karolina Stoga, Joanna Sobierajska, Maciej Parteka, Grzegorz Dudek, Tomasz Chojnacki, Radosław Orłowski, Kinga Obląk, Patrycja Myśliwiec, Magda Kmiecik, Karolina Waligórska, Maciej Kowalczyk.

References

- [1] Dmochowski D., Prędecka A., Mazurek M., Pawlak A., *Ocena zagrożeń związanych z emisją metali ciężkich w aspekcie bezpieczeństwa ekologicznego na przykładzie ogródków działkowych w aglomeracji miejskiej (Hazards related to the emission of heavy metals in view of ecological safety. Example of allotments in urban areas)*, „Polski Przegląd Medycyny i Psychologii Lotniczej” 2011, 3(17), s. 257–265.
- [2] Czubaszek R., Bartoszek K., *Zawartość wybranych metali ciężkich w glebach w zależności od ich odległości od ulicy i sposobu użytkowania terenu (Content of selected heavy metals in soils in accordance with its distance from the street and land use)*, „Budownictwo i Inżynieria Środowiska” 2011, 2, s. 27–34.
- [3] Wowkonowicz P., Malowaniec P., Niesiobędzka K., *Metale ciężkie w roślinach i glebach na trwałych użytkach zielonych w okolicach Warszawy (Heavy metals in soil and plants on grassland around Warsaw)*, „Ochrona Środowiska i Zasobów Naturalnych” 2011, 49, s. 309–3019.
- [4] Grobelak A., Kacprzak M., Fijałkowski K., *Fitoremediacja – niedoceniony potencjał roślin w oczyszczaniu środowiska (Phytoremediation the underestimated potential of plants in cleaning up the environment)*, „JEcolHealth” 2010, 14(6), s. 276–280.
- [5] Kielce University of Technology on the map of Kielce, <https://mapa.targo.pl/politechnika-swietokrzyska_miejsce_4450054>, [access: 15.04.2017 r.].
- [6] Walker C.H., Hopkin S.P., Sibly R.M., Peakall D.B., *Podstawy ekotoksykologii (The basis of ecotoxicology)*, PWN, Warszawa 2002.
- [7] Dziadek K., Waclawek W., *Metale w środowisku, cz. 1, Metale ciężkie (Zn, Cu, Ni, Pb, Cd) w środowisku glebowym (Metals in the environment, Part 1, Heavy metals (Zn, Cu, Ni, Pb, Cd) in the soil environment)*, „Chemia, Dydaktyka, Ekologia, Meteorologia” 2005, 10, s. 33–44.
- [8] *Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 5 września 2016 r. w sprawie sposobu prowadzenia oceny zanieczyszczenia powierzchni ziemi (Ordinance of the Minister of the Environment of 5 September 2016 on how to conduct an assessment of land surface pollution)*, Dz.U. 2016 nr 0, poz. 1395, 2016.09.05) (in Poland).
- [9] *Monitoring Chemizmu Gleb Ornych w Polsce w latach 2010–2012 (Monitoring of Chemistry of Arable Soils in Poland in 2010–2012)*, IUNG, Puławy 2012.

HUBERT TRĘBACZ

Warsaw University of Life Sciences

e-mail: h.trebacz@gmail.com

PIOTR MICHNO

Kielce University of Technology

e-mail: pmichno5@gmail.com

OCCURRENCE OF PLATINUM GROUP METALS IN THE ENVIRONMENT AND THEIR USE

WYSTĘPOWANIE PLATYNOWCÓW W ŚRODOWISKU I ICH ZASTOSOWANIE

Abstract

Monoliths that are part of the automotive catalysts include noble metals: platinum, palladium and rhodium, which acts as a catalyst. During the operation of these devices platinum group elements (PGE) are released into the environment. The characteristics of individual metals belonging to the platinum group are presented in this article. These metals can be found in road sediments as well as in water or food. Platinum resources are constantly shrinking, so one of the ideas is their exploitation from the solar system. This article also presents methods of platinum recovery. The publication provides an overview of the literature on platinum-related issues.

Keywords: platinum group metals, platinum, palladium, rod, osmium, ruthenium, iridium

Streszczenie

Monolity, które są częścią katalizatorów samochodowych, zawierają metale szlachetne: platynę, pallad i rod, które pełnią funkcję katalityczne. W trakcie eksploatacji tych urządzeń następuje emisja platynowców do środowiska. Przedstawiono charakterystykę poszczególnych platynowców. Metale te możemy odnaleźć w osadach drogowych, jak i w wodzie czy żywności. Zasoby platynowców stale się kurczą, dlatego jednym z pomysłów jest ich eksploatacja z Układu Słonecznego. Zaprezentowano również metody odzysku platynowców.

W publikacji przedstawiono przegląd literatury dotyczącej zagadnień związanej z platynowcami.

Słowa kluczowe: platynowce, platyna, pallad, rod, osm, ruten, iryd

1. Introduction

Nowadays, no one can imagine in the long run, life without a car. Based on the latest data, more than a billion vehicles (1.2 billion) are traveling on the road, and this number will continue to rise due to increased demand in China and India. According to estimates, in 2035, the number of cars in the world will reach 2 billion. With the development of the automotive industry and increased sensitivity to environmental issues, significant air pollution has been observed. More and more people began complaining about respiratory diseases. Currently, 7 million people die prematurely worldwide due to

1. Wprowadzenie

W dzisiejszych czasach nikt nie wyobraża sobie w dłuższej perspektywie funkcjonowania bez samochodu. Opierając się na najnowszych danych, na świecie po drogach porusza się już ponad miliard aut (1,2 mld) i liczba ta stale będzie rosnąć, ze względu na zwiększony popyt rynków w Chinach i Indiach. Według szacunkowych prognoz w 2035 r. na świecie liczba aut wyniesie 2 mld. Wraz z rozwojem przemysłu motoryzacyjnego i zwiększonej wrażliwości na zanieczyszczenia związane z ochroną środowiska zaobserwowano znaczne zanieczyszczenie powietrza. Coraz większa liczba osób zaczęła uskarżać się na choroby

air pollution, according to World Meteorological Organization (WMO) data [1].

The use of catalysts in cars has reduced the amount of pollutants (e.g. carbon monoxide, hydrocarbons and nitrogen oxides) by about 90%. New causes of environmental pollution are emerging, which are a major threat to humanity. In recent times, one of the sources is the presence of platinum in the environment, which mainly comes from the operation of catalytic reactors. PGE was found, among others: in road sludge, plants, sewage sludge, etc. Increased platinum group elements prices on the market have increased interest not only in their recovery from catalysts but also in their illegal dismantling during theft. Moreover, the world is faced with the problem of depletion of raw materials in the form of valuable elements, which are an important component of many necessary devices. According to the idea of sustainable development, the needs of the present generation should be satisfied so as not to limit the opportunities for future generations [2–4].

2. Platinum group metals

The platinum group consists of 6 elements, these are: platinum, palladium, rhodium, iridium, ruthenium and osmium. PGE (Platinum Group Elements) content in the earth's crust is estimated at 10⁻⁶% of its content. Platinum group elements with silver and gold is called noble metals. Ruthenium, rhodium and palladium are called light PGE, while osmium, iridium and platinum are heavy platinum group elements. PGE are distinguished by their valuable physical characteristics (Table 1), which undoubtedly include: high melting point, high resistance coefficient and low thermal expansion index. All platinum group elements have a light color similar to silver, while osmium has a blue tint [5].

Table 1. Selected physical properties of PGE [6]

Tabela 1. Wybrane właściwości fizyczne platynowców [6]

Properties	Ruthenium [Ru]	Rhodium [Rh]	Palladium [Pd]	Osmium [Os]	Iridium [Ir]	Platinum [Pt]
Atomic number	44	45	46	76	77	78
Mass	101.07	102.9	106.4	190.2	192.2	195.09
Melting point [°C]	2310	1960	1554	3050	2443	1769
Boiling point [°C]	3900	3730	3125	5500	4500	3825
Density [g·cm ⁻³] at 25°C	12.45	12.41	12.02	22.61	22.65	21.45
Electrical resistance [μΩ·cm] at 0°C	6.71	4.33	9.92	8.12	4.71	9.85
Thermal conductivity [W·m ⁻¹ ·K ⁻¹]	106	89	75	89	59	73
Coefficient of thermal expansion [K ⁻¹]	–	8·10 ⁻⁶	11.67·10 ⁻⁶	5·10 ⁻⁶	–	8.9·10 ⁻⁶

związane z układem oddechowym. Obecnie na podstawie danych Światowej Organizacji Meteorologicznej (WMO) rocznie na świecie przedwcześnie umiera 7 mln osób z powodu zanieczyszczenia powietrza [1].

Stosowanie w samochodach katalizatorów wpłynęło na redukcję ok. 90% zanieczyszczeń (m.in. tlenków węgla, węglowodorów oraz tlenków azotu). Odkrywane są nowe przyczyny skażenia środowiska, które stanowią duże zagrożenie. Jednym z takich źródeł jest stwierdzona obecność platynowców w środowisku, które pochodzą głównie z eksploatacji reaktorów katalizacyjnych. Platynowce odnaleziono m.in. w osadach drogowych, roślinach, osadach ściekowych itd. Zwiększone ceny platynowców na rynku spowodowały wzrost zainteresowania odzyskiem z katalizatorów, również zwiększył się ich nielegalny demontaż w czasie kradzieży. Ponadto świat zmaga się z problemem wyczerpywania zasobów surowców w postaci cennych pierwiastków, które stanowią ważny składnik wielu niezbędnych urządzeń. Zgodnie z ideą zrównoważonego rozwoju należy zaspokajać potrzeby obecnego pokolenia, aby nie ograniczać możliwości przyszłych pokoleń [2–4].

2. Platynowce

Do grupy platynowców należy sześć pierwiastków, a są to platyna, pallad, rod, iryd, ruten oraz osm. Zawartość PGE (Platinum Group Elements) w skorupie ziemskiej szacuje się na poziomie 10⁻⁶% jej zawartości. Platynowce wraz ze srebrem i złotem określa się mianem metali szlachetnych. Ruten, rod oraz pallad określa się platynowcami lekkimi, natomiast osm, iryd i platyna to platynowce ciężkie. PGE wyróżniają się cennymi parametrami fizycznymi (tabela 1), do których niewątpliwie należą wysoka temperatura topnienia, wysoki współczynnik oporu elektrycznego oraz niski wskaźnik rozszerzalności cieplnej. Wszystkie platynowce posiadają barwę jasną, zbliżoną do barwy srebra, natomiast osm posiada niebieski odcień [5].

Platinum group elements resources are estimated at around 70.000 tons, but over 20 years ago they were only estimated at 20.000 tons. Some sources state that the deposits, whose exploitation could be profitable, amount to about 100.000 tons. In Poland, approximately 90 kg of palladium and platinum concentrate are obtained in the process of processing copper ores in KGHM Polska Miedź S.A. The largest reserves of these metals are located in South Africa (Bushveld complex in Transvaal), Canada (Sudbury, Ontario), Russia (Norilsk, Kola Peninsula) and China [6, 7].

PGE are widely used in many industries from electronics and electrical to medicine and environmental protection.

Platinum group elements are used as components for the construction of sensors in measuring and control apparatus (type II electrodes, resistors for temperature measurement, thermocouples, pH meters). This metal is also found in medicine as a component of cytostatics used in the treatment of certain cancers (cisplatin, carboplatin, oxaliplatin, nedaplatine, lobaplatin, heptaplatin and further clinical trials, ie satraplatin, picoplatin, lipoplatinum and ProLindac) and in the production of medical devices (pacemakers, defibrillators, catheters, pacemakers cerebral and cochlear implants, stents). In addition, Pt is also found as a substitute in platinum black, fuel cells, glass and synthetic fibers, paints, industrial refrigerators, spark plugs, petroleum products (high octane gasoline components, especially lead free), explosives, high quality jewelry components, electronic devices (hybrid systems Integrated and multilayer ceramic capacitors, membranes), photography, or as capital investment for the future (due to its high value close to gold). Of course, catalytic properties in the automotive industry (oxidation of hydrocarbons in the catalytic reactor) and chemical (oxidation of ammonia, sulfuric acid, hydrocyanic acid, vinyl acetate) can not be forgotten [8].

Platinum (Pt) was discovered in 1735 in Colombia by Antonio de Ulloa. Occurs in the native environment or in sulphide and arsenic minerals. With the palladium often accompanied ores of nickel, copper and chromium. Platinum is found in some minerals including: sperrylite ($PtAs_2$) – 23.8–63.0% Pt, bragite (Pt, Pd, Ni)S – 59.1% Pt and 18020.9% Pd, Cooperite (PtS) 80.2–82.5% Pt or gewerite ($PtSb_2$) – 45% Pt. The crude composition of this metal in the form of a native element is: 87.3% Pt, 10% Fe, 0.7%

Szacunkowe zasoby platynowców określone są na około 70 000 ton, jednak ponad 20 lat temu oceniano je tylko na 20 000 ton. Niektóre źródła podają, że złoża, których eksploatacja mogłaby być opłacalna, wynoszą ok. 100 000 ton. W Polsce w procesach przetwarzania rud miedzi w KGHM Polska Miedź S.A. uzyskuje się w ciągu roku ok. 90 kg koncentratu palladu i platyny. Największe zasoby tych metali zgromadzone są w Republice Południowej Afryki (kompleks Bushveld w Transwalu), Kanadzie (Sudbury w prowincji Ontario), Rosji (Norilsk, półwysep Kola) i Chinach [6, 7].

Platynowce mają zastosowanie w wielu gałęziach gospodarki, od urządzeń elektronicznych i elektrycznych, po medycynę czy ochronę środowiska.

Platynowce wykorzystywane są jako składniki do budowy czujników w aparaturze kontrolno-pomiarowej (elektrody II rodzaju, rezystory do pomiaru temperatury, termopary, pH-metry). Stosowane są w medycynie jako składnik leków cytostatycznych stosowanych w terapii niektórych nowotworów (cisplatyna, karboplatyna, oksaliplatyna, nedaplatyna, lobaplatyna, heptaplatyna, następne są w fazie badań klinicznych, tj. satraplatyna, pikoplatyna, lipoplatyna i ProLindac), oraz przy produkcji urządzeń medycznych (rozszerzalniki serca, defibrylatory, cewniki, stymulatory mózgu czy implanty ślimakowe, stenty). Dodatkowo Pt stosujemy jako substrat w czerni platynowej, ogniwach paliwowych, włóknach szklanych i syntetycznych, farbach, lodówkach przemysłowych, świecach samochodowych, substancjach ropopochodnych (składnik benzyny wysokooktanowej, zwłaszcza bezołowiowej), substancjach wybuchowych, jako składnik wysokogatunkowej biżuterii, w urządzeniach elektronicznych (hybrydowe układy scalone oraz wielowarstwowe ceramiczne kondensatory, memrystory), w fotografii, czy jako lokatę kapitału na przyszłość (ze względu na swoją wysoką wartość zbliżoną do złota). Nie można zapomnieć o właściwościach katalitycznych w procesach przemysłu motoryzacyjnego (utlenienie węglowodorów w reaktorze katalitycznym) i chemicznego (utlenianie amoniaku, otrzymywanie kwasu siarkowego, kwasu cyjanowodorowego, octanu winylu) [8].

Platyna (Pt) została odkryta w 1735 r. w Kolumbii przez Antonio de Ulloa. Występuje w postaci rodzimej lub w minerałach siarczkowych i arsenowych. Wraz z palladem towarzyszy bardzo często rudom niklu, miedzi i chromu. Platyna występuje w niektórych minerałach, m.in. takich jak: sperrylit ($PtAs_2$) – 23,8–63,0% Pt, bragit (Pt, Pd, Ni)S – 59,1% Pt i 18020,9% Pd, kuperyt (PtS) 80,2–82,5% Pt czy gewersyt ($PtSb_2$) – 45% Pt. Surowy skład tego metalu w postaci pierwiastka

Os, 0.6% Ir, 0.6% Ru, 0.5% Pd, and 0.3% Rh [5]. Mohs hardness is 3.5. The most valuable deposits contain up to 22.3 grams of platinum per tonne of mining excavated, and those rich contain 8 g/t. In Poland in Lower Silesia copper ore content platinum reaches about 1 g/t. This metal has a silvery-white color, is ductile and has valuable properties: it is a gas absorber and is resistant to many chemicals such as water, oxygen and hydrochloric or nitric. With large grinding it dissolves in aqua regia in the presence of chlorine or other halogen. Altogether, 33 platinum isotopes, including 6 stable, are known to date (so far). It is interesting to note that the process of purifying platinum from the moment of its extraction to obtaining the right metal lasts as much as 6 months [7–9].

The second most commonly used platinum group metal is palladium (Pd). It was discovered in 1803 by William Hyde Wollaston in London, while the first deposits were discovered and recognized in South Africa in 1924 and in Canada in 1930 [10]. As the only PGE reacts with nitric acid and is able to absorb hydrogen in quantities of 500 times its volume. Because of its slightly physico-chemical properties and its lower price compared to platinum, this metal is often its cheaper alternative. In addition, due to the inferior mechanical properties of pure palladium, it is present in various forms of alloys together with other elements to improve these parameters. In order to improve the palladium hardness, a mixture of ruthenium and nickel is used. On the other hand, if the resistivity is improved, the best result is the addition of ruthenium, copper and iridium. This metal has 25 isotopes, while the Mohs hardness is 4.75 [8, 10].

The third of the most commonly used elements is rhodium (Rh). It was also discovered by William Hyde Wollaston in the same year as the palladium. It belongs to the group of light PGE (ruthenium), occurs in small amounts in some copper ores and nickel at the level of 10–4 ppm. Mohs hardness is 6. Rh has 34 isotopes of silver-gray color, only one is permanent. An important feature of this metal is that it does not react with oxygen, nitric acid or even aqua regia. It is characterized by high hardness and high brittleness. It can also be added that the metal at 400 ppm is in the spent nuclear fuel, but must be stored for up to 20 years, since it contains radioactive elements [11]. Rhodium is also used in electroplating, as the so-called rhodium coating further reduces

rodzimego wynosi 87,3% Pt; 10% Fe; 0,7% Os; 0,6% Ir; 0,6% Ru; 0,5% Pd oraz 0,3% Rh [5]. Twardość w skali Mohsa wynosi 3,5. Najcenniejsze złoża zawierają do 22,3 gramów platyny w tonie urobku górniczego, a te bogate zawierają 8 g/t. W Polsce na Dolnym Śląsku w rudach miedzi ilość platyny sięga ok. 1 g/t. Metal ten charakteryzuje się srebrzystobiałą barwą, jest kowalny i ciągliwy oraz posiada cenne właściwości, a mianowicie jest absorberem gazów i jest odporny na wiele związków chemicznych, np. wodę, tlen oraz kwas solny czy azotowy. Przy dużym rozdrobnieniu ulega natomiast rozpuszczeniu w wodzie królewskiej w obecności chloru lub innego chlorowca. W sumie znanych jest (jak do tej pory) 33 izotopy platyny, w tym 6 trwałych. Ciekawostką jest fakt, że proces oczyszczania platyny od momentu jej wydobycia do otrzymania odpowiedniego metalu trwa aż 6 miesięcy [7–9].

Drugim najczęściej wykorzystywanym metalem z grupy platynowców jest pallad (Pd). Został on odkryty w 1803 roku przez Williama Hyde'a Wollastona w Londynie, natomiast pierwsze złoża odkryto i rozpoznano w Republice Południowej Afryki w 1924 roku oraz w Kanadzie 1930 r. [10]. Jako jedyny z platynowców reaguje z kwasem azotowym oraz jest w stanie pochłaniać wodór w ilościach wynoszących 500-krotność swojej objętości. Ze względu na nieco gorsze właściwości fizyczno-chemiczne oraz niższą cenę w stosunku do platyny jest często jej tańszym zamiennikiem. Ze względu na gorsze właściwości mechaniczne występuje w stopach wraz z innymi pierwiastkami. W celu zwiększenia twardości palladu stosuje się domieszkę rutenu i niklu. Natomiast w przypadku polepszenia rezystywności najlepszy efekt daje zastosowanie dodatku rutenu, miedzi oraz irydu. Metal ten posiada 25 izotopów, natomiast twardość w skali Mohsa wynosi 4,75 [8, 10].

Trzecim z wykorzystywanych pierwiastków jest rod (Rh). Został odkryty również przez Williama Hyde'a Wollastona w tym samym roku, co pallad. Należy do grupy lekkich platynowców (rutenowce), występuje w niewielkiej ilości w niektórych rudach miedzi i niklu na poziomie 10^{-4} ppm. Twardość w skali Mohsa wynosi 6. Rod posiada 34 izotopy o barwie srebrzystoszarej, tylko jeden jest trwały. Ważną jego cechą jest to, że nie reaguje z tlenem, kwasem azotowym czy nawet wodą królewską. Charakteryzuje się dużą twardością i kruchością. Znajduje się w paliwie jądrowym w stężeniu 400 ppm, jednak musi być uprzednio przechowywany 20 lat, ponieważ zawiera w składzie pierwiastki promieniotwórcze [11]. Rod jest stosowany również w galwanotechnice jako tak zwana powłoka rodowa. W spa-

the amount of nitrogen oxides (NO_x) in the vehicle exhaust to the molecular nitrogen (N_2) [11, 12].

The next most commonly used element is osmium (Os). It was discovered in 1803 by Smithson Tennant. It is an iron element and belongs to the group of heavy PGE. Osmium is gray-blue, has 35 isotopes, including 7 stable. Osmium is characterized by being one of the densest elements on Earth (2.6 g/cm^3), and it is very hard (on Mohs scale 7) and at the same time brittle. The most important osmium mineral is Osmiridium (osmium content 74.80% and iridium 25.20%, sometimes containing ruthenium). Osm in combination with air creates toxic OsO_4 oxide. It is used for fibers in electronic lamps (once used in tungsten-filament lamps) as a fixative for microscopic preparations and an electrical contactor, in NMR spectroscopy or as osmium oxide (VIII) for fingerprint detection (dactyloscopy). Os, Ir, Pd and Pt alloys are made of standard weights and units of length (meter). It is estimated that osmium production is less than 1 Mg/year, of which 75 kg was recovered in the US in 2012 [13, 14].

The next platinum is ruten (Ru), which belongs to the group of irons. It was discovered in 1844 by Karl Klaus. Ruten does not have its own minerals, mainly in free state together with other PGE. This element exhibits high hardness (6.5 Mohs) and at the same time it is brittle. In addition, it is characterized by low chemical reactivity. Ruten has found use as an ingredient among others. In the tips of eternal feathers, electrical contacts, hard disks, photovoltaic dyes, enamels for porcelain, in the production of nitrogen fertilizers, phosphors, and together with molybdenum is a superconductor. It also has an important role as an organic catalyst, for example as a catalyst for Grubbs $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$, which is used to treat industrial waste water as part of photodegradation of toxic compounds such as phenols or pesticides. In addition, advanced research into the use of ruthenium in medicine as an antimicrobial and anti-cancer drug is being conducted. It should be added that with osmium and iridium it is used for the production of surgical instruments, while in jewelry and dentistry like Pd and Pt have the desired properties. The annual production of ruthenium is about 12 Mg [7, 15].

Irid (Ir) was discovered in 1803 by Smithson Tennant. It is characterized by a Mohs hardness of 6.5. It belongs to heavy platinum group elements, has 32 isotopes, including 2 persistent. This element is used in the production of LEDs and OLEDs, razors, needles, spark plugs, as a component of standard

linach samochodowych redukuje ilość tlenków azotu (NO_x) do postaci cząsteczkowego azotu (N_2) [11, 12].

Następnym pierwiastkiem jest osm (Os). Został on odkryty w 1803 r. przez Smithsona Tennanta. Jest pierwiastkiem z grupy żelazowców i zalicza się go do grupy platynowców ciężkich. Osm przyjmuje barwę szaroniebieską, posiada 35 izotopów, w tym 7 trwałych, jest jednym z najgęstszych pierwiastków na Ziemi ($2,6 \text{ g/cm}^3$), ponadto jest bardzo twardy (w skali Mohsa 7), a równocześnie kruchy. Najważniejszym minerałem osmu jest osmiryd (zawartość osmu 74,80% oraz irydu 25,20%, czasem może zawierać domieszkę rutenu). Osm w połączeniu z powietrzem tworzy toksyczny tlenek OsO_4 . Stosowany jest do włókien w lampach elektronowych (kiedyś w żarówkach – zastąpiony wolframem), jako utrwalacz preparatów mikroskopowych i stycznik elektryczny, w spektroskopii NMR czy jako tlenek osmu (VIII) w kryminalistyce do wykrywania odcisków palców (daktyloskopia). Ze stopu Os, Ir, Pd i Pt wykonuje się standardowe odważniki i jednostki długości (metr). Szacuje się, że wydobycie osmu wynosi poniżej 1 Mg/rok, z czego w USA w 2012 r. wydobyto 75 kg [13, 14].

Kolejnym platynowcem jest ruten (Ru), który należy do grupy żelazowców. Został on odkryty w 1844 r. przez Karla Klause. Nie posiada własnych minerałów, występuje głównie w stanie wolnym razem z innymi platynowcami. Wykazuje się dużą twardością (6,5 w skali Mohsa) i jednocześnie kruchością. Charakteryzuje się małą reaktywnością chemiczną. Stosowany jest jako składnik m.in. w końcówkach wiecznych piór, stykach elektrycznych, dyskach twardych, barwnikach, ogniach fotowoltaicznych, jako emalia do porcelany, w produkcji nawozów azotowych, luminoforów, a wraz z molibdenem jest nadprzewodnikiem. Pełni on również funkcję katalizatora organicznego, np. jako katalizator Grubbsa $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$, który wykorzystywany jest do oczyszczania ścieków przemysłowych jako element metody fotodegradacji toksycznych związków, np. fenoli czy pestycydów. Ponadto prowadzone są zaawansowane badania nad wykorzystaniem rutenu w medycynie jako leku antybakteryjnego oraz antynowotworowego. Należy jeszcze dodać, że wraz z osmem i irydem wykonywane są z niego narzędzia chirurgiczne, natomiast w jubilerstwie i stomatologii podobnie jak Pd i Pt wykazują pożądane właściwości. Roczne wydobycie rutenu wynosi ok. 12 Mg [7, 15].

Iryd (Ir) został odkryty w 1803 r. przez Smithsona Tennanta. Charakteryzuje się twardością 6,5 w skali Mohsa. Należy do platynowców ciężkich, posiada 32 izotopy, w tym 2 trwałe. Pierwiastek ten wykorzy-

weights and units of length (meter) or in medicine as a radioactive sensor used in brachytherapy – cancer treatment. With rhodium, it is used in the manufacture of laboratory instruments (crucibles) and is attributed to its extraordinary properties that inhibit the aging of cells. Iridium black and iridium sponge are used as contact catalysts [16, 17].

Demand for PGE, the costly process of extracting them, and the rarity have affected the rise in the market price. As a result, more and more recycling of these metals has become an important source of their recovery. Combined with highly limited availability, this results in a steady increase in their value as well as increased demand. According to 2010 data, platinum and palladium recovery were calculated at 24.3% and 20.7%, respectively, relative to the total amount of industrial elements used (214.3 Mg Pt and 253.4 Mg Pd) [7].

stywany jest przy produkcji diod LED i OLED, żyłetek, igieł, świec zapłonowych, jako składnik standardowych odważników i jednostek długości (metr) czy w medycynie jako czujnik promieniotwórczy stosowany w brachyterapii – leczenie nowotworów. Wraz z rodem stosuje się go przy produkcji narzędzi laboratoryjnych (tygli) oraz przypisywane mu są nadzwyczajne właściwości powstrzymujące starzenie komórek. Czerń irydowa oraz gąbka irydowa wykorzystywane są jako katalizatory kontaktowe [16, 17].

Popyt, kosztowny proces wydobywania oraz rzadkość występowania wpłynęły na wzrost ceny rynkowej. W związku z tym recykling tych metali jest istotnym źródłem ich uzyskiwania. W połączeniu z wysoce ograniczoną dostępnością powoduje to stały wzrost ich wartości, a także zwiększone zapotrzebowanie. Według danych z 2010 roku odzysk platyny i palladu wyliczono odpowiednio na 24,3% i 20,7% w nawiązaniu do całkowitej ilości zużytych pierwiastków w przemyśle (214,3 Mg Pt i 253,4 Mg Pd) [7].

Table 2. Annual world platinum and palladium mining in 2015 with estimated reserves platinum group metals [18]

Tabela 2. Roczne światowe wydobywanie platyny i palladu w 2015 r. wraz z szacunkowymi rezerwami platynowców [18]

Country	Annual platinum group metals mining in 2015 [Mg]		Estimated reserves of platinum group metals [Mg]
	platinum	palladium	
RPA	125	73	63000
Russia	23	80	1100
Zimbabwe	12.5	10	b.d.
USA	3.7	12,5	900
Canada	9.00	24	310
Other countries	4.8	8	800
World (total)	~178	~208	66000

Estimated global platinum group metals resources, whose exploitation is economically justified, have some information about newly discovered resources. One of them is the discovery of platinum in the so-called. Platinum sands. These are the sands of marine crust located in Good News Bay, Alaska. They contain native platinum of 15 g/m³ [19].

Another source of these precious metals, though at first glance, is the idea of the science fiction series is to acquire platinum from the solar system. Detailed research on chondrites has been conducted. This is a type of meteorite, from which we can distinguish three groups: olivine-bronchodon chondrites (H), olivine-hyperthermia chondrites (L), and olivine-pigeonite chondrites (interchangeably amphoteric) [20].

Table 3 shows the comparison of PGM content in three planes: minerals in the solar system, crust and

Do oszacowanych światowych zasobów platynowców, których eksploatacja jest ekonomicznie uzasadniona, trafiają informacje o nowo odkrytych zasobach. Jednym z nich jest zasób platynowców w tzw. piaskach platynonośnych. Są to piaski morskich złóż okrucowych w zatoce Good News na Alasce. Zawierają one platynę rodzimą w ilości 15 g/m³ [19].

Kolejnym źródłem tych cennych metali, choć na pierwszy rzut oka pomysłem z cyklu science fiction, jest pozyskanie platynowców z Układu Słonecznego. Przeprowadzono szczegółowe badania nad chondrytami zwyczajnymi. Jest to rodzaj meteorytów, spośród których możemy wyróżnić 3 grupy: chondryty oliwinowo-bronzytowe (H), chondryty oliwinowo-hiperstenowe (L) oraz chondryty oliwinowo-pigeonitowe (LL), zwane zamiennie amfoterytami [20].

earth deposits. As can be seen, the content of PGM in chondrites is more than 700 times higher than in the earth's crust. The most valuable source of the platinum group is the LL chondrites. Chondrites from the L group, the least wealthy of the chondrites, even contain 400 times more PGM than the earth's crust.

Tabela 3 przedstawia porównanie zawartości platynowców w trzech płaszczynach: minerały w układzie słonecznym, skorupie i złożach ziemskich. Jak można zauważyć zawartość PGM w chondrytach jest ponad 700-krotnie wyższa niż w skorupie ziemskiej. Najbardziej cennym źródłem platynowców są chondryty z grupy LL. Chondryty z grupy L, najmniej zasobne w platynowce spośród chondrytów, zawierają nawet 400 razy więcej PGM niż skorupa ziemska.

Table 3. Statement of platinum in selected objects [21]

Tabela 3. Zestawienie platynowców w wybranych obiektach [21]

	Pd [ppm]	Pt [ppm]	Others PGM [ppm]	PGM [ppm]
Ordinary chondrites	Group H	2.517	4.504	6.474
	Group L	1.685	1.738	4.295
	Group LL	4.575	7.016	9.236
The earth's crust	0.010	0,005	0.004	0.019
Earth deposits	1.5–8.6	1.8–10.4	0.5–3.0	3.8–22.0

Table 4. Estimated time of depletion of PGM [21]

Tabela 4. Szacunkowy czas wyczerpania zasobów platynowców [21]

	Pd	Pt	Others PGM
Production [Mg/a]	216.945	213.103	78.126
6 Hebe [years]	162 446 681	295 870 142	1 160 013 181
433 Eros [years]	141 076	220 247	790 914
11 Parthenope [years]	59 525 105	108 415 273	425 105 211
	39 850 965	41 837 289	282 006 717
	108 179 618	168 889 211	606 485 984
Earth [years]	115	169	128

Valuable resources of platinum in the solar system would be enough to meet our needs for hundreds of thousands (Eros) and even hundreds of millions of years (Hebe or Parthenope). The author [21] points out that in the publication of the discussion there were three selected asteroids, but the asteroid belt contains thousands of similar bodies and millions of smaller ones, whose decks are practically inexhaustible. The author [21] mentions that besides these metals, the cosmos is also rich in iron, nickel or cobalt.

That's why they are not surprised by the news of the "space investment" of famous film director James Cameron or co-creator of Google's Larry Page search engine. They are one of the founders of Planetary Resources, a company dedicated to extracting platinum from asteroids flying close to Earth.

Cenne zasoby platynowców w Układzie Słonecznym wystarczą na zaspokojenie naszych potrzeb na kolejne setki tysięcy (Eros), a nawet setki milionów lat (Hebe czy Parthenope). Autorka [21] wskazuje, że w publikacji rozważania dotyczyły trzech wybranych planetoid, jednak pas planetoid zawiera tysiące podobnych ciał oraz miliony mniejszych, których pokłady praktycznie są niewyczerpane. Autorka [21] wspomina, że oprócz tych metali, kosmos jest również bogaty w żelazo, nikiel czy kobalt.

Dlatego nie dziwią doniesienia ze świata o „kosmicznej inwestycji” reżysera filmowego Jamesa Camerona czy współtwórcy wyszukiwarki internetowej Google Larry'ego Page'a. Są oni jednymi z założycieli firmy Planetary Resources, której celem jest wydobywanie platynowców z asteroid przelatujących blisko Ziemi.

Table 5. PGM resources of selected asteroids and earth deposits [21]

Tabela 5. Zasoby PGM wybranych planetoid i złóż ziemskich [21]

Orb	Resources					
	Group	Mass	Pd [Mg]	Pt [Mg]	Others PGM [Mg]	PGM [Mg]
6 Hebe	H	$1.4 \cdot 10^{16}$	$3.52 \cdot 10^{10}$	$6.31 \cdot 10^{10}$	$9.06 \cdot 10^{10}$	$1.89 \cdot 10^{11}$
433 Eros	LL	$6.69 \cdot 10^{12}$	$3.07 \cdot 10^7$	$4.69 \cdot 10^7$	$6.18 \cdot 10^7$	$1.39 \cdot 10^8$
11 Parthenope	H	$5.13 \cdot 10^{15}$	$1.29 \cdot 10^{10}$	$2.31 \cdot 10^{10}$	$3.32 \cdot 10^{10}$	$6.92 \cdot 10^{10}$
	L		$8.65 \cdot 10^9$	$8.92 \cdot 10^9$	$2.2 \cdot 10^{10}$	$3.96 \cdot 10^{10}$
	LL		$2.35 \cdot 10^{10}$	$3.6 \cdot 10^{10}$	$4.74 \cdot 10^{10}$	$1.07 \cdot 10^{11}$
Earth deposits	–	–	$2.5 \cdot 10^4$	$3.6 \cdot 10^4$	$1 \cdot 10^4$	$7.1 \cdot 10^4$

Looking at Table 5, it can be stated that on the smallest of the analyzed asteroids, Eros 433, platinum content ($4.69 \cdot 10^7$) and palladium ($3.07 \cdot 10^7$) is more than 1000 times higher than Pt ($3.6 \cdot 10^4$) and Pd ($2.5 \cdot 10^4$). The other celestial bodies, on the other hand, contain more than one million times more PGM than the Earth's present deposits.

3. Car catalytic converters

The development of motorization has undoubtedly contributed to improving the comfort of life. However, over time, the environmental impact of road transport has begun to be observed. One of them is all kinds of emissions: fumes, metals, rubbers from car tires, etc. After the obligatory use of catalytic converters to reduce emissions, a new problem has arisen. Although air pollution has decreased (pollution reduction by about 90%), the appearance along communication lines, so far not detected, platinum group metals began to be observed. Catalysts in the operation of a motor vehicle are exposed to high temperatures, rapid changes in oxidation-reducing conditions, mechanical abrasion and erosion. This results in cracking and crushing of the monolith, followed by the penetration of the active layer particles (containing PGM) along with the exhaust gases into the environment. PGM settles in the dust of the streets, soil, plants, and during precipitation they go to water and then to sewage. Based on the studies, the emission of PGM to the environment from catalysts in the exhaust gases is 6–102 ng/km Pt, 12–264 ng/km Pd and 4–66 ng/km Rh in the case of cars with spark engines (petrol) and in diesel engines 110–812 ng/km Pt, 27–217 ng/km Pd and 26–184 ng/km Rh. Platinum emissions increase with vehicle speed and flue gas temperature

Przyglądając się tabeli 5, można stwierdzić, że na najmniejszej z analizowanych planetoid, czyli Ero-sie 433 zawartość platyny ($4,69 \cdot 10^7$) oraz palladu ($3,07 \cdot 10^7$) jest wyższa o ponad tysiąc razy od ziem-skich złóż Pt ($3,6 \cdot 10^4$) oraz Pd ($2,5 \cdot 10^4$). Natomiast pozostałe ciała niebieskie zawierają ponad milion razy więcej PGM niż obecne złoża ziemskie.

3. Samochodowe reaktory katalityczne

Rozwój motoryzacji przyczynił się niewątpliwie do poprawy komfortu życia. Jednak z czasem zaobserwo-wowano szkodliwe skutki dla środowiska w związku z transportem drogowym. Jednym z nich są wszelkie-go rodzaju emisje spalin, metali, gumy ze ścierania opon samochodowych itd. Po obowiązkowym zasto-sowaniu reaktorów katalitycznych służących do ogra-niczenia emisji spalin, powstał nowy problem. Choć zmniejszyło się zanieczyszczenie powietrza spalinami (redukcja zanieczyszczeń o ok. 90%), to zaczęto ob-serwować pojawienie się wzdłuż ciągów komunika-cyjnych dotąd niestwierdzanych platynowców. Kata-lizator w trakcie eksploatacji pojazdu mechanicznego narażony jest na działanie wysokiej temperatury, szyb-kich zmian warunków utleniająco-redukujących, me-chaniczne ścieranie oraz erozję. Skutkuje to pękaniem i kruszeniem monolitu, a następnie przedostaniem się cząstek warstwy aktywnej (zawierającej platynowce) wraz z spalinami do środowiska. Platynowce osadza-ją się w kurzu ulicznym, glebie, roślinach i w czasie opadów atmosferycznych trafiają do wód, a następnie ścieków. Na podstawie badań emisja platynowców do środowiska z katalizatorów w gazach spalinowych wy-nosi 6–102 ng/km Pt, 12–264 ng/km Pd i 4–66 ng/km Rh w przypadku samochodów z silnikami iskrowymi (benzynowymi), a w samochodach z silnikiem samo-czynnym (Diesel) 110–812 ng/km Pt, 27–217 ng/km

rise, the lowest average emission of $0.012 \mu\text{g}/\text{km}^{-1}$ was recorded at $80 \text{ km}\cdot\text{h}^{-1}$ and the highest $0.09 \mu\text{g}/\text{km}^{-1}$ at $130 \text{ km}\cdot\text{h}^{-1}$. It has also been found that double the higher PGM emissions show automobiles compared to cars with spark engines [1, 7, 22].

Contamination	Spark ignition [%]	Self-ignition [%]
CO	83	17
CH	25	75
NO _x	86	14

Since 1975 in the USA, 1989 in Germany and 1993 in the countries of the European Union used to reduce emissions of carbon monoxide (CO), nitrogen oxides (NO_x) and hydrocarbons (C_mH_n) through the use of catalytic converters in the exhaust system. French mechanical engineer Eugene Houdry, who helped Johnny J. Mooney and Carl D. Keith in the production of the first catalytic reactor in 1973, was recognized as the precursor of the study of the first catalysts [23]. That is why since 1993, European emission standards have been introduced, limiting the production of new cars sold in the European Union. These regulations make a distinction by type of engine, namely petrol and diesel engines.

A catalytic converter commonly referred to as a catalytic converter or converter is a part of the vehicle's exhaust system responsible for reducing the amount of harmful substances. The average three-way catalytic converter (TWC) used in petrol cars is built on the following components [17]:

- reactor core made of honeycomb ceramic or metal monolith,
- an intermediate layer that is a PGM carrier,
- a catalytically active layer, composed of PGM, applied to the intermediate layer,
- sealing and heat insulating layer,
- heat-resistant corrosion-resistant stainless steel reactor housing.

A monolith called a catalytic block has structures called "Honeycomb" and is the most important component of the car exhaust system. It has an intermediate and active layer on it. Because of the material from which the monolith is made, two basic types can be distinguished: ceramic and metal. The first one is made from cordierite ($2\text{MgO}\cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 5\text{SiO}_2$), a

Pd i $26\text{--}184 \text{ ng}/\text{km}$ Rh. Emisja platyny wzrasta wraz z prędkością pojazdu i przyrostem temperatury spalin, najniższą średnią emisję $0,012 \mu\text{g}/\text{km}^{-1}$ zarejestrowano przy prędkości $80 \text{ km}\cdot\text{h}^{-1}$, a najwyższą $0,09 \mu\text{g}/\text{km}^{-1}$ przy prędkości $130 \text{ km}\cdot\text{h}^{-1}$. Stwierdzono również, że dwukrotnie większą emisję platynowców wykazują samochody z silnikiem samoczynnym w porównaniu do samochodów z silnikami iskrowymi [1, 7, 22].

Table 6. Share of pollutant emissions from spark ignition and compression ignition engines [2]

Tabela 6. Udział emisji zanieczyszczeń z silników o zapłonie iskrowym i samoczynnym [2]

Od 1975 roku w USA, 1989 w Niemczech i 1993 w krajach Unii Europejskiej wprowadzono ograniczenie emisji tlenku węgla (CO), tlenków azotu (NO_x) i węglowodorów (C_mH_n) poprzez nakaz stosowania reaktorów katalitycznych w układzie wydechowym samochodów. Za prekursora badań pierwszych katalizatorów uznano francuskiego inżyniera mechanika Eugene Houdry, którego badania pomogły Johnny'emu J. Mooney'owi i Carlowi D. Keith w produkcji pierwszego reaktora katalitycznego w 1973 roku [23]. Dlatego od 1993 roku wdrażano europejskie standardy emisji spalin, wprowadzając ograniczenia dla nowo wyprodukowanych samochodów sprzedawanych na terenie Unii Europejskiej. Regulacje te dokonują podziału ze względu na rodzaj silnika, a mianowicie na silniki benzynowe i wysokoprężne.

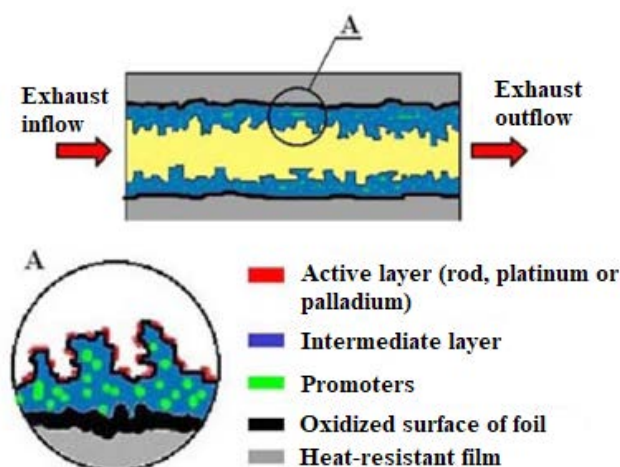
Reaktor katalityczny, zwany potocznie katalizatorem lub konwerterem, jest częścią układu wydechowego pojazdu odpowiedzialnym za zmniejszenie ilości szkodliwych substancji. Przeciętny trójfunkcyjny katalizator (TWC) stosowany w samochodach benzynowych zbudowany jest z następujących elementów [17]:

- rdzenia reaktora wykonanego z monolitu ceramicznego lub metalowego o strukturze plastra miodu,
- warstwy pośredniej, będącej nośnikiem platynowców,
- warstwy aktywnej katalitycznie, złożonej z platynowców, naniesionej na warstwę pośrednią,
- warstwy uszczelniającej i izolującej cieplnie,
- żaroodpornej obudowy reaktora ze stali odpornej na korozję.

Monolit zwany blokiem katalitycznym przyjmuje konstrukcję tzw. „plastra miodu” i jest najważniejszym elementem systemu oczyszczania spalin samochodowych. To na nim umieszczona jest warstwa pośrednia

crystalline magnesium oxide (MgO) alumina (Al_2O_3) alumina and silica (SiO_2) [24]. In contrast, in the publication [25] the average chemical composition of the monolith was 50% SiO_2 , 50% Al_2O_3 , 36% and MgO 14%. An important parameter of this reactor element is also the number of small tubules per unit of cross-sectional area, i.e. 1 inch² (in Poland the reference unit is cm²) and is 350–1600 inch² [17]. Its total surface is comparable to the surface of the football field. In turn, the metal block consists of heat-resistant steel foil with a thickness of 0.03 mm to 0.07 mm [4, 17]. Most often, the heat resistant steel is made of chrome-nickel steel with aluminum. The material from which the catalyst carrier is made must meet a number of criteria, including: to be resistant to high temperature fluctuations, to be durable, easy to form tubing, to cause flow resistance, to have adequate channel wall area (inch) and to be available and relatively inexpensive to produce. It is precisely from this element that further proper operation of the catalyst depends. Frequent and sudden changes in exhaust temperature, fatigue, and clogging of the channels by carbon black cause a significant reduction in work. Consequently, the capacity to clean up the exhaust gas is reduced, causing the engine to choke and increase fuel consumption, which ultimately leads to a forced visit to a car mechanic. Obviously, this involves a great deal of replacement costs for the entire reactor or depending on the condition of the housing to replace only the catalytic converter.

Another element of the reactor is the intermediate layer. This element is the result of too small monolith specific surface to deposit the active layer in PGM form (Figure 1).



i aktywna. Ze względu na materiał, z którego monolit jest wykonany, wyróżnić można dwa podstawowe rodzaje: ceramiczny i metalowy. Pierwszy z nich produkuje się z kordierytu ($2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$), czyli krystalicznej masy z tlenku magnezu (MgO), tlenku glinu (Al_2O_3), zwanego korundem, oraz krzemionki (SiO_2) [24]. Natomiast w publikacji [25] przedstawiono przeciętny procentowy skład chemiczny monolitu: SiO_2 50%, Al_2O_3 36% oraz MgO 14%. Ważnym parametrem tego elementu reaktora jest również liczba małych kanalików przypadająca na jednostkę pola przekroju poprzecznego, czyli 1 cal² (w Polsce jednostką odniesienia jest cm²) i wynosi 350–1600 cal² [17]. Jego całkowita powierzchnia jest porównywalna z powierzchnią boiska do piłki nożnej. Z kolei blok metalowy składa się z folii ze stali żaroodpornej o grubości 0,03–0,07 mm [4, 17]. Najczęściej stal żaroodporna wykonana jest ze stali chromowo-niklowej z dodatkiem aluminium. Materiał, z którego został wykonany nośnik katalizatora, musi spełniać wiele kryteriów, m.in. być odporny na duże wahania temperatury, być trwały, łatwy w formowaniu kanalików, powodować opory przepływu, posiadać odpowiednią powierzchnię ścianek kanałów (cal) oraz być dostępny i względnie tani w produkcji. To właśnie od tego elementu zależy dalsza poprawna eksploatacja katalizatora. Częste i nagłe zmiany temperatury spalin, zmęczenie materiału oraz zatykanie kanalików przez sadzę powoduje znaczne ograniczenie pracy. W konsekwencji zmniejsza się zdolność do oczyszczania spalin, powodując „dławienie” się silnika samochodu oraz zwiększenie poboru paliwa, co w ostateczności doprowadza do przymusowej wizyty u mechanika samochodowego. Wiąże się to oczywiście z niemałym wydatkiem związanym z wymianą całego reaktora bądź, w zależności od stanu obudowy, wymianą tylko bloku katalitycznego.

Kolejnym elementem reaktora jest warstwa pośrednia. Ten element jest wynikiem zbyt małej powierzchni właściwej monolitu do osadzenia warstwy aktywnej w postaci platynowców (rys. 1).

Fig. 1. Monolithic canals with close-up [26]

Rys. 1. Kanaliki monolitu wraz ze zbliżeniem [26]

The intermediate layer consists of two main components: aluminum oxide (Al_2O_3) and cerium oxide (CeO_2) and zirconium (Zr) or lanthanum (La) [1, 17]. Their role is primarily to prevent the aging of the reactor. It should be noted that lanthanum belongs to the so-called group. Rare earth metals. Their main monopolist is China, which produces 97% of global demand [27].

The next catalyst component is a catalytically active layer in the form of PGM. This is the most expensive and most valuable and desirable element among all components of a catalytic converter. The noble metal coating is located on the intermediate layer. PGMs used as active substances are platinum, palladium and rhodium. Three-function catalysts (TWCs) are most commonly found in the following combinations: Pt and Rh, Pd and Rh or Pt, Pd and Rh [28]. Their properties make it very effective in transforming harmful combustion products. As for the individual PGM content in the catalysts, the literature available and the interviews with the purchasers are divergent. Some sources report $1.0\text{--}2.0\text{ g/dm}^3$ [17], other $1.42\text{--}1.76\text{ g/dm}^3$ [4], or $1.0\text{--}1.8\text{ g/dm}^3$ [22] and $1.1\text{--}2.8\text{ g/dm}^3$ [1], yet others indicate a value of 2 kg/dm^3 [29], but as the authors conclude, a mean value of 2 g/dm^3 of noble metals is assumed [4, 30]. However, in conversation with the owner of one of the Warsaw buy-out points of catalytic reactors I was informed that in some models there are as much as 8 g/dm^3 of palladium alone in compression ignition engines. According to media reports, the theft of catalysts from cars with diesel prevails. The victims were mainly owners of cars with high suspension, not only at night in car parks at blocks or houses, but also at guarded car parks. Press reports pointed out that the problem is not only in Poland, but also in Europe and worldwide. In Great Britain, Germany or the United States.

Each of the three PGM has specific tasks to perform. Rod accelerates the reduction of nitrogen oxides (NO_x) to molecular nitrogen (N_2) at $200\text{--}300^\circ\text{C}$. The remaining oxygen binds with carbon monoxide (CO) molecules to form carbon dioxide (CO_2) molecules. The other elements, platinum and palladium, are responsible for the oxidation of carbon monoxide (CO) and hydrocarbons (C_mH_n) in the presence of free oxygen [17, 26]. It should also be mentioned that the catalyst fully starts operating at temperatures of 250°C to 800°C , approximately 90 seconds after starting the vehicle [24]. Of course, there is no need to remind us that CO_2 emissions are

Warstwa pośrednia składa się z dwóch głównych składników: tlenku glinu (Al_2O_3) i tlenku ceru (CeO_2) oraz domieszek w postaci cyrkonu (Zr) czy lantanu (La) [1, 17]. Ich rolą jest przede wszystkim zapobieganie starzeniu się reaktora. Trzeba zaznaczyć, że lantan należy do grupy tzw. metali ziem rzadkich. Ich głównym monopolistą są Chiny, które produkują 97% światowego zapotrzebowania [27].

Następnym składnikiem katalizatora jest warstwa aktywna katalitycznie w postaci platynowców. Jest to najdroższy oraz najbardziej wartościowy i pożądany element spośród wszystkich komponentów konwertera katalitycznego. Powłoka zawierająca metale szlachetne znajduje się na warstwie pośredniej. Platynowcami stosowanymi jako substancje aktywne są platyna, pallad i rod. Katalizatory trójfunkcyjne (TWC) najczęściej występują w następujących kombinacjach: Pt i Rh, Pd i Rh lub Pt, Pd i Rh [28]. Ich właściwości umożliwiają dużą skuteczność w transformacji szkodliwych produktów spalania. Jeśli natomiast chodzi o poszczególne zawartości platynowców w katalizatorach, to dostępna literatura, jak i wywiady z osobami zajmującymi się skupem reaktorów są rozbieżne. Niektóre źródła donoszą o wartościach $1,0\text{--}2,0\text{ g/dm}^3$ [17], inne $1,42\text{--}1,76\text{ g/dm}^3$ [4] lub $1,0\text{--}1,8\text{ g/dm}^3$ [22] oraz $1,1\text{--}2,8\text{ g/dm}^3$ [1], jeszcze inne wskazują na wartości 2 kg/dm^3 [29], ale, jak podają ostatecznie autorki, przyjmuje się średnią wartość 2 g/dm^3 metali szlachetnych [4, 30]. Jednak w rozmowie z właścicielem jednego z warszawskich punktów skupu wyeksploatowanych reaktorów katalitycznych poinformowany zostałem, że w niektórych modelach jest aż 8 g/dm^3 samego palladu w silnikach o zapłonie samoczynnym. Z doniesień medialnych wynika, iż przeważa kradzież katalizatorów z aut z dieslami. Ofiarami padali głównie właściciele samochodów z wysokim zawieszeniem, nie tylko w nocy na parkingach przy blokach czy domach, ale również na parkingach strzeżonych. Doniesienia prasowe wskazywały, że problem nie tylko dotyczy obszaru Polski, ale obserwowany jest w całej Europie, jak i na świecie, m.in. w Wielkiej Brytanii, Niemczech czy Stanach Zjednoczonych.

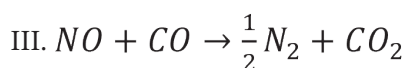
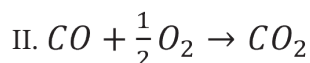
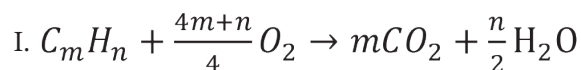
Każdy z trzech platynowców ma szczególne zadania do wykonania. Rod przyspiesza redukcję tlenków azotu (NO_x) do postaci cząsteczkowego azotu (N_2) w temperaturze $200\text{--}300^\circ\text{C}$. Pozostały tlen wiąże się z cząsteczkami tlenku węgla (CO), tworząc cząsteczki dwutlenku węgla (CO_2). Natomiast pozostałe pierwiastki – platyna i pallad – odpowiedzialne są za reakcję utlenienia tlenku węgla (CO) i węglowodorów (C_mH_n) przy obecności wolnego tlenu [17, 26]. Należy

not welcome in terms of air quality. This compound is considered to be one of the causes of a greenhouse effect.

Another element of the catalytic reactor is the insulating and sealing layers in mat form. Their task is to ensure durability and maximum extension of the catalyst lifetime. However, they must be characterized by a variety of features, including the fulfillment of the respective tasks, including: corrosion-resistant (acid outlet gas), low thermal capacity and low conductivity, high temperature resistance and their high amplitudes, align the coefficients of thermal expansion between the casing and the monolith and have a low exhaust gases permeability. Depending on the type of catalytic unit and catalyst operating conditions, the following types of mat are used: standard fire protection mat, hybrid mat, fire mat and non-fire mat. The standard fireproof mat includes ceramic aluminosilicate fibers with an organic binder and vermiculite, which has the ability to expand under heat [17].

The last component of the catalyst is its housing. It is made of high quality chrome steel or chromium-nickel alloy with aluminum. It should be characterized primarily by corrosion resistance, as this element is exposed to direct contact with water during precipitation and salt when snowing. In addition, it securely mounts the monolith and protects it from mechanical damage. The shape of the casing specific to each catalyst is designed to properly distribute the incoming gases [17, 26].

Here are three reaction steps in TWC catalysts, thanks to the use of platinum in the catalytic treatment of automotive exhaust gas [31].

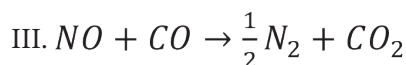
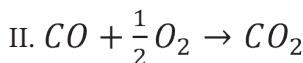
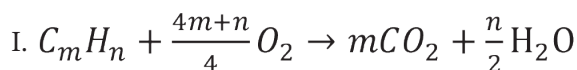


również wspomnieć, że katalizator w pełni rozpoczyna swoją pracę w temperaturze od 250°C do 800°C, a więc mniej więcej po 90 sekundach od uruchomienia pojazdu [24]. Nie trzeba oczywiście przypominać, że emisja CO₂ nie jest mile widziana w aspekcie ochrony jakości powietrza atmosferycznego. Związek ten uważany jest za jedną z przyczyn efektu cieplarnianego zwanego naprzemiennie efektem szklarniowym.

Kolejnym elementem są warstwy izolujące i uszczelniające w postaci mat. Ich zadaniem jest zapewnienie trwałości oraz maksymalne wydłużenie żywotności katalizatora. Muszą jednak charakteryzować się różnorodnymi cechami wraz ze spełnianiem odpowiednich zadań, m.in.: być odporne na korozję (kwaśny odczyn gazów wylotowych), posiadać niską pojemność cieplną oraz niską przewodność, wytrzymałość na działanie wysokich temperatur oraz ich duże amplitudy, wyrównywać współczynniki rozszerzalności cieplnej pomiędzy obudową a monolitem oraz posiadać małą przepuszczalność gazów wylotowych. W zależności od rodzaju bloku katalitycznego i warunków pracy wykorzystywane są następujące rodzaje mat: standardowa mata przeciwogniowa, mata hybrydowa, mata przeciwogniowa oraz nieprzeciwogniowa. Standardowa mata przeciwogniowa zawiera w swoim składzie ceramiczne włókna glinokrzemianowe wraz ze spoiwem organicznym oraz wermikulitem, który posiada zdolność do rozszerzania się pod wpływem ciepła [17].

Ostatnim już składnikiem to obudowa. Wykonana jest ze stali wysokogatunkowej chromowej lub chromowo-niklowej z dodatkiem aluminium. Charakteryzować powinna się odpornością na korozję, ponieważ element ten narażony jest na bezpośredni kontakt z wodą w czasie opadów atmosferycznych oraz z solą w czasie odśnieżania dróg. Dodatkowo mocuje stabilnie monolit i chroni go przed uszkodzeniami mechanicznymi. Specyficzny dla każdego katalizatora kształt obudowy ma za zadanie w odpowiedni sposób rozprawać dopływające gazy [17, 26].

Poniżej przedstawiono trzy etapy reakcji, jakie zachodzą w katalizatorach trójfunkcyjnych TWC, dzięki wykorzystaniu platynowców w procesie katalitycznego oczyszczania spalin samochodowych [31].



4. Platinum group metals in the environment

Although the history of the catalyst is not long, because the device has been in the US since the 1970s, and in the European Union since the 1990s, there have been some disturbing scientific articles around the world about encountering PGM in various components of the environment. While the advantages of using catalysts are obvious to the environment (according to the EPA, the reduction of emissions by 90%), on the other hand, information on the anthropogenic platinum in the environment has slightly outweighed its advantages because platinum was detected in marine and freshwater, food of plant and animal origin as well as street dust and dust in our homes. The search for the source of the emission began and it was found that a catalytic vehicle was considered to be a significant offender, because the device is exposed to large temperature differences, sudden changes in oxidation-reducing conditions and normal mechanical abrasion, resulting in dusting of the catalysts [32]. Research results [28] on platinum content in samples from road sludge and plants along communication lines from the regions of Austria, Belgium, Sweden, Germany, and the United Kingdom show an increase of 3–6 times in 10 years. Large-scale studies have therefore been undertaken to demonstrate that, depending on the type, manufacturer, and age of the catalyst, each device emits a certain amount of platinum particles, for example, the TWC reactor is rated at $0.002\text{--}0.06\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{km}^{-1}$. Additionally, it has been demonstrated during the study that, as the vehicle speed increases, the amount of emitted platinum particles increases in the environment. In addition, cars with a compression-ignition engine show twice as much dust from a reactor than a spark ignition. Although the traces of platinum released into the environment are metallic and oxidized, of 1% to 10% of platinum can be absorbed by the body [8, 28].

Please note that vehicle mounted devices are not the only PGM emitters for the environment. Platinum compounds are also, as mentioned above, used as medicines for oncological treatment. According to the study, after eight years, trace amounts of platinum are detected in the urine. In addition, it has been proved by the example of German hospitals that a patient oncology unit is able to release 330 g of Pt from the body each day and about 12 g of a patient from a community hospital. In total, in 1996 it gave an emissions of 28.6 kg Pt [5]. Polish legislation does not regulate the amount of PGM

4. Platynowce w środowisku

Choć historia katalizatora nie jest długa, ponieważ urządzenie funkcjonuje w USA od lat 70., a w krajach Unii Europejskiej od lat 90. XX wieku, od pewnego czasu na całym świecie zaczęły pojawiać się niepokojące artykuły naukowe o napotkaniu platynowców w różnych komponentach środowiska. Jakkolwiek zalety wykorzystania katalizatorów są oczywiste dla środowiska (według EPA ograniczenie emisji o 90%), to z drugiej strony informacje o antropogenicznej platynie w środowisku przybliżyły nieco jej atuty, ponieważ platynowce zaczęto wykrywać w wodach morskich i słodkich, glebie, żywności pochodzenia roślinnego, jak i zwierzęcego oraz kurzu ulicznym, jak i w kurzu w naszych domach. Zaczęto poszukiwać źródła emisji i stwierdzono, że za istotnego winowajcę uznaje się samochodowy reaktor katalizacyjny, gdyż urządzenie to narażone jest na duże różnice temperatur, nagłe zmiany warunków utleniająco-redukujących oraz normalny proces mechanicznego ścierania, czego wynikiem jest pylenie z katalizatorów [32]. Wyniki badań naukowych [28] na zawartość platyny w próbkach pochodzących z osadów drogowych oraz roślin wzdłuż ciągów komunikacyjnych z okolic Austrii, Belgii, Szwecji, Niemiec oraz Wielkiej Brytanii wskazują na wzrost wahający się 3–6-krotnie na przestrzeni 10 lat. Dlatego też podjęto badania na szeroka skalę, w których wykazano, że w zależności od rodzaju, producenta oraz wieku katalizatora każde urządzenie emituje pewną ilość cząstek platyny, np. dla reaktora TWC przyjmuje się zakres emisji na poziomie $0,002\text{--}0,06\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{km}^{-1}$. Dodatkowo udowodniono w czasie badań, że wraz ze zwiększeniem prędkości pojazdu wzrasta ilość emitowanych cząstek platyny do środowiska. Ponadto samochody z silnikiem o zapłonie samoczynnym wykazują dwukrotnie większe pylenie z reaktora niż pojazdy z zapłonem iskrowym. Pomimo tego że wydostające się śladowe ilości platyny do środowiska występują w formie metalicznej oraz utlenionych cząstek, to od 1% do 10% platyny może być wchłaniane przez organizmy [8, 28].

Należy pamiętać, że urządzenia montowane w pojazdach nie są jedynymi emitarami platynowców do środowiska. Związki platyny są również, jak wspomniano wyżej, wykorzystywane jako leki w leczeniu onkologicznym. Według badań po ośmiu latach w moczu wykrywalne są śladowe ilości platyny. Ponadto udowodniono na przykładzie niemieckich szpitali, że pacjent oddziału onkologicznego jest w stanie rocznie wydalić z organizmu 330 g Pt, natomiast pacjent ze szpitala komunalnego około 12 g Pt.

entering the sewage system. Also in EU legislation there is no regulation in this area. Another source of platinum in the environment is the chemical industry. It is used for the production of sulfuric acid, ammonia oxidation to nitric acid, and hydrogenation and dehydrogenation of chemical intermediates as substrates for manufacture. Dyes, rubber, pesticides or plastics. As a side effect of production are huge amounts of industrial waste water. A study conducted in 1998 shows that effluents from jewelry factories contained up to 1000 $\mu\text{g/kg}$ Pt, while urban sewage from large cities showed values of 130 $\mu\text{g/kg}$ Pt and small towns of 50 $\mu\text{g/kg}$ Pt [5].

The above only indicates selected PGM emission sources for the environment. In recent years research has begun on the content of platinum, among others. In plants, soil, animals and street dust. The author [33] cites the results of studies from various materials on platinum content. In plants it ranges from 1.6–19.1 ng/g (grass), 80–320 ng/g (grain) and 3.0–6.4 ng/g (moss). In the soil the ranges are: 0.5–330 ng/g platinum, while in river sediments up to 9.6 ng/g rhodium. Regarding the value in street dust it is 7.3–504 ng/g Pt [33]. In addition, the authors report results showing that the TWC catalyst at 140 km/h emits 120 ng/m³ Pt, 0.3 ng/m³ Pd and 20 ng/m³ Rh. In one publication [34], the authors concluded that catalysts of different manufacturers have different platinum emissions into the environment [34].

Another interesting, though similar publication, as above, is a review of the content of platinum in various materials from the Polish territory (Białystok). The results [32] show that in the soil in Australia the average platinum content is at the following level: 153 ng/g Pt, 100 ng/g Pd and 25 ng/g Rh. For comparison, in Austria, these doses are much lower at 16.8 ng/g Pt, 3.8 ng/g Pd and 1 ng/g Rh. Studies of Białystok street sediments showed the following values: 72.5 ng/g Pt, 37.5 ng/g Pd and 13 ng/g Rh. Analysis of road sediments from Australia showed 229.6 ng/g Pt, 150 ng/g Pd and 45 ng/g Rh. Based on this data, platinum and rhodium in street dust are three times higher and palladium is four times higher in Australia than in Poland. In addition, analyses were also carried out on the dust in the tunnels in Białystok and the levels were 13.7 ng/g Pt, 13.5 ng/g Pd, 4 ng/g Rh, whereas measurements in the grass along communication lines indicated 8.5 ng/g Pt, 1.7 ng/g Pd and 0.65 ng/g Rh. As can be seen from the PGM values, they are present in all of the analyzed sample types. However, in relation to the measurement of soil and street dust,

Łącznie w 1996 roku dało to emisję w postaci 28,6 kg Pt [5]. Polskie akty prawne nie normują ilości platynowców wprowadzanych do kanalizacji. Również w prawodawstwie unijnym nie ma regulacji w tym zakresie. Kolejnym źródłem platyny w środowisku jest przemysł chemiczny. Wykorzystywana jest ona do produkcji kwasu siarkowego, utleniania amoniaku do kwasu azotowego oraz reakcji hydrogenacji i dehydrogenacji półproduktów chemicznych, będących substratem do wytworzenia m.in. barwników, gumy, pestycydów czy tworzyw sztucznych. Efektem ubocznym produkcji są olbrzymie ilości ścieków przemysłowych. Z badań przeprowadzonych w 1998 roku wynika, że ścieki pochodzące z zakładów jubilerskich zawierały do 1000 $\mu\text{g/kg}$ Pt, natomiast analizy ścieków miejskich z dużych miast wykazały wartości na poziomie 130 $\mu\text{g/kg}$ Pt, a z małych miejscowości w wysokości 50 $\mu\text{g/kg}$ Pt [5].

Powyżej wskazano jedynie wybrane źródła emisji platynowców do środowiska. W ostatnich latach rozpoczęto badania na zawartość platynowców m.in. w roślinach, glebie, zwierzętach oraz kurzu ulicznym. Autorka [33] przytacza wyniki badań z różnych materiałów na zawartość platynowców. W roślinach waha się ona na poziomie 1,6–19,1 ng/g (trawa), 80–320 ng/g (zboża) oraz 3,0–6,4 ng/g (mchy). W glebie zakresy są następujące: 0,5–330 ng/g platyny, natomiast w osadach rzecznych do 9,6 ng/g rod. Odnośnie wartości w kurzach ulicznych jest to 7,3–504 ng/g Pt [33]. Dodatkowo autorzy publikacji przedstawili wyniki badań wskazujące, że katalizator TWC przy prędkości 140 km/h emituje 120 ng/m³ Pt, 0,3 ng/m³ Pd oraz 20 ng/m³ Rh. W jednej z publikacji [34] autorzy na podstawie analiz stwierdzili, że katalizatory różnych producentów mają niejednakową emisję platynowców do środowiska [34].

Kolejną interesującą, choć podobną publikacją jak powyżej, jest artykuł przeglądowy dotyczący zawartości platynowców w różnych materiałach pochodzących ze środowiska, również z rejonu Polski (Białystok). W pracy [32] przytoczono wyniki wskazujące, że w glebie w Australii średnie zawartości platynowców są na następującym poziomie: 153 ng/g Pt, 100 ng/g Pd oraz 25 ng/g Rh. Dla porównania w Austrii dawki te są dużo niższe: 16,8 ng/g Pt, 3,8 ng/g Pd oraz 1 ng/g Rh. Badania osadów ulicznych z Białegostoku wskazały następujące wartości: 72,5 ng/g Pt, 37,5 ng/g Pd oraz 13 ng/g Rh. Analiza osadów drogowych z Australii wykazała 229,6 ng/g Pt, 150 ng/g Pd i 45 ng/g Rh. Na podstawie tych danych można stwierdzić, że wartości platyny i rod. w kurzu ulicznym są trzykrotnie wyższe,

the differences between countries are significant. This may be due to the fact that Australia has previously introduced a requirement for the use of catalysts in cars than in the European Union [9].

Another alarming signal is the article stating platinum presence along the coast of Ghana. It follows that platinum is already present in the seas and oceans at mean levels of 0.036 $\mu\text{g/L}$ Pt, 0.054 $\mu\text{g/L}$ Pd and 0.003 $\mu\text{g/L}$ Rh [35]. The authors undoubtedly point to anthropogenic factors in the broadly understood automotive industry, emissions from ships and illegal discharges of untreated sewage into waters.

Most commonly used PGM detection techniques include: Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (ICP MS), adsorption voltamperometry (AdSV) and atomic electrothermal absorption spectrometry (ETAAS) [36].

The issue of PGM emissions to the environment was explored by researchers in the late 1980s and continues to this day. At first it was suspected that PGM was not a threat. However, after some time, platinum content was confirmed in both vegetable and animal foods. In one of the publications, the author [37] indicates that increased platinum content was observed in Germany even in vegetables, including eggplants, beetroots, onions, cabbage, carrots and tomatoes. The article mentions an interesting experience. Mussels were mated with the addition of road sediment and these organisms were very well absorbed by PGM, in particular platinum. Taxes on ectomycidae are also included in fish bodies, eg eels. PGM is primarily deposited in intestines, kidneys, liver and bile. In turn, does not find the content of PGM in the blood and muscle. As a statistical survey of Australian citizens daily with food feeds into the body 1.4 μg of platinum. Platinum, palladium and rhodium are collected and accumulated in living organisms comparable to copper but much easier than lead. In addition, most mobile with PGM is palladium. The above mentioned human values may not be high, but it is highly likely that in the future the amount of PGM in the environment will increase, leading to higher concentrations in the organism [36, 37].

All kinds of studies analyzing the impact on individual environmental components and later on the impact on human health have shown that PGM also has a detrimental effect on humans as well. Mostly these are inter alia allergenic activities, but they can also cause excessive damage to the hearing or internal organs. Platinum with long-term exposure and high

a palladu nawet czterokrotnie wyższe w Australii niż w Polsce. Dodatkowo analizy wykonano również na kurzu znajdującym się w tunelach w Białymstoku i otrzymano poziomy: 13,7 ng/g Pt, 13,5 ng/g Pd, 4 ng/g Rh, a pomiary w trawie wzdłuż ciągów komunikacyjnych wskazały na 8,5 ng/g Pt, 1,7 ng/g Pd oraz 0,65 ng/g Rh. Jak można zauważyć po wartościach platynowców, są one obecne we wszystkich z analizowanych typów próbek. Jednak w stosunku do pomiarów gleby i kurzu ulicznego różnice pomiędzy krajami są znaczące. Może się to wiązać z faktem, że w Australii wcześniej wprowadzono nakaz używania katalizatorów w samochodach niż w krajach Unii Europejskiej [9].

Następnym niepokojącym sygnałem jest artykuł stwierdzający obecność platynowców wzdłuż wybrzeża Ghany. Wynika z niego, że platynowce oznaczają się już w morzach i oceanach na średnich poziomach 0,036 $\mu\text{g/L}$ Pt, 0,054 $\mu\text{g/L}$ Pd oraz 0,003 $\mu\text{g/L}$ Rh [35]. Autorzy wskazują niewątpliwie na czynniki antropogeniczne w postaci szeroko rozumianego przemysłu samochodowego, emisji ze statków oraz nielegalnych zrzutów nieoczyszczonych ścieków do wód.

Najczęściej stosowanymi technikami wykrywania platynowców są m.in.: spektroskopia mas z jonizacją w plazmie indukcyjnej sprzężonej (ICP-MS), adsorpcyjna voltamperometria inwersyjna (AdSV) oraz atomowa spektrometria absorpcyjna z atomizacją elektrotermiczną (ETAAS) [36].

Problem emisji platynowców do środowiska zainteresował badaczy pod koniec lat 80. XX wieku i trwa po dziś dzień. Początkowo podejrzewano, że platynowce nie stanowią zagrożenia. Jednak po pewnym czasie potwierdzono zawartość platynowców w żywności zarówno pochodzenia roślinnego, jak i zwierzęcego. W jednej z publikacji autorka [37] wskazuje, że w Niemczech zaobserwowano podwyższone zawartości platynowców nawet w warzywach, m.in.: bakłażanach, burakach, cebuli, kapuście, marchwi oraz pomidorach. W artykule wspomniano o interesującym doświadczeniu. Zanurzono małże wraz z dodatkiem osadu drogowego i okazało się, że organizmy te bardzo dobrze absorbują platynowce, w szczególności platynę. Podatne na kumulację platynowców w swoich organach są również ryby, np. węgorz. PGM odkłada się przede wszystkim w jelitach, nerkach, wątrobie i żółci. Z kolei nie odnajduje się zawartości platynowców we krwi oraz mięśniach. Jak wykazały badania, statystyczny obywatel Australii dziennie wraz z pokarmem wprowadza do organizmu 1,4 μg platyny. Platyna, pallad oraz rod pobierane i akumulowane są w organizmach żywych porównywalnie jak miedź,

doses may possibly have carcinogenic and teratogenic effects – as demonstrated in mouse studies. This metal excreted in the urine leads to kidney damage and the platinum salts are strong allergens. In addition, according to the World Health Organization (WHO), palladium ions are among the most potent allergens among all metals [9].

5. Conclusions

PGM accompanies us in many aspects of life. The extraction and production of these metals is an extremely energy consuming process. They should be used in a sustainable way, primarily due to their catalytic properties, used in automotive reactors. Definitely cheaper and less radical methods are to reduce their consumption and recycling compared to extraction from the Solar System, since recovery of 2 Mg of exhausted catalyst brings 1 kg of pure platinum to prevent the extraction and processing of 150 Mg of ore and 400 Mg of waste rock.

ale znacznie łatwiej niż ołów. Ponadto najbardziej mobilnym z platynowców jest pallad. Może wyżej wymienione wartości oznaczone u ludzi nie są duże, ale wysoce prawdopodobne jest, iż w przyszłości ilość platynowców w środowisku ulegnie zwiększeniu, co w konsekwencji prowadzić będzie do wyższych ich stężeń w organizmach [36, 37].

Wszelkiego rodzaju badania analizujące oddziaływanie na poszczególne komponenty środowiska, a w późniejszym etapie wpływ na zdrowie człowieka, wykazały, że platynowce posiadają szkodliwe działanie również na człowieka. Przeważnie są to działania m.in. alergizujące, ale mogą spowodować w nadmiarze również uszkodzenie słuchu czy narządów wewnętrznych. Platyna przy długotrwałym narażeniu i wysokich dawkach może mieć prawdopodobnie działanie nowotworowe i teratogenne – tak wykazały badania na myszach. Metal ten wydalany z moczem prowadzi do uszkodzenia nerek, zaś sole platynowców są silnymi alergenami. Ponadto według doniesień Światowej Organizacji Zdrowia (WHO) jony palladu zaliczane są do najmocniejszych alergenów wśród wszystkich metali [9].

5. Wnioski

Platynowce towarzyszą nam w wielu aspektach życia. Wydobycie tych metali oraz ich produkcja jest niezmiernie energochłonnym procesem. Należy je wykorzystywać w zrównoważony sposób, przede wszystkim ze względu na swoje właściwości katalityczne, wykorzystywane w samochodowych reaktorach. Zdecydowanie tańszymi metodami i mniej radykalnymi są ograniczenia ich zużycia oraz recykling w porównaniu z wydobyciem z Układu Słonecznego, ponieważ odzysk 2 Mg wyeksploatowanych katalizatorów przynosi 1 kg czystej platyny, co zapobiega wydobyciu i przerobieniu 150 Mg rudy oraz 400 Mg skały płonnej.

References

- [1] <<http://www.who.int/mediacentre/news/releases/2014/air-pollution/en/>>, [13.03.2017 r., g. 21.00].
- [2] Chłopek Z., *Ochrona środowiska naturalnego*, Wydawnictwo Komunikacji i Łączności, Warszawa 2002.
- [3] Fornalczyk A., Saternus M., *Recykling zużytych katalizatorów samochodowych*, „Rudy i Metale” 2007, nr 6, s. 326–332.
- [4] Fornalczyk A., Saternus M., *Zużyte katalizatory samochodowe jako źródło platynowców*, „Rudy i Metale” 2009, nr 2, s. 59–67.
- [5] Gworek B., Mocka A., *Obieg pierwiastków w przyrodzie*, t. 1, Instytut Ochrony Środowiska, Warszawa 2001, s. 14–17.
- [6] Kucharski M., *Recykling metali nieżelaznych*, Wydawnictwo Akademii Górniczo-Hutniczej, Kraków 2010.
- [7] Bogda A., Kabala C., Karczewska A., Szopka K., *Zasoby naturalne i zrównoważony rozwój*, Wydawnictwo Uniwersytetu Przyrodniczego we Wrocławiu, Wrocław 2010.
- [8] Godlewska-Żyłkiewicz B., Pyrzyńska K., *Platynowce – zastosowanie i metody oznaczania*, Małamut, Warszawa 2012.
- [9] Dubiella-Jackowska A., Polkowska Ż., Namieśnik J., *Platinum Group Elements: A challenge for Environmental analytics*, “Polish Journal of Environmental Studies” 2007, Vol. 16, No. 3, pp. 329–345.

- [10] Warmuz A., *Pallad*, „Rudy i Metale” 2011, nr 6, s. 296–303.
- [11] <<http://www.rochoet.com/rhodium.html>>, [13.03.2017 r., g. 20.15].
- [12] <<https://en.wikipedia.org/wiki/Rhodium>> [14.03.2017 r., g. 18.00].
- [13] <<https://en.wikipedia.org/wiki/Osmium>> [13.03.2017 r., g. 20.10].
- [14] Stolarski J.K., *Osm – właściwości, otrzymywanie i zastosowanie*, „Rudy i Metale” 2006, R. 51, nr 8, s. 488–491.
- [15] <<https://en.wikipedia.org/wiki/Iridium>>, [13.03.2017 r., g. 20.00].
- [16] U.S. Geological Survey, *Mineral Commodity Summaries*, January 2016, <<https://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/mcs/2016/mcs2016.pdf>>, [31.05.2017 r., g. 22.30].
- [17] Mizerski W., Szamałek K., *Geologia i surowce mineralne oceanów*, PWN, Warszawa 2009.
- [18] <https://en.wikipedia.org/wiki/Ordinary_chondrite>, [12.03.2017 r., g. 19.00].
- [19] Łuszczek K., *Poszukiwania nowych zasobów surowców w układzie słonecznym*, Prace Naukowe Instytutu Górnictwa Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 2011.
- [20] Fuć P., Merkisz J., *Możliwości recyklingu samochodowych reaktorów katalitycznych*, Materiały II Międzynarodowej Konferencji Naukowo-Technicznej nt.: „Problemy recyklingu”, Rogów 2002, s. 162–167.
- [21] <https://en.wikipedia.org/wiki/Catalytic_converter>, [13.03.2017 r., g. 20.00].
- [22] Kasedorf J., *Gaźniki i katalizatory*, Wydawnictwo Komunikacji i Łączności, Warszawa 2002.
- [23] Amatayakul W., Ramnas O., *Life cycle assessment of a catalytic converter for passenger cars*, “Journal of Cleaner Production” 2001, 9, pp. 395–403.
- [24] <<http://www.mototechnika.republika.pl/pliki/katalizatory.html>>, [22.03.2017 r., g. 16.00].
- [25] Fogler T., *Ziemia rzadkie*, „National Geographic Polska” 2011, nr 11 (146), s. 84–91.
- [26] Bojanowska M., *Wpływ antropogenicznej platyny na elementy środowiska*, „Acta Agrophysica” 2005, 5(3), s. 535–541.
- [27] Amatayakul W., Ramnas O., *Life cycle assessment of a catalytic converter for passenger cars*, “Journal of Cleaner Production” 2001, 9, pp. 395–403.
- [28] Fornalczyk A., *Zużyte katalizatory samochodowe*, „Recykling” 2010, 12 (120).
- [29] Lautenschläger K.H., Schröter W., Wanninger A., *Nowoczesne kompendium chemii*, PWN, Warszawa 2007.
- [30] Dubiella-Jackowska A., *Wykorzystanie wyników badań wód atmosferycznych oraz powierzchniowych do oceny oddziaływania transportu drogowego na środowisko*, praca doktorska, Politechnika Gdańska, Gdańsk 2008.
- [31] Balcerzak M., *Metale szlachetne w środowisku naturalnym i metody ich oznaczania*, „Ochrona Środowiska i Zasobów Naturalnych” 2009, nr 40, s. 13–21.
- [32] Bocca B., Gómez M.M., Laserna J., *Platinum – group elements: quantification in collected exhaust fumes and studies of catalyst surfaces*, “The Science of the Total Environment” 2010, No. 257, pp. 1–15.
- [33] Adokoh C.K., Essumang D.K., *Deposition of platinum – group metals in sediment and water bodies along the coastal belt of Ghana*, “Maejo International Journal of Science and Technology” 2011, 5 (03), pp. 331–349.
- [34] Malejko J., Leśniewska B., Godlewska-Żyłkiewicz B., *Czy metale szlachetne są szlachetne, czyli o biodostępności platyny i palladu*, „Wiadomości Chemiczne” 2007, Polskie Wydawnictwo Chemiczne, s. 86–115.
- [35] Chodkowska E.M., *Źródła platynowców w żywności pochodzenia zwierzęcego i ich wpływ na zdrowie człowieka*, Południowo-Wschodni Oddział Polskiego Towarzystwa Inżynierii Ekologicznej z siedzibą w Rzeszowie i Polskie Towarzystwo Gleboznawcze oddział w Rzeszowie, z. 11, 2009, s. 27–32.
- [36] Fornalczyk A., Saternus M., *Porównanie metod odzysku platyny ze zużytych katalizatorów samochodowych*, „Rudy i Metale” 2011, R. 56, nr 5, s. 259–265.
- [37] Góralczyk M., Kowalski Z., Kulczycka J., *Ekologiczna ocena cyklu życia procesów wytwórczych*, PWN, Warszawa 2007.
- [38] <http://fluid.wme.pwr.wroc.pl/~spalanie/dydaktyka/spalanie_wyklad_mechanika/URZADZENIA/SPALANIE_KATALITYCZNE.PDF>, [22.03.2017 r., g. 19.30].
- [39] <<http://www.platinum.matthey.com/documents/new-item/pgm%20market%20reports/pgm%20market%20report%20november%202015.pdf>>, [13.03.2017 r., g. 20.10].
- [40] Palacios M.A., Gómez M.M., Moldovan M., Morrison G., Rauch S., McLeod C., Laserna J., Lucena P., Caroli S., Alimonti A., Petrucci F., Boca B., Schramel P., Lustig S., Zischka M., Wass U., Stenbom B., Luna M., Saenz J.C., Santamaria J., Torrens J.M., *Platinum-group elements quantification in collected exhaust fumes and studies of catalyst surfaces*, Sci. Total Environ., 257, 2000, pp. 1–15.

Podstawowe wymagania edytorskie dotyczące pisania artykułów do czasopisma „Structure and Environment”

Artykuł powinien być napisany w dwóch wersjach językowych: angielskiej oraz polskiej.

Imię i nazwisko autora
Nazwa uczelni
e-mail autora

Tytuł artykułu

Struktura artykułu:

- Streszczenie
- Słowa kluczowe
- Wprowadzenie
- Kolejne podtytuły
- Podsumowanie
- Bibliografia

Tekst artykułu powinien być napisany czcionką Times New Roman 11, interlinia pojedyncza, wcięcie akapitowe 0,5 cm.

Wzory, tabele, rysunki oraz zdjęcia powinny być ponumerowane zgodnie z kolejnością ich występowania w tekście.

Rysunki oraz zdjęcia o rozdzielczości 300 dpi lub wyższej, format *.TIFF, *.EPS, *.JPG, *.WMF.

Rysunki, zdjęcia oraz tabele zamieszczamy w wersji angielskiej, a ich tytuły podajemy zarówno w języku angielskim, jak i języku polskim.

Bibliografia: Artykuł przeznaczony do publikacji musi być przygotowany zgodnie z postanowieniami ustawy „Prawo autorskie”, które nakłada na autora obowiązek wykazania źródeł wykorzystanych zdjęć, rysunków cytowań, zapożyczeń. Źródła takie należy umieszczać w tekście w nawiasach kwadratowych. Zbiorcze zestawienie bibliografii umieszczamy na końcu artykułu w kolejności cytowania (tylko przy jednej wersji językowej).

Styl bibliograficzny definiuje norma: **PN-ISO 690:2012 Informacja i dokumentacja. Wytyczne opracowania przypisów bibliograficznych i powołań na zasoby informacji.**

Przykłady

Pozycje książkowe

[1] Nazwisko i inicjały imion autora: *Tytuł: podtytuł*. Miejsce wydania: Wydawca, Rok, Numer ISBN.

Praca zbiorowa

[2] Nazwisko i inicjały imion redaktora (red): *Tytuł: podtytuł*. Miejsce wydania: Wydawca, Rok, Numer ISBN.

Rozdziały książek

[3] Nazwisko i inicjały imion autora: *Tytuł: podtytuł rozdziału*. [w]: *Tytuł publikacji*. Miejsce wydania: Wydawca, Rok, Strony (np. s. 10-20), Numer ISBN.

Artykuły w czasopismach

[4] Nazwisko i inicjały imion autora: *Tytuł artykułu*. „Tytuł czasopisma” Rok, Numer, Strony (np. s. 8-27), Numer ISSN.

Strony internetowe

[5] Nazwisko i inicjały imion autora: *Tytuł*. [typ nośnika (np. online)]. [data dostępu: ...]. Dostępny w internecie: Adres strony internetowej

THE REVIEW PROCESS

The following requirements need to be met by the paper:

- the title should reflect the content of the paper
- the content should be within the thematic scope of the journal
- the paper should be properly and clearly divided into paragraphs
- original elements need to be part of the paper
- the research method should be properly selected
- adequate references need to be cited
- interpretation and conclusions should match the presented test results
- the paper should not contain parts indicating commercial use

