

asist. dr. Tilen Turk, mag. inž. kem. inž.

tilen.turk@fgg.uni-lj.si

Univerza v Ljubljani, Fakulteta za gradbeništvo in geodezijo,
Jamova cesta 2, 1000 Ljubljana



doc. dr. Petra Štukovnik, univ. dipl. inž. geol.

petra.stukovnik@fgg.uni-lj.si

Univerza v Ljubljani, Fakulteta za gradbeništvo in geodezijo,
Jamova cesta 2, 1000 Ljubljana



prof. dr. Marjan Marinšek, univ. dipl. inž. kem. tehnol.

marjan.marinsek@fkkt.uni-lj.si

Univerza v Ljubljani, Fakulteta za kemijo in kemijsko tehnologijo,
Večna pot 113, 1000 Ljubljana



prof. dr. Violeta Bokan Bosiljkov, univ. dipl. inž. grad.

violeta.bokan-bosiljkov@fgg.uni-lj.si

Univerza v Ljubljani, Fakulteta za gradbeništvo in geodezijo,
Jamova cesta 2, 1000 Ljubljana



Znanstveni članek

UDK/UDC: 666.123.4:620.284:691.32

VPLIV TEŽKIH KOVIN IZ RECIKLIRANEGA AGREGATA NA LASTNOSTI BETONA

IMPACT OF HEAVY METALS FROM RECYCLED AGGREGATE ON CONCRETE PROPERTIES

Povzetek

Zeleni prehod v gradbeništvu med drugim zahteva zmanjšanje ogljičnega odtisa betona, ki ostaja najbolj uporabljan gradbeni material na svetu. Poleg že uveljavljene uporabe sekundarnih surovin pri proizvodnji cementa se vse bolj raziskuje tudi uporaba recikliranega agregata kot delne ali popolne zamenjave naravnega kamenega materiala. Recikliran agregat lahko izvira iz različnih industrijskih procesov, zato pogosto vsebuje nečistoče, ki vplivajo na hidratacijske procese cementa. To se je pokazalo pri recikliranem agregatu iz rudarske industrije, kjer prisotne orudene težke kovine zavirajo vezanje cementne matrice in upočasnijo razvoj trdnosti. V raziskavi smo recikliran agregat in njegov vpliv na lastnosti cementnih kompozitov sistematično okarakterizirali, določili njegovo mineraloško sestavo, spremljali spremembe hitrosti ultrazvočnih valov in temperature med vezanjem in strjevanjem cementnih kompozitov z različnimi deleži recikliranega agregata ter določili časovni razvoj njihove tlačne in upogibne trdnosti. Na podlagi analize rezultatov smo opredelili mejno koncentracijo recikliranega agregata, ki je še primerna za uporabo v gradbeništvu.

Ključne besede: recikliran agregat, težke kovine, beton, vezanje betona.

Summary

The green transition in construction requires, among other measures, reducing of the carbon footprint of concrete, which remains the most widely used construction material worldwide. In addition to the well-established use of secondary raw materials in cement production, increasing attention is being paid to the use of recycled aggregate as a partial or complete replacement for natural stone aggregate. Since recycled aggregate may originate from various industrial processes, it often contains impurities that affect the hydration processes of cement. This has been observed in recycled aggregate from the mining industry, where ore-bound heavy metals delay the cement matrix setting and slow down the strength development. In this study, recycled aggregate and its influence on the properties of cement composites were systematically characterized. We determined its mineralogical composition, monitored changes in ultrasonic pulse velocity and temperature during the setting and hardening of cement composites with different recycled aggregate contents, and measured the time-dependent development of compressive and flexural strength. Based on the analysis of the results, we identified the threshold concentration of recycled aggregate that is suitable for use in construction.

Key words: recycled aggregate, heavy metals, concrete, concrete setting.

1 UVOD

Proizvodnja betona, predvsem pridobivanje njegovih primarnih surovin: cementa, agregata in vode, zaradi široke uporabe tega materiala pomembno vpliva na okolje ter zahteva posebno pozornost pri varovanju naravnih virov [Mehta, 2013]. Evropske smernice predvidevajo zmanjšanje ogljičnega odtisa grajenega okolja, zato se v gradbeništvu vedno bolj uporabljajo sekundarne surovine oziroma reciklirani materiali [Nearly-zero energy and zero-emission buildings – European Commission, n.d.]. Uporaba recikliranih materialov je v gradbeništvu že dolgoletna praksa. Pri proizvodnji cementa se uporabljajo surovine, ki izkazujejo vezivne lastnosti, na primer granularna plavžna žlindra, filterjski pepel in mikro silika. Omenjeni reciklirani materiali so za uporabo v mešanih cementih primerno regulirani s standardi, ki predpisujejo njihove kemijske zahteve. S tem se prepreči njihov morebitni negativni vpliv na mehanske lastnosti in obstojnost betona.

V zadnjem času so se z namenom prehoda na ogljično nevtralni beton in hkrati celovite izrabe virov v raziskavah in celo na trgu pojavili številni reciklirani agregati. Reciklirani agregati so lahko po nastanku in kemijski sestavi različni. Med reciklirane agregate sodijo drobljene ruševine betonskih in zidanih konstrukcij ter kamniti materiali rudarske industrije, ki nimajo zadostne ekonomske vrednosti [Xing, 2022]. Tehnološki postopki ekstrakcije kovin iz rude se razlikujejo glede na vrsto kamnine in vrsto kovine, pri čemer procesi praviloma temeljijo na oksidacijskih in redukcijskih reakcijah. Ruda se v naravi pojavlja kot zmes različnih mineralov, ki med seboj različno reagirajo, zato ekstrakcija kovin nikoli ni popolnoma učinkovita. Med postopki ekstrakcije je ruda izpostavljena številnim kemikalijam, ki omogočajo ločevanje mineralnih faz in pridobivanje zadostne količine ciljnih kovin. Pri tem pa nastajajo velike količine rudarskih odpadkov, ki pogosto vsebujejo proste težke kovine. Te so okoljsko problematične, saj so bioakumulativne in lahko delujejo nevrotoksično na ljudi in živali [Tam, 2018]. Številne študije [Chen, 2018; Giergiczny, 2008] so preučevale uporabo betona za sanacijo tal, kontaminiranih s težkimi kovinami. Beton učinkovito imobilizira težke kovine z njihovo adsorpcijo na C-S-H-gel, medtem ko njegova trdna matrica omogoča preprostejše odstranjevanje onesnaženih materialov iz okolja ter njihovo nadaljnjo obdelavo v predelovalnih obratih. Študije [Chen, 2018; Giergiczny, 2008], ki obravnavajo uporabo betona pri remediaciji tal, ne poročajo o vplivu težkih kovin na hitrost vezanja betona. Ugotavljajo pa, da imajo prisotne težke kovine visoko afiniteto do kalcijevih ionov, zato v njihovi prisotnosti prihaja do zakasnitve vezanja in posledično počasnejšega razvoja trdnosti betona [Garg, 2017; Keppert, 2018; Krishnaraj, 2020; Massarweh, 2021; Silatikunsatid, 2018].

Agregat praviloma v betonu predstavlja večinski prostorninski delež, zato mora biti njegova kakovost skladna s standardi. Ker številne študije [Katayama, 2004, 2010; Štukovnik, 2015, 2019; Turk, 2025] izpostavljajo reaktivnost agregata v alkalnem okolju, se postavlja vprašanje morebitnega vpliva recikliranega agregata kot sekundarne surovine s prisotnimi težkimi kovinami na začetek vezanja in razvoj trdnosti betona. V ta namen smo recikliran agregat iz rudnika svinca in cinka sistematično okarakterizirali v skladu s standardi za agregate, določili njegovo mineraloško sestavo ter opredelili koncentracijo recikliranega agregata, ki bi lahko bila primerna za uporabo pri pripravi betona.

2 MATERIALI IN METODE

Za namen preiskave smo izbrali dva agregata – referenčni agregat R in recikliran agregat S. Agregata sta bila frakcije 0/4.

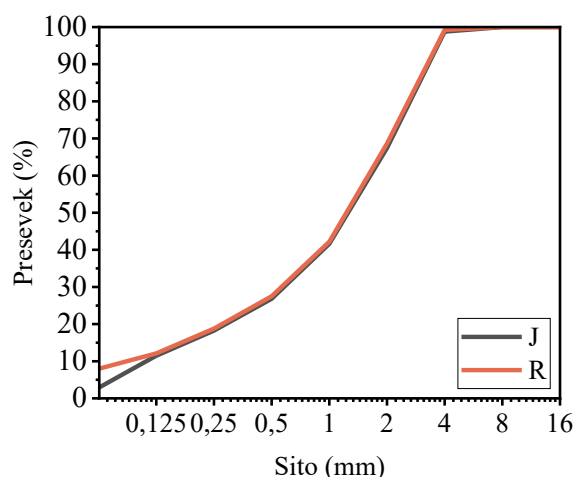
2.1 Prostorninska masa, vodovpojnost in zrnavostna sestava

Prostorninska masa in vodovpojnost izbranih agregatov je bila določena skladno s standardom SIST EN 1097 [SIST, 2011b]. Agregatoma smo določili zrnavostno sestavo skladno s standardom SIST EN 933-1 [SIST, 2012].

Prostorninska masa in vodovpojnost sta prikazani v preglednici 1. Agregata nista vsebovala humoznih delcev. Njuna zrnavostna sestava je bila primerljiva in je prikazana na sliki 1.

Agregat	Prostorninska masa (kg/m ³)	Vodovpojnost (%)	Humozni delci
S	2730	0,7	NE
R	2848	0,5	NE

Preglednica 1. Fizikalne lastnosti agregatov.



Slika 1. Zrnavostna sestava agregatov.

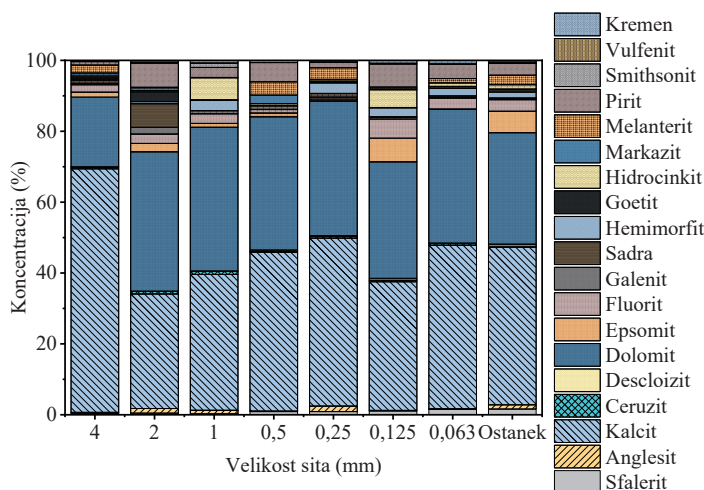
Na podlagi literature [Y. Wang, 2023] smo določili tudi pH omenjenih agregatov. Ugotovili smo, da je pH agregata S bil nekoliko nižji v primerjavi z agregatom R. pH-vrednost agregata S je namreč znašala 8,1, medtem ko je pH referenčnega agregata znašala 9,1.

2.2 Mineraloška sestava agregatov

Za določitev mineraloške sestave agregatov smo uporabili praškovno rentgensko difrakcijo Bruker PANalytical X'Pert PRO MPD z radiacijo CuK α_1 ($\lambda=1,54$). Difraktogrami so bili posneti

v območju 2θ 10°–80°. Difraktograme smo kvantitativno analizirali s programom Bruker Topas, ki temelji na Rietveldovi metodi.

Agregat R je vseboval 99,5 % minerala dolomit in 0,5 % minerala kalcit. V agregatu S sta prevladovala minerala dolomit in kalcit. Njuna koncentracija se je spreminjala z velikostjo zrn. Kremena je bilo malo, največ 0,5 %. Agregat S je poleg teh treh mineralov vseboval tudi minerale, ki so vsebovali karbonatne, sulfatne in sulfidne skupine. Kovinski kationi omenjenih mineralov so bili po večini železovi, svinčevi in cinkovi. Koncentracije mineralov za različne velikosti zrn so prikazane na sliki 2.



Slika 2. Mineraloška sestava agregata S za različne velikosti zrn.

2.3 Priprava cementnih mešanic

Cementne mešanice smo pripravili s čistim portlandskim cementom (CEM I, glede na standard SIST EN 197 [SIST, 2011a]). Prostorninski delež agregata v mešanici je bil 60 %. Vodocementno razmerje je bilo 0,45, ustrezna konsistenca sveže mešanice pa je bila dosežena z uporabo superplastifikatorja (0,6 %). Pripravili smo mešanice različnih koncentracij recikliranega agregata (agregat S), in sicer 0 %, 25 %, 50 %, 75 % in 100 %. Pripravljenim mešanicam smo določili konsistenco z razlezom po SIST EN 1015-3 [SIST, 2001] in prostorninsko maso v svežem stanju po SIST EN 1015-6 [SIST, 1999] (Preglednica 2).

Označevanje mešanic sledi naslednjemu pravilu:

- oznaki R in S označujeta prisotnost referenčnega (R) in sekundarnega (S) agregata;
- številka v nadaljevanju (na primer _25) označuje delež agregata S v mešanici.

Iz rezultatov v preglednici 2 vidimo, da se z večanjem deleža agregata S večja konsistenca sveže mešanice, pri drugače enaki sestavi. Povečanje konsistence pri sestavi S_100, ki ni vsebovala referenčnega agregata, je rezultiralo v segregaciji mešanice, zato smo znižali delež superplastifikatorja za 0,15 % in s tem dosegli približno enak razlez, kot pri sestavi RS_75.

2.3.1 Določitev začetka vezanja z ultrazvokom

Strukturiranje cementnih kompozitov v zgodnji fazi je izrazito časovno odvisno in poteka v več stopnjah glede na nastajanje produktov hidratacije cementa. Časovni potek hitrosti vzdolžnih ultrazvočnih (UZ) valov neposredno odraža količino celotne in povezane trdne faze v mikrostrukturi: ko ta narašča zaradi hidratacije, narašča tudi hitrost UZ-valov. Zato je hitrost vzdolžnih UZ-valov odličen kazalnik za spremljanje vezanja in zgodnjega strjevanja cementnih kompozitov [Serdar, 2020]. Najbolj neposreden pristop določitve začetka vezanja cementnega kompozita je določitev meje za hitrost vzdolžnih UZ-valov. V različni literaturi [Serdar, 2020] so za začetek vezanja predlagane hitrosti med 800 in 2700 m/s; širok razpon odraža vpliv merilne opreme in sestave materiala. Pri večjem deležu agregata in/ali prisotnosti večjih kamnitih zrn so za začetek vezanja pogosto navedene nižje hitrosti, čeprav več agregata praviloma dvigne absolutno hitrost zaradi večje prostornine trdne faze [Serdar, 2020]. Tudi oblika krivulje hitrost UZ-valov/čas je odvisna od sestave cementnega kompozita: sistemi z visokim deležem agregata pogosto izkazujejo tri faze, čiste cementne paste pa pet faz [Serdar, 2020]. Zaradi prisotnosti agregata v naših mešanicah bomo kot oceno začetka vezanja cementnega kompozita izbrali čas pri hitrosti UZ-valov enaki 800 m/s, kot je predlagano v [Lee, 2004] za malto s CEM I in vodocementnim razmerjem 0,5. Meritve ultrazvočnih valov smo izvajali v kalupu znanih dimenzij, ki je imel odprtine za vstavitev ultrazvočnih sond. Med testom morajo biti sonde poravnane, poznati moramo tudi njihovo razdaljo, hkrati pa morajo med testom biti v tesnem stiku s preizkušancem. Za namen določitve začetka vezanja z ultrazvokom smo uporabili toplotno izoliran kalup z notranjimi dimenzijami 10 cm x 10 cm x 10 cm. Interval merjenja ultrazvočnih valov je bil

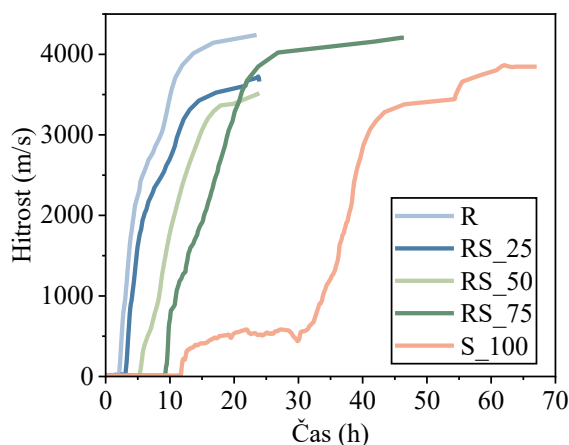
Mešanica	Vodocementno razmerje	Superplastifikator (%)	Razlez (mm)	Prostorninska masa (kg/m ³)
R	0,45	0,6	131,5	2291
RS_25	0,45	0,6	152,5	2252
RS_50	0,45	0,6	173,5	2290
RS_75	0,45	0,6	214,0	2361
S_100	0,45	0,45	196,5	2260

Preglednica 2. Lastnosti cementnih mešanic v svežem stanju.

nastavljen na pet minut, uporabili smo longitudinalne sonde Proceq 54 kHz in procesirno enoto Proceq Pundit PL-200. Preiskave so potekale v klimatiziranem prostoru s temperaturo 21°C.

Krivulje sovisnosti med hitrostjo UZ-valov in časom so prikazane na sliki 3. Ugotovimo lahko, da se z večanjem prostorninskega deleža recikliranega agregata S podaljšuje čas vezanja cementne malte. Najmanjši vpliv na začetek vezanja je imela sestava s 25-odstotnim prostorninskim deležem agregata S, ki je začela vezati po 3,9 ure, kar je za 1,1 ure več kot pri referenčni mešanici R (2,8 ure). Sledile so mešanice RS_50, RS_75 in S_100 z začetki vezanja 7,7 ure, 10,1 ure in 32,9 ure. Tvorba metastabilne faze, ki slabo prevaja ultrazvočne valove, je bila opažena pri mešanici S_100 in je bila prisotna vse do 31,5 ure. Nakloni krivulj hitrost/čas se od začetka vezanja naprej pa vse do hitrosti 3000 m/s med seboj pomembno ne razlikujejo, iz česar lahko sklepamo, da onesnaževala v recikliranem agregatu nimajo bistvenega vpliva na mehanizem hidratacije cementa.

Poleg časa pri hitrosti UZ-valov 800 m/s (V800m/s) smo ocenili še čas pri prevojnih točkah PT1 in PT2, ki jih določimo s pomočjo odvoda hitrosti po času [Serdar, 2020] in sta dobri oceni začetka in konca vezanja cementnega kompozita. Rezultati, prikazani v preglednici 3, potrjujejo, da je hitrost 800 m/s za naše sestave primerna izbira za oceno začetka vezanja, saj se pripadajoči časi od časov PT1 razlikujejo za manj kot 10 %. Izjema je sestava RS_50, kjer je razlika 13 %.



Slika 3. Sovisnost med hitrostjo vzdolžnih UZ-valov in časom za pet sestav cementnih malt.

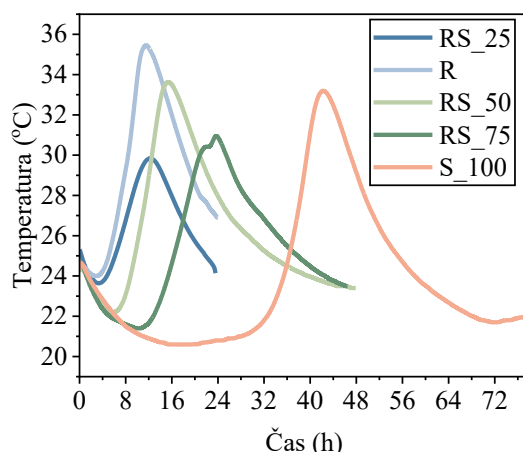
2.3.2 Meritev temperature zaradi hidratacije cementa

Meritve sprememb temperature zaradi hidratacije cementa smo izvajali z namenom validacije ultrazvočnih meritev. Uporabili smo Pt/Cd-termočlene, interval meritev je bil nastavljen na 2 minuti. Mešanica je bila vgrajena v toplotno izoliran kalup enakih dimenzij kot pri ultrazvočnih meritvah. Termočlen smo vstavili v center mešanice, saj smo tam pričakovali najvišjo temperaturo. Tudi te preiskave so potekale v klimatiziranem prostoru s temperaturo 21°C.

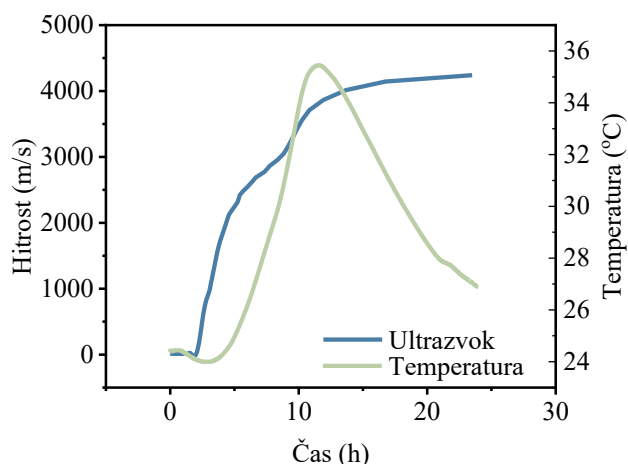
Razvoj temperature zaradi hidratacije cementa je prikazan na sliki 4. Ugotovimo lahko, da razvoj temperature dobro sledi ultrazvočnim meritvam (slika 5).

Začetek naraščanja temperature po koncu latentne faze (Tz) je bilo pri mešanici R, RS_25, RS_50, RS_75 oziroma S_100 pri času 3,67 ure, 4,17 ure, 6,9 ure, 12,13 ure oziroma 31,45 ure (preglednica 3). Ti časi se nekoliko razlikujejo od časov ocenjenega začetka vezanja V800m/s in PT1. Vseeno pa predstavljajo dovolj dobre ocene začetka vezanja v primeru, da preiskav z ultrazvokom ni mogoče opraviti. V nadaljevanju smo določili še čas Tk, pri katerem se je hitrost naraščanja temperature upočasnila (odvod temperature po času se je zmanjšal). Rezultati so podani v preglednici 3 in kažejo, da je čas pri Tk dobra ocena konca časa PT2, če preiskav z ultrazvokom ni mogoče opraviti, na primer zaradi nerazpoložljivosti ustrezne opreme ali tehničnih omejitev na terenu.

Ugotovimo lahko, da prisotna onesnaževala pomembno vplivajo na čas začetka vezanja, saj se z večanjem deleža agregata S daljša čas začetka vezanja. Poleg tega se podaljša tudi čas vezanja, v katerem preide mešanica iz plastičnega v trdno agregatno stanje. Če kot čas vezanja upoštevamo tako PT2-PT1



Slika 4. Razvoj temperature cementnih mešanic.



Slika 5. Spremljanje razvoja mikrostrukture z UZ-meritvami ter meritvami temperature – primer za sestavo R.

kot Tk-Tz, lahko ugotovimo, da ima sestava R čas vezanja približno 6,5 ure, RS_25 med 5,6 in 7,1 ure, RS_50 med 7,1 in 8,8 ure, medtem ko ima mešanica S_100 čas vezanja med 7,9 in 9,1 ure.

	V800m/s (h)	PT1 (h)	PT2 (h)	PT2-PT1 (h)	Tz (h)	Tk (h)	Tk-Tz (h)
R	2,8	3,0	9,5	6,5	3,7	10,3	6,6
RS_25	3,9	4,0	11,1	7,1	4,2	9,8	5,6
RS_50	7,7	6,8	15,6	8,8	6,9	14,0	7,1
RS_75	10,1	10,6	18,8	8,2	12,1	20,6	8,5
S_100	32,9	31,1	39,0	7,9	31,5	40,6	9,1

V800m/s – čas pri hitrosti vzdolžnih UZ-valov 800 m/s
PT1 – čas prve prevojne točke na diagramu hitrost/čas (lokalni minimum)

PT2 – čas zadnje prevojne točke na diagramu hitrost/čas (lokalni maksimum)

Tz – čas na začetku naraščanja temperature (po indukcijski dobi)

Tk – čas na koncu največje hitrosti naraščanja temperature

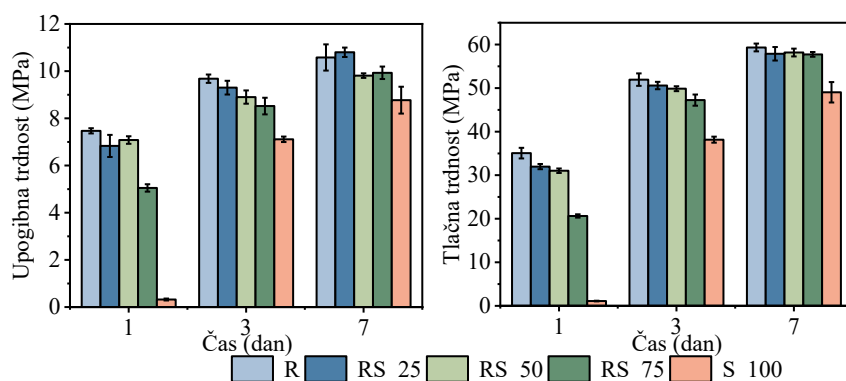
Preglednica 3. Ocenjeni časi začetka in konca vezanja ter trajanje vezanja.

2.3.3 Razvoj tlačne in upogibne trdnosti

Tlačno in upogibno trdnost smo preverjali po 1, 3 in 7 dneh skladno s standardom SIST EN 1015-11 [SIST, 2020]. Upogibno trdnost smo določali na stiskalnici MTS Exceed Model E43 s

Upogibna in tlačna trdnost cementnih kompozitov sta predstavljeni na sliki 5. Najvišjo upogibno trdnost po enem dnevu je imela referenčna mešanica R z vrednostjo $7,5 \pm 0,1$ MPa. Sledili sta ji mešanici RS_25 in RS_50. Višji koncentraciji recikliranega agregata sta rezultirali v bistveno manjši upogibni trdnosti pri sestavi RS_75 in vrednosti blizu ničle za S_100. Po treh dneh je upogibna trdnost kompozitov R in RS_25 primerljiva, medtem ko je pri sestavah RS_50, RS_75 in RS_100 povprečna upogibna trdnost dosegala za 8 %, 12 % in 27 % manjše vrednosti v primerjavi z referenčno mešanico. Po sedmih dneh sta imeli sestavi R in RS_25 enako upogibno trdnost (okrog 11 MPa), medtem ko sta sestavi RS_50 in RS_75 dosegli nekoliko nižjo vrednost (9,5 MPa). Sestava S_100 je po sedmih dneh še vedno dosegala najnižjo upogibno trdnost (9 MPa).

Podobna razmerja med trdnostmi smo ugotovili tudi pri tlačnih preiskavah. Mešanica R je po enem dnevu dosegla povprečno tlačno trdnost 35 MPa, sestavi RS_25 in RS_50 pa 32 MPa. Mešanica RS_75 je dosegla tlačno trdnost 20 MPa, sestava S_100 pa po enem dnevu ni mogla prevzeti obremenitve. Po treh dneh je bila vrednost tlačne trdnosti sestav R, RS_25 in RS_50 primerljiva. Mešanica RS_75 je po treh dneh dosegla 90 % tlačne trdnosti referenčne mešanice, mešanica S_100 pa je dosegla tlačno trdnost 40 MPa. Po sedmih dneh so vse sestave razen S_100 dosegale primerljive vrednosti tlačne trdnosti blizu 60 MPa. Sestava z recikliranim agregatom S je dosegla 50 MPa, kar je za 10 MPa nižja vrednost kot pri preostalih štirih sestavah. Ugotovili smo, da uporaba recikliranega agregata pomembno vpliva na razvoj zgodnjih upogibnih in tlačnih trdnosti, še posebej pri starosti 1 dan. Vpliv na razvoj trdnosti je kratkotrajen in je posledica oblikovanja metastabilnih hidratacijskih produktov, ki imajo v primerjavi s konvencionalnimi hidratacijskimi produkti cementa nižje upogibne in tlačne trdnosti.



Slika 6. Upogibne (levo) in tlačne (desno) trdnosti cementnih kompozitov.

kapaciteto 50 kN in hitrostjo obremenjevanja 0,25 mm/min. Tlačno trdnost smo določali z univerzalno hidravlično stiskalnico kapacitete 5000 kN, pri čemer smo največjo silo določili z merilno dozo kapacitete 500 kN. Rezultati upogibnih trdnosti so podani kot povprečje treh meritev, rezultati tlačnih trdnosti pa predstavljajo povprečje šestih vzorcev. Rezultati meritev so bili tudi statistično ovrednoteni z metodo analize varianc (ANOVA). Analiza varianc je pokazala statistično pomembne razlike med mešanicami.

3 DISKUSIJA

Analiza XRD je pokazala prisotnost kovinskih sulfidov v recikliranem agregatu, kot so sfalerit, galenit, pirit, smithsonit, epsomit, hemimorfit in melanterit. Njihove koncentracije so v območju med 0,3 % in 2,8 %. Največji masni delež v recikliranem agregatu so zavzemali železovi sulfidi, iz česar sklepamo, da predstavljajo ekonomsko nezanimiv del pri ekstrakciji rude. Pri ekstrakciji cinka in svinca je bila kamnina izpostavljena oksida-

cijskim pogojem in visokim temperaturam, kar je med drugim povzročilo oksidacijo železovih sulfidov v njihovo vodotopno obliko [Lead, n.d.]. Študije poročajo, da se svinčevi in cinkovi ioni lahko ob prisotnosti železovih ionov sproščajo že med vlažnim mletjem rude [B. Huang, 2019; X. Wang, 2020]. Galenit kot vir svinčevih ionov se v takem sistemu obnaša kot anoda in oksidira. S tem se tvorijo svinčevi ioni, svinčev hidroksid in svinčev oksisulfid [X. Wang, 2020]. Hkrati sta lahko izpostavljenost oksidativnim pogojem in visoka temperatura povzročili tudi tvorbo epsomita iz dolomita. Visoka koncentracija sulfatov in sulfidov lahko pojasni nižjo pH-vrednost recikliranega agregata v primerjavi s referenčnim agregatom. Nižja pH-vrednost ima lahko pomemben vpliv na vezanje cementnih kompozitov. Wang in sod. [Y. Wang, 2023] so ugotovili, da je omenjena metoda določanja pH-vrednosti agregata dober pokazatelj njegove sestave.

Z večanjem koncentracije recikliranega agregata se je večal razlez sveže malte, kar pomeni, da bi za enako konsistenco (enak razlez) lahko nižali delež superplastifikatorja ali količino vode. Omenjeni pojav si lahko razložimo z znižanjem elektrostatske odbojne sile med vodo in cementnim delcem zaradi prisotnosti kovinskih spojin v agregatu [T. Huang, 2022].

Višji delež recikliranega agregata je po drugi strani podaljšal čas začetka vezanja ter čas prehoda v trdno agregatno stanje. Za sestavi RS_75 in S_100 so postali časi začetka in konca vezanja predolgi za običajno uporabo. Glede na meritve vezanja z ultrazvokom se je v vzorcu S_100 po 12 urah oblikoval tudi metastabilni produkt, ki je bil prisoten vse do 30 ur. Meritve z ultrazvokom in trdnosti kažejo, da spojine, prisotne v recikliranem agregatu, reagirajo s cementno matrico, tudi ko je njihov delež v agregatu nekaj odstotkov. Vsekakor pa njihov vpliv na začetne trdnosti in čas vezanja ni velik pri 25- in 50-odstotnem prostorninskem deležu recikliranega agregata. Pri večjih deležih recikliranega agregata pa sta potrebna previdnost in razumevanje procesov v mikrostrukturi, da se izognemo poznejšim težavam. Rezultati upogibne in tlačne trdnosti sestave S_100, ki vsebuje samo recikliran agregat, kažejo na zamik v razvoju trdnosti, predvsem zaradi časa začetka vezanja, ki je daljši od 30 ur, in daljšega prehoda v trdno agregatno stanje (40 ur). To pomeni, da bi potencialno lahko bila za uporabo v gradbeništvu uporabna tudi ta sestava cementnega kompozita.

Na podlagi rezultatov preiskav, prikazanih v tem prispevku, lahko ugotovimo, da je uporaba recikliranega agregata S v gradbeništvu možna. Pred njegovo praktično uporabo pa je treba poznati njegovo mineraloško sestavo in tehnološke procese, ki jim je bil ta agregat izpostavljen, preden je postal sekundarna surovina. Ravno tako je treba pri agregatu S sistematično preveriti njegovo kompatibilnost z različnimi cementi ter mineralnimi dodatki in kemijskimi dodatki. Dolgoročna obstojnost betona s tem agregatom kot tudi "usoda" težkih kovin, ko je beton podvržen intenzivnemu propadu, še nista raziskani, zato je smiselno agregat S uporabiti za betone, kjer ni zahteve po dolgi življenjski dobi in kjer beton ni izpostavljen agresivnim vplivom okolja.

Podaljšani časi vezanja pri agregatu S kažejo na nepričakovan vpliv recikliranega agregata na lastnosti betonov pri zgodnjih starostih. Vezanje betonov ni preiskava, ki bi jo izvajali v okviru začetnega tipskega preizkusa betona (ZTPB) po SIST EN 206

[SIST, 2003], zato lahko tovrsten vpliv agregata spregledamo. Pred vključevanjem različnih sekundarnih surovin v betone, kjer imajo vlogo agregata, je zato treba najprej ustrezno dopolniti obvezen nabor preiskav za ZTPB.

4 ZAKLJUČEK

S sistematičnim pristopom smo ugotovili, da je uporaba recikliranega agregata S v gradbeništvu možna. V primeru recikliranega agregata, ki izhaja iz rudnika svinca in cinka, se je 25-odstotna koncentracija izkazala kot najprimernejša za uporabo v betonu. To smo pokazali z ultrazvočnimi meritvami in meritvami temperature med vezanjem cementnega kompozita ter tlačnimi in upogibnimi trdnostmi cementnih kompozitov pri zgodnji starosti. Ugotovili smo, da na čas začetka vezanja in čas prehoda kompozita v trdno agregatno stanje pomembno vplivajo tudi nizke koncentracije težkih kovin, katere se z rutinskimi preiskavami agregata pogosto zanemari. Hkrati je mineraloška karakterizacija recikliranega agregata kompleksna, predvsem zaradi kompleksnih tehnoloških postopkov pridobivanja svinca in cinka.

5 ZAHVALA

Avtorji se za financiranje raziskav zahvaljujejo ARIS iz programskih skupin P2-0185 in P1-0175.

6 LITERATURA

Chen, X., Guo, Y., Ding, S., Zhang, H., Xia, F., Wang, J., Zhou, M., Utilization of red mud in geopolymer-based pervious concrete with function of adsorption of heavy metal ions, <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.09.263>, 2018.

Garg, N., White, C. E., Mechanism of zinc oxide retardation in alkali-activated materials: An in situ X-ray pair distribution function investigation, *Journal of Materials Chemistry A*, 5(23), 11794–11804, <https://doi.org/10.1039/c7ta00412e>, 2017.

Giergiczny, Z., Król, A., Król, K., Immobilization of heavy metals (Pb, Cu, Cr, Zn, Cd, Mn) in the mineral additions containing concrete composites, *Journal of Hazardous Materials*, 160, 247–255, <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.03.007>, 2008.

Huang, B., Lai, H., Deng, J., Xu, H., Fan, G., Study on the Interaction between Galena and Sphalerite during Grinding Based on the Migration of Surface Components, *ACS Omega*, 4(7), 12489–12497, <https://doi.org/10.1021/acsomega.9b01173>, 2019.

Huang, T., Yuan, Q., Zuo, S., Xie, Y., Shi, C., New insights into the effect of gypsum on hydration and elasticity development of C3S paste during setting, *Cement and Concrete Research*, 159, <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2022.106860>, 2022.

Katayama, T., How to identify carbonate rock reactions in concrete, In *Materials Characterization* (Vol. 53, pp. 85–104), <https://doi.org/10.1016/j.matchar.2004.07.002>, 2004.

Katayama, T., The so-called alkali-carbonate reaction (ACR) - Its mineralogical and geochemical details, with special reference

to ASR, Cement and Concrete Research, 40(4), 643–675, <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2009.09.020>, 2010.

Keppert, M., Retarding action of various lead (II) salts on setting of Portland cement, In Key Engineering Materials (Vol. 760 KEM, pp. 43–48). Trans Tech Publications Ltd, <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.760.43>, 2018.

Krishnaraj, L., Ramesh, N., Kumar, R. S., George, P. K., Characterization Study of Zinc Sulphate's Influence and Retarding Mechanism with Coarser and Finer Fly Ash Particles in Concrete, KSCE Journal of Civil Engineering, 24(9), 2751–2766, <https://doi.org/10.1007/s12205-020-2116-5>, 2020.

Lead, (n.d.), Retrieved April 19, 2024, from <https://www.essentialchemicalindustry.org/metals/lead.html#>

Lee, H. K., Lee, K. M., Kim, Y. H., Yim, H., Bae, D. B., Ultrasonic in-situ monitoring of setting process of high-performance concrete, Cement and Concrete Research, 34(4), 631–640, <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2003.10.012>, 2004.

Massarweh, O., Maslehuddin, M., Al-Dulaijan, S. U., Shameem, M., Performance evaluation of heavy oil fly ash as a retarder of Portland cement hydration, Journal of Building Engineering, 34, <https://doi.org/10.1016/j.jobe.2020.101881>, 2021.

Mehta, P. K., Monteiro, P. J. M., Concrete : microstructure, properties, and materials (4th ed.). Mc Graw Hill, 2013.

Nearly-zero energy and zero-emission buildings - European Commission, (n.d.), Retrieved May 12, 2025, from https://energy.ec.europa.eu/topics/energy-efficiency/energy-efficient-buildings/nearly-zero-energy-and-zero-emission-buildings_en?utm_source=chatgpt.com

Serdar, M., Gabrijel, I., Schlicke, D., Staquet, S., Azenha, M. (Eds.), Advanced Techniques for Testing of Cement-Based Materials. Cham: Springer International Publishing, <https://doi.org/10.1007/978-3-030-39738-8>, 2020.

Silatikunsatid, T., Jaitanong, N., Narksitipan, S., A study on influence of zinc oxide in cement composite materials, In Key Engineering Materials (Vol. 772 KEM, pp. 95–99). Trans Tech Publications Ltd, <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.772.95>, 2018.

SIST, SIST EN 1015-6:1999: Metode preskušanja zidarskih malt - 6. del: Ugotavljanje prostorninske mase sveže malte, 1999.

SIST, SIST EN 1015-3:2001. Methods of test for mortar for masonry - Part 3: Determination of consistence of fresh mortar (by flow table). Ljubljana: Slovenski inštitut za standardizacijo, 2001.

SIST, SIST EN 206-1:2003: Beton – 1.del – Specifikacija, lastnosti, proizvodnja in skladnost, 2003.

SIST, (a), SIST EN 197-1:2011:Cement - Part 1: Composition, specifications and conformity criteria for common cements, 2011.

SIST, (b), SIST EN 1097-1:2011: Tests for mechanical and physical properties of aggregates - Part 1: Determination of the resistance to wear, 2011.

SIST, SIST EN 933-1:2012: Preskusi geometričnih lastnosti agregatov, 2012.

SIST, SIST EN 1015-11:2020 Metode preskušanja zidarske malte - 11. del: Določevanje upogibne in tlačne trdnosti strjene malte, 2020.

Slovenski standard. SIST EN 933-1:2012, Preskusi geometričnih lastnosti agregatov, = Tests for geometrical properties of aggregates. [Ljubljana]: Slovenski inštitut za standardizacijo, 2012.

Štukovnik, P., Bosiljkov, V. B., Marinšek, M., Detailed investigation of ACR in concrete with silica-free dolomite aggregate, Construction and Building Materials, 216, 325–336, <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.04.260>, 2019.

Štukovnik, P., Marinšek, M., Mirtič, B., Bokan Bosiljkov, V., Influence of alkali carbonate reaction on compressive strength of mortars with air lime binder, Construction and Building Materials, 75, 247–254, <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2014.11.024>, 2015.

Tam, V. W. Y., Soomro, M., Evangelista, A. C. J., A review of recycled aggregate in concrete applications (2000–2017), Construction and Building Materials, 172, 272–292, <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.03.240>, 2018.

Turk, T., Marinšek, M., Štukovnik, P., Bokan Bosiljkov, V., Resistance of cement composites with an alkali carbonate reaction (ACR) to chloride ions and the freeze-thaw cycles, Case Studies in Construction Materials, 22, e04363, <https://doi.org/10.1016/j.cscm.2025.e04363>, 2025.

Wang, X., Qin, W., Jiao, F., Wu, J., The influence of galvanic interaction on the dissolution and surface composition of galena and pyrite in flotation system, Minerals Engineering, 156, <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2020.106525>, 2020.

Wang, Y., Chen, J., Yan, Q., Peng, Y., Kong, L., Quantitative characterization of aggregates and their chemical constituents in terms of acid and alkaline indicators, Case Studies in Construction Materials, 18, <https://doi.org/10.1016/j.cscm.2023.e02079>, 2023.

Xing, W., Tam, V. W., Le, K. N., Hao, J. L., Wang, J., Life cycle assessment of recycled aggregate concrete on its environmental impacts: A critical review, Construction and Building Materials, 317, 125950, <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2021.125950>, 2022.