

OKOLJSKI VPLIVI GRADBENIH MATERIALOV Z DODATKI JEKLARSKIH ODPADKOV

Tina Oblak

Doktorska disertacija
Mednarodna podiplomska šola Jožefa Stefana
Ljubljana, Slovenija, junij 2013

Komisija za oceno doktorske disertacije:

izr. prof. dr. Ester Heath, predsednik, Inštitut »Jožef Stefan«, Jamova 39, 1000 Ljubljana, Slovenija

prof. dr. Peter Bukovec, Fakulteta za kemijo in kemijsko tehnologijo, Univerza v Ljubljani, Aškerčeva 5, 1000 Ljubljana, Slovenija

doc. dr. Ana Mladenovič, Zavod za gradbeništvo Slovenije, Dimičeva 12, 1000 Ljubljana, Slovenija

MEDNARODNA PODIPLOMSKA ŠOLA JOŽEFA STEFANA
JOŽEF STEFAN INTERNATIONAL POSTGRADUATE SCHOOL



Tina Oblak

OKOLJSKI VPLIVI GRADBENIH MATERIALOV Z DODATKI JEKLARSKIH ODPADKOV

Doktorska disertacija

ENVIRONMENTAL IMPACTS OF BUILDING MATERIALS CONTAINING BY-PRODUCTS FROM STEEL INDUSTRY

Doctoral Dissertation

Mentor: izr. prof. dr. Janez Ščančar

Somentor: izr. prof. dr. Radmila Milačič

Ljubljana, Slovenija, junij 2013

Kazalo

Povzetek	IX
Abstract	XI
Seznam kratic	XIII
1 Uvod	1
1.1 Splošen uvod	1
1.2 Pridelava jekla	3
1.2.1 Nelegirana jekla	3
1.2.2 Legirana jekla	4
1.3 Odpadni materiali iz jeklarske industrije	6
1.3.1 Filtrski prah iz elektroobločne peči	6
1.3.2 Črna jeklarska žindra	7
1.3.3 Bela jeklarska žindra	7
1.4 Zakonodaja o odlaganju odpadnih materialov na odlagališča odpadkov	7
1.5 Analizne tehnike za določanje koncentracij elementov, mineralne sestave in mikrostrukture odpadnih materialov	11
1.5.1 Spektrometrične instrumentalne analizne tehnike	11
1.5.1.1 Atomska absorpcijska spektrometrija	11
1.5.1.2 Masna spektrometrija z induktivno sklopljeno plazmo (ICP-MS)	12
1.6 Analizne tehnike za kemijsko speciacijo elementov	17
1.6.1 Absorpcijska spektrometrija z UV/Vis detekcijo	17
1.6.2 Kromatografske metode s specifičnimi detektorji	18
1.6.2.1 Plinska kromatografija z ICP-MS, MS ali PFPD detekcijo	18
1.6.2.2 Ionsko izmenjalna kromatografija z ETAAS ali ICP-MS detekcijo	18
1.6.2.3 Kelatna ionsko izmenjalna kromatografija	19
1.7 Krom.....	21
1.7.1 Fizikalne in kemijske lastnosti kroma	21
1.7.2 Esencialnost in strupenost kroma	24
1.7.3 Industrijska raba kroma in odpadni materiali z visoko vsebnostjo kroma	24
2 Namen dela in hipoteze	25
3 Materiali in metode	27
3.1 Instrumenti za določitev celotnih koncentracij elementov	27
3.2 Instrumenti za določitev Cr(VI)	27
3.2.1 FPLC-ETAAS	27
3.2.2 FPLC-ICP-MS	28
3.2.3 UV-Vis spektrofotometer	29
3.3 Instrumentalni sklop za določanje celotnih koncentracij kroma v morski vodi.....	29

3.4	Stresalnik in pH meter	30
3.5	Reagenti	30
3.6	Certificirani referenčni materiali	31
3.7	Vzorci in analizni postopki	31
3.7.1	Kemijska sestava filtrskega prahu iz elektroobločne peči	31
3.7.2	Določanje koncentracij celotnega kroma in drugih kovin v izlužkih	31
3.7.3	Določanje koncentracij Cr(VI) v cementu	31
3.7.4	Določanje koncentracij Cr(VI) v izlužkih kompozitov z vodo in slano vodo	32
3.7.4.1	Določanje koncentracij Cr(VI) s FPLC-ETAAS	32
3.7.4.2	Določanje koncentracij Cr(VI) s FPLC-ICP-MS	32
3.7.4.3	Določanje koncentracij Cr(VI) z 1,5 difenil karbazid spektrofotometrijo	33
3.8	Izvedba eksperimentov	33
3.8.1	Izlužitveni test na osnovi difuzije	33
3.8.2	Analizni postopek za določanje koncentracij celotnega kroma v morski vodi z ICP-MS	34
4	Rezultati in razprava	39
4.1	Cementni kompoziti z dodatkom filtrskega prahu iz elektroobločne peči: raziskave vplivov na okolje	39
4.1.1	Izbira analizne tehnike za določanje koncentracij Cr(VI)	39
4.1.1.1	1,5 difenil karbazid spektrofotometrija	39
4.1.1.2	FPLC-ETAAS	39
4.1.1.3	FPLC-ICP-MS	40
4.1.2	Analiza certificiranih referenčnih materialov	41
4.1.3	Ocena dolgoročnih vplivov cementnih kompozitov in cementnih kompozitov z dodatkom filtrskega prahu iz elektroobločne peči na okolje: izluževanje celotnega kroma in Cr(VI)	42
4.1.4	Ocena dolgoročnih vplivov cementnih kompozitov in cementnih kompozitov z dodatkom filtrskega prahu iz elektroobločne peči na okolje: izluževanje izbranih elementov	49
4.2	Primerjava okoljskih vplivov asfaltnih in cementnih kompozitov z dodatkom elektrofiltrskega prahu in asfaltnih kompozitov z dodatkom črne jeklarske žindre	51
4.3	Razvoj analiznega postopka za določanje celotnih koncentracij kroma v morski vodi z ICP-MS po predhodni odstranitvi matrice s kelatno smolo Chelex-100	53
4.3.1	Optimizacija parametrov vezave kroma na smolo Chelex-100	53
4.3.1.1	Vpliv matrice morske vode na vezavo kroma na smolo Chelex-100	53
4.3.1.2	Izbira ustreznega reducenta za redukcijo Cr(VI)	55
4.3.1.2.1	Redukcija Cr(VI) z askorbinsko kislino	55
4.3.1.2.2	Redukcija Cr(VI) z železovim(II) sulfatom	56
4.3.1.3	Preverjanje točnosti analiznega postopka	57
4.3.1.4	Ponovljivost, obnovljivost in meja zaznave analiznega postopka	58
4.3.2	Določanje celotnih koncentracij kroma v realnih vzorcih morske vode z ICP-MS	58
5	Zaključki	61
6	Zahvale	63

7 Literatura in viri	65
Kazalo slik	73
Kazalo tabel.....	75
Priloge	77

Povzetek

Recikliranje in ponovna uporaba odpadkov iz jeklarske industrije sta v svetu dobro poznani praksi, ki se v zadnjem desetletju vse bolj uveljavljata tudi v Sloveniji. Jeklarske odpadke lahko kot ustrezne surovine, ki nadomestijo naravne agregate, uporabljamo v gradbeništvu, zlasti v cestogradnji. S tem razbremenjujemo odlagališča odpadkov, varujemo okolje in ohranjamo naravne surovine. Novi materiali, ki vsebujejo odpadne snovi, morajo izpolnjevati zahteve po ustrezni funkcionalnosti in trajnosti in okoljski sprejemljivosti. Jeklarski odpadki vsebujejo večje množine kovin, ki se potencialno lahko izlužujejo iz novih materialov.

Dolgoročne vplive novih materialov na okolje preučujemo z različnimi izlužitvenimi testi. Med njimi so najpogosteje v rabi izlužitveni testi na osnovi difuzije. Upoštevati moramo tudi, da sta biološka dostopnost in strupenost posameznega elementa odvisni od kemijske oblike, v kateri se ta element nahaja. Krom, ki je pomembna sestavina jeklarskih odpadkov, se glede na pogoje v okolju nahaja v trivalentni obliki (Cr(III)) ali kot šestvalentni krom (Cr(VI)), ki je zelo strupen. Zato je pomembno, da poleg celotne koncentracije kroma določimo tudi koncentracijo izluženega Cr(VI).

V okviru doktorske naloge smo preučevali dolgoročne okoljske vplive cementnih kompozitov, ki smo jim dodali filtrski prah iz elektroobločne peči. V ta namen smo z izlužitvenim testom na osnovi difuzije v vodi in slani vodi 175 dni sledili izluževanju celotnega kroma in Cr(VI) ter nekaterih izbranih kovin iz kompaktnih in zdrobljenih cementnih kompozitov in cementnih kompozitov z dodatkom 1,5 % filtrskega prahu. Zdrobljeni kompoziti so posnemali razmere, ko bi po daljšem času kompoziti v okolju razpadli, slana voda pa je posnemala morsko okolje in sproščanje soli zaradi zimskega soljenja cest. Koncentracije celotnega kroma smo določili z elektrotermično atomsko absorpcijsko spektrometrijo (ETAAS) in Cr(VI) z anionsko izmenjalno hitro tekočinsko kromatografijo (FPLC) z ETAAS detekcijo. Na koncu poizkusa smo v izlužkih določili tudi koncentracije nekaterih izbranih elementov, ki so prisotni v jeklarskih odpadkih. Rezultati so pokazali, da se je krom izluževal pretežno v šestvalentni obliki in to le iz zdrobljenih cementnih kompozitov in cementnih kompozitov z dodatkom filtrskega prahu. Izluženi Cr(VI) je izviral pretežno iz cementa in le v manjšem deležu iz filtrskega prahu. V slani vodi je bil obseg izluževanja večji kot v vodi, vendar koncentracije Cr(VI) niso presegle $100 \mu\text{g L}^{-1}$ in niso predstavljale nevarnosti za okolje. Kljub vsemu pa je potrebno zagotoviti, da Cr(VI) ne doseže zajetij pitne vode in podtalnice. Izluževanje ostalih elementov je bilo zanemarljivo.

Okoljske vplive cementnih kompozitov z dodatkom filtrskega prahu smo primerjali z vplivi, ki jih imajo na okolje asfaltni kompoziti z vgrajenim filtrskim prahom ali črno žlindro.

Določanje točnih koncentracij kroma v vzorcih iz okolja je pomembno pri vrednotenju njegovih okoljskih vplivov. Kompleksne matrice v vzorcih z visoko ionsko močjo, kot sta slana voda ali morska voda, predstavljajo zahteven analizni izziv pri določanju kroma z masno spektrometrijo z induktivno sklopljeno plazmo (ICP-MS).

Razvili smo analizni postopek za določanje celotne koncentracije kroma v morski vodi po odstranitvi matrice z uporabo kelatno ionsko izmenjalne smole Chelex-100 ter določitvi koncentracije kroma z ICP-MS. Cr(III) se v obliki kationa (Cr^{3+}) pri pH 4 veže

na smolo Chelex-100, ki je v NH_4^+ obliki, Cr(VI) , ki je prisoten v obliki aniona pa se na smolo ne veže. Preučili smo parametre, ki vplivajo na vezavo Cr^{3+} na smolo Chelex-100. Ugotovili smo, da v morski vodi MgCl_2 in KCl delno spremenita obliko smole in ovirata vezavo Cr^{3+} . Vpliv matrice morske vode smo zmanjšali z redčenjem vzorca. Da bi omogočili določitev celotnih koncentracij kroma v morski vodi, smo Cr(VI) pred nanosom na kolono reducirali v Cr^{3+} . Kot primeren reducent se je izkazal železov(II) sulfat. Enostaven pristop, ki temelji na predhodni redukciji Cr(VI) in redčenju vzorca morske vode pred postopkom nanosa vzorca na ionsko izmenjalno smolo Chelex-100 ter eluiranjem vezanega Cr^{3+} s HNO_3 , omogoča kvantitativno in zanesljivo določitev vsebnosti celotnega kroma v morski vodi z ICP-MS z mejo zaznave $0,3 \text{ ng Cr mL}^{-1}$.

Abstract

Recycling and reuse of waste by-products from steel industry is a common practice worldwide, which is in the last decade becoming more and more established also in Slovenia. Wastes from steel-making industry can be reused as alternative materials to successfully replace natural raw materials in asphalt mixes and in numerous applications in civil engineering. Re-use of waste materials leads to preservation of natural resources, substantial reduction of landfills load and protection of the environment. The use of materials which contain waste by-products is possible only when such materials possess appropriate technical characteristics, durability and are environmentally acceptable. Waste materials from steel industry contain high amounts of metals which can be potentially leached from new materials.

The long-term environmental impacts of new materials are estimated by different leaching tests. Among them, leaching tests based on diffusion, are commonly applied. It should be considered that the toxicity of element does not depend only on its total concentration, but also on the chemical form in which it is present in the environment. Chromium, which is an important constituent of steel waste by-products, is, depending on conditions, present in the environment in trivalent form (Cr(III)) or as hexavalent chromium (Cr(VI)). The latter species is very toxic. Therefore, it is important to determine not only the total chromium concentration, but also the concentration of leached Cr(VI).

In the frame of the doctoral thesis, the long-term environmental impacts of cement composites to which 1.5 % by mass of electric arc furnace dust has been added were investigated. For this purpose, the concentrations of total Cr and Cr(VI) as well as some selected metals were determined in leachates of compact and ground cement composites and cement composites with addition of filter dust over a time period of 175 days. Ground composites simulated decomposition in the environment with time, while salt water as leaching solution, simulated the seawater environment and release of salt due to salting of roads during the winter time. Concentrations of total chromium were determined by electrothermal atomic absorption spectrometry (ETAAS) and Cr(VI) by anion exchange fast protein liquid chromatography (FPLC) with ETAAS detection. At the end of the experiment, the concentrations of some other metals that are present in steel waste were also determined in leachates. The results indicated that chromium was leached almost solely in its hexavalent form and only from ground composites of cement and cement composites with addition of filter dust. Leaching of Cr(VI) originated primarily from cement and in much lesser extent from filter dust. The extent of leaching was higher in salt water than in water, but the concentrations of Cr(VI) did not exceed $100 \mu\text{g L}^{-1}$ and did not represent environmental burden. Nevertheless, it is important to ensure the conditions that would prevent Cr(VI) release into ground water and drinking water reservoirs. Leaching from other metals was negligible.

Environmental impacts of cement composites with addition of filter dust were also compared to those of asphalt mixes with filter dust and electric arc furnace steel slag.

Accurate determination of chromium concentrations in samples from the environment is important when environmental impacts of chromium are investigated. Complex matrices of samples with high ionic strength, like for instance salt water and seawater,

represent analytical challenge in determination of chromium by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS).

The analytical procedure was developed for the determination of total chromium content in seawater, after matrix removal by the use of chelating ion exchange resin Chelex-100, followed by determination of chromium by ICP-MS. Cr(III) present as cation (Cr^{3+}) is quantitatively retained by the column resin in its NH_4^+ form, while Cr(VI), which exists as an anion, is not retained by the resin. Parameters that influence the binding of Cr^{3+} on the resin Chelex-100 were investigated. It was experimentally found that MgCl_2 and KCl, which are constituents of seawater, partially change the resin form, and therefore inhibit the binding of Cr^{3+} . The influence of seawater matrix was reduced by the dilution of samples. In order to allow determination of total chromium content in seawater, Cr(VI) was before loading on the column resin, reduced to Cr^{3+} by iron(II) sulphate. This original and simple approach, based on the reduction of Cr(VI) and dilution of sample prior to its application onto the chelating ion exchange column, followed by elution of bound Cr^{3+} with HNO_3 , enables quantitative and reliable determination of total chromium in seawater by ICP-MS. Limit of detection of the developed procedure was $0.3 \text{ ng Cr mL}^{-1}$.

Seznam kratic

AAS	=	atomska absorpcijska spektrometrija
AC	=	izmenična električna napetost
APDC	=	amonijev pirolidin ditiokarbamat
CPS	=	število delcev, ki jih v eni sekundi zazna detektor
Chelex-100	=	kelatna ionsko izmenjalna smola, kopolimer stirena in divilbenzena z aktivno iminodiacetatno skupino
DC	=	enosmerna električna napetost
EDXRF	=	tehnika fluorescence rentgenskih žarkov z disperzijo energije
ETAAS	=	elektrotermična atomska absorpcijska spektrometrija
FAAS	=	plamenska atomska absorpcijska spektrometrija
FPLC	=	hitra proteinska tekočinska kromatografija
HEPES	=	2-[4-(2-hidroksi etil)-1-piperazinil]-etan sulfonska kislina
HECM	=	kolizijska celica z visoko energijo helijevih atomov
HMI	=	vmesnik za uvajanje vzorcev s kompleksno sestavo matrice
HPLC	=	visokotlačna tekočinska kromatografija
HNO ₃	=	dušikova(V) kislina
ICP-MS	=	masna spektrometrija z induktivno sklopljeno plazmo
ICP-AES	=	atomska emisijska spektrometrija z induktivno sklopljeno plazmo
MIBK	=	metil izobutil keton
Milli Q voda	=	voda po reverzni osmozi z upornostjo 18,2 MΩ cm
min	=	minuta
m/z	=	enota mase na enoto naboja
NAA	=	nevtronska aktivacijska analiza
NaCl	=	natrijev klorid
NH ₄ OH	=	vodna raztopina amonijaka
PIXE	=	tehnika emisije protonsko induciranih rentgenskih žarkov
Q	=	kvartarni amin
s	=	sekunda
s.p.	=	spektralno čista kemikalija
speciacija	=	kvantitativno določanje kemijskih zvrsti elementov v sledovih
T	=	temperatura
TA	=	termična analiza
TRIS	=	hidroksi metil amino metan
TRXRF	=	tehnika popolnega odboja rentgenskih žarkov
US EPA	=	ameriška agencija za varovanje okolja
WDXRF	=	tehnika fluorescence rentgenskih žarkov z disperzijo valovnih dolžin
x	=	horizontalna koordinatna os v koordinatnem sistemu
XRD	=	rentgenska praškovna difrakcija
XRF	=	rentgenska fluorescenčna spektrometrija
y	=	vertikalna koordinatna os v koordinatnem sistemu
ZAG	=	Zavod za gradbeništvo Slovenije

1 Uvod

1.1 Splošen uvod

V zadnjih desetletjih v razvitih državah intenzivno uporabljajo oziroma reciklirajo različne odpadne materiale, kot so gradbeni odpadki (Corinaldesi et al., 2002; Chen et al., 2003), odpadno steklo (Shayan in Xu, 2004), odpadna guma (Sukontasukkul in Chaikaew, 2006), odpadki iz kamnolomov (Katz in Kovler, 2004), odpadna lesna masa (Sengoz in Topal, 2005), odpadno blato iz komunalnih čistilnih naprav (Valls in Vazquez, 2002), nekovinski deli izrabljenih avtomobilov (Rossetti et al., 2006), prah, ki nastaja v pečeh pri proizvodnji cementa (Katz in Kovler, 2004; Siddique, 2006), asfaltni prah (Katz in Kovler, 2004), premogov prah, elektrofiltrski pepel (Katz in Kovler, 2004; Siddique, 2004) in pepel iz sežigalnic komunalnih odpadkov (Hjelmar et al., 2007). Kot zelo uporabni so se med industrijskimi odpadnimi materiali izkazali nekateri odpadki, ki nastajajo v procesu predelave jekla. Največkrat jih kot sekundarne materiale, ki nadomeščajo naravne surovine, uporabljajo v gradbeništvu. Najbolj kvaliteten odpadek, ki ga izkoriščajo predvsem v cestogradnji, je črna jeklarska žindra (Geiseler, 1996; Shi in Qian, 2000; Motz in Geiseler, 2001; Lind et al., 2001; Chaurand et al., 2007; Pioro in Pioro, 2004; Sofilić et al., 2011; Milačič et al., 2011). V asfalte in gradbene kompozite dodajajo tudi filtrski prah iz elektroobločnih peči (Vahčič et al., 2008; Šturm et al., 2009; Oblak et al., 2011^a; Maslehuddin et al., 2011), medtem ko v strokovni in znanstveni literaturi zasledimo manj študij, ki preučujejo možnosti ponovne uporabe bele žindre (Setién, 2009). Kadar različne odpadne materiale, ki uspešno nadomeščajo naravne surovine, ponovno uporabimo, ohranjamo naravne surovine in zmanjšamo obremenjenost odlagališč odpadkov (Motz, 2001). Tovrstna uporaba odpadnih materialov ima tudi pozitivne ekonomske učinke (Phillips, 2001).

V Sloveniji je jeklarska industrija razmeroma močno razvita in predstavlja eno izmed pomembnih industrijskih panog. Acroni (Jesenice), Metal Ravne (Ravne na Koroškem) in Štore Steel (Štore) že vrsto let proizvajajo specialna jekla. Kot stranski produkt nastajajo različni odpadni materiali. V Sloveniji nastane na letni ravni približno 80000 ton črne žindre, 30000 ton bele žindre in 9000 ton filtrskega prahu. Teh odpadnih materialov zaradi tehničnih vzrokov mnogokrat ne moremo vračati v proizvodni proces ali jih reciklirati na mestu nastanka v jeklarni. Recikliranje jeklarskih odpadkov pogosto ni ekonomsko rentabilno, zato tovrstne odpadne materiale največkrat odlagajo na odlagališča odpadkov. Recikliranje filtrskega prahu iz elektroobločne peči (ponovno pridobivanje kovin) pa se v Sloveniji zaradi relativno majhne količine filtrskega prahu in s tem povezanih visokih stroškov recikliranja ne izplača. Ker je bilo v Sloveniji v preteklosti odlaganje različnih industrijskih in gradbenih odpadkov dokaj poceni, je prišlo do močne preobremenitve nekaterih odlagališč odpadkov. Republika Slovenija želi s povišanimi okoljskimi dajatvami za obremenjevanje okolja industrijske proizvodnje spodbuditi, da bi količine odpadkov zmanjšali, reciklirali ali ponovno uporabili (Uradni list RS, št. 41/2004).

Zato je vse več študij usmerjenih v preučevanje možnosti ponovne uporabe različnih odpadnih materialov iz jeklarske industrije. Med jeklarskimi odpadki so najbolj kvalitetne črne jeklarske žindre. Pri optimalni obdelavi žindre in kontroliranem ohlajanju se na

deponiji metastabilni minerali v žlindri pretvorijo v stabilne oblike z ustrezno mikrostrukturo, ki zagotavlja dolgoročno hrapavost materiala. Črna jeklarska žindra je zaradi visoke žilavosti in drugih odličnih mehansko-fizikalnih lastnosti material, ki lahko uspešno nadomešča najbolj kvalitetne naravne kamnine, iz katerih pridobivajo agregat za obrabne asfaltne plasti (Motz, 2001; Milačič et al., 2011), uporaba črne žindre pa je možna tudi na drugih področjih v gradbeništvu (Geiseler, 1996; Netinger et al., 2010; Ducman in Mladenovič, 2011) ter kot material za utrjevanje brežin (<http://www.euroslag.org/applications/>). Poleg črne žindre sta kot odpadka v jeklarstvu količinsko pomembna tudi bela žindra in filtrski prah iz elektroobločne peči. Bele žindre zaradi prašnate narave in obremenjenosti s topnimi kovinami predstavljajo veliko obremenjenost odlagališč in okolja. Filtrski prah je nevaren odpadek, za katerega v Sloveniji ni primerne odlagališča, zato gre v izvoz, v recikliranje ali odlaganje. Da bi zmanjšali obremenjenost okolja, je pomembno preveriti potencialno uporabnost odpadnih materialov iz jeklarske industrije v gradbeništvu in cestogradnji in slediti že uveljavljeni praksi mnogih razvitih držav po svetu.

Odpadne materiale lahko uporabimo samo takrat, kadar imajo končni izdelki ustrezne fizikalno-mehanske lastnosti in trajnost (Hartlen, 1996; Motz in Geiseler, 2001; Pioro in Pioro, 2004; Hjelm et al., 2007) ter so okoljsko sprejemljivi (Lind et al., 2001; Valls in Vazquez, 2002; Marion et al., 2005; Chaurand et al., 2007; Vahčič et al., 2008; Šturm et al., 2009; US EPA, 2006). Vsak odpadni material, ki ga je možno ponovno uporabiti, lahko namreč vsebuje potencialno strupene snovi, kot so kovine ali različne organske spojine (Fällman, 2000; Yu, 2005). Jeklarski odpadki vsebujejo kot onesnažila predvsem kovine. Pri vgradnji odpadnih materialov v kompozite za uporabo v cestogradnji (Vahčič et al., 2008, Milačič et al., 2011) in drugih področjih gradbeništvu (Laforest in Duchesne, 2005; Batchelor, 2006; Šturm et al., 2009) se kovine v precejšnji meri imobilizirajo. Kljub temu moramo pred uporabo določiti množino strupenih snovi v novem materialu ter oceniti stopnjo tveganja, ki bi ga lahko povzročilo izluževanje potencialno strupenih snovi iz končnih izdelkov v vodno okolje in okolje tal (Marion et al., 2005; Chaurand et al., 2007; Jullien et al., 2006; Flyhammar in Bendz, 2006). Nacionalne uredbe in pravilniki določajo maksimalne dovoljene koncentracije onesnažil v odpadkih. Zakonodaje, ki bi določala okoljske kriterije za nove gradbene proizvode, ni, zato se za vrednotenje vpliva na okolje uporablja kriterij inertnosti iz Uredbe o odlaganju odpadkov na odlagališčih « (Uradni list RS, št. 61/11) . V skladu s slovensko zakonodajo »Pravilnik o obremenjevanju tal z vnašanjem odpadkov« (Uradni list RS, št. 3/2003) je potrebno oceniti celotno vsebnost strupenih snovi v odpadkih ter vsebnost strupenih snovi v vodnih izlužkih (stresanje odpadka z vodo v razmerju 1:10, čas stresanja 24 ur). Slovenska zakonodaja ne predpisuje testov, s katerimi bi ocenili dolgoročne okoljske vplive. Za oceno dolgoročnih okoljskih vplivov novih materialov, ki vsebujejo odpadne materiale, so raziskovalci največkrat uporabljali nizozemski izluževalni test na osnovi difuzije NEN 7345 (1995) (k odpadku dodamo vodo v razmerju 1:5, trajanje testa 14 dni) (Hohberg et al., 2000) oziroma test NEN 7345 z manjšimi spremembami (daljši čas izluževanja, izlužitveno sredstvo voda, slana voda) (Vahčič et al., 2008; Šturm et al., 2009; Milačič et al., 2011; Oblak, 2011^a).

Pri oceni dolgoročnih vplivov novih materialov na okolje moramo upoštevati, da sta biološka dostopnost in strupenost posameznega elementa odvisni od kemijske oblike, v kateri se ta element nahaja (speciacija). Kot primer lahko navedemo krom, ki je v šestvalentni obliki zelo strupen (kancerogen, mutagen, povzročatelj kontaktni dermatitis), medtem ko je v trivalentni obliki esencialen element in v človekovem telesu sodeluje pri presnovi sladkorjev in maščob (Katz in Salem, 1994; Langård in Costa, 2007; Metze et al., 2005). Torej je pri oceni okoljskih vplivov poleg poznavanja mobilnosti elementov zelo pomembno, da poznamo tudi kemijske oblike, v katerih se posamezen element v

preučevanjem vzorcu nahaja (Ščančar in Milačič, 2011). Le tako lahko zagotovimo čim višjo kvaliteto novih materialov ter kemijsko inertnost v smislu minimalnega obremenjevanja okolja.

Pri oceni okoljske ustreznosti novih materialov, ki vsebujejo vgrajene industrijske odpadne snovi, je zelo pomembno, da uporabimo zanesljive metode, s katerimi izvajamo kemijske analize in točnost rezultatov preverimo z ustreznimi referenčnimi materiali, ki jih analiziramo vzporedno s preučevanimi vzorci. Posebno pozornost moramo posvetiti lastnostim matrice vzorca, v kateri določamo strupene komponente, različnim interferencam, ki nastanejo ob samem merjenju, ter jih ustrezno odpraviti. Slednje je še posebej pomembno, kadar izvajamo speciacijsko analizo (Milačič in Ščančar, 2000; Milačič et al., 2002; Milačič in Ščančar, 2003; Séby et al., 2003^a; Séby et al., 2003^b; Ščančar et al., 2005; Ščančar et al., 2007^a; Novotnik et al., 2012^a; Novotnik et al., 2012^b; Novotnik et al., 2012^c; Novotnik et al., 2013).

1.2 Pridelava jekla

Pridelava jekla je eden izmed pomembnih industrijskih procesov, saj je potreba po jeklu vsako leto večja. Jeklo je železova zlitina, ki poleg železa vsebuje tudi ogljik in druge kovine, ki so dodane v procesu legiranja za doseganje zahtevane kvalitete jekla. Ogljika je v jeklih razmeroma malo, navadno do 2 %. Kljub temu ima ogljik pomemben vpliv na uporabne lastnosti jekel. Jekla lahko glede na kemično sestavo uvrstimo v dve večji skupini, in sicer nelegirana jekla oziroma ogljikova jekla in legirana oziroma nerjavna jekla.

Svetovna jeklarska družba (www.worldsteel.org) ocenjuje, da je bila poraba jekla v letu 2001 v svetu 150 kg jekla na prebivalca, leta 2011 pa že 215 kg jekla na prebivalca. Ocenili so tudi, da je bila v letu 2001 svetovna proizvodnja jekla 851 Mt, v letu 2011 pa že 1527 Mt (www.worldsteel.org). Jeklo je tudi najpogosteje recikliran material na svetu, saj vso odpadno jeklo vračajo v proces pridelave novega jekla.

1.2.1 Nelegirana jekla

Nelegirano jeklo je najpogosteje pridelano jeklo. V jeklu je poleg železa in ogljika tudi manjša množina mangana, silicija in aluminija. Jeklo z manjšo množino ogljika ima podobne lastnosti kot železo, je mehko in se lahko oblikuje. Jeklo, ki ima večje množine ogljika, je trše in bolj krhko. Na zraku in ob prisotnosti vlage nelegirano jeklo rjavi (Park, 2000). Nelegirano jeklo se veliko uporablja v gradbeništvu kot konstrukcijsko jeklo in v obliki palic v armiranem betonu. Poleg uporabe v gradbeništvu se nelegirano jeklo uporablja tudi za vzmeti, osi, podložke, za gredi, različne vrste nožev in škarij, v avtomobilski industriji in ladjedelstvu.

Eden izmed načinov pridobivanja nelegiranega jekla je predelava jeklenega odpadka (staro železo ali staro nelegirano jeklo) v elektroobločni peči (Slika 1, Guezennec, 2005; slika 2, Štore Steel). Ta način je v primerjavi s tradicionalnim načinom pridelave jekla (iz železove rude v plavžu) cenejši, poleg tega pa se hkrati ohranjajo tudi nekateri naravni materiali, kot je železova ruda.

Pridobivanje nelegiranih jekel v elektroobločni peči poteka tako, da peč napolnimo z odpadnim jeklom ali železom, dodamo žgano kalcitno (CaO) ali dolomitno (CaMgO) apno ali magnezit (MgO) in v vložek potopimo grafitne elektrode, ki jih uporabno grejemo z električnim tokom. Tik nad odpadnim jeklom se ustvari električni oblok, ki topi jeklo. V fazi taljenja poteka sočasno prepihanje s kisikom, ki dvigne temperaturo do 1700 °C.

Pri pridelavi jekla se tvori črna žilindra, ki plava nad staljenim jeklom v peči, saj ima

manjšo gostoto kot jeklo. Črna žindra, ki je sestavljena predvsem iz kovinskih oksidov, deluje kot toplotna izolacija (preprečuje prekomerno izgubo toplote) ter hkrati varuje notranje stene in strop peči. Ima rafinacijsko funkcijo in veže nečistoče v jeklu, ki so v obliki oksidov. Pomembna komponenta v žindri je tudi železov oksid (FeO), ki prehaja v žindro iz jekla med taljenjem. Kasneje dodamo med taljenjem jekla na površino žindre še oglje ali koks. Ogljik reagira s FeO , pri čemer se tvori elementarno železo (Fe^0) in ogljikov monoksid (CO), kar povzroči penjenje žindre. Ta proces omogoča boljšo toplotno učinkovitost.

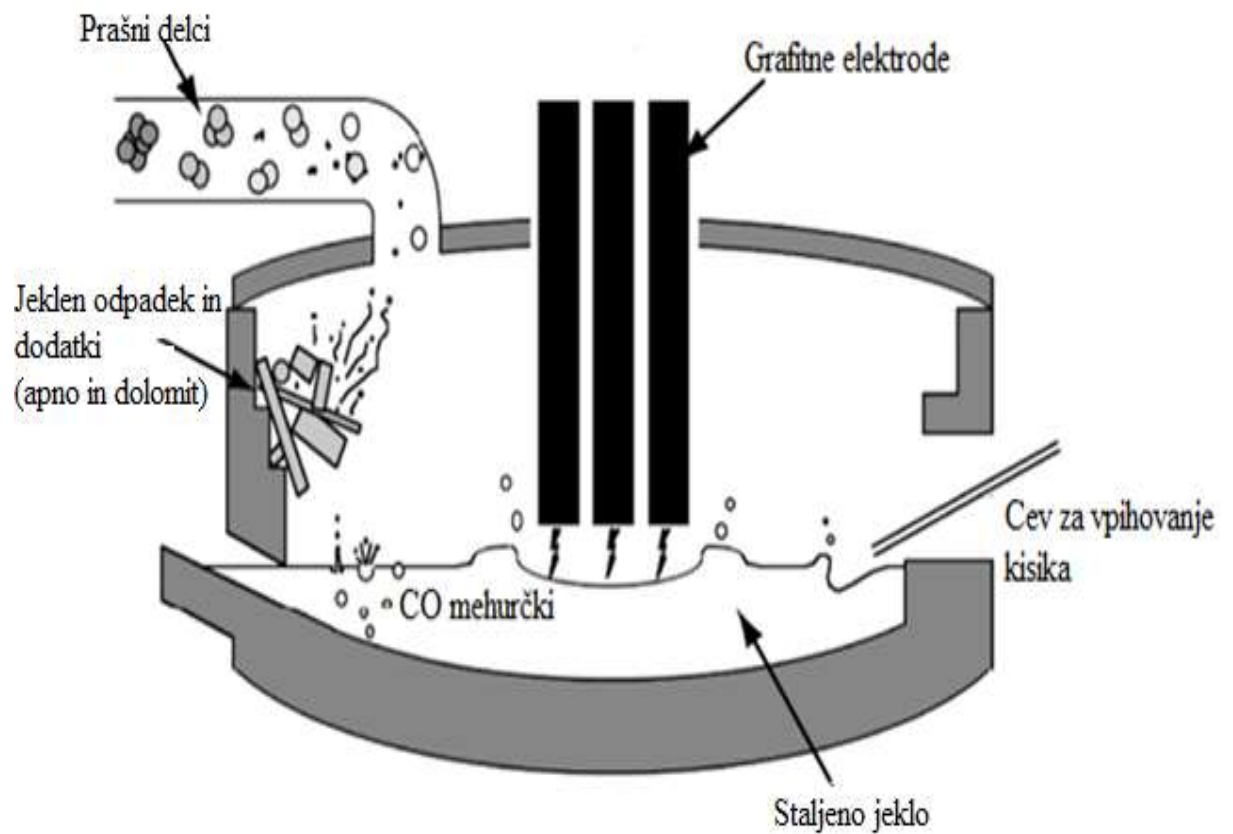
Ko je jeklo popolnoma staljeno, preverimo njegovo kemijsko sestavo. V primeru, da jeklo vsebuje preveč nečistoč, vstavimo v peč še dodatno količino CaO in MgO in povečamo prepihanje s kisikom. Na ta način pretvorimo nečistoče v jeklu (silicij, žveplo, fosfor, aluminij, mangan in kalcij) v okside, ki se vežejo v žindro. Po odstranitvi nečistoč odstranimo iz jekla še presežni ogljik.

Med predelavo jekla presesalna napa, ki je nameščena nad pečjo, vleče prašnate delce v vrečaste filtre. Filtrski prah iz elektroobločne peči je odpadni material, ki prav tako vsebuje visoko koncentracijo kovin. Po končanem taljenju ločimo žindro, ki ima temperaturo med 1000 in 1100 °C, od staljenega jekla z dekantiranjem. Vročo tekočo žindro vlijemo v hladilne jame. Hlajenje pospešimo z vodnimi prhami. Pri tem večina vode odpari, preostalo vodo pa zbiramo v sedimentacijskem bazenu. V proces pridelave jekla vračamo približno 20 % nastale črne žindre. Ohlajeno in zdrobljeno žindro nato odložimo na začasno deponijo, kjer se prične proces kontroliranega staranja (Preston, 1991).

1.2.2 Legirana jekla

Nerjavna oziroma legirana jekla v primerjavi z nelegiranimi vsebujejo več kroma, najmanj 11,5 %. Poleg kroma lahko v procesu dodajajo tudi nikelj, molibden, titan in druge legirne elemente. To skupino predstavljajo korozijsko obstojna jekla. Korozijo preprečuje krom, ki na površini tvori tanek film kromovega oksida (Cr_2O_3) (Kos, 2002). Zaradi korozijske odpornosti, toplotne odpornosti in estetskega videza je uporaba nerjavnega jekla zelo široka. Uporabljamo ga v avtomobilski industriji, v gospodinjstvu (pribor, posode, deli gospodinjskih aparatov), v gradbeništvu, v kirurgiji ter v prehranski industriji (cisterne ali pločevinke za shranjevanje živil).

Pridobivanje legirnega jekla se od proizvodnje nelegiranih jekel razlikuje v tem, da vložku jeklenega odpadka poleg apna dodamo še ustrezno množino kroma (11,5 do 18 %) in niklja (do 8 %) ter manjše množine drugih legirnih elementov, kot na primer molibden in titan. Postopek oksidacije s kisikom poteka pri nizkem tlaku (100–200 mbar) (vakuumski postopek). S tem dosežemo, da se vsebnost ogljika v jeklu kontrolirano zniža na 0,09–0,11 %. Pri prepihanju s kisikom pod nizkim tlakom poteka poleg ciljne oksidacije ogljika tudi oksidacija drugih elementov, predvsem silicija, mangana in kroma. Večina oksidov teh elementov se prenese v žindro. Ker je v žindri prisotna precejšnja množina kromovega oksida (Cr_2O_3), je krom potrebno reducirati, da dosežemo njegovo zeleno sestavo v jeklu. Redukcija žindre poteka pri nizkem tlaku z dodatkom železovega silikata in aluminija, pri čemer se del silicija in aluminija legira v talino jekla. Novo nastalo žindro, v kateri ni več kovinskih oksidov, imenujemo bela žindra (Koroušić, 2003). Ko belo žindro dekantiramo od nastalega jekla, dodamo borno kislino. Bela žindra večinoma ni stabilna in na deponiji razpade v prašnat material.



Slika 1: Shematski prikaz elektroobločne peči (Guezennec, 2005).



Slika 2: Pridobivanje jekla v elektroobločni peči (slikano v podjetju Štore Steel d.o.o.).

1.3 Odpadni materiali iz jeklarske industrije

Pri proizvodnji jekla kot odpadni materiali med drugim nastajajo črna žlindra, bela žlindra in filtrski prah iz elektroobločne peči. Tovrstne materiale je možno uporabiti kot alternativne materiale, ki lahko nadomeščajo naravne surovine v gradbeništvu, kadar poleg tehničnih lastnosti zadoščajo pogoju o okoljski sprejemljivosti (Geiseler, 1996; Motz in Geiseler, 2001; Vahčič et al., 2008; Lind et al., 2001; Šturm et al., 2009; Shi in Qian, 2000; Chaurand et al., 2007; Pioro, 2004; Milačič et al., 2011; Oblak et al., 2011^a).

1.3.1 Filtrski prah iz elektroobločne peči

Filtrski prah iz elektroobločne peči je fin prah, ki nastaja v elektroobločni peči med proizvodnjo jekla. Vsebuje visoke koncentracije cinka in železa, v manjših koncentracijah pa tudi nekatere druge kovine, kot na primer krom, nikelj, baker, kadmij, svinec, mangan (Ščančar et al., IJS DP 9345, 2006). Količina kovin v filtrskem prahu je odvisna predvsem od sestave kovinskega vložka, iz katerega pridobivajo jeklo v elektroobločni peči. Zaradi prašnate narave in vsebnosti večjih količin kovin spada filtrski prah med nevarne odpadke in ga je potrebno odložiti na odlagališča nevarnih odpadkov, kar predstavlja veliko obremenitev za okolje (Guezennec et al., 2005; Oblak et al., 2011^a).

V svetu letno nastane okoli 3,7 milijonov ton filtrskega prahu iz elektroobločne peči, v Sloveniji le 9000 ton letno. Svetovna pridelava jekla se vsako leto poveča in s tem tudi količina filtrskega prahu iz elektroobločne peči.

Če je koncentracija kovin dovolj visoka, ima recikliranje prednost pred odlaganjem. Glavni cilj recikliranja je predvsem pridobiti cink iz filtrskega prahu. Danes poznamo več procesov recikliranja filtrskega prahu, in sicer pirometalurški proces, hidrometalurški proces in proces kemijske separacije (Ruetten, <http://www.valo-res.com/>).

Dosedanje raziskave so pokazale, da filtrski prah iz elektroobločnih peči lahko ponovno uporabimo tako, da ga dodajamo k različnim vrstam asfaltov (Vahčič et al., 2008; Oblak et al., 2011^a), potencialno pa je filtrski prah uporaben tudi kot dodatek cementnim kompozitom za pripravo uteži v pralnih strojih (Šturm et al., 2009).

1.3.2 Črna jeklarska žindra

Pri pridelavi nelegiranega jekla v elektroobločni peči nastaja večja količina črne žindre (na eno tona jekla nastane približno 120 kg žindre). Po koncu procesa žindro odložimo v hladilne jame, kjer poteka nadzorovan proces staranja, pri čemer se žindro več dni hladi z vodnimi prhami. Staranje žindre je zelo pomemben proces, pri katerem se apno in MgO, ki je ostalo v žindri, pretvori v karbonat. Pomembno je, da v žindri ostane čim manj teh komponent. Ob stiku z vlago se namreč pretvorijo v hidrokside, ki imajo večji volumen kot primarni minerali. Posledica je nabrekanje žindre in poškodbe gradbenega kompozita, v katerega je bila vgrajena. Med nadzorovanim procesom ohlajanja se v materialu razvije tudi ustrezna mikrokristalna struktura, ki je analogna porfirski strukturi eruptivnih kamnin, kar zagotavlja visoko žilavost in dolgoročno hrapavost agregata skozi njegov celoten življenjski cikel.

Črna žindra je sestavljena predvsem iz oksidnih mineralov, med katerimi prevladujejo wustit (FeO_x), kromit (FeCr_2O_4) in larnit (Ca_2SiO_4). Poleg tega črna žindra vsebuje tudi vrsto kovinskih sulfidov, silikatov in tudi ostale kovine v elementarni obliki (Bradaškja et al., 2004; Milačič et al., IJS DP-9682).

Glede na fizikalno-mehanske lastnosti je črna žindra povsem primerljiva naravnim kamninam vulkanskega izvora. Danes se črna žindra uporablja kot agregat v asfaltnih zmesih za obrabne plasti v cestogradnji, kot gramozno gredo za železniške tire, za betone ter za nekatere druge aplikacije v gradbeništvu (Chaurand et al., 2007; Geiseler, 1996; Katz in Kovler, 2004; Lind et al., 2001; Milačič et al., 2011; Motz in Geiseler, 2001; Penpolcharoen, 2005; Pioro, 2004; Rojas et al., 2004).

V evropskih jeklarnah vsako leto nastane 45 milijonov ton črne žindre, medtem ko v Sloveniji ta količina znaša med 35 in 40 tisoč ton (<http://www.euroslag.org/applications/>).

1.3.3 Bela jeklarska žindra

Bela žindra je stranski produkt pri pridelavi legiranih jekel v elektroobločni peči in v procesih sekundarne metalurgije. Zaradi prašnate narave, razmeroma velike količine in dejstva, da ni inertna, predstavlja veliko obremenitev za okolje. Tudi bela žindra je potencialno uporabna v gradbeništvu, deloma kot vezivo, deloma kot agregat.

V Evropi med proizvodnjo nerjavnih jekel vsako leto nastane 1,8 milijona ton bele žindre, v Sloveniji pa le 3 tisoč ton na leto (<http://www.euroslag.org/applications/>).

1.4 Zakonodaja o odlaganju odpadnih materialov na odlagališča odpadkov

Slovenska zakonodaja predpisuje v Uredbi o odlaganju odpadkov na odlagališčih (Uradni list RS, št. 61/2011) zahteve, ki jih morajo odpadki izpolnjevati, predno jih odložimo na odlagališča. Glede na lastnosti posameznih vrst odpadkov jih uvršča med:

- nevarni odpadki,
- stabilizirani in nereaktivni nevarni odpadki,
- obdelani komunalni odpadki,
- nenevarni odpadki z nizko vsebnostjo biološko razgradljivih snovi,

- nenevarni odpadki z visoko vsebnostjo biološko razgradljivih snovi,
- inertni odpadki.

Poleg celotnih maksimalnih dovoljenih koncentracij strupenih snovi v odpadkih (Uradni list RS, št. 5/2000) slovenska zakonodaja predpisuje v Uredbi o odlaganju odpadkov na odlagališčih (Uradni list RS, št. 61/2011) še maksimalno dovoljene koncentracije strupenih snovi v vodnih izlužkih, pri čemer je razmerje med volumnom vode in suhe snovi vzorca 10:1, ekstrakcija pa poteka 24 ur z mehanskim stresanjem (SIST EN 12457-4, 2004). Po stresanju vzorce najprej centrifugiramo, filtriramo in določimo koncentracije izbranih onesnažil. Glede na vsebnost onesnažil ob upoštevanju pravilnikov in uredb nacionalne zakonodaje ocenimo, v katero kategorijo spada odpadek. Pri oceni odpadkov iz jeklarske industrije je potrebno preveriti predvsem vsebnost nekaterih izbranih kovin in drugih elementov, tako kot to predvideva slovenska zakonodaja. V tabelah od 1 do 4 so prikazane mejne vrednosti za celotne koncentracije izbranih elementov in koncentracije elementov v vodnem izlužku, ki jih za posamezen tip odpadka dovoljuje slovenska zakonodaja.

Tabela 1: Mejne vrednosti za celotne koncentracije elementov in koncentracije elementov v vodnem izlužku nevarnih odpadkov, določene v Pravilniku o odlaganju odpadkov (Uradni list RS, št. 5/2000*) in Uredbi o odlaganju odpadkov na odlagališčih (Uradni list RS, št. 61/2011**).

Parameter	Celotna koncentracija: Mejne vrednosti po zakonodaji* (mg kg ⁻¹)	Koncentracija v vodnem izlužku: Mejne vrednosti po zakonodaji** (mg kg ⁻¹)
As	5	25
Cd	5	5
Ni	5	40
Pb	10	50
Ba	/	300
Cr	/	70
Cu	/	100
Hg	3	2
Mo	/	30
Sb	/	5
Se	/	7
Zn	/	200

Tabela 2: Mejne vrednosti za celotne koncentracije elementov in koncentracije elementov v vodnem izlužku stabiliziranih in nereaktivnih nevarnih odpadkov ter nenevarnih odpadkov z nizko vsebnostjo biološko razgradljivih snovi, določene v Pravilniku o odlaganju odpadkov (Uradni list RS, št. 5/2000*) in Uredbi o odlaganju odpadkov na odlagališčih (Uradni list RS, št. 61/2011**).

Parameter	Celotna koncentracija: Mejne vrednosti po zakonodaji* (mg kg ⁻¹)	Koncentracija v vodnem izlužku: Mejne vrednosti po zakonodaji** (mg kg ⁻¹)
As	/	2
Cd	/	1
Ni	/	10
Pb	/	10
Ba	/	100
Cr	/	10
Cu	/	50
Hg	/	0,2
Mo	/	10
Sb	/	0,7
Se	/	0,5
Zn	/	50

Tabela 3: Mejne vrednosti za celotne koncentracije elementov in koncentracije elementov v vodnem izlužku nenevarnih odpadkov z visoko vsebnostjo biološko razgradljivih snovi, določene v Pravilniku o odlaganju odpadkov (Uradni list RS, št. 5/2000*) in Uredbi o odlaganju odpadkov na odlagališčih (Uradni list RS, št. 61/2011**).

Parameter	Celotna koncentracija: Mejne vrednosti po zakonodaji* (mg kg ⁻¹)	Koncentracija v vodnem izlužku: Mejne vrednosti po zakonodaji** (mg kg ⁻¹)
As	/	2
Cd	/	3
Ni	/	10
Pb	/	10
Ba	/	100
Cr	/	10
Cu	/	50
Hg	/	0,2
Mo	/	10
Sb	/	0,7
Se	/	0,5
Zn	/	50

Tabela 4: Mejne vrednosti za celotne koncentracije elementov in koncentracije elementov v vodnem izlužku inertnih odpadkov, določene v Pravilniku o odlaganju odpadkov (Uradni list RS, št. 5/2000*) in Uredbi o odlaganju odpadkov na odlagališčih (Uradni list RS, št. 61/2011**).

Parameter	Celotna koncentracija: Mjerne vrednosti po zakonodaji* (mg kg ⁻¹)	Koncentracija v vodnem izlužku: Mjerne vrednosti po zakonodaji** (mg kg ⁻¹)
As	200	0,5
Cu	500	2
Zn	1500	4
Cd	12	0,04
Co	250	/
Cr	500	0,5
Mo	500	0,5
Ni	500	0,4
Pb	500	0,5
Ba	/	20
Hg	10	0,01
Sb	/	0,06
Se	/	0,1

Pri presoji obremenjenosti okolja se izlužitveni test opravlja tako v izhodnih odpadnih materialih (Uradni list RS, št. 61/2011; Fällman, 2000; Yu et al., 2005), kot tudi v novih materialih, v katere odpadke vgradimo (Chaurand et al., 2007; Hartlen, 1996; Hohberg et al., 2000; Vahčič et al., 2008; Šturm, et al., 2009). Za oceno okoljske sprejemljivosti kompozitov z vgrajenimi odpadnimi materiali je na voljo več izlužitvenih testov, kot na primer Evropska preizkusna metoda za izluževanje iz agregatov (Deutsches institut für Normung, 2002), US EPA-Karakterizacija odpadnih materialov (US EPA, 2006) in dopolnjen test za izluževanje iz zdrobljenih odpadnih materialov in mulja (SIST EN 12457-4, 2004).

Ko želimo oceniti dolgoročne vplive, ki bi jih imeli na okolje novi materiali z vgrajenimi odpadnimi surovinami, uporabimo izlužitvene teste na osnovi difuzije. Standardiziran izlužitveni test na osnovi difuzije za izluževanje strupenih snovi iz odpadnih materialov predpisuje nizozemski standard NEN 7345 (NEN 7345, 1995). Pri NEN 7345 testu je razmerje med prostornino kompozita in prostornino dodane vode 1:5, izluževanju onesnažil sledimo 14 dni. Omenjeni test so za oceno dolgoročnega izluževanja kovin iz betonov uporabili Hohberg in sodelavci (Hohberg et al., 2000), z manjšimi modifikacijami pa smo NEN 7345 test (čas izluževanja 180 dni, izlužitveno sredstvo voda in slana voda, kompaktni in zdrobljeni kompoziti) uporabili v naši raziskovalni skupini (Vahčič et al., 2008; Šturm et al., 2009; Milačič et al., 2011). Pri oceni dolgoročnih vplivov novih materialov na okolje moramo upoštevati, da ima pri nekaterih elementih njihova kemijska oblika bistven vpliv na okolje. Čeprav je šestvalentni krom zelo strupen, trivalentni pa bistveno manj strupen, slovenska zakonodaja v vodnih izlužkih odpadnih materialov še ne predvideva določitve šestvalentnega kroma.

Leta 2008 je bila sprejeta Evropska direktiva o ravnanju z odpadki (2008/98/ES), ki uveljavlja petstopenjsko hierarhijo ravnanja z odpadki:

1. preprečevanje in zmanjševanje nastajanja
2. priprava za ponovno uporabo
3. recikliranje
4. druga predelava (primer energetska predelava)
5. odstranjevanje (primer sežig ali odlaganje)

Iz navedenega sledi, da imajo preprečevanje in zmanjševanje količine odpadkov ter ponovna uporaba odpadnih materialov prednost pred odlaganjem odpadkov na odlagališča.

1.5 Analizne tehnike za določanje koncentracij elementov, mineralne sestave in mikrostrukture odpadnih materialov

Odpadni materiali iz jeklarske industrije lahko vsebujejo različne strupene snovi, med katerimi se najpogosteje pojavljajo kovine. Koncentracije elementov kvantitativno največkrat določimo s spektrometričnimi instrumentalnimi analiznimi tehnikami (Skoog et al., 1998), kot so plamenska atomska absorpcijska spektrometrija (FAAS), elektrotermična atomska absorpcijska spektrometrija (ETAAS), atomska emisijska spektrometrija z induktivno sklopljeno plazmo (ICP-AES) in masna spektrometrija z induktivno sklopljeno plazmo (ICP-MS). Pred določanjem celotnih koncentracij elementov s spektrometričnimi instrumentalnimi analiznimi tehnikami moramo vzorce najprej razkrojiti. V ta namen največkrat uporabimo razkroj s kislinami v mikrovalovni pečici (Zupančič et al., 2006).

Primerne analizne tehnike za določanje elementov v trdnih vzorcih brez predhodnega razkroja so rentgenska fluorescenčna spektrometrija (XRF), tehnika fluorescence rentgenskih žarkov z disperzijo energije (EDXRF), tehnika fluorescence rentgenskih žarkov z disperzijo valovnih dolžin (WDXRF), tehnika popolnega odboja rentgenskih žarkov (TRXRF) in tehnika emisije protonsko induciranih rentgenskih žarkov (PIXE) (Rouessac in Rouessac, 2007^a). Primerno občutljiva in natančna metoda za analizo sledov elementov v vzorcih je tudi nevtronska aktivacijska analiza (NAA), ki pa je manj dostopna, ker zahteva za tvorbo nevtronov nuklearni reaktor (Kellner et al., 2004^a).

Nekateri odpadni materiali vsebujejo strupene snovi v takšnih koncentracijah, da njihova vgradnja v nevezane gradbene kompozite ni možna. V teh primerih se odpadki učinkovito stabilizirajo, če jih uporabimo v vezanih kompozitih, kot so denimo asfalti in betoni. S tem strupene komponente pretvorimo v stabilne oblike (Laforest in Duchesne, 2005; Vempati et al., 1995). Mikrostrukturo in mineralno sestavo materiala lahko sledimo s tehniko rentgenske praškovne difrakcije (XRD) ter s termično analizo (TA) (Kmecl in Bukovec, 1999; Rha et al., 2000).

1.5.1 Spektrometrične instrumentalne analizne tehnike

Koncentracije elementov v preiskovanih vzorcih smo pri delu določali s plamensko in elektrotermično atomsko absorpcijsko spektrometrijo ter masno spektrometrijo z induktivno sklopljeno plazmo.

1.5.1.1 Atomska absorpcijska spektrometrija

Atomska absorpcijska spektrometrija je instrumentalna analizna metoda, ki temelji na sposobnosti atomov, da absorbirajo svetlobo karakterističnih valovnih dolžin. Kot izvor svetlobe največkrat uporabljamo žarnice z votlo katodo. Atomizacijski medij je plamen (plamenska atomska absorpcijska spektrometrija, FAAS) ali uporovno greta grafitna

kiveta (elektrotermična atomska absorpcijska spektrometrija, ETAAS). Svetlobo iz žarnice z votlo katodo vodimo skozi atomizacijski medij do detektorja (fotopomnoževalke). Valovno dolžino črte, pri kateri določamo koncentracijo posameznega elementa, izoliramo z monokromatorjem. V atomizacijski medij vnašamo večinoma raztopine, le redko trdne vzorce ali suspenzije. Trdne vzorce je potrebno pred analizo razkrojiti.

Pri FAAS vzorec vnašamo v plamen z razprševanjem z razpršilnikom. V plamenu najprej odpari topilo vzorca, nato se stalijo soli v vzorcu. Elementi, prisotni v vzorcu, tvorijo z zračnim kisikom okside, ki pri temperaturi plamena disociirajo do prostih atomov.

Pri ETAAS v grafitno kiveto vnesemo glede na koncentracijo 10–20 μL vzorca. Pri ETAAS potekajo po vnosu vzorca v grafitno kiveto zaporedoma sledeče faze:

- sušenje, v kateri posušimo vzorec in odparimo kisline prisotne v vzorcu,
- sežig, med katerim odstranimo organske substance, matrico vzorca in soli,
- atomizacija.

Fazi sežig in atomizacija potekata pri optimalni temperaturi, ki jo predhodno določimo za vsak element posebej.

Poleg specifične absorpcije atomov merjenega elementa prihaja pri FAAS in ETAAS tudi do nespecifične absorpcije, ki jo povzročajo različne nedisociirane molekule in sipanje svetlobe na neizparjenih trdnih delcih. Nespecifično absorpcijo kompenziramo s korekcijo ozadja z devterijevo žarnico ali s korekcijo, ki temelji na Zeemanovem učinku.

Pri določanju koncentracij alkalijskih in zemljoalkalijskih elementov s FAAS pride zaradi nizke ionizacijske energije ($< 6 \text{ eV}$) pri visoki temperaturi plamena (2300 K plamen zrak-acetilen plamen, 2900 K plamen didušikov oksid – acetilen) do ionizacije in izgube prostih atomov merjenega elementa. Da ionizacijo preprečimo, dodamo veliko količino lahko ionizirajočega elementa, na primer cezij (ionizacijska energija 3,89 eV) ali kalij (ionizacijska energija 4,34 eV). S tem dosežemo prebitek prostih elektronov v plamenu, ki po zakonu o delovanju mas obrnejo ravnotežje reakcije v tvorbo prostih atomov elementa, ki ga določamo.

S FAAS elemente v splošnem določamo v koncentracijskem območju 0,1 do 50 $\mu\text{g mL}^{-1}$, z ETAAS pa elemente določamo v koncentracijskem območju 1 do 50 ng mL^{-1} (Skoog et al., 1998; Kellner et al., 2004^b).

1.5.1.2 Masna spektrometrija z induktivno sklopljeno plazmo (ICP-MS)

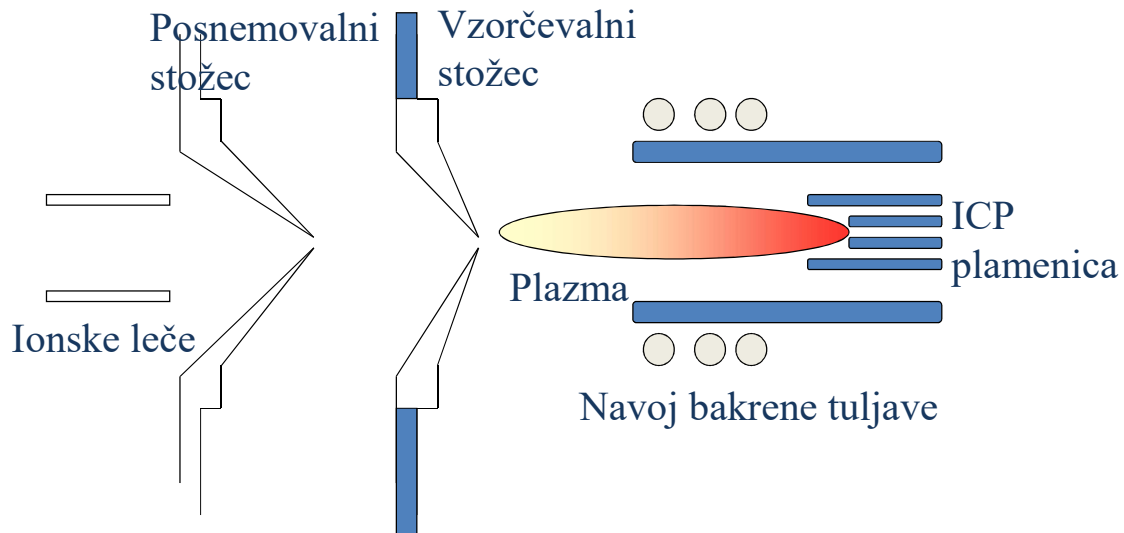
Masna spektrometrija z induktivno sklopljeno plazmo (ICP-MS) je v današnjem času ena izmed vodilnih tehnik, ki jo uporabljamo za določanje koncentracij kemijskih elementov v vzorcih. ICP-MS je hitra in zelo selektivna tehnika, ki omogoča hkratno analizo več elementov (multielementna analiza), ima zelo nizke meje zaznave (pod ng mL^{-1}) in široko linearno območje merjenja (čez več koncentracijskih velikostnih razredov). Pomembna prednost ICP-MS pred ostalimi spektrometričnimi tehnikami je, da z njo lahko točno določimo tudi izotopska razmerja znotraj posameznega elementa ali izotopska razmerja med različnimi kemijskimi elementi. Z ICP-MS lahko v enotni instrumentalni sklop povežemo različne kemijske separacijske tehnike, kot na primer tekočinsko kromatografijo in kapilarno elektroforezo (eluent iz kolone uvajamo v razpršilnik in ga direktno povežemo z induktivno sklopljeno plazmo (ICP)) ter plinsko kromatografijo (ločene plinaste komponente, ki izhajajo iz plinskega kromatografa, preko ogrevanega vmesnika direktno povežemo s plamenico ICP). Kombinacija različnih separacijskih tehnik in visokozmogljivega elementnega detektorja (ICP-MS) omogoča izvedbo

kemijske speciacijske analize elementov na zelo nizkih koncentracijskih nivojih.

Tekoče vzorce vnašamo v plazmo z različnimi razpršilniki, med njimi najpogosteje uporabljamo pnevmatske razpršilnike, ki delujejo pri pretokih vzorca od 0,3 do 1,5 mL min⁻¹. Kapljice s premerom manjšim od 20 µm se v razpršilni komori pomešajo z nosilnim plinom argonom v aerosol. Tok nosilnega plina uvaja aerosol v plazmo, kjer kapljice odparijo. Večje kapljice v razpršilni komori kondenzirajo in zaradi gravitacije odtečejo v odtok. S pnevmatskimi razpršilniki v plazmo vnesemo največ do 2 % tekočega vzorca.

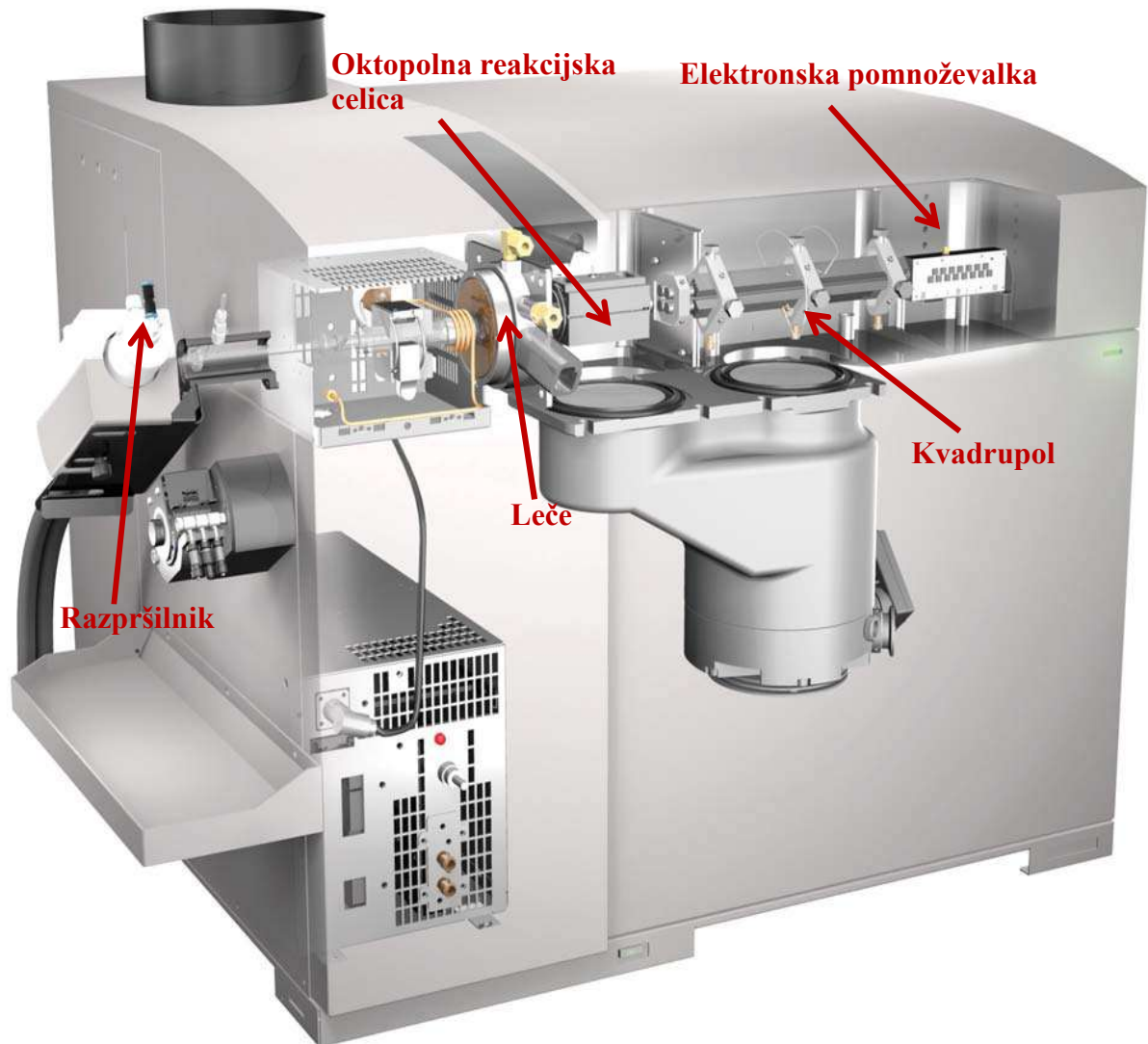
ICP je elektroprevodni visokoionizirani plin, najpogosteje argon, ki predstavlja temperaturno zelo stabilen ionizacijski medij. Plazmo sestavljajo kationi argona (Ar⁺), elektroni (e⁻) in nevtralni atomi argona (Ar⁰). Plazma nastaja v plamenici, ki jo sestavljajo tri koncentrične cevi iz kremenovega stekla. Aerosol dovajamo v nosilnem toku argona (razpršilni oziroma nosilni plin) skozi osrednjo, notranjo cev plamenice iz kremenovega stekla pri pretoku 0,8 do 1,2 L min⁻¹. Pravokotno na smer potovanja vzorca uvajamo v to cev še argon pri pretoku 1 L min⁻¹ (plazemski plin). Z njim potiskamo aerosol v smeri proti masnemu spektrometru in hkrati hladimo steklene stene cevi. Pravokotno na smer potovanja vzorca uvajamo v prostor, ki ga omejujeta stena notranje cevi in zunanja stena plamenice, tudi zunanji tok argona pri pretoku 15 L min⁻¹ (pomožni plin). S pomožnim plinom vzdržujemo plazmo in hladimo kremenove cevi plamenice. Okrog plamenice je navita bakrena tuljava, ki je hlajena z vodo. Povezana je z radiofrekvenčnim generatorjem, skozi katerega teče izmenični tok visoke frekvence (40 MHz) in moči 1–2 KW. Ionizacijo argona sprožimo s curkom elektronov, ki ga tvorimo s Teslovim vžigalnikom. Pri interakciji med magnetnim poljem, ki ga inducira tok z visoko frekvenco, in nabitimi delci (Ar⁺) nastane plazma s temperaturo med 6000 in 10000 K. Pri visoki temperaturi plazme vzorec upari, atomizira ter v večji meri ionizira. ICP je temperaturno zelo stabilen medij in učinkovito ionizira večino elementov periodnega sistema. Ionizacija je odvisna predvsem od ionizacijskega potenciala posameznega elementa in gostote elektronov v ICP. Učinkovitost ionizacije za elemente z ionizacijskim potencialom, manjšim ali enakim 7 eV, je v ICP 100 %, pri elementih z višjim ionizacijskim potencialom pa učinkovitost ionizacije pada. Za večino elementov periodnega sistema je ICP učinkovit izvor ionov, ki jih zazna masni spektrometer (de Laeter, 2001).

Pri povezavi ICP z masnim spektrometrom je najbolj kritičen del vmesnik, preko katerega poteka prenos ionov iz ICP pri atmosferskem tlaku, do masnega spektrometra s tlakom 10⁻⁵ Pa (Slika 3). V vmesniku z rotacijsko črpalko vzdržujemo podtlak (približno 300 Pa), ki posrka ione iz ICP skozi odprtini v vzorčevalnem (premer odprtine od 0,8 do 1,2 mm) in posnemovalnem stožcu (premer odprtine od 0,4 do 0,8 mm). Nastali ionski žarek s sistemom ionskih leč vodimo naprej v masni analizator. Ionske leče so sestavljene iz kovinskih ploščic in valjev, ki so pod ustrezno električno napetostjo. Z njimi odstranimo fotone in nevtralne kemijske zvrsti elementov in tako stabiliziramo merjeni signal. Masni analizator loči ione glede na razmerje med njihovo maso in nabojem (*m/z*).



Slika 3: Shematski prikaz ICP-MS vmesnika.

Kvadrupolni masni analizator: Pri tehniki ICP-MS najpogosteje uporabljamo kvadrupolni masni analizator, ki loči ione glede na razmerje med njihovo maso in nabojem (m/z). Sestavljajo ga štiri enake cilindrične elektrode. Po dve nasprotni elektrodi sta povezani in priključeni na enosmerno napetost, na vseh elektrodah pa hkrati teče še izmenična napetost. Ko ioni stopijo v masni analizator, potujejo vzdolž njegove osi z in hkrati zaradi električnega polja med elektrodami oscilirajo v smereh x in y . Za ione s posameznim razmerjem m/z so nihanja stabilna le pri določenem razmerju med enosmerno (DC) in izmenično napetostjo (AC). Preostali ioni zadenejo elektrode in se pri tem razelektrijo ali se med njimi izgubijo. Masni spekter posnamemo tako, da spreminjamo enosmerno in izmenično napetost na elektrodah, pri čemer njuno razmerje ohranjamo konstantno. Ioni, ki so prešli masni analizator, zadenejo detektor. Kot detektor se pri ICP-MS običajno uporablja pomnoževalka elektronov ali detektor z nizem dinod. Kvadrupolni masni analizator je masni spektrometer z nizko ločljivostjo in lahko razlikuje m/z za eno enoto, kar zadošča, da določimo posamezne izotope elementov (de Laeter, 2001; ICP-MS Inductively coupled plasma mass spectrometry, 2005). Shematski prikaz ICP-MS instrumenta Agilent 7700x, ki smo ga uporabili pri svojem delu, je predstavljen na sliki 4.



Slika 4: Prikaz ICP-MS instrumenta Agilent 7700x. (vir: Agilent 7700 Series ICP-MS brochure).

Interference merjenja pri ICP-MS: Pri določanju elementov z ICP-MS moramo upoštevati interference merjenja. Interference merjenja pri ICP-MS razdelimo v dve glavni skupini, in sicer na spektralne in nespektralne. S skrbno optimizacijo instrumentalnih pogojev merjenja lahko interference uspešno zmanjšamo ali celo odpravimo (Thomas, 2004).

Nespektralne interference: Nespektralne interference povzročajo spojine, prisotne v vzorcu, ki ga analiziramo. Raztopina vzorca ima zaradi matrice in dodanih kislin, ki smo jih uporabili pri razkroju vzorcev, glede na vodne standardne raztopine drugačno viskoznost in površinsko napetost. Le-ti vplivata na velikost kapljic aerosola vzorca, ki se tvorijo v razpršilniku, in s tem tudi na učinkovitost razprševanja in transporta vzorca. Raztopine vzorcev, ki vsebujejo visoko koncentracijo raztopljenih soli (več kot 1 %), lahko zamašijo razpršilnik, ker se sol nalaga v plamenici in na vzorčevalni stožec.

Matrica vzorca lahko vpliva tudi na ionizacijo elementov v ICP. Elementi, ki imajo ionizacijski potencial večji od 8 eV, kot so na primer Cd, Zn, As, Se in Hg, lahko zaradi vpliva sestave vzorca v ICP le delno ionizirajo, kar posledično privede do zmanjšanja analiznega signala kemijskega elementa, ki ga merimo.

Ko določamo nizke koncentracije elementov z lažjimi masami v vzorcu, ki vsebuje visoke koncentracije elementov z visokimi masami, pride na poti skozi prostor z ionskimi lečami do pojava, da težji pozitivno nabiti ioni elementov v matrici vzorca odbijejo lažje ione elementov, ki jih določamo. Zaradi tega je učinkovitost prehoda lažjih ionov elementov skozi masni analizator do detektorja slabša (tako imenovani »matrix-induced space-charge effect«), kar posledično vodi do zmanjšane občutljivosti merjenja lahkih elementov in njihovih višjih mej zaznave.

Nespektralne interference lahko zmanjšamo oziroma odpravimo z redčenjem vzorca, spreminjanjem pogojev v plazmi, uporabo internih standardov, pripravo kalibracijskih standardov v matrici vzorcev ter z uporabo metode izotopskega redčenja.

Spektralne interference: Spektralne interference pri meritvah ICP-MS povzročajo monoatomski ioni (izobarne interference), poliatomski ioni oziroma molekularni ioni in dvojnjo nabiti ioni.

Izobarne interference nastanejo, kadar imata merjeni element in element, prisoten v vzorcu (ali plazmi), enak m/z . Primer izobarnih interferenc je določitev kalcija na masi 40 ($^{40}\text{Ar}^+$ povzroča izobarno interferenco s $^{40}\text{Ca}^+$) in kroma na masi 50 v vzorcu z visoko koncentracijo vanadija ($^{50}\text{V}^+$ povzroča izobarno interferenco s $^{50}\text{Cr}^+$). Tovrstnim interferencam se lahko izognemo tako, da izberemo drug izotop elementa, ki ga želimo meriti, s spreminjanjem pogojev v plazmi (hladna plazma) ter z uporabo reakcijske celice.

Med najbolj pogoste spektralne interference spadajo poliatomske interference, ki nastajajo pri interakciji med plazemskim plinom (Ar), posameznimi sestavinami vzorca, elementi, ki so prisotni v vzorcu, ter zračnim kisikom in dušikom. Nekaj primerov poliatomskih interferenc prikazuje Tabela 5.

Tabela 5: Nekateri značilni primeri poliatomskih interferenc, ki nastanejo pri interakciji med plazemskim plinom (Ar), posameznimi sestavinami vzorca, elementi, ki so prisotni v vzorcu, ter zračnim kisikom in dušikom (povzeto po referenci Thomas, 2005).

Element/izotop	Matrica/topilo	Poliatomska interferenca
$^{39}\text{K}^+$	H_2O	$^{38}\text{ArH}^+$
$^{56}\text{Fe}^+$	H_2O	$^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}^+$
$^{80}\text{Se}^+$	H_2O	$^{40}\text{Ar}^{40}\text{Ar}^+$
$^{51}\text{V}^+$	HCl	$^{35}\text{Cl}^{16}\text{O}^+$
$^{75}\text{As}^+$	HCl	$^{40}\text{Ar}^{35}\text{Cl}^+$
$^{28}\text{Si}^+$	HNO_3	$^{14}\text{N}^{14}\text{N}^+$
$^{55}\text{Mn}^+$	HNO_3	$^{40}\text{Ar}^{15}\text{N}^+$
$^{52}\text{Cr}^+$	H_2SO_4	$^{34}\text{S}^{18}\text{O}^+$
$^{63}\text{Cu}^+$	H_3PO_4	$^{31}\text{P}^{16}\text{O}^{16}\text{O}^+$
$^{24}\text{Mg}^+$	Organska topila	$^{12}\text{C}^{12}\text{C}^+$
$^{52}\text{Cr}^+$	Organska topila, karbonati	$^{40}\text{Ar}^{12}\text{C}^+$
$^{65}\text{Cu}^+$	Minerali	$^{48}\text{Ca}^{16}\text{OH}^+$
$^{63}\text{Cu}^+$	Morska voda	$^{40}\text{Ar}^{23}\text{Na}^+$
$^{52}\text{Cr}^+$	Morska voda	$^{35}\text{Cl}^{16}\text{O}^{17}\text{H}^+$, $^{35}\text{Cl}^{17}\text{O}^+$
$^{53}\text{Cr}^+$	Morska voda	$^{37}\text{Cl}^{16}\text{O}^+$, $^{35}\text{Cl}^{18}\text{O}^+$

Poliatomske interference lahko odstranimo na več načinov, in sicer: z zmanjšanjem vnosa vode v plazmo, zmanjšanjem oziroma izogibanjem uporabe nekaterih kislin (HCl , HClO_4 , H_2SO_4 , H_3PO_4) v raztopini vzorca, optimizacijo pogojev v plazmi (hladna plazma) ali z uporabo visoko ločljivostnega masnega spektrometra. Novejši instrumenti učinkovito odpravljajo poliatomske interference z uporabo kolizijske-reakcijske celice, ki

je nameščena med ionskimi lečami in kvadrupolnim masnim analizatorjem.

Z vpihovanjem amonijaka, metana, kisika ali vodika v reakcijsko celico sprožimo kemijsko reakcijo med dodanim plinom in ionom elementa, ki ga določamo in mu tako spremenimo (povečamo) maso. Primer: Poliatomni interferenci $^{40}\text{Ar}^{40}\text{Ar}^+$ pri določanju selena na m/z 80 se lahko izognemo tako, da v reakcijsko-kolizijsko celico vpihujemo vodik, ki tvori s $^{80}\text{Se}^+$ ion $^{80}\text{Se}^1\text{H}^+$. Nato selen določamo na m/z 81. Kolizijski način odstranjevanja spektralnih interferenc vključuje uporabo dodatnega plina helija, ki ga vpihujemo v kolizijsko-reakcijsko celico. Učinkovit je pri zmanjšanju oziroma odstranitvi poliatomnih interferenc. Verjetnost trka večjih poliatomnih molekul s plinom helijem je večja kot verjetnost trka z monoatomnim ionom elementa, ki ga določamo. Pri trku helijevega atoma s poliatomnim ionom se njegova kinetična energija spremeni (zmanjša) in poliatomni ion ne doseže detektorja.

Spektralne interference povzročajo tudi hidridi, oksidi in hidroksidi, ki nastajajo na hladnejših delih ICP zaradi prisotnosti zraka tik pred vzorčevalnim stožcem (tam je temperatura ICP okoli 6000 K). Kemijski elementi v vzorcu lahko reagirajo s H^+ , $^{16}\text{O}^+$ in $^{16}\text{OH}^+$ in tvorijo poliatomske molekularne ione. Tem interferencam se lahko izognemo z uporabo kovinskega ščita, ki ga namestimo okrog plamenice med ICP in radiofrekvenčno tuljavo.

Interference povzročajo tudi dvojno nabiti ioni, ki nastanejo v ICP (na primer $^{138}\text{Ba}^{2+}$ ima enak m/z kot $^{69}\text{Ga}^+$, prav tako ima $^{140}\text{Ce}^{2+}$ enak m/z kot $^{70}\text{Zn}^+$). Nivo dvojno nabitih ionov je odvisen od ionizacijskih pogojev v plazmi. Odstranimo oziroma zmanjšamo jih lahko z natančno optimizacijo nekaterih parametrov merjenja z ICP-MS, in sicer predvsem pretoka plina v razpršilniku ter jakosti radiofrekvenčne tuljave in uporabo kolizijske-reakcijske celice.

Analizno metodo, s katero določimo koncentracijo nekega elementa v vzorcu, izberemo glede na razpoložljivost instrumenta, hitrost analize in ceno. Vsekakor pa mora biti analizna tehnika, ki jo uporabimo, ustrezno občutljiva, natančna ter mora zagotavljati ponovljivost in obnovljivost meritev.

1.6 Analizne tehnike za kemijsko speciacijo elementov

Strupenost in biološka dostopnost posameznega elementa ni odvisna samo od celotne koncentracije, temveč tudi od kemijske zvrsti, v kateri se ta element nahaja v okolju ali v živem organizmu. Z določitvijo posameznih kemijskih zvrsti določenega elementa (kemijska speciacija) ocenimo njegovo vlogo v okolju in živih organizmih, kot so mobilnost, strupenost in biološka dostopnost (Templeton et al., 2000; Pinel-Raffaitin, 2008). Pri kemijski speciaciji uporabljamo različne analizne metode. Kemijsko zvrst elementa ločimo od ostalih komponent v vzorcu in kvantitativno določimo. Pri tem uporabljamo enostavne metode, kot so na primer spektrofotometrija, v zadnjem času pa največkrat kombinacijo kromatografskih metod in elementno specifičnih detektorjev.

V naslednjih poglavjih predstavljamo le najpogosteje uporabljene tehnike kemijske speciacije in predvsem tiste, ki smo jih uporabljali pri delu.

1.6.1 Absorpcijska spektrometrija z UV/Vis detekcijo

Spektrofotometrija temelji na merjenju absorpcije svetlobe molekul, ki se nahajajo v raztopini vzorca, ki ga analiziramo. Absorpcijo lahko merimo v ultravijoličnem, vidnem ali infrardečem spektralnem območju, ponavadi pri absorpcijskem maksimumu analita. Metodo uporabljajo za kvalitativno in kvantitativno analizo snovi in ionov, med drugim tudi za proteine. S spektrofotometrijo lahko določimo vrsto kemijskih zvrsti elementov, kot na primer reaktivne zvrsti aluminija (Milačič et al., 1998^a), dvovalentno železo

(Ahmed in Roy, 2009), šestvalentni krom (Milačič et al., 1998^b; Ščančar et al., 2005; Vahčič et al., 2008).

Postopek spektrofotometrične določitve šestvalentnega kroma (Cr(VI)) temelji na reakciji Cr(VI) z 1,5 difenil karbazidom. Pri tem se Cr(VI) reducira v Cr(III), difenil karbazid pa se oksidira v difenil karbazon. Nastali kompleks Cr(III) z difenil karbazonom je vijolične barve z maksimalno absorbanco pri 540 nm. Največja slabost spektrofotometrije je, da je podvržena številnim interferencam obarvanih snovi v vzorcih, ki absorbirajo v območju valovnih dolžin analita. Intenzivnost obarvanih zvrsti v vzorcu (na primer huminske substance in železovi ioni v raztopini talnih vzorcev) zmanjšamo tako, da k reagentu dodamo fosforno kislino (Milačič et al., 1992) ali barvo vzorca odstranimo tako, da obarvane substance adsorbiramo na adsorbentu. Pri tem moramo zagotoviti, da adsorbent ne adsorbira analita v preiskovanem vzorcu. Pri obarvanih vzorcih usnja se je kot učinkovit adsorbent izkazal florisil, s katerim so odstranili barvo in Cr(VI) nato določili spektrofotometrično (Ščančar et al., 2007^a). Spektrofotometrija se je izkazala kot uporabna tehnika za določanje Cr(VI) v vzorcih asfaltnih kompozitov, ki so vsebovali filterški prah iz elektroobločne peči (Vahčič et al., 2008).

1.6.2 Kromatografske metode s specifičnimi detektorji

Pri speciacijski analizi največkrat uporabljamo kombinacijo plinske ali tekočinske kromatografije z elementno specifičnimi detektorji in/ali v primeru plinske kromatografije masno spektrometrično (MS) ali pulzno plamensko fotometrično detekcijo (PFPD).

1.6.2.1 Plinska kromatografija z ICP-MS, MS ali PFPD detekcijo

Kadar določamo hlapne kemijske zvrsti elementov, komponente analita ločimo z uporabo plinske kromatografije (GC) na polnjenih ali kapilarnih kromatografskih kolonah. V primeru, da je analit slabo hlapen ali nehlapen, uporabimo derivatizacijska sredstva, s katerimi komponente analita pretvorimo v hlapne spojine (kot na primer natrijev tetraetil borat pri določitvi organokositrovih spojin (Vahčič et al., 2011)). Sledi ekstrakcija derivatiziranih spojin v organsko topilo (na primer heksan ali izo-oktan) ter ločba in določitev hlapnih spojin v organski fazi z GC v povezavi z elementno specifičnim detektorjem ICP-MS (Vahčič et al., 2011; Swarthout et al., 2008), masno spektrometričnim detektorjem (MS) (Zuliani et al., 2012; Fontana et al., 2009) ali pulznim plamenskimi fotometričnimi detektorjem (PFPD) (Zuliani et al., 2006).

1.6.2.2 Ionsko izmenjalna kromatografija z ETAAS ali ICP-MS detekcijo

Ločba z uporabo tekočinske kromatografije temelji na potovanju sestavin vzorca, ki jih črpalka skupaj z mobilno fazo potiska skozi kolono, pri čemer se analit selektivno zadržuje na stacionarni fazi (trdna površina ali nemobilna tekoča faza).

Med številnimi vrstami tekočinske kromatografije, kot so na primer normalno in reverzno fazna kromatografija, ionska kromatografija, izključitvena kromatografija (Rouessac in Rouessac, 2007^b), se za določanje nabitih ionskih zvrsti elementov najpogosteje uporablja ionsko izmenjalna kromatografija.

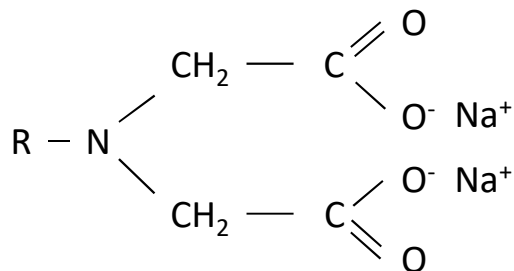
Ločba z uporabo ionsko izmenjalne kromatografije temelji na ionski izmenjavi med ionskimi skupinami v izmenjalcu in proti-ioni vzorca. Ionsko izmenjalne kolone so lahko visokotlačne, kjer je polnilo zamrežen polimer stirena-divenilbenzena z velikostjo kroglic pod 5 μm (Séby et al., 2003^a; Séby et al., 2003^b) ali nizkotlačne, hitre proteinske tekočinske kromatografske kolone (FPLC), napolnjene z nosilci na osnovi polietrnih smol ali stirena-divenilbenzena s kroglicami velikosti med 10 in 13 μm (Milačič et al., 2002; Šturm et al., 2009; Ščančar et al., 2007^b; Novotnik et al., 2011). V zadnjem času se vse bolj uporabljajo nizkotlačne ionsko izmenjalne monolitne kromatografske kolone

(Ščančar in Milačič, 2002; Ščančar et al., 2013). Na polnilo v kolonah je v primeru anionsko izmenjalne kromatografije vezan močen anionski izmenjalec kvartarni amin (QA) ali šibek anionski izmenjalec dietilamino (DEAE), pri kationsko izmenjalni kromatografiji pa močen sulfonatni izmenjalec (S).

Ko določamo negativno nabite kemijske zvrsti elementov, kot je na primer Cr(VI) ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, CrO_4^{2-}), uporabimo anionsko izmenjalno kromatografijo. Na anionsko izmenjalni koloni se na pozitivno nabitih skupinah izmenjalca (QA ali DEAE) vežejo negativno nabiti ioni Cr(VI), medtem ko pozitivno nabite zvrsti trivalentnega kroma ($\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$, $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})^{2+}$, $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2^+$) v vzorcu potujejo skozi kolono s fronto topila. Ločene kemijske zvrsti elementa določimo v glavnem z elementno specifično detekcijo, največkrat z ICP-MS (Séby et al., 2003^a; Séby et al., 2003^b; Novotnik et al., 2011; Ščančar et al., 2013) ali z ETAAS (Ščančar et al., 2007^b; Šturm et al., 2009).

1.6.2.3 Kelatna ionsko izmenjalna kromatografija

Pri kelatni ionsko izmenjalni kromatografiji je na izmenjalec vezana kelatna skupina. Med najpogosteje uporabljenimi je kelatna smola Chelex-100, ki je posebna oblika ionskega izmenjalca Dowex Al (Instruction manual Bio-Rad, 2000). Po strukturi je to kopolimer stirena in divilbenzena. Aktivna skupina smole, ki specifično veže kovinske ione, je iminodiacetatna skupina (slika 5).



Slika 5: Aktivna skupina kelatne ionsko izmenjalne smole Chelex-100 (R = kopolimer stirena in divinil benzena) (Instruction manual Bio-Rad, 2000).

Iminodiacetatna skupina deluje kot kelatni ligand. Tvorba kelatnih kompleksov je termodinamsko zelo ugodna, zato Chelex-100 močno veže katione kovin prehoda. Relativno selektivnost vezave kelatno ionsko izmenjalne smole Chelex-100 za nekatere katione prikazuje Tabela 6.

Tabela 6: Relativna selektivnost vezave kelatne ionsko izmenjevalne smole Chelex-100 (Instruction manual Bio-Rad, 2000).

Kation	Relativna selektivnost vezave
Hg ²⁺	1060
Cu ²⁺	126
UO ²⁺	5,70
Ni ²⁺	4,40
Pb ²⁺	3,88
Zn ²⁺	1,00
Co ²⁺	0,615
Cd ²⁺	0,390
Fe ²⁺	0,130
Mn ²⁺	0,024
Ba ²⁺	0,016
Ca ²⁺	0,013
Sr ²⁺	0,013
Mg ²⁺	0,009
Na ⁺	0,0000001

Kelatna smola Chelex-100 je komercialno dostopna v Na⁺ obliki. Na⁺ obliko lahko na osnovi izmenjave kationa spremenimo v H⁺ obliko (3 M HNO₃) oziroma NH₄⁺ obliko (2 M NH₄OH). Vse oblike kelatne smole Chelex-100 imajo približno 5000-krat večjo afiniteto vezave za dvovalentne kot za monovalentne katione. Konstante stabilnosti za kovine prehoda so približno od 10⁶ do 10⁷-krat večje od konstant stabilnosti za alkaliske kovine in 100–1000-krat večje od konstant stabilnosti za zemljoalkalijske kovine. Zaradi visoke afinitete tvorbe kelatnih spojin poteče vezava kovin prehoda tudi v raztopini z veliko ionsko močjo (na primer morska voda).

Karboksilne kislinske skupine dajejo kelatni smoli Chelex-100 značaj šibkega kationskega izmenjalca. V primerjavi z ostalimi kationskimi izmenjalci je kelatna smola Chelex-100 bolj selektivna. Smola Chelex-100 je stabilna v kislih, nevtralnih in bazičnih pH območjih. Pozorni pa moramo biti na nabrekanje in krčenje smole, ki lahko zaradi sprememb oblike smole pomenita težavo pri polnjenju kolon. Če se prostornina smole spreminja, je težko ohraniti konstanten pretok skozi kolono, ki ga moramo zagotoviti pri kromatografskih ločbah (Instruction manual Bio-Rad, 2000).

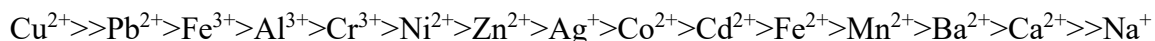
Kelatno smolo Chelex-100 analitske čistosti lahko uporabljamo za čiščenje različnih pufnih in ionskih reagentov, predkoncentracijo dvovalentnih in trivalentnih kovinskih ionov ter ločbo matric z visoko ionsko močjo, kot so na primer vzorci morske vode in dializnih koncentratov (Knežević et al., 1998). Ko želimo kovine predkoncentrirati, uporabimo kolonsko tehniko (Jimenez et al., 2002; Rahmi et al., 2007). Katione kovin, vezane na smolo, speremo z ustrezno razredčeno kislino. Za čiščenje reagentov in eluentov, ki jih uporabljamo pri kromatografskih ločbah (odstranjevanje kovin), uporabimo šaržno tehniko »batch« (Yabutani et al., 2001; Isozaki et al., 1983; Murko et al., 2009). Pri slednji kelatno smolo suspendiramo v raztopino.

Učinkovitost vezave kationov na smolo je odvisna od pH. Pri pH-vrednostih, nižjih od 2, smola deluje kot šibki anionski izmenjalec in se kationi na smolo ne vežejo. Optimalna vezava kationov na smolo je pri pH vrednostih med 4 in 6.

Selektivnost smole Chelex-100 za vezavo kovinskih kationov je odvisna predvsem od

pH in ionske moči vzorca.

Zaporedje selektivnosti vezave za katione v nitratnih ali kloridnih raztopinah (pH 5) je naslednje (Instruction manual Bio-Rad, 2000):



Razvidno je, da se Cr^{3+} relativno močno veže na smolo Chelex-100, Ca^{2+} in Na^{+} pa imata zelo nizko afiniteto vezave, kar omogoča, da ju ločimo od Cr^{3+} in ostalih ionov, prisotnih v vzorcu. Na ta način lahko odstranimo matrico vzorca, na primer glavne komponente morske vode (alkalijske in zemljoalkalijske kovine ter kloridni anion), od analita (Cr^{3+} in ostali dvovalentni in trivalentni kationi, ki imajo veliko afiniteto vezave na smolo Chelex-100).

Na osnovi lastnosti smole Chelex-100, da močno veže Cr^{3+} , negativno nabiti ioni pa se na smolo ne vežejo, je možno izmenjalec Chelex-100 uporabiti tudi v speciacijski analizi šestvalentnega kroma. Cr(VI) prehaja skozi kolono in ga v raztopini določimo z elementno specifičnim detektorjem. Upoštevati pa moramo, da tudi negativno nabiti kompleksi trivalentnega kroma (kot na primer Cr-oksalat, Cr-citrat, Cr-fulvat) prehajajo skozi kolono in jih, če so v vzorcu prisotni, določimo skupaj z analitom ter tako precenimo dejansko koncentracijo Cr(VI) (Milačič et. al., 1992).

Izbira analizne tehnike, ki jo uporabimo pri kemijski speciaciji elementov, je odvisna predvsem od koncentracije preiskovanega elementa in vplivov, ki jih ima matrica vzorca na analit. Pomembna kriterija sta tudi cena in hitrost analize.

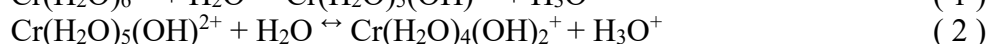
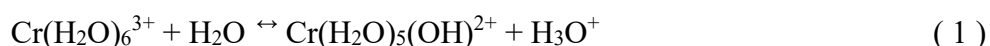
1.7 Krom

Krom je kovinsko siva, sijoča krhka kovina. V naravi je po razširjenosti 21. najbolj pogost element v zemeljski skorji, s povprečno koncentracijo 100 mg kg^{-1} . Pridobivanje kroma poteka skoraj izključno iz rude kromnita, ki je železov kromov oksid FeCr_2O_4 . Krom se nahaja v številnih mineralih, prisoten pa je tudi v vulkanskem prahu in plinih.

1.7.1 Fizikalne in kemijske lastnosti kroma

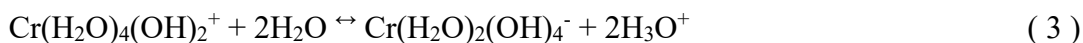
Krom spada v VI.B skupino periodnega sistema. Njegovo vrstno število je 24. Elektronska konfiguracija kroma $[\text{Ar}]4s^13d^5$ omogoča najvišje oksidacijsko stanje 6^+ . Krom ima relativno atomsko maso 51,996 in štiri stabilne izotope, ki se v naravi pojavljajo v razmerju: ^{50}Cr (4,351 %), ^{52}Cr (83,789 %), ^{53}Cr (9,501 %), ^{54}Cr (2,365 %). Pri $25 \text{ }^\circ\text{C}$ ima krom specifično gostoto $7,19 \text{ kg L}^{-1}$, tališče pri $1907 \text{ }^\circ\text{C}$ in vrelišče pri $2671 \text{ }^\circ\text{C}$. Krom se nahaja v elementarni obliki kot ničvalentni krom, v spojinah pa v oksidacijskih stanjih od 1^+ do 6^+ . Termodinamsko so najbolj stabilne spojine trivalentnega kroma, ki so tudi najbolj pogoste v okolju, stabilne pa so tudi spojine šestvalentnega kroma, ki so v okolju največkrat prisotne kot onesnažila zaradi človekovih dejavnosti (Katz in Salem, 1994).

Kemijske oblike trivalentnega kroma so močno odvisne od pH vrednosti. V vodnem okolju pri pH vrednostih pod 4 je Cr(III) prisoten pretežno v kationski obliki kot Cr^{3+} , koordiniran s šestimi molekulami vode. Pri višjih pH vrednostih potekajo reakcije hidrolize.



V vodni raztopini se pri nevtralnih pH vrednostih tvori slabo topen Cr(OH)_3 , ki se

bodisi obori ali je prisoten v obliki koloidne raztopine. Z višanjem pH vrednosti se z deprotonacijo dveh molekul vode iz $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2^+$ tvori bolj topen tetrahidrokso $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_4^-$ kompleks.



V vodnih medijih prevladujejo sledeče kemijske zvrsti Cr(III):

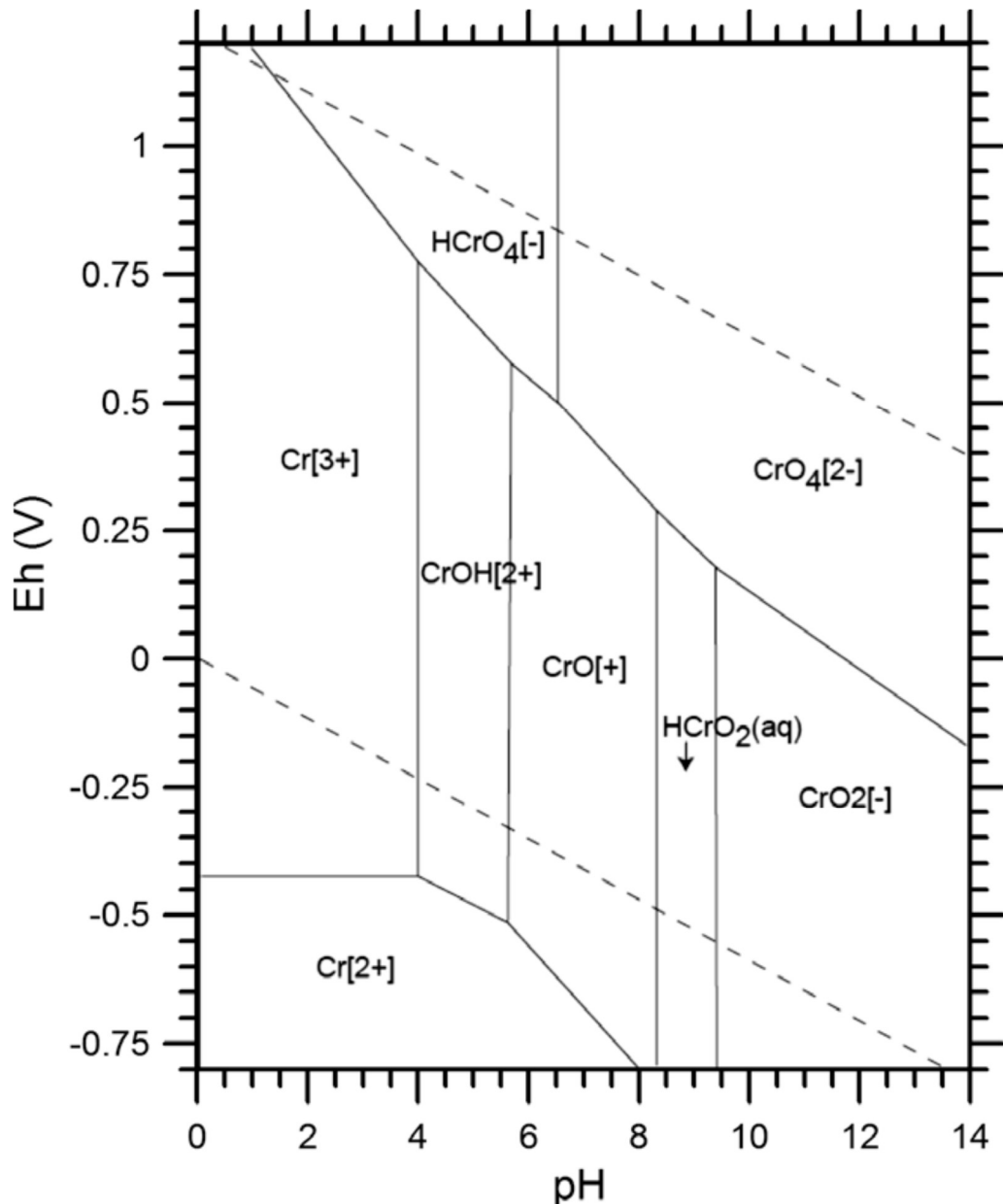
$\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$	pH < 4	okrajšava Cr^{3+}
$\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})^{2+}$	pH 4-6	okrajšava $\text{Cr}(\text{OH})^{2+}$
$\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2^+$	pH 6-6,5	okrajšava $\text{Cr}(\text{OH})_2^+$ ali CrO^+
$\text{Cr}(\text{OH})_3^0$	pH 6-11,5 (oborina)	okrajšava $\text{HCrO}_{2(\text{aq})}$ (koloidna raztopina)
$\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_4^-$	pH 11,5-14	okrajšava $\text{Cr}(\text{OH})_4^-$ ali CrO_2^-

Za kemijske oblike šestvalentnega kroma v vodnih okoljih je značilno, da so spojine alkalijskih kovin (litija, natrija, kalija, rubidija in cezija) in zemljoalkalijskih kovin (kalcija in magnezija) s šestvalentnim kromom v vodi zelo topne. Primer: Pri 20 °C je topnost natrijevega kromata 84 g na 100 mL, kalijevega kromata 63,7 g na 100 mL, kalcijevega kromata 2,25 g na 100 mL in magnezijevega kromata 137 g na 100 mL. Večina ostalih kromatov, kot sta na primer svinčev kromat ali barijev kromat, pa je v vodi slabo topnih. Pri 20 °C je topnost barijevega kromata 0,0002775 g na 100 mL in svinčevega kromata 0,0000171 g na 100 mL (IUPAC-NIST Solubility Database, 2007).

V vodnih medijih prevladujejo sledeče kemijske zvrsti Cr(VI):

HCrO_4^- , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$	pH < 6
CrO_4^{2-}	pH 6–14

Kadar element obstaja v več oksidacijskih stanjih, je njegovo oksidacijsko stanje, v katerem se bo nahajal v določenem okolju, odvisno od standardnega redoks potenciala (Eh). Pri višjih Eh vrednostih je kemijska zvrst elementa bolj dovzetna za redukcijo, pri nižjih Eh vrednostih pa se lažje oksidira. Eh-pH diagram kromovih zvrsti v vodnih raztopinah (Accornero et al., 2010) je prikazan na sliki 6.



Slika 6: Eh-pH diagram kromovih zvrsti v vodi pri 25 °C in pritisku 1 bar. V vodi so kromove zvrsti stabilne v območju med črtkanima črtama (Accornero et al., 2010).

Iz Eh-pH diagrama na sliki 6 je razvidno, da je Cr(VI) bolj obstojen v alkalnih pH območjih, v kislih pH območjih pa se v prisotnosti reducentov (elektron donorji) reducira v Cr(III). Kemijske oblike Cr(III) so bolj obstojne v kislih pH območjih, v alkalnih pH območjih pa se Cr(III) v prisotnosti oksidantov oksidira.

V tleh je krom prisoten večinoma v trivalentni obliki v težje topnih, slabo mobilnih oblikah, vezan na karbonate (predvsem kalcija in magnezija, organske molekule (huminske kisline), na okside in hidrokse (predvsem železove in manganove), sulfide in silikatne minerale. Cr(VI) se v tleh nahaja predvsem v obliki topnega in mobilnega kromata (CrO_4^{2-}). Koncentracija Cr(VI) v tleh je odvisna od adsorbcije na minerale. Adsorbcija Cr(VI) je pogojena z mineraloško sestavo in pH tal. Cr(VI) se adsorbira na površine mineralov, ki imajo na površini anorganske hidroksilne skupine, vključno z oksidi železa, aluminija in mangana (glinasti delci). Adsorbcija je najbolj učinkovita pri kislem in nevtralnem pH, pri alkalnem pH pa je Cr(VI) zelo mobilna (Statin, 2005).

Zaradi visokega redoks potenciala Cr(VI), predvsem pri nizkih pH vrednostih tal, hitro

reagira z različnimi reducenti, prisotnimi v tleh in se reducira v Cr(III). Reducenti v tleh so organske snovi (huminska in fulvinska kislina), ioni dvovalentnega železa in sulfidi. Zaradi visokega redoks potenciala Cr(VI)/Cr(III) je v naravi malo oksidantov, ki lahko oksidirajo Cr(III) v Cr(VI). Oksidacija v talni raztopini je možna le z Mn(IV) oksidi in z raztopljenim kisikom v močno alkalnih tleh. Oksidacija z Mn(IV) oksidi je kinetično približno 10-krat počasnejši proces, kot je redukcija Cr(VI) v Cr(III). Oksidacija s kisikom je izredno počasna in je možna predvsem v zelo zračnih tleh, oksidira pa se le majhna množina Cr(III) (Fraústo da Silva in Williams, 2001).

V različnih industrijskih procesih je oksidacija Cr(III) v Cr(VI) možna tudi z zračnim kisikom pri zelo visokih temperaturah (nad 1000 °C) in/ali v močno alkalnih medijih.

1.7.2 Esencialnost in strupenost kroma

Krom je v trivalentni obliki za človeški organizem esencialen mikronutrient, ki sodeluje pri presnovi sladkorjev in maščob. Priporočena količina kroma, ki naj bi jo odrasel človek zaužil preko hrane je od 100 do 200 µg na dan (Langård in Costa, 2007). Pomanjkanje kroma v organizmu lahko privede do diabetesa tipa 2, kardiovaskularnih obolenj in do možganskih motenj (Dattilo in Miguel, 2003). Prevelike zaužite količine kroma so za žive organizme lahko tudi škodljive.

Cr(VI) je za žive organizme zelo strupen, saj je mutagen, kancerogen in povzroča kontaktni dermatitis. V telesu Cr(VI) prodre skozi celično steno v celico, kjer se zelo hitro z burno kemijsko reakcijo reducira preko metastabilnih oblik Cr(V) in Cr(IV) v Cr(III) in pri tem poškoduje DNA (Langård in Costa, 2007; Zhitkovic, 2005; Wise et al., 2006; Wise et al., 2002; Stearns, 1994). V bioloških vzorcih je krom prisoten izključno v trivalentni obliki. Neposredna izpostavljenost spojinam Cr(VI) je zelo škodljiva za zdravje ljudi. Delavci v industrijskih panogah, povezanih s kromom, so velikokrat izpostavljeni spojinam strupenega Cr(VI), in sicer preko dihanja (pljučni rak, astma, kronični bronhitis in kronična pljučnica) ali pa stika s kožo (kontaktni dermatitis, alergija, kožni rak), zato je izredno pomembno, da na delovnih mestih uporabljajo ustrezno opremo za osebno zaščito. Glavni možen vir izpostavljenosti spojinam Cr(VI) pri ljudeh je pitje onesnažene pitne vode (Gad, 1989).

1.7.3 Industrijska raba kroma in odpadni materiali z visoko vsebnostjo kroma

Krom in kromove soli se uporabljajo v številnih industrijskih panogah, kot so kemijska industrija, kovinsko predelovalna industrija, pri strojenju usnja, pri proizvodnji pigmentov, pri impregnacijski zaščiti lesa, v protikorozijskih zaščitnih prevlekah in v avtomobilski industriji. Krom je ena izmed nepogrešljivih kovin pri proizvodnji legiranih jekel. Pri vseh navedenih industrijskih procesih nastajajo večje ali manjše množine različnih odpadnih materialov, ki jih moramo ustrezno odložiti, tako da preprečimo kakršne koli škodljive vplive strupenih oblik kroma na okolje (Milačič in Štupar, 1995; Milačič in Ščančar, 2003; Ščančar in Milačič, 2011).

Opadni materiali iz jeklarske industrije vsebujejo različne kovine, med njimi tudi večje količine kroma. Pri ponovni uporabi tovrstnih odpadkov moramo upoštevati specifično obnašanje kroma v različnih matricah novih materialov in preveriti dolgoročne vplive, ki bi jih ti materiali imeli na okolje zaradi morebitnega izluževanja strupenih oblik šestvalentnega kroma.

2 Namen dela in hipoteze

Pri proizvodnji jekla kot stranski produkt nastajajo različne odpadne snovi, ki jih v največji meri odlagajo na deponijah odpadkov. Jeklarske odpadke lahko ponovno uporabimo kot kvalitetne alternativne materiale in s tem ohranjamo naravne surovine ter zmanjšamo obremenjenost odlagališč in okolja. Med uporabne jeklarske odpadke spadajo črne jeklarske žlindre, filtrski prah iz elektroobločnih peči in bela jeklarska žindra. Raziskave doma in v svetu kažejo, da je črno žindro možno predelati v agregate, ki so uporabni v cestogradnji. Potencialno lahko v gradbeništvu uporabimo tudi filtrski prah iz elektroobločne peči in belo jeklarsko žindro. V primeru ponovne uporabe je potrebno gradbene kompozite, v katere smo vgradili odpadne materiale, preučiti glede na njihovo dolgoročno mehansko stabilnost in preveriti njihove dolgoročne vplive na okolje.

Namen dela je bil študij okoljskih vplivov gradbenih materialov z dodatki jeklarskih odpadkov.

Prvi cilj je bil kritično oceniti možnost uporabe filtrskega prahu iz elektroobločne peči za pripravo cementnih kompozitov, ki bi jih lahko uporabljali v gradbeništvu in kot uteži pri pralnih strojih. Dolgoročne vplive, ki bi jih ti materiali imeli pri odlaganju na odlagališču odpadkov na okolje, smo preučili z izlužitvenimi testi na osnovi difuzije na preizkušancih kompaktnih in zdrobljenih kompozitov z dodatkom 1,5 % filtrskega prahu iz elektroobločne peči. Kot izlužitveno sredstvo smo uporabili vodo in slano vodo, ki je simulirala morsko okolje. V časovnem obdobju od 3 ur do 6 mesecev smo sledili izluževanju celotnega in šestvalentnega kroma (Cr(VI)). Celotne koncentracije kroma v izlužkih in koncentracije nekaterih izbranih elementov smo določili s tehniko plamenske in elektrotermične atomske absorpcijske spektrofotometrije (FAAS, ETAAS), koncentracije Cr(VI) pa s kombinacijo metode hitre tekočinske anionsko izmenjalne kromatografije z ETAAS detekcijo, ki se je med različnimi ustreznimi tehnikami izkazala kot najbolj primerna in cenovno najbolj ugodna.

Poleg navedenega smo okoljske vplive pri uporabi filtrskega prahu v cementnih kompozitih primerjali z vplivi, ki jih imajo na okolje kompoziti z dodanim filtrskim prahom ali črno jeklarsko žindro v asfalte.

Eden izmed ciljev doktorske naloge je bil tudi razviti analizni postopek za določanje celotnih koncentracij kroma v izlužkih slane vode z ICP-MS. Direktno določanje koncentracij kovin v vzorcih z visoko ionsko močjo (slana voda ali morska voda) z ICP-MS je nezanesljivo, saj se raztopljena sol v vzorcih nalaga na vzorčevalni stožec v ICP-MS, kar vpliva na stabilnost signala. Matrico lahko odstranimo z uporabo kelatne ionsko izmenjalne smole Chelex-100, pri čemer se dvovalentni in trivalentni kationi kovin prehoda močno vežejo na smolo. Problem predstavlja element krom, ki se v vodah nahaja v trivalentni in šestvalentni obliki. Pozitivno nabite zvrsti trivalentnega kroma se vežejo na smolo Chelex-100, medtem ko Cr(VI), ki je negativno nabita kemijska zvrst, prehaja skozi kolono. Da bi zagotovili vezavo celotnega kroma v vzorcu morske vode na smolo, je bil namen dela razvoj originalnega analiznega postopka, s katerim najprej kvantitativno reduciramo Cr(VI), prisoten v vzorcu, in nato vsebnost celotnega kroma v morski vodi po odstranitvi matrice kvantitativno in zanesljivo določimo z ICP-MS.

3 Materiali in metode

3.1 Instrumenti za določitev celotnih koncentracij elementov

Celotne koncentracije elementov v vodnih izlužkih in izlužkih slane vode cementnih kompozitov in cementnih kompozitov z dodatkom filtrskega prahu smo določili s FAAS in ETAAS. Uporabili smo plamenski spektrometer Varian Spectra AA110 (Mulgrave, Victoria, Avstralija), nespecifično absorpcijo smo korigirali z devterijevo žarnico. Meritve z ETAAS smo opravili na spektrometru Hitachi Z-8270 z Zeemanovo korekcijo ozadja (Tokio, Japonska). Vpliv matrice (NaCl) smo zmanjšali tako, da smo v grafitno kiveto najprej injicirali 5 μL 32 % HNO_3 in nato 10 μL vzorca (Ščančar et al, 2000). Koncentracije elementov smo določili po temperaturnem programu, ki smo ga optimizirali za vsak element posebej. Primer temperaturnega programa za določanje kroma z ETAAS je prikazan v Tabeli 7. Za umeritev smo uporabili standarde, ki so bili pripravljene v enaki matrici, kot je bil merjen element.

Tehniko, s katero smo posamezen element določili, smo izbrali glede na koncentracijski nivo analita.

Tabela 7: Temperaturni program za določanje kroma v vzorcih z ETAAS z Zeemanovo korekcijo ozadja.

Zaporedna št.	Faza	Začetna T (°C)	Končna T (°C)	Čas dviga T (s)	Čas vzdrževanja končne T (s)	Pretok Ar (mL min ⁻¹)
1	Sušenje	60	90	10	5	200
2	Sušenje	90	100	10		200
3	Sušenje	100	150	10		200
4	Sežig	150	1100	10	20	100
5	Atomizacija	2600	2600		4	
6	Čiščenje	2800	2800		5	200
7	Hlajenje				5	200

3.2 Instrumenti za določitev Cr(VI)

3.2.1 FPLC-ETAAS

Kromatografsko ločbo za določanje Cr(VI) v vodnih izlužkih in izlužkih slane vode cementnih kompozitov in cementnih kompozitov z dodatkom filtrskega prahu smo izvedli na HPLC sistemu Varian (Mulgrave, Victoria, Avstralija) Model 9010 HPLC inert Star Gradient Solvent Delivery System, na katerega smo montirali injektor Rheodyne (Cotati, Kalifornija, ZDA) Model 7164 z zanko volumna 0,5 mL. Uporabili smo FPLC kolono Mono Q HR 5/5 proizvajalca Amersham (Uppsala, Švedska). Kolona dimenzij 5 mm x 50 mm je napolnjena s polietrsko smolo velikosti kroglic 10 μm in je stabilna v območju

pH od 2 do 12. Na polietrsko polnilo je vezan močen anionski izmenjevalec Q (kvartarni amin). FPLC kolona Mono Q je prikazana na sliki 7. Eluent iz kolone smo zbrali v 0,5 mL frakcijah in koncentracijo ločenih zvrsti kroma določili z ETAAS pri enakih pogojih, kot so opisani za določanje celotnih koncentracij kroma.



Slika 7: Slika FPLC kolone Mono Q.

3.2.2 FPLC-ICP-MS

Instrumentalni sklop pri določanju Cr(VI) s FPLC-ICP-MS so sestavljali visokotlačna kvarтерна črpalka Agilent 1200 (Tokio, Japonska) z injektorjem 7725i Rheodyne (Cotati, Kalifornija, ZDA), opremljenim z 0,5 mL zanko. Izhod iz FPLC kolone Mono Q smo povezali direktno z Miramist razpršilnikom ICP-MS instrumenta Agilent 7700x, kupljenega pri Agilent Technologies (Tokio, Japonska). Uporabili smo nikljeva vzorčevalna in posnemovalna stožca z odprtinama 1.0 in 0.4 mm. Za kontrolo stabilnosti signala v plazmi smo uporabili interna standarda Ge in Sc s koncentracijo 100 ng mL⁻¹. Raztopino internega standarda smo preko vmesnika uvajali v razpršilnik skupaj z analitom. V času regeneracije kolone z 2 mol L⁻¹ NaCl smo eluent iz kolone s pomočjo preklopnega ventila preusmerili v odtok in s tem preprečili vnos visoke koncentracije soli v ICP-MS. Podatke smo obdelali s programsko opremo Agilent MassHunter in koncentracije ločenih zvrsti Cr izračunali na osnovi površine kromatografskih vrhov. Eksperimentalne pogoje v plazmi smo optimizirali glede na robustnost in zadostno občutljivost z uporabo sistema vnašanja vzorca z visoko koncentracijo soli (High Matrix Introduction, HMI). Poliatomne interference klora in ogljika na m/z 52 smo odpravili z uporabo visokega pretoka helija v kolizijski celici (High Energy Collision Mode, HECM) (Novotnik et al., 2012^a). Instrumentalni parametri merjenja kroma po kromatografski ločbi na FPLC koloni z ICP-MS detekcijo so prikazani v Tabeli 8.

Tabela 8: Instrumentalni parametri merjenja kroma po kromatografski ločbi na FPLC koloni z ICP-MS detekcijo.

Parameter	Vrednost
RF moč	1500 W
Pretok zunanjega plina Ar	15,0 L min ⁻¹
Pretok nosilnega plina Ar	0,64 L min ⁻¹
Pretok pomožnega plina Ar (HMI)	0,53 L min ⁻¹
Pretok helija v reakcijsko/kolizijski celici	10 mL min ⁻¹
m/z izotop, ki smo ga sledili pri speciaciji Cr	⁵² Cr
m/z izotopov internih standardov	⁴⁵ Sc, ⁷² Ge
Trajanje kromatografske ločbe	600 s

3.2.3 UV-Vis spektrofotometer

Pri določanju Cr(VI) v vzorcih z 1,5 difenilkarbazid spektrofotometrijo smo uporabili prenosni spektrofotometer HACH DR/2010 (Loveland, Kolorado, ZDA).

3.3 Instrumentalni sklop za določanje celotnih koncentracij kroma v morski vodi

Matrico morske vode smo od analita ločili na kelatnih anionsko izmenjalnih kolonah, ki smo jih pripravili tako, da smo napolnili 1 mL polietilenske nastavke za pipete s kelatno smolo Chelex-100 v Na⁺ in jih povezali s peristaltično črpalko Ismatec (ISM 833C) proizvajalca Kinesis Ltd. (Cambridgeshire, Velika Britanija). Sistem kolon, napolnjenih s kelatno smolo Chelex-100, prikazuje slika 8.



Slika 8: Sistem kolon, napolnjenih s kelatno smolo Chelex-100, ki smo jih uporabili za odstranitev matrice vzorca morske vode.

Po odstranitvi matrice morske vode smo celotne koncentracije kroma v vzorcih določili z ICP-MS na instrumentu Agilent 7700x, pri čemer ni bilo potrebno uporabiti sistema HMI in HECM. Instrumentalni parametri merjenja kroma z ICP-MS v vzorcih morske vode po odstranitvi matrice so prikazani v Tabeli 9.

Tabela 9: Instrumentalni parametri merjenja kroma z ICP-MS v vzorcih morske vode po odstranitvi matrice.

Parameter	Vrednost
RF moč	1500 W
Pretok zunanjega plina Ar	15,0 L min ⁻¹
Pretok nosilnega plina Ar	0,80 L min ⁻¹
Pretok pomožnega plina Ar (HMI)	0,17 L min ⁻¹
Pretok helija v reakcijsko/kolizijski celici	4,0 mL min ⁻¹
m/z izotop za določitev Cr	⁵² Cr
m/z izotopov internih standardov	⁴⁵ Sc, ⁷² Ge

3.4 Stresalnik in pH meter

Vzorci smo stresali na eliptičnem stresalniku Vibramax 40 proizvajalca Tehtnica (Železniki, Slovenija).

Za določanje pH vrednosti vzorcev smo uporabili pH meter WTW pH 330 (Weilheim, Nemčija).

3.5 Reagenti

Za pripravo reagentov in standardnih raztopin smo uporabili Milli-Q vodo (Direct-Q 5 Ultrapure water system, Millipore Watertown, MA, ZDA). Laboratorijski pribor in steklovino smo pred uporabo očistili z 10 % dušikovo kislino in sprali z vodo. Pri delu smo uporabljali spektralno čiste (s.p.) kisline in amoniak dobavitelja Merck (Darmstadt, Nemčija).

Za pripravo slane vode, ki smo jo uporabili kot izluževalno sredstvo pri izlužitvenih testih na osnovi difuzije, smo uporabili natrijev klorid (NaCl) analitske čistosti (p.a.) podjetja Carlo Erba (Milano, Italija).

Za določanje Cr(VI) s tehniko FPLC-ETAAS smo pripravili pufer A, ki je vseboval TRIS-HCl (0,005 mol L⁻¹, pH 8) in pufer B (0,5 mol L⁻¹ NaCl v pufru A). Uporabili smo pufer TRIS p.a. proizvajalca Merck.

Za določanje Cr(VI) s tehniko FPLC-ICP-MS smo kot eluent A uporabili vodo, kot eluent B pa 0,7 mol L⁻¹ NaCl.

Za določanje Cr(VI) z UV-Vis spektrofotometrijo smo uporabili 1,5 difenilkarbazid proizvajalca Sigma-Aldrich in ortofosforno kislino, očetno kislino ter aceton proizvajalca Merck.

Osnovno standardno raztopino šestvalentnega kroma (K₂CrO₄ v vodi, 1,000 ± 0,002 g L⁻¹ CrO₄²⁻) smo kupili pri Sigma-Aldrich (Saint Louis, MO, ZDA).

Osnovne multi-elementne standardne raztopine, osnovno standardno raztopino Cr(III), druge osnovne standardne raztopine posameznih elementov (1000 ± 2 mg L⁻¹ v 5 % HNO₃) smo kupili pri dobavitelju Merck. Delovne standardne raztopine smo pripravili dnevno iz osnovnih standardnih raztopin z ustreznim redčenjem z vodo.

Za pripravo sintetične morske vode, ki smo jo uporabili pri razvoju postopka za določanje koncentracij celotnega kroma po odstranitvi matrice s kelatno smolo Chelex-100, smo uporabili NaCl s.p. (Merck), ostale soli MgCl₂·6H₂O, CaCl₂, KCl in FeSO₄·7H₂O so bile analitske čistosti dobavitelja Merck. pH smo naravnali s pufrom HEPES dobavitelja Merck.

Kelatno ionsko izmenjalno smolo Chelex-100 (50-100 mesh) smo kupili pri Sigma-Aldrich.

Vzorci smo filtrirali s celulozno nitratnimi membranskimi filtri z velikostjo por 0,45 μm in premera 25 mm podjetja Sartorius (Goetingen, Nemčija).

3.6 Certificirani referenčni materiali

Točnost analiznih postopkov smo preverili z analizo ustreznih certificiranih referenčnih ali kontrolnih materialov: CRM 544 (Cr (III), Cr (VI) species and total Cr in lyophilised solution, BCR, Geel, Belgija), SPS-SW1 (Surface water-Trace metals, Spectrapure Standards As, Oslo, Norveška) in CASS-5 (Nearshore seawater reference material for trace metals, Ottawa, Ontario, Kanada).

3.7 Vzorci in analizni postopki

3.7.1 Kemijska sestava filtrskega prahu iz elektroobločne peči

Za pripravo cementnih kompozitov z dodatkom filtrskega prahu iz elektroobločne peči smo uporabili filtrski prah iz jeklarske industrije Štore Steel d.o.o., Slovenija. Filtrski prah je odpadni material z zelo majhnimi delci, $< 5 \mu\text{m}$. Sestavo smo določili v naših predhodnih raziskavah (Ščančar et al., 2006). Vsebuje visoke koncentracije kovin, med katerimi je največ cinka (23–24 %) in železa (18–22 %). Druge kovine, kot so svinec, kalcij, magnezij in mangan, so se nahajale v nižjih koncentracijah pod 4 %, medtem ko je bilo kroma približno 0,3 %. Kovine v filtrskem prahu so prisotne v obliki slabo topnih oksidov, zato je izluževanje teh kovin zanemarljivo. Izjema je le Cr(VI), ki se izlužuje z vodo. Koncentracija Cr(VI) v vodnih izlužkih filtrskega prahu (pH = 7), določena po SIST EN 12457-4 postopku, je bila 0,8 mg kg⁻¹ (Ščančar et al., 2006, Vahčič et al., 2008).

3.7.2 Določanje koncentracij celotnega kroma in drugih kovin v izlužkih

Za oceno obremenjenosti okolja z odpadnimi materiali predvideva slovenska zakonodaja izlužitveni test z vodo (Uradni list RS, št. 61/2011), pri čemer je razmerje med volumnom vode in suhe snovi vzorca 10:1. V umerjene 30 mL plastične epruvete smo zatehtali 2,000 \pm 0,001 g vzorca (preračunano na suho maso vzorca). Vzorci smo nato stresali na mehanskem stresalniku 24 ur (300 rpm). Po stresanju smo vzorce centrifugirali pri 6000 rpm 10 min in jih nato filtrirali skozi 0,45 μm membranski filter. Tako pripravljene vzorce smo uporabili za nadaljnjo analizo. Celotne koncentracije kroma (Cr), molibdena (Mo), kobalta (Co) in vanadija (V) smo določili z ETAAS pri optimalnih pogojih merjenja. Da bi zmanjšali vpliv matrice vzorcev, smo v kiveto pred meritvijo posameznega vzorca z ETAAS injicirali 5 μL 32 % HNO₃ (Ščančar et al., 2000). Celotne koncentracije bakra (Cu), cinka (Zn), kalija (K), kadmija (Cd) in svinca (Pb) smo določili s FAAS v plamenu zrak-acetilen, niklja (Ni), železa (Fe), kalcija (Ca), magnezija (Mg) in mangana (Mn) pa v plamenu dušikov oksid-acetilen pri optimalnih pogojih merjenja.

Pri izlužitvenem testu z difuzijo smo vzorce pripravili tako, kot je opisano v poglavju 3.8.1. Pred analizo smo vzorce izlužkov filtrirali skozi 0,45 μm membranski filter ter celotne koncentracije elementov, tako kot je zgoraj opisano za izlužitveni test z vodo.

3.7.3 Določanje koncentracij Cr(VI) v cementu

Cr(VI) v cementu, ki smo ga uporabili pri pripravi cementnih kompozitov, smo določili po postopku SIST EN 196-10 (SIST EN 196-10, 2006). Standardno malto smo pripravili iz 450 g cementa, ki smo mu dodali 1350 g kremenčevega peska in 225 g vode.

Malto smo zmešali (3 min) in preko Buchnerjevega lija filtrirali 10 min. V čašo smo odpipetirali 5 mL filtrata, dodali 20 mL vode, 5 mL 1,5 difenilkarbazidne raztopine ter s HCl naravnali pH raztopine na 2,1–2,5. Vzorec smo nato prenesli v 50 mL bučko in dopolnili do značke z MiliQ vodo. Cr(VI) smo določili po 15 min z merjenjem absorbance nastalega vijoličnega kompleksa (difenilkarbazon) pri 540 nm.

3.7.4 Določanje koncentracij Cr(VI) v izlužkih kompozitov z vodo in slano vodo

3.7.4.1 Določanje koncentracij Cr(VI) s FPLC-ETAAS

Pri ugotavljanju dolgoročnih vplivov cementnih kompozitov, ki smo jim dodali filtrski prah, na okolje smo pripravili izlužitveni test z difuzijo v vodi in v slani vodi, tako kot je to opisano v poglavju 3.8.1. V času trajanja poizkusa smo sledili izluževanju Cr(VI). Koncentracije Cr(VI) smo določili s FPLC-ETAAS (Ščančar et al., 2005). Pred analizo smo vzorce filtrirali (celulozno nitratni filter z velikostjo por 0,45 μm). Na FPLC kolono smo injicirali 0,5 mL vzorca. Ločba (gradientna elucija) je potekala 15 min pri pretoku 1,0 mL min^{-1} .

Program kromatografske ločbe je prikazan v tabeli 10. Uporabili smo pufer A (TRIS-HCl 0,005 mol L^{-1} , pH 8,0) in pufer B (pufer A z dodanim 0,5 mol L^{-1} NaCl) in za regeneracijo kolone eluent C (2 mol L^{-1} NaCl).

Tabela 10: Program kromatografske ločbe s FPLC.

Čas (min)	Pretok (mL min^{-1})	A (%)	B (%)	C (%)	Faza
0,0	1,0	100	0	0	kromatografska ločba
15,0	1,0	0	100	0	
15,1	1,0	0	0	100	regeneracija kolone
20,0	1,0	0	0	100	
20,1	1,0	100	0	0	izpiranje kolone
30,0	1,0	100	0	0	

A: TRIS-HCl 0,005 mol L^{-1} , pH 8,0

B: pufer A z dodanim 0,5 mol L^{-1} NaCl

C: 2 mol L^{-1} NaCl

V času kromatografske ločbe smo zbrali frakcije po 0,5 mL in koncentracijo kroma v ločenih frakcijah določili z ETAAS. Cr(VI) se je iz kolone eluiral med 12 in 13 min. Da bi zmanjšali vpliv matrice (eluent B), smo v kiveto pred meritvijo posameznega vzorca z ETAAS injicirali 5 μL 32 % HNO_3 (Ščančar et al., 2000). Standardne raztopine za določanje koncentracije Cr(VI) smo pripravili v enaki koncentraciji soli (0,4 mol L^{-1} NaCl), kot je bila vsebnost soli v raztopini v času elucije Cr(VI) v vzorcu.

3.7.4.2 Določanje koncentracij Cr(VI) s FPLC-ICP-MS

Preverili smo tudi uporabnost metode FPLC-ICP-MS za določanje Cr(VI) v izlužkih. Pri ločbi smo uporabili eluente A: voda, B: 0,7 mol L^{-1} NaCl in C: 2 mol L^{-1} NaCl. Ločba je potekala 10 min pri pretoku 1,5 ml min^{-1} , detekcija ločenih zvrsti Cr pa »on-line« na m/z 52 (Novotnik et al., 2012^a).

3.7.4.3 Določanje koncentracij Cr(VI) z 1,5 difenil karbazid spektrofotometrijo

Cr(VI) v izlužkih smo določali tudi z 1,5 difenil karbazid spektrofotometrično metodo (Ščančar et al., 2007^a, Ščančar et al., 2005).

3.8 Izvedba eksperimentov

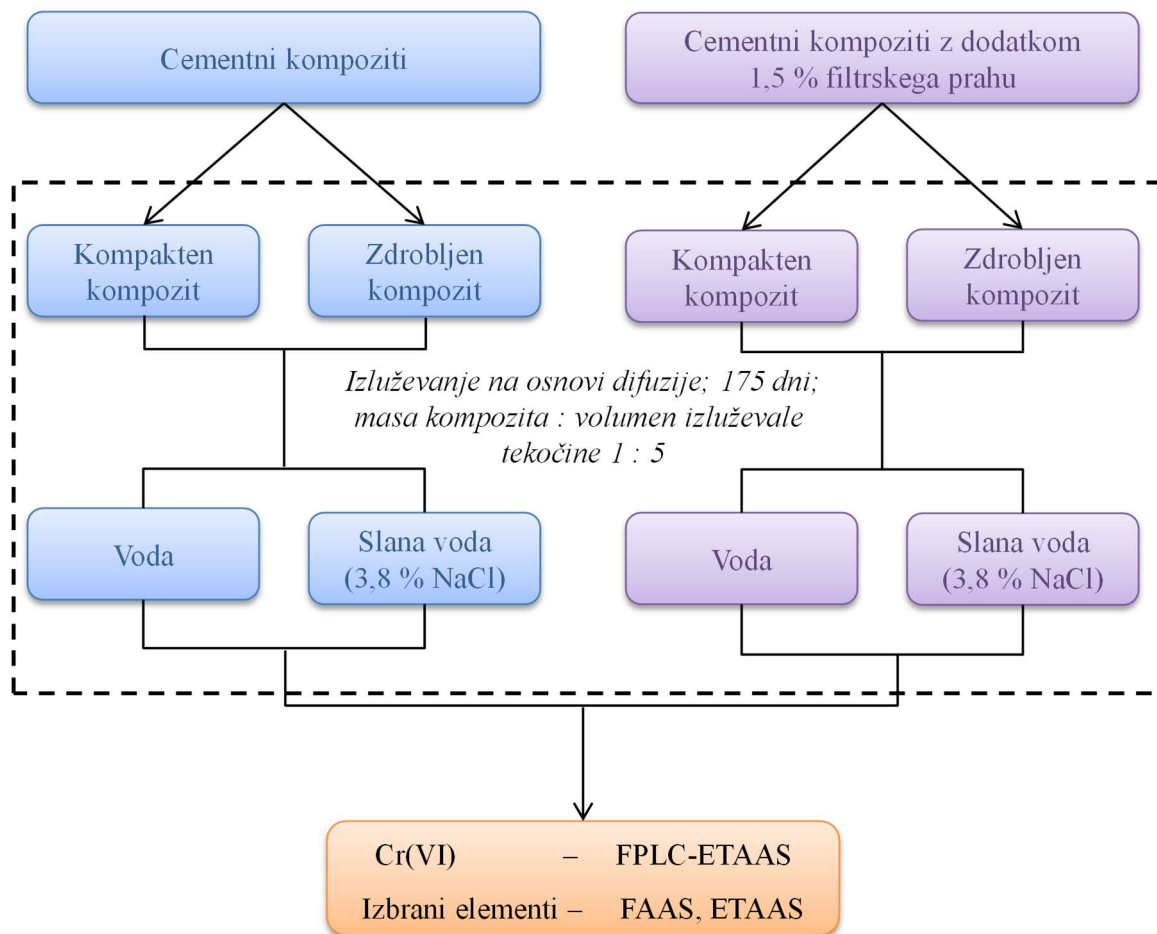
3.8.1 Izlužitveni test na osnovi difuzije

Pri pripravi kompozitov iz mešanic cementa in filtrskega prahu smo uporabili cement, v katerem je bila vsebnost vodotopnega Cr(VI) $< 0,1 \text{ mg kg}^{-1}$, kar ustreza zahtevam Evropske zakonodaje (2003/53/EC, 2003), ki jo je privzela tudi R Slovenija. Od januarja leta 2005 je uporaba cementov, v katerih koncentracija vodotopnega Cr(VI) presega 2 mg kg^{-1} , namreč prepovedana. Zato je potrebno v cementih z višjo vsebnostjo vodotopnega Cr(VI) le-tega reducirati z dodatkom različnih reducentov. Na osnovi poizkusov so sodelavci Zavoda za gradbeništvo v Ljubljani (ZAG) ugotovili, da daje ustrezne fizikalno-mehanske lastnosti cementni kompozit, ki so mu dodali do 1,5 % filtrskega prahu na enoto mase. Da bi ugotovili, koliko prispeva k izluževanju Cr(VI) iz cementnih kompozitov filtrski prah in koliko sam cement, so sodelavci ZAG-a poleg cementnih kompozitov z dodatkom filtrskega prahu pripravili tudi cementne kompozite brez filtrskega prahu. Kompaktni kompoziti so imeli obliko kvadra dolžine 16 cm, širine 4 cm in višine 4 cm. Volumen kompozitov je bil 0,26 L z maso 0,57 kg. Vsak kompozit je bil pripravljen iz štirih paralelnih vzorcev. Poleg trdnih cementnih kompozitov so sodelavci ZAG-a pripravili tudi vzorce zdrobljenih kompozitov z velikostjo delcev $< 0,5 \text{ cm}$, tako da so kompaktne kompozite zmleli v mlinu z diski iz titanovega karbida. Zdrobljeni kompoziti so posnemali razmere, ko bi po daljšem času cementni kompoziti v okolju razpadli. Izlužitveni test na osnovi difuzije je potekal v vodi in v slani vodi (3,8 % NaCl). Slana voda je posnemala morsko okolje in sproščanje soli v okolje zaradi zimskega soljenja cest.

Izlužitveni test smo pripravili na osnovi standardnega izlužitvenega testa z difuzijo, ki ga za izluževanje strupenih snovi iz gradbenih in odpadnih materialov predpisuje nizozemski standard NEN 7345 (NEN 7345, 1995) in so ga za betone uporabili Hohberg in sodelavci (Hohberg et al., 2000). V NEN 7345 testu je razmerje med prostornino kompozita in prostornino dodane vode 1:5.

V našem poizkusu smo k vsakemu kompaktnemu kompozitu oziroma zdrobljenemu kompozitu dodali 1,28 L vode oziroma slane vode. Za vsak preizkušanelec smo pripravili dva paralelna vzorca. Vzorce smo dali v polietilenske posode volumna 3 L in dodali izluževalno tekočino. Posodo smo nepredušno zaprli s plastičnim pokrovom in na začetku poizkusa označili nivo tekočine. Za kontrolo čistosti izluževalnih sredstev in samih posod smo pripravili tudi slepe vzorce. Na začetku poskusa smo vzorčili bolj pogosto, v nadaljevanju pa na daljša časovna obdobja. Prve vzorce smo odvzeli po 3 h, nato so vzorčenja sledila po 1, 2, 4, 8, 14, 105 in 175 dneh. Pred vsakim vzorčenjem smo tekočino premešali s stekleno palčko in snovi, ki so se izlužile z difuzijo, enakomerno porazdelili po celotnem volumnu tekočine. S plastično brizgo smo vzorčili 15 mL vzorca in ga prefiltrirali skozi $0,45 \text{ }\mu\text{m}$ membranski filter. Po vsakem vzorčenju smo v posodo dodali enak volumen tekočine, kot smo ga odvzeli za analizo, in posodo ponovno nepredušno zaprli. Pri vsakem vzorčenju smo v vzorcih pomerili pH ter določili koncentracijo celotnega kroma z ETAAS in Cr(VI) s FPLC-ETAAS (Ščančar et al., 2005). Na koncu poskusa smo v izlužkih določili še koncentracijo nekaterih izbranih elementov (Mo, Co, V, Cu, Zn, K, Cd, Pb, Ni, Fe, Ca, Mg in Mn) s FAAS in ETAAS.

Shematski prikaz izvedbe eksperimentov izlužitvenega testa na osnovi difuzije prikazuje slika 9.



Slika 9: Shematski prikaz izvedbe eksperimentov izlužitvenega testa na osnovi difuzije.

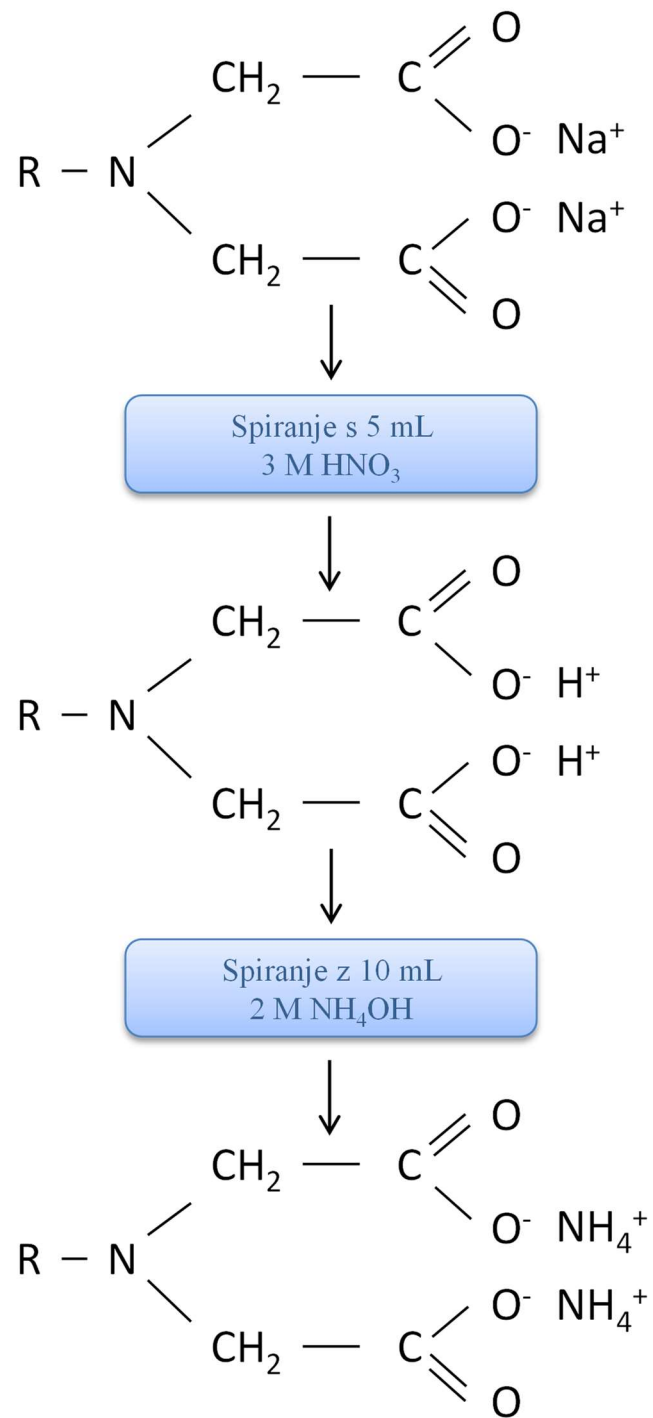
3.8.2 Analizni postopek za določanje koncentracij celotnega kroma v morski vodi z ICP-MS

Vzorci morske vode iz mediteranskega področja vsebujejo okoli 3,8 % NaCl. Zaradi kompleksne matrice in nizkih koncentracij elementov je njihovo direktno določanje z ICP-MS nezanesljivo. Da bi zagotovili zanesljivo in kvantitativno določanje celotnih koncentracij elementov v vzorcih z visoko ionsko močjo (slana voda ali morska voda), je potrebno matrico pred določitvijo elementov z ICP-MS odstraniti. Kelatno ionsko izmenjalna smola Chelex-100 specifično veže kovinske ione elementov prehoda in omogoča odstranitev matrice vzorca (glavne sestavine morske vode: Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cl^-) in sočasno predkoncentracijo kovin, ki jih določamo. Z omenjenim postopkom do sedaj ni bilo mogoče kvantitativno določiti celotnih koncentracij kroma v morski vodi, saj se le-ta nahaja v dveh oksidacijskih stanjih (pozitivno nabit Cr(III) in negativno nabit Cr(VI)). Cr(III) se veže na Chelex-100 smolo, negativno nabit Cr(VI) pa prehaja skozi kolono oziroma se na smolo ne veže. Da bi zagotovili vezavo celotnega kroma v vzorcu na smolo Chelex-100, smo Cr(VI) predhodno reducirali.

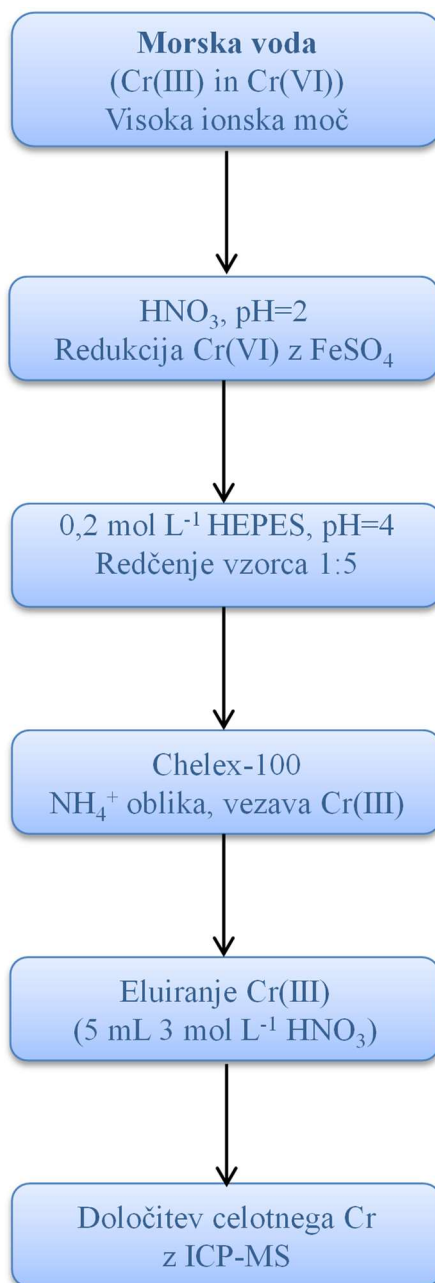
Analizni postopek je potekal po sledečih korakih. Kolono smo napolnili s kelatno ionsko izmenjevalno smolo Chelex-100 v Na^+ obliki. Smolo smo najprej pretvorili v H^+ obliko tako, da smo skozi kolono prečrpali 5 mL 3 mol L^{-1} HNO_3 . Kolono smo sprali z vodo in nato prečrpali 10 mL 2 mol L^{-1} NH_4OH in s tem smolo pretvorili v NH_4^+ obliko.

Kolono smo nato ponovno sprali z vodo. pH smole smo nato naravnali na vrednost 4,5 tako, da smo prečrpali skozi kolono 10 mL $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ pufra HEPES. Vzorce smo nakisali s HNO_3 na pH 2. Ker je v morski vodi poleg trivalentnega kroma prisoten tudi Cr(VI), smo vzorcem dodali železov(II) sulfat, ki je Cr(VI) v kislem mediju hitro reduciriral (2 uri) do Cr(III). Da bi dvignili pH na vrednost 4, smo nato vzorcem dodali raztopino $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ HEPES pufra ter vzorce 5-krat redčili, da smo zmanjšali ionsko moč vzorca in omogočili kvantitativno vezavo Cr(III) na smolo. Razredčene vzorce smo pri pretoku $0,5 \text{ mL min}^{-1}$ nanesti na kolono. Celotni krom v trivalentni obliki, ki se je vezal na smolo, smo nato sprali s 5 mL 3 mol L^{-1} HNO_3 pri pretoku $0,5 \text{ mL min}^{-1}$ in nato še s 5 mL vode pri pretoku 2 mL min^{-1} . Koncentracijo celotnega kroma smo določili z ICP-MS. Za kontrolo čistosti reagentov smo po enakem postopku pripravili tudi slepe vzorce.

Shematski prikaz pretvorbe kelatne smole Chelex-100 iz Na^+ oblike v NH_4^+ obliko prikazuje slika 10. Shematski prikaz analiznega postopka določitve celotnega kroma v morski vodi z ICP-MS po odstranitvi matrice na smoli Chelex-100 pa je prikazan na sliki 11.



Slika 10: Shematski prikaz pretvorbe kelatne smole Chelex-100 iz Na^+ oblike v NH_4^+ obliko.



Slika 11: Shematski prikaz analiznega postopka določitve celotnega kroma v morski vodi z ICP-MS po odstranitvi matrice na smoli Chelex-100.

4 Rezultati in razprava

4.1 Cementni kompoziti z dodatkom filtrskega prahu iz elektroobločne peči: raziskave vplivov na okolje

4.1.1 Izbira analizne tehnike za določanje koncentracij Cr(VI)

Pred izvedbo eksperimentov smo želeli oceniti, katera analizna metoda je glede na pričakovane koncentracije Cr(VI) v izlužkih vode in slane vode iz kompaktnih in zdrobljenih kompozitov cementov in cementov z dodatkom filtrskega prahu najbolj ustrezna. Kriteriji za izbor najustrežnejše metode za določanje koncentracij Cr(VI) so bili meja zaznave, robustnost ter čas in cena analize. Za določanje koncentracij Cr(VI) smo preverili 1,5 difenilkarbazid spektrofotometrijo, FPLC-ETAAS in FPLC-ICP-MS.

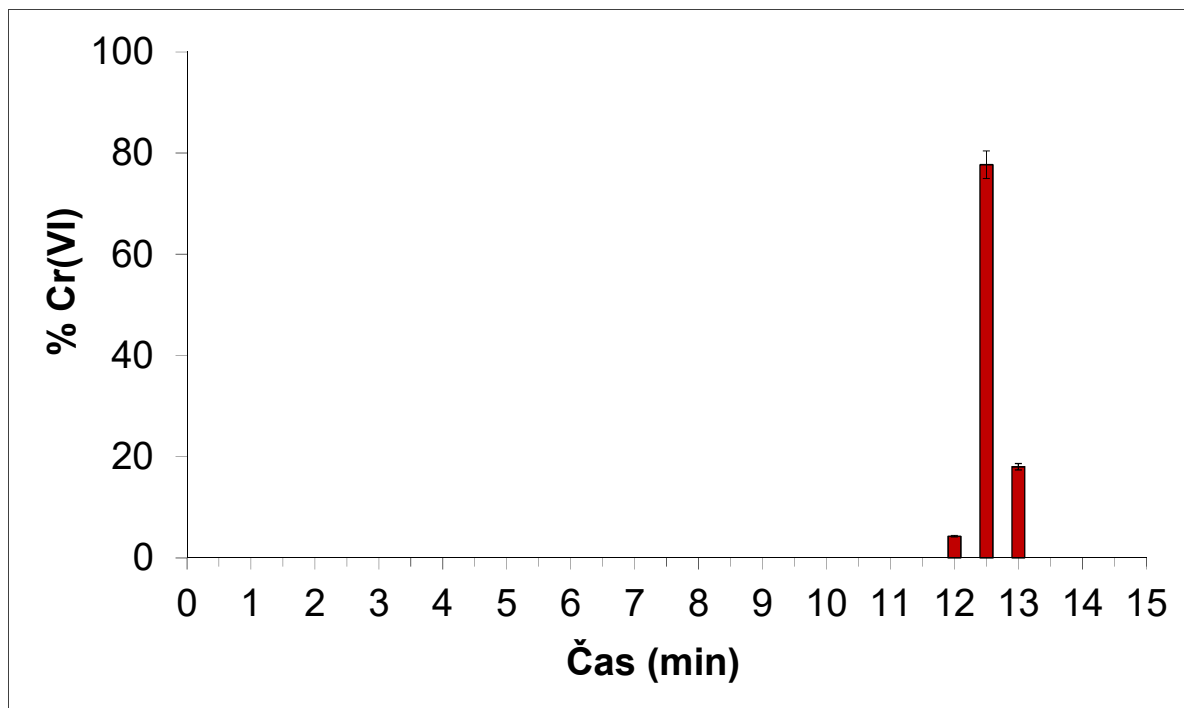
4.1.1.1 1,5 difenil karbazid spektrofotometrija

Metoda se zaradi svoje enostavnosti, hitrosti in nizke cene analize pogosto uporablja pri določitvi Cr(VI) v različnih matricah vzorcev in je predpisana kot standardna metoda za določanje koncentracij Cr(VI) v cementih SIST EN 196-10 (SIST EN 196-10, 2006). Metoda je podvržena interferencam obarvanih zvrsti, ki se nahajajo v vzorcu, ki jih lahko ustrezno odstranimo (Ščančar et al., 2007^a). Ponovljivost merjenja metode je (relativen standardni odklon RSD) $\pm 5 \%$, meja zaznave (LOD), določena kot trikratno sipanje vrednosti slepega vzorca, pa $10 \text{ ng Cr(VI) mL}^{-1}$. V izlužkih cementnih kompozitov z dodatkom filtrskega prahu so se pojavile interference zaradi prisotnosti visokih koncentracij železa, ki jih tudi z dodatkom ortofosforne kisline ni bilo možno odstraniti. Zato 1,5 difenilkarbazid spektrofotometrične metode v teh vzorcih ni bilo možno uporabiti.

4.1.1.2 FPLC-ETAAS

Metoda je relativno enostavna in primerna tudi za določanje koncentracij Cr(VI) v nevtralnih vzorcih, kot so ekstrakti vzorcev tal (Ščančar et al., 2007^b), aerosoli na delovnih mestih varilcev (Milačič et al., 2002), kakor tudi v močno alkalnih vzorcih z visoko ionsko močjo, kot so vzorci cementov (Ščančar et al., 2005) in odpadnih blat, stabiliziranih z apnom (Milačič in Ščančar, 2000). Cr(VI) se kot negativno nabita zvrst veže na anionsko izmenjalno kolono FPLC Mono Q. Z linearno gradientno elucijo z $0,5 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaCl}$ v 15 min pri pretoku 1 mL min^{-1} se Cr(VI) eluira med 12 in 13 min. Cr(III) pri pH med 3 in 5 eluira kot pozitivna zvrst s fronto topila. Pri nevtralnih pH vrednostih se Cr(III) v obliki hidrokso kompleksov močno veže na kolono in ne moti določitve Cr(VI), v visoko alkalnih medijih (nad pH 12) se Cr(III), ki je delno prisoten kot negativna zvrst Cr(OH)_4^- , eluira med 3 in 5 min. Koncentracijo kroma v ločenih frakcijah (0,5 mL) smo določili z ETAAS. Vpliv matrice zaradi visoke koncentracije NaCl v času elucije Cr(VI) smo zmanjšali tako, da smo v grafitno kiveto pred meritvijo posameznega vzorca injicirali $5 \mu\text{L } 32 \%$ HNO_3 (Ščančar et al., 2000) in standardne raztopine za določanje koncentracije Cr(VI) pripravili v enaki koncentraciji soli ($0,4 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaCl}$), kot je bila vsebnost soli v raztopini v času elucije Cr(VI) v vzorcu. Metoda ima dobro ponovljivost merjenja (RSD $\pm 3 \%$) in nizko mejo zaznave. LOD, določena kot trikratno

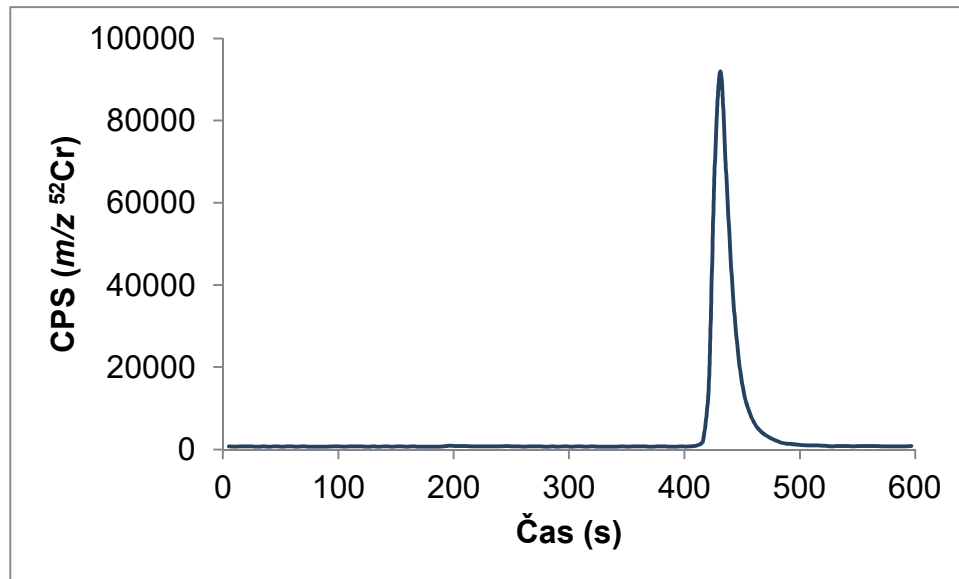
sipanje vrednosti slepega vzorca, je $1,5 \text{ ng Cr(VI) mL}^{-1}$. Tipičen kromatogram ločbe Cr(VI) (25 ng mL^{-1}) na FPLC koloni Mono Q z ETAAS detekcijo je prikazan na sliki 12.



Slika 12: Tipičen kromatogram ločbe Cr(VI) (25 ng mL^{-1}) na FPLC koloni Mono Q z ETAAS detekcijo. Volumen vzorca $0,5 \text{ mL}$, pretok 1 mL min^{-1} . Puffer A: TRIS-HCl ($0,005 \text{ mol L}^{-1}$, pH 8), puffer B: puffer A plus $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ NaCl. Linearni gradient od 0 do 100 % pufra B v 15 min.

4.1.1.3 FPLC-ICP-MS

Uporaba ICP-MS kot elementno specifičnega detektorja omogoča direktno povezavo (»on-line«) kolone z razpršilnikom ICP-MS instrumenta in doseganje zelo nizkih mej zaznave. Kromatografsko ločbo smo optimizirali tako, da smo povečali pretok na $1,5 \text{ mL min}^{-1}$ in Cr(VI) na FPLC koloni ločili z linearno gradientno elucijo z $0,7 \text{ mol L}^{-1}$ NaCl v 10 min. Cr(VI) se je eluiral med 400 in 460 s. Ločbi kroma smo sledili na m/z 52. Interference, ki nastanejo zaradi visoke koncentracije soli, smo zmanjšali z uporabo vmesnika HMI, poliatomne interference kloridnih ionov $^{35}\text{Cl}^{16}\text{O}^{1}\text{H}^{+}$ in $^{35}\text{Cl}^{17}\text{O}^{+}$ (kromatografska ločba z $0,7 \text{ mol L}^{-1}$ NaCl) in ogljika $^{40}\text{Ar}^{12}\text{C}^{+}$ (prisotnost karbonatov v izlužkih cementnih kompozitov) smo odpravili z uporabo kolizijsko-reakcijske celice in vpihovanjem večjih volumnov He (HECM) (Novotnik et al., 2012^a). Metoda je zelo robustna in ima ponovljivost merjenja ($\text{RSD} \pm 1,5 \%$) in zelo nizko mejo zaznave. LOD, določena kot trikratno sipanje vrednosti slepega vzorca, je $0,06 \text{ ng Cr(VI) mL}^{-1}$. Edina slabost določitve Cr(VI) s FPLC-ICP-MS je visoka cena analize. Tipičen kromatogram ločbe Cr(VI) (10 ng mL^{-1}) na FPLC koloni Mono Q z ICP-MS detekcijo je prikazan na sliki 13.



Slika 13: Tipičen kromatogram ločbe Cr(VI) (10 ng mL^{-1}) na FPLC koloni Mono Q z ICP-MS detekcijo. Elucijskemu profilu Cr smo sledili na m/z 52. Volumen vzorca $0,5 \text{ mL}$, pretok $1,5 \text{ mL min}^{-1}$. Eluent A: voda, eluent B: $0,7 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaCl}$. Linearni gradient voda do -100% eluenta B v 10 min .

Glede na ustrezno občutljivost in robustnost metode ter kratek čas in relativno nizko ceno analize smo kot najprimernejšo metodo za določanje koncentracij Cr(VI) v izlužkih vode in slane vode iz kompaktnih in zdrobljenih kompozitov cementov in cementov z dodatkom filtrskega prahu izbrali FPLC-ETAAS in jo uporabili pri vseh nadaljnjih poizkusih.

4.1.2 Analiza certificiranih referenčnih materialov

Vzporedno z vzorci smo analizirali tudi ustrezne standardne referenčne in kontrolne materiale. S tem so preverili točnost analiznih postopkov, ki smo jih uporabili pri delu. Analizni postopek za določanje koncentracij elementov v vodnih izlužkih cementnih kompozitov in cementnih kompozitov z dodatkom filtrskega prahu smo preverili z analizo referenčnega materiala površinske vode SPS-SW1. Rezultati analize so prikazani v Tabeli 11. Analizni postopek za določanje koncentracij celotnega kroma z ETAAS in Cr (VI) s FPLC-ETAAS smo preverili z analizo standardnega referenčnega materiala liofilizirane raztopine Cr(VI) in Cr(III) CRM 544. Rezultati analize so prikazani v Tabeli 12.

Tabela 11: Koncentracije elementov v vzorcu površinske vode kontrolnega materiala SPS-SW1 (Surface water-Trace metals, Spectrapure Standards As, Oslo, Norveška), določene s tehnikama ETAAS in FAAS*. Rezultati predstavljajo povprečno vrednost dveh paralelnih določitev \pm odklon med posameznima meritvama.

Element	Certificirana vrednost ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Izmerjena vrednost ($\mu\text{g L}^{-1}$)
Cd	$0,50 \pm 0,01$	$0,53 \pm 0,03$
Cu	20 ± 1	$20,0 \pm 0,1$
Cr	$2,00 \pm 0,01$	$2,1 \pm 0,1$
Pb	$5,0 \pm 0,1$	$5,1 \pm 0,1$
Ni	$10,0 \pm 0,1$	$10,2 \pm 0,2$
Zn*	20 ± 1	$21,2 \pm 0,2$
V	$10,0 \pm 0,1$	$10,5 \pm 0,5$

Tabela 12: Koncentracija celotnega kroma, določena z ETAAS, in Cr(VI), določena s FPLC-ETAAS, v vzorcu liofilizirane raztopine standardnega referenčnega materiala CRM 544 (Cr (III), Cr (VI) species and total Cr in lyophilised solution, BCR, Geel, Belgija). Rezultati predstavljajo povprečno vrednost dveh paralelnih določitev \pm odklon med posameznima meritvama.

Element	Certificirana vrednost ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Izmerjena vrednost ($\mu\text{g L}^{-1}$)
Celotni Cr	$49,4 \pm 0,9$	$49,0 \pm 0,7$
Cr(VI)	$22,8 \pm 1,0$	$23,5 \pm 1,0$

Iz podatkov v tabelah 11 in 12 je razvidno, da se koncentracije posameznih elementov, ki smo jih določili, dobro ujemajo s certificiranimi vrednostmi, kar kaže na točnost uporabljenih analiznih postopkov.

4.1.3 Ocena dolgoročnih vplivov cementnih kompozitov in cementnih kompozitov z dodatkom filtrskega prahu iz elektroobločne peči na okolje: izluževanje celotnega kroma in Cr(VI)

Za oceno dolgoročnih vplivov cementnih kompozitov in cementnih kompozitov z dodatkom 1,5 % filtrskega prahu na okolje smo izvedli izlužitveni test na osnovi difuzije, tako kot je opisano v poglavju 3.8.1. Časovno smo sledili izluževanju celotnega kroma in Cr(VI) iz kompaktnih in zdrobljenih cementnih kompozitov v vodi in slani vodi. V vsakem vzorcu vodnega izlužka in izlužka slane vode smo pomerili tudi pH. pH vzorcev cementnih kompozitov je bil močno alkalen. Ker ima filtrski prah nevtralen pH in smo v cemente dodali le 1,5 % filtrskega prahu na enoto mase cementa, je bil tudi pH cementnih kompozitov z dodatkom filtrskega prahu močno alkalen. Ugotovili smo, da se pH v času poizkusa za posamezen vzorec ni spreminjal. pH slepih vzorcev vode in slane vode smo s pufrom NaOH/Na₂CO₃ naravnali na 12 in 13. Povprečne vrednosti pH, ki so jih vzorci imeli v času trajanja poskusa, so podane v Tabeli 13.

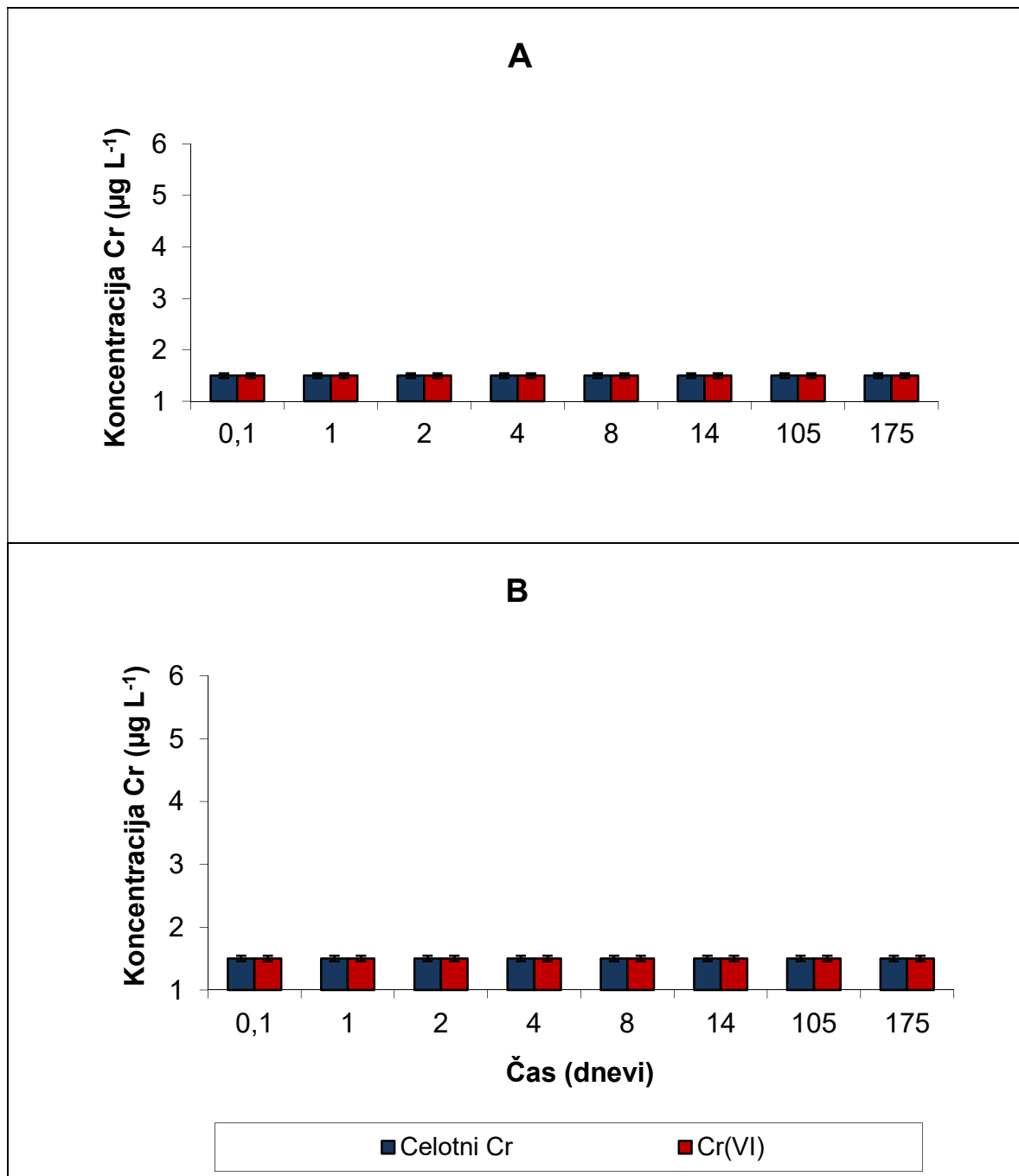
Tabela 13: pH vrednosti v času trajanja poizkusa v vodnih izlužkih in izlužkih slane vode kompaktnih in zdrobljenih cementnih kompozitov brez in z dodatkom filtrskega prahu. Rezultati predstavljajo povprečno pH vrednost \pm odklon med posameznimi meritvami.

Vzorec	Izluževalni medij: voda pH	Izluževalni medij: slana voda pH
Slepi vzorec (pH naravnano s pufrom NaOH/Na ₂ CO ₃)	12,0 \pm 0,1	13,0 \pm 0,1
Kompaktni cementni kompozit	11,0 \pm 0,1	12,0 \pm 0,1
Kompaktni cementni kompozit z dodatkom filtrskega prahu	11,0 \pm 0,1	12,0 \pm 0,1
Zdrobljen cementni kompozit	12,0 \pm 0,1	13,0 \pm 0,1
Zdrobljen cementni kompozit z dodatkom filtrskega prahu	12,0 \pm 0,1	13,0 \pm 0,1

Podatki iz Tabele 13 kažejo, da imajo cementni kompoziti in cementni kompoziti z dodatkom filtrskega prahu v vodi in v slani vodi zaradi raztopljenega kalcijevega hidroksida (Ca(OH)₂) in kalcijevega karbonata (CaCO₃), ki se izlužujeta iz kompozitov, močno alkalno pH med 11 in 13. pH izlužkov zdrobljenih kompozitov je za eno enoto višji kot pH izlužkov kompaktnih kompozitov, saj je izluževanje Ca(OH)₂ in CaCO₃ zaradi večje specifične površine bolj učinkovito. pH izlužkov kompozitov v slani vodi je prav tako za eno enoto višji v primerjavi s pH izlužkov kompozitov v vodi. To kaže, da je zaradi povečane ionske moči izluževalnega medija izluževanje Ca(OH)₂ in CaCO₃ iz kompozitov bolj učinkovito v slani vodi.

Rezultati izlužitvenega testa na osnovi difuzije so pokazali, da se celotni krom in Cr(VI) iz kompaktnih cementnih kompozitov in kompaktnih cementnih kompozitov z dodatkom filtrskega prahu v vodi v času trajanja poizkusa nista izluževala (slika 14). Koncentracije so bile pod mejo zaznave uporabljenih analiznih postopkov (< 1,5 $\mu\text{g L}^{-1}$).

V zdrobljenih kompozitih sta se krom in Cr(VI) sicer izluževala, vendar so bile koncentracije nizke. Izluževanje iz zdrobljenih cementnih kompozitov in zdrobljenih cementnih kompozitov z dodatkom filtrskega prahu z vodo v času trajanja poizkusa prikazuje slika 15. Iz slike 15 je razvidno, da koncentracije celotnega kroma in Cr(VI) v vodnih izlužkih zdrobljenih cementnih kompozitov in zdrobljenih cementnih kompozitov z dodatkom filtrskega prahu niso presegle 5,5 $\mu\text{g L}^{-1}$. Nadalje je tudi razvidno, da so koncentracije izluženega kroma in Cr(VI) v vodi iz zdrobljenega cementnega kompozita in zdrobljenega cementnega kompozita z dodatkom filtrskega prahu ne razlikujejo za več kot $\pm 1 \mu\text{g L}^{-1}$. To pomeni, da k izluževanju kroma in Cr(VI) v vodo prispeva predvsem cement in le v zelo majhni meri filtrski prah.

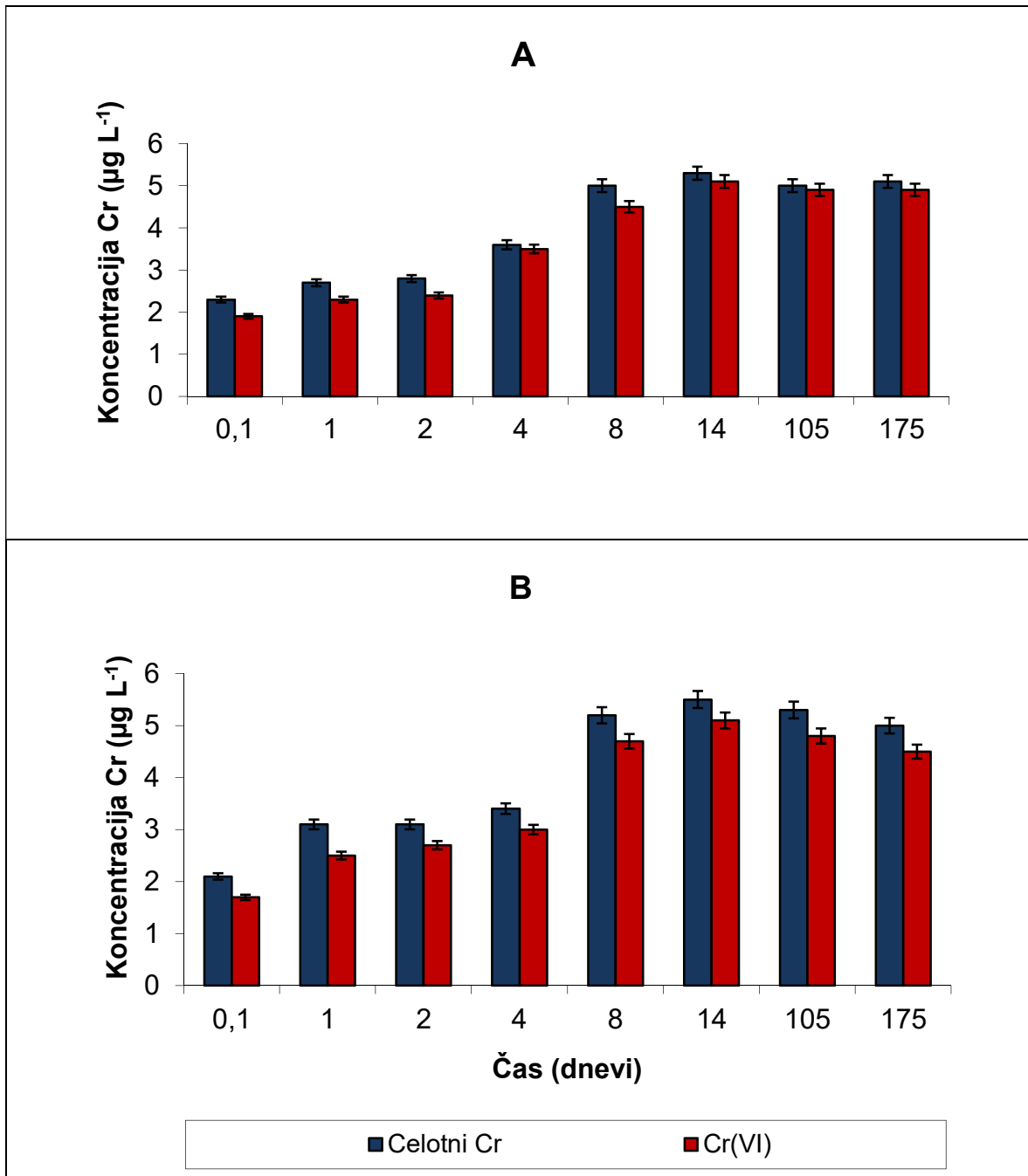


Legenda:

A – Kompaktni cementni kompozit v vodi

B – Kompaktni cementni kompozit z dodatkom 1,5 % filtrskega prahu v vodi

Slika 14: Koncentracije celotnega kroma in Cr(VI) v odvisnosti od časa izluževanja z vodo iz kompaktnega cementnega kompozita in kompaktnega cementnega kompozita z dodatkom 1,5 % filtrskega prahu. Višina stolpca predstavlja povprečje dveh paralelnih določitev. Vrednost posamezne določitve je na stolpcu prikazana s simbolom \perp .



Legenda:

A – Zdrobljen cementni kompozit v vodi

B – Zdrobljen cementni kompozit z dodatkom 1,5 % filtrskega prahu v vodi

Slika 15: Koncentracije celotnega kroma in Cr(VI) v odvisnosti od časa izluževanja z vodo iz zdrobljenega cementnega kompozita in zdrobljenega cementnega kompozita z dodatkom 1,5 % filtrskega prahu. Višina stolpca predstavlja povprečje dveh paralelnih določitev. Vrednost posamezne določitve je na stolpcu prikazana s simbolom \pm .

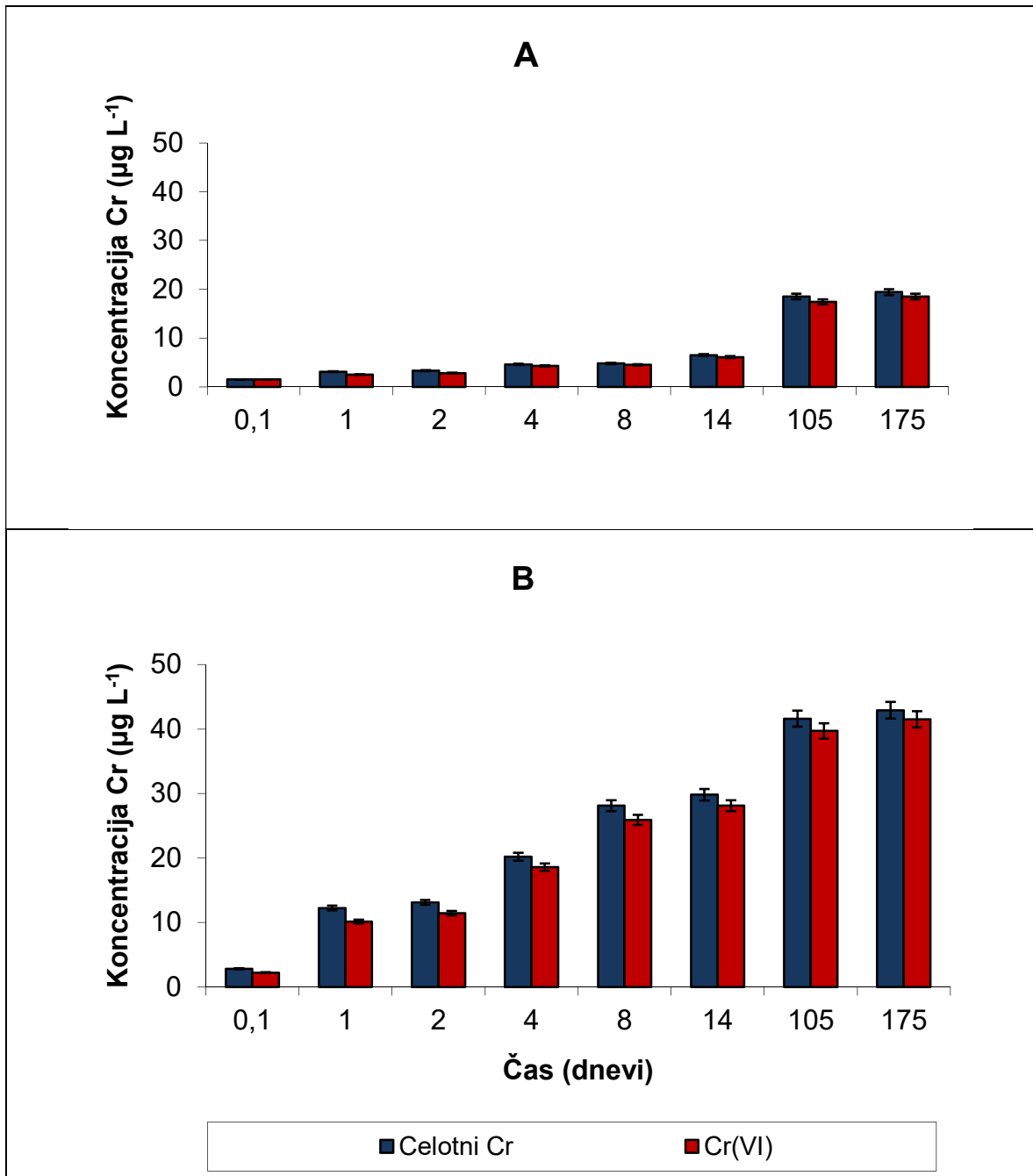
Izluževanje kroma in Cr(VI) v slani vodi iz kompaktnega cementnega kompozita in kompaktnega cementnega kompozita z dodatkom filtrskega prahu prikazuje slika 16. Izluževanje kroma in Cr(VI) v slani vodi iz zdrobljenega cementnega kompozita in zdrobljenega cementnega kompozita z dodatkom filtrskega prahu pa slika 17.

Iz rezultatov, prikazanih na slikah 16 in 17, je razvidno, da je več kot 90 % izluženega kroma prisotnega v šestvalentni obliki. Razvidno je tudi, da se v slani vodi iz kompaktnih in zdrobljenih cementnih kompozitov brez in z dodatkom filtrskega prahu izluži več Cr(VI) kot v sladki vodi (sliki 14 in 15). To lahko pojasnimo z dejstvom, da je topnost in obstojnost Cr(VI) večja pri višjih pH vrednostih (glej pH vzorcev v Tabeli 13). Podatki iz slik 16 in 17 kažejo tudi, da je izluževanje celotnega kroma in Cr(VI) iz kompaktnih in zdrobljenih cementnih kompozitov in kompaktnih in zdrobljenih cementnih z dodatkom filtrskega prahu v slani vodi s časom postopoma naraščalo in se je po približno 100 dneh ustalilo.

V času trajanja poizkusa koncentracije Cr(VI) iz kompaktnih cementnih kompozitov v slani vodi niso presegle $20 \mu\text{g L}^{-1}$, iz kompaktnih cementnih kompozitov z dodatkom filtrskega prahu pa $40 \mu\text{g L}^{-1}$ (slika 16). Razlika $20 \mu\text{g L}^{-1}$ Cr(VI) izhaja iz izluževanja Cr(VI) iz filtrskega prahu.

Do bolj intenzivnega izluževanja s slano vodo je prišlo iz zdrobljenih cementnih kompozitov in zdrobljenih cementnih kompozitov z dodatkom filtrskega prahu (slika 17). Koncentracije Cr(VI) so v izlužkih zdrobljenih cementnih kompozitov dosegle do $80 \mu\text{g L}^{-1}$, v izlužkih zdrobljenih cementnih kompozitov z dodatkom filtrskega prahu pa do $100 \mu\text{g L}^{-1}$. Razlika $20 \mu\text{g L}^{-1}$ Cr(VI) predstavlja delež Cr(VI), ki se je izlužil zaradi dodatka filtrskega prahu v cement.

Iz navedenega lahko zaključimo, da glavni prispevek k izluževanju Cr(VI) predstavlja krom, ki se je izlužil iz cementa. Kljub prisotnosti reducentov, ki jih dodajo v cement (Directive 2003/53/EC), se krom v močno alkalnem mediju, ki omogoča oksidacijske procese z raztopljenim zračnim kisikom, delno oksidira v Cr(VI). Najvišje koncentracije Cr(VI), ki smo jih določili v izlužku slane vode zdrobljenega cementnega kompozita z dodatkom filtrskega prahu, niso presegle $100 \mu\text{g L}^{-1}$, kar je po slovenski zakonodaji (Uradni list RS, št. 5/2000) maksimalna dovoljena koncentracija Cr(VI) v vodnih izlužkih iz odlagališč inertnih odpadkov.

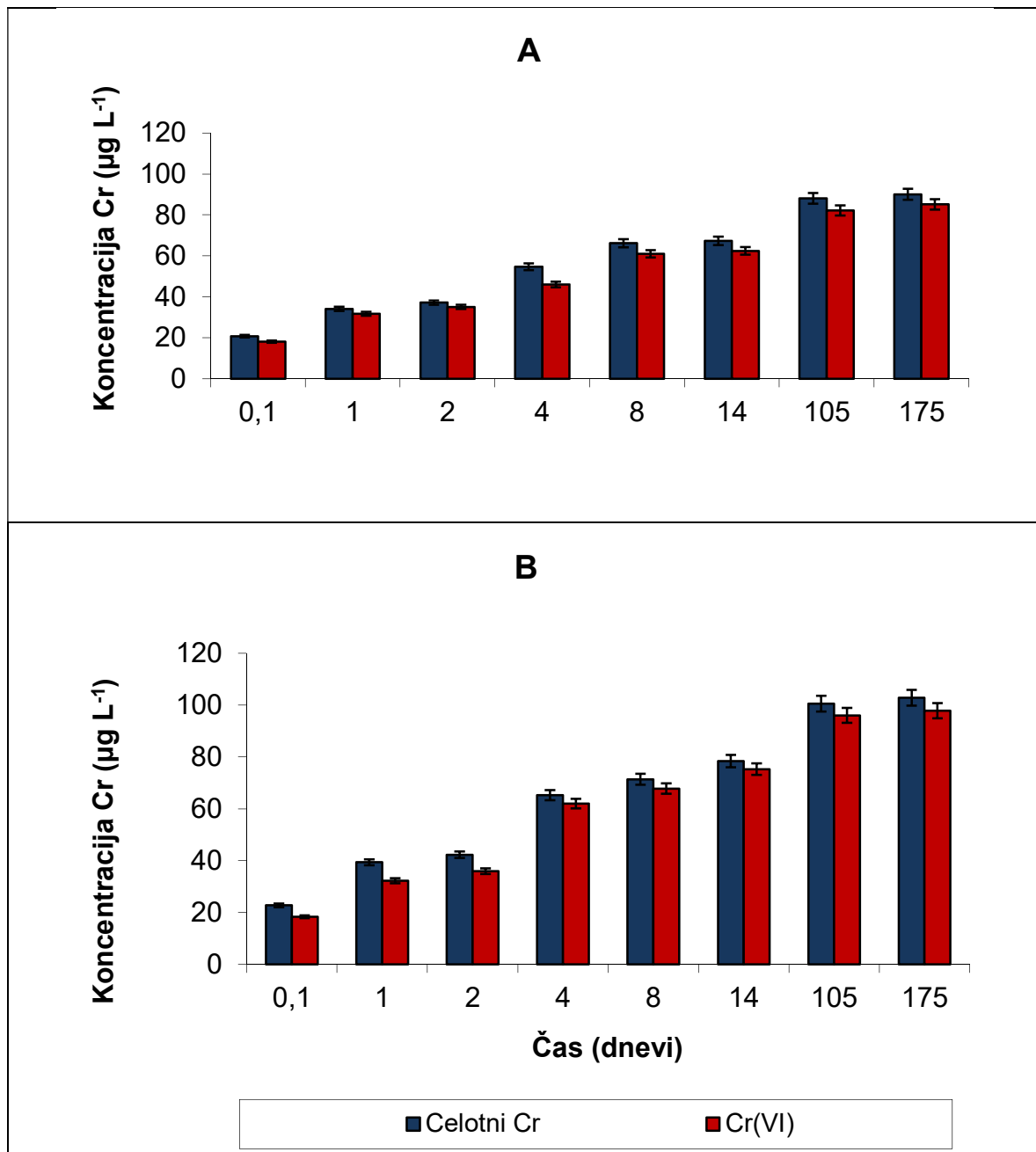


Legenda:

A – Kompaktni cementni kompozit v slani vodi

B – Kompaktni cementni kompozit z dodatkom 1,5 % filtrskega prahu v slani vodi

Slika 16: Koncentracije celotnega kroma in koncentracije Cr(VI) v odvisnosti od časa izluževanja s slano vodo iz kompaktnega cementnega kompozita in kompaktnega cementnega kompozita z dodatkom 1,5 % filtrskega prahu. Višina stolpca predstavlja povprečje dveh paralelnih določitve. Vrednost posamezne določitve je na stolpcu prikazana s simbolom \pm .



Legenda:

A – Zdrobljen cementni kompozit v slani vodi

B – Zdrobljen cementni kompozit z dodatkom 1,5 % filtrskega prahu v slani vodi

Slika 17: Koncentracije celotnega kroma in koncentracije Cr(VI) v odvisnosti od časa izluževanja s slano vodo iz zdrobljenega cementnega kompozita in zdrobljenega cementnega kompozita z dodatkom 1,5 % filtrskega prahu. Višina stolpca predstavlja povprečje dveh paralelnih določitev. Vrednost posamezne določitve je na stolpcu prikazana s simbolom \pm .

4.1.4 Ocena dolgoročnih vplivov cementnih kompozitov in cementnih kompozitov z dodatkom filtrskega prahu iz elektroobločne peči na okolje: izluževanje izbranih elementov

Na koncu poizkusa (po 175 dneh) smo v vodnih izlužkih in izlužkih slane vode kompaktnih in zdrobljenih cementnih kompozitov in kompaktnih in zdrobljenih cementnih kompozitov z dodatkom filtrskega prahu izmerili še celotne koncentracije nekaterih izbranih elementov, ki so prisotni v filtrskem prahu iz elektroobločne peči. Celotne koncentracije Ni, Cu, Zn, Fe, Ca, Mg, Mn, K, Cd in Pb smo določili s FAAS in celotne koncentracije Mo, Co in V z ETAAS. Rezultate meritev izbranih elementov prikazujeta tabeli 14 in 15. Iz rezultatov je razvidno, da se Ca in K izlužujeta iz cementnih kompozitov v visokih koncentracijah, kar prispeva k visokim pH vrednostim vodnih izlužkov in izlužkov slane vode. Razvidno je tudi, da se Ca in K izlužujeta predvsem iz cementa. Izluževanje drugih elementov: Ni, Cu, Zn, Fe, Mg, Mn, Cd, Pb, Mo, Co in V z vodo in slano vodo iz cementnih kompozitov in cementnih kompozitov z dodatkom filtrskega prahu je zanemarljivo.

Tabela 14: Koncentracije elementov v vodnih izlužkih vzorcev kompaktnih in zdrobljenih cementnih kompozitov in cementnih kompozitov z dodatkom filtrskega prahu 175 dni po začetku poizkusa. Koncentracije elementov smo določili s FAAS in ETAAS*. Rezultati predstavljajo povprečno vrednost dveh paralelnih vzorcev \pm odklon med posameznima meritvama.

Element	Koncentracija v vodnih izlužkih kompaktnega cementnega kompozita (mg L ⁻¹)	Koncentracija v vodnih izlužkih kompaktnega cementnega kompozita z dodatkom filtrskega prahu (mg L ⁻¹)	Koncentracija v vodnih izlužkih zdrobljenega cementnega kompozita (mg L ⁻¹)	Koncentracija v vodnih izlužkih zdrobljenega cementnega kompozita z dodatkom filtrskega prahu (mg L ⁻¹)
Ni	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1
Cu	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01
Zn	< 0,005	< 0,005	< 0,005	< 0,005
Fe	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05
Ca	115 \pm 4	117 \pm 3	560 \pm 15	500 \pm 15
Mg	< 0,005	< 0,005	< 0,005	< 0,005
Mn	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05
K	210 \pm 6	245 \pm 6	190 \pm 6	185 \pm 6
Mo*	< 0,002	< 0,002	0,069 \pm 0,002	0,073 \pm 0,002
Co*	< 0,002	< 0,002	< 0,002	< 0,002
V*	< 0,002	< 0,002	< 0,002	< 0,002
Cd	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01
Pb	< 0,08	< 0,08	< 0,08	< 0,08

Tabela 15: Koncentracije elementov v izlužkih slane vode vzorcev kompaktnih in zdrobljenih cementnih kompozitov in cementnih kompozitov z dodatkom filtrskega prahu 175 dni po začetku poizkusa. Koncentracije elementov smo določili s FAAS in ETAAS*. Rezultati predstavljajo povprečno vrednost dveh paralelnih vzorcev \pm odklon med posameznima meritvama.

Element	Koncentracija v izlužkih slane vode kompaktnega cementnega kompozita (mg L ⁻¹)	Koncentracija v izlužkih slane vode kompaktnega cementnega kompozita z dodatkom filtrskega prahu (mg L ⁻¹)	Koncentracija v izlužkih slane vode zdrobljenega cementnega kompozita (mg L ⁻¹)	Koncentracija v izlužkih slane vode zdrobljenega cementnega kompozita z dodatkom filtrskega prahu (mg L ⁻¹)
Ni	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1
Cu	0,068 \pm 0,002	0,054 \pm 0,002	0,061 \pm 0,002	0,057 \pm 0,002
Zn	< 0,005	< 0,005	< 0,005	< 0,005
Fe	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05
Ca	24 \pm 1	58 \pm 2	655 \pm 15	600 \pm 15
Mg	< 0,005	< 0,005	< 0,005	< 0,005
Mn	0,113 \pm 0,003	0,110 \pm 0,003	0,215 \pm 0,005	0,215 \pm 0,005
K	220 \pm 6	208 \pm 6	185 \pm 5	180 \pm 5
Mo*	< 0,002	0,0142 \pm 0,0004	0,083 \pm 0,002	0,080 \pm 0,002
Co*	0,0109 \pm 0,0003	0,0145 \pm 0,0004	0,0083 \pm 0,0002	0,0128 \pm 0,0004
V*	< 0,002	< 0,002	< 0,002	< 0,002
Cd	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01
Pb	< 0,08	< 0,08	< 0,08	< 0,08

Na osnovi naših eksperimentalnih podatkov lahko zaključimo, da glede na koncentracije Cr(VI) cementni kompoziti z dodatkom 1,5 % filtrskega prahu ne predstavljajo nevarnosti za terestrično, kakor tudi ne za morsko okolje. To velja tudi v primeru najslabših možnih pogojev, ko cementni kompoziti z dodatkom filtrskega prahu v morskem ali terestričnem okolju oziroma na odlagališčih odpadkov s časom razpadejo.

4.2 Primerjava okoljskih vplivov asfaltnih in cementnih kompozitov z dodatkom elektrofiltrskega prahu in asfaltnih kompozitov z dodatkom črne jeklarske žindre

Filtrski prah iz elektroobločne peči je možno poleg uporabe v gradbenih kompozitih (Maslehuddin et al., 2011) kot sekundarno surovino vgraditi tudi v asfalte (Vahčič et al., 2008; Oblak et al., 2011^a). V cestogradnji pa kot najbolj kakovosten odpadki uporabljajo črno jeklarsko žindro (Geiseler, 1996; Shi in Qian, 2000; Motz in Geiseler, 2001; Lind et al., 2001; Chaurand et al., 2007; Pioro in Pioro, 2004; Sofilić et al., 2011).

V naši raziskovalni skupini smo z izlužitvenimi testi na osnovi difuzije ocenili dolgoročne okoljske vplive, ki jih ima dodatek filtrskega prahu iz elektroobločne peči v cemente (Šturm et al., 2008; Šturm et al., 2009) in asfalte (Vahčič et al., 2008; Oblak et al., 2011^a) ter dodatek črne žindre v asfalte (Milačič et al., 2011). Ugotovili smo, da je izluževanje kovin iz omenjenih kompozitov zanemarljivo, edina kemijska zvrst, ki ji je z vidika varovanja okolja potrebno posvetiti posebno pozornost, je potencialno izluževanje strupenega Cr(VI).

Naše študije so pokazale, da Cr(VI) ne predstavlja nevarnosti za okolje, kadar v cementne kompozite vgradimo do 1,5 % (Šturm et al., 2009) in v asfalte do 2 % filtrskega prahu (Vahčič et al., 2008).

Izkazalo se je, da cement uspešno vgradi filtrski prah v strukturo kompozita, saj imata oba materiala zelo majhno velikost delcev, cement $< 0,25 \mu\text{m}$ in filtrski prah $< 0,5 \mu\text{m}$. Zato izluževanje Cr(VI) iz cementnih kompozitov z dodatkom filtrskega prahu v najslabšem predvidenem scenariju (slana voda, zdrobljen kompozit) kljub visokemu pH (pH 13) ni preseglo vrednosti $100 \mu\text{g L}^{-1}$, kar je po slovenski zakonodaji (Uradni list RS, št. 5/2000) maksimalna dovoljena koncentracija Cr(VI) v vodnih izlužkih iz odlagališč inertnih odpadkov (Šturm et al., 2009).

Pri dodatku filtrskega prahu v asfalte se filtrski prah z bitumnom ne stabilizira tako uspešno kot v cementih. Izluževanje Cr(VI), ki izvira izključno iz filtrskega prahu, je v najslabšem predvidenem scenariju (zdrobljen asfaltni kompozit z dodatkom filtrskega prahu) kljub nevtralnemu pH (pH 7) in redukcijskemu okolju (bitumen je zaradi prisotnosti organske snovi močan reducent) večje kot pri dodatku filtrskega prahu v cemente. Izlužene koncentracije Cr(VI) v vodi niso presegle $220 \mu\text{g L}^{-1}$, v slani vodi pa $150 \mu\text{g L}^{-1}$. Nižje vrednosti izluženega Cr(VI) v slani vodi so povezane s povečanim izluževanjem organske snovi iz bitumna v prisotnosti večje ionske moči, ki jo ima slana voda (3,8 % NaCl). To posledično privede do bolj učinkovite redukcije Cr(VI). Tako glede izluževanja Cr(VI) iz asfaltnih kompozitov z dodatkom filtrskega prahu soljenje cest ne vpliva neugodno na koncentracije izluženega Cr(VI). V primeru pojava kislega dežja, ki bi izpiral Cr(VI) s površine asfaltnih kompozitov z dodatkom filtrskega prahu, bi bila redukcija Cr(VI) pri nižjih pH vrednostih še bolj učinkovita (Vahčič et al., 2008).

Kadar naravni agregat v asfaltih v celoti nadomestimo s črno žindro (velikost delcev v črni žindri med 2 in 10 mm), se Cr(VI) kljub visokemu pH (pH 12), ki ga ima zaradi dodatka črne žindre asfaltni kompozit, izlužuje v zanemarljivo majhnih koncentracijah. Koncentracije izluženega Cr(VI) tudi v najslabšem možnem scenariju, kadar asfalt zaradi soljenja cest in mehanske obrabe s časom razpade, niso presegle $25 \mu\text{g L}^{-1}$ in so bile bistveno nižje od od maksimalno dovoljenih koncentracij Cr(VI) v pitni vodi ($50 \mu\text{g L}^{-1}$ Cr(VI) (Uradni list RS št. 46, 1997) (Milačič et al., 2011). Nizko izluževanje Cr(VI) iz črne žindre je povezano z velikostjo delcev in s tem povezano specifično površino. Zaradi veliko manjše specifične površine črne žindre, ki jo dodamo v asfalte, v primerjavi z veliko specifično površino filtrskega prahu se iz asfaltov z dodano črno žindro kljub visokemu pH izluži manjša množina Cr(VI).

Čeprav se Cr(VI) iz cementnih in asfaltnih kompozitov z dodatkom filtrskega prahu in

asfaltnih kompozitov z dodatkom črne žindre izlužuje v koncentracijah, ki ne predstavljajo obremenjevanja okolja, moramo zagotoviti pogoje, ki preprečijo, da Cr(VI) ne doseže zajetij pitne vode ali podtalnice (Oblak et al., 2011^a).

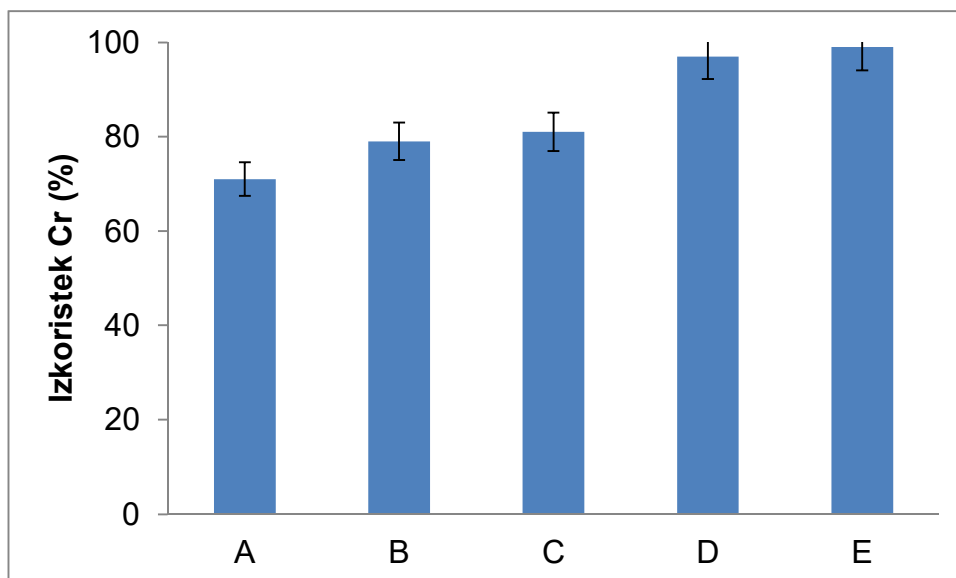
4.3 Razvoj analiznega postopka za določanje celotnih koncentracij kroma v morski vodi z ICP-MS po predhodni odstranitvi matrice s kelatno smolo Chelex-100

Določanje točnih koncentracij kroma v okolju je pomembno za vrednotenje njegovih vplivov na okolje. Kompleksne matrice, kot so slana voda in morska voda, predstavljajo zahteven analizni izziv pri določanju kroma z ICP-MS. Elementi se v morski vodi pojavljajo v sledovih (Sturgeon et al., 1980). Zaradi visoke vsebnosti soli, ki se kopiči na vzorčevanem in posnemovalnem stožcu ICP, je njihovo direktno določanje z ICP-MS nezanesljivo. Zato je zaželeno, da matrico predhodno odstranimo. V literaturi je opisanih nekaj načinov odstranitve matrice morske vode in predkoncentracije elementov pred ICP-MS določitvijo s kombinacijo kromatografske ločbe in sekvenčnega injiciranja vzorca v ICP-MS (Jimenez et al., 2002) ter kelatnih mini kolon (Rahmi et al., 2007; Sumida et al., 2006, Knežević et al., 1998). Med kelatnimi smolami je za odstranitev matrice in predkoncentracijo elementov zelo uporabna smola Chelex-100. Z omenjenimi postopki pa ni možno določiti celotne koncentracije kroma v morski oziroma slani vodi, ker se v vzorcih iz okolja krom nahaja v dveh oksidacijskih stanjih. Trivalentni pozitivno nabiti ioni kroma se na Chelex-100 vežejo, Cr(VI), ki je prisoten v obliki negativnih anionov, pa se na smolo ne veže (Milačič et al., 1992). Razvoj analiznega postopka za določitev celotnih koncentracij kroma v morski vodi s predhodno odstranitvijo matrice predstavlja za analiznega kemika zahteven izziv (Oblak et al., 2011^b).

4.3.1 Optimizacija parametrov vezave kroma na smolo Chelex-100

4.3.1.1 Vpliv matrice morske vode na vezavo kroma na smolo Chelex-100

Na osnovi predhodnih študij v naši raziskovalni skupini smo ugotovili, da se pozitivno nabiti ioni trivalentnega kroma kvantitativno vežejo na kelatno ionsko izmenjalno smolo Chelex-100 v NH_4^+ obliki med pH 4 in 6 (Milačič et al., 1992). Smolo smo pred uporabo pretvorili iz Na^+ v NH_4^+ obliko, tako kot je to opisano v poglavju 3.8.2. Visoka vsebnost alkalijskih in zemljoalkalijskih ionov v vzorcih morske vode delno spremeni NH_4^+ obliko smole Chelex-100 in vpliva na vezavo Cr(III). Ugotovili smo, da je bila vezava Cr(III) na smolo v matrici morske vode le 70 %. Da bi preučili vpliv alkalijskih in zemljoalkalijskih kovin na vezavo Cr(III) in katera od sestavin morske vode najbolj ovira vezavo Cr(III) na smolo Chelex-100, smo pripravili raztopine sintetične morske vode, ki je vsebovala 3,8 % NaCl, $1500 \mu\text{g mL}^{-1}$ MgCl_2 , $600 \mu\text{g mL}^{-1}$ CaCl_2 in $420 \mu\text{g mL}^{-1}$ KCl ter enake koncentracije soli posameznih ionov. Tako pripravljenim matricam vzorcev smo dodali 1 ng mL^{-1} Cr^{3+} in s pufrom HEPES ($0,2 \text{ mol L}^{-1}$) naravnali pH na vrednost 4. Vzorce smo prečrpali skozi kolono in vezani krom sprali s kolone z 3 mol L^{-1} HNO_3 . Koncentracijo kroma smo določili z ICP-MS. Rezultati, ki prikazujejo izkoristke med dodano in izmerjeno koncentracijo kroma, so prikazani na sliki 18.



Legenda:

A – sintetična morska voda

B – $1500 \mu\text{g mL}^{-1}$ MgCl_2

C – $420 \mu\text{g mL}^{-1}$ KCl

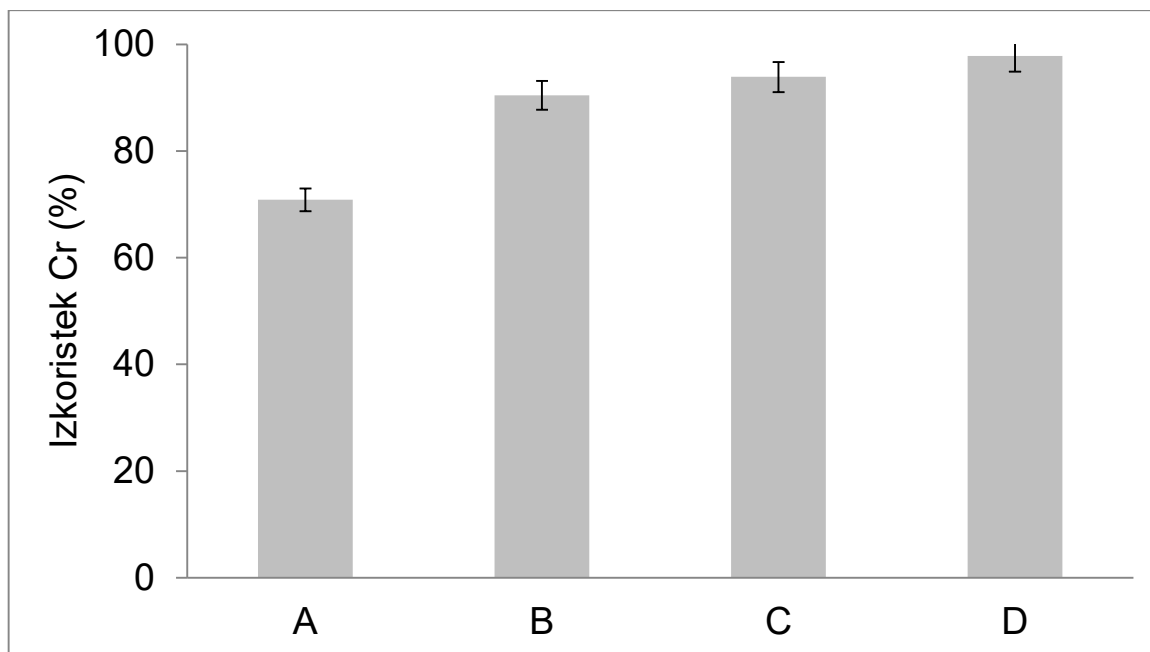
D – $600 \mu\text{g mL}^{-1}$ CaCl_2

E – 3,8 % NaCl

Slika 18: Izkoristki med dodano in izmerjeno koncentracijo Cr^{3+} v vzorcih po odstranitvi matrice s kelatno ionsko izmenjalno kromatografijo (Chelex-100, NH_4^+ oblika) in določitvi kroma z ICP-MS. A: vzorec sintetične morske vode, B: $1500 \mu\text{g mL}^{-1}$ MgCl_2 , C: $420 \mu\text{g mL}^{-1}$ KCl , D: $600 \mu\text{g mL}^{-1}$ CaCl_2 , E: 3,8 % NaCl . Višina stolpca predstavlja povprečno vrednost dveh paralelnih določitvev. Vrednost posamezne določitve je na stolpcu prikazana s simbolom \perp .

Podatki iz slike 18 kažejo, da od vseh glavnih sestavin v morski vodi v največji meri spremenita oblika smole MgCl_2 in KCl in s tem ovirata vezavo Cr^{3+} na Chelex-100. V vzorcu z $1500 \mu\text{g mL}^{-1}$ MgCl_2 je bil izkoristek med dodano in izmerjeno koncentracijo Cr^{3+} 79 %, v vzorcu z dodano koncentracijo $420 \mu\text{g mL}^{-1}$ KCl pa 81 %. CaCl_2 ($600 \mu\text{g mL}^{-1}$) in NaCl (3,8 %) nista bistveno vplivala na vezavo Cr^{3+} , saj sta bila izkoristka med dodano in izmerjeno koncentracijo Cr^{3+} 97 % oziroma 99 %. V vzorcu z matrico sintetične morske vode, kjer so bile združene vse soli v enakih koncentracijah kot pri posameznih poskusih, se je vezalo na smolo Chelex-100 le 71 % dodanega Cr^{3+} .

Da bi zmanjšali vpliv matrice morske vode, smo vzorce pred nanosom na kolono redčili. V vzorce sintetične morske vode smo dodali po 1 ng mL^{-1} Cr^{3+} ter jih redčili 2-krat, 3-krat in 5-krat, nato pa analizo opravili po zgoraj opisanem postopku. Rezultati so prikazani na sliki 19.



Legenda:

A - neredčen vzorec sintetične morske vode

B - vzorec redčen 1:2

C - vzorec redčen 1:3

D - vzorec redčen 1:5

Slika 19: Izkoristki med dodano in izmerjeno koncentracijo Cr^{3+} v morski vodi po odstranitvi matrice s kelatno ionsko izmenjalno kromatografijo (Chelex-100, NH_4^+ oblika) in določitvi kroma z ICP-MS. Višina stolpca predstavlja povprečno vrednost dveh paralelnih določitvev. Vrednost posamezne določitve je na stolpcu prikazana s simbolom \perp .

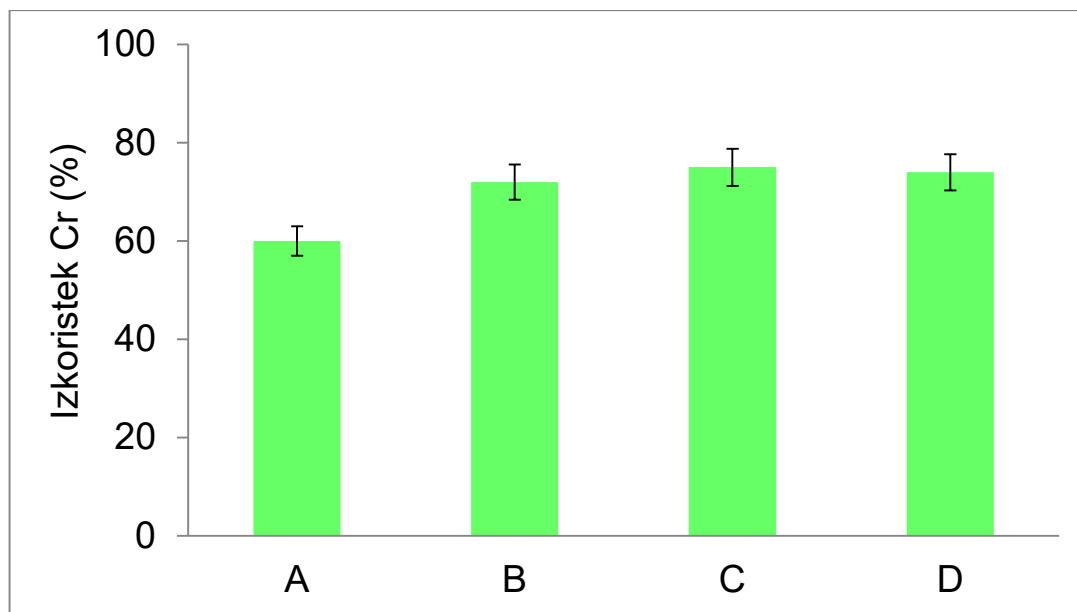
Iz podatkov slike 19 je razvidno, da se pri neredčenem vzorcu veže na smolo le 71 % Cr^{3+} , z redčenjem matrice se odstotek vezave veča in doseže kvantitativno vezavo Cr^{3+} pri 5-kratnem redčenju. Pri vseh nadaljnjih poskusih smo zato sintetične vzorce morske vode in vzorce morske vode pred nanosom na kelatno kolono Chelex-100 redčili 5-krat.

4.3.1.2 Izbira ustreznega reducenta za redukcijo Cr(VI)

Krom se v vzorcih iz okolja nahaja v trivalentni in šestvalentni obliki. Pri določanju celotnih koncentracij kroma v morski vodi je potrebno šestvalentni krom reducirati. V ta namen smo preizkusili askorbinsko kislino in železov(II) sulfat.

4.3.1.2.1 Redukcija Cr(VI) z askorbinsko kislino

Vzorcu sintetične morske vode smo dodali 1 ng mL^{-1} Cr(VI) in s HNO_3 naravnali pH na vrednost 2 (redukcija poteka pri kislih pH vrednostih hitreje). Nato smo dodali $2,5 \text{ } \mu\text{g mL}^{-1}$ askorbinske kisline in pustili vzorec stati od 15 min do 120 min. Pred nanosom na kolono smo vzorec 5-krat redčili in analizo opravili po postopku, opisanem za določitev trivalentnega kroma. Rezultate prikazuje slika 20.



Legenda:

A - čas redukcije 15 min

B - čas redukcije 30 min

C - čas redukcije 60 min

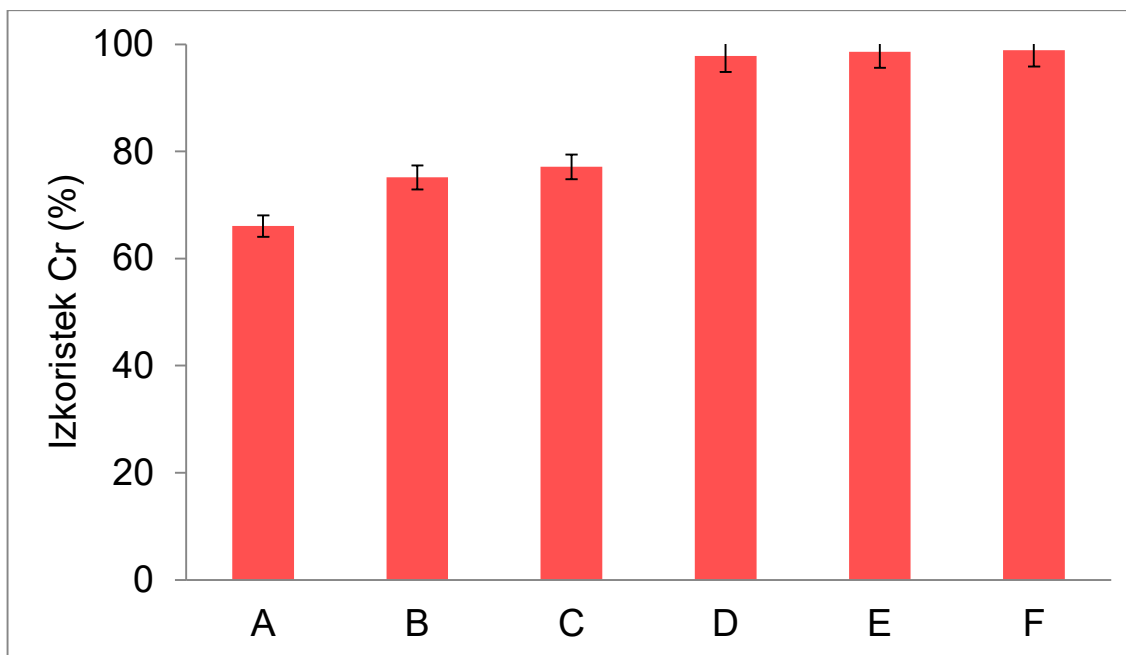
D - čas redukcije 120 min

Slika 20: Izkoristki med dodano koncentracijo Cr(VI) v sintetični morski vodi in izmerjeno koncentracijo Cr³⁺ po redukciji z askorbinsko kislino in analiznem postopku kelatno ionsko izmenjalne kromatografije (Chelex-100, NH₄⁺ oblika) ter določitvi kroma z ICP-MS. Višina stolpca predstavlja povprečno vrednost dveh paralelnih določitev. Vrednost posamezne določitve je na stolpcu prikazana s simbolom \perp .

Ugotovili smo, da se po 30 min okoli 70 % Cr(VI) reducira do Cr(III). Z daljšanjem časa redukcije se izkoristki niso povečali. Sklepamo lahko, da askorbinska kislina sicer reducira Cr(VI), ker pa obenem tudi spremeni kelatne lastnosti smole Chelex-100, ni ustrezen reducent.

4.3.1.2.2 Redukcija Cr(VI) z železovim(II) sulfatom

Vzorcu sintetične morske vode smo dodali 1 ng mL⁻¹ Cr(VI) in s HNO₃ naravnali pH na vrednost 2. Nato smo dodali 4 μg mL⁻¹ Fe(II) ionov (železov(II) sulfat) in pustili vzorec stati od 15 min do 360 min. Pred nanosom na kolone smo vzorec 5-krat redčili in analizo opravili po postopku, opisanem za določitev trivalentnega kroma. Rezultate prikazuje slika 21.



Legenda:

- A – čas redukcije 15 min
- B – čas redukcije 30 min
- C – čas redukcije 60 min
- D – čas redukcije 120 min
- E – čas redukcije 240 min
- F – čas redukcije 360 min

Slika 21: Izkoristki med dodano koncentracijo Cr(VI) v sintetični morski vodi in izmerjeno koncentracijo Cr³⁺ po redukciji z železovim(II) sulfatom in analiznem postopku kelatno ionsko izmenjalne kromatografije (Chelex-100, NH₄⁺ oblika) z ICP-MS. Višina stolpca predstavlja povprečno vrednost dveh paralelnih določitev. Vrednost posamezne določitve je na stolpcu prikazana s simbolom \pm .

Rezultati iz Slike 21 kažejo, da se šestvalentni krom z železovim(II) sulfatom kvantitativno reducira po 2 urah. Železov(II) sulfat ne vpliva na lastnosti kelatno izmenjalne smole in je primeren reducent za redukcijo Cr(VI) (2 uri) v vzorcih morske vode.

Pri nadaljnjem delu smo krom v sintetični morski vodi in v morski vodi določali po analiznem postopku, opisanem v eksperimentalnem delu (3.8.2).

4.3.1.3 Preverjanje točnosti analiznega postopka

Točnost analiznega postopka, pri katerem smo odstranili matrico vzorcev morske vode s kelatno ionsko izmenjalno smolo Chelex-100 ter določili krom z ICP-MS, smo preverili z analizo certificiranega referenčnega materiala morske vode CASS-5 (Nearshore seawater reference material for trace metals, Ottawa, Ontario, Kanada). Ker je koncentracija kroma v omenjenem referenčnem materialu blizu meje zaznave določitve kroma z ICP-MS, smo dodali znano koncentracijo Cr(VI) (1 ng mL⁻¹) in izračunali izkoristek med dejansko izmerjeno in teoretično izračunano vrednostjo. Vzorce smo analizirali po optimalnem postopku, opisanem v poglavju 3.8.2. Rezultate meritev prikazuje tabela 16.

Tabela 16: Določitev izkoristka med izmerjeno in izračunano vrednostjo vsebnosti kroma v referenčnem materialu morske vode CASS-5 (dodatek 1 ng Cr(VI) mL⁻¹) po postopku odstranitve matrice s kelatno ionsko izmenjalno kromatografijo in določitvi kroma z ICP-MS. Rezultat je podan kot srednja vrednost treh določitvev ± standardni odklon.

Izračunana koncentracija Cr po dodatku Cr(VI) (ng/mL)	Izmerjena koncentracija Cr (ng/mL)	Izkoristek (%)
1,103±0,012	1,15±0,02	104

Rezultati iz Tabele 16 kažejo na dobro ujemanje med izmerjeno koncentracijo kroma in izračunano po dodatku 1 ng Cr(VI) mL⁻¹ v vzorec referenčnega materiala morske vode CASS-5, kar potrjuje točnost analiznega postopka.

4.3.1.4 Ponovljivost, obnovljivost in meja zaznave analiznega postopka

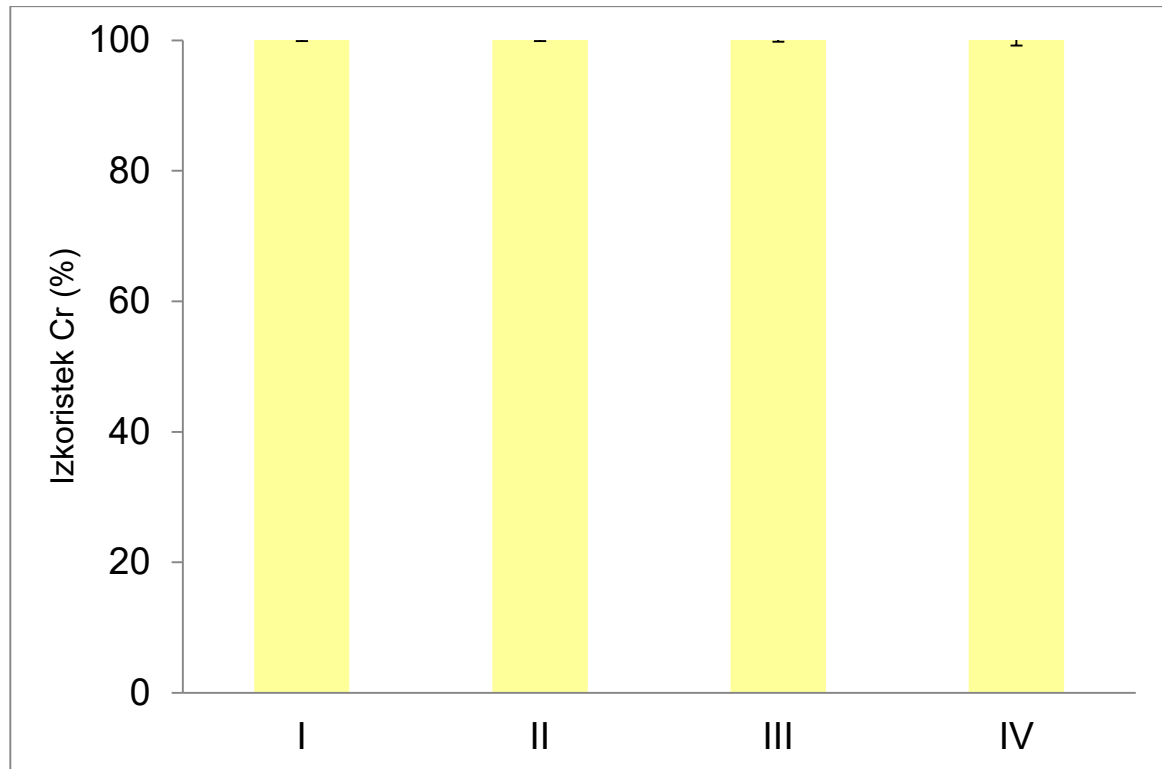
Ponovljivost analiznega postopka smo preverili tako, da smo vzorcu morske vode dodali 1 ng Cr(VI) mL⁻¹ in analizo opravili po opisanem postopku (3.8.2) v šestih paralelnih določitvah. Rezultati so pokazali dobro ponovljivost analiznega postopka (RSD ± 2,5 %). Da bi ugotovili obnovljivost analiznega postopka, smo isti vzorec morske vode po enakem postopku analizirali čez nekaj dni v šestih paralelnih določitvah. Obnovljivost analiznega postopka je bila prav tako dobra (RSD je ± 3,4 %).

LOD analiznega postopka, določena kot trikratno sipanje vrednosti slepega vzorca, je bila 0,3 ng Cr mL⁻¹. Omejitveni faktor pri doseganju nizkih LOD je predstavljala čistost reagentov, ki smo jih uporabili pri delu. Če bi nanесли večje množine vzorca (predkoncentriranje), bi dosegli ustrezno nižje meje zaznave, kar pa bi podaljšalo čas analiz.

4.3.2 Določanje celotnih koncentracij kroma v realnih vzorcih morske vode z ICP-MS

Na osnovi razvitega analiznega postopka, ki temelji na redukciji Cr(VI), odstranitvi matrice s kelatno smolo Chelex-100 ter določanju celotne koncentracije kroma z ICP-MS, smo analizirali štiri realne vzorce morske vode s slovenskega primorja z oznakami I, II, III in IV. Določena koncentracija Cr je bila pod 0,3 ng mL⁻¹.

Točnost analiz smo preverili tako, da smo k vzorcem dodali 1 ng Cr(VI) mL⁻¹, opravili analizo po zgoraj opisanem postopku (3.8.2) in izračunali izkoristek med dodano in izmerjeno koncentracijo kroma. Rezultate prikazuje Slika 22.



Slika 22: Izkoristki med dodano koncentracijo kroma ($1 \text{ ng Cr (VI) mL}^{-1}$) v vzorcih morskih vod in izmerjeno koncentracijo Cr^{3+} po postopku odstranitve matrice s kelatno ionsko izmenjalno kromatografijo na smoli Chelex-100 in določitvi kroma z ICP-MS. Višina stolpca predstavlja povprečno vrednost dveh paralelnih določitvev. Vrednost posamezne določitve je na stolpcu prikazana s simbolom \pm .

Rezultati so pokazali, da se izkoristki gibljejo med 102 % in 103 %, kar kaže na točnost analiznega postopka za določitev celotnih koncentracij kroma v realnih vzorcih morske vode.

Na osnovi rezultatov predstavljene študije lahko zaključimo, da enostaven pristop, ki temelji na predhodni redukciji Cr(VI) in redčenju vzorcev morske vode pred vezavo Cr^{3+} na kelani ionsko izmenjalni smoli Chelex-100, omogoča kvantitativno in zanesljivo določitev vsebnosti koncentracij celotnega kroma v morski vodi z ICP-MS. Z večjim volumnom prečrpanega vzorca skozi kolono lahko vzorec tudi koncentriramo.

Poleg kroma lahko v morski vodi kvantitativno določimo tudi nekatere druge dvovalentne in trivalentne katione.

5 Zaključki

Industrijske odpadne materiale, ki nastajajo v procesu predelave jekla, je možno kot sekundarne snovi, ki nadomeščajo naravne surovine, uporabiti v gradbeništvu. Odpadne materiale lahko uporabimo samo takrat, kadar imajo končni izdelki ustrezno dolgoročno mehansko stabilnost in so okoljsko sprejemljivi.

V doktorski disertaciji smo dolgoročne vplive, ki bi jih imeli cementni kompoziti z dodatkom filtrskega prahu iz elektroobločne peči na okolje ali pri odlaganju na odlagališčih odpadkov, ocenili z izlužitvenimi testi na osnovi difuzije. Pri poskusih smo 175 dni sledili izluževanju celotnega kroma in Cr(VI) iz kompaktnih in zdrobljenih cementnih kompozitov in cementnih kompozitov z dodatkom 1,5 % filtrskega prahu v vodi in v slani vodi (razmerje med volumnom izluževalnega sredstva in volumnom vzorca 5:1). Zaradi kalcijevega hidroksida in kalcijevega karbonata, prisotnega v cementu, so imeli izlužki cementnih kompozitov in cementnih kompozitov z dodatkom filtrskega prahu v vodi in v slani vodi močno alkalne pH vrednosti (pH med 11 in 13). Pri močno alkalnih pogojih se krom lahko oksidira z raztopljenim zračnim kisikom v izluževalnem mediju. Celotne koncentracije kroma smo določili z ETAAS, Cr(VI) pa z anionsko izmenjalno FPLC z ETAAS detekcijo. Rezultati so pokazali, da je delež izluženega Cr(VI) predstavljal približno 90 % koncentracije celotnega kroma, prisotnega v izlužkih. Izkazalo se je, da je bilo izluževanje v vodi zanemarljivo. V slani vodi je prišlo do izluževanja iz kompaktnih kompozitov, vendar so bile koncentracije nizke (pod $40 \mu\text{g L}^{-1}$ Cr(VI) v cementnih kompozitih z dodatkom filtrskega prahu). Pri zdrobljenih cementnih kompozitih se je s slano vodo izlužilo več kroma, a koncentracija Cr(VI) iz cementnih kompozitov z dodatkom filtrskega prahu po 175 dneh ni presegla vrednosti $100 \mu\text{g L}^{-1}$. Krom, ki se je izlužil, je izhajal pretežno iz cementa in le v majhnem deležu iz filtrskega prahu. Izluževanje nekaterih ostalih kovin, ki se nahajajo v jeklarskih odpadkih, je bilo zanemarljivo.

Raziskave dolgoročnih okoljskih vplivov asfaltov, ki jim dodamo filtrski prah ali črno jeklarsko žlindro, so pokazale, da so tudi tovrstni asfaltni kompoziti glede izluževanja Cr(VI) in ostalih kovin okoljsko sprejemljivi. V primerjavi s cementnimi kompoziti z dodatkom filtrskega prahu so izlužene koncentracije Cr(VI) nekoliko višje pri uporabi filtrskega prahu, dodanega v asfalte, in nižje pri dodatku črne žlindre v asfalte. Obseg izluževanja Cr(VI) iz filtrskega prahu ali črne žlindre je po vgradnji v cementni ali asfaltni kompozit odvisen od pH vrednosti, ionske moči in redukcijskega potenciala izlužka ter specifične površine delcev v novem kompozitu.

Čeprav se Cr(VI) iz cementnih in asfaltnih kompozitov z dodatkom filtrskega prahu in asfaltnih kompozitov z dodatkom črne žlindre izlužuje v koncentracijah, ki ne predstavljajo obremenjevanja okolja, moramo zagotoviti, da Cr(VI) ne doseže podtalnice ali zajetij pitne vode.

V okviru doktorske disertacije smo razvili tudi analizni postopek za določanje celotnih koncentracij kroma v vzorcih morske vode, ki temelji na odstranitvi matrice z uporabo kolone, napolnjene s kelatno ionsko izmenjalno smolo Chelex-100 in določitvi koncentracije kroma z ICP-MS. Pozitivno nabiti ioni Cr^{3+} se pri pH 4 kvantitativno vežejo na Chelex-100 (oblika smole NH_4^+). Ugotovili smo, da MgCl_2 in KCl , ki sta v morski vodi prisotna v povišanih koncentracijah, delno spremenita obliko smole in ovirata

vezavo Cr^{3+} . Da bi zmanjšali vpliv matrice, smo vzorce pred nanosom na kolono 5-krat redčili in s tem omogočili kvantitativno vezavo Cr^{3+} na smolo. Ker se Cr(VI) , ki je negativno nabita zvrst, ne veže na smolo Chelex-100, smo ga pred redčenjem vzorca in nanosom na kolono reducirali z uporabo železovega(II) sulfata. Cr^{3+} smo nato iz kolone sprali s $3 \text{ mol L}^{-1} \text{ HNO}_3$ in celotno koncentracijo kroma v morski vodi določili z ICP-MS. Točnost analiznega postopka za določitev celotnih koncentracij kroma v vzorcih morske vode smo preverili z dodatkom znanih množin Cr(VI) v vzorec certificiranega referenčnega materiala morske vode in realni vzorec morske vode ter izračunali izkoristke med dodanimi in izmerjenimi koncentracijami. Razvit analizni postopek, ki je točen in ima dobro ponovljivost, in obnovljivost, merjena z $\text{RSD} \pm 2,5 \%$ oziroma $\pm 3,4 \%$ ter nizke meje zaznave ($0,3 \text{ ng Cr mL}^{-1}$) smo uspešno uporabili pri analizi celotnih koncentracij kroma v realnih vzorcih morske vode.

6 Zahvale

Delo sem opravljala na Odseku za znanosti o okolju Instituta »Jožef Stefan« v Ljubljani.

Iskreno se zahvaljujem svojemu mentorju izr. prof. dr. Janezu Ščančarju in somentorici izr. prof. dr. Radmili Milačič za njuno podporo pri raziskovalnem delu in pisanju raziskovalnih člankov.

Hvala vsem kolegom v laboratoriju (dr. Simona Murko, dr. Mitja Vahčič, Breda Novotnik, Anže Martinčič, mag. Kelly Peeters) za znanstveno in tudi neznanstveno razpravo. Še posebno bi se rada zahvalila dr. Tei Zuliani za vse nasvete in pomoč, ki sem jih s pridom uporabila pri znanstvenem delu.

Rada bi se zahvalila tudi izr. prof. dr. Ester Heath, prof. dr. Petru Bukovcu in doc. dr. Ani Mladenovič za strokoven pregled doktorske naloge.

Posebna zahvala gre moji družini za vso podporo, ki sem je bila deležna. Hvala vsem za vašo potrpežljivost in ljubezen.

Zahvaljujem se tudi Zavodu za gradbeništvo Slovenije, ki mi je priskrbel vzorce za doktorsko nalogo.

7 Literatura in viri

- Accornero, M.; Marini, L.; Lelli, M. Prediction of the thermodynamic properties of metal–chromate aqueous complexes to high temperatures and pressures and implications for the speciation of hexavalent chromium in some natural waters. *Applied Geochemistry* **25**, 242–260 (2010).
- Ahmed, M. J.; Roy, U. K. A simple spectrophotometric method for the determination of iron(II) aqueous solutions. *Turkish Journal of Chemistry* **33**, 709–726 (2009).
- Agilent 7700 Series ICP-MS brochure.
<http://www.chem.agilent.com/Library/brochures/5990-4025EN.pdf> (dostop: marec 2013).
- Anderson, R. A. Effects of Chromium on Body Composition and Weight Loss. *Nutrition Reviews* **56**, 266–270 (1998).
- Batchelor, B. Overview of waste stabilisation with cement. *Waste Management* **26**, 689–698 (2006).
- Bradaškja, B.; Triplat, J.; Dobnikar, M.; Mirtič, B. Mineraloška karakterizacija jeklarskih žlinder. *Materiali in tehnologije* **38**, 205–208 (2004).
- Chaurand, P.; Rose, J.; Briois, V.; Olivi, L.; Hazemann, J.-L.; Proux, O.; Domas, J.; Bottero, J.-Y. Environmental impacts of steel slag reused in road construction: A chrystrallographic and molecular (XANES) approach. *Journal of Hazardous Materials* **B139**, 537–542 (2007).
- Chen, H.-J.; Yen, T.; Chen, K.-H. Use of building rubbles as recycled aggregates. *Cement and Concrete Research* **33**, 125–132 (2003).
- Corinaldesi, V.; Giuggiolini, M.; Moriconi, G. Use of rubble from building demolition in mortars. *Waste Management* **22**, 893–899 (2002).
- Dattilo, A. M.; Miguel, S. G. Chromium in health and disease. *Nutrition Today* **38**, 121–133 (2003).
- Deutsches Institut für Normung. Test for chemical properties of aggregates Part 3: Preparation of effluents by leaching of aggregates. *DIN EN 1744-3*. (Deutsches Institut für Normung e.V., Berlin, 2002).
- Directive 2003/53/EC. The 26th amendment of the marketing and use of certain dangerous substances and preparations (nonylphenol, nonylphenol ethoxylate and cement) (2003).
- Ducman, V.; Mladenovič, A. The potential use of steel slag in refractory concrete. *Materials Characterization* **62**, 716–723 (2011).
- EUROSLAG, The European Association representing metallurgical slag producers and processors <http://www.euroslag.org/applications/> (dostop: april 2013).
- Fällman, A.-M. Leaching of chromium and barium from steel slag in laboratory and field tests - a solubility controlled process? *Waste Management* **20**, 149–154 (2000).
- Flyhammar, P.; Bendz, D. 2006. Leaching of different elements from subbase layers of alternative aggregates in pavement constructions. *Journal of Hazardous Materials* **B137**, 603–611 (2006).
- Fontana, A. R.; Silva, M. F.; Martínez, L. D.; Wuilloud, R. G.; Altamirano, J. C. Determination of polybrominated diphenyl ethers in water and soil samples by

- cloud point extraction–ultrasound back–extraction–gas chromatography–mass spectrometry, *Journal of Chromatography A*, **1216**, 4339–4346 (2009).
- Fraústo da Silva, J. J. R. F.; Williams, R. J. P. The biological chemistry of the elements. *The Inorganic chemistry of life*. (Oxford University Press, Great Britain, 2001).
- Gad, C. S. Acute and chronic systemic chromium toxicity. *Science of the Total Environment* **86**, 149–157 (1989).
- Geiseler, J. Use of steelworks slag in Europe. *Waste Management* **16**, 59–63 (1996).
- Guezennec, A–G.; Huber, J–C.; Patisson, F.; Sessiecq, P.; Birat, J–P.; Ablitzer, D. Dust formation in electric arc furnace: Birth of the particles. *Powder Technology* **157**, 2–11 (2005).
- Hansen, J. A. Environmental concerns, an inter–disciplinary exercise. (Elsevier Applied Science Publishers, Barking, Essex, U.K., 1991).
- Hartlen, J. Environmental consequences of using residues. *Waste Management* **16**, 1–6 (1996).
- Hjelmar, O.; Holm, J.; Crillesen, K. Utilisation of MSWI bottom ash as sub–base in road construction: first results from a large–scale test site. *Journal of Hazardous Materials* **A139**, 471–480 (2007).
- Hohberg, I.; de Groot, G. J.; van der Veen, A. M. H.; Wassing, W. Development of a leaching protocol for concrete. *Waste Management* **20**, 177–184 (2000).
- ICP–MS Inductively coupled plasma mass spectrometry. *Agilent Technologies Inc., Publication number 5989-3526EN, 2005*, www.agilent.com/chem/icpms (dostop: julij 2011).
- Isozaki, A.; Kumagai K.; Utsumi, S. An atomic absorption spectrometric method for the individual determination of chromium (III) and chromium (VI) by atomization of chromium from a chelating resin in a graphite tube. *Analytica Chimica Acta* **153**, 15–22 (1983).
- IUPAC–NIST Solubility Database, Version 1.0, NIST Standard Reference Database 106, Created: August 17, 2007, http://srdata.nist.gov/solubility/sol_main_search.aspx (dostop: marec 2013).
- Jimenez, M. S.; Velarte, R.; Castillo, J. R. Performance of different preconcentration columns used in sequential injection analysis and inductively coupled plasma–mass spectrometry for multielemental determination in seawater. *Spectrochimica Acta part B* **57**, 391–402 (2002).
- John, V. M.; Zordan, S. E. Research & development methodology for recycling residues as building materials – a proposal. *Waste Management* **21**, 213–219 (2001).
- Jullien, A.; Moneron, P.; Quaranta, G.; Gaillard, D. Air emissions from pavement layers composed of varying rates of reclaimed asphalt. *Resources, Conservation and Recycling* **47**, 356–374 (2006).
- Katz, A. Properties of concrete made with recycled aggregate from partially hydrated old concrete. *Cement and Concrete Research* **33**, 703–711 (2003).
- Katz, A.; Kovler, K. Utilization of industrial by-products for the production of controlled low strength materials (CLSM). *Waste Management* **24**, 501–512 (2004).
- Katz, S. A.; Salem H. *The Biogical and Environmental Chemistry of Chromium*. (VCH Publishers, New York, 1994).
- Knežević, S.; Milačić, R.; Veber, M. ETAAS determination of aluminium and copper in dialysis concentrates after microcolumn chelating ion exchange preconcentration. *Fresenius Journal of Analytical Chemistry* **362**, 162–166 (1998).
- Koroušić, B.; Triplat, J.; Arh, B. Improvements to the production process for stainless steel alloyed with titanium. *Materiali in tehnologije* **37**, 347–352 (2003).
- Kos, I.; Grešovnik, F.; Grešovnik, M. The corrosion resistance of stainless steel. *Materiali in tehnologije* **36**, 271–273 (2002).

- Kmecl, P.; Bukovec, P. Boron phosphate: its synthesis, gradual crystallisation and characterisation of bulk properties. *Acta Chimica Slovenica* **46**, 161–171 (1999).
- Laforest, G.; Duchesne, J. Immobilization of chromium (VI) evaluated by binding isotherms for ground granulated blast furnace slag and ordinary Portland cement. *Cement and Concrete Research* **35**, 2322–2332 (2005).
- Langård, S.; Costa, M. *Handbook on the Toxicology of metals. Chromium* (ed. G. F. Nordberg, G. F.; Fowler, B. A.; Nordberg, M.; Friberg, L. Academic Press, Inc., 3rd edn, 2007).
- De Laeter, J. R. *Applications of Inorganic Mass Spectrometry*. New York: John Willey & Sons, Inc. 66–78 (2001).
- Lin, Y.-H.; Tyan, Y.-Y.; Chang, T.-P.; Chang, C.-Y. An assessment of optimal mixture for concrete made with recycled concrete aggregates. *Cement and Concrete Research* **34**, 1373–1380 (2004).
- Lind, B. B.; Fallman, A.-M.; Larsson, L. B. Environmental impact of ferrochrome slag in road construction. *Waste Management* **21**, 255–264 (2001).
- Marion, A.-M.; De Laneve, M.; De Grauw, A. Study of leaching behaviour of paving concretes: quantification of heavy metal content in leachates issued from tank test using demineralized water. *Cement and Concrete Research* **35**, 951–957 (2005).
- Maslehuddin, M.; Awan, F. R.; Shameem, F. R.; Ibrahim, M.; Ali, M. R. Effect of electric arc furnace dust on the properties of OPC and blended cement concretes. *Construction and Building Materials* **25**, 308–312 (2011).
- Kellner, R.; Merme, J. M.; Otto, M.; Valcárel, M.; Widmer H. M. *Analytical Chemistry, A modern Approach to Analytical Science*. Willey-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany 696–725 (2004)^a.
- Kellner, R.; Merme, J. M.; Otto, M.; Valcárel, M.; Widmer H. M. *Analytical Chemistry, A modern Approach to Analytical Science*. Willey-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany 654–668 (2004)^b.
- Mertz, W. Interaction of chromium with insulin: a progress report. *Nutrition Reviews* **56**, 174–177 (1998).
- Metze, D.; Jakubowski, N.; Klockow, D. V *Handbook of Elemental Speciation II – Species in the Environment, Food, Medicine and Occupational Health. Speciation of Chromium in Environment and Food*, ur. Cornelis, R.; Caruso, J.; Crews, Heumann, K.H. John Wiley & Sons, Ltd, Chichester 120–135 (2005).
- Milačič, R.; Štupar, J.; Kožuh, N.; Korošin, J. Critical evaluation of three analytical techniques for the determination of chromium(VI) in soil extracts. *Analyst* **117**, 125–130 (1992).
- Milačič, R.; Štupar, J. Fractionation and oxidation of chromium in tannery waste–and sewage sludge–amended soils. *Environmental Science & Technology* **29**, 506–514 (1995).
- Milačič, R.; Kožuh, N.; Mitrović, B. Combination of three analytical techniques for speciation of Al in environmental samples. *Mikrochimica Acta* **129**, 139–145 (1998)^a.
- Milačič, R.; Ščančar, J.; Urbanc, M. Is spectrophotometry a reliable technique for determination of Cr(VI) in leather samples? *Journal of the Society of Leather Technologists and Chemists* **82**, 91–94 (1998)^b.
- Milačič, R.; Ščančar, J. Determination of hexavalent chromium in lime–treated sewage sludge by anion–exchange fast protein liquid chromatography with electrothermal atomic absorption spectrometry detection. *Analyst* **125**, 1938–1942 (2000).
- Milačič, R.; Ščančar, J.; Tušek, J. Determination of Cr(VI) in welding fumes by anion–exchange fast protein liquid chromatography with electrothermal atomic absorption spectrometric detection. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* **372**, 549–553 (2002).

- Milačič, R.; Ščančar, J. Safe disposal of chromium-rich waste materials. *Critical Reviews in Analytical Chemistry* **33**, 69–75 (2003).
- Milačič, R.; Ščančar, J.; Šturm, T.; Mladenovič, A.; Strupi Šuput, J.; Murko, S.; Vahčič, M.; Zupančič, M.; Bukovec, P. Kemijska karakterizacija črne žlindre, mulja črne žlindre in bele žlindre iz jeklarske industrije za njihovo uporabo v cestogradnji in gradbeništvu. *IJS Delovno poročilo DP-9682* (2007).
- Milačič, R.; Zuliani, T.; Oblak, T.; Mladenovič, A.; Ščančar, J. Environmental impacts of asphalt mixes with electric arc furnace steel slag. *Journal of Environmental Quality* **40**, 1–9 (2011).
- Murko, S.; Milačič, R.; Kralj, B.; Ščančar, J. Convective Interaction Media Monolithic Chromatography with ICPMS and Ultraperformance Liquid Chromatography-Electrospray Ionization MS Detection: A Powerful Tool for Speciation of Aluminum in Human Serum at Normal Concentration Levels *Analytical Chemistry*, **81**, 4929–4936 (2009).
- Motz, H.; Geiseler, J. Products of steel slags and opportunity to save natural resources. *Waste Management* **21**, 285–293 (2001).
- National Research Council, Food and Nutrition Board. Recommended Dietary Allowances. (10th Edition. National Academy Press, Washington, DC, 1989).
- NEN 7345, *Leaching characteristics of solid earthy and stony building and waste materials. Leaching tests. Determination of the leaching inorganic components from buildings and monolithic waste materials with diffusion test* (1995).
- Nelms, S. M. *Inductively coupled plasma mass spectrometry handbook*. (Blackwell Publishing, Oxford, 2005).
- Netinger, I.; Bjegović, D.; Mladenovič, A. Fire resistance of steel slag aggregates concrete. *High Temperature Materials and Processes* **29**, 77–87 (2010).
- Nobel, A. Chelex-100 and Chelex-20 Chelating ion exchange resin. (Instruction manual, Bio-Rad Laboratories, 2000).
- Novotnik, B.; Zuliani, T.; Martinčič, A.; Ščančar, J.; Milačič, R. Effective reduction of polyatomic interferences produced by high chloride and carbon concentrations in determination of Cr(VI) by FPLC-ICP-MS. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* **27**, 488–495 (2012).^a
- Novotnik, B.; Zuliani, T.; Ščančar, J.; Milačič, R. The determination of Cr(VI) in corrosion protection coatings by speciated isotope dilution ICP-MS. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* **27**, 1484–1493 (2012).^b
- Novotnik, B.; Zuliani, T.; Martinčič, A.; Ščančar, J.; Milačič, R. Preparation of Cr(VI) and Cr(III) isotopic spike solutions from ⁵⁰Cr and ⁵³Cr enriched oxides without the use of oxidizing and/or reducing agents. *Talanta* **99**, 83–90 (2012).^c
- Novotnik, B.; Zuliani, T.; Ščančar, J.; Milačič, R. Chromate in food samples : an artefact of wrongly applied analytical methodology? *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* **28**, 558–566 (2013).
- Oblak, T.; Ščančar, J.; Vahčič, M.; Zuliani, T.; Mladenovič, A.; Milačič, R. Environmental impacts of asphalt and cement composites with addition of EAF dust. *RMZ – Materials and Geoenvironment* **58**, 181–192 (2011).^a
- Oblak, T.; Milačič, R.; Ščančar, J. Razvoj analiznega postopka za določanje kroma v morski vodi z ICP-MS = Development of analytical procedure for the determination of chromium in seawater by ICP-MS. V: Kravanja, Z.; (ur.), Brodnjak-Vončina, D.; (ur.), Bogataj, M.; (ur.). *Slovenski kemijski dnevi 2011, Portorož, 14–16 september 2011*. Maribor: FKKT, 1–8 (2011).^b
- Park, K.-T.; Kim, Y.-S.; Lee, J. G.; Shin, D. H. Thermal stability and mechanical properties of ultrafine grained low carbon steel. *Materials Science and Engineering* **A293**, 165–172 (2000).

- Penpolcharoen, M. Utilization of secondary lead slag as construction material. *Cement and Concrete Research* **35**, 1050–1055 (2005).
- Phillips, P. S.; Pratt, R. M.; Pike, K. An analysis of UK waste minimization clubs: key requirements for future cost effective developments. *Waste Management* **21**, 389–404 (2001).
- Pinel–Raffaitin, P.; Rodríguez–González, P.; Ponthieu, M.; Amoroux, D.; LeHecho, I.; Mazeas, L.; Donard, O. F. X.; Potin–Gautier, M. Determination of alkylated tin compounds in landfill leachates using isotopically enriched tin species with GC–ICP–MS detection. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* **22**, 258–266 (2007).
- Pinel–Raffaitin, P.; Amoroux, D.; LeHecho, I.; Rodríguez–González, P.; Potin–Gautier, M. Occurrence and distribution of organotin compounds in leachates and biogases from municipal landfills. *Water reserach* **42**, 987–996 (2008).
- Pioro, L.–S.; Pioro, I. L. Reprocessing of metallurgical slag into materials for the building industry. *Waste Management* **24**, 371–379 (2004).
- Preston, R. *American Steel* (Avon Books, New York, 1991).
- Rahmi, D.; Zhu, Y.; Fujimori, E.; Umemura, T.; Haraguchi, H. Multielement determination of trace metals in seawater by ICP–MS with of down–sized chelating resin–packed minicolumn for preconcentration. *Talanta* **72**, 600–606 (2007).
- Rha, C. Y.; Kang, S. K.; Kim, C. E. Investigation of the stability of hardened slag paste for the stabilization/solidification of wastes containing heavy metal ions. *Journal of Hazardous Materials* **B73**, 255–267 (2000).
- Rojas, M. F.; Sánchez de Rojas, M. I. Chemical assessment of the electric arc furnace slag as construction material: Expansive compounds. *Cement and Concrete Research* **34**, 1881–1888 (2004).
- Rossetti, V. A.; Di Palma, L.; Medici, F. Production of aggregate from non–metallic automotive shredder residue. *Journal of Hazardous Materials* **B137**, 1089–1095 (2006).
- Rouessac, F.; Rouessac, A. *Chemical Analysis, Modern Instrumentation Methods and Techniques*. New York: John Willey & Sons, Ltd. 263–284 (2007^a).
- Rouessac, F.; Rouessac, A. *Chemical Analysis, Modern Instrumentation Methods and Techniques*. New York: John Willey & Sons, Ltd. 63–144 (2007^b).
- Ruetten, J. Application of the Waelz technology on resource recycling of steel mill dust. <http://www.valo-res.com/pdf/ENCO2006-EN.pdf> (dostop: marec 2013).
- Sagoe–Crentsil, K. K.; Brown T.; Taylor, A. H. Performance of concrete made with commercially produced coarse recycled concrete aggregate. *Cement and Concrete Research* **31**, 707–712 (2001).
- Schulz, B.; Schulz M. Alkali–activated binders by use of industrial by–products. *Cement and Concrete Research* **35**, 968–973 (2005).
- Séby, F.; Charles, S.; Gagean, M.; Garraud, H.; Donard, O. F. X. Chromium speciation by hyphenation of high–performance liquid chromatography to inductively coupled plasma–mass spectrometry–study of the influence of interfering ions. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* **18**, 1386–1390 (2003).^a
- Séby, F.; Gagean, M.; Garraud, H.; Castetbon, A.; Donard, O. F. X. Development of analytical procedures for determination of total chromium by quadrupole ICP–MS and high–resolution ICP–MS, and hexavalent chromium by HPLC–ICP–MS, in different materials used in the automotive industry. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* **377**, 685–694 (2003).^b
- Sengoz, B.; Topal, A. Use of asphalt roofing shingle waste in HMA. *Construction and Building Materials* **19**, 337–346 (2005).
- Setién, J.; Hernández, D.; González, J. J. Characterization of ladle furnace basic slag for use as a construction material, *Construction and Building Materials* **23**, 1788–1794

- (2009).
- Shayan, A.; Xu, A. Value-added utilisation of waste glass in concrete. *Cement and Concrete Research* **34**, 81–89 (2004).
- Shi, C.; Qian, J. High performance cementing materials from industrial slags – a review. *Resources, Conservation and Recycling* **29**, 195–207 (2000).
- Shi, C. Characteristics and cementitious properties of ladle slag fines from steel production. *Cement and Concrete Research* **32**, 459–462 (2002).
- Siddique, R. Performance characteristics of high-volume class F fly ash concrete. *Cement and Concrete Research* **34**, 487–493 (2004).
- Siddique, R. Utilization of cement kiln dust (CKD) in cement mortar and concrete—an overview. *Resources, Conservation and Recycling* **48**, 315–338 (2006).
- SIST EN 12457–4. *Characterisation of waste – Leaching – Compliance test for leaching of granular waste materials and sludges – part 4: One stage batch test at a liquid to solid ratio of 10 L/kg for materials with particle size below 10 mm (without or with size reduction)* (2004).
- SIST EN 196–10:2006 *Metode preskušanja cementa – 10. del: Določevanje vodotopnega kroma (VI) v cementu tc. 8, Determination of chromium (VI) tc.8.2 Measurement of absorbance without oxidation* (2006).
- Skoog, D. A.; Holler, F. J.; Nieman, T. A. *Principles of instrumental analysis, 5th Ed.* (Harcourt Brace College Publishing, Philadelphia, 1998).
- Sofilić, T.; Mladenovič, A.; Sofilić, U. Defining of EAF steel slag application possibilities in asphalt mixture production. *Journal of Environmental Engineering and Landscape Management* **19**, 148–157 (2011).
- Statin, T. F. *The transport and fate of chromium(VI) in the environment*. Chromium(VI) handbook. (Guertin, J; Jacobs, J. A.; Avakian, C. P. (eds.). Boca Raton, CRC Press, 165–214 (2005).
- Stearns, D. M.; Wetterhahn, K. E. Reaction of Chromium(VI) with Ascorbate Produces Chromium(V), Chromium(IV), and Carbon-Based Radicals. *Chemical Research in Toxicology* **7**, 219–230 (1994).
- Sturgeon, R. E.; Berman, S. S.; Desaulniers, J. A. H.; Mykytiuk, A. P.; McLaren, J. W.; Russell, D. S. Comparison of methods for the determination of trace elements in seawater. *Analytical Chemistry* **52**, 1585–1588 (1980).
- Swarthout, R. F. Jr.; Kucklick, J. R.; Davis, W. C. The determination of polybrominated diphenyl ether congeners by gas chromatography inductively coupled plasma mass spectrometry. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* **23**, 1575–1580 (2008).
- Sule, P. A.; Ingle Jr., J. D. Determination of the speciation of chromium with an automated two-column ion-exchange system. *Analytica Chimica Acta* **326**, 86–93 (1996).
- Sumida, T.; Ikenoue, T.; Hamada, K.; Sabarudin, A.; Oshima, M.; Motomizu, S. On-line preconcentration using dual mini-columns for the speciation of chromium (III) and chromium (VI) and its application to water samples as studied by inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry. *Talanta* **68**, 388–393 (2005).
- Sumida, T.; Sabarudin, A.; Oshima, M.; Motomizu, S. Speciation of chromium in seawater by ICP-AES with dual mini-columns containing chelating resin. *Analytical Science* **22**, 161–164 (2006).
- Sukontasukkul, P., Chaikaew, C. Properties of concrete pedestrian block mixed with crumb rubber. *Construction and Building Materials* **20**, 450–457 (2006).
- Ščančar, J.; Milačič, R.; Falnoga, I.; Čemažar, M.; Bukovec, P. Use of nitric acid in sample pretreatment for determination of trace elements in various biological samples by ETAAS. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis* **22**, 993–1002 (2000).

- Ščančar, J.; Milačič, R. A novel approach for speciation of airborne chromium by convective–interaction media fast–monolithic chromatography with electrothermal atomic–absorption spectrometric detection. *Analyst* **127**, 629–633 (2002).
- Ščančar, J.; Milačič, R.; Séby, F.; Donard, O. F. X. Determination of hexavalent chromium in cement by the use of HPLC–ICP–MS, FPLC–ETAAS, spectrophotometry and selective extraction techniques. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* **20**, 871–875 (2005).
- Ščančar, J.; Milačič, R.; Murko, S.; Zuliani, T.; Mladenovič, A.; Drnovšek, S.; Bukovec, P.; Čelan Korošin, N.; Kozjek Škofic, I. Karakterizacija vzorcev filtrskega prahu in izluževanje kovin v vodnem in alkalnem mediju. *IJS delovno poročilo DP-9345* (2006).
- Ščančar, J.; Osterman, T.; Bukovec, N.; Milačič, R. Critical appraisal of analytical procedures for the determination of Cr(VI) in dyed leathers by 1,5–diphenylcarbazine spectrophotometry after sample dilution or color removal. *Journal of the American Leather Chemists Association* **102**, 85–92 (2007).^a
- Ščančar, J.; Zupančič, M.; Milačič, R. Development of analytical procedure for the determination of exchangeable Cr(VI) in soils by anion–exchange fast protein liquid chromatography with electrothermal atomic absorption spectrometry detection. *Water, Air & Soil Pollution* **185**, 121–129 (2007).^b
- Ščančar, J.; Milačič, R. Safe disposal and re–use of chromium rich waste materials. V: *Management of hazardous residues containing Cr(VI). (Waste and waste management)*. Balart Murria, M. J. (ur.). New York: Nova Science Publishers, 295–317 (2011).
- Ščančar, J.; Zuliani, T.; Žigon, D.; Milačič, R. Ni speciation in tea infusions by monolithic chromatography ICP–MS and Q–TOF–MS. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* **405**, 2041–2051 (2013).
- Šturm, T.; Milačič, R.; Mladenovič, A.; J.; Ščančar, J. Kompoziti iz mešanic cementa in filtrskega prahu iz elektroobločnih peči: študij vplivov na okolje. Glavič, P.; Brodnjak–Vončina, D. (ur.). *Slovenski kemijski dnevi 2008, Maribor, 25. in 26. september 2008*, 1–8 (2008).
- Šturm, T.; Milačič, R.; Murko, S.; Vahčič, M.; Mladenovič, A.; Strupi–Šuput, J.; Ščančar, J. The use of EAF dust in cement composites: Assessment of environmental impact. *Journal of Hazardous Materials* **166**, 277–283 (2009).
- Templeton, D. M.; Ariese, F.; Cornelis, R.; Danielsson, L.–G.; Muntau, H.; Van Leeuwen, H. P.; Lobinski, R. Guidelines for terms related to chemical speciation and fractionation of elements. Definitions, structural aspects, and methodological approaches. *Pure and Applied Chemistry* **8**, 1453–1470 (2000).
- Thomas, R. *Practical Guide to ICP–MS*. New York: Marcel Dekker, Inc. 129–147 (2004).
- Uradni list RS, št. 41/04 (2004). Operativni program ravnanja z gradbenimi odpadki za obdobje od 2004 do konca 2008.
- Uradni list RS, št. 3/2003 (2003). Pravilnik o obremenjevanju tal z vnašanjem odpadkov.
- Uradni list RS, št. 5/2000 (2000). Pravilnik o odlaganju odpadkov.
- Uradni list RS, št. 61/2011 (2011). Uredba o odlaganju odpadkov na odlagališčih.
- Uradni list RS, št. 46 (1997). Pravilnik o zdravstveni ustreznosti pitne vode.
- US EPA. *Characterizing Waste, Guide for industrial waste management*. US EPA, Washington, DC (2006).
- <http://www.epa.gov/epawaste/nonhaz/industrial/guide/pdf/chap2.pdf> (dostop: julij 2012).
- Vahčič, M.; Milačič, R.; Mladenovič, A.; Murko, S.; Zuliani, T.; Zupančič, M.; Ščančar, J. Leachability of Cr(VI) and other metals from asphalt composites with addition of

- filter dust. *Waste Management* **28**, 2667–2674 (2008).
- Vahčić, M.; Milačić, R.; Ščančar, J. Development of analytical procedure for the determination of methyltin, butyltin, phenyltin and octyltin compounds in landfill leachates by gas chromatography–inductively coupled plasma mass spectrometry. *Analytica Chimica Acta* **694**, 21–30 (2011).
- Valls, S.; Vazquez, E. Leaching properties of stabilised/solidified cement–admixtures–sewage sludges systems. *Waste Management* **22**, 37–45 (2002).
- Vempati, R. K.; Mollah, M. Y. A.; Chinthala, A. K.; Cocke, D. L.; Beeghly, J. H. Solidification/stabilization of toxic metal wastes using coke and coal combustion by-product. *Waste Management* **15**, 433–440 (1995).
- Wise Sr., J. P.; Wise, S. S.; Little, J. E. The cytotoxicity and genotoxicity of particulate and soluble hexavalent chromium in human lung cells. *Mutation Research* **517**, 221–229 (2002).
- Wise, S. S.; Holmes, A. L.; Wise Sr., J. P. Particulate and soluble hexavalent chromium are cytotoxic and genotoxic to human lung epithelial cells. *Mutation Research* **610**, 2–7 (2006).
- World steel association, <http://www.worldsteel.org/statistics/statistics-archive.html> (dostop: februar 2013).
- Yabutani, T.; Mouri, F.; Itoh, A.; Haraguchi, H. Multielement monitoring for dissolved and acid–soluble concentrations of trace metals in surface seawater along the Ferry track between Osaka and Okinawa as investigated by ICP–MS. *Analytical Sciences* **17**, 399–405 (2001).
- Yu, Q.; Nagataki, S.; Lin, J.; Saeki, T.; Hisada, M. The leachability of heavy metals in hardened fly ash cement and cement–solidified fly ash. *Cement and Concrete Research* **35**, 1056–1063 (2005).
- Yusof, A. M.; Chia, C. H.; Wood, A. K. H. Speciation of Cr(III) and Cr(VI) in surface waters with Chelex–100 resin column and their quantitative determination using inductively coupled plasma mass spectrometry and instrumental neutron activation analysis. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* **273**, 533–538 (2007).
- Zhitkoivc, A. Importance of chromium–DNA adducts in mutagenicity and toxicity of chromium(VI). *Chemical Research in toxicology* **18**, 3–11 (2005).
- Zuliani, T.; Lespes, G.; Milačić, R.; Ščančar, J.; Potin–Gautier, M. Influence of the soil matrices on the analytical performance of headspace solid–phase microextraction for organotin analysis by gas chromatography–pulsed flame photometric detection. *Journal of Chromatography A* **1132**, 234–240 (2006).
- Zuliani, T.; Milačić, R.; Ščančar, J. Preparation of a sewage sludge laboratory quality control material for butyltin compounds and their determination by isotope–dilution mass spectrometry. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* **403**, 857–865 (2012).
- Zupančič, M.; Bukovec, P.; Milačić, R.; Ščančar, J. Critical evaluation of the use of the hydroxyapatite as a stabilizing agent to reduce the mobility of Zn and Ni in sewage sludge amended soils. *Waste Management* **26**, 1392–1399 (2006).

Kazalo slik

Slika 1: Shematski prikaz elektroobločne peči (Guezennec, 2005).	5
Slika 2: Pridobivanje jekla v elektroobločni peči (slikano v podjetju Štore Steel d.o.o.).....	6
Slika 3: Shematski prikaz ICP-MS vmesnika.....	14
Slika 4: Prikaz ICP-MS instrumenta Agilent 7700x. (vir: Agilent 7700 Series ICP-MS brochure).....	15
Slika 5: Aktivna skupina kelatne ionsko izmenjalne smole Chelex-100 (Instruction manual Bio-Rad, 2000).	19
Slika 6: Eh-pH diagram kromovih zvrsti v vodi pri 25 °C in pritisku 1 bar. V vodi so kromove zvrsti stabilne v območju med črtkanima črtama (Accornero et al., 2010).....	23
Slika 7: Slika FPLC kolone Mono Q.....	28
Slika 8: Sistem kolon, napoljenih s kelatno smolo Chelex-100, ki smo jih uporabili za odstranitev matrice vzorca morske vode.	29
Slika 9: Shematski prikaz izvedbe eksperimentov izlužitvenega testa na osnovi difuzije.....	34
Slika 10: Shematski prikaz pretvorbe kelatne smole Chelex-100 iz Na ⁺ oblike v NH ₄ ⁺ obliko.	36
Slika 11: Shematski prikaz analiznega postopka določitve celotnega kroma v morski vodi z ICP-MS po odstranitvi matrice na smoli Chelex-100.	37
Slika 12: Tipičen kromatogram ločbe Cr(VI) (25 ng mL ⁻¹) na FPLC koloni Mono Q z ETAAS detekcijo. Volumen vzorca 0,5 mL, pretok 1 mL min ⁻¹ . Pufer A: TRIS-HCl (0,005 mol L ⁻¹ , pH 8), pufer B: pufer A plus 0,5 mol L ⁻¹ NaCl. Linearni gradient od 0 do 100 % pufera B v 15 min.....	40
Slika 13: Tipičen kromatogram ločbe Cr(VI) (10 ng mL ⁻¹) na FPLC koloni Mono Q z ICP-MS detekcijo. Elucijskemu profilu Cr smo sledili na m/z 52. Volumen vzorca 0,5 mL, pretok 1,5 mL min ⁻¹ . Eluent A: voda, eluent B: 0,7 mol L ⁻¹ NaCl. Linearni gradient voda do -100 % eluenta B v 10 min.....	41
Slika 14: Koncentracije celotnega kroma in Cr(VI) v odvisnosti od časa izluževanja z vodo iz kompaktnega cementnega kompozita in kompaktnega cementnega kompozita z dodatkom 1,5 % filtrskega prahu. Višina stolpca predstavlja povprečje dveh paralelnih določitvev. Vrednost posamezne določitve je na stolpcu prikazana s simbolom Γ	44
Slika 15: Koncentracije celotnega kroma in Cr(VI) v odvisnosti od časa izluževanja z vodo iz zdrobljenega cementnega kompozita in zdrobljenega cementnega kompozita z dodatkom 1,5 % filtrskega prahu. Višina stolpca predstavlja povprečje dveh paralelnih določitvev. Vrednost posamezne določitve je na stolpcu prikazana s simbolom Γ	45

- Slika 16: Koncentracije celotnega kroma in koncentracije Cr(VI) v odvisnosti od časa izluževanja s slano vodo iz kompaktnega cementnega kompozita in kompaktnega cementnega kompozita z dodatkom 1,5 % filtrskega prahu. Višina stolpca predstavlja povprečje dveh paralelnih določitev. Vrednost posamezne določitve je na stolpcu prikazana s simbolom \perp47
- Slika 17: Koncentracije celotnega kroma in koncentracije Cr(VI) v odvisnosti od časa izluževanja s slano vodo iz zdrobljenega cementnega kompozita in zdrobljenega cementnega kompozita z dodatkom 1,5 % filtrskega prahu. Višina stolpca predstavlja povprečje dveh paralelnih določitev. Vrednost posamezne določitve je na stolpcu prikazana s simbolom \perp48
- Slika 18: Izkoristki med dodano in izmerjeno koncentracijo Cr^{3+} v vzorcih po odstranitvi matrice s kelatno ionsko izmenjalno kromatografijo (Chelex-100, NH_4^+ oblika) in določitvi kroma z ICP-MS. A: vzorec sintetične morske vode, B: $1500 \mu\text{g mL}^{-1} \text{MgCl}_2$, C: $420 \mu\text{g mL}^{-1} \text{KCl}$, D: $600 \mu\text{g mL}^{-1} \text{CaCl}_2$, E: 3,8 % NaCl. Višina stolpca predstavlja povprečno vrednost dveh paralelnih določitev. Vrednost posamezne določitve je na stolpcu prikazana s simbolom \perp54
- Slika 19: Izkoristki med dodano in izmerjeno koncentracijo Cr^{3+} v morski vodi po odstranitvi matrice s kelatno ionsko izmenjalno kromatografijo (Chelex-100, NH_4^+ oblika) in določitvi kroma z ICP-MS. Višina stolpca predstavlja povprečno vrednost dveh paralelnih določitev. Vrednost posamezne določitve je na stolpcu prikazana s simbolom \perp55
- Slika 20: Izkoristki med dodano koncentracijo Cr(VI) v sintetični morski vodi in izmerjeno koncentracijo Cr^{3+} po redukciji z askorbinsko kislino in analiznem postopku kelatno ionsko izmenjalne kromatografije (Chelex-100, NH_4^+ oblika) ter določitvi kroma z ICP-MS. Višina stolpca predstavlja povprečno vrednost dveh paralelnih določitev. Vrednost posamezne določitve je na stolpcu prikazana s simbolom \perp56
- Slika 21: Izkoristki med dodano koncentracijo Cr(VI) v sintetični morski vodi in izmerjeno koncentracijo Cr^{3+} po redukciji z železovim(II) sulfatom in analiznem postopku kelatno ionsko izmenjalne kromatografije (Chelex-100, NH_4^+ oblika) z ICP-MS. Višina stolpca predstavlja povprečno vrednost dveh paralelnih določitev. Vrednost posamezne določitve je na stolpcu prikazana s simbolom \perp57
- Slika 22: Izkoristki med dodano koncentracijo kroma ($1 \text{ ng Cr (VI) mL}^{-1}$) v vzorcih morskih vod in izmerjeno koncentracijo Cr^{3+} po postopku odstranitve matrice s kelatno ionsko izmenjalno kromatografijo na smoli Chelex-100 in določitvi kroma z ICP-MS. Višina stolpca predstavlja povprečno vrednost dveh paralelnih določitev. Vrednost posamezne določitve je na stolpcu prikazana s simbolom \perp59

Kazalo tabel

Tabela 1: Mejne vrednosti za celotne koncentracije elementov in koncentracije elementov v vodnem izlužku nevarnih odpadkov, določene v Pravilniku o odlaganju odpadkov (Uradni list RS, št. 5/2000*) in Uredbi o odlaganju odpadkov na odlagališčih (Uradni list RS, št. 61/2011**)	8
Tabela 2: Mejne vrednosti za celotne koncentracije elementov in koncentracije elementov v vodnem izlužku stabiliziranih in nereaktivnih nevarnih odpadkov ter nenevarnih odpadkov z nizko vsebnostjo biološko razgradljivih snovi, določene v Pravilniku o odlaganju odpadkov (Uradni list RS, št. 5/2000*) in Uredbi o odlaganju odpadkov na odlagališčih (Uradni list RS, št. 61/2011**)	9
Tabela 3: Mejne vrednosti za celotne koncentracije elementov in koncentracije elementov v vodnem izlužku nenevarnih odpadkov z visoko vsebnostjo biološko razgradljivih snovi, določene v Pravilniku o odlaganju odpadkov (Uradni list RS, št. 5/2000*) in Uredbi o odlaganju odpadkov na odlagališčih (Uradni list RS, št. 61/2011**)	9
Tabela 4: Mejne vrednosti za celotne koncentracije elementov in koncentracije elementov v vodnem izlužku inertnih odpadkov, določene v Pravilniku o odlaganju odpadkov (Uradni list RS, št. 5/2000*) in Uredbi o odlaganju odpadkov na odlagališčih (Uradni list RS, št. 61/2011**)	10
Tabela 5: Nekateri značilni primeri poliatomskih interferenc, ki nastanejo pri interakciji med plazemskim plinom (Ar), posameznimi sestavinami vzorca, elementi, ki so prisotni v vzorcu, ter zračnim kisikom in dušikom (povzeto po referenci Thomas, 2005).	16
Tabela 6: Relativna selektivnost vezave kelatne ionsko izmenjevalne smole Chelex-100 (Instruction manual Bio-Rad, 2000)	20
Tabela 7: Temperaturni program za določanje kroma v vzorcih z ETAAS z Zeemanovo korekcijo ozadja.	27
Tabela 8: Instrumentalni parametri merjenja kroma po kromatografski ločbi na FPLC koloni z ICP-MS detekcijo.	28
Tabela 9: Instrumentalni parametri merjenja kroma z ICP-MS v vzorcih morske vode po odstranitvi matrice.	30
Tabela 10: Program kromatografske ločbe s FPLC	32
Tabela 11: Koncentracije elementov v vzorcu površinske vode kontrolnega materiala SPS-SW1 (Surface water-Trace metals, Spectrapure Standards As, Oslo, Norveška), določene s tehnikami ETAAS in FAAS*. Rezultati predstavljajo povprečno vrednost dveh paralelnih določitev \pm odklon med posameznima meritvama.	42

Tabela 12: Koncentracija celotnega kroma, določena z ETAAS, in Cr(VI), določena s FPLC-ETAAS, v vzorcu liofilizirane raztopine standardnega referenčnega materiala CRM 544 (Cr (III), Cr (VI) species and total Cr in lyophilised solution, BCR, Geel, Belgija). Rezultati predstavljajo povprečno vrednost dveh paralelnih določitev \pm odklon med posameznima meritvama.	42
Tabela 13: pH vrednosti v času trajanja poizkusa v vodnih izlužkih in izlužkih slane vode kompaktnih in zdrobljenih cementnih kompozitov brez in z dodatkom filtrskega prahu. Rezultati predstavljajo povprečno pH vrednost \pm odklon med posameznimi meritvami.....	43
Tabela 14: Koncentracije elementov v vodnih izlužkih vzorcev kompaktnih in zdrobljenih cementnih kompozitov in cementnih kompozitov z dodatkom filtrskega prahu 175 dni po začetku poizkusa. Koncentracije elementov smo določili s FAAS in ETAAS*. Rezultati predstavljajo povprečno vrednost dveh paralelnih vzorcev \pm odklon med posameznima meritvama.	49
Tabela 15: Koncentracije elementov v izlužkih slane vode vzorcev kompaktnih in zdrobljenih cementnih kompozitov in cementnih kompozitov z dodatkom filtrskega prahu 175 dni po začetku poizkusa. Koncentracije elementov smo določili s FAAS in ETAAS*. Rezultati predstavljajo povprečno vrednost dveh paralelnih vzorcev \pm odklon med posameznima meritvama.	50
Tabela 16: Določitev izkoristka med izmerjeno in izračunano vrednostjo vsebnosti kroma v referenčnem materialu morske vode CASS-5 (dodatek 1 ng Cr(VI) mL ⁻¹) po postopku odstranitve matrice s kelatno ionsko izmenjalno kromatografijo in določitvi kroma z ICP-MS. Rezultat je podan kot srednja vrednost treh določitev \pm standardni odklon.....	58

Priloge

1. Oblak, T.; Milačič, R.; Murko, S.; Vahčič, M.; Mladenovič, A.; Strupi–Šuput, J.; Ščančar, J. The use of EAF dust in cement composites : assessment of environmental impact. *Journal of Hazardous Materials* **166**, 277–283 (2009).
2. Oblak, T.; Ščančar, J.; Vahčič, M.; Zuliani, T.; Mladenovič, A.; Milačič, R. Environmental impacts of asphalt and cement composites with addition of EAF dust = Okoljski vplivi asfaltnih in cementnih kompozitov z dodatkom EOP-prahu. *RMZ Materials and Geoenvironment* **58**, 181–192 (2011).
3. Milačič, R.; Zuliani, T.; Oblak, T.; Mladenovič, A.; Ščančar, J. Environmental impacts of asphalt mixes with electric arc furnace steel slag. *Journal of Environmental Quality* **40**, 1153–1161 (2011).

Author's personal copy

Journal of Hazardous Materials 166 (2009) 277–283



Contents lists available at ScienceDirect

Journal of Hazardous Materials

journal homepage: www.elsevier.com/locate/jhazmat

The use of EAF dust in cement composites: Assessment of environmental impact

Tina Šturm^a, Radmila Milačič^a, Simona Murko^a, Mitja Vahčič^a, Ana Mladenovič^b,
Jerneja Strupi Šuput^b, Janez Ščančar^{a,*}

^a Department of Environmental Sciences, Jožef Stefan Institute, Jamova 39, 1000 Ljubljana, Slovenia

^b Slovenian National Building and Civil Engineering Institute, Dimičeva 12, 1000 Ljubljana, Slovenia

ARTICLE INFO

Article history:

Received 28 July 2008

Received in revised form 2 October 2008

Accepted 9 November 2008

Available online 17 November 2008

Keywords:

Cement composites

Cement composites with addition of EAF

dust

Leachability

Cr(VI)

Metals

ABSTRACT

Electric arc filter dust (EAF dust) is a waste by-product which occurs in the production of steel. Instead of being disposed of, it can be used in cement composites for civil engineering, and for balances in washing machines. To estimate the environmental impact of the use of EAF dust in cement composites leachability tests based on diffusion were performed using water and salt water as leaching agents. Compact and ground cement composites, and cement composites with addition of 1.5% of EAF dust by mass were studied. The concentrations of total Cr and Cr(VI) were determined in leachates over a time period of 175 days. At the end of the experiment the concentrations of some other metals were also determined in leachates. The results indicated that Cr in leachates was present almost solely in its hexavalent form. No leaching of Cr(VI) was observed in aqueous leachates from compact cement composites and compact cement composites to which different quantities of EAF dust have been added. In ground cement composites and in ground cement composites with addition of EAF dust, Cr(VI) was leached with water in very low concentrations up to $5 \mu\text{g L}^{-1}$. Cr(VI) concentrations were higher in salt water leachates. In compact and ground cement composites with addition of EAF dust Cr(VI) concentrations were 40 and $100 \mu\text{g L}^{-1}$, respectively. It was experimentally found that addition of EAF dust had almost no influence on leaching of Cr(VI) from cement composites. Leaching of Cr(VI) originated primarily from cement. Leaching of other metals from composites investigated did not represent an environmental burden. From the physico-mechanical and environmental aspects EAF dust can be used as a component in cement mixtures.

© 2008 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

In the developed countries waste products like recycled building rubbles [1,2], waste glass [3], crumb rubber [4], quarry waste [5], shingle waste [6], sewage sludge [7], non-metallic automotive shredder residues [8] as well as industrial by-products such as steel slag [9–14], filter dust from steelworks [15], cement kiln dust [5,16], asphalt dust [5], coal fly ash [5,18], coal bottom ash [5] and municipal solid waste incinerator bottom ash [19] are widely used in civil engineering, especially for road construction. In the last decades these waste products are being exploited as alternative materials that successfully substitute natural raw materials. Re-use of recycled waste materials and industrial by-products leads to preservation of natural resources [11], substantial reduction of landfills load and protection of the terrestrial environment. The use of materials originating from industrial by-products is possible when such materials possess appropriate technical qualities [11,14]

and are environmentally acceptable [7,11,12,15,17]. Waste materials and industrial by-products that can be potentially re-used may contain different pollutants like metals and organic compounds. The toxicity of the pollutant depends not only on its total concentration, but also on the chemical form and its mobility in the environment. When waste materials and industrial by-products are re-used for road construction and in civil engineering, toxic substances may be successfully immobilised with asphalt [15] and cement [20,21]. Nevertheless, before the use, the environmental risk due to the potential release of contaminants from alternative aggregates should be critically evaluated [12,13,15,21–26]. The major potential hazard to terrestrial and aquatic environment is the leaching of toxic substances from such alternative materials [15,22–26]. In order to estimate the long-term environmental impact, leaching tests based on diffusion were proposed in the Netherland's NEN 7345 standard [27] and applied in the leaching protocol developed for concrete [28]. Similar leaching protocol was used also to evaluate the environmental acceptability of the asphalt composites with addition of filter dust [15].

In Slovenia, as by-products of the steel industry, about 200,000 tons of steel slag and 9000 tons of EAF dust from the

* Corresponding author. Tel.: +386 1 4773900; fax: +386 1 2519385.

E-mail address: janez.scancar@ijs.si (J. Ščančar).

electric arc furnaces are generated per year. For the time being EAF dust was disposed in landfills or recycled abroad. Disposal of EAF dust in landfills represented the environmental hazard due to its dusty nature and the presence of potentially toxic metals. Since landfills in Slovenia are overloaded and recycling is expensive, the alternatives for re-use of EAF dust were examined. EAF dust represents an appropriate material for incorporation into asphalt or cement. In our previous investigation the potential of the use of EAF dust in asphalt composites was critically evaluated [15]. It was demonstrated that from the physico-mechanical as well as from the environmental point of view, EAF dust can be used as an additive to asphalt for road construction.

The aim of the present investigation was to critically evaluate the potential use of EAF dust as additive to cement that may be used in civil engineering and for balances in washing machines. The physico-mechanical characteristics of cement composites with addition of EAF dust were evaluated and the long-term environmental impact investigated by the use of leachability tests based on diffusion. Water and salt water were applied as leaching agents. Compact and ground cement composites and cement composites with addition of 1.5% of EAF dust by mass were studied. The experiment was carried out over a time period of 175 days, following the concentrations of total Cr and Cr(VI) in leachates. Finally, the concentrations of some other metals were also determined in leachates at the end of the experiment.

2. Materials and methods

2.1. Apparatus

Total metal concentrations in leachates of cement composites and cement composites with addition of EAF dust were determined by flame atomic absorption spectrometry (FAAS) on a Varian (Mulgrave, Victoria, Australia) Spectra AA 110 atomic absorption spectrometer, and by electrothermal atomic absorption spectrometry (ETAAS) on a Hitachi (Tokyo, Japan) Z-8270 polarized Zeeman atomic absorption spectrometer equipped with an autosampler. The content of Cr(VI) in leachates of cement composites and cement composites with addition of EAF dust was determined by fast protein liquid chromatography with ETAAS detection (FPLC-ETAAS). The chromatographic system consisted of a Varian (Mulgrave, Victoria, Australia) Model 9010 HPLC inert Star Gradient Solvent Delivery System and a Rheodyne (Cotati, California, USA) Model 7161 injector using 0.5 mL loop. A strong anion-exchange FPLC column of Mono Q HR 5/5 (Amersham, Uppsala, Sweden) (column dimensions 5 mm × 50 mm, 10 μm beaded polyether resin, pH stability 2–12) was employed for the Cr(VI) separation. The separated Cr species were determined “off line” in 0.5 mL fractions by ETAAS.

A WTW (Weilheim, Germany) 330 pH meter was employed to determine the pH of leachates of cement composites and cement composites with addition of EAF dust.

2.2. Reagents

Merck (Darmstadt, Germany) suprapur acids and Milli-Q water (Direct-Q 5 Ultrapure water system, Millipore Watertown, MA, USA) were used for the preparation of samples and standard solutions. All other reagents were of analytical reagent grade.

Stock standard solutions of metals ($1000 \pm 2 \text{ mg L}^{-1}$ in 5% HNO_3) were obtained from Merck. Fresh working standard solutions were prepared by dilution of an appropriate stock solution with water and used in determination of metal concentrations in leachates of cement composites and cement composites with the addition of EAF dust.

For the preparation of salt water, NaCl obtained from Carlo Erba (Milano, Italy) was used.

Sartorius (Goettingen, Germany) 0.45 μm cellulose nitrate membrane filters of 25 mm diameter were used in the filtration procedure.

The certified reference materials CRM 544, Cr(III), Cr(VI) species and total Cr in lyophilised solution obtained from the Community Bureau of Reference (BCR, Geel, Belgium) and SPS-SW1, Quality Control Material for Surface Water Analysis purchased from SPS Spectrapure Standards AS (Oslo, Norway) were used to check the accuracy of the analytical procedures.

2.3. Determination of Cr(VI) in leachates

Before analysis, leachates were filtered through 0.45 μm membrane filter. The same chromatographic procedure was applied as in the determination of Cr(VI) in the highly alkaline (pH 12) quicklime-treated sewage sludge extracts [29] and cement extracts [30]. 0.5 mL of sample was injected onto the column. Buffer A consisting of TRIS-HCl (0.005 mol L^{-1} , pH 8.0) and buffer B (buffer A plus 0.5 mol L^{-1} NaCl) were employed in linear gradient elution from 0 to 100% of buffer B for 15 min at a flow rate of 1.0 mL min^{-1} . Cr(VI) was eluted between 10.5 and 11.5 min with a maximal peak at 11.0 min. The column was regenerated with 2 mol L^{-1} NaCl for 5 min and equilibrated with buffer A in the following 10 min at a flow rate of 1.0 mL min^{-1} . The chromatographic run was completed in 30 min. The separated Cr species were determined “off line” by ETAAS in 0.5 mL fractions. In order to reduce the salt deposit and to obtain reproducible measurements, 5 μL of 32% HNO_3 was added to the graphite tube before each determination [31]. To overcome interference effects in ETAAS determinations, eluent-matched standard solutions of Cr(VI) were prepared in eluent solution of the same molarity that eluted Cr(VI) from the column (0.4 mol L^{-1} NaCl) [29,30]. All analyses were done in duplicate.

2.4. Determination of total Cr and other metals in leachates

Before determination of total metal concentrations sample leachates were filtered through 0.45 μm membrane filter. Total Cr, Mo, Co and V were determined by ETAAS under optimal measurement conditions. To reduce the salt deposit 5 μL of 32% HNO_3 was added to the graphite tube before each determination [31]. Concentrations of Cu, Zn, K, Cd and Pb were determined by FAAS in an air-acetylene flame, while Ni, Fe, Ca, Mg and Mn were determined by FAAS in a nitrous-oxide-acetylene flame.

2.5. EAF dust

EAF dust from electric arc furnaces is a waste by-product which occurs in the production of steel. In the present investigation EAF dust generated at the steelwork Štore Steel, Slovenia was used. It contains high total concentrations of metals, of which Zn (23–24%) and Fe (18–22%) are the major components. Other metals like Pb, Ca, Mg and Mn are present in concentrations below 4%, while Cr concentration is about 0.3%. Since metals in EAF dust are primarily present as sparingly soluble oxides the leaching of metals in water is in general negligible with exception of Cr(VI) that is to some extent leached with water. Concentration of Cr(VI) in aqueous leachate of filter dust (pH 7.0), determined according to the SIST EN 12457-4 procedure was found to be 0.8 mg kg^{-1} [15]. Other detailed characteristics of EAF dust were reported in our previous work [15].

2.6. Cement samples

The cement used for preparation of cement composites and cement composites with addition of EAF dust was CEM I, which

Author's personal copy

Table 1
The characteristics of the investigated cement pastes and mortars.

Parameters	CEM I	CEM I + 1% of EAF dust	CEM I + 1.5% of EAF dust	CEM I + 3% of EAF dust	CEM I + 5% of EAF dust
Standard consistence test (EN 196-3) [35]	28.7%	29.0%	29.4%	29.2%	29.4%
w/c paste	0.29	0.29	0.30	0.30	0.31
Initial setting time (EN 196-3)	125 min	225 min	200 min	>1440 min	>1440 min
Final setting time (EN 196-3)	180 min	280 min	265 min	–	–
Soundness test (EN 196-3)	0.6 mm	0.2 mm	0.7 mm	–	–
w/c mortar	0.50	0.51	0.51	–	–
Bending strength, 7 days (EN 196-1)	6.4 MPa	4.0 MPa	4.9 MPa	–	–
Compressive strength, 7 days (EN 196-1)	45.5 MPa	48.1 MPa	45.3 MPa	–	–
Shrinkage (EN 12617-4) [36] after					
7 days	–0.20‰	–0.23‰	–0.10‰	–	–
14 days	–0.33‰	–0.35‰	–0.17‰	–	–
21 days	–0.35‰	–0.35‰	–0.23‰	–	–
28 days	–0.40‰	–0.48‰	–0.35‰	–	–

is a common Portland cement, most widely used throughout the world in all fields of civil engineering. Concentration of water-soluble Cr(VI) in cement was determined according to SIST EN 196-10 procedure by the 1,5-diphenyl spectrophotometric method [32]. The cement used in experiments contained below 0.1 mg kg^{-1} of water-soluble Cr(VI). The pH of aqueous leachate of cement was 12. Slovenia adopted a European Directive 2003/53/EC [33] that has been implemented on 17 January 2005, introducing restriction on the use of cement and cement products, which contain, when hydrated, more than 2 mg kg^{-1} of soluble Cr(VI). To fulfill these requirements, cement samples are treated with reducing agents, e.g., ferrous(II) sulphate or ammonium ferrous(II) sulphate.

2.7. Experimental design

Since the effects which different quantities of added EAF dust might have on the properties of fresh cement pastes (cement + water) and hardened cement mortars (EN 196-1 [34]), it was decided that several different percentages of added EAF dust, amounting to 1, 1.5, 3 and 5% by mass, should be experimentally investigated (see Table 1). The total powder amount (5 by mass) was the same in each test. It was found that if only 1% of EAF dust is added none of the properties listed in Table 1 are affected, whereas if 1.5% of EAF dust is added there is no effect on the rheology of the fresh paste, and that shrinkage when the samples were exposed to drying was somewhat reduced, and a negligible reduction in their bending and compressive strengths occurs. If either 3 or 5% of EAF dust is added, then there is an effect on the properties of the fresh paste, and the drying time is extended by more than 1440 min. For this reason it was estimated that these two composites were unsuitable for use in civil engineering, and they were eliminated from the further test program.

From the above experimentally obtained results it therefore follows that the maximum amount of EAF dust which can be added to cement in order to ensure the latter's optimum physical-mechanical characteristics was 1.5% by mass of the cement composite. The leaching tests were performed on hardened mortar bars with dimensions: $16 \text{ cm} \times 4 \text{ cm} \times 4 \text{ cm}$. The volume of each composite was approximately 0.26 L and its mass 0.57 kg. Eight parallel cement composites without EAF dust and eight parallel cement composites with addition of 1.5% EAF dust were prepared. Four of eight parallel samples of each type of composite were ground to a particle size below 0.5 cm. The disc mill with grinding sets made from tungsten carbide has been used for preparation of ground composites. In order to assess the long-term environmental impact of cement and cement composites with addition of EAF dust, the leachability test was carried out in water and salt water (3.8% NaCl). Leachability was investigated in compact and ground composites. Ground composites simulated decomposition in the environment with time, while salt water as leaching solu-

tion simulated the sea water environment. In addition, salt water also simulated the potential environmental scenario that landfills in which cement composites are disposed are influenced by the salting of roads during the wintertime. Namely, cement composites that are used as balances in washing machines are at the end of their service life disposed in landfills. To perform the leachability test, NEN 7345 standard based on diffusion [27] and the leaching protocol that was developed for concrete [28] were adopted. In this leaching protocol the ratio between volume of a testing composite and the volume of added leaching solution was 1:5. Therefore, in our experiment, to each compact and/or ground composite 1.28 L of water or salt water were added. The experiments were carried out in duplicate. Compact and ground composites were transferred to 3 L polyethylene beakers. The leaching solution was added and the beakers were hermetically covered with plastic lids. The level of solution was marked at the start of the experiment. Blank samples (water and salt water) were prepared in polyethylene beakers and analysed together with samples during the course of the experiment. In order to investigate the leaching of Cr and Cr(VI) from cement composites and cement composites with addition of EAF dust the first samples were taken 3 h after the start of the experiment and the following after 1, 2, 4, 8, 14, 105 and 175 days. Before each sampling the solution was mixed with a glass rod. 15 mL of sample was then taken with a plastic syringe and filtered through a $0.45 \mu\text{m}$ membrane filter. After each sampling the same amount of leaching solution as taken for the analysis (15 mL) was added and the beakers were hermetically covered with plastic lids. In the leaching solution from the last sampling (175 days after the start of the experiment) Mo, Co, V, Cu, Zn, K, Cd, Pb, Ni, Fe, Ca, Mg and Mn were also determined.

3. Results and discussion

3.1. Quality control of analytical data

The accuracy of the determinations of total metal content in leachates was checked by the analysis of SPS-SW1, Quality Control Material for Surface Water Analysis. Results are presented in

Table 2
Analysis of surface water Quality Control Material SPS-SW1 by FAAS* and ETAAS. Results represent the mean \pm variation of two parallel samples.

Element	Certified value ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Determined value ($\mu\text{g L}^{-1}$)
Cd	0.50 ± 0.01	0.53 ± 0.03
Cu	20 ± 1	20.0 ± 0.1
Cr	2.00 ± 0.01	2.1 ± 0.1
Pb	5.0 ± 0.1	5.1 ± 0.1
Ni	10.0 ± 0.1	10.2 ± 0.2
Zn*	20 ± 1	21.2 ± 0.2
V	10.0 ± 0.1	10.5 ± 0.5

280

T. Šturm et al. / Journal of Hazardous Materials 166 (2009) 277–283

Table 3
pH values in aqueous and salt water leachates. Results represent average pH during the course of the experiment \pm deviation between individual measurements.

Sample	Leaching solution: water pH	Leaching solution: salt water pH
Blank sample (pH adjusted with NaOH/Na ₂ CO ₃ buffer)	12.0 \pm 0.1	13.0 \pm 0.1
Compact cement composite	11.0 \pm 0.1	12.0 \pm 0.1
Compact cement composite with addition of filter dust	11.0 \pm 0.1	12.0 \pm 0.1
Ground cement composite	12.0 \pm 0.1	13.0 \pm 0.1
Ground cement composite with addition of filter dust	12.0 \pm 0.1	13.0 \pm 0.1

Table 2. The data indicate good agreement between determined and certified values, confirming the accuracy of the analytical results.

The accuracy of the determination of total Cr and Cr(VI) was tested by the analysis of certified reference materials CRM 544, Cr(VI) in lyophilised solution. Total Cr was determined by ETAAS. The determined concentration $49.0 \pm 0.7 \mu\text{g L}^{-1}$ agreed well with the reported certified value for total Cr $49.4 \pm 0.9 \mu\text{g L}^{-1}$. Cr(VI) was determined by the anion-exchange FPLC-ETAAS procedure. The determined concentration of Cr(VI) $23.5 \pm 1.0 \mu\text{g L}^{-1}$ was in good agreement with the reported certified value $22.8 \pm 1.0 \mu\text{g L}^{-1}$. These results confirmed the accuracy of analytical results for the determination of Cr by ETAAS and Cr(VI) by FPLC-ETAAS.

3.2. Assessment of the environmental impact of the use of EAF dust in cement composites: leachability of Cr and Cr(VI)

In order to estimate the environmental consequences of the use of EAF dust as an additive to cement, cement composites and cement composites with addition of 1.5% of EAF dust by mass were investigated. The leachability of total Cr and Cr(VI) was studied in compact and ground composites in water and salt water as described in Section 2.7. The pH was determined in leachates throughout the experiment. It was experimentally found that pH in leachates was not changed during the course of the experiment. The results are presented in Table 3. The pH of blank samples of water and salt water was adjusted with NaOH/CaCO₃ buffer to 12

and 13, respectively. The pH of aqueous and salt water leachates of cement composites and cement composites with addition of EAF dust was, due to dissolved Ca(OH)₂ and CaCO₃, highly alkaline and ranged between 11 and 13. In ground composites the pH was for one unit higher than in compact composites due to higher specific surface and consequently higher leachability of Ca(OH)₂ and CaCO₃. In comparison to aqueous leachates, the pH was also for one unit higher in salt water composites. This indicates that due to the higher ionic strength of the leaching solution, the leachability of Ca(OH)₂ and CaCO₃ from cement composites is more efficient in salt water.

Data of the leaching test indicated that during the course of the experiment the total Cr and Cr(VI) were not leached with water in compact cement composites and compact cement composites with addition of EAF dust (concentrations were below the limit of detection of the analytical procedure applied $1.5 \mu\text{g L}^{-1}$ Cr(VI)). However, in ground cement composites and ground cement composites with addition of EAF dust (Fig. 1), total Cr and Cr(VI) were leached with water. Nevertheless, the concentrations were very low and did not exceed $5.5 \mu\text{g L}^{-1}$ of total Cr. As it can be seen from Fig. 1, Cr in aqueous leachates existed most exclusively in its hexavalent form. Data from Fig. 1 further indicate that leaching of Cr(VI) with water originated only from cement, since in ground cement composites with addition of EAF dust the same extent of leaching of Cr(VI) was observed as in ground cement composites. In Fig. 2 leaching from compact composites and in Fig. 3 leaching

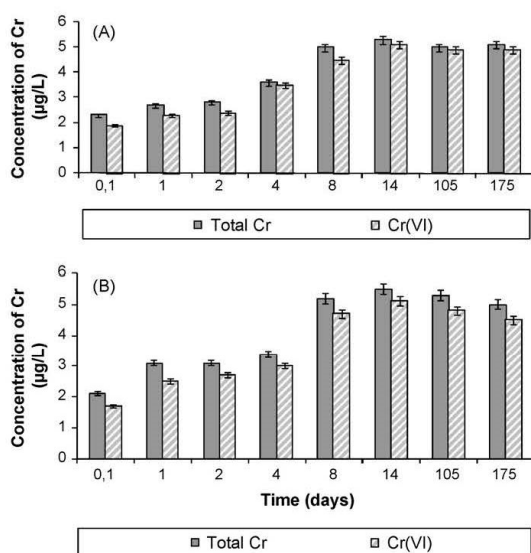


Fig. 1. Leaching of total Cr and Cr(VI) in water with time from ground cement composite (A) and ground cement composite with addition of filter dust (B). Results represent the average of two parallel samples. In each bar the two concentrations that characterize the mean value are indicated.

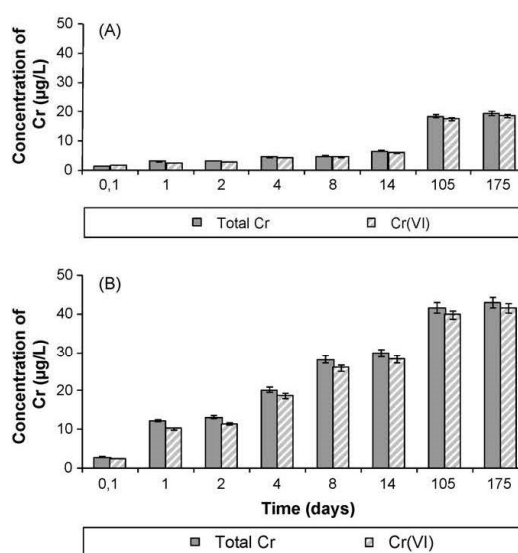


Fig. 2. Leaching of total Cr and Cr(VI) in salt water with time from compact cement composite (A) and compact cement composite with addition of filter dust (B). Results represent the average of two parallel samples. In each bar the two concentrations that characterize the mean value are indicated.

Author's personal copy

T. Šturm et al. / Journal of Hazardous Materials 166 (2009) 277–283

281

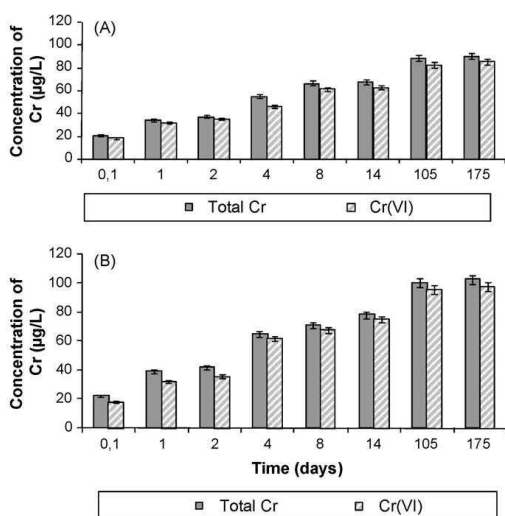


Fig. 3. Leaching of total Cr and Cr(VI) in salt water with time from ground cement composite (A) and ground cement composite with addition of filter dust (B). Results represent the average of two parallel samples. In each bar the two concentrations that characterize the mean value are indicated.

from ground composites in salt water is presented. The data from Figs. 2 and 3 indicate that more than 90% of total Cr in leachates is present in its hexavalent form. The extent of leaching of Cr(VI) in salt water is higher than in water. This effect is most probably related to higher ionic strength of salt water as leaching solution that causes more efficient leaching of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ and CaCO_3 . As a consequence, the pH of leachate is risen for one unit (see data in Table 3), while higher pH values favour the existence of Cr(VI). Data from Figs. 2 and 3 further indicate that leaching of Cr(VI) in salt water from compact and ground cement composites and cement composites with addition of EAF dust gradually increases with time and tends toward constant values after approximately 100 days. During the course of the experiment the concentrations of Cr(VI) in leachates from compact cement composites in salt water did not exceed $20 \mu\text{g L}^{-1}$ and in leachates from compact cement composites with addition of EAF dust $40 \mu\text{g L}^{-1}$ (Fig. 2). The difference ($20 \mu\text{g L}^{-1}$ of Cr(VI)) corresponded to the leachability of Cr(VI) from EAF dust added to cement composite. More intensive leaching in salt water is observed from ground cement composites (up to $80 \mu\text{g L}^{-1}$ of Cr(VI)) and ground cement composites with addition of EAF dust (up to $100 \mu\text{g L}^{-1}$ of Cr(VI)) (Fig. 3). Again, the difference ($20 \mu\text{g L}^{-1}$ of Cr(VI)) corresponded to the leachability of Cr(VI) from cement. Namely, despite the presence of the reducing agents in cement [33], Cr is in highly alkaline solutions, that enable oxidation processes with atmospheric oxygen, to some extent oxidised to Cr(VI).

Table 4

Concentrations of elements in aqueous leachates from cement composites and compact cement with addition of filter dust 175 days after the start of the experiment. Concentrations of elements were determined by FAAS and ETAAS*. Results represent the mean \pm variation of two parallel samples.

Element	Concentration in aqueous leachate from compact cement composite (mg L^{-1})	Concentration in aqueous leachate from compact cement composite with addition of filter dust (mg L^{-1})	Concentration in aqueous leachate from ground cement composite (mg L^{-1})	Concentration in aqueous leachate from ground cement composite with addition of filter dust (mg L^{-1})
Ni	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
Cu	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
Zn	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005
Fe	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05
Ca	115 ± 4	117 ± 3	560 ± 15	500 ± 15
Mg	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005
Mn	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05
K	210 ± 6	245 ± 6	190 ± 6	185 ± 6
Mo*	<0.002	<0.002	0.069 ± 0.002	0.073 ± 0.002
Co*	<0.002	<0.002	<0.002	<0.002
V*	<0.002	<0.002	<0.002	<0.002
Cd	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
Pb	<0.08	<0.08	<0.08	<0.08

Table 5

Concentrations of elements in leachates of salt water from cement composites and cement composites with addition of filter dust 175 days after the start of the experiment. Concentrations of elements were determined by FAAS and ETAAS*. Results represent the mean \pm variation of two parallel samples.

Element	Concentration in leachate of salt water from compact cement composite (mg L^{-1})	Concentration in leachate of salt water from compact cement composite with addition of filter dust (mg L^{-1})	Concentration in leachate of salt water from ground cement composite (mg L^{-1})	Concentration in leachates of salt water from ground cement composite with addition of filter dust (mg L^{-1})
Ni	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
Cu	0.068 ± 0.002	0.054 ± 0.002	0.061 ± 0.002	0.057 ± 0.002
Zn	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005
Fe	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05
Ca	24 ± 1	58 ± 2	655 ± 15	600 ± 15
Mg	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005
Mn	0.113 ± 0.003	0.110 ± 0.003	0.215 ± 0.005	0.215 ± 0.005
K	220 ± 6	208 ± 6	185 ± 5	180 ± 5
Mo*	<0.002	0.0142 ± 0.0004	0.083 ± 0.002	0.080 ± 0.002
Co*	0.0109 ± 0.0003	0.0145 ± 0.0004	0.0083 ± 0.0002	0.0128 ± 0.0004
V*	<0.002	<0.002	<0.002	<0.002
Cd	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
Pb	<0.08	<0.08	<0.08	<0.08

The highest Cr(VI) concentrations that were observed in salt water leachates from ground cement composite with addition of EAF dust did not exceed $100 \mu\text{g L}^{-1}$, that is according to the Slovenian legislation [37] the maximal allowed Cr(VI) concentration in leachates from disposals of inert waste. Based on our experimental data it may be concluded that considering Cr(VI) concentration, cement composites with addition of EAF dust do not represent an environmental hazard neither in the worst case scenario when the cement composite with addition of EAF dust is decomposed with time in the marine environment nor when it is disposed in an landfill which is influenced by the salting of roads.

3.3. Assessment of the environmental impact of the use of filter dust in cement composites: leachability of selected metals

To check the leaching of other metals from compact and ground cement composites and cement composites with addition of filter dust, concentrations of Ni, Cu, Zn, Fe, Ca, Mg, Mn, K, Mo, Co, V, Cd and Pb were also determined 175 days after the start of the experiment in aqueous and salt water leachates. The results are presented in Tables 4 and 5. The data from Tables 4 and 5 indicate that Ca and K are leached in significant concentrations that contribute to highly alkaline pH values of aqueous and salt water leachates. It is further evident that these two elements originate primarily from cement. The leaching of other metals: Ni, Cu, Zn, Fe, Mg, Mn, Mo, Co, V, Cd and Pb from compact and ground cement composites and cement composites with addition of EAF dust is negligible in water and salt water.

4. Conclusions

The potential of the use of EAF dust in cement composites in civil engineering and for balances in washing machines was critically evaluated. It was experimentally proven that the maximal amount of EAF dust added to cement that ensured the optimal physico-mechanical characteristics was 1.5% by mass of cement composite. To estimate the environmental impacts, leachability test based on diffusion was performed over a time period of 175 days in compact and ground cement composites and cement composites with addition of 1.5% of EAF dust. Water and salt water were used as leaching solutions. The results of the leaching test indicated that during the course of the experiment total Cr and Cr(VI) were not leached with water from compact cement composites and compact cement composites with addition of EAF dust. The leaching of total Cr and Cr(VI) from ground cement composites and ground cement composites with addition of EAF dust in water was low and did not exceed 5.5 and $5.0 \mu\text{g L}^{-1}$, respectively. The leaching of Cr and Cr(VI) in salt water was moderate. However, the concentrations of Cr(VI) in ground cement composites with addition of EAF dust did not exceed $100 \mu\text{g L}^{-1}$. Experimental data indicated that leaching of Cr originated primarily from cement and that more than 90% of total Cr existed in its hexavalent form. Of other metals Ca and K were leached from compact and ground composites in concentrations that contribute to highly alkaline pH values of aqueous and salt water leachates, while leaching of Ni, Cu, Zn, Fe, Mg, Mn, Mo, Co, V, Cd and Pb was negligible.

Based on the results of the present study it can be concluded that, from the point of view of their physico-mechanical properties, as well as from the environmental point of view, cement composites to which a maximum of 1.5% by mass of EAF dust has been added can be used in civil engineering for all purposes, including applications in the external environment. Cement composites with the addition of EAF dust can also be used as balances in washing machines which, at the end of their service life, are disposed in landfills.

Acknowledgement

This work was supported by the Ministry of Higher Education, Science and Technology of the Republic of Slovenia.

References

- [1] V. Corinaldesi, M. Giuggiolini, G. Moriconi, Use of rubble from building demolition in mortars, *Waste Manage.* 22 (2002) 893–899.
- [2] H.-J. Chen, T. Yen, K.-H. Chen, Use of building rubbles as recycled aggregates, *Cem. Concr. Res.* 33 (2003) 125–132.
- [3] A. Shayan, A. Xu, Value-added utilisation of waste glass in concrete, *Cem. Concr. Res.* 34 (2004) 81–89.
- [4] P. Sukontasukkul, C. Chaikaew, Properties of concrete pedestrian block mixed with crumb rubber, *Construct. Build. Mater.* 20 (2006) 450–457.
- [5] A. Katz, K. Kovler, Utilization of industrial by-products for the production of controlled low strength materials (CLSM), *Waste Manage.* 24 (2004) 501–512.
- [6] B. Sengoz, A. Topal, Use of asphalt roofing shingle waste in HMA, *Construct. Build. Mater.* 19 (2005) 337–346.
- [7] S. Valls, E. Vazquez, Leaching properties of stabilised/solidified cement-admixtures-sewage sludges systems, *Waste Manage.* 22 (2002) 37–45.
- [8] V.A. Rossetti, L. Di Palma, F. Medici, Production of aggregate from non-metallic automotive shredder residue, *J. Hazard. Mater.* B137 (2006) 1089–1095.
- [9] J. Geiseler, Use of steelwork slag in Europe, *Waste Manage.* 16 (1996) 59–63.
- [10] C. Shi, J. Qian, High performance cementing materials from industrial slags—a review, *Res. Conserv. Recycle.* 29 (2000) 195–207.
- [11] H. Motz, J. Geiseler, Products of steel slags an opportunity to save natural resources, *Waste Manage.* 21 (2001) 285–293.
- [12] B.B. Lind, A.-M. Fallman, L.B. Larsson, Environmental impact of ferrochrome slag in road construction, *Waste Manage.* 21 (2001) 255–264.
- [13] P. Chaurand, J. Rose, V. Briois, L. Olivi, J.-L. Hazemann, O. Proux, J. Domas, J.-Y. Bottero, Environmental impacts of steel slag reused in road construction: a crystallographic and molecular (XANES) approach, *J. Hazard. Mater.* B139 (2007) 537–542.
- [14] L.-S. Piro, I.L. Piro, Reprocessing of metallurgical slag into materials for the building industry, *Waste Manage.* 24 (2004) 371–379.
- [15] M. Vahčić, R. Milačić, A. Mladenović, S. Murko, T. Zuliani, M. Zupančič, J. Ščančar, Leachability of Cr(VI) and other metals from asphalt composites with addition of filter dust, *Waste Manage.* (2008), doi:10.1016/j.wasman.2008.01.003.
- [16] R. Siddique, Utilization of cement kiln dust (CKD) in cement mortar and concrete—an overview, *Resour. Conserv. Recycl.* 48 (2006) 315–338.
- [17] U.S. Environmental Protection Agency, Guide for industrial waste management. <http://www.epa.gov/epaoswer/non-hw/industrialguide.htm> 2, 1–20.
- [18] R. Siddique, Performance characteristics of high-volume class F fly ash concrete, *Cem. Concr. Res.* 34 (2004) 487–493.
- [19] O. Hjelmar, J. Holm, K. Crilisen, Utilisation of MSWI bottom ash as sub-base in road construction: first results from a large-scale test site, *J. Hazard. Mater.* A139 (2007) 47–480.
- [20] G. Laforest, J. Duchesne, Immobilization of chromium(VI) evaluated by binding to others for ground granulated blast furnace slag and ordinary Portland cement, *Cem. Concr. Res.* 35 (2005) 2322–2332.
- [21] B. Batchelor, Overview of waste stabilisation with cement, *Waste Manage.* 26 (2006) 689–698.
- [22] J. Harten, Environmental consequences of using residues, *Waste Manage.* 16 (1996) 1–6.
- [23] H.A. van der Sloot, Comparison of the characteristic leaching behavior of cements using standard (EN 196-1) cement mortar and an assessment of their long-term environmental behavior in construction products during service life and recycling, *Cem. Concr. Res.* 30 (2000) 1079–1096.
- [24] F. Sanchez, C. Geravis, A.C. Garrabrants, R. Barna, D.S. Kosson, Leaching of inorganic contaminants from cement-based waste materials as a result of carbonation during intermittent wetting, *Waste Manage.* 22 (2002) 249–260.
- [25] A.-M. Marion, M. De Laneve, A. De Grauw, Study of leaching behaviour of paving concretes: quantification of heavy metal content in leachates issued from tank test using demineralized water, *Cem. Concr. Res.* 35 (2005) 951–957.
- [26] P. Flyhammar, D. Bendz, Leaching of different elements from subbase layers of alternative aggregates in pavement constructions, *J. Hazard. Mater.* B137 (2006) 603–611.
- [27] NEN 7345, Leaching characteristics of solid earthy and stony building and waste materials. Leaching tests. Determination of the leaching inorganic components from buildings and monolithic waste materials with diffusion test, 1995.
- [28] I. Holberg, C.J. de Groot, A.M.H. van der Veen, W. Wassing, Development of a leaching protocol for concrete, *Waste Manage.* 20 (2000) 177–184.
- [29] R. Milačić, J. Ščančar, Determination of hexavalent chromium in lime-treated sewage sludge by anion-exchange fast protein liquid chromatography with electrothermal atomic absorption spectrometry detection, *Analyst* 125 (2000) 1938–1942.
- [30] J. Ščančar, R. Milačić, F. Séby, O.F.X. Donard, Determination of chromium in cement by the use of HPLC-ICP-MS, FPLC-ETAAS, spectrophotometry and selective extraction techniques, *J. Anal. Atom. Spectr.* 20 (2005) 871–875.

Author's personal copy

T. Šturm et al. / Journal of Hazardous Materials 166 (2009) 277–283

283

- [31] J. Ščančar, R. Milačič, I. Falnoga, M. Čemažar, P. Bukovec, Use of nitric acid in sample pretreatment for determination of trace elements in various biological samples by ETAAS, *J. Pharm. Biomed. Anal.* 22 (2000) 993–1002.
- [32] SIST EN 196-10:2006 Methods of testing cement. Part 10. Determination of the water-soluble chromium(VI) content of cement.
- [33] Directive 2003/53/EC (the 26th amendment of the marketing and use of certain dangerous substances and preparations (nonylphenol, nonylphenol ethoxylate and cement).
- [34] EN 196-1:2005, Methods of testing cement. Part 1. Determination of strength.
- [35] EN 196-3:2005, Methods of testing cement. Part 3. Determination of setting times and soundness.
- [36] EN 12617-4:2002, Products and systems for the protection and repair of concrete structures—test methods. Part 4. Determination of shrinkage and expansion.
- [37] Official Gazette of Republic of Slovenia, Regulation on waste disposal, 5 (2000) 511.

Environmental impacts of asphalt and cement composites with addition of EAF dust

Okoljski vplivi asfaltnih in cementnih kompozitov z dodatkom EOP-prahu

TINA OBLAK¹, JANEZ ŠČANČAR¹, MITJA VAHČIČ¹, TEA ZULIANI¹, ANA MLADENVIČ² & RADMILA MILAČIČ^{1,*}

¹Jožef Stefan Institute, Department of Environmental Sciences, Jamova 39, Ljubljana, Slovenia

²Slovenian National Building and Civil Engineering Institute, Dimičeva 12, Ljubljana, Slovenia

*Corresponding author. E-mail: radmila.milacic@ijs.si

Received: March 15, 2011

Accepted: May 5, 2011

Abstract: EAF dust can be used in civil engineering as an appropriate additive in asphalt and cement composites. Before its intended use it is necessary to estimate the environmental impacts. For this purpose leachability tests based on diffusion were performed in water and salt water for six months. Stable compact and ground asphalt composites with addition of 2 % of EAF dust and cement composites with addition of 1.5 % of EAF were studied. Data demonstrated that Cr was leached almost solely as Cr(VI). The results indicated that Cr(VI) was not leached from compact asphalt composites with addition of EAF dust. However, in ground asphalt composites with addition of EAF dust Cr(VI) was leached with water in concentrations up to 220 $\mu\text{g L}^{-1}$ and with salt water up to 150 $\mu\text{g L}^{-1}$. In compact and ground cement composites with addition of EAF dust leaching of Cr(VI) with water was negligible, while Cr(VI) was leached with salt water in concentrations up to 100 $\mu\text{g L}^{-1}$. The leaching of Cr(VI) originated primarily from cement. Other metals investigated did not represent an environmental burden. Therefore, from the environmental aspects EAF dust can be safely used as a component in asphalt and cement mixtures.

Izvleček: V gradbeništvu lahko EOP-prah uporabimo kot primeren dodatek asfaltnim in cementnim kompozitom. Pred tovrstno uporabo pa je poleg fizikalno-mehanskih, potrebno preučiti tudi okoljske vplive. V ta namen smo šest mesecev sledili izluževanju kovin z izlužitvenimi preizkusi na osnovi difuzije v vodi in slani vodi. Pripravili smo kompaktne in zdrobljene asfaltne kompozite z dodatkom 2 % filtrskega prahu in kompaktne ter zdrobljene cementne kompozite z dodatkom 1,5 % filtrskega prahu. Ugotovili smo, da se je krom izluževal pretežno kot Cr(VI). Ta se ni izluževal iz kompaktnih asfaltnih kompozitov z dodatkom EOP-prahu, medtem ko so doslej izlužene koncentracije iz zdrobljenih kompozitov vrednosti do $220 \mu\text{g L}^{-1}$ Cr(VI). Iz cementnih kompozitov z dodatkom EOP-prahu se je Cr(VI) izluževal le s slano vodo v koncentracijah do $100 \mu\text{g L}^{-1}$. Izluževanje nekaterih drugih kovin je bilo zanemarljivo. S fizikalno-mehanskega in okoljskega vidika EOP-prah lahko uporabljamo kot dodatek asfaltnim in cementnim kompozitom za uporabo v gradbeništvu.

Key words: EAF dust, asphalt and cement composites with addition of EAF dust, leachability, Cr(VI)

Ključne besede: EOP-prah, asfaltni in cementni kompoziti z dodatkom EOP-prahu, izluževanje, Cr(VI)

INTRODUCTION

In the developed countries industrial by-products from steel making industry e.g. steel slag [1-6] and electric arc filter (EAF) dust [7, 8] are widely used in civil engineering. Waste products are increasingly used as alternative materials that successfully substitute natural raw materials. Re-use of industrial by-products leads to preservation of natural resources, [3] substantial reduction of landfills load and consequently to the protection of the terrestrial environment. The use of materials that contain industrial by-products is pos-

sible when such materials possess appropriate technical characteristics [3, 6] and are environmentally acceptable. [3-5, 9] Industrial by-products that can be potentially re-used may contain various inorganic and organic pollutants. Among pollutants in wastes from steel making industry, metals represent the potential environmental threat. It is well known that the toxicity and mobility of particular metal depends not only on the total concentration, but also on its chemical form. An example is chromium that is extremely toxic in its hexavalent form (carcinogenic, mutagenic, provoker of contact

dermatitis), while trivalent chromium compounds (Cr(III)) are essential for glucose metabolism and are much less toxic than those of hexavalent chromium (Cr(VI)).^[10] When waste materials and industrial by-products are re-used for road construction and in civil engineering, toxic substances may be successfully immobilised with asphalt^[7] and cement.^[8, 11, 12] However, before the use, the environmental risk due to the potential release of contaminants from alternative aggregates should be critically appraised.^[4, 5, 7, 8, 13] Although it is important to predict the possible long-term effects of alternative aggregates to the environment, there are only few papers reported in the literature on such investigations. In order to estimate the long-term environmental impact, leaching tests based on diffusion were proposed in the Netherland's NEN 7345 standard^[14] and applied in the leaching protocol developed for concrete.^[15]

The aim of this work was to appraise the long-term environmental impacts of the re-use of EAF dust as additive to asphalt and cements. We report estimation of the results from the leachability tests based on diffusion that were performed in a time span of six months^[7, 8] with particular emphasis to critically evaluate the concentrations of Cr(VI) in leachates. Finally, the conclusion was made on the environmental acceptability of the use of EAF dust in

road construction and in other civil engineering applications.

MATERIALS AND METHODS

Filter dust generated at the steelwork Štore Steel steelworks, Slovenia was mixed with asphalt and/or cements into stable composites. It was found experimentally that the maximal amount of filter dust added to asphalt that ensured the optimal physico-mechanical characteristics was 2 % by mass of asphalt composite^[7] and 1.5 % by mass of cement composite.^[8]

In order to assess the long-term environmental impact of asphalt and cement composites with addition of filter dust, the leachability test was carried out in water and salt water (3.8 % NaCl). The salt water simulated the salting of roads during the winter time and the marine environment. Leachability was investigated in compact and ground composites. Ground composites simulated the long term environmental conditions when asphalt disintegrates with time.

To perform the leachability test, NEN standard (NEN 7345, 1995), based on diffusion^[14] and the leaching protocol that was developed for concrete^[15] were considered. Accordingly, the ratio between volume of a testing composite and the volume of added leaching solution was 1 : 5. In the leaching solutions

pH and Cr(VI) concentrations were followed for six months. Concentrations of Cr(VI) were determined either by the spectrophotometry or by anion-exchange fast protein liquid chromatography – electrothermal atomic absorption spectrophotometry.^[16] In the leaching solutions from the last samplings some selected metals were also determined by atomic absorption spectroscopy.

RESULTS AND DISCUSSION

Chemical characteristics of EAF dust

EAF dust is a material with a rather constant composition. The major components of filter dust represent Zn (23–24 %) and Fe (18–22 %), the minor components Pb (1.3–1.5 %), Ca (3.1–3.6 %), Mg (1.6–2.0 %) and Mn (3.5–3.9 %) while in lower concentrations Cr (0.3 %), Cu (0.2 %), K (0.4 %), Ba (0.2 %) and Al (0.2 %) are present.^[7] The leachability of these metals in water is low. However, it should be taken into consideration that total leached chromium (0.8 mg kg^{-1}) is present exclusively in its toxic hexavalent form. Despite neutral pH of filter dust water extracts, leaching of Cr(VI) was significant (0.8 mg kg^{-1}), due to very high specific area of filter dust (particle size $< 5 \mu\text{m}$).^[7] Therefore, when filter dust is re-used as additive in road construction and in civil engineering, long-term environmental impacts of new materials should be investigated.

Investigation of the environmental impact of asphalt composites with addition of EAF dust

In order to estimate the environmental impact of EAF dust used as additive to asphalts, four different asphalts were mixed with EAF dust (2 % by mass) so that stable composites with optimal physico-mechanical properties were formed.^[7] To simulate the worst case scenario of salting of roads during the winter time and disintegration of asphalts with time, the leachability of chromium and Cr(VI) was investigated in a time span of six months in compact and ground composites using water and salt water as leaching agents. pH was determined in leachates throughout the experiment and was found to be 7.0 ± 0.1 . The analytical data indicated that during the course of the experiment Cr(VI) was not leached with water and salt water from compact asphalt composites with addition of filter dust. However, in ground asphalt composites with addition of filter dust Cr(VI) was leached with water and salt water. The results are presented in Figure 1.

The data from Figure 1 indicate that leaching of Cr(VI) from water and salt water is similar for all four samples of asphalt composites with addition of EAF dust. From Figure 1 (A) it is further evident that leaching of Cr(VI) in water from ground asphalt composites with addition of filter dust

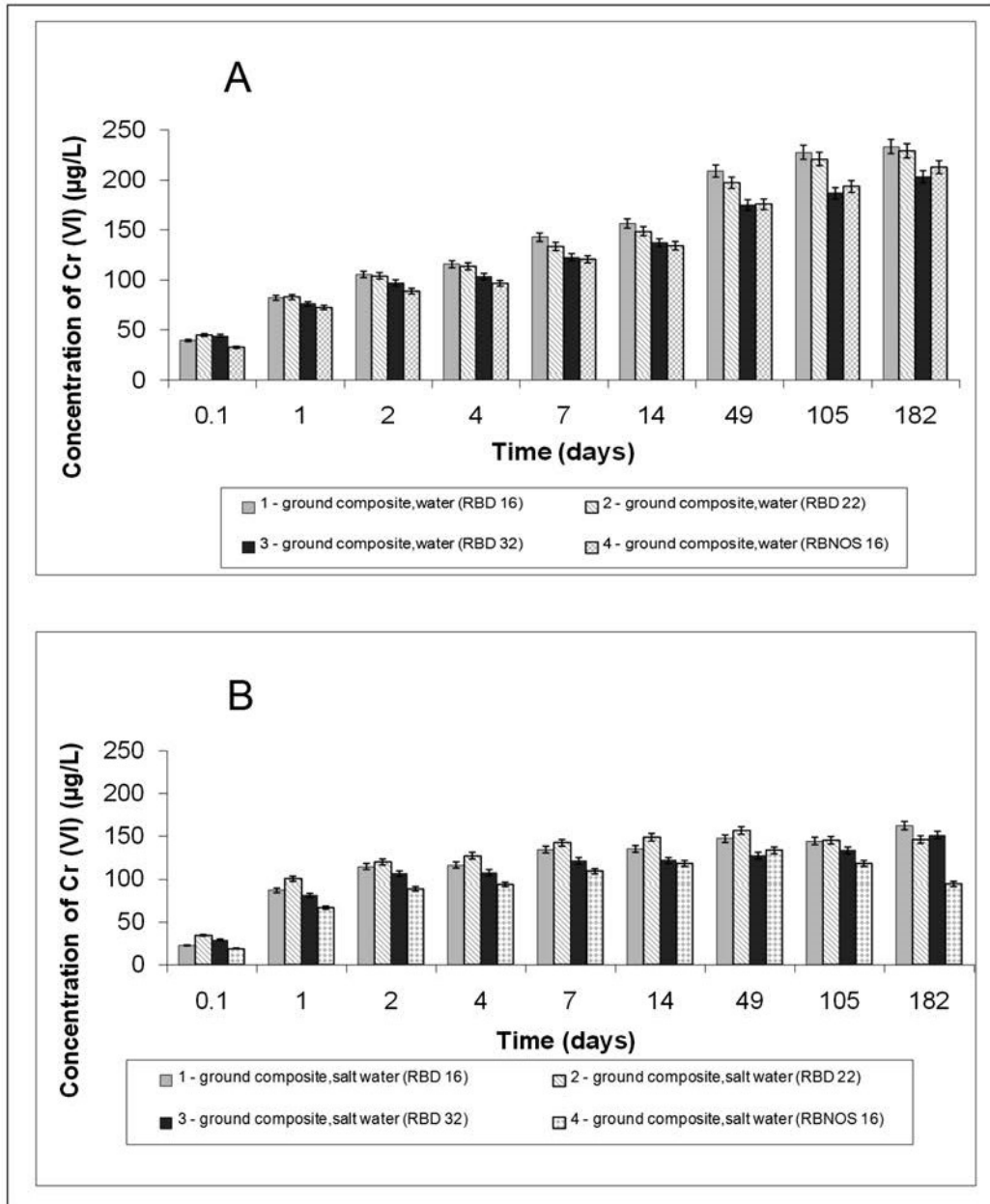


Figure 1. Leaching of Cr(VI) in water (A) and salt water (B) with time from ground asphalt composites with addition of 2% of EAF dust by mass (resumed from reference 7).

gradually increases with time and reaches constant values (concentrations about $220 \mu\text{g L}^{-1}$ Cr(VI)) after approximately 100 d. In salt water (Figure 1 (B)) lower concentrations from ground composites with addition of filter dust are leached in comparison to leaching in water. The constant values (concentrations about $150 \mu\text{g L}^{-1}$ Cr(VI)) are reached faster, after 7 d. It was experimentally found the 90 % of total chromium was leached in its hexavalent form. The relatively low Cr(VI) concentrations that are leached from ground asphalt composites with addition of filter may possibly represent the environmental hazard only if the leachates reach the ground and/or drinking water reservoirs. However, due to the reducing characteristics of the bitumen and neutral pH of aggregate, it may be expected that concentration of Cr(VI) will be slowly decreased in the environment after decades. At more acidic environmental conditions, in the case of acid rain precipitations (pH about 4), Cr(VI) would be readily reduced in the presence of organic matter arising from bitumen. According to the Slovenian legislation ^[17] the maximal allowed Cr(VI) concentration in leachates from disposals of inert waste is $100 \mu\text{g L}^{-1}$. Leaching of other metals: Pb, Ni, Cu, Cd and Zn in ground asphalt composites with addition of filter dust in water and salt water was negligible.

Investigation of the environmental impact of cement composites with addition of EAF dust

For estimation of environmental consequences of the use of EAF dust as an additive to cement, stable cement composites and cement composites with addition of 1.5 % of EAF dust by mass were investigated ^[8]. The leachability of total chromium and Cr(VI) was studied in compact and ground composites in water and salt water. The pH in leachates was not changed during the course of the experiment. high concentrations of water soluble calcium in the form of hydroxides regulated the pH of aqueous extracts and salt water leachates, which was highly alkaline. In aqueous and salt water leachates of cement composites and cement composites with addition of EAF dust the pH ranged between 11 and 13. In ground composites the pH was for one unit higher than in compact composites as a result of higher specific surface and consequently higher leachability of CaCO_3 and Ca(OH)_2 . Due to higher ionic strength, the pH was for one unit higher in salt water composites. As a consequence of the high alkaline pH, the leachability of metals (with the exception of calcium) is generally very low. However, attention should be paid to soluble Cr(VI) concentrations.

Data of the leaching test indicated that during the course of the experiment

the total chromium and Cr(VI) were not leached with water in compact cement composites and compact cement composites with addition of EAF dust, while in ground cement composites and ground cement composites with addition of EAF dust total chromium and Cr(VI) were leached with water, but in very low concentrations (below $5.5 \mu\text{g L}^{-1}$ of total chromium). The leaching was more pronounced in salt water. In Figure 2 leaching from compact composites and in Figure 3 leaching from ground composites in salt water are presented. The data from Figures 2 and 3 indicate that more than 90 % of chromium in leachates was present in its hexavalent form. Namely, the traces of dissolved trivalent chromium are almost completely oxidized to its hexavalent state due to the high alkaline pH and the presence of oxygen. The extent of leaching of Cr(VI) in salt water was higher than in water due to the higher ionic strength of salt water as leaching solution that causes more efficient leaching of Ca(OH)_2 and CaCO_3 and consequently higher pH of the leachate. It is known that higher pH values favour the existence of Cr(VI). Data from Figures 2 and 3 further indicate that leaching of Cr(VI) in salt water from compact and ground cement composites and cement composites with addition of EAF dust gradually increased with time and reached constant values after three months. During the course of the experiment the concentrations of Cr(VI) in leachates from compact cement composites in salt water (Figure 2(A)) did not exceed $20 \mu\text{g L}^{-1}$ and in leachates from compact cement composites with addition of EAF dust $40 \mu\text{g L}^{-1}$ (Figure 2 (B)). The difference ($20 \mu\text{g L}^{-1}$ of Cr(VI)) corresponded to the leachability of Cr(VI) from EAF dust added to cement composite. More intensive leaching in salt water is observed from ground cement composites (up to $80 \mu\text{g L}^{-1}$ of Cr(VI)) (Figure 3 (A)) and ground cement composites with addition of EAF dust (up to $100 \mu\text{g L}^{-1}$ of Cr(VI)) (Figure 3 (B)). Again, the difference ($20 \mu\text{g L}^{-1}$ of Cr(VI)) corresponded to the leachability of Cr(VI) from EAF dust added to cement composite. Therefore, Cr(VI) that originates from cement, mainly contributed to the leachability from cement composites with addition of EAF dust. The highest Cr(VI) concentrations that were observed in salt water leachates from ground cement composite with addition of EAF dust did not exceed $100 \mu\text{g L}^{-1}$, that is according to the Slovenian legislation ^[17] the maximal allowed Cr(VI) concentration in leachates from disposals of inert waste. Leaching of other metals: Ni, Cu, Zn, Fe, Mg, Mn, Mo, Co, V, Cd and Pb from compact and ground cement composites and cement composites with addition of EAF dust is negligible in water and salt water.

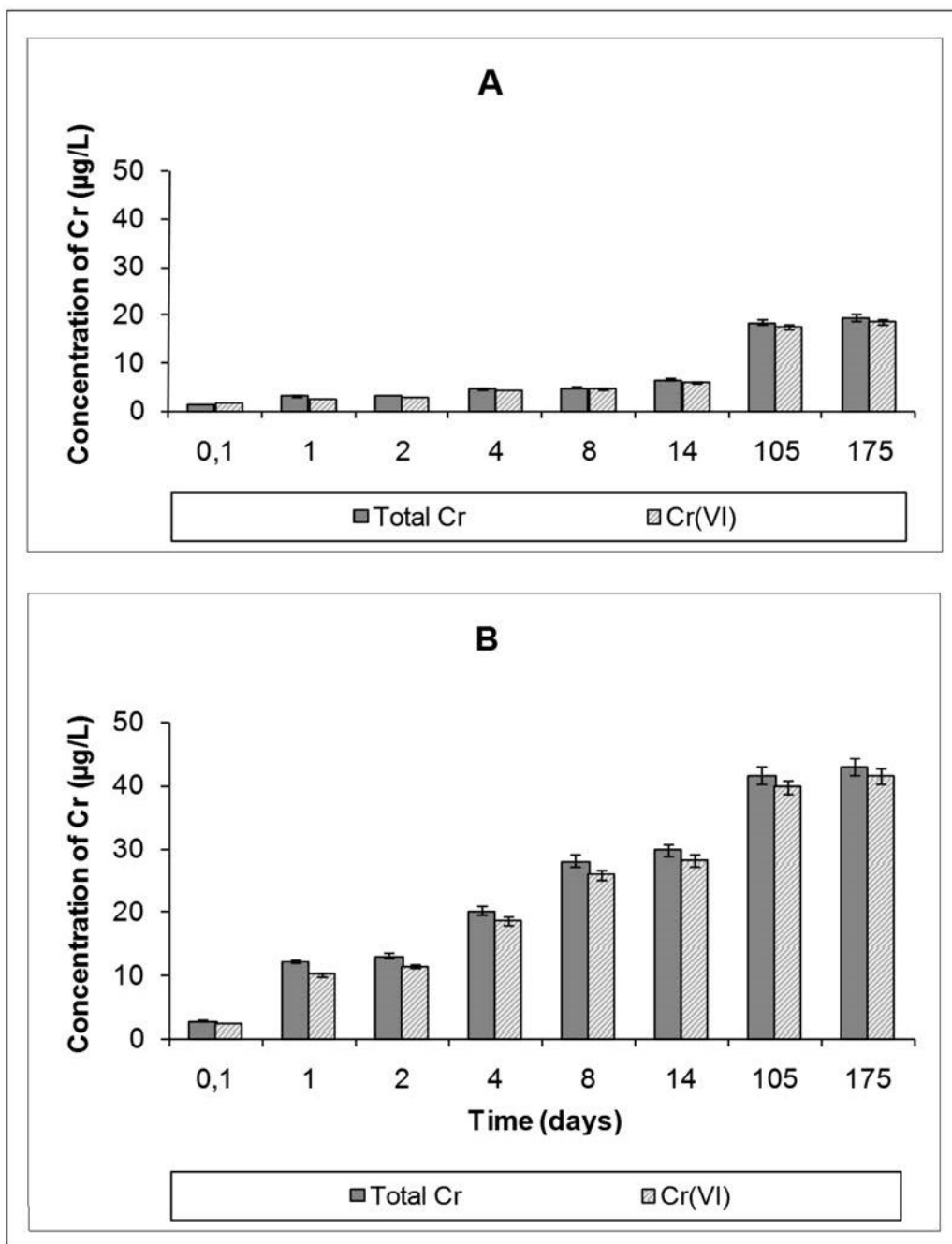


Figure 2. Leaching of total chromium and Cr(VI) in salt water with time from compact cement composite (A) and compact cement composite with addition of 1.5 % of EAF dust by mass (B) (resumed from reference 8).

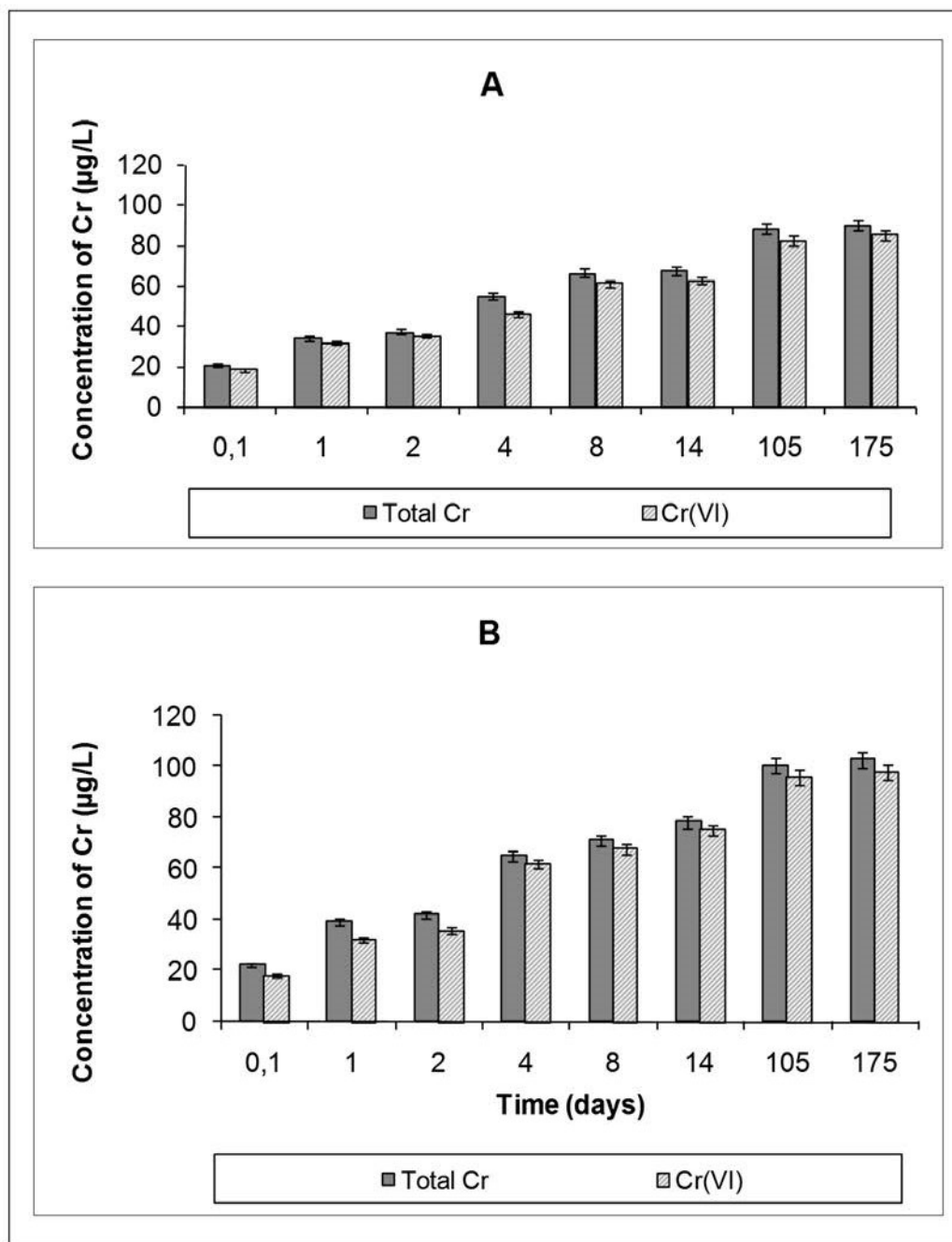


Figure 3. Leaching of total chromium and Cr(VI) in salt water with time from ground cement composite (A) and ground cement composite with addition of 1.5 % of EAF dust by mass (B) (resumed from reference 8).

CONCLUSIONS

In the present work long-term environmental impacts of asphalt and cement composites with addition of EAF dust were evaluated, on the basis of the literature data. Leachability tests based on diffusion were considered. The data demonstrated that leaching of metals from stable asphalt and cements with addition of EAF dust is negligible in water and in salt water. Salt water simulated the marine environment and salting of roads during the winter time. The only important metal species that was leached was Cr(VI). However, neither in ground asphalt and cement composites with addition of EAF dust, that simulated the worst case scenario when composites decomposes with time, nor when the salt water was used as leaching agent, concentrations of Cr(VI) that were leached did not represent an environmental hazard. Nevertheless, attention should be paid to ensure the conditions that prevent the leaching into the ground and/or drinking water reservoirs. From the environmental point of view, EAF dust in maximal addition of 2 % by mass can be used as an additive to asphalts for road construction and in civil engineering for all purposes, including applications in the external environment. Cement composites to which a maximum of 1.5 % by mass of EAF dust has been added can also be used in civil engineering for all purposes as well as for balances in washing machines. Such

balances can be, at the end of their service life, safely disposed in landfills. It is also important to stress that the re-use of EAF dust disburdens the landfills and prevents the latent environmental threat due to the dusty nature of EAF dust that contains also toxic Cr(VI). The re-use of EAF dust in road construction and in civil engineering represents positive environmental aspects. Since the recycling of EAF dust and its disposal on landfills are expensive, the re-use of EAF dust has also positive economic aspects.

Acknowledgements

This work was supported by the Ministry of Higher Education, Science and Technology of the Republic of Slovenia within the research programme P1-0143.

REFERENCES

- [1] GEISELER, J. (1996): Use of steelwork slag in Europe. *Waste Management*, 16, pp. 59–63.
- [2] SHI, C., QIAN, J. (2000): High Performance cementing materials from industrial slags – a review. *Resources, Conservation and Recycling*, 29, pp. 195–207.
- [3] MOTZ, H., GEISELER, J. (2001): Products of steel slags an opportunity to save natural resources. *Waste Management*, 21, pp. 285–293.
- [4] LIND, B. B., FALLMAN, A. M., LARSSON, L. B. (2001): Environmental impact of ferrochrome slag in road

- construction. *Waste Management*, 21, pp. 255–264.
- [5] CHAURAND, P., ROSE, J., BRIOIS, V., OLIVI, L., HAZEMANN, J. L., PROUX, O., DOMAS, J., BOTTERO, J. Y. (2007): Environmental impacts of steel slag reused in road construction: A crystallographic and molecular (XANES) approach. *Journal of Hazardous Materials*, B139, pp. 537–542.
- [6] PIORO, L. S., PIORO, I. L. (2004): Reprocessing of metallurgical slag into materials for the building industry. *Waste Management*, 24, pp. 371–379.
- [7] VAHČIČ, M., MILAČIČ, R., MLADENVIČ, A., MURKO, S., ZULIANI, T., ZUPANČIČ, M., ŠČANČAR, J. (2008): Leachability of Cr(VI) and other metals from asphalt composites with addition of filter dust. *Waste Management*, 28, pp. 2667–2674.
- [8] ŠTURM, T., MILAČIČ, R., MURKO, S., VAHČIČ, M., MLADENVIČ, A., STRUPI-ŠUPUT, J., ŠČANČAR, J. (2009): The use of EAF dust in cement composites: Assessment of environmental impact. *Journal of Hazardous Materials*, 166, pp. 277–283.
- [9] U. S. Environmental Protection Agency, Guide for Industrial Waste Management [cited 3. 11. 2010]. Accessible on Internet: <http://www.epa.gov/epaoswer/non-hw/industd/guide.htm> 2, 1–20.
- [10] KATZ, S. A., & SALEM, H. (1994): *The Biological and Environmental Chemistry of Chromium*. 220 East 23rd Street, New York: VCH Publishers, Inc, pp. 1–10.
- [11] LAFOREST, G., DUCHESNE, J. (2005): Immobilization of chromium(VI) evaluated by binding isotherms for ground granulated blast furnace slag and ordinary Portland cement. *Cement and Concrete Research*, 35, pp. 2322–2332.
- [12] BATCHELOR, B. (2006): Overview of waste stabilisation with cement. *Waste Management*, 26, pp. 689–698.
- [13] FLYHAMMAR, P., BENDZ, D. (2006): Leaching of different elements from subbase layers of alternative aggregates in pavement constructions. *Journal of Hazardous Materials*, B137, pp. 603–611.
- [14] NEN 7345, (1995): Leaching characteristics of solid earthy and stony building and waste materials. Leaching tests. Determination of the leaching inorganic components from buildings and monolithic waste materials with diffusion test.
- [15] HOHBERG, I., DE GROOT, G. J., VAN DER VEEN, A. M. H., WASSING, W. (2000): Development of a leaching protocol for concrete. *Waste Management*, 20, pp. 177–184.
- [16] ŠČANČAR, J., MILAČIČ, R., ŠEBY, F., DONARD, O. F. X. (2005): Determination of chromium in cement by the use of HPLC-ICP-MS, FPLC-ETAAS, spectrophotometry and selective extraction techniques. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 20, pp. 871–875.
- [17] Regulation on waste disposal (2000). *Official Gazzete of Republic of Slovenia*, 5, pp. 511.

Environmental Impacts of Asphalt Mixes with Electric Arc Furnace Steel Slag

Radmila Milačič,* Tea Zuliani, Tina Oblak, Ana Mladenovič, and Janez Ščančar

Electric arc furnace (EAF) steel slag can be used as an alternative high-quality material in road construction. Although asphalts with slag aggregates have been recognized as environmentally acceptable, there is a lack of data concerning the potential leaching of toxic Cr(VI) due to the highly alkaline media of EAF slag. Leaching of selected water extractable metals from slag indicated elevated concentrations of total chromium and Cr(VI). To estimate the environmental impacts of asphalt mixes with slag, leachability tests based on diffusion were performed using pure water and salt water as leaching agents. Compact and ground asphalt composites with natural aggregates, and asphalt composites in which the natural aggregates were completely replaced by slag were prepared. The concentrations of total chromium and Cr(VI) were determined in leachates over a time period of 6 mo. After 1 and 6 mo, the concentrations of some other metals were also determined in the leachates. The results indicated that chromium in leachates from asphalt composites with the addition of slag was present almost solely in its hexavalent form. However, the concentrations were very low (below $25 \mu\text{g L}^{-1}$) and did not represent an environmental burden. The leaching of other metals from asphalt composites with the addition of slag was negligible. Therefore, the investigated EAF slag can be considered as environmentally safe substitute for natural aggregates in asphalt mixes.

AS A CONSEQUENCE OF intensive human activities and rapid industrial growth, various types of waste have emerged in the environment. To prevent environmental hazards, the safe disposal or reuse of waste materials is required. Management of waste substances is an urgent problem, and its solution depends on their characteristics and the quantity of pollutants. In road construction, different types of waste material, such as crumb rubber (Sukontasukkul and Chaikaew, 2006), shingle waste (Sengoz and Topal, 2005), nonmetallic automotive shredder residues (Rossetti et al., 2006), asphalt dust (Katz and Kovler, 2004), and municipal solid waste incinerator bottom ash (Hjelmar et al., 2007), can be used. Huge amounts of waste materials such as electric arc furnace (EAF) steel slag, ladle slag, and filter dust are also generated during steel production. These waste materials are often disposed of by landfilling. Due to long-term disposal, many landfills are overloaded and thus represent a latent environmental threat. It is well known that some waste materials from the steel-making industry can be recycled (Geiseler, 1996; Makkonen et al., 2002), or reused (Shi and Qian, 2000; Motz and Geiseler, 2001; Lind et al., 2001; Pioro and Pioro, 2004; Sobolev, 2005; Vieira et al., 2006; Chaurand et al., 2007; Das et al., 2007; Mladenovič et al., 2008; Vahčić et al., 2008; Šturm et al., 2009) in numerous applications, mostly in civil engineering. Among these types of waste, EAF steel slag is produced in the highest amounts and is of the best quality. Due to its excellent mechanic and physical properties, it can be used as alternative material to successfully replace natural aggregates in asphalt mixes (Motz and Geiseler, 2001; Lind et al., 2001; Chaurand et al., 2007; Das et al., 2007; Mladenovič et al., 2008). Each type of waste material that can be potentially reused in civil engineering may contain different inorganic and organic pollutants. The main environmental impact from the reuse of waste materials is the leaching of potentially toxic substances into the terrestrial and aquatic environment (Hartlen, 1996). For this reason, it is necessary to determine the content of toxic substances in these materials (Official Gazette of Republic of Slovenia, 2004) and to evaluate environmental risk due to the release of contaminants from final products (Chaurand et al., 2007; Hartlen, 1996). The amount of different substances that can be leached from secondary materials can be estimated by applying different leaching tests, such as the European test method for leaching aggregates (Deutsches Institut für Normung, 2002), the U.S. guide for waste characterization (USEPA,

Copyright © 2011 by the American Society of Agronomy, Crop Science Society of America, and Soil Science Society of America. All rights reserved. No part of this periodical may be reproduced or transmitted in any form or by any means, electronic or mechanical, including photocopying, recording, or any information storage and retrieval system, without permission in writing from the publisher.

J. Environ. Qual. 40:1–9 (2011)

doi:10.2134/jeq2010.0516

Posted online INSERT DATE HERE.

Received 30 Nov. 2010.

*Corresponding author (radmila.milacic@ijs.si).

© ASA, CSSA, SSSA

5585 Guilford Rd., Madison, WI 53711 USA

R. Milačič, T. Zuliani, T. Oblak, and J. Ščančar, Dep. of Environmental Sciences, Jožef Stefan Institute, Jamova 39, 1000 Ljubljana, Slovenia; A. Mladenovič, Slovenian National Building and Civil Engineering Institute, Dimičeva 12, 1000 Ljubljana, Slovenia. Assigned to Associate Editor Chad Penn.

Abbreviations: EAF, electric arc furnace; ETAAS, electrothermal atomic absorption spectrometry; FAAS, flame atomic absorption spectrometry; FPLC-ETAAS, fast protein liquid chromatography–electrothermal atomic absorption spectrometry.

2006), and compliance test for leaching of granular waste materials and sludges (SIST EN 12457-4, 2004). In these leaching tests, shaking of the solid material with water (a liquid-to-solid ratio of 10 L kg⁻¹) is performed over 24 h (SIST EN 12457-4, 2004), or a stream of water is applied to solid aggregates for up to 168 h (Motz and Geiseler, 2001; Deutsches Institut für Normung, 2002). To estimate the long-term environmental impact, leaching tests based on diffusion were proposed in the Dutch NEN 7345 standard (NEN 7345, 1995) and applied in the leaching protocol developed for concrete (Hohberg et al., 2000). A similar leaching protocol has also been used to evaluate the environmental acceptability of asphalt mixes with the addition of EAF dust (Vahčić et al., 2008) and to assess the environmental impact of the use of EAF dust in cement composites (Šturm et al., 2009). Electric arc furnace steel slag is widely used worldwide as a high-quality aggregate in road construction, for unbound and asphalt layers (Motz and Geiseler, 2001; Lind et al., 2001; Chaurand et al., 2007; Das et al., 2007; Mladenović et al., 2008). Asphalts with slag aggregates have been recognized as environmentally acceptable materials (Motz and Geiseler, 2001; Lind et al., 2001; Chaurand et al., 2007). Chaurand et al. (2007) studied the long-term environmental impacts of basic oxygen furnace (BOF) steel slag. To estimate the potential of its use in asphalt mixes, leaching with water acidified to pH 5 in a mechanically stirred tank for 47 d was performed. They found that the leaching of chromium from slag was low and that the predominate chromium species was Cr(III). The leaching of other metals, with the exception of vanadium, was also very low. The environmental impact of steel slag reused in road construction was estimated by stream leaching tests (Motz and Geiseler, 2001) and analyses of groundwater under asphalt coverings containing ferrochrome slag (Lind et al., 2001). The outcomes of these investigations indicated the presence of chromium in the leachates, but its concentrations were not relevant regarding the environmental hazards. In EAF slag, the possibility of Cr(VI) occurrence exists since the pH of slag is highly alkaline (pH 12). In such alkaline conditions, Cr(VI) may persist also in asphalt mixes with slag, despite the reducing characteristics of bitumen. Similar phenomenon was observed by Milačič and Ščančar (2000) in lime-treated sewage sludge. Regardless of the highly reducing characteristics of the sewage sludge, oxidation of Cr(III) to Cr(VI) with oxygen occurred due to highly alkaline (pH 12) media of lime-treated sludge.

Although asphalt mixes with slag aggregates have been recognized as environmentally acceptable, there is a lack of data on the potential leaching of toxic Cr(VI) due to the highly alkaline media of EAF slag. This phenomenon was in general overlooked when the environmental acceptability of the reuse of EAF slag was evaluated. Therefore, the aim of our investigation was to monitor the concentrations of total chromium and Cr(VI) in pure water and saltwater leachates for 6 mo. The concentrations of some other metals were also determined in the leachates after 1 mo and at the end of the experiment.

Materials and Methods

Apparatus

The total metal concentrations, water extractable metals, and metal concentrations in the sample leachates were determined by flame atomic absorption spectrometry (FAAS) on a Spectra

AA 110 atomic absorption spectrometer (Varian, Mulgrave, Victoria, Australia), and by electrothermal atomic absorption spectrometry (ETAAS) on a Z-8270 polarized Zeeman atomic absorption spectrometer (Hitachi, Tokyo, Japan). For the digestion of EAF slag samples, a closed vessel microwave digestion MARS 5 system (CEM, Matthews, NC) was used. The water extractable Cr(VI) and the content of Cr(VI) in the leachates were determined by fast protein liquid chromatography with ETAAS detection (FPLC-ETAAS). A strong anion-exchange FPLC column of Mono Q HR 5/5 (Amersham, Uppsala, Sweden) was used for the Cr(VI) separation. The separated chromium species were determined by ETAAS. The mineralogical composition and microtextural features of the EAF steel slag were determined using several complementary methods: X-ray powder diffraction, using a PW3710 X-ray diffractometer (Philips, Amsterdam, The Netherlands); optical polarizing microscopy, using an Axio Imager A2m (Zeiss, Oberkochen, Germany); and scanning electron microscopy, using JEOL (Tokyo, Japan) 5500 LV low vacuum back-scattered electrons (BSE) image mode and the energy dispersive X-ray technique.

Reagents

Merck suprapur acids and Milli-Q (Watertown, MA) water were used for the preparation of the samples and the standard solutions. All the other reagents were of analytical reagent grade. Stock standard solutions of metals (1000 mg L⁻¹ ± 2 mg L⁻¹ in 5% [v/v] HNO₃) and (CrO₄)²⁻ (1000 ± 2 mg L⁻¹) were also purchased from Merck. Fresh working standard solutions were prepared by dilution of an appropriate stock solution with water. Sartorius 0.45-µm cellulose nitrate membrane filters of 25-mm diameter were used in the filtration procedure.

The certified reference materials CRM 320 (Trace Elements in River Sediment, Community Bureau of Reference, Geel, Belgium), CRM 544 [Cr(III), Cr(VI) species and total Cr in lyophilized solution, Community Bureau of Reference] and SPS-SW1 (Quality Control Material for Surface Water Analysis, SPS Spectrapure Standards ASy, Oslo, Norway) were used to check the accuracy of metals and Cr(VI) determinations.

Analytical Procedures

Determination of Total Metal Concentrations in the Samples of EAF Steel Slag

To obtain a representative sample, approximately 2 kg of EAF steel slag of different sample sizes (2–4, 4–8, and 8–11 mm) were collected, shaped into a square and diagonally crossed with a glass blade into four equal aliquots. Two opposite aliquots were discarded, whereas the other two were joined. The procedure was repeated until the last 100 g of sample was obtained and filled into a capped bottle. Approximately 0.25 g of the sample was weighed into a Teflon vessel and subjected to closed vessel microwave acid digestion (Ščančar et al., 2007). The metal concentrations were determined by FAAS and ETAAS under optimal measurement conditions. All the analyses were done in duplicate.

Determination of Water Extractable Cr(VI) and Cr(VI) in Sample Leachates

Cr(VI) was determined by the FPLC-ETAAS procedure (Milačič and Ščančar, 2000; Ščančar et al., 2005). One-half

milliliter of sample was injected onto the column. TRIS-HCl buffer (0.005 mol L⁻¹, pH 8.0) and the same buffer with NaCl (0.5 mol L⁻¹) were used in gradient elution (15 min, flow rate 1 mL min⁻¹). The column was regenerated with 2 mol L⁻¹ NaCl for 5 min and equilibrated with TRIS-HCl buffer in the following 10 min. The separated chromium species were determined "off line" by ETAAS in 0.5-mL fractions.

Quality Control of the Analytical Data

The accuracy of determination of the total metal concentration in EAF slag was checked by the analysis of standard reference material CRM 320. To check the accuracy of determination of water extractable metals and metals in slag leachates, SPS-SW1 quality control material was used. The accuracy of determination of the total chromium and Cr(VI) was tested by the analysis of CRM 544. The determined concentrations were in good correlation with the reported certified values (the agreement between the results was better than $\pm 5\%$), confirming the accuracy of the applied analytical procedures for the determination of metals and Cr(VI) in the analyzed samples.

Leachability Tests and Experimental Design

Leachability of Metals and Cr(VI) from Samples of EAF Slag: Shaking with Water

To estimate the leachability of metals from samples of EAF slag, the compliance test for the leaching of granular waste materials and sludges (SIST EN 12457-4, 2004) was followed (liquid-to-solid ratio of 10:1). Two grams of slag were shaken with 20 mL of water on a mechanical shaker (300 rpm) for 24 h. The samples were then filtered through a 0.45- μ m membrane filter, and the concentrations of the metals were determined by FAAS and ETAAS, whereas Cr(VI) was determined by the FPLC-ETAAS procedure (Milačić and Ščančar, 2000). All the analyses were performed in duplicate.

Experimental Design: The Leachability Test Based on Diffusion

For the experiment, stable asphalt composites and asphalt composites in which natural aggregates were completely replaced by the slag were prepared. The weight content of slag in the asphalt was 95% by mass. Eruptive material (splite-diabaze) from Kraljevi Vrh (Croatia) was used as the natural aggregate, and EAF slag from Acroni Jesenice (Slovenia) was used for slag aggregate. Asphalt mixes with the designation BB 11s were prepared, composed of a mixture of eruptive aggregate (aggregate fractions 2–4 and 4–8 mm), bitumen, and a limestone filler. The asphalt mixes with slag consisted of EAF slag (slag fractions 2–4, 4–8, and 8–11 mm), bitumen, and a limestone filler. The type of bituminous binders was styrene-butadiene-styrene. Compact and ground asphalt composites and asphalt composites with the addition of EAF slag were prepared. The compact composites were cylinders 6.5 cm in height, with a diameter of 10 cm. The volume of each composite was approximately 0.5 L, and its mass was 1.55 kg. Ground composites were prepared by grinding of compact composites to a particle size <2 cm by the use of a disc mill with grinding sets made from tungsten.

To estimate the long-term environmental impact of asphalt mixes with the addition of EAF slag, the leachability test based on diffusion was performed in pure water and salt

water (3.8% NaCl). The salt water simulated the salting of roads during winter, whereas the ground composites simulated the long term environmental conditions when asphalt disintegrates over time. Following the NEN standard 7345 (NEN 7345, 1995), leaching protocol based on diffusion the volume ratio of a testing composite and added leaching agent was 1:5. Thus, 2.55 L of pure water or salt water was added to each compact composite. The equivalent amount of pure water or salt water was also added to each ground composite. Each sample was prepared in duplicate. All samples were transferred to 3-L polyethylene beakers. The leaching solution was added and the beakers were hermetically covered with plastic lids. The level of the solution was marked at the start of the experiment. Blank samples were also prepared in polyethylene beakers and analyzed together with the samples during the course of the experiment.

To investigate the leaching of chromium and Cr(VI) from the asphalt composites with the addition of EAF slag, samples were taken in selected time intervals up to 180 d. Before each sampling, the sample mixture was stirred using a glass rod. Ten milliliters of the sample were then taken by a plastic syringe and filtered through a 0.45- μ m membrane filter. After each sampling, the same amount of pure water or salt water as taken for the analysis (10 mL) was added, the contents were stirred, and the beakers were hermetically covered by plastic lids. In the leaching solutions, the pH and the total chromium and Cr(VI) were determined by the ETAAS technique and FPLC-ETAAS procedure (Milačić and Ščančar, 2000), respectively. After 1 mo, and from the last sampling (after 6 mo) the total concentrations of nickel, copper, zinc, molybdenum, cobalt, vanadium, cadmium, lead, iron, manganese, aluminum, calcium and magnesium were also determined in the leaching solution by the FAAS and ETAAS techniques.

Results and Discussion

Mineralogical Composition of the EAF Slag

The results of mineralogical composition (Fig. 1) revealed a relatively uniform mineral composition, consisting of wüstite (FeO), larnite (β -Ca₂SiO₄), gehlenite (Ca₂Al₂SiO₇), brownmillerite [Ca₂(Al,Fe)₂O₇], and chromite (FeCr₂O₄). Wüstite occurred in rounded or elongated or dendritic mineral grains up to 100 μ m. Larnite, in the form of lamellae, had mineral grains with a size up to 80 μ m. Chromite that was a prevailing chromium trivalent-bearing phase appeared mainly in the form of xenomorph zoned mineral grains up to 30 μ m. Gehlenite and brownmillerite occurred as an idiomorphic mass between wüstite, larnite, and chromite. In brownmillerite or wüstite, the traces of chromium in its trivalent form are also present (De Windt et al., 2011). There are slight microtextural variations between slag grains and also inside individual grains with regard to pore distribution and grain size.

Determination of Selected Metals and Water Extractable Metals in Samples of EAF Slag

Total concentrations of selected metals in EAF slag fractions from 2 to 11 mm and in water extractable metals are presented

in Table 1. Total metal concentrations in the EAF slag and water extractable metals are, in general, higher in samples of finer slag fractions. Smaller grain size fractions of steel slag contributed to higher extent of leaching of metals due to higher specific area (De Windt et al., 2011). Among metals tested in slag, iron was present in the greatest concentration ($\sim 25\%$). In lower concentrations than iron, magnesium (3.8–4.5%), manganese (2.1–3.0%), aluminum (1.6–3.2%), calcium (1.6–2.0%), and chromium ($\sim 1.5\%$) were present, whereas vanadium, nickel, copper, zinc, and molybdenum were present at minor amounts in concentration range milligrams per kilogram. Cobalt, cadmium, and lead existed in the investigated EAF slag in trace to nondetectable amounts. High concentrations of water-soluble calcium in the form of hydroxides (concentrations $\sim 1.8\%$) regulated the pH of water extracts, which are highly alkaline (pH 12). Due to the high alkaline

pH, the leachability of metals (with the exception of calcium) is generally very low. However, attention should be paid to soluble Cr(VI) concentrations. The release of Cr(VI) is higher with finer fraction 2 to 4 mm (0.55 mg kg^{-1}) and is lower in the coarser fractions 4 to 8 mm and 8 to 11 mm (0.36 and 0.09 mg kg^{-1} , respectively). Higher release of Cr(VI) with smaller particles was also observed in leaching of Cr(VI) from electric arc filter dust (Vahčić et al., 2008). Despite the neutral pH of filter dust water extracts, leaching of Cr(VI) was significant (0.8 mg kg^{-1}), due to very high specific area of filter dust (particle size $< 5 \mu\text{m}$). In EAF slag, chromium is present mainly in highly insoluble chromite mineral in its trivalent oxidation state (Fig. 1). Although only a negligible amount ($\sim 0.004\%$) of the total chromium in the EAF slag is soluble with water, the traces of dissolved trivalent chromium are almost completely oxidized to its hexavalent state due to the high alkaline pH and the pres-

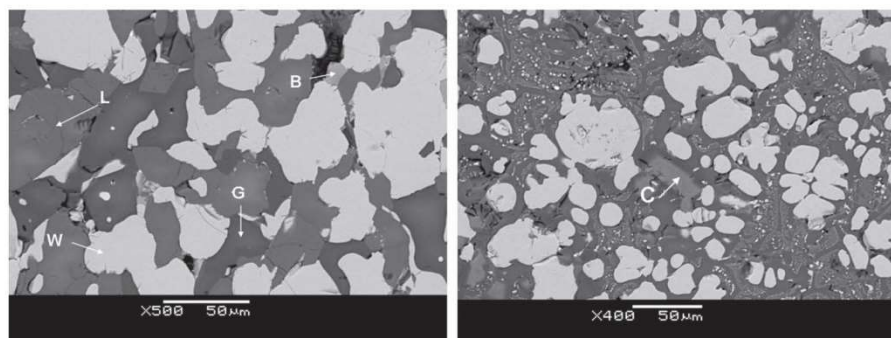


Fig. 1. Scanning electron microscopy–back-scattered electrons microimage of electric arc furnace steel slag with main minerals. Left: wüstite (W), lamite (L), gehlenite (G), and brownmillerite (B); right: chromite (C) in a form of zoned grains.

Table 1. Total concentrations of metals and water extractable metals (liquid-to-solid ratio 10:1, shaking 24 h) in samples of electric arc furnace steel slag (fractions 2–4, 4–8, and 8–11 mm) determined by flame atomic absorption spectrometry and electrothermal atomic absorption spectrometry and concentrations of Cr(VI) in water extractable fractions determined by fast protein liquid chromatography–electrothermal atomic absorption spectrometry. The results represent the mean \pm the variation of two parallel samples.

Element	Total concentration	Water extractable concentration	Total concentration	Water extractable concentration	Total concentration	Water extractable concentration
	2–4 mm	2–4 mm	4–8 mm	4–8 mm	8–11 mm	8–11 mm
	mg kg^{-1}					
Cr	14,500 \pm 400	0.57 \pm 0.02	14,600 \pm 400	0.38 \pm 0.02	14,500 \pm 400	0.087 \pm 0.002
Cr(VI)	–†	0.55 \pm 0.02	–	0.36 \pm 0.02	–	0.086 \pm 0.002
Ni	113 \pm 3	<0.01	112 \pm 3	<0.01	112 \pm 3	<0.01
Cu	204 \pm 6	0.0097 \pm 0.0003	194 \pm 6	0.0035 \pm 0.0001	127 \pm 4	0.0032 \pm 0.0001
Zn	88 \pm 2	<0.05	85 \pm 2	<0.05	86 \pm 2	<0.05
Mo‡	32 \pm 1	0.33 \pm 0.01	28.6 \pm 0.8	0.28 \pm 0.01	27.8 \pm 0.8	0.33 \pm 0.01
Co‡	2.32 \pm 0.07	<0.01	2.54 \pm 0.08	<0.01	6.7 \pm 0.2	<0.01
V‡	403 \pm 12	1.47 \pm 0.04	399 \pm 12	1.43 \pm 0.04	385 \pm 11 0.40 \pm 0.01	1.45 \pm 0.04
Cd‡	<0.02	<0.002	<0.02	<0.002	<0.02	<0.002
Pb‡	<0.1	<0.01	<0.1	<0.01	<0.1	<0.01
Fe	26,200 \pm 7000	0.088 \pm 0.003	25,080 \pm 7000	0.057 \pm 0.002	24,500 \pm 70,000	0.033 \pm 0.001
Mn	28,300 \pm 850	0.0080 \pm 0.0002	29,800 \pm 900	0.0057 \pm 0.0002	21,500 \pm 650	0.0082 \pm 0.0002
Al	32,000 \pm 1000	115 \pm 3	28,000 \pm 850	74 \pm 2	16,000 \pm 500	76 \pm 2
Ca	20,100 \pm 600	1830 \pm 40	19,500 \pm 600	1800 \pm 40	16,300 \pm 500	1750 \pm 40
Mg	45,000 \pm 1300	<0.01	40,000 \pm 1200	<0.01	38,000 \pm 1,000	<0.01

† – not applicable.

‡ Electrothermal atomic absorption spectrometry.

Table 2. pH values in pure water and saltwater leachates of asphalt composites with natural aggregate and asphalt composites with the addition of electric arc furnace (EAF) steel slag. The results represent the average pH during the course of the experiment \pm the deviation between individual measurements.

Sample	pH	
	Leaching solution: pure water	Leaching solution: salt water
Blank source water sample	5.5 \pm 0.1	5.5 \pm 0.1
Blank source water sample (pH adjusted with NaOH/Na ₂ CO ₃ buffer)	9.0 \pm 0.1	11.0 \pm 0.1
Compact asphalt composite with natural aggregate	5.0 \pm 0.1	6.0 \pm 0.1
Compact asphalt composite with the addition of EAF slag	9.0 \pm 0.1	11.0 \pm 0.1
Ground asphalt composite with natural aggregate	5.0 \pm 0.1	6.0 \pm 0.1
Ground asphalt composite with the addition of EAF slag	9.0 \pm 0.1	11.0 \pm 0.1

ence of oxygen. According to Slovenian regulation on waste disposal (Official Gazette of Republic of Slovenia, 2000), the maximum permissible total chromium concentration in inert waste is 500 mg kg⁻¹, whereas the content of Cr(VI) in water extract (liquid-to-solid ratio 10:1) of the inert waste material should not exceed 0.1 mg kg⁻¹. Regarding the regulative criteria, EAF slag exceeds the parameter for total chromium by a factor of 30 and for soluble Cr(VI) by a factor of 5. Such material therefore cannot be disposed on landfills of inert waste, although other metals in EAF slag investigated fulfill the legislative requirements for inert waste. Therefore, when EAF slag is reused in different applications, the long-term environmental consequences should be carefully investigated.

Investigation of the Long-term Environmental Impacts of the Use of EAF Slag in Asphalt Mixes: Leachability of Total Chromium and Cr(VI)

To investigate the long-term environmental impacts of the use of EAF slag as a replacement for natural aggregates in asphalt mixes, asphalt composites with natural aggregates and asphalt composites, in which the natural aggregates were replaced by EAF slag, were prepared. The leachability of total chromium and Cr(VI) was studied in compact and ground composites of asphalt mixes with pure water and salt water for 6 mo. It was experimentally found that the pH of pure water and saltwater leachates readily reached a constant value. The blank source water samples used for the leaching experiments were adjusted to the same pH as that of the asphalt composites. The pH values of pure water and saltwater leachates are presented in Table 2. The pH of pure water and saltwater leachates of the asphalt composites with natural aggregate was, due to the presence of aggregate constituents, slightly acidic (with a pH close to neutral values 5–6). The pH of asphalt mixes with slag is mainly controlled by the solubility of calcium oxide from slag mixes. The concentration of the resulting calcium hydroxide is the prevailing component that determines the alkalinity of pure water or saltwater leachate. Compared with original slag material, the extent of leaching of calcium oxide is lower in asphalt mixes since asphalt binder acts as a diffusive barrier against slag corro-

sion. Consequently, the pH of pure water and saltwater leachates of asphalt mixes is lower (pH 9 and 11, respectively) than the pH from water extractable leachates of EAF slag (pH 12). Due to the higher ionic strength of salt water, the solubility of calcium oxide in asphalt mixes is higher compared with pure water leachates. Accordingly, the pH of asphalt mixes leachates in salt water (pH 11) is higher than in pure water (pH 9).

Data from the leaching test for total chromium and Cr(VI) are presented in Fig. 2 to 5. It is evident that the leaching of total chromium and Cr(VI) in pure water and salt water was negligible from compact and ground asphalt composites with natural aggregate. During the course of the experiment, the concentrations of total chromium did not exceed 4.5 μ g L⁻¹,

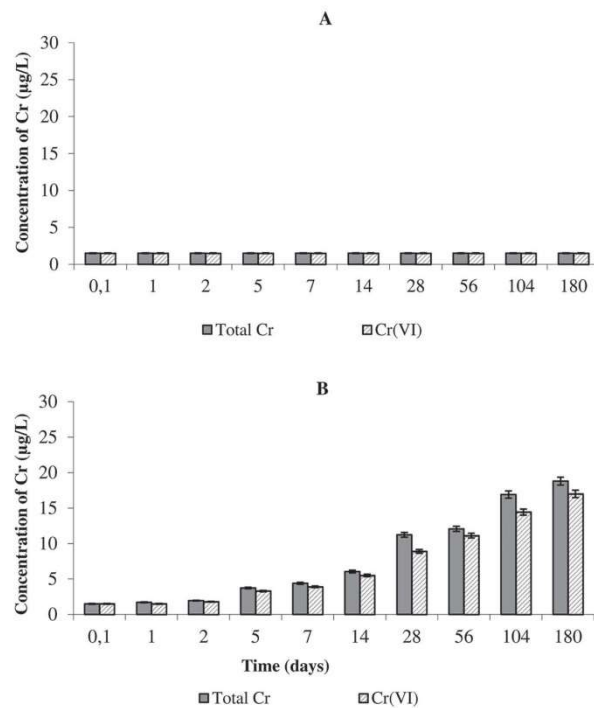


Fig. 2. Leaching of total chromium and Cr(VI) in pure water over time (A) from the compact asphalt composite and (B) from the compact asphalt composite with electric arc furnace steel slag. The results represent the average of two parallel samples. In each bar, the two concentrations that characterize the mean value are indicated.

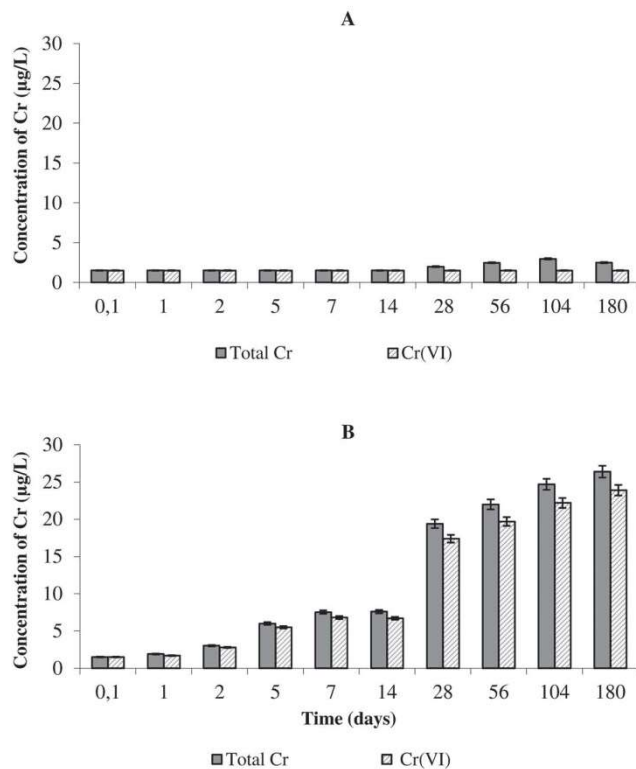


Fig. 3. Leaching of total chromium and Cr(VI) in pure water over time (A) from the ground asphalt composite and (B) from the ground asphalt composite with electric arc furnace steel slag. The results represent the average of two parallel samples. In each bar, the two concentrations that characterize the mean value are indicated.

whereas those of Cr(VI) were below the limit of detection of the applied analytical techniques ($<1.5 \mu\text{g L}^{-1}$). The low pH of the leachates from the asphalt composites with natural aggregates and the presence of organic matter (bitumen) did not favor the existence of Cr(VI). In the compact and ground asphalt composites in which natural aggregate was replaced by EAF slag, total chromium and Cr(VI) were leached with pure water and salt water (Fig. 2–5). Chromium oxidation is controlled by a kinetic solubility of chromite dissolution at alkaline pH values of leaching agents. Because this is a slow process, the concentration of Cr(VI) in pure water and saltwater leachates gradually increases with time and reaches almost the constant value after approximately 100 d. It is evident that approximately 75 to 95% of the total chromium in the leachates was present in its hexavalent form. Despite the reducing characteristics of bitumen, the alkaline pH made the persistence of Cr(VI) possible. However, the concentrations of Cr(VI) in the compact and ground asphalt composites with the addition of EAF slag were low in the pure water and saltwater leachates. After 6 mo, the amount of Cr(VI) leached ranged from 18 to $25 \mu\text{g L}^{-1}$. These concentrations are much lower than is defined by the Slovenian legislation (Official Gazette of Republic of Slovenia, 2000), with a maximum permissible Cr(VI) concentration ($100 \mu\text{g L}^{-1}$) in leachates

from the disposal of inert waste. A 6-mo period is short compared with leaching processes, which are on the scale of decades or longer. Under environmental conditions, oxidation of chromium in asphalt mixes with slag takes place mainly by oxygen dissolved in atmospheric precipitations (rain, snow) and is governed mostly by the pH of moisturized road material. Carbonation or acid rain precipitations may possibly slightly lower the pH of asphalt mixes leachates. Consequently, the concentration of Cr(VI) would be reduced. Suer et al. (2009) observed traces of carbonation on the pavement edge from 10-yr-old asphalt with EAF slag, while the road center material was nearly identical to fresh slag. By accelerated aging experiments of road center material by oxygen, nitrogen, or carbon dioxide, they showed that carbonation decreased the pH of leachates by about one unit (from 12.2 to 11.3). The chromium showed decreased leaching with road aging but was largely unaffected by carbonation.

Assessment of the Environmental Impacts of the Use of EAF Slag in Asphalt Mixes: Leachability of Selected Metals

To check the leaching of other metals from compact and ground asphalt composites and asphalt composites with addition of EAF slag, the concentrations of selected metals were also determined 28 d and 180 d after the start of the experiment, in pure water and saltwater leachates. It was found that the amount of metals leached after 28 d was almost the same as after 180 d. The results for the leachability of metals after 180 d are presented in Tables 3 and 4. The data from Tables 3 and 4 indicate that with exception of calcium, the leaching of nickel, copper, zinc, molybdenum, cobalt, cadmium, iron, manganese, aluminum, and magnesium from the compact and ground asphalt composites and the asphalt composites with the addition of EAF slag was negligible (in general below 0.1 mg L^{-1} or lower) in pure water and salt water. Slightly more intensive was leaching of vanadium and lead. Higher concentrations of vanadium in pure water leachates than in saltwater leachates were observed (~ 0.3 and 0.03 mg L^{-1} , respectively), whereas those of lead were higher in saltwater leachates ($\sim 0.2 \text{ mg L}^{-1}$) than in pure water leachates (about 0.15 mg L^{-1}). Saltwater leachates have in comparison to pure water leachates higher pH (pH 11 and 9, respectively). Because lead oxide is more soluble in alkali hydroxide solutions, forming soluble $\text{Pb}(\text{OH})_4^{2-}$ complex, the solubility of lead was higher in salt water. In contrast, the solubility of vanadium oxides is lower at higher pH values, so vanadium release was lowered in when using the salt leaching solution. Under environmental conditions, the process of carbonation and acid precipitations may slightly reduce the pH of moisturized road asphalt mixes with slag (Suer et al., 2009). Accordingly, the slightly increased release of vanadium may be expected by aging of asphalt mixes with slag.

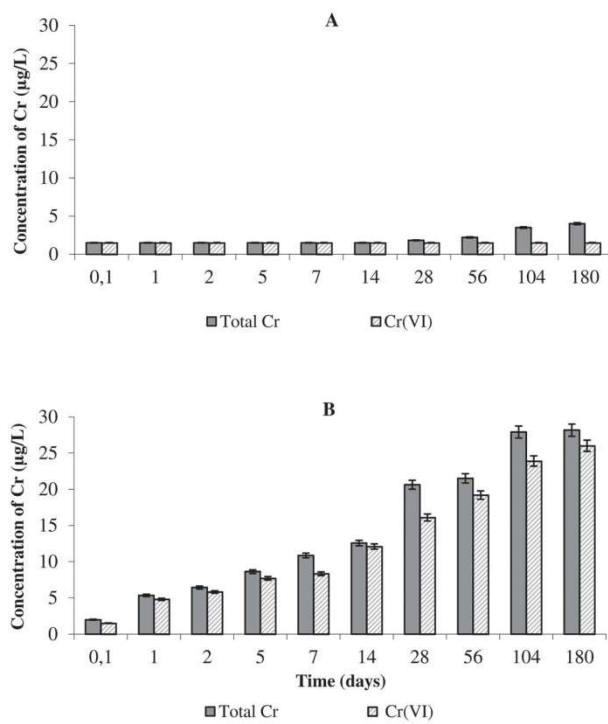


Fig. 4. Leaching of total chromium and Cr(VI) in salt water over time (A) from the compact asphalt composite and (B) from the compact asphalt composite with added electric arc furnace steel slag. The results represent the average of two parallel samples. In each bar, the two concentrations that characterize the mean value are indicated.

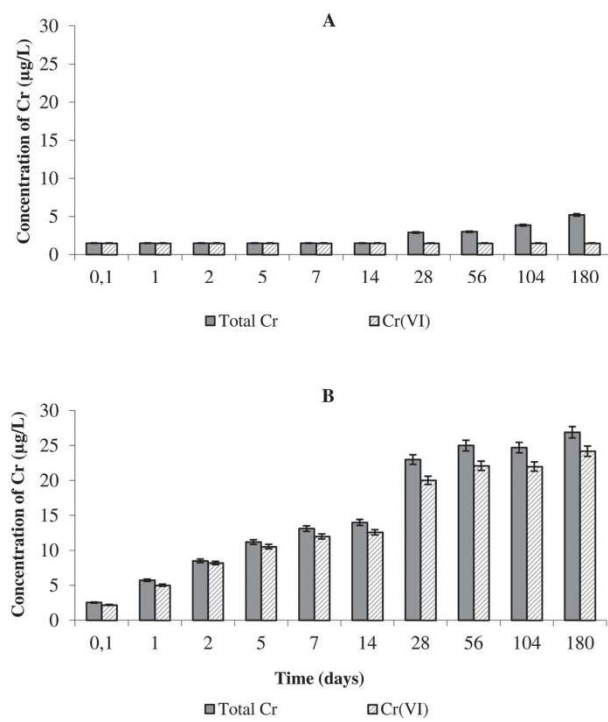


Fig. 5. Leaching of total chromium and Cr(VI) in salt water over time (A) from the ground asphalt composite and (B) from the ground asphalt composite with added electric arc furnace steel slag. The results represent the average of two parallel samples. In each bar, the two concentrations that characterize the mean value are indicated.

Table 3. Concentrations of elements in pure water leachates from compact and ground asphalt composites and asphalt composites with the addition of electric arc furnace (EAF) steel slag 180 d after the start of the experiment. The concentrations of the elements were determined by flame atomic absorption spectrometry and electrothermal atomic absorption spectrometry. The results represent the mean \pm the variation of two parallel samples.

Element	Concentration in pure water leachate			
	Compact asphalt composite	Compact asphalt composite with addition of EAF slag	Ground asphalt composite	Ground asphalt composite with addition of EAF slag
	mg L ⁻¹			
Ni	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
Cu	0.054 \pm 0.001	0.061 \pm 0.001	0.034 \pm 0.001	0.055 \pm 0.001
Zn	0.010 \pm 0.001	0.009 \pm 0.001	0.009 \pm 0.001	0.010 \pm 0.001
Mo†	<0.002	0.0054 \pm 0.0001	<0.002	0.0187 \pm 0.0002
Co†	<0.002	<0.002	<0.002	<0.002
V†	0.0035 \pm 0.0001	0.164 \pm 0.001	0.0058 \pm 0.0001	0.296 \pm 0.003
Cd	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
Pb	0.094 \pm 0.002	0.136 \pm 0.003	0.111 \pm 0.002	0.145 \pm 0.002
Fe	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05
Mn	0.130 \pm 0.003	0.134 \pm 0.003	0.149 \pm 0.003	0.168 \pm 0.003
Al†	0.11 \pm 0.01	0.27 \pm 0.01	0.11 \pm 0.01	0.09 \pm 0.01
Ca	14.4 \pm 0.3	26.5 \pm 0.5	14.7 \pm 0.5	28 \pm 1
Mg	1.40 \pm 0.03	0.025 \pm 0.001	2.50 \pm 0.04	0.085 \pm 0.001

† Electrothermal atomic absorption spectrometry.

Table 4. Concentrations of elements in saltwater leachates from compact and ground asphalt composites and asphalt composites with the addition of electric arc furnace (EAF) steel slag 180 d after the start of the experiment. The concentrations of the elements were determined by flame atomic absorption spectrometry and electrothermal atomic absorption spectrometry. The results represent the mean \pm the variation of two parallel samples.

Element	Concentration in salt water leachate			
	Compact asphalt composite	Compact asphalt composite with addition of EAF slag	Ground asphalt composite	Ground asphalt composite with addition of EAF slag
	mg L ⁻¹			
Ni	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
Cu	0.107 \pm 0.002	0.123 \pm 0.002	0.130 \pm 0.003	0.146 \pm 0.002
Zn	0.0120 \pm 0.0002	0.0110 \pm 0.0002	0.0100 \pm 0.0002	0.0090 \pm 0.0001
Mo†	<0.002	0.0062 \pm 0.0001	<0.002	0.0042 \pm 0.0002
Co†	<0.002	<0.002	<0.002	<0.002
V†	<0.002	0.011 \pm 0.001	<0.002	0.028 \pm 0.001
Cd	0.0150 \pm 0.0002	0.0160 \pm 0.0002	0.0160 \pm 0.0002	0.0180 \pm 0.0002
Pb	0.164 \pm 0.004	0.202 \pm 0.005	0.185 \pm 0.004	0.217 \pm 0.005
Fe	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05
Mn	0.134 \pm 0.003	0.126 \pm 0.003	0.150 \pm 0.003	0.122 \pm 0.003
Al†	0.100 \pm 0.004	0.67 \pm 0.01	0.070 \pm 0.004	0.180 \pm 0.005
Ca	49 \pm 1	53 \pm 2	70 \pm 1	75 \pm 1
Mg	5.4 \pm 0.1	<0.005	10.0 \pm 0.1	<0.005

† Electrothermal atomic absorption spectrometry.

Conclusions

To estimate the long-term environmental impacts of EAF slag used in asphalt mixes, a leachability test based on diffusion was applied for 6 mo, using pure water and salt water as leaching agents. Compact and ground asphalt composites with natural aggregates, and those in which natural aggregates were completely replaced by slag, were investigated. The results revealed that with exception of vanadium and chromium, bitumen efficiently immobilizes metals in asphalt mixes with slag. Moderate concentrations of vanadium (~ 0.3 mg L⁻¹) were obtained in pure water leachates, while in saltwater leachates they were 10 times lower. This phenomenon was related to higher pH of saltwater leachates. Chromium, which existed predominantly in the hexavalent form, was leached in measurable amounts only with salt water. However, the concentrations of Cr(VI) were

low (<25 μ g L⁻¹). When asphalt mixes with slag are exposed for decades to atmospheric conditions, the process of carbonation could lead to slight pH decrease of leachates. Consequently, a decrease in Cr(VI) leaching and slightly increased release of vanadium may be expected by aging of asphalt mixes with slag.

Acknowledgments

This work was supported by the Ministry of Higher Education, Science and Technology of the Republic of Slovenia within the research program P1-0143.

References

- Chaurand, P., J. Rose, V. Briois, L. Olivi, J.-L. Hazemann, O. Proux, J. Dumas, and J.-Y. Bottero. 2007. Environmental impacts of steel slag reused in road construction: A crystallographic and molecular (XANES) approach. *J. Hazard. Mater.* 139:537–542. doi:10.1016/j.jhazmat.2006.02.060

- Das, B., S. Prakash, P.S.R. Reddy, and V.N. Misra. 2007. An overview of utilization of slag and sludge from steel industries. *Resour. Conserv. Recycl.* 50:40–57. doi:10.1016/j.resconrec.2006.05.008
- De Windt, L., P. Chaurand, and J. Rose. 2011. Kinetics of steel slag leaching: Batch tests and modeling. *Waste Manag.* 31:225–235. doi:10.1016/j.wasman.2010.05.018
- Deutsches Institut für Normung. 2002. Tests for chemical properties of aggregates Part 3: Preparation of effluents by leaching of aggregates. DIN EN 1744-3. Deutsches Institut für Normung e.V., Berlin.
- Geiseler, J. 1996. Use of steelwork slag in Europe. *Waste Manag.* 16:59–63. doi:10.1016/S0956-053X(96)00070-0
- Hartlen, J. 1996. Environmental consequences of using residues. *Waste Manag.* 16:1–6. doi:10.1016/S0956-053X(96)00024-4
- Hjelmar, O., J. Holm, and K. Crillesen. 2007. Utilisation of MSWI bottom ash as sub-base in road construction: First results from a large-scale test site. *J. Hazard. Mater.* 139:471–480. doi:10.1016/j.jhazmat.2006.02.059
- Hohberg, I., G.J. de Groot, A.M.H. van der Veen, and W. Wassing. 2000. Development of a leaching protocol for concrete. *Waste Manag.* 20:177–184. doi:10.1016/S0956-053X(99)00324-4
- Katz, A., and K. Kovler. 2004. Utilization of industrial by-products for the production of controlled low strength materials (CLSM). *Waste Manag.* 24:501–512. doi:10.1016/S0956-053X(03)00134-X
- Lind, B.B., A.-M. Fallman, and L.B. Larsson. 2001. Environmental impact of ferrochrome slag in road construction. *Waste Manag.* 21:255–264. doi:10.1016/S0956-053X(00)00098-2
- Makkonen, H.T., J. Heino, L. Laitila, A. Hiltunen, E. Pöyliö, and J. Härköki. 2002. Optimisation of steel plant recycling in Finland: Dusts, scales and sludge. *Resour. Conserv. Recycl.* 35:77–84. doi:10.1016/S0921-3449(01)00123-9
- Milačič, R., and J. Ščančar. 2000. Determination of hexavalent chromium in lime-treated sewage sludge by anion-exchange fast protein liquid chromatography with electrothermal atomic absorption spectrometry detection. *Analyst (Lond.)* 125:1938–1942. doi:10.1039/b006533l
- Mladenovič, A., L. Bianco, Z. Cotič, S. Said, M. Tušar, M. Ravnikar Turk, and D. Kokot. 2008. Steel slag from electric arc furnace as a high-quality road-aggregate. p. 1–7. *In* A. Žnidaršič (ed.) TRA, Transport Research Arena Europe 2008, Ljubljana, Slovenia. Greener, Safer and Smarter Road Transport for Europe, Proceedings. DDC Consultant Engineers, ZAG, DRC, Ljubljana.
- Motz, H., and J. Geiseler. 2001. Products of steel slags an opportunity to save natural resources. *Waste Manag.* 21:285–293. doi:10.1016/S0956-053X(00)00102-1
- NEN 7345. 1995. Leaching characteristics of solid earthy and stony building and waste materials: Leaching tests—Determination of the leaching inorganic components from buildings and monolithic waste materials with diffusion test.
- Official Gazette of Republic of Slovenia. 2000. Regulation on waste disposal. 5:511.
- Official Gazette of Republic of Slovenia. 2004. Regulation on waste disposal. 43:1.
- Piolo, L.-S., and I.L. Piolo. 2004. Reprocessing of metallurgical slag into materials for the building industry. *Waste Manag.* 24:371–379. doi:10.1016/S0956-053X(03)00071-0
- Rossetti, V.A., L. Di Palma, and F. Medici. 2006. Production of aggregate from non-metallic automotive shredder residue. *J. Hazard. Mater.* 137:1089–1095. doi:10.1016/j.jhazmat.2006.03.048
- Sengoz, B., and A. Topal. 2005. Use of asphalt roofing shingle waste in HMA. *Construct. Build. Mater.* 19:337–346. doi:10.1016/j.conbuildmat.2004.08.005
- Shi, C., and J. Qian. 2000. High performance cementing materials from industrial slags: A review. *Resour. Conserv. Recycl.* 29:195–207. doi:10.1016/S0921-3449(99)00060-9
- SIST EN 12457-4. 2004. Characterisation of waste: Leaching—Compliance test for leaching of granular waste materials and sludges. Part 4: One stage batch test at a liquid to solid ratio of 10 L/kg for materials with particle size below 10 mm (without or with size reduction).
- Sobolev, K. 2005. Mechanico-chemical modification of cement with high volumes of blast furnace slag. *Cement Concr. Compos.* 27:848–853. doi:10.1016/j.cemconcomp.2005.03.010
- Suer, P., J.-E. Lindquist, M. Arm, and P. Frogner-Kockum. 2009. Reproducing ten years road ageing: Accelerated carbonation and leaching of EAF steel slag. *Sci. Total Environ.* 407:5110–5118. doi:10.1016/j.scitotenv.2009.05.039
- Sukontasukkul, P., and C. Chaikaew. 2006. Properties of concrete pedestrian block mixed with crumb rubber. *Construct. Build. Mater.* 20:450–457. doi:10.1016/j.conbuildmat.2005.01.040
- Ščančar, J., R. Milačič, F. Šebý, and O.F.X. Donard. 2005. Determination of chromium in cement by the use of HPLC-ICP-MS, FPIC-ETAAS, spectrophotometry and selective extraction techniques. *J. Anal. At. Spectrom.* 20:871–875. doi:10.1039/b504514b
- Ščančar, J., T. Zuliani, T. Turk, and R. Milačič. 2007. Organotin compounds and selected metals in the marine environment of Northern Adriatic Sea. *Environ. Monit. Assess.* 127:271–282. doi:10.1007/s10661-006-9278-6
- Šturm, T., R. Milačič, S. Murko, M. Vahčič, A. Mladenovič, J. Strupi Šuput, and J. Ščančar. 2009. The use of EAF dust in cement composites: Assessment of environmental impact. *J. Hazard. Mater.* 166:277–283. doi:10.1016/j.jhazmat.2008.11.015
- USEPA. 2006. Waste characterization. p. 1–20. *In* Guide for industrial waste management. USEPA, Washington, DC. <http://www.epa.gov/epawaste/nonhaz/industrial/guide/pdf/chap2.pdf> (verified 18 Apr. 2011).
- Vahčič, M., R. Milačič, A. Mladenovič, S. Murko, T. Zuliani, M. Zupančič, and J. Ščančar. 2008. Leachability of Cr(VI) and other metals from asphalt composites with addition of filter dust. *Waste Manag.* 28:2667–2674. doi:10.1016/j.wasman.2008.01.003
- Vieira, C.M.F., P.M. Andrade, G.S. Maciel, F. Vernilli, Jr., and S.N. Monteiro. 2006. Incorporation of fine steel sludge waste into red ceramic. *Mater. Sci. Eng. A* 427:142–147. doi:10.1016/j.msea.2006.04.040