

Univerza
v Ljubljani
Fakulteta
*za gradbeništvo
in geodezijo*



Jamova cesta 2
1000 Ljubljana, Slovenija
<http://www3.fgg.uni-lj.si/>

DRUGG – Digitalni repozitorij UL FGG
<http://drugg.fgg.uni-lj.si/>

V zbirki je izvorna različica doktorske disertacije.

Prosimo, da se pri navajanju sklicujete na bibliografske podatke, kot je navedeno:

University
of Ljubljana
Faculty of
*Civil and Geodetic
Engineering*



Jamova cesta 2
SI – 1000 Ljubljana, Slovenia
<http://www3.fgg.uni-lj.si/en/>

DRUGG – The Digital Repository
<http://drugg.fgg.uni-lj.si/>

This is an original PDF file of doctoral thesis.

When citing, please refer as follows:

Zalar Serjun, V. 2015. Karakterizacija in imobilizacija bele žindre iz procesov sekundarne metalurgije v cementnih kompozitih. = Characterization and immobilization of white slag from secondary metallurgical processes in cementitious composites. Doctoral dissertation. Ljubljana, Univerza v Ljubljani, Fakulteta za gradbeništvo in geodezijo. (Mentorica Mirtič, B., somentorica Mladenovič, A.)

<http://drugg.fgg.uni-lj.si>

Univerza
v Ljubljani

*Naravoslovnotehniška
fakulteta*



DOKTORSKI ŠTUDIJSKI
PROGRAM III. STOPNJE
GRAJENO OKOLJE

Kandidatka:

VESNA ZALAR SERJUN, univ. dipl. inž. geol.

**KARAKTERIZACIJA IN IMOBILIZACIJA BELE
ŽLINDRE IZ PROCESOV SEKUNDARNE
METALURGIJE V CEMENTNIH KOMPOZITIH**

Doktorska disertacija številka: 23/GO

**CHARACTERIZATION AND IMMOBILIZATION OF
WHITE SLAG FROM SECONDARY METALLURGICAL
PROCESSES IN CEMENTITIOUS COMPOSITES**

Doctoral thesis No.: 23/GO

Soglasje k temi doktorske disertacije je dala Komisija za doktorski študij na 29. seji,
dne 13. junija 2012.

Za mentorico je bila imenovana prof. dr. Breda Mirtič, UL NTF, za somentorico pa
doc. dr. Ana Mladenovič, ZAG.

Ljubljana, 30. junij 2015

Univerza
v Ljubljani

*Naravoslovnotehniška
fakulteta*



Komisijo za oceno ustreznosti teme doktorske disertacije v sestavi:

- prof. dr. Breda Mirtič, UL NTF,
- doc. dr. Ana Mladenovič, ZAG,
- doc. dr. Matej Dolenc, UL NTF,
- prof. dr. Radmila Milačič, IJS,
- izr. prof. dr. Violeta Bokan Bosiljkov, UL FGG,

je imenoval Senat Naravoslovnotehniške fakultete na 28. redni seji, dne 22. marca 2012.

Poročevalce za oceno doktorske disertacije v sestavi:

- doc. dr. Matej Dolenc, UL NTF,
- prof. dr. Radmila Milačič, IJS,
- izr. prof. dr. Violeta Bokan Bosiljkov, UL FGG,

je imenoval Senat Naravoslovnotehniške fakultete na 17. redni seji, dne 26. marca 2015.

Komisijo za zagovor doktorske disertacije v sestavi:

- doc. dr. Željko Vukelić, prodekan UL NTF, predsednik Komisije za zagovor,
- prof. dr. Breda Mirtič, UL NTF, mentorica,
- doc. dr. Ana Mladenovič, ZAG, somentorica
- doc. dr. Matej Dolenc, UL NTF,
- prof. dr. Radmila Milačič, IJS,
- prof. dr. Violeta Bokan Bosiljkov, UL FGG,

je imenoval Senat Naravoslovnotehniške fakultete na 20. redni seji, dne 23. junija 2015.

IZJAVA O AVTORSTVU

Podpisana **Vesna Zalar Serjun** izjavljam, da sem avtor doktorske disertacije z naslovom »**Karakterizacija in imobilizacija bele žindre iz procesov sekundarne metalurgije v cementnih kompozitih**«.

Izjavljam, da je elektronska različica v vsem enaka tiskani različici.

Izjavljam, da dovoljujem objavo elektronske različice v digitalnih repozitorijih.

Ljubljana, 30. rožnik 2015

.....

(podpis)

Zalar Serjun, V. 2015. Karakterizacija in imobilizacija bele žindre iz procesov sekundarne metalurgije v cementnih kompozitih. Dokt. dis. Ljubljana, UL FGG, UL NTF, Doktorski študijski program Grajeno okolje, smer Geologija.

ERRATA

Stran z napako	Vrstica z napako	Namesto	Naj bo
-----------------------	-------------------------	----------------	---------------

BIBLIOGRAFSKO-DOKUMENTACIJSKA STRAN IN IZVLEČEK

UDK:	625.821.4:669(497.4)(043.3)
Avtor:	Vesna Zalar Serjun
Mentor:	prof. dr. Breda Mirtič
Somentor:	doc. dr. Ana Mladenovič
Naslov:	Karakterizacija in imobilizacija bele žindre iz procesov sekundarne metalurgije v cementnih kompozitih
Tip dokumenta:	Doktorska disertacija
Obseg in oprema:	169 str., 45 sl., 32 pregl., 1 en.
Ključne besede:	bela žindra, imobilizacija, cementni kompoziti, hidratacija, krom

Izvleček

Osnovno izhodišče dela je definirati tak cementni kompozit z dodatkom bele (ponovčne) žindre, ki bo zagotavljal funkcionalnost za izbrane namene ter hkrati preprečeval širjenje škodljivih snovi v okolje. Ponovna uporaba (recikliranje) sekundarnih metalurških žlinder iz proizvodnje nerjavnega jekla ima namreč pomemben sinergijski učinek na okolje. V okviru preiskav smo se osredotočili na podrobno karakterizacijo žindre, ki izhaja iz dveh različnih procesov sekundarne rafinacije visoko legiranega jekla v ponovci ter na cementne kompozite z dodatkom le-te. V sklopu laboratorijskih raziskav je bilo preiskanih več cementnih kompozitov z dodatkom bele ponovčne žindre. Vzporedno so bili za primerjavo preiskani tudi referenčni cementni kompoziti in kompoziti z dodatkom konvencionalnega suplementarnega cementnega materiala (apnenčeva moka). Rezultati kažejo, da dobrih 50 mas. % preiskovane žindre sestavljajo hidravlično aktivni minerali, med katerimi močno prevladujejo kalcijevi aluminati. Malte z dodatkom preiskovane žindre izkazujejo večjo stopnjo prirastka trdnosti v primerjavi z maltami z dodatkom apnenčeve moke, kar je posledica večje količine nastalih hidrationskih produktov. Dodajanje preiskovane žindre cementnim kompozitom je bilo ocenjeno tudi iz vidika okoljskih vplivov na podlagi dolgoročnega izlužitvenega testa. Preiskovana žindra stabilizira krom z njenimi redukcijskimi in hidravličnimi karakteristikami, kar kaže na pomemben pozitiven učinek preiskovane žindre v cementnem kompozitu. V okviru mehanskih preiskav malt po izlužitvenem testu je bila ovrednotena trajnost, ki kaže na to, da preiskovana žindra ne zmanjšuje trajnosti tovrstnih malt. Rezultati kažejo, da se preiskovana bela ponovčna žindra lahko uporabi kot suplementarni cementni material.

Ta stran je namenoma prazna.

BIBLIOGRAPHIC-DOCUMENTALISTIC INFORMATION AND ABSTRACT

UDC: 625.821.4:669(497.4)(043.3)
Author: Vesna Zalar Serjun
Supervisor: Professor, Ph.D., Mirtič Breda
Co-supervisor: Assistant Professor, Ph.D., Ana Mladenovič
Title: Characterization and immobilization of white slag from secondary metallurgical processes in cementitious composites
Document type: Doctoral Dissertation
Notes: 169 p., 45 fig., 32 tab., 1 eq.
Keywords: ladle slag, immobilization, cement composites, hydration, chromium

Abstract

The fundamental objective of this study was to define such a cement composite with the addition of white (ladle) slag, which will provide functionality for selected purposes and furthermore, prevent the leaching of toxic elements into the environment. The recovery (recycling) of secondary metallurgical slags from stainless steel production has an important synergistic impact on the environment. In this study, detailed characterization of slag derived from two different ladle refining processes of stainless steel production has been performed. In order to assess its potential for use as a supplementary cementitious material, slag cement composites as well as slag itself were investigated. A comparative study of reference cement composites and cement composites to which a conventional supplementary cementitious material (limestone filler) had been added, was also performed. The results showed that the slag contains hydraulic phases to a total amount of about 50 %. Calcium aluminates are the predominant constituents. In the case of slag cement composites, a larger degree of strength development was observed in comparison to the cement composite with the addition of limestone filler. This was attributed to the larger proportion of hydration products formed in the slag cement composite. The environmental impact of cement composite with the addition of the investigated slag was further evaluated. The results revealed that chromium was immobilized in the cement composites with the addition of slag. Cr(VI) content originating from the cement was also appreciably reduced by the added slag, which thus had significant positive environmental effects. The stabilization process is controlled by the reducing and hydraulic properties of the slag. It was demonstrated that the presence of the investigated slag in cement composites does not influence its durability. The investigated white (ladle) slag can be implemented in cement composites as supplementary cementitious material.

VIII

Zalar Serjun, V. 2015. Karakterizacija in imobilizacija bele žindre iz procesov sekundarne metalurgije v cementnih kompozitih. Dokt. dis. Ljubljana, UL FGG, UL NTF, Doktorski študijski program Grajeno okolje, smer Geologija.

Ta stran je namenoma prazna.

Zalar Serjun, V. 2015. Karakterizacija in imobilizacija bele žindre iz procesov sekundarne metalurgije v cementnih kompozitih. Dokt. dis. Ljubljana, UL FGG, UL NTF, Doktorski študijski program Grajeno okolje, smer Geologija.

'It always seems impossible until it's done. '

Nelson Mandela

ZAHVALA

Doktorski študij je sofinancirala Evropska unija, in sicer iz Evropskega socialnega sklada. Sofinanciranje se je izvajalo v okviru Operativnega programa razvoja človeških virov za obdobje 2007-2013, 1. razvojne prioritete Spodbujanje podjetništva in prilagodljivosti; prednostne usmeritve_1. 3: Štipendijske sheme. Delno je študij sofinanciral tudi Oddelek za geologijo (Univerza v Ljubljani, Naravoslovnotehniška fakulteta). Za pomoč pri pridobivanju sredstev se iskreno zahvaljujem prof. dr. Bredi Mirtič in dr. Željku Pogačniku, ter podjetju Salonit Anhovo d. d. Hvala za zaupanje in priložnost!

Najlepše se zahvaljujem mentoricama prof. dr. Bredi Mirtič in doc. dr. Ani Mladenovič, ter članici komisije prof. dr. Radmili Milačič, ki so mi raziskovalno delo omogočile, mi nudile strokovne napotke in pomoč, bile vedno na voljo za vsakršna vprašanja, razprave in klice na pomoč, nesebično podajale znanje in izkušnje ter me vsestransko podpirale.

Iskrena zahvala prof. dr. Antonu Medenu iz Fakultete za kemijo in kemijsko tehnologijo in dr. Romanu Gabrovšku iz Kemijskega inštituta v Ljubljani, za vso pomoč in znanje, ki sta ga delila z mano, prvi v vezi s praškovno rentgensko difrakcijo, drugi v vezi s termično analizo. Najlepša hvala dr. Luciji Hanžič za pomoč in sproščene vidike uradnih tematik. Za pomoč hvala tudi prof. dr. Nataši Logar Zabukovec in dr. Alenki Ristič iz Kemijskega inštituta v Ljubljani, Lucu Modoli iz Acciaierie Bertoli Safau, zanesljivi ekipi iz oddelka za geologijo Emi Hrovatin, Miranu Udovču in Barbari Bohar Bobnar ter Alenki Mauko Pranjč, Sabini Drnovšek in Janku Čretniku iz Zavoda za gradbeništvo Slovenije.

Za vse in še več pa gre zahvala v prvi vrsti moji mami! V paketu hkrati tudi sestrovju, 'bratovju' ter malim in velikim nečakom, nečakinji ter seveda Lidiji, Ivanu, teti Lenčki, Tomaževim starim staršem in vsem, ki ste vseskozi držali pesti zame, mi kakorkoli pomagali, me razumeli ter vzpodbujali, bodrili in podpirali moj moto, da se počasi daleč pride.

Hvala nepogrešljivemu delu sotrpinstva na poti do novih zmag.

'Last but not the least': Tomaž, hvala, super si!

KAZALO VSEBINE

BIBLIOGRAFSKO-DOKUMENTACIJSKA STRAN IN IZVLEČEK	V
BIBLIOGRAPHIC-DOCUMENTALISTIC INFORMATION AND ABSTRACT.....	VII
ZAHVALA.....	XI
KAZALO VSEBINE.....	XIII
KAZALO SLIK.....	XVII
LIST OF FIGURES	XX
KAZALO PREGLEDNIC	XXIII
LIST OF TABLES	XXV
OKRAJŠAVE IN SIMBOLI.....	XXVII
1 UVOD	1
1.1 PREDSTAVITEV PROBLEMATIKE	1
1.2 DEFINICIJA IZHODIŠČ IN CILJEV DELA	2
1.3 ZASNOVA DELA	4
2 TEORETIČNE OSNOVE.....	5
2.1 HIDRAVLIČNE FAZE CEMENTA IN HIDRATACIJSKI PRODUKTI.....	5
2.1.1 Cement.....	5
2.1.2 Hidracija silikatnih faz.....	7
2.1.3 Hidracija aluminatnih faz	9
2.1.4 AFt, AFm faze	13
2.1.5 Kloridi v produktih hidracije cementa.....	17
2.2 MINERALNI DODATKI OZ. SUPLEMENTARNI CEMENTNI MATERIALI (SCM)	18
2.2.1 Apnenčeva moka	19
2.2.2 Bela žindra (sekundarna žindra pri proizvodnji nerjavnega jekla).....	21
2.3 OCENA VPLIVOV NA OKOLJE (ZAKONODAJA).....	24
2.3.1 Krom.....	26
2.3.2 Vanadij, Molibden, Barij.....	28
2.4 REMEDIACIJA (S/S) TOKSIČNIH KOMPONENT	29
2.4.1 Sorpcijski potencial cementne matrice	30
2.4.1.1 Krom	31

2.4.1.2	<i>Vanadij, Molibden, Barij</i>	34
3	EKSPERIMENTALNO DELO	35
3.1	MATERIALI	35
3.1.1	Vhodne komponente	35
3.1.1.1	<i>Bela (ponovčna) žindra</i>	35
3.1.1.2	<i>Apnenčeva (kamena) moka</i>	36
3.1.1.3	<i>Cement</i>	36
3.1.1.4	<i>Agregat</i>	37
3.1.2	Kompoziti (pasta iz bele žlindre, cementne malte, cementne paste)	37
3.1.2.1	<i>Pasta iz bele žlindre</i>	37
3.1.2.2	<i>Indeks hidravlične aktivnosti bele žlindre</i>	37
3.1.2.3	<i>Cementni kompoziti</i>	37
3.2	METODE IN POSTOPKI RAZISKAV TER PRIPRAVA VZORCEV ZA ANALIZE	38
3.2.1	Dolgoročni izlužitveni test.....	38
3.2.2	Mineralna sestava	41
3.2.2.1	<i>Vsebnost nekarbonatnega ostanka</i>	41
3.2.2.2	<i>Praškovna rentgenska difrakcijska analiza (XRD)</i>	41
3.2.2.3	<i>Vrstična elektronska mikroskopija z elektronsko disperzijsko spektroskopijo (SEM/EDS)</i>	43
3.2.2.4	<i>Infrardeča spektroskopija s Fourierjevo transformacijo (FTIR)</i>	43
3.2.2.5	<i>Termogravimetrična analiza (TGA)</i>	44
3.2.3	Kemijska sestava	44
3.2.3.1	<i>Celotne koncentracije elementov apnenčeve moke</i>	44
3.2.3.2	<i>Celotne koncentracije elementov bele žlindre in cementa</i>	44
3.2.3.3	<i>Koncentracije elementov v vodnih izlužkih bele žlindre in cementa</i>	45
3.2.3.4	<i>Plamenska atomska absorpcijska spektrometrija (FAAS)</i>	45
3.2.3.5	<i>Masna spektrometrija z induktivno sklopljeno plazmo (ICP-MS)</i>	46
3.2.3.6	<i>Absorpcijska spektrometrija z UV/Vis detekcijo</i>	46
3.2.3.7	<i>Reagenti in steklovina</i>	47
3.2.4	Fizikalno-mehanske lastnosti.....	48
3.2.4.1	<i>Prostorninska masa</i>	48
3.2.4.2	<i>Zrnastostna sestava</i>	48
3.2.4.3	<i>Lastna hidravlična kapaciteta bele žlindre (ang. self – cementing capacity)</i>	48
3.2.4.4	<i>Indeks hidravlične aktivnosti bele žlindre (ang. activity index)</i>	48

3.2.4.5	Živosrebrna porozimetrija (MIP)	49
3.2.4.6	Plinska sorbcija	50
3.2.4.7	Upogibna in tlačna trdnost.....	50
3.2.5	Ovrednotenje točnosti in natančnosti analiznih metod.....	51
3.2.5.1	Kemijska analiza.....	51
3.2.5.2	Analiza poroznosti	51
4	REZULTATI Z INTERPRETACIJO	52
4.1	I. DEL: KARAKTERIZACIJA VHODNIH KOMPONENT	52
4.1.1	Fizikalne lastnosti.....	52
4.1.2	Kemijska in mineralna sestava	55
4.1.2.1	Celotne koncentracije elementov vhodnih komponent.....	55
4.1.2.2	Koncentracije elementov bele žlindre in cementa v vodnih izlužkih.....	57
4.1.2.3	Mineralna sestava vhodnih komponent	60
4.1.2.4	Kalcijev karbonat v apnenčevi moki.....	72
4.2	II. DEL: KARAKTERIZACIJA (CEMENTNIH) KOMPOZITOV	72
4.2.1	Lastna – hidravlična (ang. self – cementing) kapaciteta bele žlindre.....	72
4.2.2	Indeks hidravlične aktivnosti bele žlindre (ang. activity index).....	74
4.2.3	Fazna sestava cementnih past	76
4.2.4	Mehansko-fizikalne lastnosti malt.....	84
4.2.4.1	Trdnost.....	84
4.2.4.2	Poroznost.....	87
4.3	III. DEL: DOLGOROČNI IZLUŽITVENI TEST	93
4.3.1	Dolgoročni vplivi referenčnih cementnih malt in cementnih malt z dodatkom bele žlindre na okolje	93
4.3.1.1	Izluževanje izbranih elementov.....	94
4.3.1.2	Izluževanje celotnega kroma in Cr(VI).....	99
4.3.2	Mehanizem mobilizacije Cr v cementnih maltah z dodatkom bele žlindre.....	103
4.3.2.1	Redukcijski potencial bele žlindre	103
4.3.2.2	Imobilizacija Cr v vezivu cementnih malt z dodatkom bele žlindre.....	104
4.3.3	Mehansko-fizikalne lastnosti malt po končanem izlužitvenem testu	113
4.4	IV. DEL: OVREDNOTENJE TOČNOSTI IN NATANČNOSTI ANALIZNIH METOD	117
4.4.1	Kemijska analiza	117
4.4.2	Določanje poroznosti.....	119
4.4.2.1	Plinska sorpcija	119

4.4.2.2	<i>Živosrebrna porozimetrija</i>	125
5	ZAKLJUČKI	133
5.1	REZULTATI IN UGOTOVITVE PREISKAV IN ANALIZ	133
5.2	PRISPEVEK DOKTORSKE DISERTACIJE	136
5.3	PRIPOROČILA IN NAPOTKI ZA NADALJNJE DELO.....	137
6	POVZETEK	138
7	SUMMARY	140
VIRI	142

KAZALO SLIK

<i>Slika 2.1: Prikaz nanostrukture C-S-H gela (plasti ponazarjajo C-S-H domene, na katere so adsorbirane molekule vode, označene s krožci) (povzeto po Glasser, 1993).....</i>	<i>8</i>
<i>Slika 2.2: Shematski prikaz strukture SO₄-AFt faze (prirejeno po NC State University, 2014).</i>	<i>14</i>
<i>Slika 2.3: Shematski prikaz plastnate strukture AFm (LDH) faz (prirejeno po Diarium, 2012).</i>	<i>15</i>
<i>Slika 2.4: Eksperimentalno merjene temperature faznih premen C₂S polimorfnih modifikacij (prirejeno po Cavallotti et al., 2007).....</i>	<i>23</i>
<i>Slika 3.1: Bela žindra, odložena na začasno deponijo pred procesom staranja (A) in končna deponija bele žlindre (B).....</i>	<i>36</i>
<i>Slika 3.2: Polietilenske posode s preizkušanci med dolgoročnim izlužitvenim testom.</i>	<i>40</i>
<i>Slika 3.3: Shematski prikaz izvedbe eksperimentov izlužitvenega testa na osnovi difuzije.....</i>	<i>41</i>
<i>Slika 3.4: Priprava vzorcev za merjenje Cr(VI) s spektrofotometrično metodo.</i>	<i>47</i>
<i>Slika 4.1: SEM mikroposnetek bele žlindre (levo) in apnenčeve moke (desno).....</i>	<i>52</i>
<i>Slika 4.2: Porazdelitev velikosti zrn vhodnih komponent.</i>	<i>53</i>
<i>Slika 4.3: Sorpcijska izoterma (A) ter diagram porazdelitve por (B) bele žlindre in apnenčeve moke, določene z dušikovo sorpcijsko analizo.....</i>	<i>54</i>
<i>Slika 4.4: MIP analiza bele žlindre in apnenčeve moke.</i>	<i>55</i>
<i>Slika 4.5: Območje preiskovane bele žlindre v sistemu CaO–Al₂O₃–SiO₂.</i>	<i>57</i>
<i>Slika 4.6: SEM/EDS faz, ki v svoji sestavi vsebujejo Cr. Kromit v beli žindri (levo) in Cr v (deloma hidratiziranem) zrnju cementnega klinkerja (kalcijev silikat) v cementni (referenčni) malti (desno).</i>	<i>59</i>
<i>Slika 4.7: Difraktogram bele žlindre.</i>	<i>60</i>
<i>Slika 4.8: Rietveldova fazna analiza vhodnih komponent.</i>	<i>61</i>
<i>Slika 4.9: FTIR spektri vhodnih komponent.</i>	<i>63</i>
<i>Slika 4.10: SEM mikroposnetki zrn bele žlindre karakterizirani z 'mapping' EDS analizo.....</i>	<i>65</i>
<i>Slika 4.11: SEM mikroposnetki zrn bele žlindre, karakterizirani s točkovno EDS analizo.</i>	<i>68</i>
<i>Slika 4.12: TG (črna) in DTG (rdeča) krivulja bele žlindre.</i>	<i>70</i>
<i>Slika 4.13: Difraktogram bele žlindre (LS), žlindrine paste (LSP) in njune razlike (LS - LSP).</i>	<i>73</i>
<i>Slika 4.14: SEM/EDS analiza površine svežega preloma LSP po 28 dneh hidratacije.</i>	<i>74</i>
<i>Slika 4.15: Indeks hidravlične aktivnosti bele žlindre za posamezno cementno malto ter mejne vrednosti, določene za GGBFS.</i>	<i>76</i>
<i>Slika 4.16: Difraktogrami cementne paste z dodatkom bele žlindre (LSp), cementne paste z dodatkom apnenčeve moke (APMp) in referenčne cementne paste (Rp) po 1, 2, 7, 28 in 90 dneh hidratacije.</i>	<i>78</i>
<i>Slika 4.17: Izsek difraktogramov referenčne cementne paste (Rp) po 1, 2, 7, 28 in 90 dneh hidratacije, kjer so razvidni I₁₀₀ ukloni etringita (E), monosulfoaluminata (Ms) in hidrokalumita (Hy).</i>	<i>79</i>
<i>Slika 4.18: Časovni razvoj vrednotenih hidratacijskih produktov: portlandita, C-S-H, etringita, hidrokalumita, monokarboaluminata in katoita v cementnih pastah z dodatkom bele žlindre (LSp), z dodatkom apnenčeve moke (APMp) in referenčni cementni pasti (Rp).....</i>	<i>80</i>

<i>Slika 4.19: SEM mikroposnetki preiskovanih cementnih past z dodatkom bele žindre (LSp), cementnih past z dodatkom apnenčeve moke (APMp) in referenčnih cementnih past (Rp) po 1, 2, 7, 28 in 90 dneh hidratacije. ...</i>	82
<i>Slika 4.20: SEM/EDS mikroposnetki LSp, APMp in Rp pri večji povečavi.</i>	83
<i>Slika 4.21: Tlačna in upogibna trdnost malt z dodatkom bele žindre (LSm), malt z dodatkom apnenčeve moke (APMm) in referenčnih malt (Rm) pri starosti 2, 7, 28 in 90 dni.....</i>	85
<i>Slika 4.22: Poroznost malt z dodatkom bele žindre (LSm), malt z dodatkom apnenčeve moke (APMm) in referenčnih cementnih malt (Rm) po 2, 7, 28 in 90 dneh hidratacije, določena z MIP.</i>	88
<i>Slika 4.23: Porazdelitev nano por v maltah z dodatkom bele žindre (LSm), malt z dodatkom apnenčeve moke (APMm) in referenčnih malt (Rm) po 2, 7, 28 in 90 dneh hidratacije, določena s plinsko sorpcijo.....</i>	89
<i>Slika 4.24: SEM/EDS analiza malt z dodatkom bele žindre (LSm), malt z dodatkom apnenčeve moke (APMm) in referenčnih malt (Rm) po 2, 7, 28 in 90 dneh hidratacije pri manjši (A) in večji (B) povečavi.....</i>	92
<i>Slika 4.25: Koncentracije V v odvisnosti od časa izluževanja z vodo in slano vodo iz kompaktnih (A) in zdrobljenih (B) referenčnih cementnih malt (Cc) in cementnih malt z dodatkom bele žindre (CcLS). Višina stolpca predstavlja povprečje dveh paralelnih določitve (vrednost posamezne določitve je na stolpcu prikazana z intervalom zaupanja).....</i>	96
<i>Slika 4.26: Koncentracije Mo v odvisnosti od časa izluževanja z vodo in slano vodo iz kompaktnih (A) in zdrobljenih (B) referenčnih cementnih malt (Cc) in cementnih malt z dodatkom bele žindre (CcLS). Višina stolpca predstavlja povprečje dveh paralelnih določitve (vrednost posamezne določitve je na stolpcu prikazana z intervalom zaupanja).....</i>	97
<i>Slika 4.27: Koncentracije Ba v odvisnosti od časa izluževanja z vodo in slano vodo iz kompaktnih (A) in zdrobljenih (B) referenčnih cementnih malt (Cc) in cementnih malt z dodatkom bele žindre (CcLS). Višina stolpca predstavlja povprečje dveh paralelnih določitve (vrednost posamezne določitve je na stolpcu prikazana z intervalom zaupanja).....</i>	98
<i>Slika 4.28: Koncentracije celotnega Cr in Cr(VI) v odvisnosti od časa izluževanja z vodo iz kompaktnih in zdrobljenih referenčnih cementnih malt (Cc) ter cementnih malt z dodatkom bele žindre (CcLS). Višina stolpca predstavlja povprečje dveh paralelnih določitve (vrednost posamezne določitve je na stolpcu prikazana z intervalom zaupanja).....</i>	100
<i>Slika 4.29: Koncentracije celotnega Cr in Cr(VI) v odvisnosti od časa izluževanja s slano vodo iz kompaktnih in zdrobljenih referenčnih cementnih malt (Cc) ter cementnih malt z dodatkom bele žindre (CcLS). Višina stolpca predstavlja povprečje dveh paralelnih določitve (vrednost posamezne določitve je na stolpcu prikazana z intervalom zaupanja).....</i>	101
<i>Slika 4.30: Rietveldova analiza veziva zdrobljene referenčne cementne malte (Cc) in zdrobljene cementne malte z dodatkom bele žindre (CcLS) po končanem izlužitvenem testu v vodi.</i>	106
<i>Slika 4.31: Rietveldova analiza veziva zdrobljene referenčne cementne malte (Cc) in zdrobljene cementne malte z dodatkom bele žindre (CcLS) po končanem izlužitvenem testu v slani vodi.....</i>	107
<i>Slika 4.32: Relativna količina hidratacijskih produktov veziva zdrobljene referenčne cementne malte (Cc) in cementne malte z dodatkom bele žindre (CcLS) po končanem izlužitvenem testu v vodi in slani vodi.....</i>	108

<i>Slika 4.33: SEM/EDS analiza hidratacijskega produkta cementne malte z dodatkom bele žindre (CcLS) po končanem izlužitvenem testu v slani vodi, ki v svoji strukturi vsebuje Cr .</i>	<i>110</i>
<i>Slika 4.34: SEM/EDS mikroposnetki zdrobljene referenčne cementne malte (Cc) in zdrobljene cementne malte z dodatkom bele žindre (CcLS) po končanem izlužitvenem testu v vodi in slani vodi.</i>	<i>112</i>
<i>Slika 4.35: Upogibne in tlačne trdnosti preiskovanih kompaktnih referenčnih cementnih malt (Cc) in cementnih malt z dodatkom bele žindre (CcLS) po 180 dneh izluževanja v vodi in slani vodi.</i>	<i>114</i>
<i>Slika 4.36: MIP analiza porazdelitve por in poroznosti, določena na preiskovanih kompaktnih referenčnih cementnih maltah (Cc) in cementnih maltah z dodatkom bele žindre (CcLS) po 180 dneh izluževanja v vodi in slani vodi.</i>	<i>115</i>
<i>Slika 4.37: Analiza porazdelitve por, določena s plinsko sorpcijo na preiskovanih kompaktnih referenčnih cementnih maltah (Cc) in cementnih maltah z dodatkom bele žindre (CcLS) po 180 dneh izluževanja v vodi in slani vodi.</i>	<i>116</i>

LIST OF FIGURES

Fig. 2.1: Presentation of the nanostructure of a C-S-H gel (layers represent C-S-H domains and open.....)	8
Fig. 2.2: Schematic representation of the SO_4 -AFt phase (adapted from NC State University, 2014).....	14
Fig. 2.3: Schematic representation of the lamellar AFm (LDH) phase (adapted from Diarium, 2012).....	15
Fig. 2.4: The experimentally measured temperatures of phase transformations of different C_2S polymorphic modifications (adapted from Cavallotti et al., 2007).....	23
Fig. 3.1: Ladle slag deposited on the temporary slag yard before the ageing process (A) and the final stockpile of the ladle slag (B).....	36
Fig. 3.2: Polyethylene containers with specimens during long-term leaching test.....	40
Fig. 3.3: Schematic diagram of experiments of the leaching test based on diffusion.....	41
Fig. 3.4: Preparation of the samples for the measurement of Cr (VI) by a spectrophotometric method.....	47
Fig. 4.1: SEM micrograph of the ladle slag (left) and the limestone filler (right).....	52
Fig. 4.2: Particle size distribution of the raw materials.....	53
Fig. 4.3: Sorption isotherms (A) and pore size distribution curves (B) of the ladle slag and limestone filler, determined by nitrogen adsorption analysis.....	54
Fig. 4.4: MIP analysis of the ladle slag and of the limestone filler.....	55
Fig. 4.5: Positioning of investigated ladle slag in the $CaO-Al_2O_3-SiO_2$ system.....	57
Fig. 4.6: SEM/EDS analysis of Cr containing mineral phases. Chromite in ladle slag (left), and Cr in (partially hydrated) grain of PC (calcium silicate) in PC (reference) mortar (right).....	59
Fig. 4.7: XRD pattern of the ladle slag.....	60
Fig. 4.8: Rietveld phase analysis of raw materials.....	61
Fig. 4.9: FTIR spectrum of the raw materials.....	63
Fig. 4.10: SEM micrographs of the ladle slag grains characterized by EDS mapping analysis.....	65
Fig. 4.11: SEM micrographs of the ladle slag grains characterized by EDS analysis.....	68
Fig. 4.12: TG (black) and DTG (red) curves of ladle slag.....	70
Fig. 4.13: XRD pattern of the ladle slag (LS), the slag paste (LSP) and their subtraction (LS - LSP).....	73
Fig. 4.14: SEM/EDX analysis of the fractured surface of the slag paste after 28 days of hydration.....	74
Fig. 4.15: Index of hydraulic activity of the ladle slag cement mortars with the limits set for GGBFS.....	76
Fig. 4.16: XRD patterns of cement pastes with addition of ladle slag (LSp), cement pastes with addition of limestone filler (APMp) and reference cement pastes (Rp) after 1, 2, 7, 28 in 90 days of hydration.....	78
Fig. 4.17: Sections of XRD patterns for the reference cement pastes (Rp) at 1, 2, 7, 28 and 90 days of hydration. The I_{100} peaks of ettringite (E), monosulphoaluminate (Ms) and hydrocalumite (Hy) are indicated.....	79
Fig. 4.18: Evolution over time of the quantified hydration phases: portlandite, C-S-H, ettringite, hydrocalumite, monocarboaluminate and katoite in cement pastes with the addition of slag (LSp), in cement pastes with the addition of the limestone filler (APMp), and in the reference cement pastes (Rp).....	80
Fig. 4.19: SEM micrographs of investigated cement pastes with addition of ladle slag (LSp), cement pastes with addition of limestone filler (APMp) and reference cement pastes (Rp) at 1, 2, 7, 28 and 90 days of hydration.....	82

<i>Fig. 4.20: SEM micrographs of LSp, APMp and Rp at higher magnification.</i>	83
<i>Fig. 4.21: The compressive and flexural strengths of the mortars containing ladle slag (LSm), mortars containing the limestone filler (APMm), and the reference cement mortars (Rm) at the age of 2, 7, 28 and 90 days.</i>	85
<i>Fig. 4.22: The pore content data for mortars with the addition of slag (LSm), mortars with the addition of the limestone filler (APMm), and reference cement mortars (Rm) at 2, 7, 28 and 90 days of hydration as determined by MIP.</i>	88
<i>Fig. 4.23: The nano pore size distribution of mortars with the addition of slag (LSm), mortars with the addition of the limestone filler (APMm), and reference cement mortars (Rm) at 2, 7, 28 and 90 days of hydration as determined by gas sorption.</i>	89
<i>Fig. 4.24: SEM/EDS analysis of mortars with the addition of slag (LSm), mortars with the addition of the limestone filler (APMm), and reference cement mortars (Rm) at 2, 7, 28 and 90 days of hydration at smaller (A) and higher (B) magnification.</i>	92
<i>Fig. 4.25: Leaching of V with water and saline water over time, from the tested compact (A) and ground (B) reference cement mortars (Cc) and cement mortars with the addition of ladle slag (CcLS). The results represent the average of two parallel samples (the error bars indicate the higher and lower determined concentrations).</i>	96
<i>Fig. 4.26: Leaching of Mo with water and saline water over time, from the tested compact (A) and ground (B) reference cement mortars (Cc) and cement mortars with the addition of ladle slag (CcLS). The results represent the average of two parallel samples (the error bars indicate the higher and lower determined concentrations).</i>	97
<i>Fig. 4.27: Leaching of Ba with water and saline water over time, from the tested compact (A) and ground (B) reference cement mortars (Cc) and cement mortars with the addition of ladle slag (CcLS). The results represent the average of two parallel samples (the error bars indicate the higher and lower determined concentrations).</i>	98
<i>Fig. 4.28: Leaching of total Cr and Cr(VI) with water over time, from the tested compact and ground reference cement mortars (Cc) and cement mortars with the addition of ladle slag (CcLS). The results represent the average of two parallel samples (the error bars indicate the higher and lower determined concentrations).</i>	100
<i>Fig. 4.29: Leaching of total Cr and Cr(VI) with saline water over time, from the tested compact and ground reference cement mortars (Cc) and cement mortars with the addition of ladle slag (CcLS). The results represent the average of two parallel samples (the error bars indicate the higher and lower determined concentrations).</i>	101
<i>Fig. 4.30: Rietveld analysis of the binder of ground reference cement mortar (Cc) and ground cement mortar with the addition of ladle slag (CcLS) at the end of the leaching procedure in water.</i>	106
<i>Fig. 4.31: Rietveld analysis of the binder of ground reference cement mortar (Cc) and ground cement mortar with the addition of ladle slag (CcLS) at the end of the leaching procedure in salt water.</i>	107
<i>Fig. 4.32: Relative distribution of the binder hydration products in the ground mortar prepared with cement (Cc) and with cement with the addition of ladle slag (CcLS) at the end of the leaching procedure in water and saline water.</i>	108
<i>Fig. 4.33: SEM/EDS analysis of hydration product which incorporate Cr in its structure from the ground cement mortar with the addition of ladle slag (CcLS) at the end of the leaching procedure in saline water.</i>	110

<i>Fig. 4.34: SEM/EDS micrographas of the ground mortar prepared with cement (Cc) and with cement with the addition of ladle slag (CcLS) at the end of the leaching procedure in water and saline water.</i>	<i>112</i>
<i>Fig. 4.35: Flexural and compressive strengths of the investigated reference cement mortars (Cc) and the cement mortars with the addition of ladle slag (CcLS), after 180 days of exposure to water and saline water.</i>	<i>114</i>
<i>Fig. 4.36: Pore size distribution and porosity curves, determined by MIP, for the investigated compact reference cement mortars (Cc) and the cement mortars with the addition of ladle slag (CcLS), after 180 days of exposure to water and saline water.</i>	<i>115</i>
<i>Fig. 4.37: Pore size distribution curves, determined by nitrogen sorption, for the compact reference cement mortars (Cc) and the cement mortars with the addition of ladle slag (CcLS), after 180 days of exposure to water and saline water.</i>	<i>116</i>

KAZALO PREGLEDNIC

<i>Preglednica 2.1: Glavne faze PC klinkerja in njihove karakteristike.....</i>	<i>6</i>
<i>Preglednica 2.2: AFm faze, prisotne v hidratiziranem PC (povzeto po Matschei et al., 2007a, 2007b; Baquerizo et al., 2014).....</i>	<i>16</i>
<i>Preglednica 2.3: Kemija kroma v vodnih raztopinah v odvisnosti od pH (povzeto po Ščančar in Milačič, 2014).</i>	<i>27</i>
<i>Preglednica 2.4: Pregled faz, ki so karakterizirane kot S/S mehanizem Cr.</i>	<i>32</i>
<i>Preglednica 3.1: Sestava cementnih kompozitov z masnimi deleži posameznih komponent.</i>	<i>38</i>
<i>Preglednica 4.1: Prostorninska masa in specifična (BET) površina vhodnih komponent.</i>	<i>52</i>
<i>Preglednica 4.2: Kemijska sestava vhodnih komponent.</i>	<i>56</i>
<i>Preglednica 4.3: Koncentracije elementov v vodnih izlužkih LS in PC ter zakonodajne mejne vrednosti za inertnost (Ur. l. RS, 10/2014).</i>	<i>58</i>
<i>Preglednica 4.4: Rezultati Rietveldove fazne analize LS, APM in PC.</i>	<i>62</i>
<i>Preglednica 4.5: Tlačne trdnosti, vrednosti indeksa hidravlične aktivnosti bele žindre in mejne vrednosti za GGBFS.</i>	<i>75</i>
<i>Preglednica 4.6: Srednje vrednosti meritev tlačne (σ_c) in upogibne (R_f) trdnosti referenčnih cementnih malt (R_m), malt z dodatkom bele žindre (LS_m) in malt z dodatkom apnenčeve moke (APM_m) pri starosti 2, 7, 28 in 90 dni s standardnimi deviacijami (s).</i>	<i>84</i>
<i>Preglednica 4.7: Normalizirane vrednosti tlačnih trdnosti malt z dodatkom bele žindre ($\sigma_{LS_m}/\sigma_{R_m}$) in malt z dodatkom apnenčeve moke ($\sigma_{APM_m}/\sigma_{R_m}$).</i>	<i>86</i>
<i>Preglednica 4.8: Empirično določeni konstanti A in B glede na enačbo (1).....</i>	<i>87</i>
<i>Preglednica 4.9: pH vrednosti in vrednosti električne prevodnosti izlužkov v času trajanja poizkusa. Rezultati predstavljajo povprečno vrednost \pm odklon med posameznimi meritvami.</i>	<i>94</i>
<i>Preglednica 4.10: Razponi koncentracij elementov v izlužkih med dolgoročnim izlužitvenim testom. Rezultati predstavljajo povprečno vrednost dveh paralelnih vzorcev \pm odklon med posameznima meritvama.</i>	<i>95</i>
<i>Preglednica 4.11: Upogibne (R_f) in tlačne (σ_c) trdnosti s standardnimi deviacijami (s) preiskovanih kompaktnih referenčnih cementnih malt (C_c) in cementnih malt z dodatkom bele žindre (C_cLS), pred in po končanem izlužitvenem testu.....</i>	<i>113</i>
<i>Preglednica 4.12: Izmerjene in certificirane koncentracije elementov v referenčnem kontrolnem materialu STD SO-18 in koncentracije v slepem vzorcu.....</i>	<i>117</i>
<i>Preglednica 4.13: Izmerjene in certificirane koncentracije elementov referenčnih kontrolnih materialov CRM 320R, SLRS-5 in CRM 544. Koncentracije Cr(VI) so bile določene s spektrofotometrijo, koncentracije ostalih elementov z ICP-MS. Rezultati predstavljajo povprečje dveh paralelnih določitev.....</i>	<i>118</i>
<i>Preglednica 4.14: Izmerjene in certificirane vrednosti referenčnega kontrolnega materiala Silica-Alumina 004-16821-00 (sorpcija dušika).....</i>	<i>119</i>
<i>Preglednica 4.15: Preglednica ANOVA za meritve premera por vzorca 1 pri izbranem tveganju 5 %.....</i>	<i>120</i>
<i>Preglednica 4.16: Preglednica ANOVA za meritve volumna por vzorca 1 pri izbranem tveganju 1 %.....</i>	<i>120</i>

<i>Preglednica 4.17: Rezultati meritev premera in volumna por vzorca 1.</i>	<i>121</i>
<i>Preglednica 4.18: Preglednica ANOVA za meritve premera por vzorca 2 pri izbranem tveganju 1 %.</i>	<i>123</i>
<i>Preglednica 4.19: Preglednica ANOVA za meritve volumna por vzorca 2 pri izbranem tveganju 1 %.</i>	<i>123</i>
<i>Preglednica 4.20: Rezultati meritev premera in volumna por vzorca 2.</i>	<i>124</i>
<i>Preglednica 4.21: Izmerjene in certificirane vrednosti referenčnega kontrolnega materiala Silica-Alumina 004-16822-00 (pri 60000 psia).</i>	<i>126</i>
<i>Preglednica 4.22: Preglednica ANOVA za meritve premera por vzorca 1 pri izbranem tveganju 1 %.</i>	<i>126</i>
<i>Preglednica 4.23: Preglednica ANOVA za meritve Log diferencialne intruzije vzorca 1 pri izbranem tveganju 1 %.</i>	<i>127</i>
<i>Preglednica 4.24: Rezultati meritev premera por vzorca 1 in log diferencialna intruzija Hg.</i>	<i>127</i>
<i>Preglednica 4.25: Preglednica ANOVA za meritve premera por vzorca 2 pri izbranem tveganju 1 %.</i>	<i>129</i>
<i>Preglednica 4.26: Preglednica ANOVA za meritve Log diferencialne intruzije vzorca 2 pri izbranem tveganju 1 %.</i>	<i>130</i>
<i>Preglednica 4.27: Rezultati meritev premera por vzorca in Log diferencialne intruzije 2.</i>	<i>130</i>

LIST OF TABLES

<i>Table 2.1: Main phases of PC klinker and their characteristics.</i>	6
<i>Table 2.2: AFm phases in hydrated PC (summarized from Matschei et al., 2007a, 2007b; Baquerizo et al., 2014).</i>	16
<i>Table 2.3: The chemistry of chromium in the aquatic environment (summarized from Ščančar in Milačič, 2014).</i>	27
<i>Table 2.4: Overview of phases which are characterized as S/S mechanism for Cr.</i>	32
<i>Table 3.1: Mixing proportions of the investigated cement composites.</i>	38
<i>Table 4.1: Density and BET surface area of raw materials.</i>	52
<i>Table 4.2: Chemical composition of the raw materials.</i>	56
<i>Table 4.3: Concentrations of elements in aqueous leachate of LS and PC with the permitted maximum values for inertness (Official Gazette of Republic of Slovenia, 10/2014).</i>	58
<i>Table 4.4: Results of the Rietveld phase analysis of the LS, APM, and the PC.</i>	62
<i>Table 4.5: Compressive strength values and the index of hydraulic activity of the ladle slag with the treshold values set for GGBFS.</i>	75
<i>Table 4.6: The mean values of compressive (σ_c) and flexural (R_f) strength of the the reference cement mortars (R_m), mortars containing ladle slag (LS_m) and the mortars containing the limestone filler (APM_m) at the age of 2, 7, 28 and 90 days with the corresponding standard deviations (s).</i>	84
<i>Table 4.7: Normalized values of compressive strength of the mortars containing ladle slag ($\sigma_{LS_m}/\sigma_{R_m}$), and the mortars containing limestone filler ($\sigma_{APM_m}/\sigma_{R_m}$).</i>	86
<i>Table 4.8: The empirically determined constants A and B according to Eq. (1).</i>	87
<i>Table 4.9: The pH and electrical conductivity of leachates during the course of the experiment. Results indicate the average values \pm deviation between individual measurements.</i>	94
<i>Table 4.10: The concentration ranges of the elements during the course of the experiment. Results indicate the average values of parallel samples \pm deviation between individual measurements.</i>	95
<i>Table 4.11: Flexural (R_f) and compressive (σ_c) strength with the corresponding standard deviations (s) of the investigated compact reference cement mortars (C_c) and the cement mortars with the addition of ladle slag ($CcLS$), before and after the leaching test.</i>	113
<i>Table 4.12: Concentrations of elements in certified reference materials STD SO-18 and the concentrations in blank sample.</i>	117
<i>Table 4.13: Concentrations of elements in certified reference materials CRM 320R, SLRS-5 and CRM 544. Concentrations of elements were determined by ICP-MS, while Cr(VI) by spectrophotometry. The results represent the mean concentration obtained on two parallel samples.</i>	118
<i>Table 4.14: Measured and certified values of reference material Silica-Alumina 004-16821-00 (nitrogen sorption).</i>	119
<i>Table 4.15: Table ANOVA for measurements of pore diameters of sample 1 at defined confidence of 5 %.</i>	120
<i>Table 4.16: Table ANOVA for measurements of sample 1 pore volumes at defined confidence of 1 %.</i>	120

<i>Table 4.17: Results of measurements of the pore diameter and pore volume of sample 1.</i>	<i>121</i>
<i>Table 4.18: Table ANOVA for measurements of pore diameters of sample 2 at defined confidence of 1 %.</i>	<i>123</i>
<i>Table 4.19: Table ANOVA for measurements of sample 2 pore volumes at defined confidence of 1 %.</i>	<i>123</i>
<i>Table 4.20: Results of measurements of the pore diameter and pore volume of sample 2.</i>	<i>124</i>
<i>Table 4.21: Measured and certified values of reference material Silica-Alumina 004-16822-00 (at 60000 psia).</i>	<i>126</i>
<i>Table 4.22: Table ANOVA for measurements of pore diameters of sample 1 at defined confidence of 1 %.</i>	<i>126</i>
<i>Table 4.23: Table ANOVA for measurements of Log Differential Intrusion of sample 1 at defined confidence of 1 %.</i>	<i>127</i>
<i>Table 4.24: Results of measurements of the pore diameter and log differential intrusion of sample 1.</i>	<i>127</i>
<i>Table 4.25: Table ANOVA for measurements of pore diameter of sample 2 confidence of 1 %.</i>	<i>129</i>
<i>Table 4.26: Table ANOVA for measurements of sample 2 log differential intrusion at confidence of 1 %.</i>	<i>130</i>
<i>Table 4.27: Results of measurements of the pore diameter and Log differential intrusion of sample 2.</i>	<i>130</i>

OKRAJŠAVE IN SIMBOLI

 Nomenklatura v kemiji cementa:

 pri opisovanju cementnih komponent se uporablja naslednji poenostavljen zapis oksidov:

A	= Al ₂ O ₃
C	= CaO
Ĉ	= CO ₂
F	= Fe ₂ O ₃
f	= FeO
H	= H ₂ O
K	= K ₂ O
M	= MgO
N	= Na ₂ O
P	= P ₂ O ₅
S	= SiO ₂
Ŝ	= SO ₃

 Nehidratizirane in hidratizirane faze (izpeljava iz zgornjih okrajšav):

akermanit	= C ₂ MS ₂
apno	= C
brownmillerit	= C ₄ AF
dikalcijev aluminat 8 hidrat	= C ₂ AH ₈
dikalcijev silikat	= C ₂ S
dolomit	= CMĈ ₂
etringit	= C ₆ AŜ ₃ H ₃₂ /E/SO ₄ -AFt
gehlenit	= C ₂ AS
gibbsit	= AH ₃
hidrokalumit	= C ₄ AH ₁₃ / OH-AFm/Hy
kalcit	= CĈ
kalcijev hemikarboaluminat (hemikarbonat)	= C ₄ AĈ _{0,5} H ₁₁ /Hc
kalcijev monokarboaluminat (monokarbonat)	= C ₄ AĈH ₁₁ /Mc
kalcijev monosulfoaluminat (monosulfat)	= C ₄ AŜH ₁₂ /Ms
katoit/hidrogranat	= C ₃ AH ₆ /Kt
mayenit	= C ₁₂ A ₇
merwinit	= C ₃ MS ₂
monokalcijev aluminat	= CA
periklaz	= M
portlandit	= CH
sadra	= CŜH ₂
straetlingit	= C ₂ ASH ₈
tetrakalcijev aluminat hidrat	= C ₄ AH ₁₉
trikalcijev aluminat	= C ₃ A
trikalcijev silikat	= C ₃ S
wuestit	= f

 Uporabljene pa so tudi naslednje okrajšave:

AFm	= hidratizirane monosubstituirane kalcijeve aluminoferitne faze (Al ₂ O ₃ -Fe ₂ O ₃ mono-substituiran)
AFt	= hidratizirane trisubstituirane kalcijeve aluminoferitne faze (Al ₂ O ₃ -Fe ₂ O ₃ tri-substituiran)

AODS	= žindra, ki nastane v konverterju z uporabo procesnega plina (Argon)
APM	= apnenčeva moka
APMp	= cementna pasta z dodatkom apnenčeve moke (30 % APM)
APMm	= cementna malta z dodatkom apnenčeve moke (30 % APM)
BET	= specifična površina določena na podlagi Brunnauerja, Emmeta in Tellera
BFS	= plavžna žindra
BOFS	= žindra ki nastane v kisikovem konverterju
CAC	= kalcijevo aluminatni cement
C-A-H	= kalcijev aluminat hidrat
C-A-S-H	= kalcijev aluminat silikat hidrat
C/S	= razmerje Ca : Si
C-S-H	= kalcijev silikat hidrat
EAF	= elektro obločna peč
EAFS	= žindra, ki nastane v elektro obločni peči
FA	= elektrofiltirski pepel
FTIR	= infrardeča spektroskopija s Fourierjevo transformacijo
FRs/Cl-AFm	= Friedelova sol
GGBFS	= mleta granulirana plavžna žindra
HAC	= visoko aluminatni cement
HYt	= hidrotalcit
ICP-MS	= masna spektrometrija z induktivno sklopljeno plazmo
LDH	= plastnati dvojni hidroksidi
LFS	= žindra iz ponovčne peči
LS	= bela (ponovčna) žindra
LSP	= žindrina pasta
LSp	= cementna pasta z dodatkom bele žindre (30 % LS)
LSm	= cementna malta z dodatkom bele žindre (30 % LS)
MIP	= živosrebrna porozimetrija
PC	= Portlandski cement
R _f	= upogibna trdnost
RH	= relativna vlaga
R _p	= referenčna cementna pasta (100 % PC)
R _m	= referenčna cementna malta (100 % PC)
s	= standardna deviacija
SCM	= mineralni dodatek ali suplementarni cementni material
SEM/EDS	= elektronski vrstični mikroskop z energijsko disperzijsko spektrometrijo
S/S	= stabilizacija/solidifikacija
T	= temperatura
TG/DTG	= termogravimetrija/odvod termogravimetrije
VOD	= proces ponovčne metalurgije z vakuumsko obdelavo (vakuumsko razogljčenje z uporabo kisika kot procesnega plina)
v/b	= vodo – vezivno razmerje
XRD	= praškovna rentgenska difrakcija
ZAG	= Zavod za gradbeništvo Slovenije
σ _c	= tlačna trdnost

*opomba: za CO₂ in SO₃ sta običajno uporabljeni okrajšavi \overline{C} ter \overline{S} , v disertaciji pa sta zaradi poenostavljenega prikaza uporabljeni okrajšavi \hat{C} in \hat{S}

1 UVOD

1.1 PREDSTAVITEV PROBLEMATIKE

Beton je eden med najpogosteje uporabljenimi materiali. Povprečna letna količina proizvedenega betona po nekaterih ocenah znaša 1 tona (Huntzinger in Eatmon, 2009; Alanyali et al., 2009), po nekaterih drugih podatkih pa kar tri tone na vsakega Zemljana (Macphee in Garcia-Lodeiro, 2011). Vzrok za to so njegove številne dobre lastnosti, kot so široka uporabnost, trajnost, dostopnost in ekonomičnost, poleg tega je za njegovo izdelavo porabljene relativno malo energije v primerjavi z ostalimi gradbenimi materiali (Juenger et al., 2011). Kljub temu pa danes beton velja za kontroverzen material. Vzrok je cementni klinker, proizvodnja katerega je namreč s stališča vpliva na okolje izredno obremenjujoča (Meyer, 2009). Približno 5–8 % svetovne emisije CO₂ namreč izvira iz proizvodnje cementnega klinkerja (Iacobescu et al., 2011; Malhotra, 2010; Scrivener in Kirkpatrick, 2008). Upoštevajoč celotno količino toplogrednih plinov pa na cementno industrijo odpadejo 3 % vseh emisij (Damtoft et al., 2008). Še več, proizvodnja cementnega klinkerja letno zahteva 10–11 EJ energije (Juenger et al., 2011), poleg tega so za ta proces potrebne velike količine neobnovljivih naravnih virov (Papayianni in Anastasiou, 2010). Pričakuje se, da bo zaradi hitrega gospodarskega razvoja zlasti držav skupine BRICS (Brazilija, Rusija, Indija, Kitajska in Južna Afrika) letna globalna proizvodnja cementa v kratkem narasla na 4 Mt (Schneider et al., 2011).

Eno od možnih rešitev omenjenega problema predstavlja razvoj, proizvodnja in uporaba ¹zelenih betonov (cementnih kompozitov), pri čemer ne gre za zmanjševanje količine proizvedenega betona (cementnega kompozita), temveč za nadomeščanje dela cementa z alternativnimi vezivi (Meyer, 2009; Li et al., 2009), ki bodo novim cementnim kompozitom zagotavljali ustrezno funkcionalnost. Primerna alternativna veziva so tudi različni ostanki iz industrijske proizvodnje. Zanje v splošnem velja, da imajo nizek ogljični odtis, količinsko jih je veliko, so razmeroma dostopni, za ta namen potrebujejo malo ali nič predobdelave in imajo pucolanske in/ali hidravlične lastnosti (Giergiczny in Król, 2008; Papayianni in Anastasiou, 2011). Številni takšni ostanki proizvodnje se že dolgo časa rutinsko uporabljajo pri proizvodnji cementa ali betona kot mineralni dodatki oz. suplementarni cementni materiali (SCM) (Scrivener in Kirkpatrick, 2008; Li et al., 2009).

¹ Zeleni beton (cementni kompozit) je med drugim definiran kot beton (cementni kompozit), v katerem vsaj eno sestavno komponento predstavlja odpadni material (Suhendro, 2014).

Potencialni viri alternativnih veziv so med drugim tudi v jeklarski industriji. Gre predvsem za različne žlindre. Žlindre so nujno potrebne komponente pri procesu pridobivanja jekla, po končanem procesu pa predstavljajo ostanek industrijske proizvodnje z različnim legalnim statusom (stranski proizvod ali odpadki). Zaradi svojih specifičnih lastnosti je posebej problematična t. i. bela žindra (ponovna žindra), ki nastaja v procesih sekundarne metalurgije pri proizvodnji nerjavnih jekel, saj med drugim vsebuje spremenljiv delež izlužljivih toksičnih elementov (Cr, V, Mo) (Cavallotti et al., 2007; Branca et al., 2009; Iacobescu et al., 2011; Bignozzi et al., 2013). Zaradi tega se v EU večina te žindre (približno 80 %) še vedno trajno odlaga na deponijo (PREWARC, 2008). Recikliranje bele jeklarske žindre in njena nadaljnja uporaba zato predstavljata pomembna ukrepa za zmanjšanje obremenjenosti okolja (Polanco et al., 2011), pogoj za to je seveda učinkovita in trajna imobilizacija nevarnih snovi (Mladenovič in Ducman, 2010).

V Sloveniji je jeklarska industrija močno razvita in predstavlja eno izmed pomembnih industrijskih panog. Proizvajalci jekla so Acroni d. o. o., Metal Ravne in Štore Steel. V obdobju 2009–2012 je bilo v Sloveniji proizvedeno skupno približno 480.000 t jeklarskih žlinder (Jurjavčič et al., 2013), od teh je po oceni cca. 16 % sekundarne žindre (Euroslag in Eurofer, 2012; Murri et al., 2013). Gradbeni panogi je torej na razpolago velika količina teh materialov, kar predstavlja priložnost in izziv.

1.2 DEFINICIJA IZHODIŠČ IN CILJEV DELA

Zaveza o trajnostnem razvoju nas sili v spremenjene načine razmišljanja in ravnanja z viri, ki so lahko naravni ali sekundarni, kot so denimo materiali iz recikliranih odpadkov. Vzrok za to je pomanjkanje deponijskega prostora, potreba po ohranjanju naravnih surovin in energije ter zmanjševanju toplogrednih plinov (Gailius et al., 2010). Uredba o odpadkih (Ur. l. RS, 103/2011) uvaja petstopenjsko hierarhijo ravnanja z odpadki in poudarja, da je odpadki vir. To načelo je možno uspešno implementirati na področje gradbeništva. Gradbeništvo je namreč dejavnost, v kateri je uporaba številnih ostankov proizvodnje praktično rutina, poleg tega je na tem področju možno uporabiti velike količine materialov, tudi žlindre (Mutz in Geiseler, 2001; Meyer, 2009; Mladenovič, 2011). Uredba o gradbenih proizvodih 305/2011 kot eno od bistvenih zahtev za gradbene objekte zahteva trajnostno rabo naravnih virov, pri čemer je potrebno zagotoviti tudi uporabo sekundarnih materialov (Ur. l. EU, 305/2011). Zlasti za ostanke industrijske proizvodnje, ki niso inertni, vgradnja v cementne kompozite sočasno predstavlja postopek remediacije, ki toksične elemente dolgoročno imobilizira v matrico kompozita (Paria, in Yuet, 2006; Gailius et al., 2010). Remediacija s cementom

izboljša fizikalne lastnosti onesnažil (solidifikacija) in zmanjša njihovo toksičnost ter mobilnost (stabilizacija) (Chen et al., 2009). Postopek obdelave ostankov industrijske proizvodnje kot možnost sanacije onesnažil z metodo solidifikacije/stabilizacije (S/S), ki temelji na osnovi cementa, dobiva vedno večji in vedno bolj pomemben strateški pomen (Paria in Yuet, 2006; Gailius et al., 2010). Izhodišče disertacije je definirati vplive bele žindre na lastnosti cementnih kompozitov, ki morajo temeljiti tako na presoji funkcionalnosti, kot na presoji obremenitve okolja. Pri tem izhajamo iz rezultatov analiz skozi daljše časovno obdobje ter iz primerjave z referenčnim kompozitom in kompozitom iz konvencionalnega mineralnega dodatka. Na ta način je omogočena detajlna, učinkovita, predvsem pa pravilna ocena ter identifikacija okoljske (dolgoročne imobilizacije) in tehnološke sprejemljivosti kompozita.

Da bi lahko kritično ovrednotili vplive bele (ponovčne) žindre na lastnosti cementnih kompozitov in na njihovo obstojnost, potrebujemo rezultate relevantnih laboratorijskih analiz. V ta namen smo pregledli strokovno in znanstveno literaturo ter obstoječo zakonodajo in opravili obsežno raziskovalno delo, ki je predstavljeno v okviru doktorske disertacije, katere cilji so sledeči:

- identificirati tiste kemijske, mineraloške, morfološke ter fizikalne karakteristike bele žindre, ki so ključne za njeno uporabo v cementnih kompozitih;
- zasnovati cementni kompozit z mineralnim dodatkom bele žindre, ki bo preprečeval širjenje škodljivih snovi iz kompozita v okolje, pri čemer se upošteva najslabši možni predvideni scenarij, ter hkrati zagotavljal funkcionalnost za izbrane namene;
- poiskati odgovor na temeljno vprašanje o vrstah hidratacijskih procesov, njihovem poteku in produktih, ki nastanejo v cementnem kompozitu z belo žindro;
- preučiti ter karakterizirati S/S procese toksičnih prvin v cementnih kompozitih z belo žindro ter približati ekonomski in okoljski vidik uporabe tega ostanka jeklarske proizvodnje;
- primerjati strukturne in fizikalno-mehanske karakteristike cementnega kompozita, ki vsebuje belo žindro z referenčnim kompozitom, ter kompozitom, ki vsebuje konvencionalni mineralni dodatek;
- dokazati ustreznost osnovnih mehanskih in fizikalnih lastnosti cementnih kompozitov z belo žindro.

1.3 ZASNOVA DELA

Naše delo je bilo zasnovano s ciljem, na razumljiv in pregleden način predstaviti sicer obsežno ter interdisciplinarno področje geologije, gradbeništva, varstva okolja in kemije. Tvori ga pet glavnih sklopov, ki si sledijo v zaporedju: uvod, teoretične osnove, eksperimentalno delo s pripadajočimi metodami in postopki raziskav ter pripravo vzorcev za analize, rezultati z interpretacijo in zaključki. V uvodnem poglavju je na kratko predstavljena problematika, podan je opis trenutnega stanja ter definirana izhodišča in cilji, ki jih želimo doseči v okviru doktorske disertacije. Sledi sistematičen opis teoretičnih osnov, ki ga začnemo s pregledom hidravličnih faz cementa in njihovih hidratacijskih produktov, nadaljujemo z opisom mineralnih dodatkov cementu, pri čemer je poudarek na beli žlindre in apnenčevi moki, opisom (ocene) vplivov na okolje (oz. s pregledom relevantne zakonodaje na tem področju), opisom značaja toksičnih komponent kroma, vanadija, molibdena in barija, opisom mehanizmov remediacije in sorpcijskega potenciala cementne matrice ter zaključimo s pregledom znanstvene literature s področja identifikacije/karakterizacije komponent, ki prispevajo k imobilizaciji oz. S/S procesu Cr, V, Mo in Ba. V osrednjem delu doktorske disertacije so opisani materiali in kompoziti, na katerih so bile opravljene lastne eksperimentalne preiskave ter metode in postopki raziskav. V osrednji del spada tudi poglavje, ki zajema rezultate ter interpretacijo laboratorijskih preiskav v okviru detajlne karakterizacije bele žlindre in ostalih vhodnih komponent (cement, apnenčeva moka), laboratorijskih preiskav cementnih kompozitov z dodatkom bele žlindre in preiskav, izvedenih na referenčnih cementnih kompozitih ter kompozitih z dodatkom konvencionalnega SCM (apnenčeva moka), ter primerjave med njimi. Osrednji del zaključimo z rezultati analize dolgoročnega izlužitvenega testa, v kateri je bil upoštevan tudi najslabši možni predvideni scenarij (ang. worst case) in njihovo interpretacijo. V zaključkih podamo ključne rezultate in ugotovitve izvedenih preiskav in analiz, navedemo dosežene prispevke k znanosti in podamo priporočila in napotke za nadaljnje delo.

2 TEORETIČNE OSNOVE

2.1 HIDRAVLIČNE FAZE CEMENTA IN HIDRATACIJSKI PRODUKTI

2.1.1 Cement

Cementi se delijo na običajne, specialne, supersulfatne, kalcijevo aluminatne ter zidarske (SIST EN 197-1, 2011). Zahteve in merila skladnosti za običajne cemente so v Evropski uniji regulirane s standardom SIST EN 197-1 (2011). Tu so definirani tudi mineralni dodatki, ki se v proizvodnji cementa lahko uporabljajo. V družini običajnih cementov je 27 proizvodov, ki so razdeljeni na pet glavnih vrst (portlandski, mešani portlandski, žlindrin, pucolanski in mešani cement). Portlandski cement je anorgansko hidravlično vezivo, čigar produkcija vključuje kalcinacijo in sintranje predpisane mešanice surovin (zmes apnenca, laporja, gline oz. skrilavca z definirano količino Ca, Si, Fe in Al oksidov) v rotacijski peči. Pri cca. 1450 °C je material sestavljen iz staljene intersticijske faze, ki jo po ohlajanju v glavnem predstavljata C_3A in C_4AF ter sintranih trdnih faz C_3S in C_2S . Z namenom, da se klinker strdi v omenjeni ravnotežni sestavi, sledi hitro hlajenje. Klinker se nato z dodatkom sadre (~ 5 %) zmelje v portlandski cement, ki ima oznako CEM I.

Cementni klinker je tako sestavljen iz štirih glavnih faz (C_3S , C_2S , C_3A in C_4AF) ter iz slednih komponent. Faze, ki nastajajo tekom industrijskega procesa proizvodnje cementnega klinkerja niso čiste, saj se v njihovo kristalno rešetko vgrajujejo spremenljive količine drugih oksidov, ki lahko spremenijo njihovo kristalno strukturo. V Preglednici 2.1 so predstavljene glavne faze cementnega klinkerja in njihove karakteristike (Stutzman, 1996; Lea, 1998; Bensted in Barnes; 2002 Balonis in Glasser, 2009; De Noirfontaine et al., 2012; Kimberly, 2014). Glavni oksidi v cementnem klinkerju so CaO (60–70 %), SiO_2 (18–22 %), Al_2O_3 (4–6 %) in Fe_2O_3 (2–4 %). Ti predstavljajo približno 95 mas. % klinkerja, preostalih 5 mas. % pripada MgO, K_2O , Na_2O , TiO_2 , Mn_2O_3 in SO_3 (Kurdowski, 2002).

Hidratacijski proces cementa (hidravličnega veziva) sestoji iz sekvence kompleksnih kemijskih reakcij med posameznimi komponentami cementnega klinkerja (ter morebitnimi dodatki) in vodo, kar vodi k vezanju in strjevanju cementnega kompozita, ter posledičnemu razvoju mehanske trdnosti (Lea, 1998; Mehta in Monteiro, 2006). Hitrost hidratacije brezvodnih komponent cementnega klinkerja je različna, v začetnih stopnjah hidratizirajo aluminatne faze, sledi pa ji hidratacija silikatnih faz (Lea, 1998).

Preglednica 2.1: Glavne faze PC klinkerja in njihove karakteristike.

Table 2.1: Main phases of PC klinker and their characteristics.

Parameter	C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	C ₄ AF
Količina v CEM I (%)	50–65	15–25	8–14	8–12
Reaktivnost	visoka	nizka	zelo visoka	nizka
Nečistoče	Al ₂ O ₃ , Fe ₂ O ₃ , MgO	Al ₂ O ₃ , Fe ₂ O ₃ , Na ₂ O, K ₂ O, SO ₃	Fe ₂ O ₃ , Na ₂ O, K ₂ O, MgO, SiO ₂	MgO, SiO ₂ , TiO ₂
Tehnično ime	alit	belit	trikalcijev aluminat	ferit
Prispevek k trdnosti	visok v zgodnjem obdobju	visok v poznejšem obdobju	visok v zelo zgodnjem obdobju	zelo nizek
Polimorfne oblike	M1, M3, T1	β (prevladujoča), α, α', γ (redko)	kubični, ortorombski, tetragonalen	trdna raztopina

Zaradi splošne kompleksnosti mehanizma procesa hidratacije, navzkrižnih povezav med sekvencami posameznih reakcij in različne kinetike le teh, se potek hidratacije cementnih faz navadno podaja s poenostavljenim enofaznim sistemom. Hidratacija brezvodnih komponent je v osnovi namreč praktično enaka, saj gre po najpreprostejšemu modelu t. i. *'model preko raztopine'* za raztapljanje nehidratnih komponent (proces raztapljanja ionov reaktantov) v vodi, medsebojno reakcijo le-teh in nadaljnjo precipitacijo slabo topnih produktov iz prenasičene raztopine, kateri tvorijo trden kompozit (Gartner et al., 2002; Secco, 2011). Čeprav drugi, bolj zapleten model, t. i. *'topološko kemijski model oz. model hidratacije v trdnem stanju'* (ang. topochemical/solid state hydration) razlaga, da hidratacijske reakcije v celoti potekajo na površini hidravličnih zrn, so študije pokazale, da hidratacija v prvi fazi poteka v raztopini (hitra reakcija), pozneje, ko se gibljivost ionov zmanjša, pa pride do spremembe mehanizma hidratacije in produkti večinoma nastajajo preko difuzijskih procesov, skozi novo nastale hidratizirane silikatno – aluminatne plasti, ki prekrivajo zrna (oziroma njihove ostanke/dele), ki še niso zreagirala (difuzija trdnih reaktantov proti površini nastajajočih produktov in/ali difuzija vode navznoter na mejo klinker–hidrat) (Gartner et al., 2002; Dovál et al., 2005; Ipavec in Vuk, 2010; Kimberly, 2014). Hidratacija predstavlja eksotermno kemijsko reakcijo, pri kateri se sprosti določena količina hidratacijske toplote. Glede na količino sproščene hidratacijske toplote ločimo štiri obdobja hidratacije: začetno oz. predindukcijsko obdobje (prvih nekaj minut po zamešanju z vodo), indukcijsko obdobje oz. obdobje mirovanja (hidratacija se skoraj popolnoma umiri), obdobje pospešene hidratacije in obdobje pojemajoče hidratacije (Stark, 2011; Kimberly, 2014). Proces vezanja nastopi v prvih urah hidratacije, ko cementni kompozit preide iz tekočega ali plastičnega stanja v trdno agregatno stanje, pri čemer se koncentrirana suspenzija flokuliranih delcev transformira v viskoelastično snov, ki je sposobna prevzeti strižne obremenitve. Strjevanje je počasnejši proces, ki

sestoji iz postopnega razvoja čvrstega/trdnega dela kompozita (istočasno z nižanjem deleža por) in je odgovoren za njegove mehanske lastnosti v odvisnosti od časa (Mehta in Monteiro, 2006; Secco, 2011).

Hidratacija cementa je odvisna od številnih dejavnikov, med katerimi so najpomembnejši vodo – cementno razmerje, temperatura, porazdelitev velikosti delcev ter prisotnost mineralnih in kemijskih dodatkov. Hidratiziran cementni klinker sestoji iz 40–60 % CSH, 15–25 % CH, 10–20 % hidratizirane aluminatne in feritne faze, 10–20 % porne raztopine in 0–5 % ostalih komponent (Mehta in Monteiro, 2006; Ipavec in Vuk, 2010; Secco, 2011).

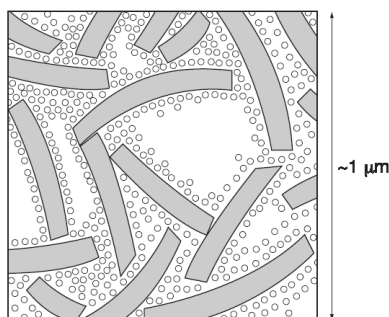
Glavno fazo kalcijevo aluminatnih cementov (CAC) predstavljajo kalcijevi aluminati, zaradi česar ta, za razliko od Portlandskega cementa (PC) zelo hitro preide v trdno agregatno stanje. Pri tem se sprošča velika količina hidrationske toplote in posledično je njegova uporaba omejena (specialni nameni). Eden izmed CAC je visoko aluminatni cement (HAC), ki ga pridobivajo z žganjem (1450–1600 °C) kalciniranega aluminijevega oksida in čistega apnenca. Običajno ga sestavljajo naslednje faze: monokalcijev aluminat (CA), kalcijev dialuminat, kalcijev heksaaluminat, korund in majenit ($C_{12}A_7$) (Taylor, 1997; Odler, 2000; Bensted in Barnes, 2002; Antonovič et al., 2013). V industrijskih CAC sta CA in $C_{12}A_7$ edini fazi, ki signifikantno reagirata v začetni stopnji hidrationskega cementa (Lea, 1998).

2.1.2 Hidratacija silikatnih faz

Alit kot glavna faza PC klinkerja največ prispeva k trdnosti cementnega kompozita, saj ga ~ 70 % zreagira že v 28 dneh. Belit na drugi strani prispeva v glavnem k dolgoročni trdnosti. V primerjavi z alitom ta hidratizira veliko počasneje, v 28 dneh ga zreagira namreč samo ~ 30 % (Bensted in Barnes, 2002; Taylor, 1997). Produkt hidrationskega kalcijevih silikatov sta dve fazi, in sicer kalcijev silikat hidrat (C-S-H) ter kalcijev hidroksid oz. portlandit (CH).

C-S-H faza ni povsem definirana, zanjo pa je značilna izjemna strukturna kompleksnost. Ima nizko stopnjo kristaliničnosti (faze z morfologijo delno kristaliziranih vlaken, delno prepletenih amorfnih mrežasto/satastih struktur) in spremenljivo stehiometrijo (Bullard et al., 2011). V literaturi so predlagani številni modeli, ki opisujejo C-S-H nanostrukturo. V splošnem velja, da je C-S-H sestavljen iz skeletne silikatne verige (silikatni tetraedri si kisikove atome delijo s centralno plastjo) (Taylor, 1997). V večini primerov mu je pripisana ena od struktur naravnih kristaliničnih C-S-H mineralov – tobermorita oz. jennita (Taylor, 1997; Richardson, 2008; Beaudoin et al., 2009). Nastanek C-S-H se

odraža v gosto, nepravilno in naključno prepletenih/povezanih plasteh, s čimer je ustvarjena struktura z medprostori različnih oblik ter velikosti oz. plastnata struktura, ki ima veliko specifično površino (Glasser, 1993; Secco, 2011). Strukturo C-S-H z zelo neurejenimi plastmi, velikimi od 10–100 nm sestavlja velik volumen mikropor (velike do nekaj deset nanometrov). Shematsko je prikazana na sliki 2.1 (povzeto po Glasser, 1993).



Slika 2.1: Prikaz nanostrukture C-S-H gela (plasti ponazarjajo C-S-H domene, na katere so adsorbirane molekule vode, označene s krožci) (povzeto po Glasser, 1993).

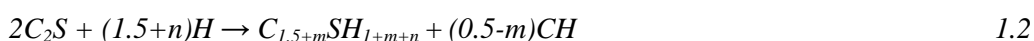
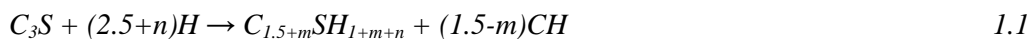
Fig. 2.1: Presentation of the nanostructure of a C-S-H gel (layers represent C-S-H domains and open circles water represent molecules adsorbed on the surfaces) (from Glasser, 1993).

Glavni vzrok za razvoj mehanske trdnosti v cementnem kompozitu je, kot posledica nastanka C-S-H (Beaudoin et al., 2009; Liu et al., 2011; Sugrañez et al., 2013), mikrostruktura C-S-H (Mehta in Monteiro, 2006; Secco, 2011). Razmerje Ca : Si v C-S-H je variabilno, v pasti Portladskega cementa srednje vrednosti dosegajo $\sim 1,75$, z razponom $\sim 1,2$ do $\sim 2,1$. V primeru, da paste vsebujejo SCM (kot so mikrosilika, elektrofilterski pepel, metakaolin ali mleto granulirana plavžna žindra), se povprečna vrednost Ca : Si močno zmanjša, v nekaterih primerih dosega celo vrednosti, ki so manjše od 1 (Neville, 2002; Richardson, 2008). Variabilna je tudi vsebnost kemijsko vezane vode (Mehta in Monteiro, 2006; Bullard et al., 2011).

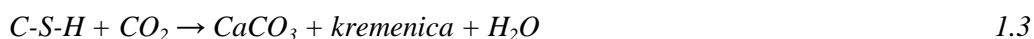
Portlandit ima v nasprotju s C-S-H točno določeno sestavo in kristali v heksagonalnih lamelah, formiranih iz vrst med seboj povezanih Ca(OH)_2 oktaedrov. Zaradi majhne specifične površine ne prispeva bistveno k razvoju trdnosti cementnega kompozita (Mehta in Monteiro, 2006; Balonis in Glasser, 2009). V primeru visokega vodo – cementnega razmerja (razredčene raztopine), CH kristali v obliki heksagonalnih lusk, medtem ko se v realnih PC sistemih v večini pojavlja v obliki slabo kristaliničnih mikrokristalov, ki nimajo dobro definirane oblike (Secco, 2011). Večina CH nastane tekom hidratacije alita ($\text{C} : \text{S}$ v alitu = 3 : 1, C-S-H ima $\text{C} : \text{S} \cong 2 : 1$, tako je na voljo presežek CaO za tvorbo CH) (Winter, 2009). V cementnih kompozitih igra CH pomembno vlogo, saj s sproščanjem

OH⁻ ionov vzdržuje alkalne pogoje matrice, ki so ključni pri zagotavljanju obstojnosti cementnega kompozita, saj stabilizirajo hidratacijske produkte cementa (Ipavec in Vuk, 2010) in zagotavljajo zaščito armature.

Hidratacijo alita in belita lahko opišemo z enačbama (Lea, 1998):



Zaradi prisotnosti kalcijevega sulfata v sistemu lahko pride, kot posledica vgrajevanja sulfata v strukturo C-S-H, do rahle modifikacije C-S-H (Lea, 1998). Pri karbonatizaciji hidratiziranih cementov lahko pride do naslednjih dveh reakcij (1.3 in 1.4):



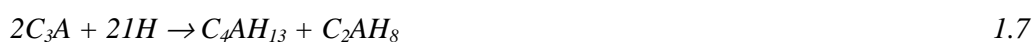
Pri reakciji 1.3. ne pride do volumskih sprememb, medtem ko precipitacija kalcita iz CH (reakcija 1.4) vodi k strukturni spremembi (Cocke in Mollah, 1993).

2.1.3 Hidratacija aluminatnih faz

C₃A predstavlja najpomembnejšo aluminatno fazo v PC, medtem ko kalcijev aluminat (CA) predstavlja najpomembnejšo spojino CAC (Odler, 2000). Oba ob stiku z vodo reagirata zelo hitro.

C₃A ima odločilen vpliv na procese vezanja cementnega kompozita, saj predstavlja najbolj reaktivno fazo PC klinkerja. V odsotnosti sulfatov C₃A hidrolizira in reagira z vodo, pri čemer se na njegovi površini tvorijo ovojji amorfnih hidratiziranih kalcijevih aluminatov (C-A-H), ki se postopoma oblikujejo v metastabilne heksagonalne (ploščaste) oblike (po cca. desetih minutah). Za te oblike različni avtorji predlagajo različne stukturne formule, kot so: C₂AH₈, C₄AH₁₉, C₄AH₁₃ ali C₄AH_x, CAH₁₀. Vse našteje faze s časoma preidejo v stabilen hidrogranat oz. katoit (C₃AH₆) (Meller et al., 2004). Za potek hidratacije C₃A velja, da se tvorijo C₂AH₈, C₄AH₁₃, C₄AH₁₉ s plastnato strukturo (po reakcijah 1.5 in 1.6) (Bensted in Barnes, 2002). Tetrakalcijev aluminat hidrat (C₄AH₁₉) je stabilen le pri visoki relativni vlagi (> 80 %). Med sušenjem takoj odda del medplastnih molekul H₂O in preide (dehidrira) v C₄AH₁₃, ki je obstojen tudi pri nižji relativni vlagi (Lea, 1998; Chen et al., 2009; Scrivener in Noat, 2011; Dilnesa et al., 2014). C₄AH₁₉ strukturno izvira iz C₄AH₁₃ in ker vsebuje

od dodatno plast vode, je za tako strukturo potrebna visoka stopnja kristaliničnosti, zato v realnem sistemu cementnih kompozitov ni gotovo, ali so pogoji za nastanek take strukture te faze pravzaprav omogočeni (Taylor 1997; Balonis in Glasser, 2009). Hidratacija C_3A pri sobni temperaturi in pri običajni vlagi poteče po reakciji 1.7. Tako C_2AH_8 kot C_4AH_{13} sta metastabilni fazi, ki postopoma prehajata v stabilen, kubičen C_3AH_6 (reakcija 1.8), kar vodi k spremembi v mikrostrukturi (Gameiro et al., 2012).



Opisane reakcije hidratacije C_3A so zelo burne in vodijo k hipnemu vezanju kompozita, kar raziskovalci označujejo kot 'bliskovito' oz. 'napačno vezanje' (Balonis in Glasser, 2009; Secco, 2011). Zato kmalu po zamešanju cementa z vodo pride do izgube plastičnosti in sproščanja velike količine hidratacijske toplote, kar pa ni zaželeno, saj plastičnosti ob nadaljnem mešanju ni mogoče ponovno pridobiti, zato ima takšen kompozit slabše mehansko-fizikalne karakteristike. Hidratacijo C_3A se v praksi upočasni z dodatkom kalcijevih sulfatov ($C\hat{S}H_2$) klinkerju. Prvi stabilni hidratacijski produkt pod takimi pogoji je $C_6A\hat{S}_3H_{32}$, igličasta mineralna faza etringit, ki na začetku hidratacije raste na površini C_3A zrn in bistveno prispeva k razvoju začetne trdnosti, ter preprečuje nezaželeno 'bliskovito' vezanje (Lea, 1998; Secco, 2011). Etringit strukturno uvrščamo med AFt faze, njegov nastanek v reakciji C_3A s sadro in vodo pa je poenostavljeno ponazorjen z reakcijo (1.9) (Lea, 1998; Hajilar in Shafei, 2014):

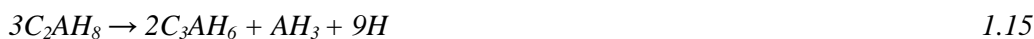
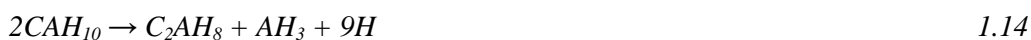


Ko med reakcijo razmerje $Al_2O_3 : SO_4^{2-}$ v raztopini narašča kot posledica porabe sulfatnega iona in napredujoče hidrolize C_3A v sistemu, etringit postane nestabilen, zaradi česar se prične tvoriti nižja oblika kalcijevega sulfoaluminata. Ko se kalcijev sulfat porabi, oz. ko koncentracija SO_4^{2-} ionov pade pod kritično vrednost, etringit prične reagirati s preostalim C_3A , pri čemer se tvori $C_4A\hat{S}H_{12}$ -termodinamsko stabilnejša faza, ki jo strukturno uvrščamo v AFm faze in se imenuje monosulfoaluminat (Ms) oz. monosulfat (tudi monosulfathidrat) (reakcija 1.10), pri čemer n lahko zavzame vrednosti med 12 in 14 (Meller et al., 2004; De Weerd et al., 2011).



V zreli PC pasti je navadno prisoten Ms in vsaj nekaj etringita (Hajilar in Shafei, 2014). Pri začetnem kontaktu PC z vodo je velika večina sulfata na razpolago takoj/neposredno, medtem ko je veliko C_3A prisotnega znotraj klinkerjevih zrn in tako brez takojšnjega dostopa do vode. Med potekom hidratacije se aluminat postopoma sprošča in postaja dostopen, zaradi česar količina etringita prične upadati, pojavljati se začne Ms. V primeru manjšega presežka sulfata v sistemu bo PC pasta vsebovala mešanico etringita in Ms, če pa je sčasoma na razpolago več Al^{3+} kot SO_4^{2-} ionov, bo vsa sulfatna faza prisotna v obliki Ms z dodatnim aluminatom, prisotnim v obliki OH-AFm faze (Winter, 2009). Pri sobni temperaturi zreagira v prvi uri hidratacije cementa med 5–16 mas. % celotne količine C_3A . Za nastanek etringita iz celotne količine C_3A (ob predpostavki, da cement vsebuje 10 mas. % C_3A), bi bilo potrebno cca. 9 mas. % SO_3 , taka količina pa v cementu ni prisotna. Če je hidratiziran cementni kompozit izpostavljen okolju s povišano koncentracijo sulfatnih ionov, se lahko etringit formira naknadno. Vir kalcija za nastajanje etringita lahko predstavljata CH in C-S-H (Estokova et al., 2013), lahko pa etringit nastane iz Ms (Hajilar in Shafei, 2014).

Med hidratacijo CA faze nastanejo C-A-H kot so CAH_{10} , C_2AH_8 , $C_2AH_{7,5}$ ter C_3AH_6 (Lea, 1998; Raab et al. 2008; Adolfsson et al., 2011b). Celoten potek hidratacije CA faze je v skladu s spodaj podanimi reakcijami (1.11–1.15) povzet po Lea (1998). V reakcijah 1.13 in 1.15 C_3AH_6 predstavlja stabilno fazo.



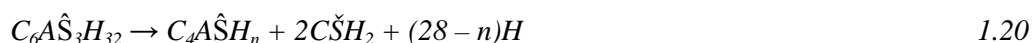
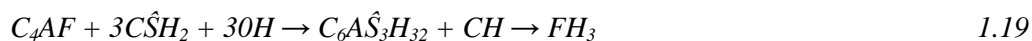
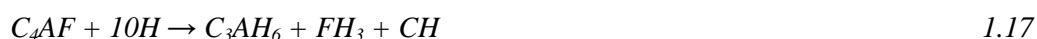
Hidratacija CA je v veliki meri odvisna od temperature. Pri temperaturi < 10 °C (po nekaterih podatkih < 15 – 20 °C) nastaja predvsem CAH_{10} (reakcija 1.11). V temperaturnem območju med 20 °C in 30 °C CAH_{10} nastaja skupaj s C_2AH_8 (reakciji 1.11 in 1.12). Drugi izsledki navajajo, da te reakcije nastopajo v večjem temperaturnem razponu, in sicer med 15 °C in 40 °C. Pri višjih temperaturah, nad 40 °C oz. po nekaterih podatkih nad 55 °C, CAH_{10} ne nastaja več, saj se stabilna faza C_3AH_6 hidrogranat oz. katoit začne formirati že v zgodnji hidrataciji (reakcija 1.13) (Lea, 1998; Ukrainczyk in Matusinović, 2010; Antonovič et al., 2013). Tudi pretvorba metastabilnih hidratov v stabilno fazo

(katoit) ter hitrost reakciji 1.14 in 1.15 sta odvisni od temperature, pa tudi od drugih dejavnikov, kot sta vlaga in vodo – cementno razmerje. Pretvorbo metastabilnih faz v stabilni katoit spremlja sprememba v mikrostrukturi, kar lahko povzroči povečanje poroznosti in prepustnosti ter vodi do zmanjšanja trdnosti in posledično do degradacije kompozita (Nithya et al., 2010; Ukrainczyk in Matusinović, 2010; Gameiro et al., 2012; Dilnesa et al., 2014). Kristalizacija $\text{Al}(\text{OH})_3$ gela v kristalinični gibbsit (AH_3) je ravno tako odvisna od temperature. Pri sobni temperaturi je ta počasna (Lea, 1998).

Hidratacija mayenitne faze (C_{12}A_7) poteče hitro in je analogna hidrataciji CA s tendenco tvorbe C_2AH_8 kot vmesne faze pred pretvorbo v stabilni katoit. Pri 25 °C pride do konverzije C_2AH_8 faze v $\text{C}_2\text{AH}_{7,5}$, ki predstavlja njegovo β modifikacijo (Adolfsson et al., 2011b). Celokupno reakcijo ponazarja reakcija 1.16.



Tetrakalcijev alumoferit (C_4AF) spada v skupino trdnih raztopin na osnovi C_2F in C_2A . V PC ta faza navadno predstavlja kompleksno trdno raztopino s sestavo $\text{Ca}_2(\text{Al}_x\text{Fe}_{1-x})_2\text{O}_5$, pri čemer je vrednost x med 0 in 0,7. Faze v seriji kalcijevo alumoferitnih trdnih raztopin zastopajo C_4AF oz. $\text{Ca}_2(\text{Al}, \text{Fe})_2\text{O}_5$ (brownmillerit), $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ (srebrodolskit) in kalcijev aluminijev železov oksid $\text{Ca}_2\text{Al}_{1,38}\text{Fe}_{0,62}\text{O}_5$. Vse tri kristalijo v ortorombski singoniji (Stutzman, 1996). Hidratacija C_4AF poteka podobno kot C_3A , le da je bistveno počasnejša in da produkti hidratacije vključujejo Fe. Hidratacija tako poteka po reakciji 1.17, ob prisotnosti CH pa po reakciji 1.18. Če je v sistemu prisoten kalcijev sulfat, med hidratacijo nastane etringit (reakcija 1.19), kateri podobno, kot v primeru hidratacije C_3A , nadalje prehaja v Ms (reakcija 1.20) (Lea, 1998; Meller et al., 2004).



Obseg, v katerem se železo vgrajuje v katoit, etringit in monosulfoaluminat, je nejasen. Produkta zgornjih enačb tako lahko zapišemo tudi kot $\text{C}_x(\text{A},\text{F})_y\text{H}_z$ in $\text{C}_x(\text{A},\text{F})_y\hat{\text{S}}_w\text{H}_z$ (pri čemer katoit nastopa v obliki $\text{C}_2(\text{A},\text{F})\text{H}_8$ in etringit v obliki $\text{C}_6(\text{A},\text{F})\hat{\text{S}}_3\text{H}_{32}$). Najverjetneje hidrati tvorijo tudi nekristaljeno

fazo hidratiziranih železovih hidroksidov (F–H produkte) z nekaj Ca in/ali Al (Meller et al., 2004; Ectors et al., 2013). Opažen je bil tudi nastanek hidroksidne AFm faze (C_4AH_{19}) (Ectors et al., 2013). Velja poudariti, da je hidratacija cementa veliko bolj zapletena od vsote zgoraj navedenih reakcij posameznih faz.

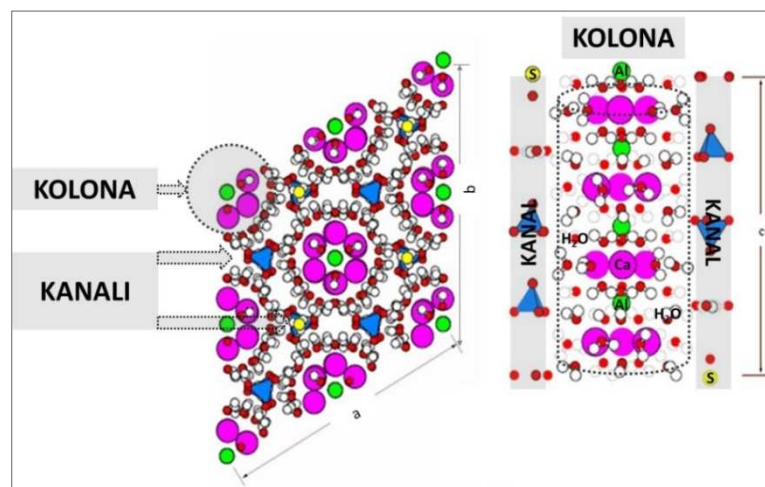
2.1.4 AFt, AFm faze

AFt in AFm faze zajemajo široko skupino kalcijevih aluminat hidratov (C-A-H). AFt faze so poimenovane po **t** – treh anionih, AF**m** pa po **m** – mono (enem) izmenljivem anionu, ki je v strukturi prisoten (npr.: etringit (AFt) = $C_3A \cdot 3CaSO_4 \cdot 32H_2O$ in monosulfat (AFm) = $C_3A \cdot 1CaSO_4 \cdot 12H_2O$ sta uvrščena vsak v svojo skupino glede na to, ali vsebujeta tri ali eno molekulo SO_4^{2-} . Al^{3+} je lahko v strukturi teh faz deloma nadomeščen s Fe^{3+} ionom. Tako so takšni delno izmenjani aluminat hidrati poimenovani kot Aluminat Feriti (AF(t/m)), kar se odraža v številnih modifikacijah v sestavi teh faz (Matschei et al., 2007a).

Splošna formula družine AFt faz je $[Ca_3(Al,Fe)(OH)_6 \cdot 12H_2O] \cdot X_3 \cdot mH_2O$, pri čemer X predstavlja izmenljiv anion, ki je lahko dvovalenten (v tem primeru je v strukturi eden) ali enovalenten (v tem primeru sta v strukturi dva) (Taylor, 1997). Zanje je značilna heksagonalna stebričasta struktura, ki sestoji iz kolon in vmesnih kanalov. $[Ca_3(Al,Fe)(OH)_6 \cdot 12H_2O]^{3+}$ kolone so sestavljene iz $(Al,Fe)(OH)_6$ oktaedrov, ki so preko OH- skupin vezane na CaO_8 poliedre. Kalcijevi ioni so koordinirani s štirimi molekulami vode. Kolone so obkrožene s kanali, v katerih kompenzirajo pozitivni naboj kolon molekule vode in različni X anioni (Taylor, 1997; Lea, 1998). Daleč najpogostejšo AFt fazo hidratiziranega cementa predstavlja kalcijev sulfoaluminat hidrat oz. SO_4 -AFt oz. mineral etringit, v katerem X označuje sulfat (slika 2.2). Njegova kemijska formula je $[Ca_6Al_2(OH)_6]_2 [(SO_4)_3 \cdot (24+n)H_2O]$ oz. $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot CaSO_4 \cdot (30+n)H_2O$, pri čemer je n lahko 0,2 ali 6. Vsebnost molekul vode v strukturi etringita tako varira med 30 in 36 (Baquerizo et al., 2014), pri čemer s povečanjem ali zmanjšanjem števila molekul vode ne pride do bistvenih sprememb v strukturi oz. dimenziji osnovne celice. Identificirana je bila tudi struktura z manj kot tridesetimi molekulami vode, toda Zhou in sodelavci (2004) so to fazo označili kot 'metaetringit', saj je bila ugotovljena degradacija strukture. Etringit z maksimalno vsebnostjo vode (36 molekul) je bil identificiran le v 100 % relativni vlagi (Balonis in Glasser, 2009). SO_4^{2-} v etringitu je lahko nadomeščen z enim CO_3^{2-} ali z dvema OH⁻ anionoma (Winter, 2009). Sulfatni etringit tvori trdno raztopino s t. i. 'karbonatnim etringitom' (CO_3 -AFt), in sicer do 50 mol %. Čisti CO_3 -AFt je stabilen le pri nizkih temperaturah (blizu 0 °C). Če je ves aluminij substituiran z železom, govorimo o 'železovem etringitu', vendar je v cementnih kompozitih

nadomeščanje Al s Fe v etringitu omejeno. Natančna razmerja med Al : OH in Fe : OH trdnimi AFt raztopinami niso definirana (Balonis in Glasser, 2009).

V družino AFt spada tudi mineralna faza thaumasit ($\text{Ca}_3 \cdot (\text{SO}_4) \cdot (\text{CO}_3) \cdot [\text{Si}(\text{OH})_6] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$), ki v betonu navadno nastaja kot posledica karbonatne in sulfatne korozije. Po strukturi je zelo podoben etringitu, pri čemer je del SO_4^{2-} ionov v kanalih nadomeščen s CO_3^{2-} , Al v kolonah je nadomeščen s Si, med njima pa nastopajo trdne raztopine (Macphee in Barnett, 2004). Fazna razmerja in obseg trdnih raztopin med thaumasitom, $\text{CO}_3\text{-AFt}$ in $\text{SO}_4\text{-AFt}$ niso natančno poznana (Balonis in Glasser, 2009).

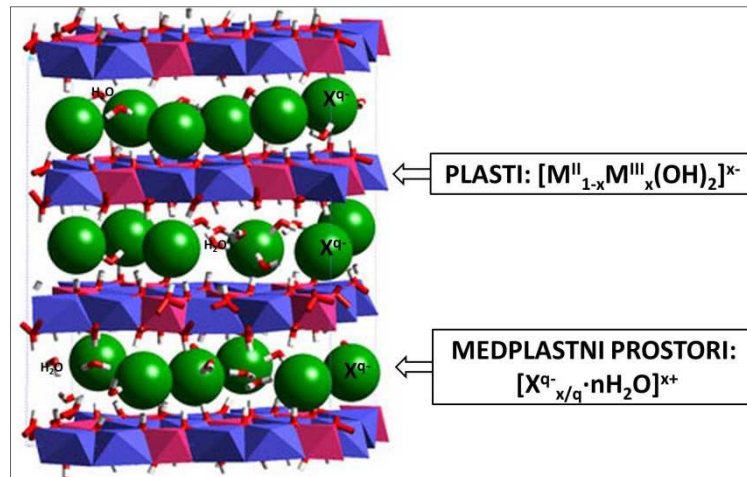


Slika 2.2: Shematski prikaz strukture $\text{SO}_4\text{-AFt}$ faze (prirejeno po NC State University, 2014).

Fig. 2.2: Schematic representation of the $\text{SO}_4\text{-AFt}$ phase (adapted from NC State University, 2014).

Druga velika skupina C-A-H faz v cementnih kompozitih so AFm faze. Zanje je značilna ploščičasta struktura s tipično morfologijo, ki jo predstavljajo heksagonalne lamele, ki se nalagajo v plasteh. Sestavljene so iz pozitivno nabitih glavnih plasti in medplastnih prostorov, ki omogočajo vrivanje anionov. Taka sestava jih uvršča v širšo skupino mineralov, imenovano plastnati dvojni hidroksidi (ang. layered double hydroxides) oz. LDH. Njihova plastnata struktura, pestra kemijska sestava (posledica spremenljivih izomorfni substitucij kovinskih kationov), variabilna gostota polnjenja plasti, sposobnost anionskih izmenjav, reaktiven prostor med plastmi, nabrekanje v vodi ter reološke in koloidne lastnosti so vzrok, da so LDH zelo podobni glinam in tako poimenovani tudi kot 'anionske gline' (Forano et al., 2006). Hidrotalcit (HYt) je eden izmed najbolj reprezentativnih mineralov te skupine (LDH imenovani tudi 'hidrotalcitu podobne faze'). Splošna formula te skupine je kombinacija dvo in trovalentnih kovinskih kationov: $[\text{M}^{\text{II}}_{1-x}\text{M}^{\text{III}}_x(\text{OH})_2] [\text{X}^{\text{q-}}_{x/q} \cdot n\text{H}_2\text{O}]$, pri čemer $[\text{M}^{\text{II}}_{1-x}\text{M}^{\text{III}}_x(\text{OH})_2]^{x-}$ predstavlja sestavo plasti, $[\text{X}^{\text{q-}}_{x/q} \cdot n\text{H}_2\text{O}]^{x+}$ pa sestavo medplastnih prostorov (M^{II} , M^{III} predstavljata

divalentni in trivalentni kation, X pa izmenljiv medplastni anion s q- nabojem) (slika 2.3). LDH so sestavljeni iz plasti kovinskih kationov, ki so naključno razporejeni na oktaedričnih mestih in tvorijo brucitu podobno strukturo (Forano et al., 2006).



Slika 2.3: Shematski prikaz plastnate strukture AFm (LDH) faz (prirejeno po Diarium, 2012).

Fig. 2.3: Schematic representation of the lamellar AFm (LDH) phase (adapted from Diarium, 2012).

Zelo pomemben parameter pri formaciji LDH je premer kationa. Njegova struktura ni stabilna, če je radij kationa $M(II) < 0,06$ nm. Veliki kationi (npr. Ca^{2+}) povzročijo transformacijo hidrotalcitnega tipa strukture v hidrokalamitni tip. Hidrokalamitno skupino označujemo z $[Ca_2Al(OH)_6] [X \cdot nH_2O]$ (Forano et al., 2006). Struktura hidrokalamita in hidrokalamitu podobnih faz sestoji iz brucitu podobnih glavnih plasti z urejeno razporeditvijo Ca^{2+} (koordiniran s sedmimi ioni) in Al^{3+} (koordiniran s šestimi ioni) ioni v fiksnem razmerju 2 : 1 (Tóth et al., 2014).

Splošna enota v strukturi AFm je tako $[Ca_2(Al, Fe^{3+})(OH)_6]^+$, pri čemer je pozitivni naboj uravnotežen z X ioni v medplastnem prostoru ($[X \cdot nH_2O]$). X lahko predstavlja monovalentni (npr. OH⁻, Cl⁻) ali divalentni (npr. SO_4^{2-}) anion (Giergiczny in Król, 2008). Kadar se izmenljivi anion razlikuje v naboju, med različnimi AFm fazami nastopajo trdne raztopine. Te lahko nastopajo tudi v primeru enake valence (kot to velja za OH⁻, Cl⁻). Nizka mrežna gostota medplastnih anionov nadalje omogoča vgradnjo dodatnih molekul vode, vsebnost vode pa vpliva na velikost celice v smeri c – osi (npr. C_4AH_{19} in C_4AH_{13}) (Matschei et al., 2007c; Balonis in Glasser, 2009). Tudi zasedenost plasti je lahko spremenljiva, kar vpliva na simetrijo in vodi k politipizmu. V strukturi AFm nastopa več vrst medplastne vode. Molekule vode so lahko močno vezane na kalcijeve katione v glavnih plasteh, ali/in pa so prisotne v medplastnem prostoru (slednje izhajajo iz strukture že ob povišani T ali zmanjšani RH). Tako AFm faze v odvisnosti od T in RH nastopajo v različnih hidracijskih oblikah (vsebnost

molekul vode posamezne faze je podana v Preglednici 2.2) (Baquerizo et al., 2014). Ohranitev teh faz za potrebe analize je pogostokrat zelo težavna (C_4AH_{19} npr. hitro izgubi del vode in pogosto je tako lahko definiran kot C_4AH_{13}) (Matschei et al., 2007c; Balonis in Glasser, 2009). Spreminjanje hidracijskih oblik AFm lahko pomembno vpliva na gostoto cementnih past, saj se lahko molski volumen med sušenjem zmanjša tudi za 20 %, kar se odraža v poroznosti in ostalih lastnosti cementne paste (Baquerizo et al., 2014).

Preglednica 2.2: AFm faze, prisotne v hidratiziranem PC (povzeto po Matschei et al., 2007a, 2007b; Baquerizo et al., 2014).

Table 2.2: AFm phases in hydrated PC (summarized from Matschei et al., 2007a, 2007b; Baquerizo et al., 2014).

Tipičen anion	Kemijska formula	Ime faze	Stabilnost faze (25 °C, 1 bar)
OH ⁻	$C_4AH_{(7+n)}$ (n = 4–12)	Hidrokalumit	Nestabilen; razpade na C_3AH_6 in CH
OH ⁻ , CO ₃ ²⁻	$C_4A\hat{C}_{0,5}H_{(6,5+n)}$ (n = 0–5,5)	Hemikarboaluminat	Nestabilen v prisotnosti kalcita in pri T > 45±5 °C
CO ₃ ²⁻	$C_4A\hat{C}H_{11}$	Monokarboaluminat	Stabilen
SO ₄ ²⁻	$C_4A\hat{S}H_{(6+n)}$ (n = 4–10)	Monosulfoaluminat	Stabilen; pri T > 40 °C; razpade do etringita, C_3AH_6 in AH_3
Cl ⁻	$C_3A CaCl_2 H_{10}$	Friedlova sol	Stabilen (monoklinski pri 28±2 °C preide v trigonalni polimorf); produkt interakcije Cl ⁻ s cementno pasto
[AlSi(OH)] ⁺	C_2ASH_8	Strätlingit ali gehlenit hidrat	Navadno prisoten v sistemih cement – mineralni dodatki; stabilna faza

Glede na vrsto vgrajenega medplastnega aniona ločimo posamezne AFm spojine. V običajnem cementu so pomembni predvsem OH⁻, SO₄²⁻, CO₃²⁻ in Cl⁻. Poleg ´mono´- anionskih Afm faz, ki v medplastni prostor vgrajujejo en sam anion in katerim pripadajo hidroksi-AFm faza (hidrokalumit; Hy), kalcijev monosulfoaluminat (monosulfat; Ms), kalcijev monokarboaluminat (monokarbonat; Mc) in Friedlova sol (FRs), so poznane tudi ´bi´ – anionske AFm faze, ki v medplastni prostor vgrajujejo dva aniona. Med slednjimi so v cementnih sistemih najpomembnejši kalcijev hemikarboaluminat (hemikarbonat oz. Hc; ki nastane z nadomeščanjem karbonatnega iona s hidroksidnim) ter Kužlova sol (nastane z nadomeščanjem sulfatnega iona s kloridnim). V literaturi so opisane tudi druge ´bi´ –

anionske AFm faze, sestavljene iz naslednjih kombinacij anionov: $\text{Cl}^- - \text{Br}^-$, $\text{CO}_3^{2-} - \text{Cl}^-$ (Matschei et al., 2007b; Renaudin et al., 2011; Mesbah et al., 2011; Mesbah et al., 2012).

Ena izmed najpogostejših AFm faz cementnih produktov predstavlja Ms, saj ga v hidratizirani cementni pasti lahko nastane do 10 vol. %. Ms v svoji strukturi vsebuje različno število molekul vode (Baquerizo et al., 2014; Hajilar in Shafei, 2014).

2.1.5 Kloridi v produktih hidratacije cementa

Kloridni ioni lahko vstopajo v cementni sistem na različne načine in sicer z vodo, uporabljeno pri zamešanju kompozita, s kemijskimi ali mineralnimi dodatki, predvsem pa zaradi vplivov okolja (morska voda, podtalnica, soljenje cest). Na proces difuzije kloridov vplivajo številni faktorji, med drugim tudi ionska izmenjava in sorpcija na C-S-H in C-A-H faze. AFm faze so še posebej izpostavljene kot pomemben 'požiralnik' kloridnih ionov. Ti procesi so bili na laboratorijskem nivoju že intenzivno preučevani, čeprav ti pogoji pogosto niso dobra simulacija realnega okolja (Zibara et al., 2002; Nielsen et al., 2003; Nielsen et al., 2005; Geiker et al., 2007; Yuan et al., 2009).

Mehanizem vezave klorida v cementnih sistemih je kompleksen, saj pri tem simultano poteka več različnih procesov. Kloridi se na hidratizirane cementne faze lahko vežejo fizikalno ali kemijsko. Fizikalna vezava je rezultat adsorpcije kloridov na površino C-S-H ali ujetja med njegove gelne plasti, če so kloridi prisotni v času hidratacije. Kemijska interakcija s C-S-H poteka preko kemisorpcijskih plasti C-S-H. Kloridni ioni reagirajo tudi z AFm fazami. Produkt te reakcije so mineralne faze, ko so Kužlova sol, Friedlova sol ali oksikloridne faze oz. trdne raztopine z drugimi AFm fazami (Saikia et al., 2006; Balonis et al., 2010; Chidiac et al., 2012; Paul et al., 2015). Kužlova sol nastaja v primeru manjše koncentracije kloridov, medtem ko Friedlova sol nastane v primeru večje koncentracije kloridov (Balonis et al., 2010). Friedlova sol (tudi kloridni hidrokalumit) lahko nastane z izmenjavo karbonatnih ionov s kloridnimi v monokarbonatu (pri čemer pride do povišanja pH; sproščeni karbonatni ioni tvorijo kalcit), izmenjavo hidroksidnih ionov s kloridnimi v hidrokalumitu, izmenjavo sulfatnih ionov s kloridnimi v monosulfatu (sproščeni sulfati lahko reagirajo s kalcijem in aluminijem v etringit, če je v sistemu na razpolago veliko Ms, lahko sproščeni sulfat reagira z Ms, pri čemer se ponovno tvori etringit), ali kot kompleksni kalcijev oksiklorid (Saikia et al., 2006; Balonis et al., 2010; Gõni et al., 2013; Frias et al., 2013; Kaminskas in Barauskas, 2013). Friedlova sol ne nastane, če v sistemu ni prisotnih AFm faz, saj etringit ne prispeva k tvorbi FRs (Paul et al., 2015).

Literatura navaja, da Friedlova sol nastaja hitreje ob reakciji reaktivnih aluminatov iz pucolanov (v primerjavi s C_3A iz PC), zaradi česar so kristali Friedlove soli manjši in manj pravilno izraženi (Talero, 2012). Mineralni dodatki torej lahko povzročijo nastanek dodatnih AFm faz v cementni matrici in tako posledično v času hidratacije povečujejo vezavo kloridov.

Friedlova sol predstavlja stabilni produkt cementa, ki hidratizira v slani vodi (in ima vlogo difuzijske bariere proti kloridnim ionom) (Dai et al., 2009; Kaminskis in Barauskas, 2013). V primeru vpliva morske vode na PC kompozit je poznana sinergija kloridnih in sulfatnih ionov. Prisotnost kloridov omeji sulfatno korozijo zaradi povečane topnosti portlandita in nastajanja hidratiziranih $CaCl_2$ komponent (Frias et al., 2013). Nasprotno Luo s sodelavci (2003) navaja, da prisotnost sulfatov znižuje kapaciteto vezanja kloridov in tvorbe FRs. Slednje je podprto z razlago, da je v matrici cementa v morski vodi vezanih manj kloridnih ionov v primerjavi z NaCl raztopino, saj so v prvem primeru prisotni tudi sulfatni ioni, ki se vežejo prvi in tako zasedajo mesta, ki bi bila drugače na voljo kloridnim ionom.

2.2 MINERALNI DODATKI OZ. SUPLEMENTARNI CEMENTNI MATERIALI (SCM)

Mineralni dodatki so materiali, ki jih v relativno velikih količinah (običajno v vsebnosti 20–70 % mase cementa) dodajamo cementnemu klinerju ali pri sami pripravi betona. Take materiale uporabimo namesto dela cementa (od tod tudi ime nadomestki cementa oz. SCM), kar vodi k znatnim energetskim prihrankom ter pomembnemu zmanjšanju obremenjevanja okolja (Mehta in Monteiro, 2006; Huntzinger in Eatmon, 2009; Suhendro, 2014). Zaradi tega so študije cementnih sistemov s suplementarnimi cementnimi materiali pomembna raziskovalna smer na tem področju, z namenom, razviti sodobne zelene cementne kompozite (Suhendro, 2014). Poleg naravnih SCM se uporabljajo tudi ostanki industrijske proizvodnje. Slednji zaradi ekonomskih in okoljskih vidikov predstavljajo pomemben vir SCM (Mehta in Monteiro, 2006). Mleta granulirana plavžna žindra (GGBFS), elektrofiltrski pepel iz sežiga premoga (FA), apnenčeva moka (APM) in mikrosilika so najpogosteje uporabljeni mineralni dodatki. V standardno prakso je potrebno vpeljati tudi druge, nekonvencionalne mineralne dodatke, kot so npr. različne vrste žlinder, predvsem jeklarske, ter drugi pepeli (Ur. l. EU, 305/2011; Wang et al., 2011). Dodana vrednost uporabe ostankov proizvodnje kot SCM je torej varčevanje z energijo, ohranjanje naravnih virov, zmanjševanje emisij toplogrednih plinov, zmanjševanje obremenitve odlagališč, ter nižja cena zelenih gradenj/objektov (Xu in Li, 2009; Meyer, 2009). Še več, novi materiali imajo lahko v primerjavi s konvencionalnimi celo večjo odpornost proti

mehanskim ali atmosferskim obremenitvam (Mladenovič in Mauko, 2011). Na ta način se vzpostavljata tudi industrijska simbioza in krožno gospodarstvo, ki z novimi poslovnimi modeli odpira tudi nova delovna mesta.

SCM v zelenih cementnih kompozitih lahko nadomeščajo oz. se dodajajo kot hidravlična/latentno hidravlična oz. pucolanska veziva, kot polnila in kot agregati različne zrnivosti (Moosberg et al., 2003). Nadomestki ali dodatki konvencionalnim vezivom v cementnih materialih morajo zadostiti vsaj enemu izmed dveh pogojev, da jih lahko uspešno vgradimo v cementni kompozit in sicer: imeti morajo vezivni potencial (pucolani/hidravlični) in/ali zrnivost, podobno cementu (Mladenovič, 2011).

Dodajanje SCM cementnim kompozitom navadno vodi do še kompleksnejših sistemov cementnega veziva, saj se v sistemu pojavijo dodatne, deloma reaktivne komponente, od katerih so nekatere podobne klinkerjevim mineralom, druge pa se od njih razlikujejo. V splošnem so reakcije SCM sicer počasnejše kot reakcije klinkerjevih mineralov, kar pa je seveda odvisno od karakteristike vsakega posameznega dodatka. Kinetika SCM reakcij je odvisna od kemijske sestave, finosti in količine reaktivnih faz (Lothenbach et al., 2011). Z uvedbo SCM lahko bistveno spremenimo končno fazno sestavo cementnega kompozita, s tem pa tudi njegove kemijske ter fizikalno-mehanske lastnosti (Ipavec in Vuk, 2010).

2.2.1 Apnenčeva moka

Statistični podatki za cementno industrijo v Evropi (Evropsko cementno združenje – CEMBUREAU) kažejo, da portlandski mešani cement (CEM II) zavzema kar dve tretjini trga. Med njimi portlandski cement z dodatkom apnenca v nekaterih državah (kot npr. Italija) predstavlja celo najpogosteje uporabljen cement (Lollini et al., 2014). Po standardu SIST EN 197-1 (2011), lahko portlandski cementi vsebujejo do 35 mas. % apnenca. Apnenec je uporaben kot SCM (Lothenbach et al., 2011) predvsem zaradi njegove razpoložljivosti in nizkih stroškov pridelave (Sevelsted et al., 2013).

Pred časom je še večina raziskovalcev menila, da zmlat apnenec kot SCM (Lothenbach et al., 2011) vpliva na hidratacijo cementa le kot komponenta, ki priskrbi nukleacijska mesta za hidratijske produkte, kot komponenta, ki izboljša pakiranje delcev v cementnem kompozitu oz. deluje kot polnilo in predvsem, da je to inerten material. Izkazalo se je, da apnenec ne le reagira, temveč tudi pospeši reakcijo hidratacije PC (Matschei et al., 2007b; Githachuri in Alexander, 2013; Ramezani-pour in Hooton, 2014). Učinek pospešitve hidratacije, kot posledica dodatnih nukleacijskih mest (dodatnega prostora za rast hidratijskih produktov), se povečuje s količino (ki je navzgor omejena) in finostjo

apnenca (Medvešček et al., 2006; Lothenbach et al., 2008; Ipavec in Vuk, 2015). Na potek hidratacije PC apnenec vpliva tako, da reagira zlasti s C_3A , pri čemer se tvorijo karboaluminati (CO_3 -AFm) (Ramezaniapour in Hooton, 2014). Literatura navaja, da v začetni hidrataciji PC z dodatkom kalcita pride najprej do tvorbe Hc (tvoriti se začne v prvem dnevu hidratacije, količina pa se povečuje prve tri dni) (Ipavec et al., 2011). Hc v prisotnosti prebitnega kalcita ni stabilen in tako začne po 3 dneh prehajati v Mc (Matschei et al., 2007a, Matschei et al., 2007b, Ipavec et al., 2011). Po podatkih nekaterih drugih avtorjev je Mc zaznaven že po enem dnevu hidratacije (njegova količina narašča do 28 dni), kar je bilo potrjeno tako z eksperimentalnim delom, kot s termodinamskim modeliranjem (Ramezaniapour in Hooton, 2014). Sevelsted s sodelavci (2013) je ugotovil, da apnenec pospešuje hidratacijo alita (v zgodnejših časih hidratacije se v C-S-H spremeni razmerje C/S), ter da se dodatek tega SCM odraža tudi v manjši frakciji tetraedrsko koordiniranega aluminija, vgrajenega v C-S-H fazo. Slednje kaže na to, da aluminati v mešanem cementu z apnenecem hitro reagirajo s karbonatnimi ioni iz apnenca, pri čemer se tvorijo CO_3 -AFm (Sevelsted et al., 2013). Literatura navaja tudi druge vplive apnenca na hidratacijo PC, kot so indirektna stabilizacija etringita (preprečen prehod SO_4 -AFt faze v SO_4 -AFm) zaradi tvorbe Mc (Lothenbach et al., 2008; Ipavec in Vuk, 2010; De Weerd et al., 2011; Zajac et al., 2014) in povečana količina nastalega etringita, kot posledica prehoda Ms v stabilnejši Hc/Mc (ob prisotnosti CH), pri čemer preostali Ms reagira s sproščenimi SO_4^{2-} ioni ter tako tvori dodatni etringit (Medvešček et al., 2006). C-S-H lahko v svojo strukturo vključi CO_3^{2-} ione, pri čemer pride do nastanka kalcijevih karbosilikat hidratov (najverjetneje faza, imenovana scawtit) (Kakali et al., 2000; Medvešček et al., 2006; Hooton et al., 2007).

Tvorba karboaluminatov v cementnem kompozitu prispeva k njegovi trdnosti, saj polni prostor in zmanjšuje pore kompozita. Povečanje trdnosti in zmanjšanje poroznosti, h kateri prispeva karboaluminat, je odvisna od količine razpoložljivega aluminata v sistemu. Ko je le-ta porabljen, apnenčeva moka ne prispeva več k nastanku karboaluminatov, ampak deluje le še kot polnilo in kot nukleacijska mesta. Kombinacija dodatnih SCM z visoko vsebnostjo Al (kot so žindra, metakaolin, kalcinirana glina, alumosilikatna stekla) z apnenčevo moko v cementnem kompozitu vodi k večji količini aluminatov v sistemu, kar omogoči reakcijo večje količine apnenca (5–15 %) in s tem nastanek večje količine hidratacijskih produktov v obliki CO_3 -AFm (Sevelsted et al., 2013; Ramezaniapour in Hooton, 2014). Ugotovljeno je bilo, da dodajanje apnenca (ustrezne zrnivosti) v manjših količinah izboljša tudi reologijo cementnega kompozita in zmanjša potrebno količino vode (Sevelsted et al., 2013; Githachuri in Alexander, 2013).

Nadomestek cementa (ki ima v sestavi 5–6 mas. % Al_2O_3) z do 15 mas. % apnenčeve moke ne vpliva na tlačno trdnost cementnega kompozita (Sevelsted et al., 2013). Po podatkih nekaterih avtorjev nadomeščanje cementa s 5–20 mas. % apnenčeve moke celo izboljša začetno trdnost, večji odstotek pa se odraža tako v slabši obstojnosti v agresivnih okoljih, kot tudi v slabših mehanskih lastnosti teh cementnih kompozitov v primerjavi s čistimi PC kompoziti (Lollini et al., 2014). V literaturi so objavljene tudi mnoge druge študije vpliva dodatka apnenca na cementni kompozit, ki pa jih je zaradi različnih preiskovanih parametrov težko primerjati med seboj (Pipilikaki in Beazi-Katsioti, 2009; De Weerd et al., 2011; Rahhal et al., 2012; Vance et al., 2013; Ipavec et al., 2013; Tydlitát et al., 2014; Zajac et al., 2014).

2.2.2 Bela žindra (sekundarna žindra pri proizvodnji nerjavnega jekla)

Jeklarske žindre nastanejo pri integracijskem postopku pridobivanja jekla ali pri proizvodnji jekla, ki temelji na recikliranju odpadnih kovin. Žindre, ki nastajajo v integracijskih postopkih so: plavžna žindra (BFS), žindra, ki nastane v kisikovem konverterju (BOFS) in ponovna žindra (LS). Med proizvodnjo jekla, v kateri je osnovna surovina odpadna kovina, nastanejo: žindra iz elektroobločne peči (EAFS), žindra, ki nastane v konverterju z uporabo procesnega plina (AODS), ter tudi ponovna žindra (LS) (Yildirim in Prezzi 2011; Iacobescu et al., 2011; Euroslag in Eurofer, 2012). Žindra ima pri proizvodnji jekel izredno pomembne tehnološke funkcije, saj zagotavlja termodinamske ravnotežne razmere v proizvodnjem procesu, prevzema za kovino škodljive primesi, kot so denimo delci trdnih dispergiranih nekovinskih faz in ščiti tekočo kovino pred absorpcijo neželenih plinov. Proces izdelave jekla in s tem tudi nastanek žindre je zelo kompleksen, saj se zahteve in nameni spreminjajo glede na potek posameznih tehnoloških faz. V oksidacijski periodi mora imeti žindra npr. visok oksidacijski potencial, v rafinacijski periodi pa mora imeti redukcijske lastnosti, da del oksidiranih elementov preide nazaj v kovinsko kopel (Tolar, 2006). V splošnem delimo procese v metalurgiji na primarne in sekundarne. V primarnih procesih nastaja t. i. črna jeklarska žindra, medtem ko tekom sekundarnih procesov nastane t. i. bela žindra. Iz vidika zelenih betonov je uporaba bele jeklarske žindre veliko bolj perspektivna.

Legirana in nerjavna jekla se danes pridobivajo v elektroobločnih pečeh (EAF), kar pomeni pomembno prednost v primerjavi z integracijskimi postopki, saj se tako veliko večino jekla pridobi z recikliranjem odpadnih kovin. Klasični postopki izdelave jekla, kot npr. s plavži, so se morali umakniti tistim z več postopki ter ločenimi t. i. talilnimi agregati, kar imenujemo postopki sekundarne metalurgije in katerih cilj je predvsem doseganje zahtevane kakovosti jekla. Med postopkom sekundarne metalurgije nerjavnih in legiranih jekel se dodajajo različni legirni elementi, kot so Cr,

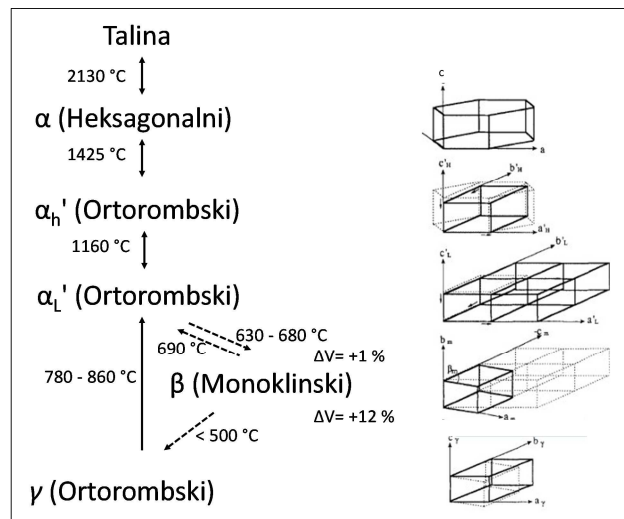
Mo, V, Ni, Cd, z namenom izboljšanja lastnosti proizvedenega jekla (Tolar, 2006; Yildirim et al., 2011; Huaiwei in Xin, 2011; Iacobescu et al., 2011; Lizarazo-Marriaga et al., 2011; Euroslag in Eurofer, 2012). Rafinacija jekla tako danes večinoma poteka v talilnih agregatih sekundarne metalurgije, katere v grobem delimo na ponovčno metalurgijo ter na specialne agregate za obdelavo talin s konverterji (npr. AOD postopek). Ponovčna metalurgija se nadalje deli na ponovčno metalurgijo brez vakumske obdelave (npr. ponovčna peč – LF) in ponovčno metalurgijo z vakumsko obdelavo (npr. VOD postopek) (Tolar, 2006; Remus et al., 2013). Žindre, ki pri posameznem postopku nastanejo, so poimenovane po peči oz. talilnem agregatu, v katerem nastajajo (Yildirim in Prezzi, 2011). Žindre, ki nastanejo pri procesih sekundarne metalurgije nerjavnih in legiranih jekel v postopku ponovčne metalurgije imenujejo ponovčna (LS), osnovna/temeljna (ang. basic), rafinacijska, razpadajoča/upadajoča (ang. falling), samo – uprašujoča (ang. self dusting) ali tudi bela žindra (Euroslag in Eurofer, 2012; Zalar Serjun et al., 2013).

Lastnosti žindre so, poleg vrste metalurškega procesa in vhodnih surovin, odvisne tudi od sestave taline in predvsem od hitrosti ohlajanja (Zalar Serjun et al., 2013). Različne žindre se med seboj razlikujejo po fizikalnem stanju, kemijski in mineralni sestavi ter mikrostrukturi. Vse to vpliva na možnost recikliranja in ponovne uporabe ter na vrsto aplikacije. Do variacij v lastnostih proizvedene bele žindre lahko pride celo v isti jeklarni (Zalar Serjun et al., 2013). Na končne lastnosti žindre vpliva tudi logistika in praksa ravnanja z žindro. Ponekod namreč različne vrste žindre zmešajo že v tekočem stanju, še preden jih odložijo na deponijo. Na sami deponiji žindro pogosto omočijo, da se hitreje ohladi, hkrati pa s tem preprečujejo njeno prašenje (Zalar Serjun et al., 2013). Vse to zahteva, da se vsako belo žindro obravnava kot ločen primer oz. kot primer zase (Posch et al., 2004; Shi, 2004; Kourounis et al., 2007).

V Evropi je bilo leta 2010 proizvedeno 21,8 milijonov ton jeklarske žindre (Euroslag in Eurofer, 2012). Črno žindro, ki predstavlja cca. 79 % jeklarske žindre se že reciklira in tako učinkovito uporablja, predvsem v cestogradnji (Euroslag in Eurofer, 2012). Sekundarna jeklarska žindra ima manjši potencial za reciklažo, saj vsebuje toksične kovine, kot so Cr, V in Mo, hkrati pa volumsko ni stabilna (Tossavainen et al., 2007; Xu in Li, 2009; Chen et al., 2011; Iacobescu et al., 2011; Lizarazo-Marriaga et al., 2011; Papayianni in Anastasiou, 2012; Bignozzi et al., 2013). Tako je bilo leta 2010 v EU odložene približno 2,8 milijonov ton sekundarne jeklarske žindre (Euroslag in Eurofer, 2012). Produkcija bele žindre v EU je ocenjena na 4 milijone ton/leto (Bignozzi et al., 2013). To žindro jeklarne tretirajo različno. Za nekatere je to proizvod, ki je po legalnem statusu enakovreden jeklu oz. drugim njihovim proizvodom. Druge jeklarne jo tretirajo kot stranski proizvod v skladu z REACH

uredbo (Uredba o registraciji, evalvaciji, avtorizaciji in omejevanju kemikalij), medtem ko jo ostale tretirajo kot odpadek (Jurjavčič et al., 2013).

Bela žindra pri počasnem ohlajanju razpada v prah, kar je povezano z emisijo prašnatih delcev v okolje. Vzrok razpadanja je povečanje volumna dikalcijevega silikata pri ohlajanju žindre. C_2S ima namreč več polimorfnih modifikacij (Slika 2.4). Pri prehodu β v γ modifikacijo pri temperaturi < 500 °C, se osnovni volumen celice dikalcijeve silikatne mreže poveča za 10 do 12 %, kar povzroči izredno visoke napetosti in posledično razpad kristalnih zrn (Shi, 2002; Manso et al., 2005; Memoli in Guzzon, 2006; Cavallotti et al., 2007; Durincki et al., 2009; Branca et al., 2009; Setién et al., 2009; Engström et al., 2010). V začetni fazi hlajenja žindre na deponiji se tvorijo kosi premera nekaj centimetrov in več, pri nadaljnjem hlajenju pa se ti uprašijo (Cavallotti et al., 2007; Durincki et al., 2009).



Slika 2.4: Eksperimentalno merjene temperature faznih premen C_2S polimorfnih modifikacij (prirejeno po Cavallotti et al., 2007).

Fig. 2.4: The experimentally measured temperatures of phase transformations of different C_2S polymorphic modifications (adapted from Cavallotti et al., 2007).

Apno (CaO) in periklaz (MgO) sta pomembni fazi v beli žindri. Njuna prisotnost lahko povzroči dolgoročno nestabilnost kompozitov, v katere je vgrajena bela žindra, saj pri atmosferskih pogojih nista stabilna (Memoli in Guzzon, 2006; Durincki et al., 2009). Ker hitro vežeta vlago in CO_2 iz okolice, pride do njune hidratacije in karbonatizacije. Prostornina Ca in Mg hidratov in karbonatov je skoraj dvakrat večja od volumna Ca in Mg oksidov, zaradi česar pride do razpada kristalne rešetke (Memoli in Guzzon, 2006). Obe omenjeni reakciji, do katerih pride med staranjem bele žindre,

povzročata volumsko ekspanzijo ali t. i. nabrekanje, kar lahko omejuje recikliranje bele žindre za gradbene namene (Setién et al., 2009; Durincki et al., 2009).

Uporaba oz. recikliranje bele žindre zahteva poznavanje njenih trenutnih in dolgoročnih lastnosti, pri tem sta ključnega pomena kemijska in mineralna sestava (Luxán et al., 2000; Li et al., 2009; Navarro et al., 2010; Yildirim in Prezzi, 2011; Papayianni in Anastasiou, 2012). Pregled kemijske in mineralne sestave bele ponovne žindre je zbran v preglednem članku Zalar Serjun et al. (2013). Kemijska sestava je pomemben parameter žindre, saj definira njeno bazičnost ter posledično mineralno sestavo in hidravlično aktivnost. Glavni oksidi bele žindre so CaO, SiO₂, Al₂O₃ in MgO; poleg teh so v manjših količinah lahko prisotni tudi Fe, Ti, Mn, Cr in S, kot tudi P, Na in K oksidi. Najpogostejše mineralne faze, ki sestavljajo belo žindro so C₂S (β in γ), C₁₂A₇, C₃A, Ca(OH)₂ in MgO (Zalar Serjun et al., 2013). Hidravlične komponente bele žindre predstavljajo kalcijevi silikati in kalcijevi aluminati (Luxán et al., 2000; Shi, 2002; Setién et al., 2009; Alanyali et al., 2009; Adolfsson et al., 2011a; Adolfsson et al., 2011b; Zhang et al., 2011; Wang et al., 2011; Zalar Serjun et al., 2013).

Prisotnost toksičnih elementov v beli žindri lahko povzroča njihovo izluževanje v okolje, kar predstavlja resno okoljsko nevarnost (Das et al., 2007). Eden izmed pomembnih procesov remediacije žlinder s toksičnimi elementi je vgrajevanje v cementne kompozite (Mudersbach et al., 2011).

Literatura navaja različne možnosti ponovne uporabe in/ali recikliranja bele žindre, od ponovnega vračanja v procese primarne metalurgije (recikliranje v EAF) do uporabe kot surovine za gradbeništvo. Objavljeni so bili izsledki raziskav o uporabnosti bele žindre v industriji cementa in betona ter kot materiala za utrjevanje zemljine, in tudi kot surovine v gradbeništvu. Pregled izsledkov literature je zbran v članku Zalar Serjun et al. (2013).

2.3 OCENA VPLIVOV NA OKOLJE (ZAKONODAJA)

V Sloveniji se v skladu z Uredbo o odpadkih (Ur. l. RS, 103/2011) glede na vir nastanka odpadki na seznam odpadkov razvrščajo v dvajset skupin. Odpadek predstavlja material, ki ga imetnik zavrže, namerava zavreči ali mora zavreči, medtem ko ostanek proizvodnje predstavlja material, ki nastane pri proizvodnem procesu, katerega glavni namen ni proizvodnja le-tega. Z ostankom proizvodnje (sekundarnim materialom) lahko tako njegov lastnik (pod določenimi pogoji) ravna kot s stranskim produktom in ne kot z odpadkom (Ur. l. RS, 103/2011). Pred vsako uporabo ostankov proizvodnje je

potrebno podrobno preučiti parametre, ki so pomembni za obnašanje teh materialov v izbrani aplikaciji ter potencialno škodljive vplive na okolje (Shi, 2002; Vahčič et al., 2008).

Vplive na okolje lahko ocenimo z različnimi izlužitvenimi testi, kot so jih opisali Kosson s sodelavci (2002) ter Van der Slot in Kosson (2012). Objavljenih je tudi več testnih metod kot so Evropski test za pripravo izlužkov agregatov SIST EN 1744-3 (2002), CEN tehnični protokoli (SIST-TS CEN/TS 15862, 2013; SIST-TS CEN/TS 14405, 2004), SW-846 testne metode Agencije za zaščito okolja Združenih držav Amerike (USEPA, 2012; USEPA, 2013) in preizkusi skladnosti za izluževanje granuliranih odpadkov in blata (SIST EN 12457-4, 2004; SIST EN 12457-2, 2004). Slovenska zakonodaja z Uredbo o odlagališčih odpadkov (Ur. l. RS, 10/2014) predpisuje zahteve, ki jih morajo izpolnjevati odpadki za odlaganje na različnih odlagališčih. V uredbi so predpisane tudi maksimalne dovoljene koncentracije toksičnih snovi v vodnih izlužkih, pri čemer je razmerje med volumnom vode in suhe snovi vzorca 10:1, ekstrakcija z mehanskim stresanjem pa poteka 24 ur. Pri presoji obremenjenosti okolja se izlužitveni testi opravljajo tako na samih industrijskih stranskih produktih, kot tudi v materialih, v katerih te uporabimo. Tretja osnovna zahteva za gradbene proizvode, ki jih narekuje EU zakonodaja (Ur. l. EU, 305/2011) je higiena, zdravje in okolje. Posledično morajo biti z njo v skladu vsi gradbeni proizvodi, predvsem tisti, v katere so vgrajeni industrijski stranski produkti. Literatura navaja, da se za oceno dolgoročnih vplivov kompozitov z ostanki proizvodnje na okolje lahko uporabi izlužitveni test z difuzijo v daljšem časovnem obdobju (do pol leta) (NEN 7375, 2004; Hohberg et al., 2000). Tak test je bil uporabljen pri cementnih kompozitih z dodatkom EAF prahu (Šturm et al., 2009), ter pri določanju okoljskih vplivov asfaltnih kompozitov z dodatkom prahu in žlindre iz elektroobločne peči (EAF) (Vahčič et al., 2008; Milačič et al., 2011). Za razliko od Slovenije so v številnih državah že vzpostavljeni kriteriji za mejne vrednosti toksičnih snovi v izlužkih iz alternativnih materialov. V Franciji je na primer tehnična služba za promet, ceste in mostove (Sétra) leta 2012 izdala metodološki priročnik, katerega namen je zagotoviti pristop do presoje okoljske sprejemljivosti alternativnih materialov, proizvedenih iz ostankov proizvodnje (namenjenih sicer za cestogradnjo) (Sétra, 2012).

Pri oceni vplivov materialov na okolje moramo upoštevati tudi, da mobilnost, biološka dostopnost in toksičnost posameznega elementa niso odvisni od njegove celotne koncentracije, temveč od kemijske oblike, v kateri se element nahaja (speciacija) (Vahčič et al., 2008). V vodnih izlužkih iz odpadnih materialov oz. odpadkov je v Uredbi o odpadkih (Ur. l. RS, 103/2011) poleg mejne vrednosti za koncentracijo celotnega kroma (50 mg L^{-1}) sicer predvidena tudi mejna vrednost koncentracije šestvalentnega kroma (2 mg L^{-1}), nad katero je odpadek razvrščen kot nevarni odpadek, kar pa ne velja

za odpadke, ki se odlagajo na ustreznih odlagališčih (Ur. l. RS, 10/2014). V Uredbi o odlagališčih odpadkov (Ur. l. RS, 2014) so namreč mejne vrednosti parametra izlužka (za odlaganje nenevarnih in inertnih odpadkov) določene le za koncentracijo celotnega kroma. Koncentracija šestvalentnega kroma z zakonom ni predvidena, vendar je ta podatek bistven pri oceni toksičnih vplivov kroma na okolje. Trenutno predvideva slovenska zakonodaja v vzorcih iz okolja določitev šestvalentnega kroma samo pri odvajanju odpadnih voda v vode in javno kanalizacijo. Svetovna zdravstvena organizacija (World Health Organization) pa npr. omejuje koncentracijo Cr(VI) tudi v pitni vodi in sicer na $50 \mu\text{g L}^{-1}$ (Ajouyed et al., 2010).

V beli (ponovčni) žlindri predstavljajo potencialno nevarne toksične elemente krom, vanadij, molibden in barij, zato so v nadaljevanju na kratko natančneje predstavljeni.

2.3.1 Krom

Krom spada med prehodne elemente periodnega sistema. V okolju se nahaja v različnih oksidacijskih stanjih, med katerimi sta najpogostejši in termodinamsko najbolj stabilni trivalentna Cr(III) in šestvalentna Cr(VI) oblika. V naravnih okoljih so najpogostejše spojine Cr(III), ki so v glavnem slabo topne in relativno nemobilne. Nasprotno so spojine Cr(VI) v glavnem mnogo bolj topne od Cr(III) in zelo mobilne. Cr(VI) v naravnih okoljih nastopa redko, lahko nastane kot posledica oksidacije Cr(III) mineralnih faz z Mn(IV) oksidi. Oksidacija Cr(III) v raztopini lahko poteče tudi z raztopljenim kisikom, toda le pri visokem pH (Ščančar in Milačič, 2014). Cr(VI) je močan oksidant (stabilen le pri visokih redoks potencialih) in je zato bolj stabilen v alkalnih kot v kislih okoljih. Hitro reagira z reducenti (donorji elektronov), kot so Fe^{2+} ter S^{2-} ioni, MnO_2 in organska snov, v tleh ga lahko reducirajo tudi mikroorganizmi. Pri nevtralnih do rahlo alkalnih pH vrednostih se nastali Cr(III) obori, v talni raztopini pa se lahko adsorbira na površino železovih in manganovih oksidov (Macias et al., 1997; Bobrowski et al., 1997; Batchelor, 2006; Ajouyed et al., 2010; Ščančar in Milačič, 2014). Redukcija Cr(VI) poteče hitreje v kislih kot v alkalnih okoljih (Ščančar in Milačič, 2014).

Toksičnost in biološka dostopnost kroma je odvisna predvsem od kemijske oblike, v kateri se nahaja. Cr(III) je esencialen mikroelement, ki je v organizmu potreben za metabolizem ogljikovih hidratov in maščob, posnema pa tudi učinke inzulina. Nasprotno pa je Cr(VI) zelo toksičen: alergen (kontaktni dermatitis), genotoksičen in kancerogen (Laforest in Duchesne 2005; Batchelor 2006; Tossavainen et al., 2007; Monkman et al., 2009; Iacobescu et al., 2011). Kemija kroma je v določenem okolju odvisna od pH, njegove koncentracije, hidrolize, redoks potenciala, tvorbe kompleksov in/ali adsorpcije (Cornelis et al., 2008; Ščančar in Milačič, 2014). V vodnem okolju, kjer ni prisotnostnih

kompleksantov, so pri različnih pH vrednostih prisotne različne oblike trivalentnega in šestavletrnega kroma, prikazane v Preglednici 2.3.

Preglednica 2.3: Kemija kroma v vodnih raztopinah v odvisnosti od pH (povzeto po Ščančar in Milačič, 2014).

Table 2.3: The chemistry of chromium in the aquatic environment (summarized from Ščančar in Milačič, 2014).

Oksidacijsko stanje	Zvrst	pH
Cr(III)	$\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6^+$	< 4,0
	$\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})^{2+}$	4,0–6,2
	$\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2^+$	6,3–6,6
	$\text{Cr}(\text{OH})_{3(s)}$	5,5–12
	$\text{Cr}(\text{OH})_4^-$	> 11,5
Cr(VI)	H_2CrO_4	< 1
	HCr_2O_7^-	1–6,5
	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$	1–6,5
	CrO_4^{2-}	6,5–14

Krom se pridobiva v glavnem iz kromitne rude (FeCr_2O_4), okoli 90 % se je uporabi v metalurški industriji za proizvodnjo jekla in različnih kromovih zlitin (Dhal et al., 2013).

Krom je med drugim prisoten tudi v cementu in njegovih izdelkih. V cementu lahko Cr izvira iz: surovine ali goriva, kromitno magnezitnega ognjevzdržnega gradiva, s katerimi so lahko obložene peči, kontaminacije zaradi obrabe mlina med mletjem materiala (če je ta iz Cr zlitine), dodatkov, kot so sadra (s CrO_4^{2-} lahko tvori trdno raztopino) in pucolani (Tsuyumoto in Uchikawa, 2003; Achternbosch et al., 2003; Hills in Johansen, 2007; Cornelis et al., 2008). V PC je Cr (VI) inkorporiran v kalcijeva silikata (z njima tvori trdno raztopino) (Yamaguchi et al., 2006; Trezza in Scian, 2007) ter tudi v C_4AF (Achternbosch et al., 2003).

17. januarja 2005 je EU sprejela obvezujočo direktivo 2003/53/ES, ki prepoveduje uporabo cementa in cementnih izdelkov, če v hidratizirani obliki vsebujejo več kot 2 mg kg^{-1} topnega Cr(VI) (Ur. l. EU, 53/2003). Zaradi omenjene direktive je v evropski cementni industriji zelo razširjena uporaba reductentov, ki koncentracijo Cr(VI) znižajo pod dovoljeno vrednost. Kot reductent za redukcijo kromatov v cementu se uporablja Fe(II), amonijevo železov (II) sulfat, manganov sulfat in še tudi nekateri drugi (Hills in Johansen, 2007; Šturm et al., 2009; Tanjić et al., 2011).

2.3.2 Vanadij, Molibden, Barij

Vanadij in molibden sta prehodna elementa, ki tvorita številne kompleksne spojine in nastopata v več oksidacijskih stanjih. Kemija vanadija in njegovo izluževanje iz različnih materialov je zelo odvisna od redoks potenciala, medtem ko je način izluževanja molibdena od redoks potenciala neodvisen (Cornelis et al., 2008).

Vanadij najpogosteje nastopa v stanju z oksidacijskim številom +3, +4 ali +5. V oksidacijskem številu +3 in +4 nastopa kot kation, v oksidacijskem številu +5 pa kot anion (CEQG, 1999; Bhatnagar et al., 2008). V oksidacijskih pogojih je V(V) glavna stabilna faza tega elementa (Anirudhan in Radhakrishnan, 2010). V(V) je v primerjavi z V(IV) in V(III) bolj topen in posledično bolj mobilan (najbolj v nevtralnem in alkalnem okolju) in hkrati bolj toksičen (CEQG, 1999; Barceloux, 1999). V(V) najpogosteje nastopa v obliki vanadatov: VO_4^{3-} in VO_3^- (Peacock in Sherman, 2004; Bhatnagar et al., 2008). Pri višjih koncentracijah V(V) polimerizira. Geokemija tega elementa je odvisna od sorpcijskih procesov železovih oksidov in glinenih mineralov. V naravnih okoljih adsorpcija V(V) na koloidne železove minerale omejuje njegovo celotno koncentracijo v morski vodi. Sorpcija na mineralne faze regulira koncentracijo vanadija tudi v podtalnici (Peacock in Sherman, 2004; Naeem et al., 2007).

Molibden se lahko pojavlja v več oksidacijskih stanjih, od katerih prevladujeta Mo(IV) in Mo(VI). V primerjavi z Mo(IV) je Mo(VI) bolj topna oblika molibdena. Slednji v oksidacijskih pogojih ter nevtralnem in alkalnem okolju nastopa kot MoO_4^{2-} (molibdat), v kislem okolju pa kot HMoO_4^- (Achternbosch et al., 2003; Dalai et al., 2005). Pri nižjem pH pride do polimerizacije v hepta in okta molibdat (Mitchell, 2009). Zaradi dobre topnosti enostavnih molibdatov, je molibden v koncentracijah približno 10^{-7} mol/L najpogosteje zastopan prehodni element v morski vodi (Dalai et al., 2005; Obreza, 2008).

V običajnih cementih se molibden in vanadij pojavljata v sledovih, vezana sta na glavne klinkerjeve faze (C_3S , C_2S , C_4AF) (Achternbosch et al., 2003).

Barij se nahaja v drugi skupini periodnega sistema in nastopa v oksidacijskem stanju +2. V naravi ga najdemo v obliki barijevega oksida, barijevega hidroksida, barijevega sulfata (barit) in barijevega karbonata (witherit). Barijeve soli, predvsem tiste, ki so topne v vodi in kislinah, so zelo strupene. V nizkih koncentracijah barij sicer učinkuje kot simultant mišic, v višjih odmerkih pa vpliva na živčni

sistem, kar s časom vodi do paralize in je lahko usoden. Toksičnost v vodi netopnih barijevih soli (npr. barit) je majhna (Adriano, 1986; Patnaik, 2002).

2.4 REMEDIACIJA (S/S) TOKSIČNIH KOMPONENT

Zlasti za tiste ostanke industrijske proizvodnje, ki niso okoljsko inertni, vgradnja v cementne kompozite sočasno predstavlja učinkovit postopek remediacije, ki polutante dolgoročno fiksira v matrico kompozita oz. jih imobilizira (Paria in Yuet, 2006; Batchelor, 2006; Gailius et al., 2010). Stabilizacija/solidifikacija (v nadaljevanju S/S) je tehnologija sanacije okolju nevarnih komponent (Kassim et al., 2005). Remediacija neinertnih ostankov industrijske proizvodnje s cementom vpliva tako na fizikalne lastnosti toksičnih komponent (solidifikacija), kot tudi zmanjša njihovo toksičnost in mobilnost (stabilizacija) (Ilic in Polic, 2005; Batchelor, 2006). Ameriška agencija za zaščito okolja (EPA – US Environmental Protection Agency) je definirala S/S kot dokazano najboljšo tehnologijo za 57 nevarnih odpadkov, definiranih v Zakonu za ohranjanje in obnavljanje virov (RCRA – Resource Conservation and Recovery Act) (Paria in Yuet 2006).

Uporaba cementa (navadno PC) kot veziva predstavlja najbolj uspešno metodo za remediacijo toksičnih elementov, tako v cenovnem kot v okoljskem smislu (Omotosso et al., 1998a; Asavapisit in Cosanavit, 2004; Ganjidoust et al., 2009; Gailius et al., 2010). Z dodajanjem cementa se zmanjša biološka dosegljivost toksičnih elementov ter njihovo prehajanje iz materialov v prehransko verigo (Batchelor, 2006). Pri procesu solidifikacije je cement dodan neinertnemu materialu zaradi prenosa fizikalno dimenzionirane stabilnosti, pri čemer se toksični elementi vežejo v trden produkt, zaradi česar se zmanjša dostop oziroma vpliv zunanjih agensov. Med procesom solidifikacije tako pride do redukcije mobilnosti toksičnih elementov kot posledica fizičnega zajetja, ki ga vršijo faze, ki se med nastajanjem končnega cementnega produkta tvorijo (Chrysochoou in Dermatas, 2006; Paria in Yuet, 2006; Chen et al., 2009). Na drugi strani je stabilizacija dosežena z reakcijo med cementom in toksičnim elementom, v kateri nastanejo novi produkti, ki predstavljajo kemijsko in mineralno stabilno fazo. Stabilizacija zajema kemijsko spremembo, do nje pride, kadar toksični element preide iz mobilne v imobilno obliko z eno ali s kombinacijo reakcij adsorpcije, precipitacije ter absorpcije (vključitve ali substitucije) pri čemer lahko nastajajo trdne raztopine (Ilic in Polic, 2005; Batchelor, 2006; Paria in Yuet, 2006; Chrysochoou in Dermatas, 2006). Pri S/S se toksični elementi ujamejo v strukturne rešetke faz, ki nastanejo ob strjevanju cementnega kompozita in posledično je njihovo izpiranje v okolje manjše (Omotosso et al., 1998b; Asavapisit in Cosanavit 2004; Paria in Yuet, 2006; Ganjidoust

et al., 2009). Ker so naštetih S/S procesi navadno močno odvisni od pH, je industrijske stranske produkte, ki na pH vplivajo, težavno stabilizirati (Batchelor, 2006).

2.4.1 Sorpcijski potencial cementne matrice

Razlikovanje med posameznimi mehanizmi S/S je težavno, še posebej v tako kompleksnem sistemu, kot so cementni kompoziti. K visokemu imobilizacijskemu potencialu cementnih sistemov doprinesejo njihove kemijske lastnosti – predvsem vrednost pH, ki ga cement zagotavlja, ter njegov sorpcijsko in kristalo – kemijski potencial.

Površinske funkcionalne skupine, ki jih predstavljajo kemijsko reaktivne molekule in so vezane na obrobje strukture faz, imajo v adsorpcijskem procesu pomembno vlogo. Najpomembnejše površinsko funkcionalne skupine v cementnih sistemih so hidroksilne skupine (kovinski oksidi in hidroksidi), aluminolne (aluminati – AlOH) in silanolne (silikati – SiOH) skupine (Sposito, 1989; Sparks, 1995). Precipitacija se prične s tvorbo nukleacijskih jeder, ko pride do prenasičenja raztopine. Lahko pride tudi do precipitacije na površini določene mineralne faze in sicer v primeru, ko precipitirajoči ioni dosežejo visoko površinsko pokritost perifernih ionov te faze (Stumm, 1992; Sparks, 1995). Absorpcija in vključitev sta vezani na difuzijo tuje prvine v trdno fazo, pri čemer pride do adsorpcije na notranje plasti oz. izmenjave iona v kristalni rešetki (izmenjava iona trdne faze in iona iz raztopine, s katero je v stiku) (Sposito, 1989).

V grobem lahko imobilizacijo toksičnih elementov v cementnem vezivu razdelimo na (1) precipitacijo v alkalni matrici v obliki (hidr)oksida, ki je lahko 'mešan' (nečist) ali kot druga ločena trdna faza, (2) adsorpcijo ali (ko)precipitacijo na površini zrn cementa in z (3) inkorporacijo oz. kemijsko vključitvijo v novonastale hidratacijske produkte cementa preko ionskih izomorfnih substitucij, pri čemer se ti trije procesi med seboj ne izključujejo (Ilic in Polic, 2005; Batchelor, 2006; Paria in Yuet, 2006; Chrysochoou in Dermatas, 2006; Jantzen et al., 2010).

Nepravilno zlaganje plasti v strukturi C-S-H tvori veliko specifično površino, ki C-S-H fazi zagotavlja močan sorpcijski potencial (Glasser, 1993; Giergiczny in Król, 2008; Shao et al., 2013). C-S-H, bogati s Ca, imajo pozitivno nabito površino in težijo k sorpciji anionov, vendar je uspešnost sorpcije elementov v sledovih najverjetneje slaba, saj je pora tekočina cementov zelo bogata z anioni, kot so OH⁻, SO₄²⁻ in Cl⁻. Pri C-S-H z razmerjem Ca : Si < 1,2 njihova površina postane negativno nabita, kar vodi k tendenci adsorpcije kationov (Glasser, 1997; Laforest in Duchesne, 2005; Cornelis et al., 2008). Adsorpcija na površino ni edini mehanizem imobilizacije toksičnih elementov v C-S-H fazi, saj je

pomembna tudi vključitev prvin v C-S-H (Ziegler et al., 2001). Tako substitucijo s silikatom in kalcijem, kot tudi adsorpcijo toksičnih prvin v velike medplastne površine (površine vmesnih slojev) raziskovalci izpostavljajo kot relevantne mehanizme imobilizacije te faze (Beaudoin et al., 1990; Richardson and Groves, 1993; Omotoso et al., 1998a in 1998b; Chen et al., 2009).

Kationi toksičnih elementov lahko v cementnih sistemih nadomeščajo trivalentna kationa (Al^{3+} , Fe^{3+}) C-A-H faz (Forano et al., 2006; Cornelis et al., 2008; Chen et al., 2009; Jantzen et al., 2010). Ta proces je sicer v primerjavi z imobilizacijskim mehanizmom kationov, ki jih omogočita C-S-H in precipitacija (hidr)oksidov, kvantitativno manj pomemben. C-A-H faze so odločilne za nadomeščanje anionov in zato so za njihovo imobilizacijo izredno pomembne, saj imajo veliko afiniteto do kristalokemijskih substitucijskih reakcij (Glasser, 1993; Chen et al., 2009). Številni raziskovalci so raziskovali učinek različnih anionov, ki lahko predstavljajo izmenljiv X anion (kot so: NO_3^- , AsO_4^{3-} , $\text{B}(\text{OH})_4^-$, CrO_4^{2-} , MoO_4^{2-} , SeO_4^{2-} , SO_3^{2-} , VO_4^{3-}) v kanalih AFt ali medplastnih prostorih AFm faz (Pöllmann et al., 1993; Kindness et al., 1994; Gougar et al., 1996; Myneni et al., 1997; Motzet in Pöllmann, 1999; Renaudin in François 1999; Rapin et al., 1999; Perkins in Palmer, 2000; Renaudin et al., 2000; Perkins in Palmer, 2001; Achternbosch et al., 2003; Trezza in Ferraiuelo, 2003; Renaudin et al., 2004; Baur et al., 2004; Duchesne in Laforest, 2004; Chrysochoou in Dermatas, 2006; Cornelis et al., 2008; Chen et al., 2009; Stark, 2011; Shao et al., 2013; Iacobescu et al., 2013).

2.4.1.1 Krom

Literatura navaja raziskave različnih mineralnih faz, ki prispevajo k imobilizaciji kroma v cementnih kompozitih. Te faze so lahko prisotne v cementih, ali pa nastanejo kot njihovi hidratacijski produkti. Pregled teh faz je predstavljen v preglednici 2.4.

Preglednica 2.4: Pregled faz, ki so karakterizirane kot S/S mehanizem Cr.

Table 2.4: Overview of phases which are characterized as S/S mechanism for Cr.

Faza	Mehanizem imobilizacije	Opomba	Vir
precipitat	- nastanek netopnih Cr hidroksidov in oksidov ter Ca kromatov kot so: $\text{Cr}(\text{OH})_3$, CaCrO_4 , CaCr_2O_7 , $\text{Cr}(\text{OH})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ca}_5(\text{CrO}_4)_3\text{OH}$, $\text{CaCrO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$,	- CaCrO_4 identificiran v cementnem kompozitu s pH > 12	Kindness et al., 1994; Lin et al., 1997; Omotoso et al., 1998a; Macias et al., 1999; Wang in Vipulanandan, 2000; Duchesne in Laforest, 2004; Laforest in Duchesne, 2005; Chrysochoou in Dermatas, 2006; Trezza in Scian, 2007; Giergiczny in Król, 2008; Sinyoung et al., 2009; Sinyoung et al., 2011; Lima et al., 2012; Pöllmann in Auer, 2012; Leisinger et al., 2012
S ²⁻	- redukcija Cr(VI) v Cr(III)		Macias et al., 1997; Deja 2002; Ščančar in Milačič, 2014
Fe(II)	- redukcija Cr(VI) v Cr(III) - adsorpcijsko - redukcijski mehanizem kromatov z magnetitom in wuestitom		Peterson et al., 1996; Peterson et al., 1997; Gieseke et al., 2000; Tsuyumoto in Uchikawa, 2003; He in Traina, 2005; Park et al., 2006; Dai et al., 2009; Ajouyed et al., 2010; Petrova et al., 2011; Ščančar in Milačič, 2014
C-S-H	- substitucija s Ca in Si na površini - absorpcija Cr(VI) v Cr-C-S-H - nadomeščanje SiO_4^{4-} v strukturi s CrO_4^{2-} - $\text{Ca}_2\text{CrO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ deloma vezan na C-S-H	- potencial adsorpcije odvisen od C/S - majhna adsorpcijska kapaciteta za CrO_4^{2-} - anionska mesta so zasedena z OH (so močnejša)	Van der Slot, 2000; Achtermbosch et al., 2003; Lee, 2004; Laforest in Duchesne, 2005; Park et al., 2006; Trezza in Scian, 2007; Cornelis et al., 2008; Chen et al., 2009; De Korte in Brouwers, 2009; Janitzen et al., 2010; Sinyoung et al., 2011; Lima et al., 2012; Shao et al., 2013
AFt: E	- nadomeščanje Al^{3+} z Cr^{3+} - delno (tudi popolno) nadomeščanje SO_4^{2-} s CrO_4^{2-} in $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ (trdne raztopine) - delno nadomeščanje: mineralna faza bentorit - kromatni analog etringita: Cr- etringit	- Cr-E stabilen v (relativno ozkem) pH območju (10,5–12,15) - raztapljanje Hy (in CH) nastajanje Cr-E v območju pH < 11	Albino et al., 1996; Palmer, 2000; Van der Slot, 2000; Trezza in Ferraiuelo, 2003; Rose et al., 2003; Achtermbosch et al., 2003; Zhang in Reardon, 2003; Duchesne in Laforest, 2004; Lee, 2004; Laforest in Duchesne, 2005; Park et al. 2006; Paria in Yuet, 2006; Batchelor, 2006; Chrysochoou in Dermatas, 2006; You et al., 2007; Trezza in Scian, 2007; Giergiczny in Król, 2008; Chen et al., 2009; Janitzen et al., 2010; Pöllmann in Auer, 2012; Shao et al., 2013; Iacobescu et al., 2013

▶▶				Palmer, 2000; Achternbosch et al., 2003; Laforest in Duchesne, 2005; Chrysochoou in Dermatas, 2006; Trezza in Scian, 2007; Cornelis et al., 2008; Giergiczny in Król, 2008; Leisinger et al., 2012; Iacobescu et al., 2013 Trezza in Ferraiuolo, 2003; Pöllmann in Auer, 2012
Afm: Ms	- nadomeščanje Al^{3+} z Cr^{3+} - delno nadomeščanje (trdne raztopine) SO_4^{2-} s CrO_4^{2-} - nastanek kromatnega analoga Ms	- Cr-Ms prevladuje nad Cr-AFt pri $pH > 12$ - Cr-Ms je stabilen pri Ph 10,5–12,5		
Afm: Mc	- vgrajevanje kroma - substitucija- nastanek monokromata	- ni trdne raztopine, lahko pa nastopata hkrati		
Afm: Hy	- nadomeščanje (trdne raztopine) hidroksidne skupine (v medplastnih prostorih) s CrO_4^{2-} - kromatni Hy; $Ca_nAl_2O_6(CrO_4) \cdot nH_2O$ ($n = 9, 12, 14$)	- bolj stabilen kot Cr-E pri $pH > 11,2$ - stabilnost fiksacije kromata v širokem pH območju		Moulin et al., 2000; Palmer, 2000; Perkins in Palmer, 2001; Zhang in Reardon, 2003; Chrysochoou in Dermatas, 2004; Lee, 2004; Laforest in Duchesne, 2005; Chrysochoou in Dermatas, 2006; Park et al., 2006; Jantzen et al., 2010; Iacobescu et al., 2013
Afm: FRs	- enkapsulacija, adsorpcija, delna ali popolna izomorfna substitucija površinskih in medplastnih Cl ⁻ s CrO_4^{2-} in $Cr_2O_7^{2-}$ - anionska interkalacija (vrinjanje): stabilni Cr-Hy- $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot CaCrO_4 \cdot 12H_2O$	- absorbira in fiksira velike množine Cr (VI) v širokem pH - Cr bolj stabilno fiksiran kot v AFt in C-S-H - glaven stabilni produkt cementnih kompozitov izpostavljenih morskimi vodi		Palmer, 2000; Park et al., 2006; You et al., 2007; Zhou et al., 2008; Dai et al., 2009; Qian et al., 2009; Qian et al., 2012; Shao et al., 2013; Liu et al., 2014
Afm: HYt	- selekcija vezave anionov odvisna od mobilnosti med osnovnimi plastmi - izmenjemalec in adsorbent (CrO_4^{2-})	- stabilen pri nižjem pH kot AFt in Ms		Rose et al., 2003; Zhang in Reardon, 2003; Jantzen et al., 2010
katoit	- substitucija in adsorpcija - $3CaO(Al_2O_3 \cdot Cr_2O_3)6H_2O$			Kindness et al., 1994; Macias et al., 1999; Palmer, 2000; Moulin et al., 2000; Park et al., 2006; Iacobescu et al., 2013
nastanek Cr analogov C-A-H ter nekaterih drugih faz	$Ca_2Cr(OH)_7 \cdot 3H_2O$, $Ca_2CrO_5 \cdot 3H_2O$, $Ca_2Cr_2O_5 \cdot 6H_2O$, $Ca_2Cr_2O_5 \cdot 8H_2O$, $CaO \cdot Al_2O_3(0-x)CaCrO_4(1-x)$ $Ca(OH)_2 \cdot nH_2O$, $Ca_4Al_6O_{12}CrO_4$, $Ca_6Al_4Cr_2O_5$; $CaCrSi_4O_{10}$, $Al(OH)CrO_4 \cdot H_2O$, $Al(OH)_4CrO_4CaCrSi_4O_{10}$			Lin et al., 1997; Palmer, 2000; Wang in Vipulanandan, 2000; Trezza in Ferraiuolo, 2003; Duchesne in Laforest, 2004; Laforest in Duchesne, 2005; Paria in Yuet, 2006; Trezza in Scian, 2007; Giergiczny in Król, 2008; Sinyoung et al., 2011; Pöllmann in Auer, 2012; Leisinger et al., 2012

2.4.1.2 Vanadij, Molibden, Barij

VO_4^{3-} tvori trdno raztopino s SO_4^{2-} v AFt fazi (Van der Slot, 2000; Achternbosch et al., 2003; Jantzen et al., 2010). Lahko se vgradi tudi v C-S-H in AFm (pri pH 9–12 v obliki HVO_4^{2-} , pri pH 13 pa v VO_4^{3-}) (Achternbosch et al., 2003).

Kot stabilizacijski mehanizem molibdena v hidratacijskih produktih cementa literatura navaja različne mehanizme. Izpostavljeno je nadomeščanje MoO_4^{2-} s SO_4^{2-} v strukturi etringita (Van der Slot, 2000; Van der slot, 2002; Zhang in Reardon, 2003; Batchelor, 2006; Chrysochoou in Dermatas, 2006). Sinteza čiste MoO_4^{2-} -AFt faze ni bila uspešna, saj je namesto nje molibden precipitiral v obliki CaMoO_4 (powelit) (Cornelis et al., 2008). V običajnem PC je bila identificirana tudi faza, sestavljena iz mešanice CaMoO_4 in MoO_4^{2-} -AFt (Jantzen et al., 2010). Poleg tega je bila opisana substitucija MoO_4^{2-} z OH^- v hidrokalamitu (Hy) in kot posledica nastanek trdne raztopine (Zhang in Reardon, 2003; Batchelor, 2006; Chrysochoou in Dermatas, 2006; Jantzen et al., 2010). Območje stabilnosti te trdne raztopine je omejeno, saj pri visokih koncentracijah Mo v cementnih sistemih ta precipitira v obliki powelita (Achternbosch et al., 2003; Jantzen et al., 2010). Molibden lahko tvori trdno raztopino tudi z monosulfoaluminatom. Obe omenjeni AFm fazi sta pri visokem pH bolj stabilni kot AFt in zato veljata kot najbolj pomembni fazi za imobilizacijo Mo v cementih (Cornelis et al., 2008). Giergiczny in Król (2008) izpostavljata pomembno vlogo kalcijevih sulfoaluminatov pri imobilizaciji Mo. Afiniteto do oksianionov, kot je Mo, kaže tudi hidrotalcit (ki je strukturno zelo podoben hidrokalamitu, ima pa permanentni pozitivni naboj) (Cornelis et al., 2008).

Cementne paste lahko imobilizirajo barij s procesom solidifikacije (Chen et al., 2009). Po podatkih Gougar s sodelavci (1996) barij lahko nadomešča Ca^{2+} v hidratacijskih produktih cementa. Kalcij je z Ba^{2+} lahko nadomeščen v strukturi etringita ter C-A-S-H gela (Mobasher, 2014).

3 EKSPERIMENTALNO DELO

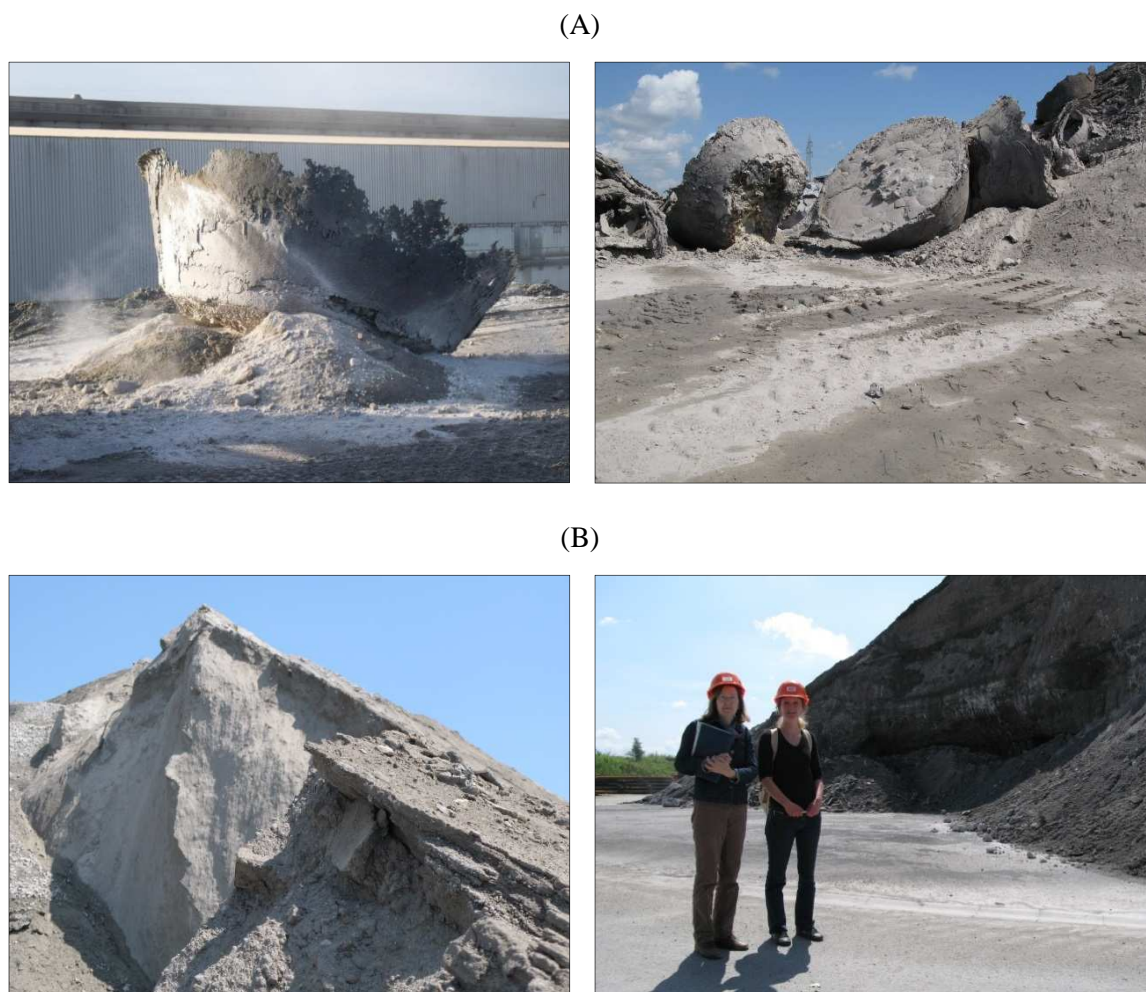
Eksperimentalni del naloge obsega tako raziskave vhodnih komponent (bele žlindre, apnenčeve moke in cementa), kot tudi cementnih kompozitov – past ter malt. Mineraloška karakterizacija je bila izvedena na Naravoslovnotehniški fakulteti (Katedra za mineralogijo, petrologijo in materiale), na Fakulteti za kemijo in kemijsko tehnologijo (Katedra za anorgansko kemijo) in na Kemijskem inštitutu v Ljubljani (Laboratorij za anorgansko kemijo in tehnologijo). Kemijske analize so bile opravljene na Inštitutu Jožef Stefan (Laboratorij za analizno kemijo okolja), v Nacionalnem laboratoriju za zdravje, okolje in hrano (Novo mesto) in v ACME laboratoriju (Kanada). Na Inštitutu Jožef Stefan je bil izveden tudi izlužitveni test. Preiskave mehansko-fizikalnih lastnosti so bile izvedene na ZAG (Laboratorij za betone, kamen in reciklirane materiale; Laboratorij za cemente, malte in keramiko) ter na mariborski Fakulteti za gradbeništvo (Katedra za materiale).

3.1 MATERIALI

3.1.1 Vhodne komponente

3.1.1.1 Bela (ponovčna) žindra

Uporabljena bela žindra je bila proizvedena v italijanski jeklarni Acciaierie Bertoli Safau (ABS) pri sekundarni rafinaciji visoko legiranega jekla v ponovci, ki sledi primarni metalurgiji v elektro obločni peči (EAF). Standardna praksa te jeklarne je, da mešajo skupaj dve različni žindri iz sekundarne metalurgije, ki nastaneta med različnimi procesi ponovčne rafinacije jekla že v tekočem stanju, še preden ju odložijo na deponijo. To belo žindro sestavlja zmes žindre iz ponovčne peči ter žindre, nastale med razogljichenjem z uporabo kisika kot procesnega plina (VOD) v masnem razmerju cca. 60 : 40. Ko žindro odložijo na začasno deponijo, se ta počasi ohladi, nato jo približno pol ure močijo z vodo in pustijo starati približno tri mesece (sliki 3.1 (A)). Sledi drobljenje, mletje ter magnetna separacija in transport na končno deponijo (sliki 3.1 (B)). Za raziskovalno nalogo je vzorčenje na končni deponiji potekalo skladno s standardom SIST EN 932-1 (1999). Vzorčenje je potekalo leta 2011. Odvzete je bilo približno 50 kg bele žindre zrnivosti 0–2 mm.



Slika 3.1: Bela žindra, odložena na začasno deponijo pred procesom staranja (A) in končna deponija bele žindre (B).

Fig. 3.1: Ladle slag deposited on the temporary slag yard before the ageing process (A) and the final stockpile of the ladle slag (B).

3.1.1.2 Apnenčeva (kamena) moka

Uporabljena je bila apnenčeva moka iz kamnoloma Mali Medvejk (Sežana). Geološka starost je turonij, zg. Kreda (Buser, 1968). Moka nastaja kot stranski produkt pri odpraševanju v drobilnici kamenega agregata.

3.1.1.3 Cement

Uporabljen je bil Portlandski cement, ki je po SIST EN 197-1 (2011) klasificiran kot cement CEM I 52.5R.

3.1.1.4 Agregat

Uporabljeni agregat v maltah je bil drobljen dolomit iz kamnoloma Stranice. Geološka starost je anizij, Trias (Mioč and Žnidarčič, 1976). Zrnastost agregata je bila 0–4 mm. Porazdelitev velikosti zrn, določena na podlagi SIST EN 933-1 (2012), je podana z velikostmi zrn izraženih v sledečih ključnih kazalnikih kumulativne porazdelitve: $D_{90} = 3.9$ mm, $D_{50} = 1.7$ mm in $D_{30} = 1$ mm.

3.1.2 Kompoziti (pasta iz bele žindre, cementne malte, cementne paste)

3.1.2.1 Pasta iz bele žindre

Za določitev lastne-hidravlične sposobnosti bele žindre je bila pripravljena žlindrina pasta. Bela žindra je bila zamešana z vodo v masnem razmerju 2 : 1 (Papayianni in Anastasiou, 2012). Sveža pasta je bila vgrajena v kalupe z dimenzijami $40 \times 40 \times 160$ mm³. Po osemindvajsetih dneh hidratacije je bila izmerjena mehanska trdnost. Preiskovana je bila tudi mineralna sestava žlindre paste.

3.1.2.2 Indeks hidravlične aktivnosti bele žindre

Pripravljene so bili preizkušanci cementne malte (100 % PC), mešane cementne malte, v katerih je bilo 50 mas. % cementa nadomeščenega z belo žindro, mešane cementne malte, v katerih je bilo 30 mas. % cementa nadomeščenega z belo žindro ter mešane cementne malte, v katerih je bilo 50 mas. % cementa nadomeščenega z mleto granulirano plavžno žindro (GGBFS). Uporabljen je bil standardni kremenčev agregat (CEN – NORMSAND), v/b je bilo 0,5, razmerje vezivo : agregat pa 1 : 3. Preizkušanci so bili pripravljene in preiskovani skladno s standardom SIST EN 15167-1 (2006).

3.1.2.3 Cementni kompoziti

V nalogi so bili nadalje preiskovani cementni kompoziti, v katerih je bilo 30 mas. % cementa nadomeščenega z belo žindro. Količina nadomestka veziva z belo žindro je bila enaka, kot so jo v svojih raziskavah, ki so temeljile na fizikalno-mehanskih preiskavah gradbenih kompozitov, uporabili Rodriguez s sodelavci (2009), Papayianni in Anastasiou (2012) ter Manso s sodelavci (2011b). Količina je bila taka tudi zaradi namena sledenja mehanizma imobilizacije toksičnih elementov v cementni matrici. Vzporedno so bili hkrati preiskovani cementni kompoziti, v katerih je bilo 30 mas. % cementa nadomeščenega z apnenčevo moko, ter referenčni cementni kompoziti, v katerih je vezivo predstavljal čisti cement. Preiskovani cementni kompoziti so bili v obliki past in malt. Sestava cementnih kompozitov z masnimi deleži posameznih komponent je predstavljena v Preglednici 3.1. Vodo – vezivno razmerje je bilo v vseh cementnih kompozitih enako, in sicer 0,5. Masno razmerje med vezivom in agregatom v maltah je bilo 1 : 3.

Preglednica 3.1: Sestava cementnih kompozitov z masnimi deleži posameznih komponent.

Table 3.1: Mixing proportions of the investigated cement composites.

VZOREC	Komponente kompozitov		Cementni kompoziti z belo žindro	Cementni kompoziti z apnenčevo moko	Referenčni cementni kompoziti
PASTE	SCM	cement	350 g	350 g	500 g
		apnenec	/	150 g	/
		žindra	150 g	/	/
MALTE	SCM	cement	105 g	105 g	150 g
		apnenec	/	45 g	/
		žindra	45 g	/	/
		agregat	450 g	450 g	450 g

Malte so bile vgrajene v kalupe z dimenzijami $40 \times 40 \times 160 \text{ mm}^3$. Prostornina enega preizkušanca malte je bila $\sim 0,26 \text{ l}$. Skupno je bilo pripravljenih 32 preizkušancev malte, v kateri je bilo 30 mas. % cementa nadomeščenega z belo žindro, 32 preizkušancev referenčne cementne malte ter 20 preizkušancev malte, v kateri je bilo 30 mas. % cementa nadomeščenega z apnenčevo moko.

Paste so bile vgrajene v kalupe v obliki cilindra s premerom 7,5 cm in višino 4 cm. Skupno je bilo pripravljenih 10 preizkušancev paste, v kateri je bilo 30 mas. % cementa nadomeščenega z belo žindro, 10 preizkušancev referenčne cementne paste ter 10 preizkušancev paste, v kateri je bilo 30 mas. % cementa nadomeščenega z apnenčevo moko.

Preizkušanci cementnih kompozitov so bili pripravljani v skladu s standardoma SIST EN 196-1 (2005); Metode preskušanja cementa – 1. del: Določanje trdnosti in SIST EN 1015-11 (2001)/A1 (2007); Metode preskušanja zidarskih malt – 11. del: Določevanje upogibne in tlačne trdnosti strjene malte. Po 28 dneh, so bili tisti vzorci, ki so bili namenjeni za preskus po 90 dneh, shranjeni v polietilenski vreči, do 90 dni. Mineralna sestava past je bila preiskovana po 1, 2, 7, 28 in 90 dneh hidratacije, mehansko-fizikalne lastnosti malt pa po 2, 7, 28 in 90 dneh. Izlužitveni test je bil izveden na 28 dni starih maltah.

3.2 METODE IN POSTOPKI RAZISKAV TER PRIPRAVA VZORCEV ZA ANALIZE

3.2.1 Dolgoročni izlužitveni test

Da bi določili dolgoročne vplive na okolje, ki jih imajo malte, v katerih je bilo 30 mas. % cementa nadomeščenega z belo žindro, je bil izveden izlužitveni test. Izlužitveni test je bil pripravljen po

modificiranem izlužitvenem testu z difuzijo, ki ga za izluževanje toksičnih snovi iz gradbenih in odpadnih materialov predpisuje nizozemski standard NEN 7375 (2004). Tega (oz. njegovo starejšo različico NEN 7345, 1995) so za betone uporabili Hohberg in sodelavci (2000), v modificirani obliki pa Šturm s sodelavci (2009) za cementne kompozite z dodatkom EAF pepela. Izveden izlužitveni test je temeljil na difuziji in je združeval tako difuzijo kot raztapljanje cementne matrice oz. toksičnih elementov v njej.

Pri testu je bil upoštevan najslabši možni predvideni oz. 'worst case' scenarij, do katerega lahko pride v naravnem okolju, kar pomeni, da je dodatno predvideval tudi ekstremne razmere. Tako je bila poleg destilirane vode kot izluževalni medij uporabljena tudi slana voda (3,8 % NaCl), hkrati pa so bile poleg kompaktnih malt testirane še zdrobljene malte (Zalar Serjun et al., 2015). V testu pH nismo spreminjali oz. prilagajali. Kalcijev hidroksid in kalcijev karbonat, ki se iz matrice cementnih malt izlužujeta, tvorita namreč močno pufrno raztopino z visokim pH in bi tako, če bi hoteli pH zniževati, morali dodati veliko množino koncentrirane kisline, kar pri simulaciji okoljskih vplivov ne pride v poštev. Dolgoročni izlužitveni test je potekal 180 dni (Zalar Serjun et al., 2015).

Izlužitveni test je bil izveden na cementnih maltah, v katerih je bilo 30 mas. % cementa nadomeščenega z belo žlindro ter na referenčnih cementnih maltah (100 % PC), v obeh primerih po 28 dneh hidratacije. Tako so preiskovane kompaktne cementne malte sestavljali štirje preizkušanci malte z belo žlindro in štirje preizkušanci referenčne cementne malte. Zdrobljene cementne malte so bile pripravljene tako, da so bili preizkušanci (ki so imeli enako sestavo in obliko kot kompaktni preizkušanci) zdrobljeni v mlinu z diski iz titanovega karbida na frakcijo pod 0,5 mm. Zdrobljene cementne malte so sestavljali štirje preizkušanci malte z belo žlindro in štirje preizkušanci referenčne cementne malte. Dva preizkušanca posamezne preiskovane cementne malte sta bila izpostavljeni vodi, ter dva slani vodi, posebej za kompaktne in zdrobljene preizkušance (vsi poizkusi so potekali v dveh paralelkah). Razmerje med prostornino cementne malte in prostornino dodane vode je bilo 1 : 5. V testu je bilo tako k vsaki kompaktni malti dodane 1,3 L destilirane vode oziroma slane vode. Glede na prostornino kompaktnih malt je bilo dodane 1,3 L destilirane vode oziroma slane vode tudi zdrobljenim maltam (Zalar Serjun et al., 2015).

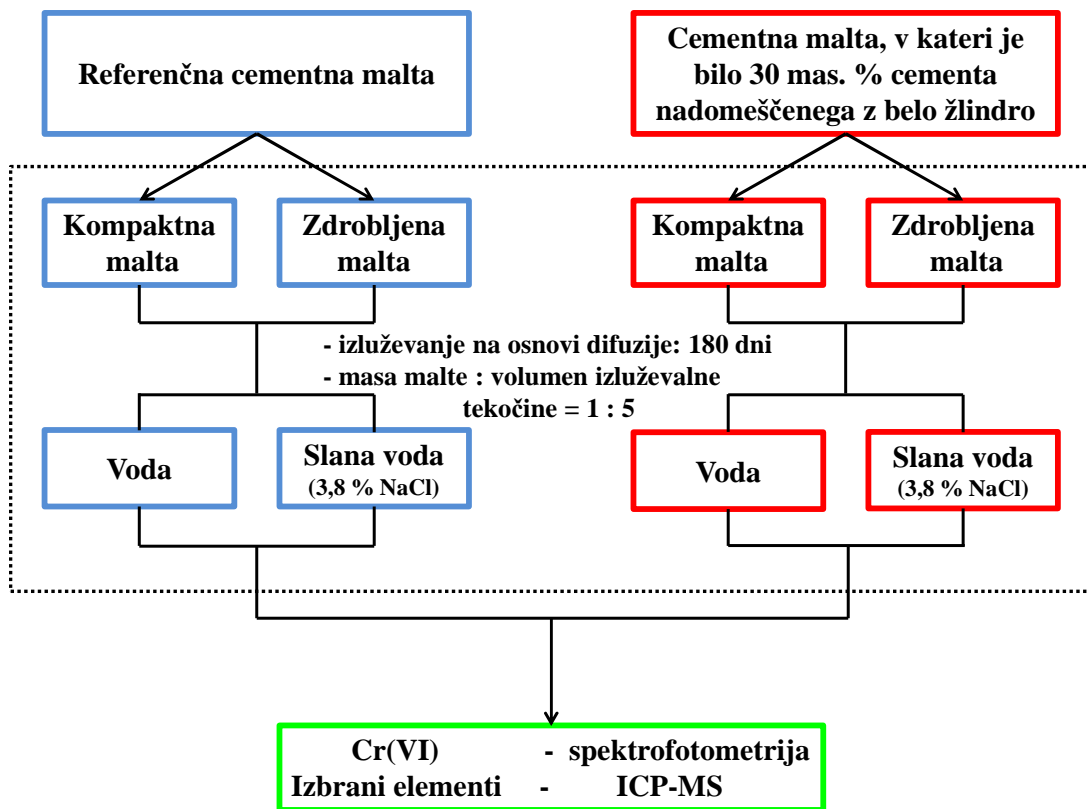
Preizkušanci so bili nameščeni v polietilenske posode z volumnom 3 L. Dodana je bila izluževalna tekočina. Posode so bile zaprte s plastičnimi pokrovi, na njih pa je bil na začetku testa označen nivo tekočine (Slika 3.2).



Slika 3.2: Polietilenske posode s preizkušanci med dolgoročnim izlužitvenim testom.

Fig. 3.2: Polyethylene containers with specimens during long-term leaching test.

Da bi ugotovili, v kakšni množini se s časom izlužujejo elementi iz cementne malte z dodatkom bele žindre in iz referenčne cementne malte, je bilo na začetku poizkusa vzorčenje bolj pogosto, v nadaljevanju pa smo vzorčili v daljših časovnih obdobjih. Prvi vzorci izlužkov so bili odvzeti po sedmih in štirinajstih dneh, nato so vzorčenja sledila po 30, 60, 90, 120, 150 in 180 dneh. Časovni intervali analize so bili izbrani tako, da je bilo mogoče slediti stopnji izluževanja elementov do doseženega ravnotežja med trdno in tekočo fazo. Pred vsakim vzorčenjem je bila tekočina premešana s stekleno palčko. S tem smo zagotovili, da so bile prvine, ki so se izlužile, enakomerno porazdeljene po celotnem volumnu tekočine. S plastično brizgalko je bilo nato za vsak preskušanec vzorčene 15 mL tekočine in prefiltrirane skozi membranski filter z velikostjo por $0,45 \mu\text{m}$. V vzorcih je bil poleg celotnih koncentracij elementov Cr, V, Mo, Ba, Fe, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, As, Se, Cd, Sn, Sb, Hg, Pb in Ti vsakič določen tudi pH, električna prevodnost ter koncentracija šestvalentnega kroma. pH vzorcev smo določili s pH-metrom WTW pH 330 pH meter (Weilheim, Nemčija), električno prevodnost pa z merilnikom prevodnosti SC8221 (Yokogawa, Japonska). Po vsakem vzorčenju je bil v posodo dodan enak volumen tekočine, kot smo ga za analizo odvzeli (15 mL) in posoda ponovno zaprta. Shematski prikaz izvedbe eksperimentov izlužitvenega testa, ki je temeljil na difuziji je prikazan na Sliki 3.3.



Slika 3.3: Shematski prikaz izvedbe eksperimentov izlužitvenega testa na osnovi difuzije.

Fig. 3.3: Schematic diagram of experiments of the leaching test based on diffusion.

3.2.2 Mineralna sestava

3.2.2.1 Vsebnost nekarbonatnega ostanka

Vsebnost nekarbonatnega ostanka apnenčeve moke je bila določena na podlagi internih navodil ZAG-a (N.K. 10.008, 2012) ter mednarodnega standarda ASTM D3042-09 (2009).

3.2.2.2 Praškovna rentgenska difrakcijska analiza (XRD)

Mineralna sestava vhodnih komponent (bele žlindre, apnenčeve moke in cementa) je bila analizirana in kvantificirana z uporabo XRD in Rietveldove analize. Prav tako je bila ta metoda uporabljena za kvalitativno analizo žlindre paste, za določitev posameznih faz in razmerij med njimi v cementnih pastah ter tudi v vezivu zdrobljenih malt po končanem dolgoročnem izlužitvenem testu.

Reprezentativni vzorci vhodnih komponent so bili na zahtevano velikost ($\sim 45\mu\text{m}$) zdrobljeni v ahatni terilnici. Vzorci cementnih past so bili odvzeti iz osrednjega dela posameznega preizkušanca in nato zmleti v ahatni terilnici v inertnem mediju (izopropanol). Vzorci so bili nato sušeni do konstantne

mase v vakumiranem eksikatorju ob prisotnosti adsorbenta vlage in adsorbenta ogljikovega dioksida ('silika gel' in 'soda-lime' peleti) (Snoeck et al., 2014). Po končanem izlužitvenem testu so bili odvzeti reprezentativni vzorci zdrobljenih kompozitov, na katerih je bilo v ahatni terilnici v izopropanolu do največje možne mere ločeno vezivo od agregata. Sledil je postopek sušenja in mletja, kateri je bil enak opisanemu pri pastah.

Praškovni difraktogrami bele žlindre, žlindrine paste in veziva zdrobljenih malt po končanem izlužitvenem testu so bili pri sobni temperaturi posneti z rentgenskim difraktometrom PANalytical X'Pert PRO MPD (PANalytical B.V., Almelo, Nizozemska), v $\text{CuK}\alpha 1$ konfiguraciji ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$). Izbrani so bili sledeči pogoji meritev: območje snemanja $3\text{--}70^\circ$ in $10\text{--}70^\circ$, snemalni korak $0,033^\circ$, integracijski čas 200 s, območje detektorja $2,122^\circ 2\theta$. Difraktogrami apnenčeve moke, PC in cementnih past so bili ravno tako pri sobni temperaturi in Cu konfiguraciji posneti z rentgenskim difraktometrom Philips PW3710. Podatki so bili pridobljeni v območju od $2\text{--}70^\circ 2\theta$ s korakom $0,020^\circ$, integracijskim časom 5 s in območjem detektorja $2,0^\circ 2\theta$.

Za pomoč pri identifikaciji kristalnih faz preiskovanih vzorcev je bila uporabljena programska oprema X'Pert HighScore Plus (PANalytical B.V., Almelo, Nizozemska), ki je kot vir referenčnih podatkov vključevala PDF podatkovno bazo. Kvantitativna fazna analiza z Rietveldovo metodo je bila izvedena s programsko opremo Topas Academic (Burker-AXS, Karlsruhe, Nemčija), različica 4.1, na podlagi ICSD podatkovne baze, v kateri so zbrani strukturni podatki faz. Parametri Rietveldove metode (modeli difraktogramov za Rietveldovo analizo) so bili večkrat (v več ciklih) prilagojeni oz. izboljšani do optimalnega ujemanja med izmerjenim in izračunanim difraktogramom, vse dokler je bilo mogoče sklepati, da ti parametri opisujejo realno stanje vzorca. Za identifikacijo in kvantifikacijo faz so bile uporabljene naslednje referenčne številke kartic: brucit (PDF#7-239), C_{12}A_7 (PDF#9-0413; ICSD#241002), C_3A (PDF#38-1429; ICSD#1841), C_4AF (PDF#30-0226; ICSD#161520), C_3AH_6 (PDF#24-217; ICSD#16592), C_2AS (PDF#35-0755; ICSD#160332), $\text{C}\hat{\text{C}}$ (PDF#5-586; ICSD#20179), Cl-Afm (ICSD#63251), $\beta \text{C}_2\text{S}$ (PDF#33-0302; ICSD#79555), $\text{C}\hat{\text{S}}\text{H}_2$ (ICSD #27876), CH (PDF#4-733; ICSD#202233); $\text{CM}\hat{\text{C}}_2$ (ICSD#52149), C_3S (ICSD#81100), $\gamma \text{C}_2\text{S}$ (PDF#31-0297; ICSD#68753), C-S-H (PDF#45-1480; ICSD #87689), f (PDF#6-0615; ICSD#24696), ferit (PDF#6-0696; ICSD#64998), hematit (PDF#13-534; ICSD#163943), kromit (PDF#34-140; ICSD#44526), M (PDF#45-0946; ICSD#104844), magnetit (PDF#19-629; ICSD#82437), Mc (PDF#41-219; ICSD#59327), Ms (PDF#45-158), OH-Afm (PDF#31-245; ICSD#62363) in $\text{SO}_4\text{-AFt}$ (PDF#41-1451; ICSD#155395).

3.2.2.3 Vrstična elektronska mikroskopija z elektronsko disperzijsko spektroskopijo (SEM/EDS)

Mikrostruktura in sestava vhodnih komponent je bila analizirana z uporabo SEM/EDS. Prav tako je bila ta analizna metoda uporabljena na žlindrini pasti ter na vseh cementnih kompozitih (paste, malte, malte po izlužitvenem testu).

Reprezentativni deli vzorcev so bili mikroskopirani tako brez predhodne priprave vzorcev (bela žindra in apnenčeva moka, površina svežega preloma žlindre paste, površina svežih prelomov cementnih kompozitov), kot tudi z uporabo poliranih obrusov (bela žindra, cementni kompoziti). Vzorci kompozitov so bili odvzeti iz sredinskega dela posameznega preizkušanca, nato so bili zaliti s smolo, ustrezno spolirani in shranjeni v izopropanolu.

Vrstična elektronska mikroskopija (SEM) v nizkem vakuumu z energijsko disperzijsko spektroskopijo rentgenskih žarkov (EDS) (Oxford instruments, UK) je bila izvedena z mikroskopom JEOL 5500 LV (Tokio, Japonska). Analize so bile izvedene z uporabo povratno odbitih elektronov (BSE) pri napetosti 20 kV in delovnem tlaku 12–15 Pa. EDS analiza je potekala pri delovni razdalji (razdalja med vzorcem in detektorjem) 20 mm. Poleg točkovnih mikroanaliz kemijskih elementov so bile z EDS narejene tudi posamezne ploskovne oz. 'mapping' mikroanalize. Povečava je prikazana na posameznih SEM mikroposnetkih.

3.2.2.4 Infrardeča spektroskopija s Fourierjevo transformacijo (FTIR)

Infrardeča spektroskopija s Fourierjevo transformacijo je bila izvedena na vhodnih komponentah. Pri analizi je bila uporabljena transmisijska tehnika z uporabo alkaljskega halogenida KBr, ki je popolnoma transparenten v srednjem IR območju. Za analizo so bili reprezentativni vzorci zmleti v ahatni terilnici na velikost zrn $\sim 45 \mu\text{m}$, nato pa pomešani z osušeno KBr (Aldrich Chem. Co., St. Louis, MO, USA) v razmerju cca. 1 : 200. Sledilo je stiskanje teh zmesi s stiskalnico pod visokim tlakom (cca. 10 ton na površino tabletko). Nastale tabletko debeline približno 1 mm in premerom 1 cm so bile nato analizirane s spektrometrom.

Apnenčeva moka je bila analizirana z interno refleksijsko spektroskopijo s tehniko oslabiljenega popolnega odboja (ATR IR spektroskopija).

FTIR analize so bile izvedene s Perkin Elmer Spectrum 100 FTIR spektrometrom (Shelton, CT, USA). Spektri so bili posneti s spektralno resolucijo 4 cm^{-1} v spektralnem območju $4000\text{--}450 \text{ cm}^{-1}$. Vzorci so bili skenirani 64 krat.

3.2.2.5 Termogravimetrična analiza (TGA)

Kumulativna izguba mase (standardna TGA krivulja) je grafično predstavljena kot delež izgube mase v odvisnosti od temperature in ta posameznih podrobnosti ne prikaže dovolj razločno (posameznih stopenj razpada se ne da ustrezno razmejiti, niti ločiti). Ločitev takih procesov je možna z analizo odvoda termogravimetrične krivulje (DTG), ki predstavlja prvi odvod kumulativne krivulje po času ($DTG = dm/dt$). Ta pokaže za vsako stopnjo izgube ločen maksimum, na podlagi katerega je možno določiti začetek, vrh in konec procesa. Izguba mase v izbranem temperaturnem intervalu je določena z integracijo površine maksimuma (Ramachandran et al., 2003).

TG-DTG analiza je bila uporabljena za določitev količine $Ca(OH)_2$ in $CaCO_3$ v beli žlindri. Uporabljen je bil instrument TA Instruments Q5000IR (New Castle, DE, USA). Analiza je bila opravljena v območju od 25 do 1000 °C, v pogojih 25 mL/min pretoka zraka in pri segrevalni hitrosti 10 °/min. Zatehta vzorca je bila približno 20 mg. Rezultati analize so bili obdelani s programskim paketom TA Instruments Universal Analysis 2000. Natančne meje integracije so bile določene s PeakFit programsko opremo.

3.2.3 Kemijska sestava

3.2.3.1 Celotne koncentracije elementov apnenčeve moke

Analiza celotnih koncentracij elementov apnenčeve moke je bila opravljena v ACME Analytical Laboratories (Vancouver, Kanada).

3.2.3.2 Celotne koncentracije elementov bele žlindre in cementa

Za določitev celotnih koncentracij elementov v beli žlindri in cementu sta bila vzorca razkrojena s kisljinami v mikrovalovni pečici (Zupančič et al., 2006; Zuliani et al., 2013). V teflonske posode je bilo zatehtano $0,250 \pm 0,001$ g vzorca, nato je bilo dodano 4 mL 65 % HNO_3 , 2 mL 40 % HF in 1 mL 30 % HCl. Posode so bile nato pokrite s teflonskimi pokrovi in postavljene v mikrovalovno pečico. Razkroj je potekal po naslednjem temperaturnem programu: dvig temperature do 190 °C v 15 minutah, vzdrževanje temperature na 190 °C 60 minut in ohlajanje 20 minut. Nato je bilo v vsako posodo dodano 12,5 mL H_3BO_3 (4 % vodna raztopina), pri čemer so se fluoridi pretvorili v topne komplekse. Mikrovalovni razkroj se je nadaljeval po enakem protokolu kot v prvi fazi: dvig temperature do 190 °C v 15 minutah, vzdrževanje temperature na 190 °C 30 minut in ohlajanje 20 minut. Nato je bila vsebina prenešena v 30 mL plastične epruvete, ki so bile dopolnjene do označbe z vodo. Za razkroj vzorcev je bila uporabljena mikrovalovna pečica CEM MARS 5 (CEM Corporation, Matthews, NC, ZDA).

Enako kot za analizo vzorcev so bili pripravljene slepi vzorci za kontrolo čistosti kislin. Vzorci so bili, glede na vsebnost merjenega elementa, pred meritvami še ustrezno redčeni (10 do 100 krat). Vlaga bele žlindre in cementa je bila določena tako, da je bilo v stekleno čašo zatehtano cca. 10 g (svežega) vzorca, ki je bil nato sušen v sušilniku 2 dni do konstantne mase pri temperaturi 60 °C. Koncentracije elementov so bile preračunane na suho maso vzorca. Vse analize so bile opravljene v dveh paralelnih meritvah.

3.2.3.3 Koncentracije elementov v vodnih izlužkih bele žlindre in cementa

Za oceno obremenjenosti okolja z odpadnimi materiali predvideva slovenska zakonodaja (Ur. l. RS, 10/2014) izlužitveni test z vodo. Izlužki bele žlindre in PC so bili pripravljene skladno s standardom za izluževanje granuliranih odpadkov in blata (SIST EN 12457-2, 2004), pri čemer je razmerje med volumnom vode in maso suhe snovi vzorca 10 : 1. V steklenice (1,1 L) je bilo zatehtano 90 g vzorca (preračunano na suho maso vzorca) in dodano 900 mL destilirane vode. Vzorci so bili nato na mehanskem stresalniku stresani 24 ur (10 rpm). Po stresanju so bili vzorci centrifugirani pri 6000 obratih 10 min in nato prefiltrirani skozi membranski filter z velikostjo por 0,45 µm. Vzorci so bili stresani na valjčnem mešalniku SRT9D (Stuart, Staffordshire, Velika Britanija) in centrifugirani na centrifugi Heraeus Model 17S Sepatech Biofuge (Osterode, Nemčija). Tako pripravljene vzorci so bili uporabljeni za nadaljnjo analizo. V vodnih izlužkih bele žlindre in cementa so bile določene koncentracije Cr, Cu, Zn, Fe, Ni, Pb, Ca, Ba, Mn, Ti, Co, Cd, Mo, V, As, Sn, Sb, Se, Hg, ter koncentracija Cr(VI) in pH (z WTW pH 330 pH metrom, Weilheim, Nemčija).

V okviru preiskav je bila v vodnem izlužku bele žlindre določena tudi vsebnost izbranih anionov in sicer klorida, fluorida ter sulfata. V Nacionalnem laboratoriju za zdravje, okolje in hrano (Novo mesto, Slovenija) je bila analiza kloridov in sulfatov izvedena na podlagi SIST EN ISO 10304-1 (2009), analiza fluoridov pa na podlagi ISO 10359-1 (1992).

3.2.3.4 Plamenska atomska absorpcijska spektrometrija (FAAS)

Metoda temelji na sposobnosti atomov, da absorbirajo svetlobo karakterističnih valovnih dolžin. Atomizacijski medij predstavlja plamen, izvor svetlobe pa žarnica z votlo katodo. Svetlobo se uvaja skozi atomizacijski medij do detektorja (fotopomnoževalka). Valovno dolžino črte, pri kateri se določa koncentracija posameznega elementa, se izolira z monokromatorjem. Vzorec se vnaša v plamen z razprševanjem. 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. S FAAS se elementi v splošnem določajo v koncentracijskem območju 0,1 do 50 µg mL⁻¹. Natančnost metode, izražena kot relativni standardni odmik (RSD), je 2–3 % (L'Vov, 1970).

S FAAS so bile določene celotne koncentracije Ca, Mg, Fe, K, in Na v beli žindri in cementu. Analize plamenske atomske absorpcijske spektrometrije so bile opravljene na instrumentu Varian (Mulgrave, Victoria, Avstralija) SpectrAA 110.

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

Masna spektrometrija z induktivno sklopljeno plazmo (ICP-MS) je ena izmed najbolj zmogljivih tehnik določanja koncentracij elementov, saj omogoča multielementno analizo, prednost pa je tudi hitrost analize in doseganje zelo nizkih mej zaznav (koncentracije elementov v koncentracijskem območju okoli ng mL^{-1} ali nižje). Vnos vzorca v plazmo poteka z razprševanjem. Ione se uvaja v masni spektrometer s sistemom ionskih leč, ki so priključene na ustrezne napetosti. Ionske leče odstranijo fotone in nevtralne zvrsti in s tem prispevajo k stabilnosti merjenega signala. Masni spektrometer loči ione glede na razmerje med njihovo maso in nabojem. Natančnost metode, izražena kot relativni standardni odmik (RSD), je okoli 1 % (Thomas, 2004).

Z ICP-MS so bile določene tako celotne koncentracije elementov Si, Al, Cu, Zn, Pb, Ni, Cr (celotni), Ba, Mn, Ti, Co, Cd, Mo, V, As, Sn, Sb, Se ter Hg bele žindre in cementa, kot tudi koncentracije izbranih elementov v njihovih izlužkih ter koncentracije elementov po dolgoročnem izlužitvenem testu. Analize ICP-MS so bile opravljene na instrumentu Agilent (Tokyo, Japonska) 7700× ICP-MS.

Analize v ACME Analytical Laboratories so bile izvedene z ICP-MS. Poleg celotne koncentracije apnenčeve moke je bila tam narejena tudi analiza koncentracije SO_4^{2-} bele žindre in PC.

3.2.3.6 Absorpcijska spektrometrija z UV/Vis detekcijo

Spektrofotometrija temelji na merjenju absorpcije svetlobe molekul, ki se nahajajo v preiskovani raztopini. Absorpcija se meri v različnem spektralnem območju, po navadi pri absorpcijskem maksimumu. Element ali kemijska zvrst elementa, ki ga določamo spektrofotometrično določimo na osnovi specifične barve, ki se razvije po ustrezni kemijski reakciji. Občutljivost določanja s spektrofotometrično metodo je odvisna od posamezne zvrsti, ki jo merimo. Pri določitvi šestvalentnega kroma z 1,5 – difenilkarbazid spektrofotometrično metodo je optimalno območje merjenja med 50 in 500 ng mL^{-1} . Natančnost metode, izražena kot relativni standardni odmik (RSD), je 3 % (Skoog et al., 1998).

Koncentracija šestvalentnega kroma je bila določena z 1,5 – difenilkarbazid spektrofotometrično metodo. K 10 mL raztopine vzorca je bilo dodane 0,5 mL 1,5 – difenilkarbazidne raztopine in 0,5 mL ortofosforne kisline. Po 15 min. se je razvila vijolična barva (Slika 3.4). Nato so bile absorbance

vzorcev primerjane pri 540 nm z absorbancami standardnih raztopin šestvalentnega kroma (Ščančar et al., 2005; Vahčič et al., 2008). Na podlagi umeritvenih premic standardnih raztopin so bile izračunane koncentracije Cr(VI) v vzorcih. Po enakem postopku so bili pripravljene slepi vzorci, le da ni bilo dodane 1,5 – difenilkarbazidne raztopine. Cr(VI) je bil določen tako v vodnih izlužkih bele žlindre in cementa, kot v izlužkih iz dolgoročnega izlužitvenega testa. Spektrofotometrične analize so bile opravljene s spektrofotometrom HACH DR/2010 Portable Datalogging Spectrophotometer (Loveland, CO, ZDA).



Slika 3.4: Priprava vzorcev za merjenje Cr(VI) s spektrofotometrično metodo.

Fig. 3.4: Preparation of the samples for the measurement of Cr (VI) by a spectrophotometric method.

3.2.3.7 Reagenti in steklovina

Za pripravo reagentov in standardnih raztopin je bila uporabljena Milli-Q voda (Direct-Q 5 Ultrapure water system, Millipore Watertown, MA, ZDA). Laboratorijski pribor in steklovina je bila pred uporabo očiščena z 10 % dušikovo kislino in sprana z destilirano vodo. Pri delu so bile uporabljene spektralno čiste (s.p.) kisline, proizvajalca Merck (Darmstadt, Nemčija). Prav tako so bile od enakega proizvajalca tudi osnovne multi-elementne standardne raztopine, kakor tudi osnovne standardne raztopine posameznih elementov. Delovne standardne raztopine so bile pripravljene dnevno iz osnovnih standardnih raztopin z ustreznim redčenjem z destilirano vodo. Pri spektrofotometričnih določitvah šestvalentnega kroma so bili uporabljeni Merck – ovi reagenti. Raztopina fosforne kisline je bila pripravljena z redčenjem 70 mL fosforjeve kisline ($\rho = 1,71 \text{ kg L}^{-1}$) v 100 mL vode. Tudi osnovna standardna raztopina šestvalentnega kroma ($1,000 \pm 0,002 \text{ g L}^{-1} \text{ CrO}_4^{2-}$), je bila dobavljena od proizvajalca Merck (Darmstadt, Nemčija). Raztopina 1,5 – difenilkarbazida ($\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}$) je bila pripravljena tako, da je bilo raztopljeno $1,000 \pm 0,002 \text{ g}$ 1,5 – difenilkarbazida v 100 mL acetona ($\text{CH}_3(\text{CO})\text{CH}_3$) in nakisano s kapljico očetne kisline (CH_3COOH).

Za pripravo slane vode je bil uporabljen natrijev klorid (NaCl) podjetja Carlo Erba (Milano, Italija). Vzorci so bili filtrirani s celulozno nitratskimi membranskimi filtri z velikostjo por 0,45 μm in premera 25 mm podjetja Sartorius (Goetingen, Nemčija).

3.2.4 Fizikalno-mehanske lastnosti

3.2.4.1 Prostorninska masa

Prostorninska masa je bila določena na podlagi postopka s piknometrom, in sicer prostorninska masa bele žlindre in apnenčeve moke glede na SIST EN 1097-7 (2008), cementa pa glede na SIST EN 196-6 (2010).

3.2.4.2 Zrnavostna sestava

Porazdelitev velikosti zrn vhodnih surovin (bele žlindre, apnenčeve moke in cementa) je bila določena na podlagi kombinacije suhega sejanja (za delce velikosti $> 400 \mu\text{m}$), izvedenega po standardu SIST EN 933-1 (2012) in laserske metode (za delce velikosti $< 400 \mu\text{m}$) glede na interna navodila ZAG – a (N.K.10.008, 2012). Meritve so bile izvedene na laserskem granulometru CILAS 920 laser (Cilas, Orleans, Francija) v inertnem mediju (izopropanolu).

3.2.4.3 Lastna hidravlična kapaciteta bele žlindre (ang. *self – cementing capacity*)

Za določitev lastne hidravlične sposobnosti bele žlindre je bila na preizkušancih žlindre paste po osemindvajsetih dneh hidratacije izmerjena mehanska trdnost po standardu SIST EN 1015-11(2001)/A1(2007).

3.2.4.4 Indeks hidravlične aktivnosti bele žlindre (ang. *activity index*)

Hidravlična aktivnost SCM predstavlja pomembno lastnost pri presoji potencialne uporabnosti kot SCM v cementnem kompozitu (Mahieux et al., 2009), zato je bil za belo žlindro določen tudi ta parameter. Ker za tovrstno žlindro standarda za določanje indeksa hidravlične aktivnosti ni, je bil uporabljen standard za določanje aktivnosti mlete granulirane plavžne žlindre (GGBFS). Indeks hidravlične aktivnosti GGBFS je določen kot kvocient med tlačno trdnostjo cementne malte, v kateri je 50 mas. % cementa nadomeščeno z GGBFS, v primerjavi s tlačno trdnostjo čiste cementne malte po 7 in 28 dneh hidratacije (SIST EN 15167-1, 2006).

Rezultati analize cementne malte z belo žlindro so bili primerjani z mejnimi vrednostmi, predpisanimi za GGBFS. Ker so bili v okviru doktorske naloge raziskovani mešani cementni kompoziti, v katerih je

bilo nadomeščenih 30 mas. % cementa z belo žlindro, je bila poleg malt z razmerjem PC : LS = 50 : 50, primerjava z mejnimi vrednostmi standarda za GGBFS narejena tudi za malte z razmerjem PC : LS = 70 : 30.

3.2.4.5 Živosrebrna porozimetrija (MIP)

Poroznost z metodo živosrebrne porozimetrije je bila določena na beli žlindri in apnenčevi moki ter na preiskovanih cementnih kompozitih.

Zaradi fizikalne oblike bele žlindre in apnenčeve moke (drobnozrnat material in prah) je bil za njuno analizo uporabljen praškovni penetrometer velikosti 5 cm³ s srednje veliko kapilaro (1,131 cm³). Masa reprezentativnih delov analiziranih prašnatih vzorcev (po sušenju do konstantne mase na temperaturi 40 °C ± 1 °C nad adsorbentom ogljikovega dioksida) je bila od 1,4 do 2,3 g. Analiza cementnih kompozitov je potekala v penetrometru velikosti 5 cm³ z majhno kapilaro (0,392 cm³). Vzorec za analizo je bil iz preizkušanca posamezne cementne malte odvzet tako, da je bil z dletom in kladivom najprej previdno prepolovljen, nato so bili iz sredinskega dela jedra ločeni manjši delci. Sila, ki je bila ustvarjena z udarcem kladiva, je delovala le kratek čas in v vzorcu predvidoma ni inducirala razpoka, ki bi imele večji vpliv na rezultate meritve poroznosti (Hanžič, 2005). Da bi iz por odstranili vodo, so bili pridobljeni vzorci nato namočeni v izopropanolu. Sledilo je sušenje do konstantne mase v sušilniku pri temperaturi 105 °C ± 1 °C nad adsorbentom ogljikovega dioksida (Zhang in Zhang, 2006; Chen in Wu, 2013).

Meritve so bile izvedene z AutoPore IV 9500 porozimetrom (Micrometrics, Norcross, GA), do tlaka 414 MPa. Za izračun porazdelitve por je bila uporabljena Washburnova enačba, ob predpostavki kontaktnega kota 130 °.

Pri rezultatih analize je potrebno upoštevati pogoje, uporabljene za analizo ter morebitne vplive priprave vzorcev. Ye s sodelavci (2007) priporoča uporabo nižjega končnega tlaka med analizo, saj se je na ta način možno izogniti poškodbam struktur, do katerih lahko pride. Uporaba izopropanola pri odstranjevanju vlage iz cementnih kompozitov lahko vodi do zmanjšanja kristaliničnosti faz (Chowaniec, 2012), sušenje pri 105 °C pa lahko povzroči precenjevanje celokupne poroznosti (Zhang and Scherer, 2011; Snoeck et al., 2014). Tako sušenje je sicer najpogosteje uporabljena metoda sušenja cementnih kompozitov (Zhang and Scherer, 2011; Snoeck et al., 2014).

Ker MIP podceni količino in velikost por (Diamond, 2000), ta metoda ne sme biti uporabljena za merjenje dejanske porazdelitve por. Hkrati je potrebno poudariti, da celokupna količina por ni enaka efektivni poroznosti (Galle, 2001). Kljub temu pa MIP velja za zelo uporabno in primerno metodo za primerjavo struktur poroznosti in karakteristiko sistema por v različnih tipih cementnih materialov (Zhang in Zhang, 2006; Chen and Wu, 2013). Tako je bila na podlagi vseh zgoraj omenjenih dejstev MIP metoda uporabljena predvsem za primerjavo poroznosti med posameznimi cementnimi kompoziti.

3.2.4.6 *Plinska sorbcija*

Določanje specifične površine in poroznosti bele žlindre ter apnenčeve moke in določanje poroznosti cementnih kompozitov je bilo nadalje izvedeno na podlagi plinske sorpcije.

Bela žindra in apnenčeva moka sta bili pred analizo sušeni na 40 °C do konstantne mase v sušilniku nad adsorbentom ogljikovega dioksida. Vzorci za analizo preizkušancev cementnih kompozitov so bili odvzeti enako, kot je opisano v postopku priprave vzorca v poglavju 3.2.4.3, le da so bili pred odstranjevanjem vlage ti podrobni na frakcijo 2–4 mm.

Meritve BET površine, velikosti por in porazdelitve por v področju od 2 do 300 nm so potekale v skladu s standardom ISO 15901-2 (2006), z aparaturo ASAP 2020 (Micromeritics, Norcross, GA). Plinska sorbcija je bila izvedena z uporabo dušika. Vzorci so bili vakuumirani (degasirani) pri temperaturi 105 °C (Sugrañez et al., 2013), s hitrostjo 0,67 kPa/s do končnega vakuuma 26,7 Pa, na predhodno ogretem vzorcu 105 °C (za cementne malte) in 60 °C (za belo žindro in apnenčevo moko) (300 min) pri intervalu izpostavljanja ravnotežja 10 s ($p/p_0 = 1,000000$). Na osnovi teorije Brunnauerja, Emmeta in Tellerja je bila določena BET površina materiala (v območju relativnega tlaka 0,05–0,3). Postopek računanja porazdelitve velikosti por je bil izveden po metodi Barreta, Joynerja in Halenda (BJH) s Halseyevno enačbo, ki podaja korelacijo med velikostjo por in kritičnim kondenzacijskim tlakom. Analiza por je bila izvedena na adsorpcijskem delu izoterme.

3.2.4.7 *Upogibna in tlačna trdnost*

Trdnost je bila merjena na maltah cementnih kopozitov po 2, 7, 28 in 90 dneh hidratacije. Trdnost je bila določena tudi na monolitnih oz. kompaktnih preizkušancih po končanem dolgoročnem izlužitvenem testu. Meritve so bile izvedene v skladu s standardoma SIST EN 1015-11(2001)/A1(2007) in SIST EN 196-1 (2005).

3.2.5 Ovrednotenje točnosti in natančnosti analiznih metod

3.2.5.1 *Kemijska analiza*

Točnost analiznih postopkov pri določanju koncentracij elementov v beli žindri in PC, ter koncentracij elementov v izlužkih bele žindre, PC in izlužkih cementnih malt, je bila preverjena z analizo ustreznih certificiranih referenčnih ali kontrolnih materialov in sicer: CRM 320R (Trace Elements in River Sediment, Community Bureau of Reference, Geel, Belgija), SLRS-5 (River water reference material purchased from the National Research Council, Ottawa, Ontario, Kanada) in CRM 544 (Cr (III), Cr (VI) species and total Cr in lyophilised solution, BCR, Geel, Belgija). Vse analize so bile izvedene v paralelkah. Kot rezultat je vedno podana srednja vrednost paralelk, ob vsakokratnem upoštevanju odstopanja.

Točnost določanja kemijske sestave apnenčeve moke je bila preverjena z analizo ustreznega certificiranega referenčnega kontrolnega materiala (STD SO-18). Analiza je bila izvedena v paralelnih vzorcih.

3.2.5.2 *Analiza poroznosti*

Točnost je bila določena na podlagi analize referenčnega materiala za MIP (Silica-Alumina reference material 004-16822-00, Micromeritics, Norcross, GA, ZDA) in za plinsko sorpcijo (Silica-Alumina reference material 004-16821-00, Micromeritics, Norcross, GA, ZDA).

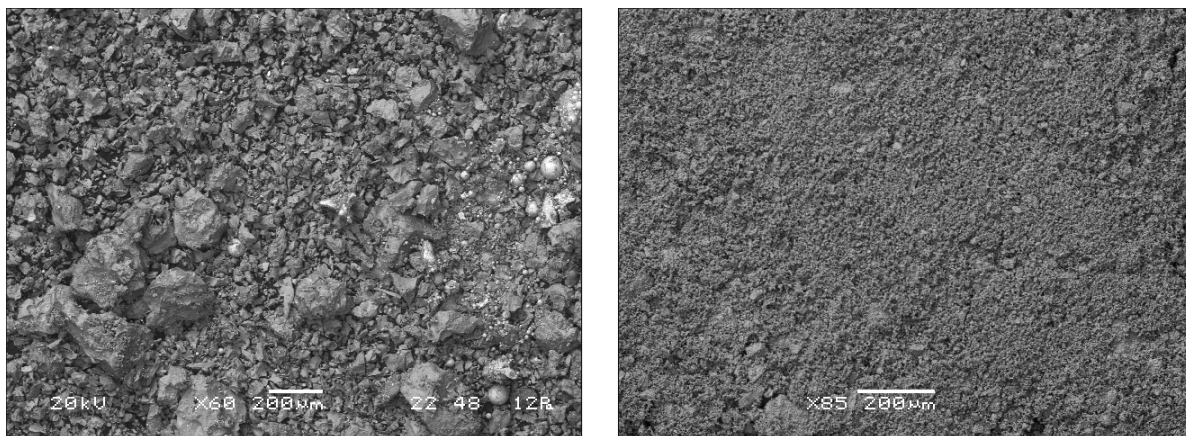
Natančnost je bila določena na podlagi reproducibilnosti rezultatov oz. na podlagi ujemanja numeričnih vrednosti večih meritev istega (preizkušanca) vzorca izvedenih na enak način. Ovrednotena je bila z enosmerno oz. eno – faktorsko analizo variance (ANOVA) treh meritev dveh različnih preizkušancev (kompakten material – malta in sipek material – vhodna komponenta), opravljenih pri enakih pogojih. ANOVA v osnovi sicer ni namenjena ugotavljanju ponovljivosti, poda pa zadovoljiv vpogled v rezultate (Hočevnar, 2013). Eno – faktorska ANOVA temelji na primerjavi aritmetičnih sredin vzorčnih skupin (ki se razlikujejo glede na eno spremenljivko), določa razlike med njimi ter kot rezultat poda statistično pomembnost njihovih razlik. S primerjavo se ugotavlja velikost odstopanja podatkov glede na vhodne veličine ob prisotnosti naključnega pogreška. Pomen enosmerne analize je v tem, da so kriterijski rezultati klasificirani v eni smeri – po primerjalnih skupinah oz. po ravneh eksperimentalnega faktorja (Kostajnshek, 2014).

4 REZULTATI Z INTERPRETACIJO

4.1 I. DEL: KARAKTERIZACIJA VHODNIH KOMPONENT

4.1.1 Fizikalne lastnosti

SEM mikrosnetka bele žindre in apnenčeve moke sta prikazana na Sliki 4.1. Iz SEM mikrosnetka bele žindre je razvidna njena heterogenost, ki se odraža v zrnih različne sestave in velikosti. Apnenčeva moka je precej homogena in bolj drobnozrnata.



Slika 4.1: SEM mikrosnetek bele žindre (levo) in apnenčeve moke (desno).

Fig. 4.1: SEM micrograph of the ladle slag (left) and the limestone filler (right).

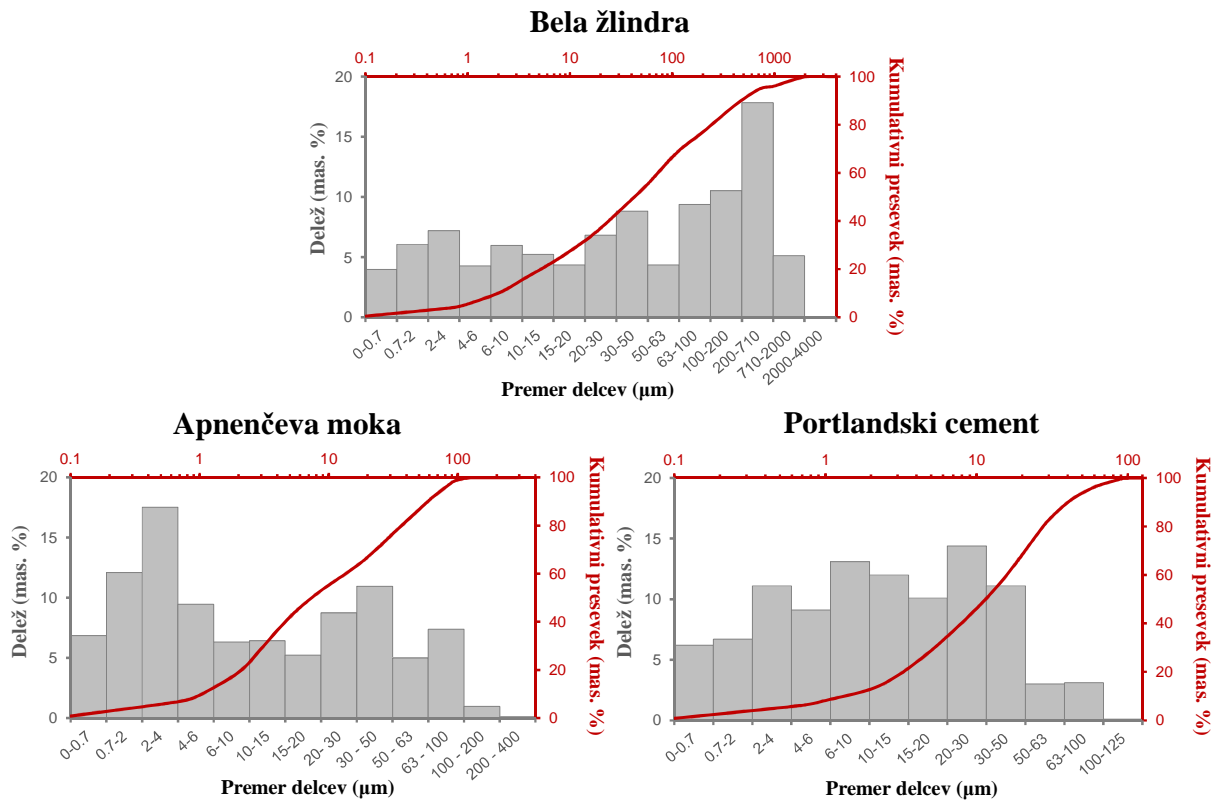
V okviru karakterizacije fizikalnih lastnosti vhodnih materialov (LS, APM, PC) smo določili prostorninsko maso brez por in votlin ter BET specifično površino. Rezultati so podani v Preglednici 4.1.

Preglednica 4.1: Prostorninska masa in specifična (BET) površina vhodnih komponent.

Table 4.1: Density and BET surface area of raw materials.

	Prostorninska masa (g cm^{-3})	BET (specifična) površina ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)
Bela žindra	3,08	2,85
Apnenčeva moka	2,71	1,93
PC	3,05	1,80

Analiza zrnastostne sestave vhodnih komponent je podana v obliki kumulativnine porazdelitve ter s frekvenčno porazdelitvijo velikosti delcev, kot prikazuje Slika 4.2.

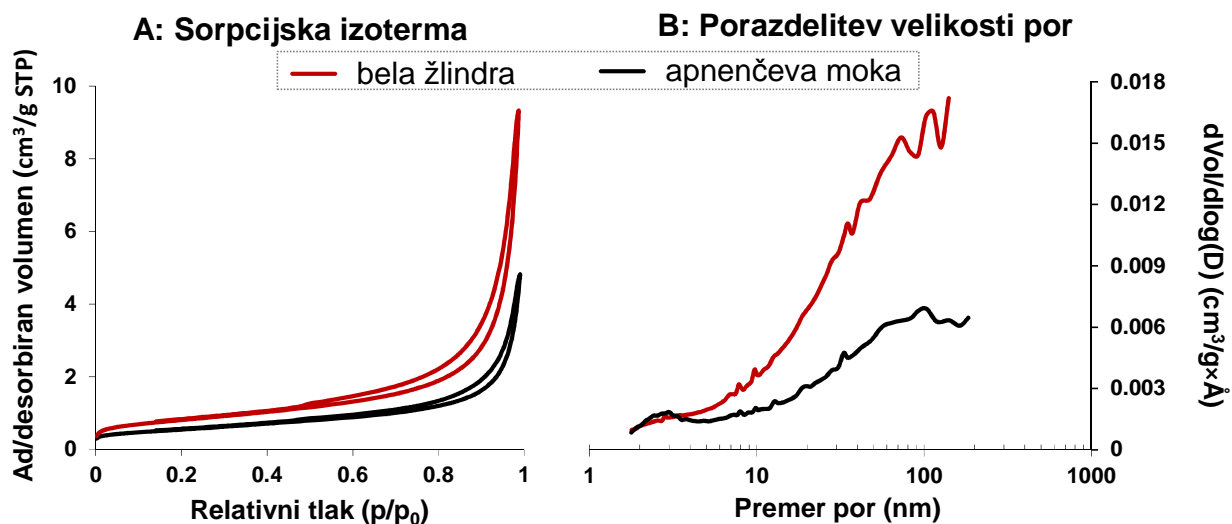


Slika 4.2: Porazdelitev velikosti zrn vhodnih komponent.

Fig. 4.2: Particle size distribution of the raw materials.

Bela žindra je v primerjavi z apnenčevno moko precej bolj debeložrnata, saj jo sestavlja 90 % zrn manjših od 485 μm, medtem ko je 90 % zrn apnenčeve moke manjših od 60 μm. Skoraj polovica zrn bele žindre je večja od 45 μm, medtem ko je le 16 % zrn apnenčeve moke večjih od 45 μm. Povprečna vrednost velikosti zrn bele žindre (310 μm) je šestkrat večja od povprečne velikosti zrn apnenčeve moke (51 μm). Porazdelitev velikosti zrn bele žindre je širša od apnenčeve moke, saj je njuna mediana oz. srednja vrednost 43 μm za LS in 7,5 μm za APM. Od vhodnih materialov je PC najbolj drobnozrnat, 90 % zrn je namreč manjših od 40 μm, le 8,2 % zrn je večjih od 45 μm, povprečna velikost zrn PC pa je ~ 30 μm. Porazdelitev velikosti zrn bele žindre in apnenčeve moke ni uniformna, saj imata oba SCM bolj ali manj izrazito bimodalno porazdelitev. V nasprotju z apnenčevno moko, katere najpogostejša velikost zrn oz. katere najvišjo frekvenco zastopa velikostni razred 2–4 μm, modus bele žindre predstavljajo zrna velikosti 200–710 μm. Porazdelitev velikosti zrn PC je unimodalna. Iz vidika porazdelitve velikosti zrn je razvidno, da je apnenčeva moka bolj podobna PC kot bela žindra. V nasprotju z APM bo glede na velikost zrn del bele žindre v cementnih kompozitih tako nastopal v funkciji drobnega agregata, medtem ko bodo vsa zrna apnenčeve moke predstavljala polnilo.

Bela žindra in apnenčeva moka sta bili analizirani tudi s plinsko sorpcijo. Izoterma (oz. diagram količine adsorbiranega dušika v odvisnosti od relativnega tlaka, ki ga sestavljata adsorpcijski in desorpcijski del) in porazdelitev velikosti por obeh SCM sta prikazani na Sliki 4.3.

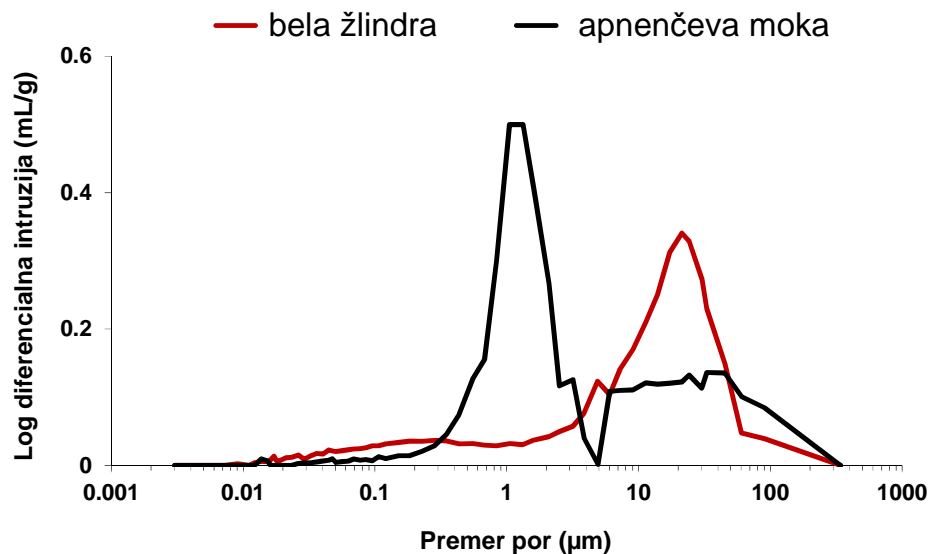


Slika 4.3: Sorpcijska izoterma (A) ter diagram porazdelitve por (B) bele žindre in apnenčeve moke, določene z dušikovo sorpcijsko analizo.

Fig. 4.3: Sorption isotherms (A) and pore size distribution curves (B) of the ladle slag and limestone filler, determined by nitrogen adsorption analysis.

Količina vtisnjenega plina in oblika izoterme (diagram količine vtisnjenega/iztisnjenega dušika v odvisnosti od relativnega tlaka pri stalni temperaturi), sta merili za izračun por (npr. po metodi Haleda) ali površine (npr. po teoriji Brunauerja, Emmetta in Tellerja) (Mauko, 2010). Izoterme bele žindre in apnenčeve moke imata po definiciji šestih osnovnih tipov izoterm, definiranih v standardu ISO 15901-2 (2006), obliko t. i. izoterme tipa IV, s histerezo zanko tipa H3. Taka oblika izoterme je običajno značilna za mezoporozne sipke zrnate materiale ter industrijske mezoporozne materiale (ISO 15901, 2006; Navarro et al., 2010, Mauko, 2010). Velikostni razredi por so na podlagi sistema Mednarodne zveze za čisto in uporabno kemijo (IUPAC, 1972) klasificirani kot mikro – (< 2 nm), mezo – (2 – 50 nm) in makropore (> 50 nm). Nizka adsorpcija dušika pri relativnem tlaku < 0,2 kaže na nizko vsebnost mikropor (Navarro et al., 2010) v beli žindri in apnenčevi moki. Na drugi strani pa neizrazito definirana adsorpcijska meja pri relativnem tlaku do 1 kaže na prisotnost makropor (Navarro et al., 2010). Iz diagrama porazdelitve por (Slika 4.3) je tudi razvidno, da so v obeh SCM pore, velike > 50 nm, prevladujoče (najpogostejše 60–150 nm). V primerjavi z apnenčevo moko je v beli žindri prisotnih več makropor. Temu pripisujemo tudi dejstvo, da ima bela žindra 1,5 krat višjo specifično BET površino v primerjavi z apnenčevo moko.

Poroznost (mezo – in makroporoznost) bele žlindre in apnenčeve moke smo karakterizirali tudi z MIP (Slika 4.4). Porazdelitev por v obeh SCM je bimodalna, pri čemer je modus apnenčeve moke okoli 1,2 μm , bele žlindre pa 21 μm . Velik premer por, ki jih podajajo rezultati analize kažejo na to, da je makroporoznost najverjetneje posledica medzrnske poroznosti sipkega materiala in ne makroporoznosti v samem materialu (Navarro et al., 2010). V primerjavi z apnenčevo moko je količina mezo – in makropor večja v beli žlindri, kar se dobro ujema z rezultati BET specifične površine.



Slika 4.4: MIP analiza bele žlindre in apnenčeve moke.

Fig. 4.4: MIP analysis of the ladle slag and of the limestone filler.

4.1.2 Kemijska in mineralna sestava

4.1.2.1 Celotne koncentracije elementov vhodnih komponent

Rezultate kemijske analize celotnih koncentracij elementov vhodnih komponent prikazuje Preglednica 4.2.

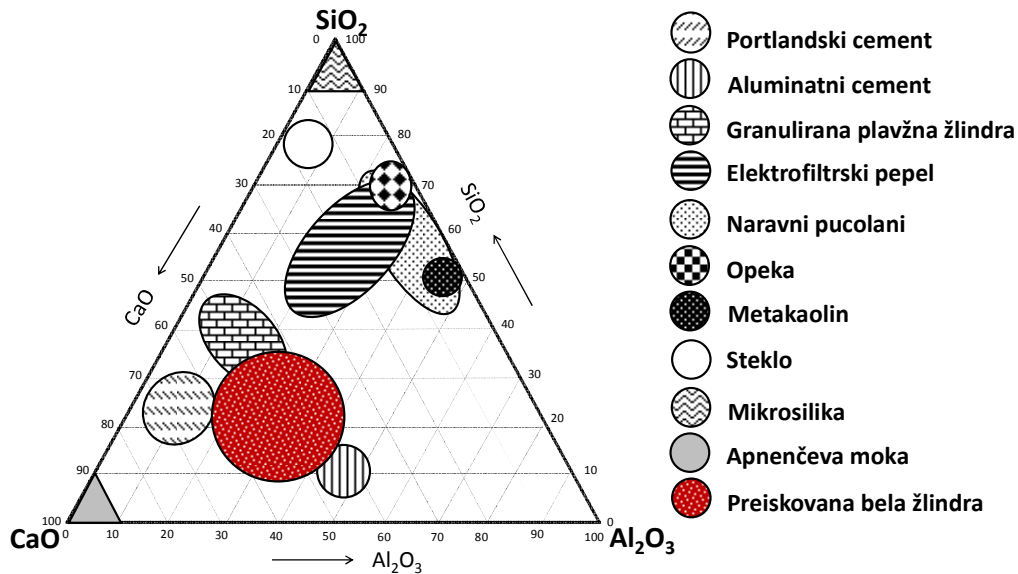
Koncentracije elementov v beli žlindri in PC, predstavljene v preglednici 4.2, so primerljive s tistimi, ki jih podaja znanstvena literatura (Truc et al., 2000; Orellan et al., 2004; Nourredine, 2011; Zalar Serjun et al., 2013). Glavne komponente bele žlindre predstavljajo Ca, Fe in Al, katerim sledita Si in Mg. V primerjavi s PC vsebuje LS nižje koncentracije Ca in Si, zaradi provenience samega materiala pa ima povišane koncentracije Al, Fe, Ni, Cr, Mn and Mo. Glavna komponenta apnenčeve moke je Ca.

Preglednica 4.2: Kemijska sestava vhodnih komponent.

Table 4.2: Chemical composition of the raw materials.

	Bela žindra	PC	Apnenčeva moka
(%)			
CaO	32,0 ± 0,6	65,0 ± 1,3	55,2 ± 0,1
SiO₂	7,68 ± 0,15	20,0 ± 0,4	0,210 ± 0,004
Al₂O₃	13,0 ± 0,3	4,70 ± 0,09	0,13 ± 0,003
MgO	6,85 ± 0,14	1,96 ± 0,04	0,78 ± 0,02
Fe₂O₃	26,5 ± 0,5	3,14 ± 0,06	0,080 ± 0,001
K₂O	0,068 ± 0,001	0,67 ± 0,01	< 0,010
Na₂O	0,082 ± 0,001	0,280 ± 0,001	< 0,010
SO₃	3,10 ± 0,06	1,54 ± 0,03	< 0,010
P₂O₅	1,60 ± 0,03	0,100 ± 0,001	< 0,010
(mg kg ⁻¹)			
Cu	469 ± 9	70 ± 4	< 0,8
Zn	295 ± 6	414 ± 8	< 1,1
Pb	35,5 ± 0,7	12,5 ± 0,3	< 0,12
Ni	985 ± 20	64 ± 1	< 0,5
Cr(celotni)	3058 ± 60	120 ± 2	< 0,12
Ba	589 ± 12	343 ± 7	< 1
Mn	3800 ± 76	513 ± 10	< 0,3
Ti	1060 ± 21	860 ± 17	< 0,6
Co	23,0 ± 0,5	12,0 ± 0,2	< 0,1
Cd	0,75 ± 0,02	0,300 ± 0,006	< 1,5
Mo	564 ± 11	2,30 ± 0,05	< 0,5
V	305 ± 6	104 ± 2	< 0,5
As	25,0 ± 0,5	5,5 ± 0,1	< 0,4
Sn	94 ± 2	3,00 ± 0,06	< 3
Sb	18,5 ± 0,9	4,8 ± 0,1	< 4
Se	< 5	< 5	< 5
Hg	< 2	< 2	< 2

Trikotni fazni diagram sistema CaO–Al₂O₃–SiO₂ (prilagojen po Lothenbach et al., 2011; De Noirfontaine et al., 2012; Sheen et al., 2013), kamor smo preiskovano belo žindro uvrstili na podlagi Preglednice 4.2 prikazuje Slika 4.5. Na diagramu je prikazan položaj preiskovane LS v primerjavi s cementom in konvencionalnimi SCM, kot so: FA, BFS, mikrosilika, naravni pucolani ter še nekateri drugi. Iz faznega diagrama je razvidno, da je položaj bele žindre blizu cementu in GGBFS, skladno z izsledki literature (Huawei in Xin, 2011; Sheen et al., 2013).



Slika 4.5: Območje preiskovane bele žindre v sistemu $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$.

Fig. 4.5: Positioning of investigated ladle slag in the $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ system.

V splošnem velja, da cementne lastnosti žindre oz. njena reaktivnost narašča s t. i. bazičnostjo oz. alkalnostjo. Ker je v literaturi moč najti nekoliko različne definicije bazičnosti (Zalar Serjun et al., 2013), smo za določitev tega parametra upoštevali vse različice. Tako smo parameter bazičnosti/alkalnosti bele žindre določili kot: $V_{(\text{CaO}/\text{SiO}_2)} = 4,2$ (Shi, 2004); $B_{(\text{CaO}/(\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2))} = 1,5$ (Posch et al., 2004; Setién et al., 2009; Manso et al., 2011a); $M_{b((\text{CaO} + \text{MgO})/(\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3))} = 1,9$ (Tossavainen et al., 2007; Engström et al., 2010) in $A_{(\text{CaO}/(\text{SiO}_2 + \text{P}_2\text{O}_5))} = 3,5$ (Xu in Li, 2009; Wang et al., 2011). Ker je vrednost M_b preiskovane LS večja od 1, lahko belo žindro uvrstimo med bazične žindre, kar se odraža v kristaljeni strukturi. Še več, belo žindro lahko smatramo kot hidravlično aktiven (cementni) material, saj A presega vrednost 1,8 (Tossavainen et al., 2007; Wang in Yan, 2010).

4.1.2.2 Koncentracije elementov bele žindre in cementa v vodnih izlužkih

Preden belo žindro uporabimo kot dodatek cementnim kompozitom, moramo poznati njeno kemijsko sestavo. Poleg določitve celotnih koncentracij elementov smo določili tudi koncentracije izbranih elementov v vodnih izlužkih. Za primerjavo smo na enak način analizirali tudi PC. Le koncentracije izbranih anionov (klorid, fluorid in sulfat) smo določili samo v vodnem izlužku bele žindre. Analizni postopki so podrobno opisani v poglavju 3.2.3, določitev elementov v izlužkih pa smo opravili po postopku, ki ga predvideva slovenska zakonodaja. Izmerejne koncentracije elementov smo primerjali z mejnimi vrednostmi za inertnost iz Uredbe o odlagališčih odpadkov (Ur. l. RS, 10/2014). Vzorcem smo določili vlago (glej poglavje 3.2.3.2) in rezultate preračunali na suho maso vzorca. Maksimalna

vлага v vzorcih bele žindre in PC je bila $< 0,8$ mas. %. V vzorcih vodnih izlužkov iz bele žindre in PC smo določili tudi pH ter vsebnost Cr(VI). Izkazalo se je, da so imeli vodni izlužki bele žindre in PC praktično enak pH in sicer ~ 13 (med $13,2 \pm 0,1$ za PC in $13,0 \pm 0,1$ za LS). Rezultate analize prikazuje Preglednica 4.3.

Preglednica 4.3: Koncentracije elementov v vodnih izlužkih LS in PC ter zakonodajne mejne vrednosti za inertnost (Ur. l. RS, 10/2014).

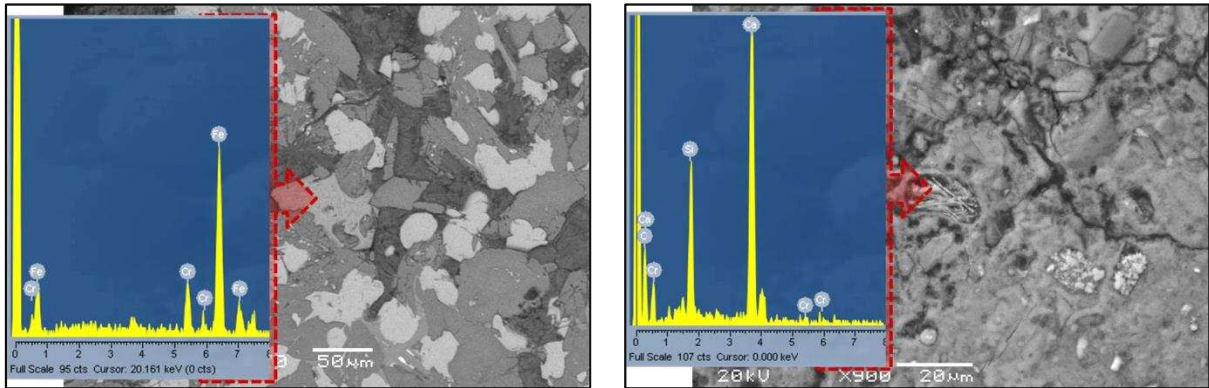
Table 4.3: Concentrations of elements in aqueous leachate of LS and PC with the permitted maximum values for inertness (Official Gazette of Republic of Slovenia, 10/2014).

Element	LS (mg kg ⁻¹)	PC (mg kg ⁻¹)	Mejne vrednosti parametra izlužka za inertnost (mg kg ⁻¹)
Cr(celotni)	$0,389 \pm 0,007$	$3,52 \pm 0,06$	0,5
Cr(VI)	$0,357 \pm 0,007$	$2,52 \pm 0,05$	/
Cu	$0,0061 \pm 0,0001$	$0,050 \pm 0,001$	2
Zn	$0,44 \pm 0,01$	$0,41 \pm 0,01$	4
Fe	$0,41 \pm 0,01$	$1,28 \pm 0,03$	/
Ni	$< 0,046$	$< 0,046$	0,4
Pb	$0,005 \pm 0,001$	$0,002 \pm 0,001$	0,5
Ba	$11,9 \pm 0,2$	$11,3 \pm 0,2$	20
Mn	$< 0,035$	$< 0,035$	/
Ti	$< 0,00029$	$< 0,00029$	/
Co	$< 0,005$	$0,050 \pm 0,001$	/
Cd	$< 0,014$	$< 0,014$	0,04
Mo	$0,250 \pm 0,005$	$0,011 \pm 0,001$	0,5
V	$< 0,029$	$< 0,029$	/
As	$< 0,025$	$< 0,025$	0,5
Sn	$< 0,025$	$< 0,025$	/
Sb	$0,0080 \pm 0,0002$	$< 0,004$	0,06
Se	$< 0,05$	$0,060 \pm 0,001$	0,1
Hg	$< 0,014$	$< 0,014$	0,01

Rezultati predstavljajo povprečje dveh paralelnih določitev \pm odklon med posameznima meritvama.

Rezultati kažejo, da so koncentracije večine elementov, kot posledica njihove slabe topnosti v močno alkalnem pH (tvorba hidroksidov), zelo nizke. Veliko višja celotna koncentracija Mo v beli žindri (Preglednica 4.2) v primerjavi s PC se odraža v višji koncentraciji topnih molibdatnih kompleksov v vodnem izlužku bele žindre. Vse koncentracije elementov v vodnem izlužku bele žindre so pod zakonsko določeno mejo. Ne glede na več kot 25 krat večjo koncentracijo celotnega Cr, določeno v beli žindri v primerjavi s PC (Preglednica 4.2), je celotna koncentracija Cr v vodnem izlužku bele žindre 9 krat nižja od koncentracije celotnega Cr v vodnem izlužku PC (Preglednica 4.3). To dejstvo smo pripisali mineralni sestavi bele žindre in PC. V beli žindri je Cr v glavnem prisoten v trivalentni obliki, v zelo slabo topni mineralni fazi kromitu (špinelu), medtem ko je v cementu Cr prisoten predvsem v veliko bolj topnih klinkerjevih mineralnih fazah, kot so kalcijevi silikati in sicer primarno

v njegovi šestvalentni obliki. V naravni surovini za proizvodnjo PC klinkerja Cr namreč nastopa v trivalentni obliki. Tekom sintranja surovine v rotacijskih pečeh se Cr(III) v klinkerju zaradi visoke temperature in alkalnega medija pretežno oksidira z zračnim kisikom do Cr(VI), pri čemer se tvorijo vodotopni kromati. Prisotnost Cr v beli žlindri in PC smo potrdili s SEM/EDS, kot je prikazano na Sliki 4.6.



Slika 4.6: SEM/EDS faz, ki v svoji sestavi vsebujejo Cr. Kromit v beli žlindri (levo) in Cr v (deloma hidratiziranem) zrnju cementnega klinkerja (kalcijev silikat) v cementni (referenčni) malti (desno).

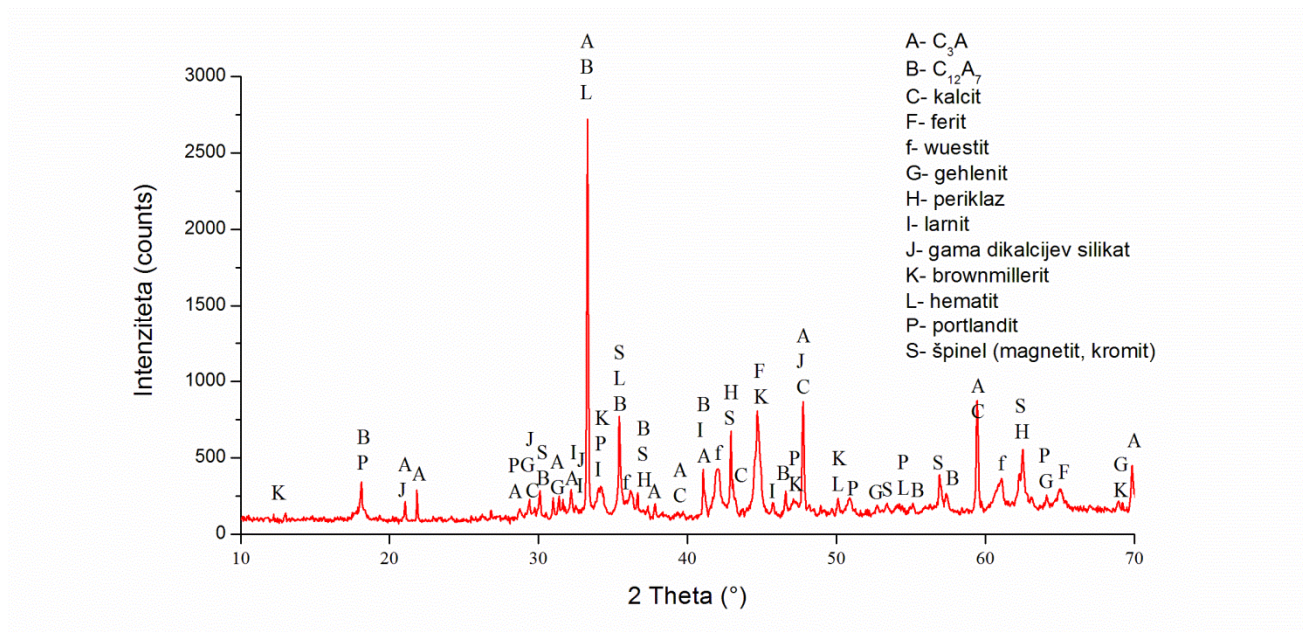
Fig. 4.6: SEM/EDS analysis of Cr containing mineral phases. Chromite in ladle slag (left), and Cr in (partially hydrated) grain of PC (calcium silicate) in PC (reference) mortar (right).

Rezultati v Preglednici 4.3 kažejo, da je koncentracija topnega celotnega Cr v LS nekoliko nižja (za $0,11 \text{ mg kg}^{-1}$) od mejne vrednosti po trenutno veljavni zakonodaji za inertnost, medtem ko koncentracija topnega celotnega Cr v izlužku PC to mejno vrednost presega kar 7 krat. Iz Preglednice 4.3 je nadalje razvidno, da je skoraj ves celotni topni Cr v beli žlindri in PC prisoten v šestvalentni obliki. Majhna količina topnega Cr(III), ki se izluži iz bele žlindre (in predstavlja $< 0,001 \%$ celotnega Cr prisotnega v žlindri) se pri močno alkalnih pogojih oksidira z v vodi raztopljenim kisikom v Cr(VI) (Ščančar and Milačič, 2014). Zaradi izluževanja Cr(VI) iz PC, se le-ta pojavi v vodnem izlužku. Poudariti je potrebno, da je več kot 70 % izluženega Cr v PC (ne glede na dodajanje reducentov v cement) prisotnega v šestvalentni obliki, saj se večina Cr(III) v močno alkalnem okolju oksidira z raztopljenim kisikom v izluževalnem mediju (Ščančar and Milačič, 2014).

Analiza izlužka bele žlindre je nadalje pokazala, da je koncentracija kloridov $13,2 \text{ mg kg}^{-1}$ (mejna vrednost Cl⁻ za inertnost je 800 mg kg^{-1}), koncentracija fluoridov $< 1 \text{ mg kg}^{-1}$ (mejna vrednost F⁻ za inertnost je 10 mg kg^{-1}) in koncentracija sulfatov $21,3 \text{ mg kg}^{-1}$ (mejna vrednost SO₄²⁻ za inertnost je 1000 mg kg^{-1}). Rezultati kažejo, da so tudi vrednosti omenjenih treh prvin veliko pod mejnimi vrednostmi, določenimi za inertnost (Ur. l. RS, 10/2014).

4.1.2.3 Mineralna sestava vhodnih komponent

Kvalitativno fazno sestavo bele žindre smo določili z rentgensko difrakcijo, ki jo prikazuje Slika 4.7.



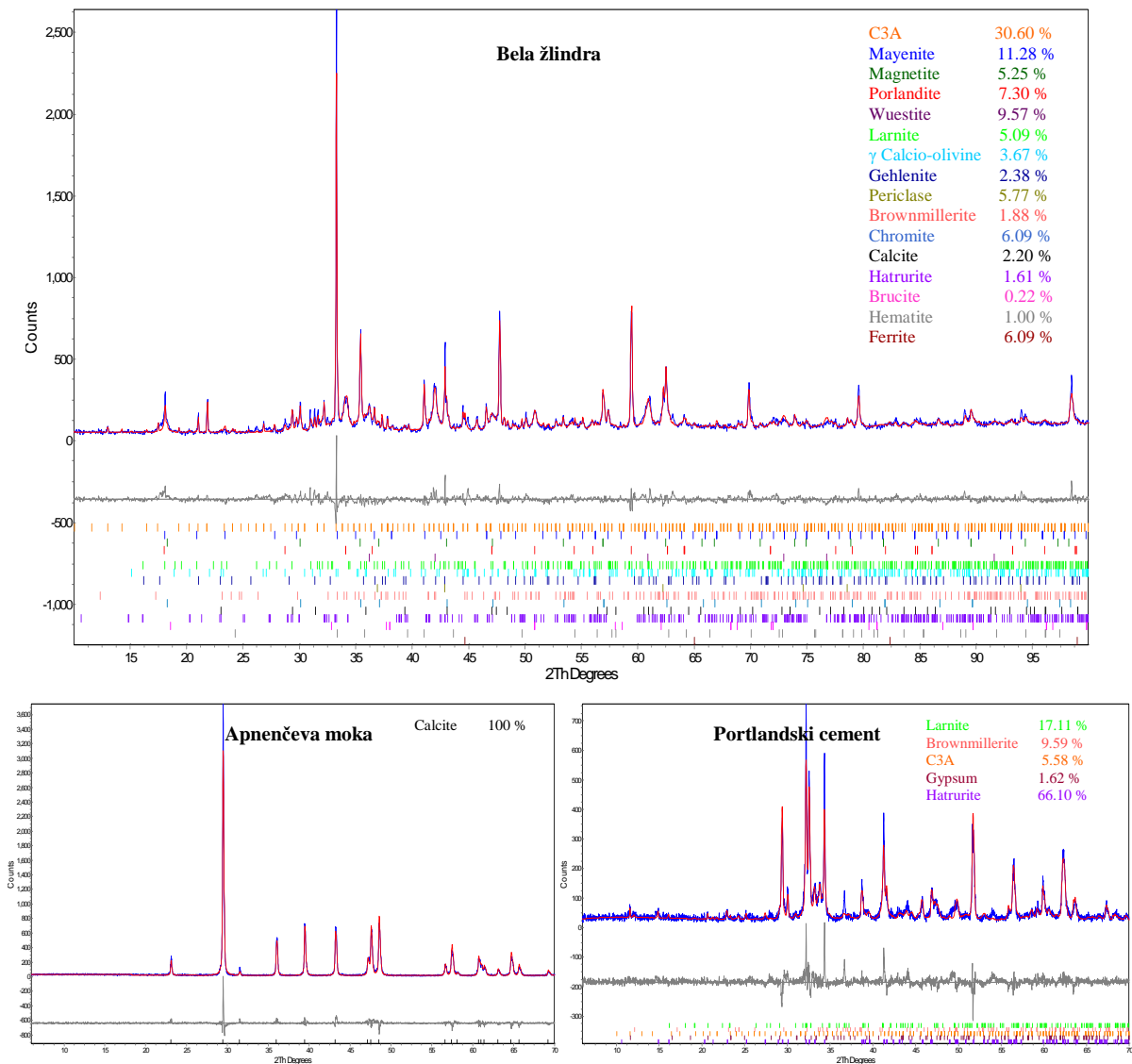
Slika 4.7: Difraktogram bele žindre.

Fig. 4.7: XRD pattern of the ladle slag.

Belo žindro sestavljajo: od kalcijevih aluminatov C_3A , $C_{12}A_7$, kovinski oksidi weustit, špineli, ferit in hematit, katerim sledijo kalcijevi silikati larnit in γ dikalcijev silikat. Prisotni so tudi portlandit, periklaz, gehlenit in brownmillerit.

Kvantitativno fazno sestavo vhodnih komponent, določeno na podlagi Rietveldove metode prikazuje Slika 4.8, njeni rezultati pa so povzeti v Preglednici 4.4. Na Sliki 4.8 moder difraktogram predstavlja izmerjen difraktogram, rdeč difraktogram predstavlja najoptimalnejše ujemanje med izmerjenim in izračunanim difraktogramom, ki smo ga lahko dosegli, siv difraktogram pa predstavlja njuno razliko.

Rezultati kažejo, da belo žindro v največji meri sestavljajo kalcijevi aluminati ter Fe in/ali Cr oksidi, katerim sledijo kalcijevi silikati. Kar eno tretjino bele žindre predstavlja C_3A , četrtno kalcijevih aluminatov pa predstavlja mayenit. Nekoliko več kot 20 mas. % bele žindre sestavljajo špineli (kromit, magnetit), wuestit in hematit, 10 mas. % pa kalcijevi silikati. C_2S , ki je zastopan z dvema polimorfnima modifikacijama, močno prevladuje nad C_3S .



Slika 4.8: Rietveldova fazna analiza vhodnih komponent.

Fig. 4.8: Rietveld phase analysis of raw materials.

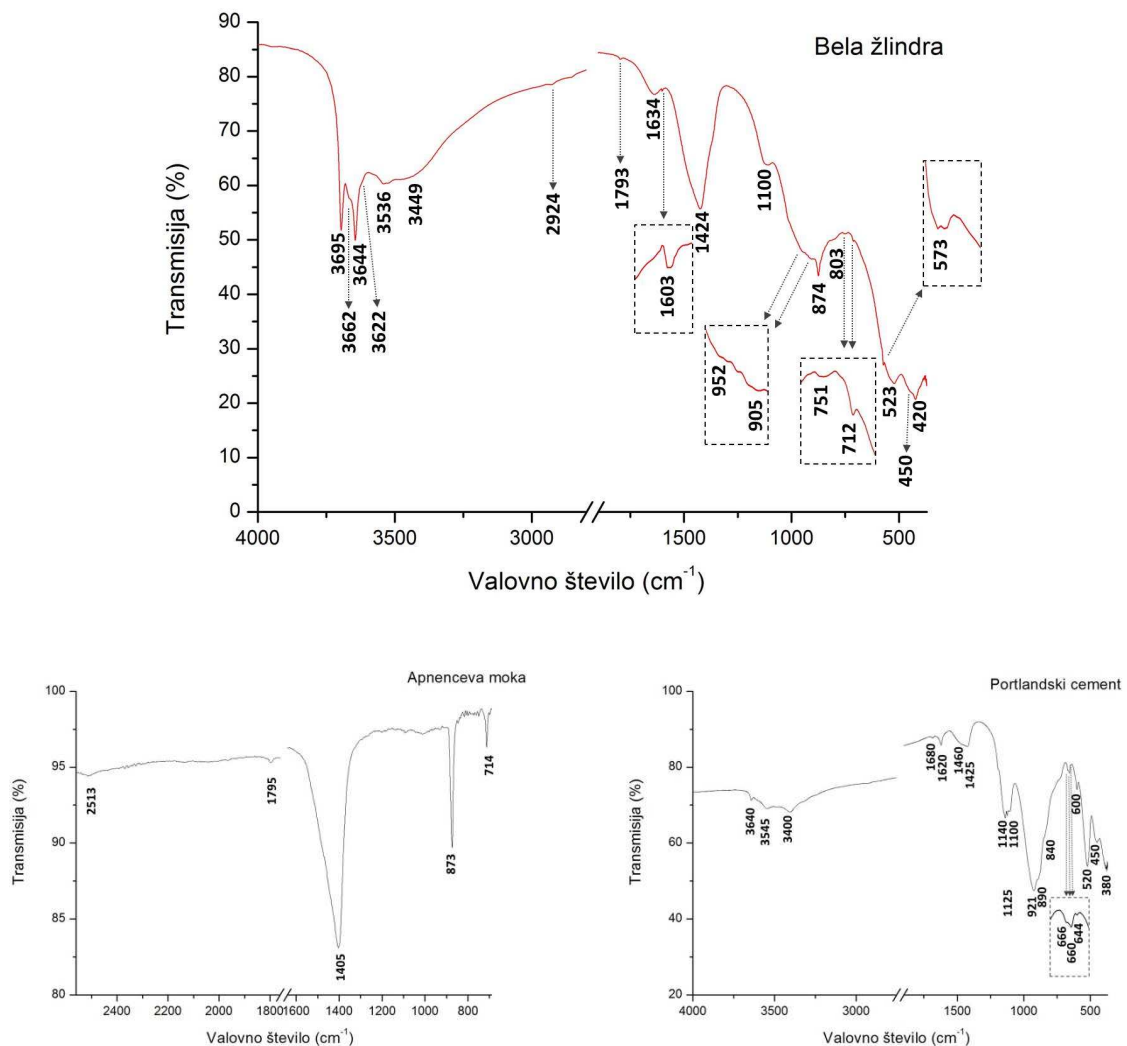
Druge pomembne faze v beli žilindri so še portlandit, ferit in periklaz, medtem ko so ostale faze zastopane v manj kot 2,5 mas. %, in sicer gehlenit, kalcit in brownmillerit. PC tipično v največji meri sestavljata C_3S in C_2S , katerima sledita C_4AF in C_3A , prisotna je tudi sadra. Apnenčeva moka je v celoti sestavljena iz kalcita.

Preglednica 4.4: Rezultati Rietveldove fazne analize LS, APM in PC.

Table 4.4: Results of the Rietveld phase analysis of the LS, APM, and the PC.

Komponenta	ICSD no.	LS	APM	PC
		(mas. %)		
trikalcijev aluminat	1841	30,6	-	5,6
mayenit	241002	11,3	-	-
wuestit	24696	9,6	-	-
portlandit	202233	7,3	-	-
Fe zlitina – ferit	64998	6,1	-	-
kromit	44526	6,1	-	-
periklaz	104844	5,8	-	-
magnetit	82437	5,3	-	-
β dikalcijev silikat (larnit)	79555	5,1	-	17,1
γ dikalcijev silikat	68753	3,7	-	-
gehlenit	160332	2,4	-	-
kalцит	20179	2,2	100	-
brownmillerit	161520	1,9	-	9,6
trikalcijev silikat (hatrurit)	81100	1,6	-	66,1
hematit	163943	1	-	-
sadra	27876	-	-	1,6

Karakterizacijo vhodnih komponent (LS, APM, PC) smo izvedli tudi s FTIR analizo. Rezultate prikazuje slika 4.12. Trakovi med 3695 cm^{-1} in 3449 cm^{-1} , ki so prisotni na FTIR spektru bele žindre, kažejo na prisotnost hidroksidov. FTIR spekter bele žindre potrjuje tudi prisotnost portlandita (3695 cm^{-1} in 3644 cm^{-1}) (Lin et al., 2008; Navarro et al., 2010), v tem območju pa kaže absorpcijske trakove tudi $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$ vez. Trakova pri 3622 cm^{-1} in 3536 cm^{-1} lahko pripišemo hidratiziranim aluminatnim fazam (Navarro et al., 2010). O–H valenčno nihanje pri 3662 cm^{-1} (majhen ramenski vrh) in 3449 cm^{-1} ter dve nizko energijski mrežni vibraciji pri 803 cm^{-1} in 573 cm^{-1} lahko pripišemo kubičnemu C-A-H - katoitu (Torrens-Martin in Fernandez-Carrasco, 2013). Ker se glavna razlika med kubičnim C-A-H in heksagonalnimi C-A-H-ji kaže v deformacijskem nihanju H_2O pri 1600 cm^{-1} (Trezza in Lavat, 2001), lahko sicer šibak trak pri 1603 cm^{-1} pripišemo heksagonalnim C-A-H fazam (CAH_{10} , C_2AH_8 , C_4AH_x). Al–O valenčna nihanja, ki so značilna za nehidratizirane aluminatne faze (C_3A , C_{12}A_7 , CA) ustrezajo trakovom pri 905 cm^{-1} , 860 cm^{-1} , 803 cm^{-1} , 751 cm^{-1} , 573 cm^{-1} , 450 cm^{-1} in $\sim 420\text{ cm}^{-1}$, medtem ko so trakovi z vrhovi od 1100 cm^{-1} do 950 cm^{-1} karakteristični za Si–O valenčna nihanja (Setién et al., 2009, Navarro et al., 2010, Torrens- Martin in Fernandez- Carrasco, 2013).



Slika 4.9: FTIR spektri vhodnih komponent.

Fig. 4.9: FTIR spectrum of the raw materials.

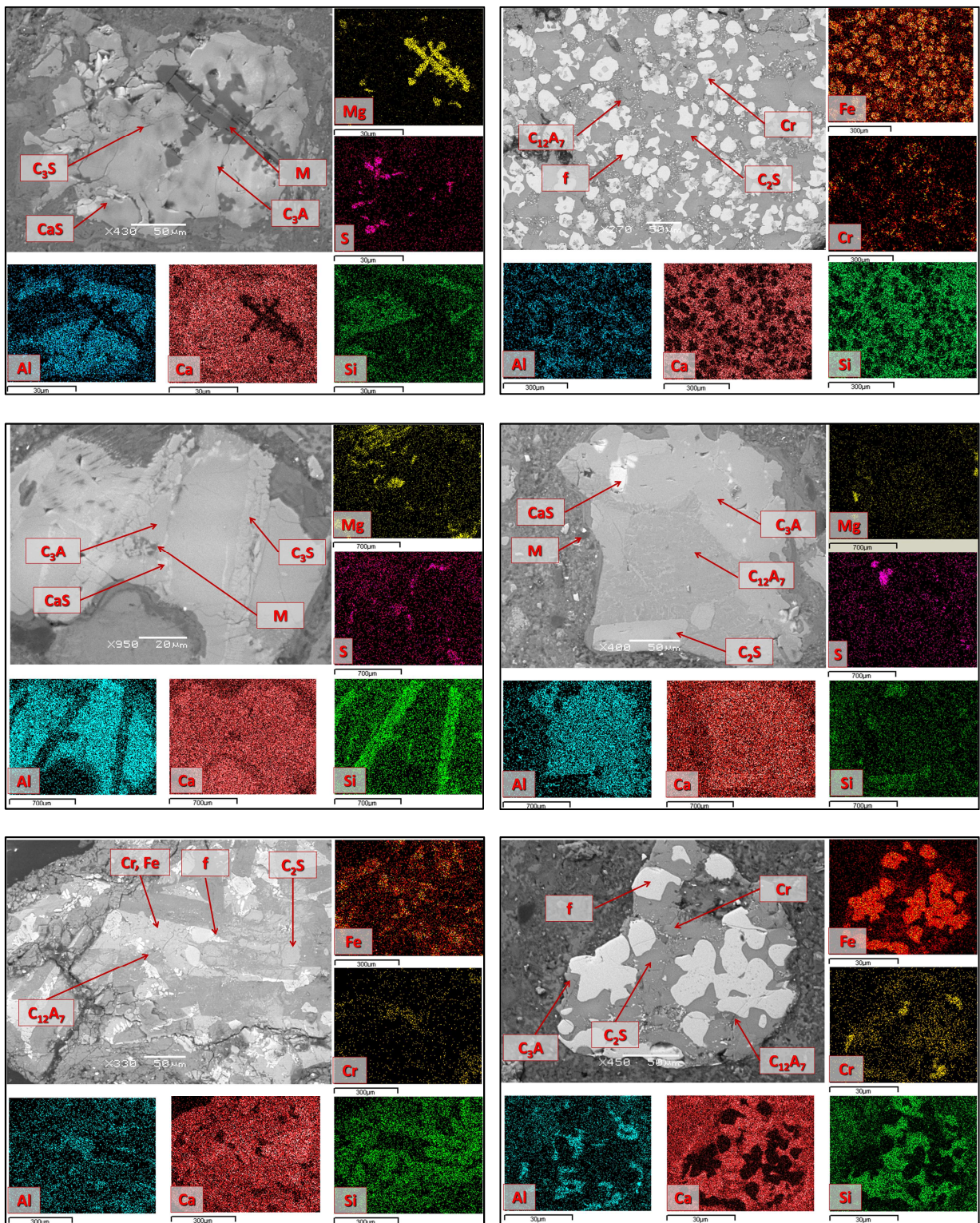
Trakove 1100 cm^{-1} , 523 cm^{-1} in 450 cm^{-1} smo pripisali Si–O–Si deformacijskem nihanju nehidratiziranih silikatov (C_2S , C_3S), šibek vrh pri 952 cm^{-1} pa lahko ustreza absorpcijskemu traku C–S–H (ali podobni) fazi (Torrens- Martin in Fernandez- Carrasco, 2013). Nadalje, absorpcijski trak pri 2924 cm^{-1} ustreza H_2O , trak pri 1634 cm^{-1} pa hidroksidom in hidratiziranim fazam, ki so v beli žlindre prisotne (Lin et al., 2008; Navarro et al., 2010). Jasno so izraženi trakovi, ki kažejo na prisotnost CO_3^{2-} (1793 cm^{-1} , 1424 cm^{-1} , 874 cm^{-1} in 712 cm^{-1}) in definirajo prisotnost karbonata (Navarro et al., 2010). Na prisotnost različnih oksidov, kot so Al_2O_3 , Fe_2O_3 , MgO , feriti in večina kovinskih oksidov kažejo absorpcijski trakovi med 600 cm^{-1} in 450 cm^{-1} , toda zaradi kompleksnosti sestave bele žlindre je detajlnejše strukturne informacije praktično nemogoče določiti, saj se trakovi, ki so karakteristični za

različne komponente bele žindre, med seboj prekrivajo (Navarro et al., 2010). Rezultati FTIR analize sovpadajo z rezultati XRD.

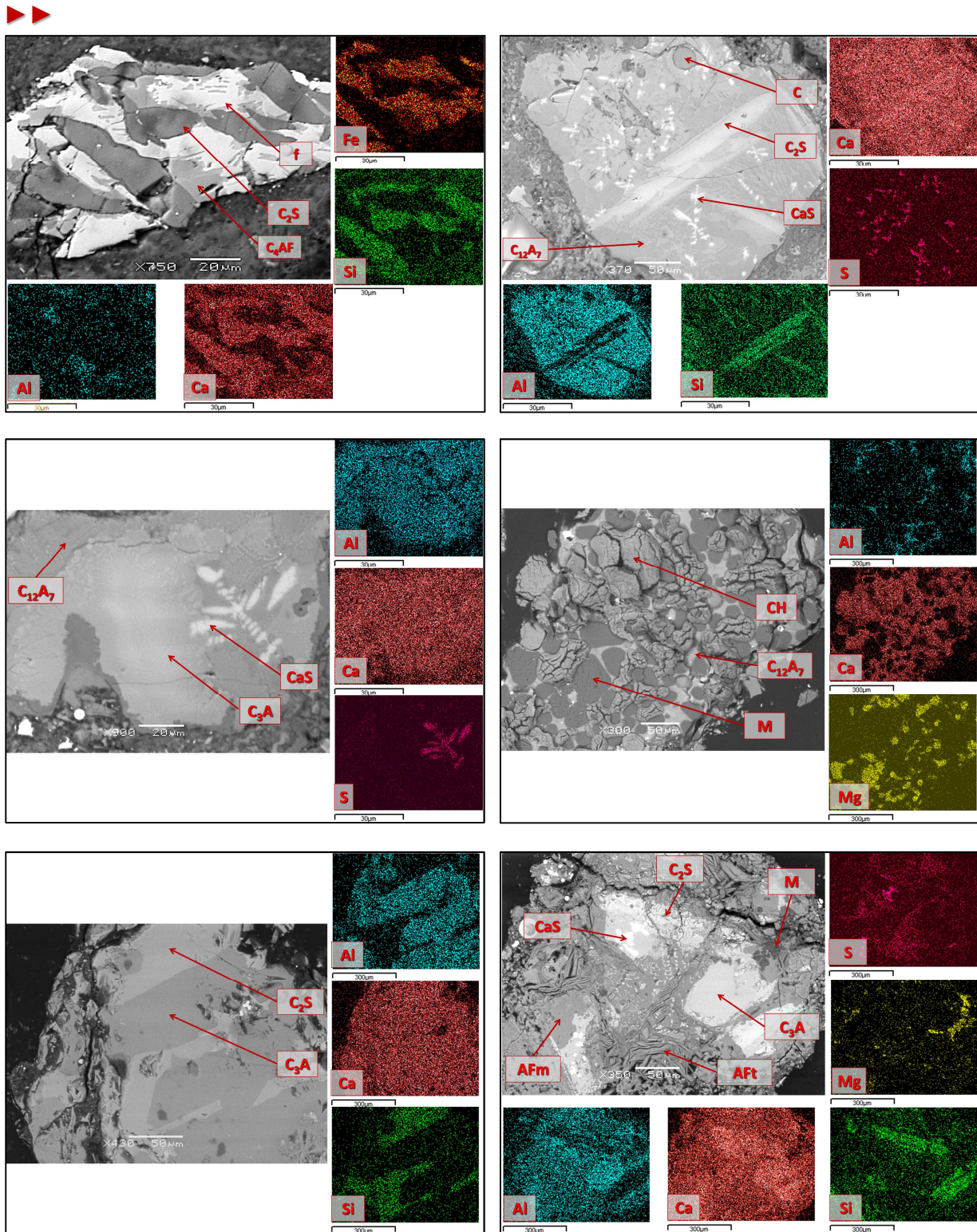
Trakovi, prisotni na FTIR spektru apnenčeve moke, so karakteristični za kalcijev karbonat. Trakovi pri 2513 cm^{-1} , 1795 cm^{-1} in 1405 cm^{-1} pripadajo CO_3^{2-} valenčnim nihanjem, trakova 873 cm^{-1} in 714 cm^{-1} pa pripadata CO_3^{2-} deformacijskemu nihanju (Mendes et al., 2011). FTIR spekter PC kaže trak pri 3640 cm^{-1} , karakterističen za O–H valenčno nihanje portlandita. Tri trakove (trojček) v območju od 1100 cm^{-1} do 1140 cm^{-1} (1140 cm^{-1} , 1125 cm^{-1} , 1100 cm^{-1}) smo pripisali valenčnem nihanju SO_4 tetraedra. Trak pri 3400 cm^{-1} ustreza vodi (Ylmén et al., 2009). Valenčno nihanje vode pri $\sim 3545\text{ cm}^{-1}$, 1680 cm^{-1} , 1620 cm^{-1} ter deformacijsko nihanje pri 666 cm^{-1} in 600 cm^{-1} smo pripisali sadri (Ylmén et al., 2009; Govindarajan in Gopalakrishnan, 2011; Fernández-Carrasco et al., 2012). Trakova pri 1100 cm^{-1} in 600 cm^{-1} bi lahko kazala na prisotnost bassanita (Fernández-Carrasco et al., 2012). Trakova 1460 cm^{-1} in 1425 cm^{-1} kažeta na prisotnost karbonata kot posledica reakcije zračnega CO_2 s portlanditom. Trak pri 921 cm^{-1} ustreza valenčnemu Si–O nihanju C_3S in/ali C_2S . Deformacijskemu nihanju Si–O pa ustrežata trakova pri 520 cm^{-1} in 150 cm^{-1} (Govindarajan in Gopalakrishnan, 2011). C_3A kaže glavne trakove v območju med 950 cm^{-1} in 650 cm^{-1} ter v območju 500 cm^{-1} in 380 cm^{-1} . Glavni trak C_4AF faze nastopa v območju med $\sim 800\text{ cm}^{-1}$ in 830 cm^{-1} (Fernández-Carrasco et al., 2012).

Mineraloško karakterizacijo bele žindre smo izvedli tudi s SEM/EDS analizo. Na podlagi točkovne ter 'mapping' (ploskovne) mikroanalize smo določili sestavo posameznih zrn bele žindre. Na Slikah 4.10 in 4.11 so prikazani SEM mikroposnetki različnih zrn bele žindre, karakterizirani z EDS 'mapping' in EDS točkovno mikroanalizo. Poleg označb, obrazloženih v tabeli okrajšav in simbolov, so na Slikah 4.10 in 4.11 uporabljene tudi naslednje okrajšave: Cr – kromit; CaS – oldhamit; Cr, Fe–Cr, Fe zlitina; Fe, Mn–Fe, Mn zlitina.

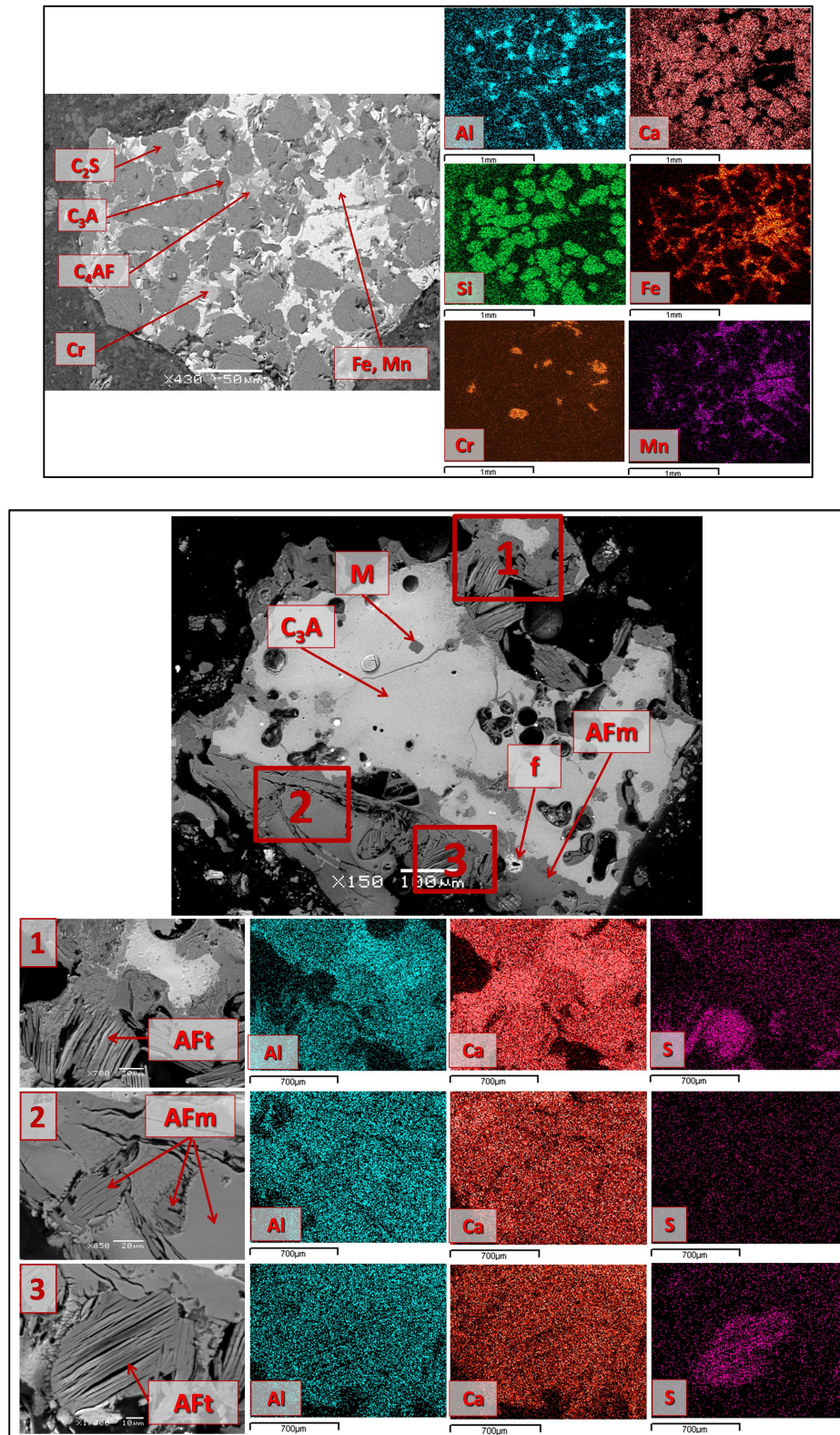
V beli žindri smo poleg faz, določenih z XRD in FTIR analizo, s SEM/EDS definirali tudi nekatere druge mineralne faze in sicer: kalcijev aluminat (CA); kalcijev ferrit (CF); rankinit (C_3S_2 – slika 4.11 zgoraj levo); merwinit (C_3MS_2); akermanit (C_2MS_2 – slika 4.11 zgoraj desno); forsterit (M_2S – slika 4.11 zgoraj desno); Mg, Fe wustite; Fe, Cr, Mn zlitine (slika 4.10); Cr, Mn zlitine (slika 4.10); apno (CaO – sliki 4.10 in 4.11) in oldhamit (CaS – sliki 4.10 in 4.11). Na robovih zrn kalcijevih aluminatov smo identificirali hidratacijske produkte in jih na podlagi EDS analize uvrstili med C-A-H, tako AFt kot AFm faze (slika 4.10).



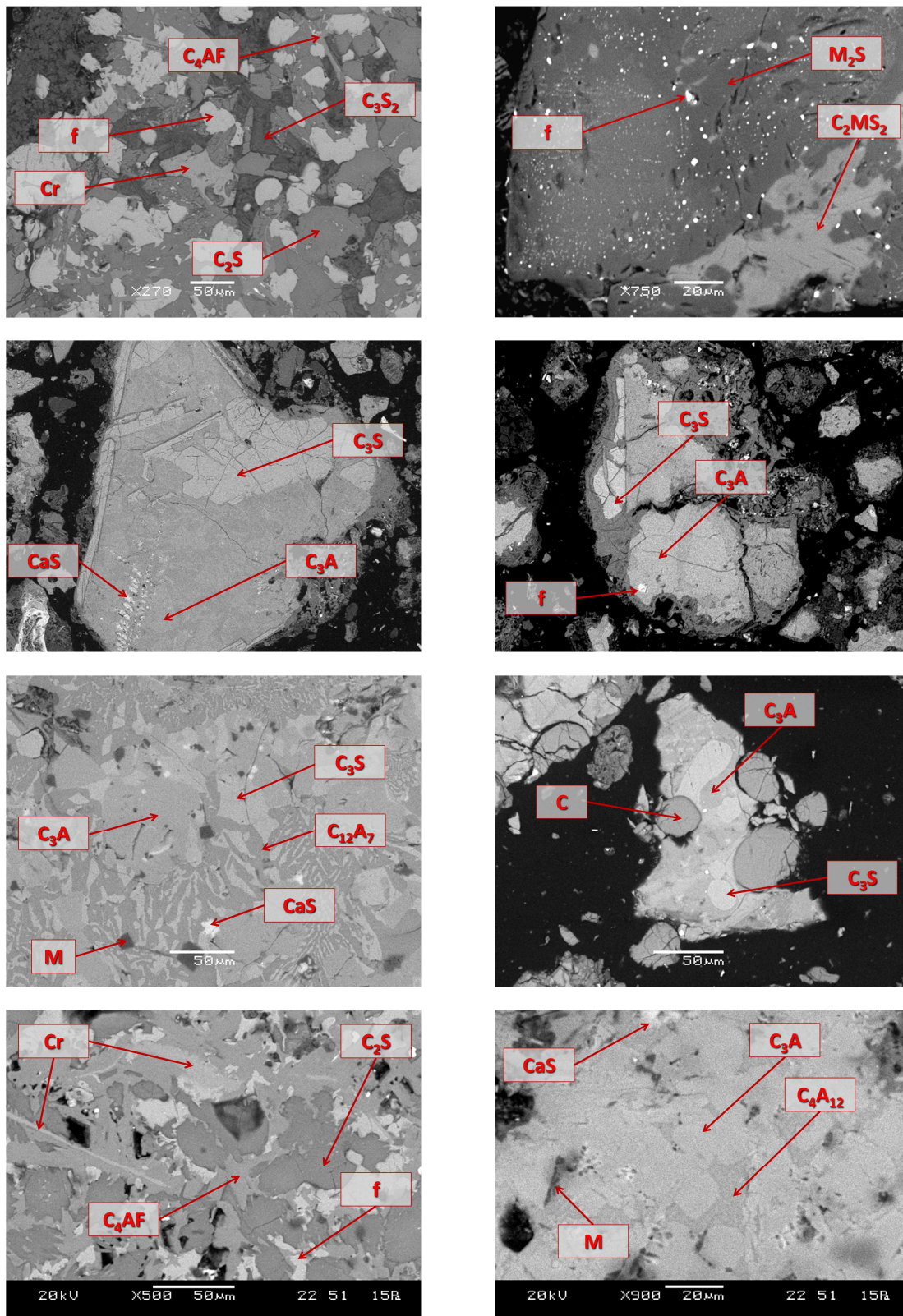
Slika 4.10: SEM mikrosnetki zrn bele žlindre karakterizirani z 'mapping' EDS analizo.
 Fig. 4.10: SEM micrographs of the ladle slag grains characterized by EDS mapping analysis.



Slika 4.10: Nadaljevanje slike.
Fig. 4.10: Continuation of the figure.



Slika 4.10: Nadaljevanje slike.
Fig. 4.10: Continuation of the figure.



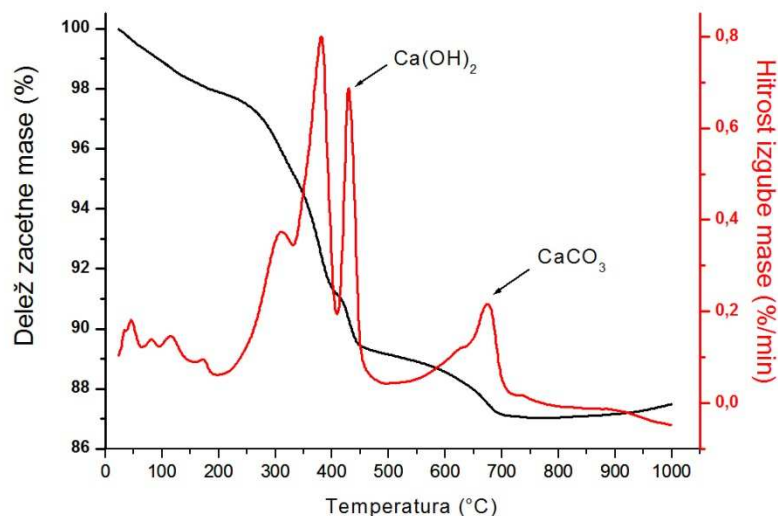
Slika 4.11: SEM mikrosposnetki zrn bele žindre, karakterizirani s točkovno EDS analizo.

Fig. 4.11: SEM micrographs of the ladle slag grains characterized by EDS analysis.

Kalcijevi aluminati in kalcijevi silikati v večini zrn nastopajo skupaj, ter v kombinaciji z ostalimi fazami, najpogosteje z minerali, ki vsebujejo Fe in/ali Cr, oldhamitom ter periklazom in apnom (CaO). Kot posledica hidratacije, aluminati nastopajo skupaj z njihovimi hidratacijskimi produkti – AFm in AFt fazami, ki kažejo svojo značilno strukturo (stebričast in ploščičast habitus). Pogosta so tudi zrna, v celoti sestavljena iz ferrita in/ali Fe oksidov. Kalcijevi aluminati so v večini ksenomorfni, le C₃A v posameznih zrnih nastopa v idiomorfni obliki. Med kalcijevimi silikati pa v idiomorfni obliki navadno nastopa le C₂S. Wuestit nastopa v večini v svoji značilni kroglasti oz kapljičasti obliki, redkeje pa tudi v obliki ksenomorfnih zrn. Kromit nastopa v dveh izrazito različnih oblikah in sicer kot pravilna idiomorfna, tudi hipidiomorfna zrna kubične singonije ter v obliki ksenomorfnih podolgovatih, nepravilnih zrn. Periklaz praviloma nastopa v idiomornih zrnih, apno pa v značilnih kroglastih. Identificirana je bila tudi pretvorba zrn apna v portlandit zaradi reakcije z zračno vlago.

Za doličitev količinske vsebnosti portlandita in kalcita v beli žlindri smo izvedli tudi TG/DTG analizo. Rezultati analize so prikazani na Sliki 4.12. TG/DTG krivulji kažeta, da izguba mase poteče v več intervalih. Na krivulji odvoda termogravimetrične krivulje je razvidnih več vrhov, ki se v temperaturnem območju do 400 °C med seboj prekrivajo. Do izgube fizikalno vezane vode pride pri ogrevanju vzorca od sobne temperature (25 °C) do ~ 100 °C (Chen et al., 2011). Izguba mase, kot posledica dehidracije hidratacijskih produktov hidravličnih komponent, kot so C-A-H faze (AFt, AFm, C₃AH₆) ter C-S-H, v glavnem poteče v temperaturnem intervalu od ~ 105 °C do temperature dehidracije portlandita (De Weerd in Justnes, 2008; Lin et al., 2008; Knapen et al., 2009; Chen et al., 2011; Leisinger et al., 2012; Antonovič et al., 2013; Dilnesa et al., 2014). Ker je na DTG krivulji v tem intervalu prisoten izrazitejši maksimum z vrhom pri 381 °C in ker je izguba mase blizu te temperature lahko povezana tudi z mikrokristaliničnim Ca(OH)₂ (Medvešček et al., 2006) in/ali nadalje tudi Mg(OH)₂ (Zhang et al., 2014) ter C₃AH₆ (Antonovič et al., 2013), vzroka za pojav tega maksimuma nismo mogli nedvoumno definirati. Rezultati deleža izgube mase v intervalu od 409 °C do 496 °C z vrhom pri 429 °C (2 % izgube mase zaradi dehidracije) in deleža izgube mase v intervalu od 623 °C do 735 °C z vrhom pri 675 °C (1,2 % izgube mase zaradi dekarbonatizacije) kažejo, da je v beli žlindri prisotno 8,23 % Ca(OH)₂ in 2,73 % CaCO₃ (Lin et al., 2008; Gabrovšek et al., 2008; Chen et al., 2011; Zhang in Ye, 2013).

Zaradi kompleksnosti fazne sestave bele žlindre dodatne strukturne informacije iz TG/DTG analize težko potrdimo, saj se, kot že omenjeno, karakteristični vrhovi posameznih faz prekrivajo. Rezultati TG/DTG analize pa so v dobri korelaciji z XRD kvantitativno analizo, saj je razlika v vsebnosti faz v beli žlindri med obema metodama manjša od 1 % za Ca(OH)₂, ter manjša od 0,6 % za CaCO₃.



Slika 4.12: TG (črna) in DTG (rdeča) krivulja bele žlindre.

Fig. 4.12: TG (black) and DTG (red) curves of ladle slag.

Rezultati kemijske in mineralne sestave bele žlindre so v skladu z literaturnimi podatki (Zalar Serjun et al., 2013). Ugotovitev, ki jo je izpostavil Posch s sodelavci (2004), da pri bazičnosti ($B = \text{CaO}/(\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2)$) žlindre v intervalu med 1,2 in 1,6 v njeni sestavi prevladuje C_3A potrjuje rezultate analiz naših raziskav (B bele žlindre = 1,5). Žlindra v tem intervalu bazičnosti vsebuje tudi mayenit, toda v manjši meri kot C_3A , saj je favoriziran pri nekoliko nižji B vrednosti (Posch et al., 2004). Ker količina kalcijevih silikatov narašča z vsebnostjo SiO_2 v sistemu, so kalcijevi silikati v beli žlindri prisotni v manjši količini. C_2S sicer nastopa v žlindrah s tem intervalom bazičnosti, medtem ko C_3S nastaja v večji meri pri $B > 1.5$ in je tako posledično v beli žlindri prisoten v zelo podrejenem položaju glede na C_2S . Polimorfni modifikaciji C_2S kažeta, da reaktivni $\beta\text{-C}_2\text{S}$ (larnit) med staranjem bele žlindre ni v celoti prešel v svojo nizko – temperaturno, slabo reaktivno γ modifikacijo. Pri $B > 1,2$ v žlindri nastopa tudi prosti CaO (Posch et al., 2004). CaO smo v beli žlindri sicer identificirali (s SEM/EDS), toda v zelo majhni količini, zato lahko zaključimo, da je hidratacija apna v veliki večini že potekla. Ker MgO oz. periklaz nastopa v žlindrah pri bazičnosti $B > 0,8$ in ker v primerjavi z apnom ta hidratizira veliko počasneje (Posch et al., 2004; Zalar Serjun et al., 2013), je količina MgO v žlindri večja od CaO , kar smo potrdili z več metodami (XRD, SEM/EDS). To kaže, da staranje bele žlindre še ni popolnoma zaključeno. Ker prisotnost prostega apna in periklaza v mikrostrukturi žlindre lahko povzroči njeno dolgoročno nestabilnost, saj povzročata volumsko ekspanzijo (Papayianni and Anastasiou, 2012; Zalar Serjun et al., 2013), smo količino teh dveh faz v beli žlindri primerjali z mejnima vrednostima, ki jih določa standard SIST EN 450-1 (2013) za konvencionalni SCM in sicer za elektrofiltirski pepel (FA). Standard predpisuje največjo dovoljeno vrednost reaktivnega CaO in

MgO v FA in sicer 10 mas. % za CaO in 4 mas. % za MgO (SIST EN 450-1, 2013). Raziskave bele žindre so pokazale, da je količina prostega CaO v beli žindri daleč pod dovoljeno vrednostjo, medtem ko količina prostega MgO presega mejno vrednost za manj kot 2 mas. % (Preglednica 4.4). Čeprav je TG/DTG analiza bele žindre v primerjavi z XRD analizo pokazala za portlandit 0,9 mas. % in za kalcit 0,5 mas. % višje vrednosti, pa tudi iz TG/DTG analize preračunana primarna vsebnost celotnega prostega CaO v beli žindri (7,76 mas. %), ki je s časom hidratizirala in karbonatizirala, ne presega mejne vrednosti, predpisane v Nacionalnem standardu za FA.

Rezultati analiz so pokazali, da preiskovano belo žindro sestavlja več znanih hidravlično aktivnih faz, v celokupni količini kar 50 mas. %, med katerimi močno prevladujejo kalcijevi aluminati. C_3A , ki belo žindro sestavlja v največjem mas. %, predstavlja pomembno fazo PC sistemov, medtem ko je $C_{12}A_7$ tipična sestavna faza kalcijevo aluminatnih cementov (CAC), pogosto pa je tudi glavna sestavina ponovčnih žlinder (Adolfsson et al., 2011a). Ostale hidravlične mineralne faze β - C_2S , C_3S , in C_4AF , ki so v beli žindri prisotne, so bile natančno raziskane kot sestavine PC. Gehlenit velja za šibko reaktivno hidravlično fazo (Adolfsson et al., 2011a; Gulotta et al., 2014), špineli niso hidravlično aktivni, medtem ko akermanit reagira zelo počasi in kot tak velja za nereaktivno komponento (Setién et al., 2009; Adolfsson et al., 2011b). Wuestit, ki je navadno prisoten v CAC, se lahko vključi v reakcijo hidratacije preko formacijo Fe^{2+} in Fe^{3+} hidroksidov, ki se lahko vgradita v ostale hidratizirane faze (Adolfsson et al., 2011b). Kalcijev sulfid (oldhamit) v ponovčni žindri nastane kot produkt desulfurizacije jekla (Setién et al., 2009; Bignozzi et al., 2013). Fe_3O_4 nastane med procesom oksidacije jekla, ki je ostalo ujeto v žindri med hlajenjem z vodo oz. v procesu njenega staranja (Mahieux et al., 2009).

C-A-H (AFm in AFt) ter C-S-H faze, ki v beli žindri nastopajo, predstavljajo tipične hidratacijske produkte kalcijevih aluminatov in kalcijevih silikatov. Nastanek teh faz je posledica hidravlične aktivnosti materiala, njihov nastanek pa privede do razvoja mehanske trdnosti materiala (Setién et al., 2009). AFm heksagonalne faze (CAH_{10} , C_2AH_8 , C_4AH_{19} , C_4AH_{13}) so definirane kot metastabilni oz. prehodni hidratacijski produkti, ki s časom preidejo v termodinamsko stabilno kubično C_3AH_6 fazo (Nithya et al., 2010; Kang et al., 2014). Natančnejše karakterizacije posameznih AFm faz nismo mogli izvesti, saj te faze lahko v danem sistemu nastopajo hkrati. Na podlagi interpretacije rezultatov lahko tako zaključujemo, da so reaktivne faze preiskovane bele žindre začele hidratizirati že kmalu po tem, ko je bila bela žindra odložena na začasno deponijo. Hidratacijski produkti kažejo na dejstvo, kako pomembno je v jeklnah pravilno ravnanje z belo žindro po odložitvi na začasno deponijo, če je žindra namenjena za nadaljno uporabo kot hidravlično vezivo v določeni aplikaciji, saj lahko pride do

prehidracije, kar zmanjša njeno aktivnost. Na drugi strani pa je tretiranje žindre na deponiji pomemben pozitiven dejavnik za modifikacijo fazne sestave bele žindre, saj se to odraža v hidraciji in karbonatizaciji faz, ki lahko povzročajo njeno dolgoročno nestabilnost (volumsko ekspanzijo).

4.1.2.4 *Kalcijev karbonat v apnenčevi moki*

Količino CaCO_3 v apnenčevi moki smo določili s kemijsko analizo na podlagi standarda ASTM D3042 (2009) ter internega navodila ZAG – a N.K. 10.008 (2012). Kemijska analiza apnenčeve moke kaže, da je v njej prisotno 55,21 mas. % CaO . Rezultati XRD analize kažejo, da Ca nastopa le v obliki kalcijevega karbonata. Tako smo iz količine kalcijevega oksida izračunali količino CaCO_3 . Izračun kaže, da apnenčevo moko sestavlja 98,6 mas. % CaCO_3 . Masni delež CaCO_3 v apnenčevi moki je večji, kot je zahteva za apnenčevo moko, ki se uporablja kot mineralni dodatek (SIST EN 197-1, 2011). Nekarbonatni (netopni) ostanek znaša 1,1 mas. %. Rezultat se dobro sklada s kemijsko analizo (razlika je 0,3 mas. %) ter hkrati tudi z XRD analizo (razlika < 1,1 mas. %). Na podlagi rezultatov zaključujemo, da je apnenčeva moka precej čista.

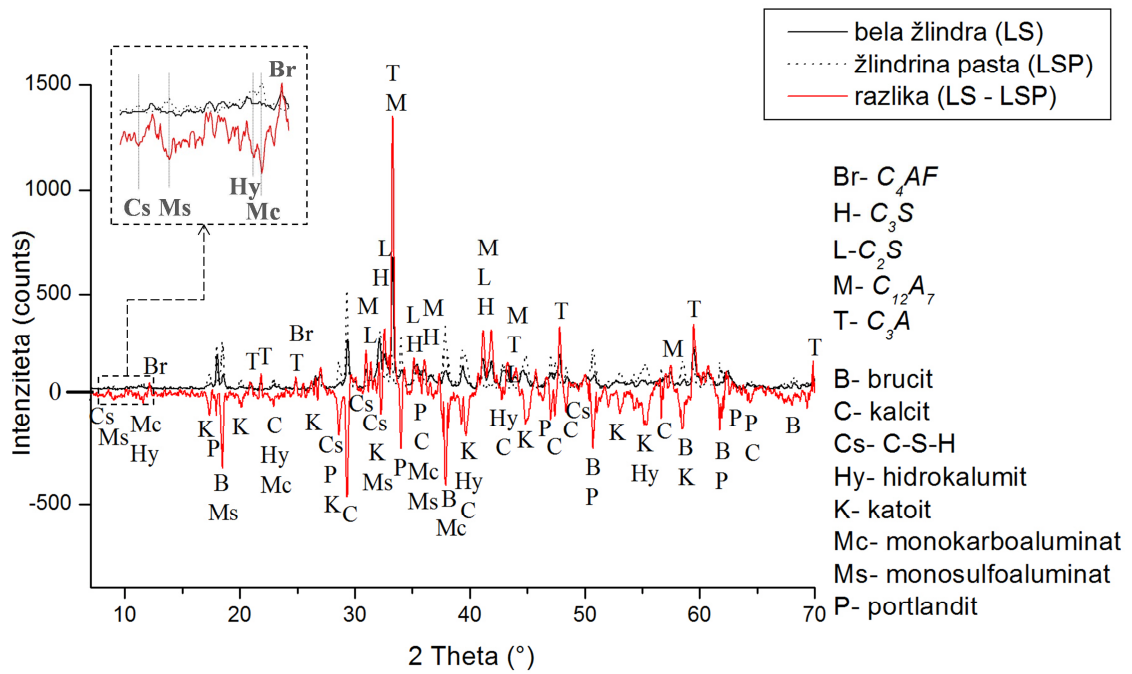
4.2 II. DEL: KARAKTERIZACIJA (CEMENTNIH) KOMPOZITOV

4.2.1 Lastna – hidravlična (ang. self – cementing) kapaciteta bele žindre

Da bi ugotovili, ali oz. v kolikšni meri bela žindra poseduje hidravlične (cementne) sposobnosti, smo analizirali žindrino pasto (LSP). Po 7 dneh hidracije LSP trdnosti ni bilo mogoče določiti, saj preizkušanci niso bili dovolj strjeni. Tlačno trdnost smo tako izmerili na preizkušancih po 28 dneh hidracije. Rezultati analize kažejo, da bela žindra ima hidravlične (cementne) sposobnosti, saj je tlačna trdnost LSP dosegla 0,25 MPa (SIST EN 1015-11, 2001/A1, 2007). Papayianni in Anastasiou (2012) navajata, da paste iz ponovčne žindre lahko dosegajo tudi višje trdnosti (2,88 MPa), vendar je potrebno upoštevati, da so bile v njuni raziskavi trdnosti merjene na pastah, pripravljenih iz zmlete ponovčne žindre (velikost zrn < 0,1 mm) in tako rezultate, ki jih avtorji tovrstnih analiz navajajo, ne moremo enoznačno primerjati z rezultati naše analize.

Pasto bele žindre, staro 28 dni, smo nato karakterizirali z XRD. Identifikacijo novonastalih faz smo izvedli na podlagi razlike med difraktogramoma LSP in bele žindre (Slika 4.13). Difraktogram razlike uklone faz, ki so med procesom hidracije bele žindre nastali, podaja v obratnem položaju (ukloni na difraktogramu so obrnjeni navzdol), medtem ko so ukloni, ki pripadajo fazam, iz katerih so

hidratacijsku produkti nastali (oz. katerih količina se je med procesom hidratacije zmanjševala na račun nastajanja produktov), na difraktogramu prikazani v običajni legi (ukloni na difraktogramu so obrnjeni navzgor).



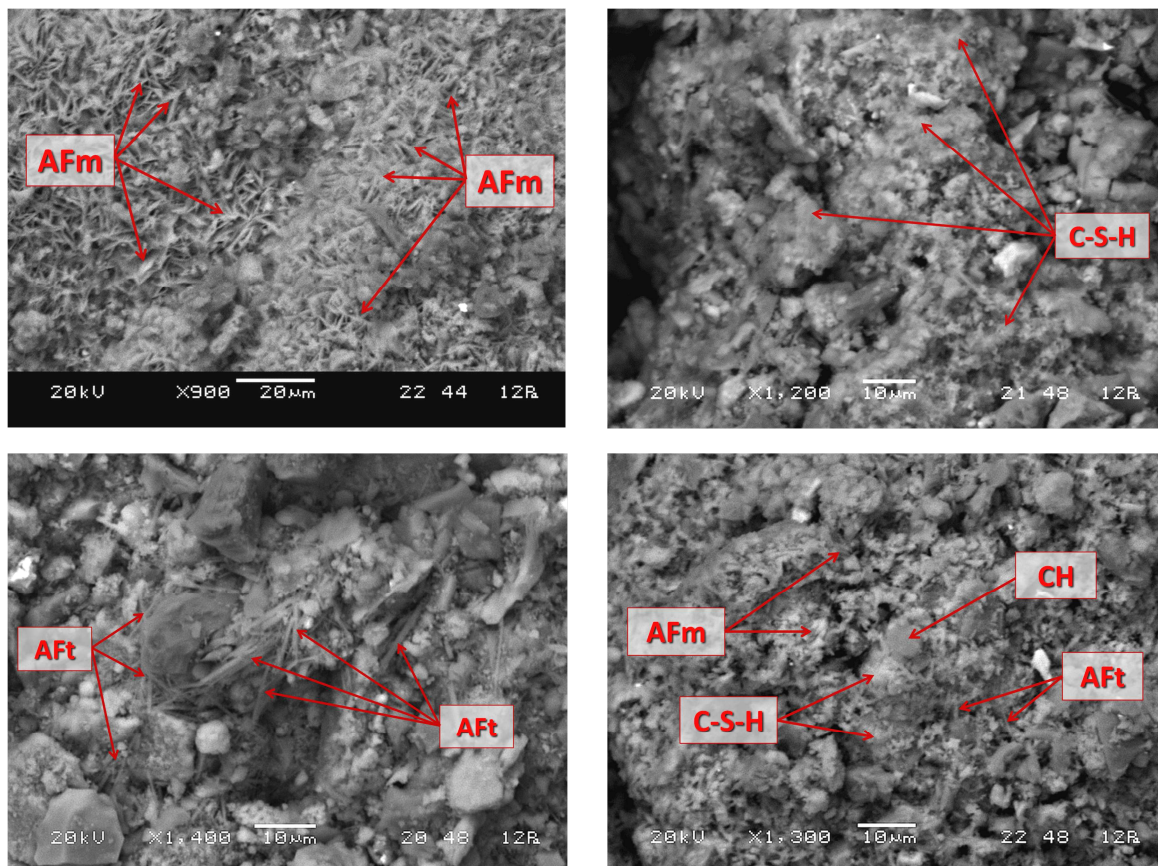
Slika 4.13: Difraktogram bele žlindre (LS), žlindrine paste (LSP) in njune razlike (LS - LSP).

Fig. 4.13: XRD pattern of the ladle slag (LS), the slag paste (LSP) and their subtraction (LS - LSP).

Rezultati kažejo, da so v 28 dni stari žlindrini pasti nastali naslednji (hidratacijski) produkti: katoit, hidrokalumit, monokarboaluminat, monosulfoaluminat, C-S-H, brucit, portlandit in kalcit. AFm faze in katoit so predstavniki C-A-H, ki nastanejo kot produkti hidratacije kalcijevih aluminatov (C_3A , $C_{12}A_7$, C_4AF). Nastanek portlandita je deloma posledica hidratacije CaO , ki je v beli žlindri prisoten v manjši količini, deloma pa posledica hidratacije kalcijevih silikatov, ki so se med hidratacijo porabljali na račun nastajanja C-S-H in portlandita. Kalcit je nastal kot posledica karbonatizacije portlandita, brucit pa kot posledica hidratacije periklaza v beli žlindri.

Nastanek C-A-H in C-S-H faz v 28 dni stari LSP smo potrdili tudi s SEM/EDS. SEM mikroposnetki površine svežega preloma LSP na Sliki 4.14 kažejo na prisotnost heksagonalnih ploščičastih AFm faz, retikularne C-S-H faze, heksagonalnega portlandita in stebričastega AFt. Semikvantitativna elementarna EDS analiza C-A-H faz je poleg Ca in Al identificirala še nekatere druge elemente, kot so C, S in manjše količine Mg ter Si, medtem ko je EDS analiza C-S-H faz poleg Ca in Si pokazala tudi

prisotnost manjše količine Mg, Al in Fe. Zaključujemo, da so rezultati EDS posledica med seboj prepletenih hidratacijskih produktov v realnem sistemu hidratacije hidravlično aktivnega materiala.



Slika 4.14: SEM/EDS analiza površine svežega preloma LSP po 28 dneh hidratacije.

Fig. 4.14: SEM/EDX analysis of the fractured surface of the slag paste after 28 days of hydration.

Rezultati analiz na pasti bele žindre dokazujejo nastanek hidratacijskih produktov v pasti bele žindre, kar je vzrok za razvoj mehanske trdnosti LSP.

4.2.2 Indeks hidravlične aktivnosti bele žindre (ang. activity index)

Tlačne trdnosti (σ_c) in njihovo standardno deviacijo (s), vrednosti indeksa hidravlične aktivnosti (IHA) bele žindre v cementnih maltah z razmerjem PC : LS = 50 : 50 in PC : LS = 70 : 30, ter primerjavo z mejnimi vrednostmi za GGBFS (SIST EN 15167-1, 2006) prikazuje Preglednica 4.5.

Indeks hidravlične aktivnosti bele žindre je relativno nizek in ne dosega s standardom predpisane vrednosti (SIST EN 15167-1, 2006). Ta namreč po 7 dneh dosega 35 %, po 28 dneh pa le 38 %

zahtevane vrednosti za GGBFS (ki je $\geq 45\%$ po 7 dneh in $\geq 70\%$ po 28 dneh hidratacije). To pomeni, da LS ni mogoče uporabiti kot standardiziran žlindrin SCM (GGBFS), saj je njena hidravlična aktivnost v mešanih cementnih maltah v primerjavi z GGBFS precej manjša.

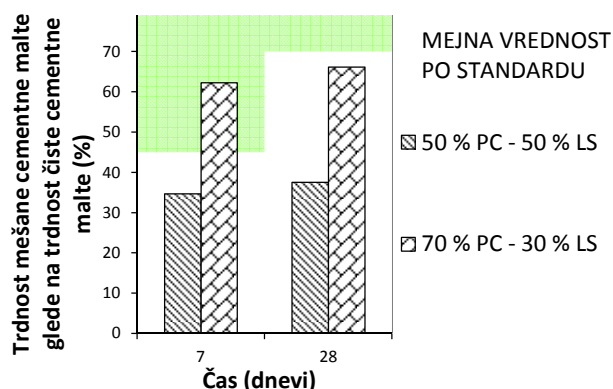
Preglednica 4.5: Tlačne trdnosti, vrednosti indeksa hidravlične aktivnosti bele žlindre in mejne vrednosti za GGBFS.

Table 4.5: Compressive strength values and the index of hydraulic activity of the ladle slag with the threshold values set for GGBFS.

Čas (dnevi)	PC malta (100 % PC)	Mešana cementna malta (50 % PC : 50 % LS)	Mešana cementna malta (70 % PC : 30 % LS)		Mejne vrednosti SIST EN 15167- 1 (2006)	
	$\sigma_s \pm s$ (MPa)	$\sigma_s \pm s$ (MPa)	IHA (%)	$\sigma_s \pm s$ (MPa)	IHA (%)	
7	$55,5 \pm 1,76$	$19,6 \pm 0,58$	35	$34,9 \pm 0,49$	63	≥ 45
28	$67,9 \pm 0,93$	$25,6 \pm 0,65$	38	$45,5 \pm 0,71$	67	≥ 70

Indeks hidravlične aktivnosti bele žlindre je relativno nizek in ne dosega s standardom predpisane vrednosti (SIST EN 15167-1, 2006). Ta namreč po 7 dneh dosega 35% , po 28 dneh pa le 38% , kar je manj od zahtevanih vrednosti za GGBFS (ki je $\geq 45\%$ po 7 dneh in $\geq 70\%$ po 28 dneh hidratacije). To pomeni, da LS ni mogoče uporabiti kot standardiziran mineralni dodatek (GGBFS), saj je njena hidravlična aktivnost v mešanih cementnih maltah v primerjavi z GGBFS precej manjša.

Ker rezultati karakterizacije bele žlindre kažejo na to, da ima hidravlične karakteristike in ker indeks aktivnosti s časom ne ostaja konstanten, smo primerjali mejne vrednosti za GGBFS še z vrednostmi, ki jih poda mešana cementna malta z razmerjem PC : LS je 70 : 30. Indeks aktivnosti bele žlindre v malti, v kateri smo z belo žlindro nadomestili 30 mas. % cementa, po 7 dneh hidratacije presega mejne vrednosti v standardu za 18% , medtem ko je po 28 dneh hidratacije ta nižji od predpisane vrednosti le za $< 4\%$. Omenjena primerjava kaže, da je aktivnost bele žlindre v cementnem kompozitu, v katerem je z belo žlindro nadomeščeno 30 mas. % cementa, zelo primerljiva z vrednostmi, ki jih standard sicer podaja za 50% nadomestitve cementa z GGBFS (Slika 4.15).



Slika 4.15: Indeks hidravlične aktivnosti bele žlindre za posamezno cementno malto ter mejne vrednosti, določene za GGBFS.

Fig. 4.15: Index of hydraulic activity of the ladle slag cement mortars with the limits set for GGBFS.

4.2.3 Fazna sestava cementnih past

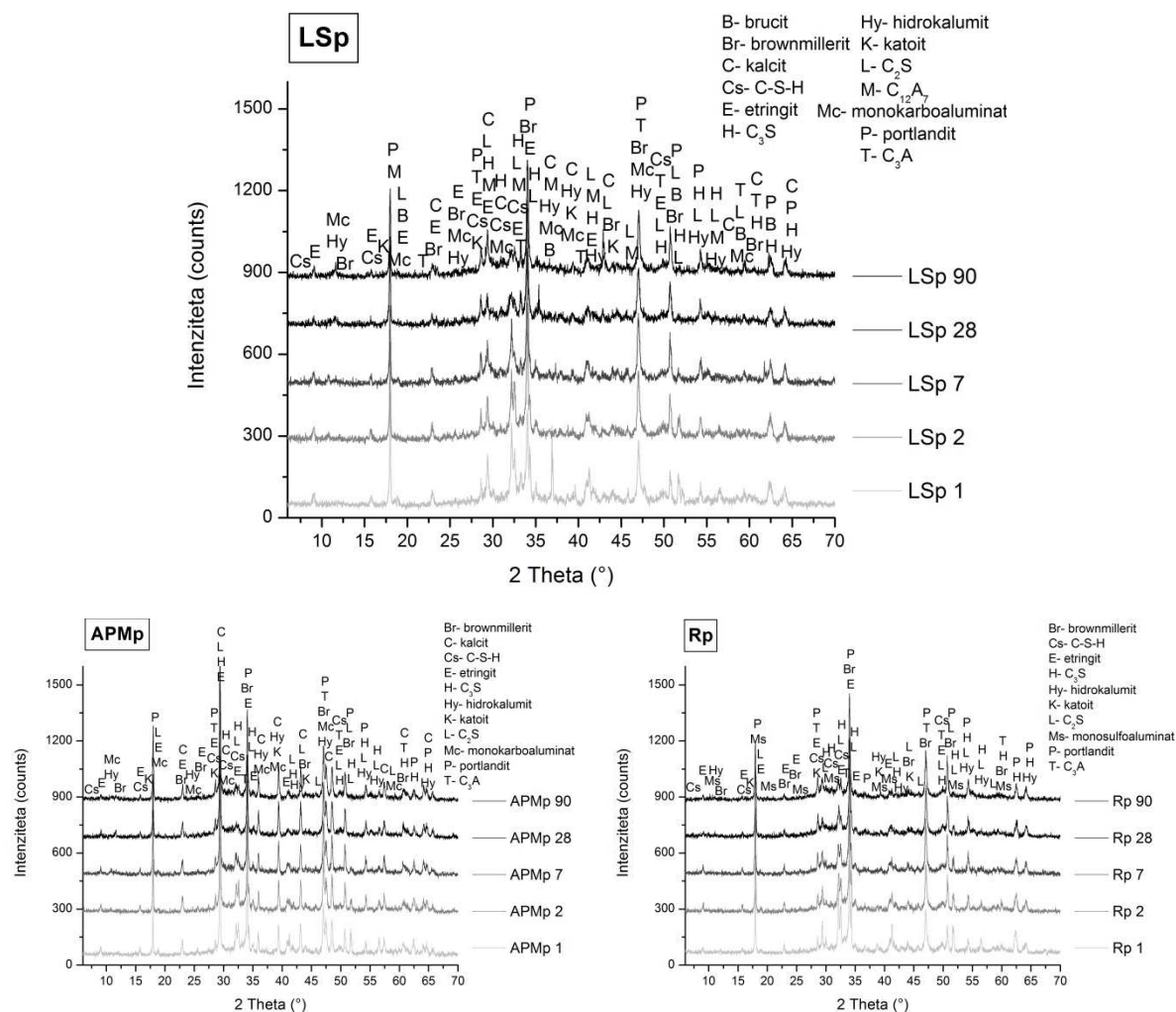
Vrsto hidratacijskih produktov, ki nastanejo v cementnih pastah, v katerih smo 30 mas. % cementa nadomestili z belo žlinro in primerjavo le-teh s hidratacijskimi produkti, ki nastanejo v cementnih pastah, v katerih smo 30 mas. % cementa nadomestili z apnenčevo moko, ter z referenčnimi cementnimi pastami (100 % PC), smo izvedli z XRD fazno analizo.

Količino posameznega hidratacijskega produkta v odvisnosti od časa hidratacije past (1, 2, 7, 28 in 90 dni) smo določili z Rietveldovo analizo. Količine monosulfoaluminata ter količine amorfne faze v pastah nismo določili, saj smo Rietveldovo analizo izvedli brez dodanega internega standarda oz. v obliki semikvantitativne analize, ter zaradi pomanjkljivih strukturnih podatkov za monosulfoaluminat. Veliko avtorjev za kvantifikacijo monosulfoaluminata sicer prevzema strukturne podatke minerala, ki po kemijski formuli ustreza naravnemu mineralu kuželitu ($C_4A\hat{S}H_{12}$) (Aranda et al., 2012), spet drugi navajajo, da ima naravni analog Ms – kuželit v svoji strukturi 18 molekul vode (Hajilar in Shafei, 2014), toda ICSD kartica, ki jo avtorji uporabijo za kvantifikacijo monosulfoaluminata (ICSD# 100138) (Seufert, 2011; Aranda et al., 2012; Chowaniec 2012; Baquerizo et al., 2014) in je sicer naslovljena kuželit, ima v strukturi le polovico sulfatnega iona, drugačno Ca : Al razmerje in manjše število molekul vode ($C_2A_{0,5}\hat{S}_{0,5}H_6$). Nekateri avtorji izpostavljajo, da to ICSD kartico uporabijo le kot približni strukturni model monosulfoaluminata (Meneghini et al., 2008), drugi pa podobnost strukturnih podatkov kuželita prilagajajo strukturi monosulfoaluminata z izpopolnjevanjem strukture ICSD# 100138 na podlagi LeBail – ove metode (Baquerizo et al., 2014). Ker je monosulfoaluminat z 12 molekulami vode (Ms12) v nasprotju z ostalimi Ms (s 16, 14, in 10,5 molekulami vode) tisti, ki je

stabilen v širšem območju RH (23–97 %) (Baquerizo et al., 2014), in ker ga navajajo različni raziskovalci, smo v kvalitativno analizo vključili Ms12 (PDF# 45-158) (De Weerd et al., 2011; Renaudin et al., 2011; Deschner et al., 2013; Ramezani pour in Hooton, 2014). Ms nastopa le v eni preiskovani pasti, njegovo razmerje z ostalimi hidratacijskimi produkti smo sledili s primerjavo jakosti njihovih I_{100} uklonov na posameznem difraktogramu. Literatura navaja, da molekularni model C-S-H faze (nastal kot produkt hidratacije cementa), ki je predlagan na podlagi rezultatov analiz C-S-H z nevtronsko spektroskopijo kaže, da je gelna oz. semiamorfna struktura C-S-H sestavljena deloma iz amorfne ter deloma iz kristalinine faze (Pellenq et al., 2009). Mnenja o obliki nastopanja C-S-H faze sicer niso (popolnoma) poenotena, veliko avtorjev pa navaja, da kristalinična faza C-S-H (lahko) nastopa v obliki, karakteristični za mineral tobermorit (Cong in Kirkpatrick, 1996; Zhang et al., 2000; Richardson, 2008; Beaudoin et al., 2009; Houston et al., 2009). Tako smo v Rietveldovo analizo vključili tudi to mineralno fazo.

Difraktograme cementnih past z dodatkom bele žindre (LSp), cementnih past z dodatkom apnenčeve moke (APMp) in referenčnih cementnih past (Rp) po 1, 2, 7, 28 in 90 dneh hidratacije prikazuje slika 4.16.

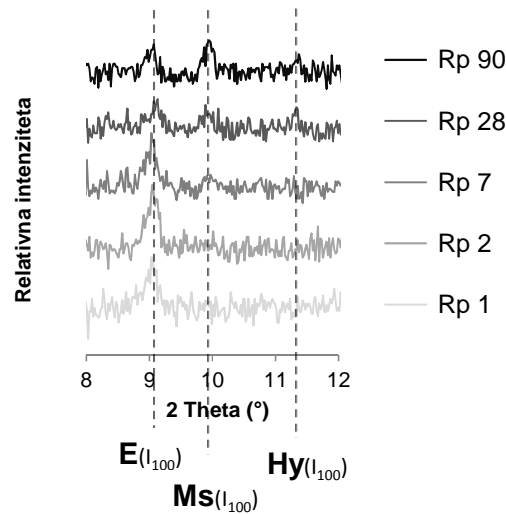
Hidratacijski produkti, ki so nastali v cementnih pastah z dodatkom bele žindre, v cementnih pastah z dodatkom apnenčeve moke in v referenčnih cementnih pastah, so si zelo podobni. Rezultati XRD kažejo, da so v pastah prisotni sledeči hidratacijski produkti: portlandit, etringit, hidrokalumit, monosulfoaluminat, monokarboaluminat, katoit in C-S-H. Največjo razliko opazimo, ko cementne paste z dodatkom bele žindre in cementne paste z dodatkom apnenčeve moke primerjamo z referenčnimi cementnimi pastami. V cementnih pastah z dodatkom bele žindre in v cementnih pastah z dodatkom apnenčeve moke je namreč po 7 dneh hidratacije past nastal Mc, medtem ko ta v referenčnih cementnih pastah ni prisoten. Ravno nasprotno je v referenčnih cementnih pastah, saj smo v pastah od starosti 7 dni dalje identificirali hidratacijski produkt Ms, medtem ko Mc v teh pastah ni prisoten. Ugotovili smo, da je v sistemu cementnih past z dodatkom bele žindre in v sistemu cementnih past z dodatkom apnenčeve moke zaradi prisotnosti karbonata ($\text{C}\hat{\text{C}}$) prišlo do kristalizacije $\text{CO}_3\text{-AFm}$ (Mc) namesto $\text{SO}_4\text{-AFm}$ (Ms), ki sicer nastane v referenčnih cementnih pastah (De Weerd et al., 2011).



Slika 4.16: Difraktogrami cementne paste z dodatkom bele žilindre (LSp), cementne paste z dodatkom apnenčeve moke (APMp) in referenčne cementne paste (Rp) po 1, 2, 7, 28 in 90 dneh hidratacije.

Fig. 4.16: XRD patterns of cement pastes with addition of ladle slag (LSp), cement pastes with addition of limestone filler (APMp) and reference cement pastes (Rp) after 1, 2, 7, 28 in 90 days of hydration.

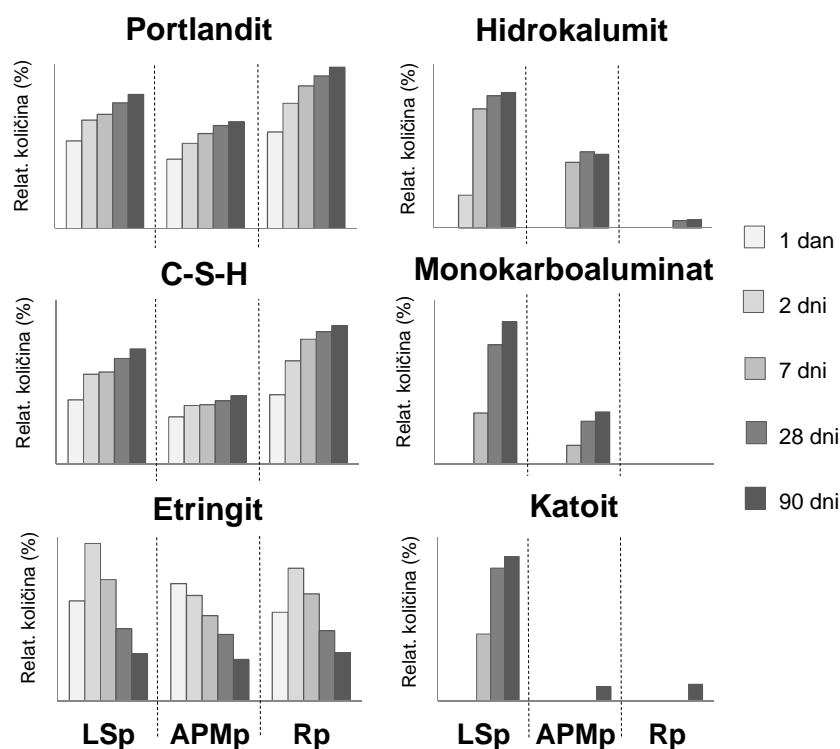
Slika 4.17 prikazuje izsek difraktogramov referenčnih cementnih past (Rp), na kateri so natančneje razvidna razmerja med sledečimi hidratacijskimi produkti: etringitom (E), monosulfoaluminatom (Ms) in hidrokalumitom (Hy) oz. njihovimi ukloni s 100 % jakostjo (I_{100}) v odvisnosti od časa hidratacije. Iz slike 4.17 je razvidno, da začne v referenčni cementni pasti po dveh dneh hidratacije količina etringita padati, hkrati pa prične v tem časovnem intervalu naraščati količina Ms. V odsotnosti karbonata ($\text{C}\hat{\text{C}}$) v sistemu referenčne cementne paste (in po porabi sulfatov oz. sadre v sistemu), so nehidratizirani kalcijevi aluminati po cca. dveh dneh hidratacije pričeli reagirati z etringitom, pri čemer se je tvoril monosulfoaluminat (De Weerd et al., 2011). Ker je bilo v referenčni cementni pasti sčasoma na razpolago več Al^{3+} kot SO_4^{2-} ionov, je po sedmih dneh hidratacije poleg monosulfoaluminata začel nastajati tudi dodatni aluminat v obliki hidrokalumita (Winter, 2009).



Slika 4.17: Izsek difraktogramov referenčne cementne paste (Rp) po 1, 2, 7, 28 in 90 dneh hidratacije, kjer so razvidni I_{100} ukloni etringita (E), monosulfoaluminata (Ms) in hidrokalumita (Hy).
 Fig. 4.17: Sections of XRD patterns for the reference cement pastes (Rp) at 1, 2, 7, 28 and 90 days of hydration. The I_{100} peaks of ettringite (E), monosulphoaluminate (Ms) and hydrocalumite (Hy) are indicated.

Rezultate Rietveldove kvantitativne analize hidratacijskih produktov cementnih past z dodatkom bele žlindre (LSp), cementnih past z dodatkom apnenčeve moke (APMp) in referenčnih cementnih past (Rp) v odvisnosti od časa hidratacije prikazuje Slika 4.18. Ker je v obeh mešanih cementnih pastah nadomeščena enaka količina cementa (30 mas. %) in ker so v beli žlindri že primarno prisotni kalcijevi aluminati ter kalcijevi silikati, je količina hidratacijskih produktov v cementnih pastah z dodatkom bele žlindre večja kot v cementnih pastah z dodatkom apnenčeve moke. Ker so kalcijevi silikati prevladujoča vhodna komponenta referenčnih cementnih past, je v primerjavi z obema mešanima cementnima pastama relativna količina C-S-H in CH v referenčnih cementnih pastah večja. Z izjemo etringita se količina hidratacijskih produktov v pastah s časom povečuje. Trend nastajanja etringita v odvisnosti od časa je v cementnih pastah z dodatkom bele žlindre različen od tistega v cementnih pastah z dodatkom apnenčeve moke, ter primerljiv s trendom v referenčnih cementnih pastah. Zmanjševanje količine etringita s časom hidratacije je posledica tvorbe monosulfoaluminata in/ali hidrokalumita (De Weerd et al., 2011). V referenčnih cementnih pastah je po dveh dneh etringit začel prehajati v monosulfoaluminat ter (sicer v veliko manjšem obsegu) tudi v hidrokalumit (Slika 4.17), saj je reagiral s preostalim C_3A in/ali C_4AF po znižanju koncentracije sulfata v sistemu. V cementnih pastah z dodatkom bele žlindre je opažena podobna pretvorba etringita (Slika 4.18), toda na račun monokarboaluminata in hidrokalumita, saj monosulfoaluminat v tem sistemu ni nastal, hkrati pa količina hidrokalumita in monokarboaluminata po dveh dneh hidratacije skokoviteje naraste.

Neposredna stabilizacija etringita kot posledica nastanka monokarboaluminata v prisotnosti kalcita (De Weerd et al., 2011; Ramezianpour in Hooton, 2014) v cementnih pastah z dodatkom apnenčeve moke ni opažena, saj količina etringita s časom konstantno upada. Potrebno je poudariti, da je razlika med največjo in najmanjšo količino nastalega etringita najmanjša sicer ravno v cementnih pastah z dodatkom apnenčeve moke; to lahko povežemo z nastajanjem in povečevanjem količine monokarboaluminata in hidrokalumita ter z (vsaj) delnim preprečevanjem pretvorbe etringita v cementnih pastah z dodatkom apnenčeve moke.



Slika 4.18: Časovni razvoj vrednotenih hidratacijskih produktov: portlandita, C-S-H, etringita, hidrokalumita, monokarboaluminata in katoita v cementnih pastah z dodatkom bele žindre (LSp), z dodatkom apnenčeve moke (APMp) in referenčni cementni pasti (Rp).

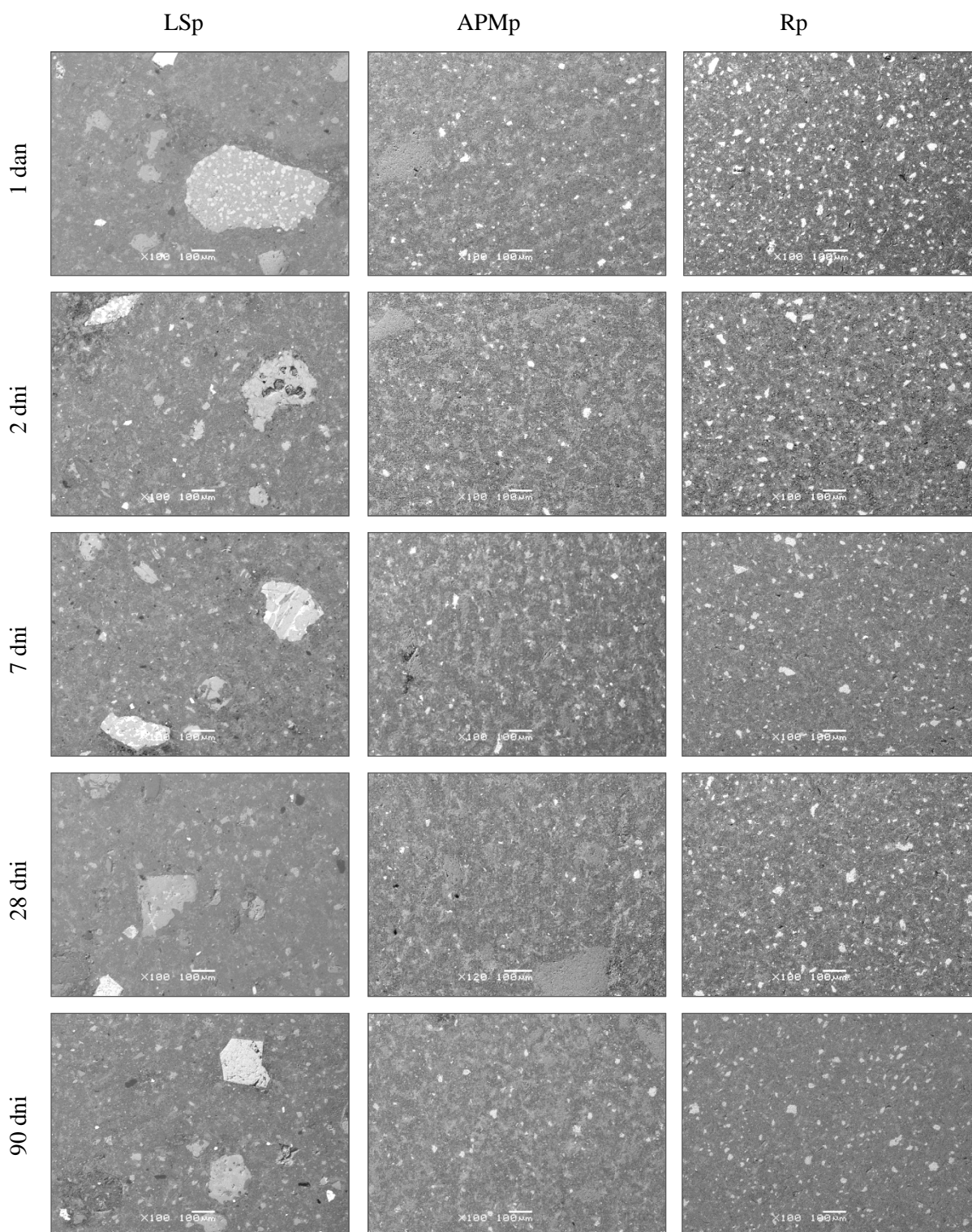
Fig. 4.18: Evolution over time of the quantified hydration phases: portlandite, C-S-H, ettringite, hydrocalumite, monocarboaluminate and katoite in cement pastes with the addition of slag (LSp), in cement pastes with the addition of the limestone filler (APMp), and in the reference cement pastes (Rp).

Ker v sistemu hidracije PC v prisotnosti apnenca (kalcita) ta najprej reagira s C_3A , pri čemer se tvorijo karboaluminatne faze (Ramezianpour in Hooton, 2014), je v obeh mešanih cementnih pastah po cca. sedmih dneh hidracije pričel nastajati monokarboaluminat. V 90 dni stari referenčni cementni pasti je nastal tudi katoit, ki kot faza grosular–katoit hidrogranatne serije lahko nastaja v

manjših količinah med procesom hidratacije PC pri sobni temperaturi (Kyritsis et al., 2009). Katoit je nastal tudi v 90 dni stari pasti z dodatkom apnenčeve moke, medtem ko se je v pastah z dodatkom bele žlindre tvoril že po sedmih dneh hidratacije. Največ katoita je prisotnega v pastah z dodatkom bele žlindre, saj veliko večino LS predstavljajo kalcijevi aluminati, katoit pa predstavlja stabilno obliko nekaterih AFm faz (Trezza and Lavat, 2001), prisoten pa je tudi že v sami beli žlindri.

Na podlagi fazne sestave hidratacijskih produktov past lahko zaključimo, da so razlike v nastalih produktih posledica razlik v mineralni in kemijski sestavi vhodnih sestavin preiskovanih cementnih past.

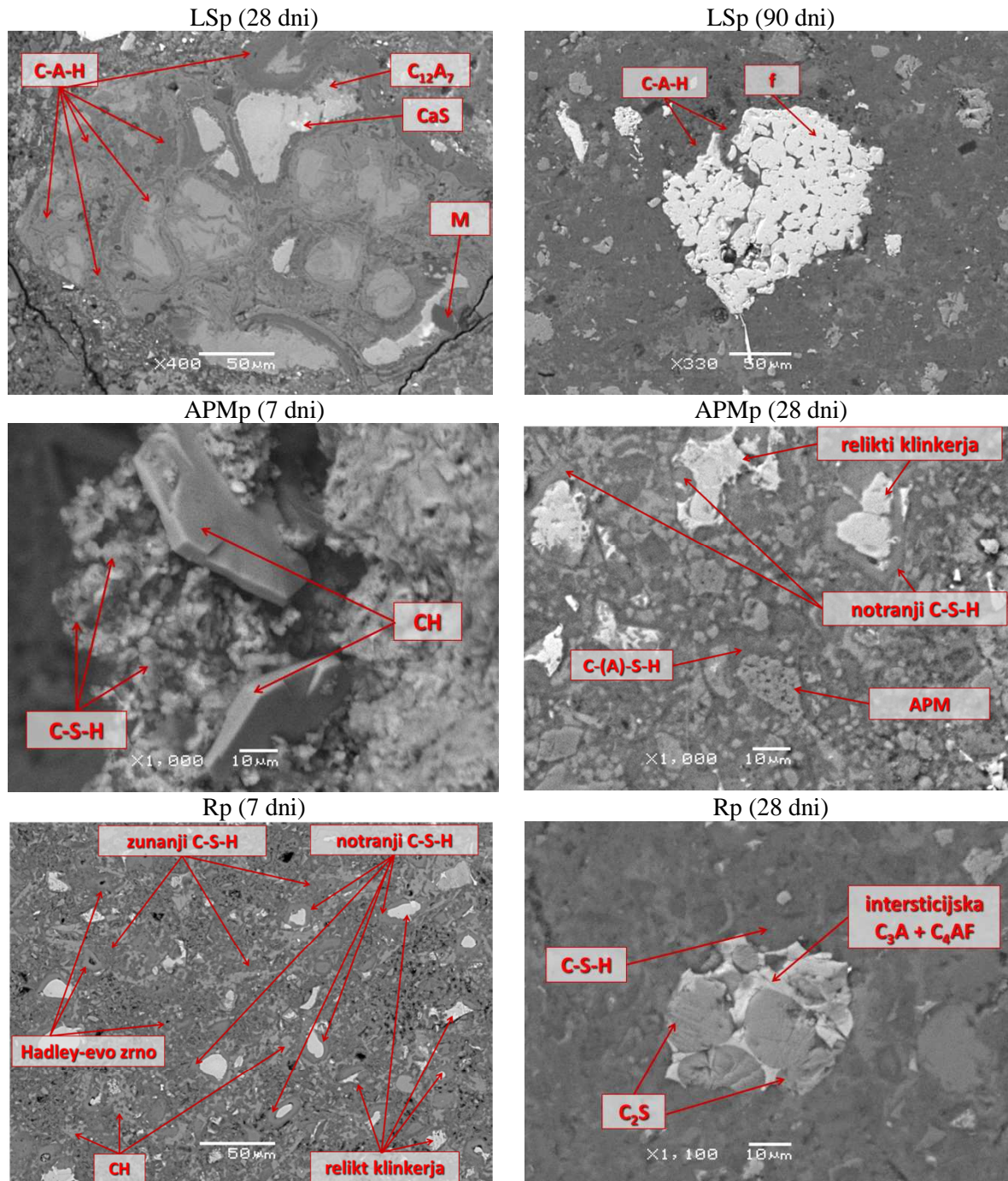
Na sliki 4.19 so prikazani SEM mikrosnetki preiskovanih cementnih past z dodatkom bele žlindre (LSp), cementnih past z dodatkom apnenčeve moke (APMp) in referenčnih cementnih past (Rp) po 1, 2, 7, 28 in 90 dneh hidratacije. Posnetki so bili narejeni pri 100 kratni povečavi, z namenom splošnega prikaza in medsebojne primerjave treh različnih past v različnih časovnih obdobjih hidratacije. Na podlagi analize lahko podamo generalne zaključke, ki so: paste z naraščajočim časom hidratacije vsebujejo manj zrn cementnega klinkerja oz. so relikti zrn cementnega klinkerja manjši. Prav tako se s časom zmanjšuje velikost reaktivnih zrn LS v pastah z dodatkom bele žlindre in povečuje velikost reakcijskih robov okrog zrn žlindre. Količina hidratacijskih produktov v vseh preiskovanih pastah s časom narašča. Apnenčeva moka deloma deluje kot polnilo, deloma pa prispeva k produktom hidratacije. LS nastopa kot hidravlično aktivna faza, le njen manjši del ni reaktiven. Drobna zrna LS, sestavljena iz reaktivnih faz, delujejo kot vezivo, saj prispevajo k celokupni količini hidratacijskih produktov v tovrstnih pastah. Večja zrna LS, ki niso reaktivna, delujejo kot agregat. Ker pa, kot že rečeno, večino zrn LS vsaj deloma sestavljajo hidravlične mineralne faze in so zreagirana (v obsegu, ki je odvisen od časa hidratacije in količine prisotnih reaktivnih faz), zaključujemo, da ta na eni strani prispevajo k reakciji hidratacije kompozita, na drugi pa delujejo kot agregat. Stik med zrn LS in APM ter vezivom v pastah je dober. Opazili smo rahlo upadanje porznosti past s časom hidratacije.



Slika 4.19: SEM mikrosnetki preiskovanih cementnih past z dodatkom bele žindre (LSp), cementnih past z dodatkom apnenčeve moke (APMp) in referenčnih cementnih past (Rp) po 1, 2, 7, 28 in 90 dneh hidratacije.

Fig. 4.19: SEM micrographs of investigated cement pastes with addition of ladle slag (LSp), cement pastes with addition of limestone filler (APMp) and reference cement pastes (Rp) at 1, 2, 7, 28 and 90 days of hydration.

Slika 4.20 prikazuje SEM/EDS mikrosposnetke LSp, APMp in Rp, posnete pri večjih povečavah.



Slika 4.20: SEM/EDS mikrosposnetke LSp, APMp in Rp pri večji povečavi.
Fig. 4.20: SEM micrographs of LSp, APMp and Rp at higher magnification.

Na Sliki 4.20 so razvidni tudi posamezni detajli preiskovanih past, kot so: deloma zreagirana zrna LS; reakcijski robovi okrog zrn LS; relikti nereaktivnih faz LS; CH; relikti klinkerja, ki jih v obliki

reakcijskih robov obkroža notranji C-S-H; zunanji C-S-H, ki nastopa v vezivu kot produkt difuzije; Hadley – eva zrna, ki jih predstavljajo votli hidratacijski robovi (lupine), ki nastanejo iz manjših zrn klinkerja; heterogeni relikti klinkerja, v katerih je razvidna preferenčna reakcija zrn belita vzdolž lamel (ang. striations); dober stik med zrn LS ter APM in vezivom (Scrivener, 2004).

SEM/EDS analiza cementnih past se dobro ujema z XRD analizo, saj so bile med drugim kvalitativno določene C-A-H in C-S-H faze.

4.2.4 Mehansko-fizikalne lastnosti malt

4.2.4.1 Trdnost

Mehanska trdnost malt lahko napoveduje njeno dolgoročno stabilnost in obstojnost, seveda ob upoštevanju tudi ostalih lastnosti, zlasti efektivne proznosti in stabilne mineraloške sestave.

Srednje vrednosti meritev tlačne (σ_c) in upogibne (R_f) trdnosti referenčnih cementnih malt (100 % PC) (R_m), malt, v katerih smo 30 mas. % cementa nadomestili z belo žindro (LSm) in malt, v katerih smo 30 mas. % cementa nadomestili z apnenčevo moko (APMm), s standardnimi deviacijami (s) prikazuje Preglednica 4.6.

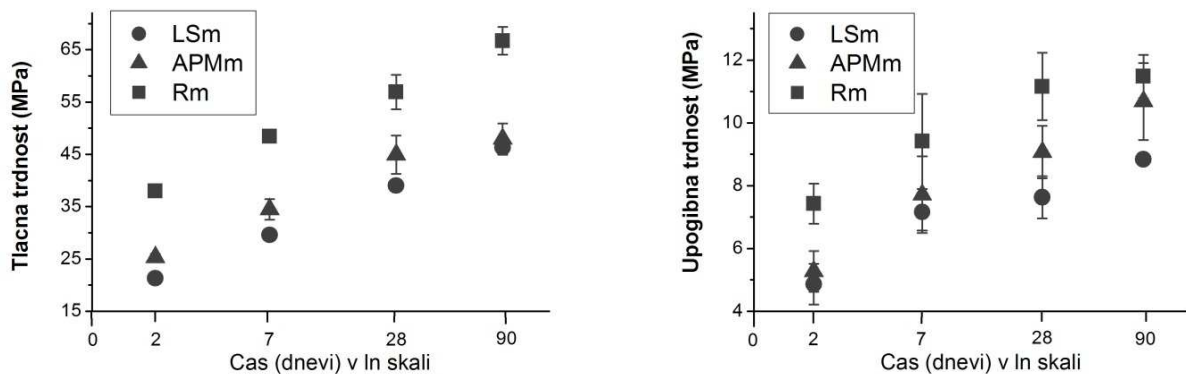
Preglednica 4.6: Srednje vrednosti meritev tlačne (σ_c) in upogibne (R_f) trdnosti referenčnih cementnih malt (R_m), malt z dodatkom bele žindre (LSm) in malt z dodatkom apnenčeve moke (APMm) pri starosti 2, 7, 28 in 90 dni s standardnimi deviacijami (s).

Table 4.6: The mean values of compressive (σ_c) and flexural (R_f) strength of the the reference cement mortars (R_m), mortars containing ladle slag (LSm) and the mortars containing the limestone filler (APMm) at the age of 2, 7, 28 and 90 days with the corresponding standard deviations (s).

Starost (dnevi)	Rm		LSm		APMm	
	$\sigma_c \pm s$	$R_f \pm s$	$\sigma_c \pm s$	$R_f \pm s$	$\sigma_c \pm s$	$R_f \pm s$
	(MPa)					
2	37,99 ± 1,16	7,43 ± 0,64	21,3 ± 1,05	4,86 ± 0,65	25,32 ± 0,64	5,27 ± 0,65
7	48,39 ± 1,12	9,41 ± 1,52	29,6 ± 1,12	7,16 ± 0,59	34,48 ± 1,98	7,71 ± 1,22
28	56,91 ± 3,28	11,16 ± 1,21	39,02 ± 1,03	7,63 ± 0,67	44,93 ± 3,64	9,07 ± 0,84
90	66,71 ± 2,63	11,48 ± 0,69	46,33 ± 1,32	8,84 ± 0,19	47,93 ± 2,98	10,68 ± 1,23

Rezultati kažejo, da referenčne cementne malte dosegajo najvišjo, malte z dodatkom bele žindre pa najnižjo trdnost.

Tlačne in upogibne trdnosti malt, v katerih smo 30 mas. % cementa nadomestili z belo žlindro (LSm), malt, v katerih smo 30 mas. % cementa nadomestili z apnenčevo moko (APMm) in referenčnih cementnih malt (100 % PC) (Rm) v odvisnosti od časa hidratacije, prikazuje Slika 4.21. Čas je podan v logaritemski (\ln) skali. V skladu s pričakovanji trdnosti vseh preiskovanih malt s časom naraščajo, saj s časom narašča količina nastalega C-S-H (Sugrañez et al., 2013).



Slika 4.21: Tlačna in upogibna trdnost malt z dodatkom bele žlindre (LSm), malt z dodatkom apnenčeve moke (APMm) in referenčnih malt (Rm) pri starosti 2, 7, 28 in 90 dni.

Fig. 4.21: The compressive and flexural strengths of the mortars containing ladle slag (LSm), mortars containing the limestone filler (APMm), and the reference cement mortars (Rm) at the age of 2, 7, 28 and 90 days.

Očitno je, da se nadomeščanje 30 mas. % cementa v maltah tako z belo žlindro kot z apnenčevo moko odraža v nižji trdnosti, saj referenčne malte (100 % PC) konstantno dosegajo najvišje trdnosti. K mehanski trdnosti cementnih kompozitov v največji meri prispeva C-S-H (Liu et al., 2011; Tsai et al., 2014). Ker je količina C-S-H faze največja v referenčni pasti, je tako tudi trdnost referenčnih malt (v primerjavi z mešanima cementnima maltama LSm in APMm) največja. Rezultati se ujemajo z izsledki literature, saj Sevelsted s sodelavci (2013) navaja, da več kot 10–15 % nadomeščanja cementa z apnenčevo moko v cementnem kompozitu rezultira v nižji trdnosti kompozita (v primerjavi s 100 % cementnim kompozitom). Trdnost malte z dodatkom apnenčeve moke je v vseh časovnih intervalih večja od trdnosti malt z dodatkom bele žlindre. To dejstvo smo pripisali predvsem dvema vzrokoma, in sicer: razliki v zrnastosti sestavi bele žlindre in apnenčeve moke, ter večji prostorninski masi bele žlindre v primerjavi s prostorninsko maso apnenčeve moke. Bela žlindra je bolj grobozrnata v primerjavi z apnenčevo moko, poleg tega ima širšo porazdelitev velikosti zrn, medtem ko je apnenčeva moka zelo drobnozrnata, zaradi česar je njen učinek polnila v malti veliko boljši. Podobno, kot je večja trdnost kompozitov dosežena z večjo finostjo in manjšim obsegom porazdelitve velikosti zrn cementa (Kontoleonos et al., 2013), raziskovalci ugotavljajo, da se vezivna sposobnost

sekundarne žindre izboljša/poveča z njenim sejanjem ali mletjem (Papayianni and Anastasiou, 2012). Drugi vzrok smo pripisali večji gostoti LS v primerjavi z APM, saj tako enaka masa nadomeščenega cementa (30 mas. %) rezultira v večjemu volumnu APM, ki je bil dodan cementnim kompozitom v primerjavi z volumnom dodane LS. Poleg naštetega na manjšo trdnost cementnih kompozitov (lahko med drugim vpliva nastanek katoita (Nithya et al., 2010). Večja količina nastalega katoita v cementnem sistemu z dodatkom LS v primerjavi s cementnim sistemom z dodatkom APM (glej Sliko 4.18) je lahko vzrok za manjšo trdnost LSm v primerjavi z APMm.

Kljub naštetemu pa razvoj mehanske trdnosti z vidika normaliziranih vrednosti tlačne trdnosti (vrednosti tlačne trdnosti posamezne mešane malte glede na vrednosti tlačne trdnosti referenčne malte v enakem časovnem intervalu), ki jih prikazuje Preglednica 4.7 kaže, da bela žindra ima vezivne lastnosti. Iz Preglednice 4.7 je namreč razvidno, da normalizirana tlačna trdnost malte z dodatkom bele žindre s časom naraste z vrednosti 0,56 na 0,69, medtem ko normalizirana tlačna trdnost malte z dodatkom apnenčeve moke ne narašča v preiskovanem časovnem razdobju.

Preglednica 4.7: Normalizirane vrednosti tlačnih trdnosti malt z dodatkom bele žindre (σ_{LSm}/σ_{Rm}) in malt z dodatkom apnenčeve moke ($\sigma_{APMm}/\sigma_{Rm}$).

Table 4.7: Normalized values of compressive strength of the mortars containing ladle slag (σ_{LSm}/σ_{Rm}), and the mortars containing limestone filler ($\sigma_{APMm}/\sigma_{Rm}$).

Čas (dnevi)	σ_{LSm}/σ_{Rm}	$\sigma_{APMm}/\sigma_{Rm}$
2	0,56	0,67
7	0,61	0,71
28	0,69	0,79
90	0,69	0,72

Rezultati (Slika 4.21) kažejo na očitno linearno odvisnost tlačne trdnosti od časa hidratacije, podanega v logaritemski skali (ln), medtem ko v primeru upogibne trdnosti korelacija ni tako izrazita. Razvoj tlačne trdnosti s časom lahko predstavimo v obliki enačbe 1 (Abd elaty, 2013):

$$f_i = A + B \ln t \quad (1)$$

pri čemer f_i predstavlja tlačno trdnost pri starosti (t) dni, medtem ko sta A in B empirični konstanti. A definira raven trdnosti (MPa), B pa stopnjo oz. mero porasta trdnosti (MPa/(ln dnevi)) (Abd elaty, 2013). Izračun vrednosti konstant A in B je podan v Preglednici 4.8.

Preglednica 4.8: Empirično določeni konstanti A in B glede na enačbo (1).

Table 4.8: The empirically determined constants A and B according to Eq. (1).

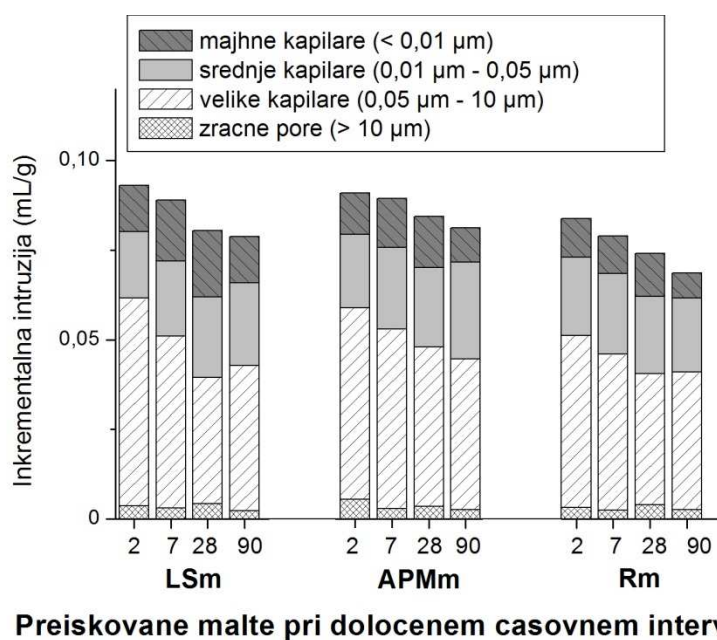
Malta	A (MPa)	B (MPa/(ln dnevi))
Referenčna malta (Rm)	33,2	7,4
Malta z dodatkom bele žindre (LSm)	16,8	6,6
Malta z dodatkom apnenčeve moke (APMm)	22,1	6,1

Iz preglednice 4.8 je razvidno, da je prirastek trdnosti malte z dodatkom bele žindre večji od prirastka trdnosti malte z dodatkom apnenčeve moke in to kljub nižji začetni trdnosti malte z dodatkom bele žindre v primerjavi z začetno trdnostjo malte z dodatkom apnenčeve moke. To dejstvo smo pripisali večji količini hidratacijskih produktov, nastalih v cementnih kompozitih z dodatkom bele žindre v primerjavi s količino hidratacijskih produktov, nastalih v cementnih kompozitih z dodatkom apnenčeve moke.

Glede na rezultate tlačnih trdnosti lahko malte, v katerih je bilo 30 mas. % cementa nadomeščenega z belo žindro in malte, v katerih je bilo 30 mas. % cementa nadomeščenega z apnenčevo moko na podlagi evropskega standarda SIST EN 998-2 (2010) uvrstimo med malte za zidanje trdnostnega razreda M35 in M40.

4.2.4.2 Poroznost

Ker je poroznost bistven parameter pri opisovanju fizikalnih lastnosti cementnih kompozitov (Galle, 2001), smo z MIP analizo določili poroznost malt po 2, 7, 28 in 90 dneh hidratacije. Celokupna poroznost in razvoj porazdelitve velikosti por malt s časom glede na inkrementalno intruzijo (volumen vtiskanega živega srebra v odvisnosti od premera por) prikazuje Slika 4.22. Klasifikacijo velikosti por smo povzeli po podatkih, ki jih navajajo številni raziskovalci, med drugim tudi Pipilikaki in Bezi-Katsioti (2009).

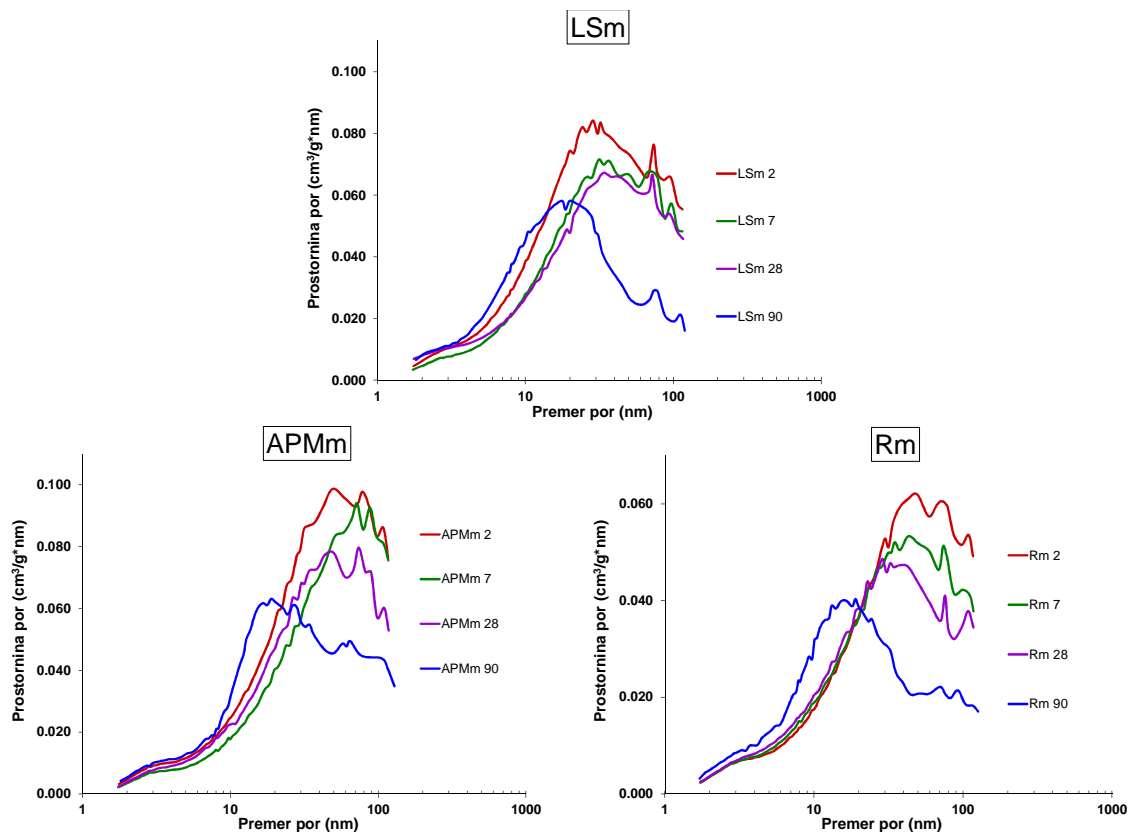


Slika 4.22: Poroznost malt z dodatkom bele žindre (LSm), malt z dodatkom apnenčeve moke (APMm) in referenčnih cementnih malt (Rm) po 2, 7, 28 in 90 dneh hidratacije, določena z MIP.

Fig. 4.22: The pore content data for mortars with the addition of slag (LSm), mortars with the addition of the limestone filler (APMm), and reference cement mortars (Rm) at 2, 7, 28 and 90 days of hydration as determined by MIP.

Očitno je, da se v primerjavi z referenčnimi maltami (100 % PC), nadomeščanje 30 mas. % cementa tako z belo žindro kot z apnenčevo moko odraža v večji celokupni poroznosti malt, saj slednji konstantno dosegata višjo celokupno poroznost. Poroznost malt se s časom zmanjšuje kot posledica zapolnjevanja por z nastajajočimi hidratacijskimi produkti. Poroznost referenčnih malt upada relativno konstantno, medtem ko obe mešani malti, v katerih je bilo 30 mas. % cementa nadomeščenega z LS oz. APM, kažeta nekoliko izrazitejši upad poroznosti po sedmih dneh hidratacije. Ta upad je bolj očiten pri maltah z dodatkom bele žindre kot pri maltah z dodatkom apnenčeve moke, kar pripisujemo izrazitejšemu prirastku nastanka monokarboaluminata in deloma tudi hidrokalumita po sedmih dneh hidratacije cementnega sistema z dodatkom bele žindre, ter splošno večji količini hidratacijskih produktov v tovrstnem cementnem sistemu (glej Sliko 4.18).

Analiza (nano)poroznosti malt z dodatkom bele žindre (LSm), malt z dodatkom apnenčeve moke (APMm) in referenčnih malt (Rm), ki smo jo izvedli na podlagi plinske sorpcije po 2, 7, 28 in 90 dneh hidratacije, prikazuje Slika 4.23. Klasifikacijo velikosti por smo povzeli po podatkih, ki jih navajajo številni raziskovalci, med drugim tudi Pipilikaki in Beazi-Katsioti (2009) ter (za gelne pore) Valori et al (2013).



Slika 4.23: Porazdelitev nano por v maltah z dodatkom bele žindre (LSm), malt z dodatkom apnenčeve moke (APMm) in referenčnih malt (Rm) po 2, 7, 28 in 90 dneh hidratacije, določena s plinsko sorpcijo.

Fig. 4.23: The nano pore size distribution of mortars with the addition of slag (LSm), mortars with the addition of the limestone filler (APMm), and reference cement mortars (Rm) at 2, 7, 28 and 90 days of hydration as determined by gas sorption.

Iz slike 4.23 je razvidno, da referenčne malte odražajo najmanjšo poroznost. Količina velikih kapilarnih por (> 50 nm) se v vseh preiskovanih maltah s časom hidratacije zmanjšuje. Porazdelitev por je tako s časom prešla iz bolj ali manj unimodalne v bimodalno porazdelitev. Premer srednje velikih kapilar (50–10 nm) se je v vseh preiskovanih maltah s časom hidratacije zmanjšal, njihova količina pa je po 90 dneh hidratacije večja od količine velikih kapilarnih por. V mešanih cementnih maltah (LSm in APMm) se je količina majhnih kapilarnih por (10–5 nm) do sedmega dneva hidratacije generalno zmanjšala, po 28 dneh pa je izrazito narasla. V referenčni malti je opazen nekoliko drugačen trend, saj je količina majhnih kapilarnih por s časom stalno naraščala. Tudi količina gelnih por (< 5 nm) izraža podoben trend med maltami z dodatkom bele žindre in maltami z dodatkom apnenčeve moke ter različnega od referenčnih malt. V mešanih cementnih maltah (LSm in APMm) se je količina gelnih por po dveh dneh zmanjšala, po sedmih dneh pa je pričela naraščati,

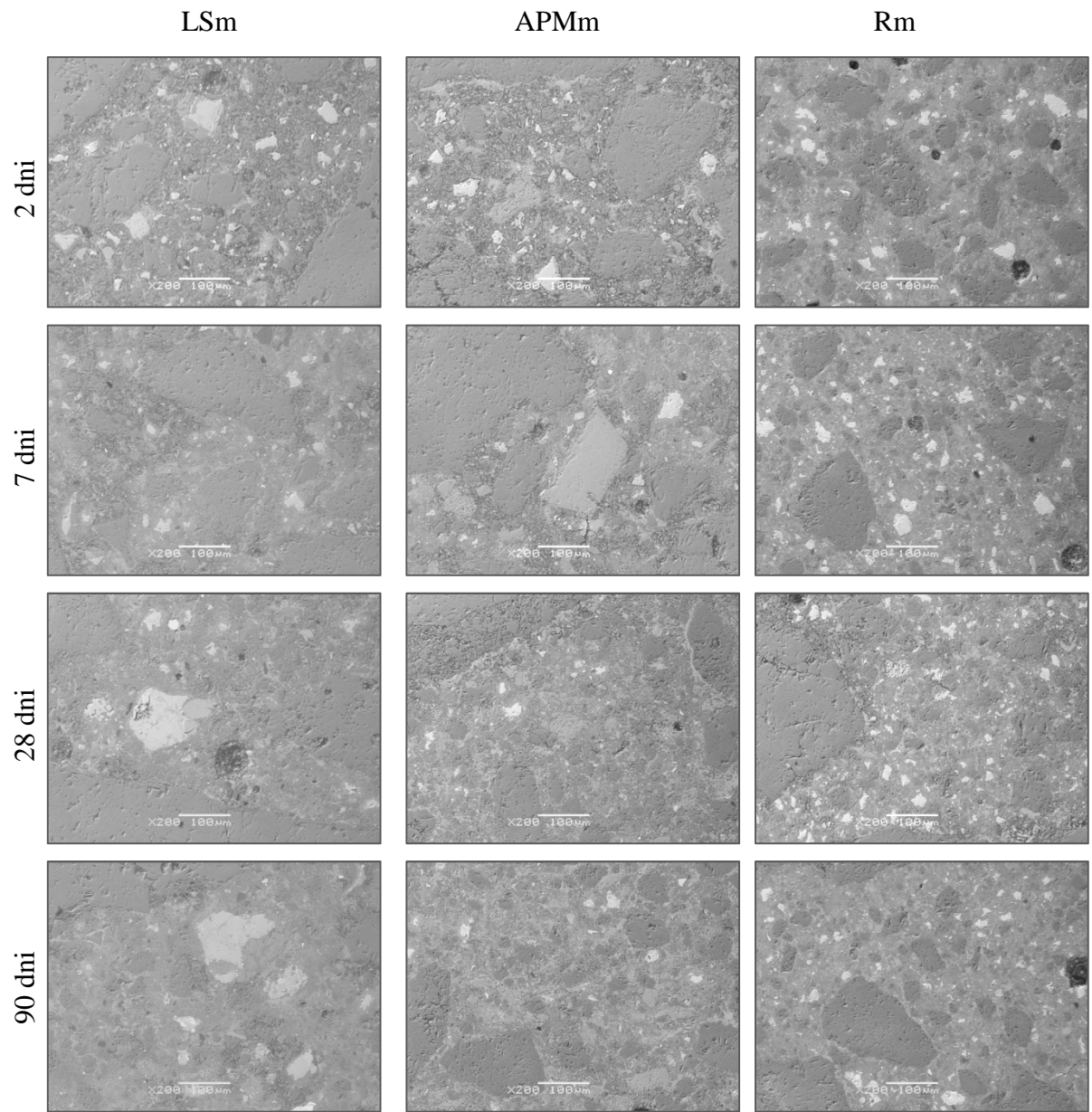
njihova količina je največja v 90 dni starih maltah. V referenčnih maltah količina gelnih por s časom konstantno narašča.

Poroznost je posledica mineralne sestave različnih cementnih sistemov. Poroznost se sklada s trdnostjo in mineralno sestavo posameznih cementnih sistemov. Referenčne malte z najmanjšo celokupno poroznostjo imajo v svoji strukturi največ C-S-H, kar se odraža v največji trdnosti, ki jih te dosejajo v primerjavi z mešanima maltama. Tako je tudi gelna poroznost, povezana s C-S-H, največja v referenčni malti. Večja količina majhnih kapilar in gelnih por v maltah z LS v primerjavi z maltami z dodatkom APM odraža večjo količino hidratacijskih produktov v cementnih sistemih z belo žindro. Malte z dodatkom bele žindre imajo sicer največjo celokupno poroznost, kar se odraža v najmanjši trdnosti, vsebujejo pa večjo količino hidratacijskih produktov in so tako po rezultatih mehansko-fizikalnih karakteristik v veliki meri primerljive z maltami z dodatkom apnenčeve moke.

Slika 4.24 prikazuje SEM/EDS mikrosnetke preiskovanih malt z dodatkom bele žindre (LSm), malt z dodatkom apnenčeve moke (APMm) in referenčnih malt (Rm) po 2, 7, 28 in 90 dneh hidratacije. Posnetki na Sliki 4.24 (A) so bili narejeni pri 200 kratni povečavi z namenom splošnega prikaza in medsebojne primerjave treh različnih malt v različnih časovnih obdobjih hidratacije. Na podlagi analize lahko podamo generalne zaključke, ki so: malte z naraščajočim časom hidratacije vsebujejo manj zrn cementnega klinkerja oz. relikti zrn cementnega klinkerja so manjši. Prav tako se s časom zmanjšuje velikost reaktivnih zrn LS v maltah z dodatkom bele žindre in povečuje velikost reakcijskih robov okrog zrn bele žindre. Količina hidratacijskih produktov v vseh preiskovanih maltah s časom narašča. Apnenčeva moka deloma deluje kot polnilo, deloma pa prispeva k produktom hidratacije. LS nastopa kot hidravlično aktivna faza, le njen manjši del ni reaktiven. Tako LS deloma prispeva k reakciji hidratacije mlate, deloma pa deluje kot agregat. Stik med zrn LS in APM ter vezivom v maltah je dober. Opazili smo upadanje poroznosti malt s časom hidratacije.

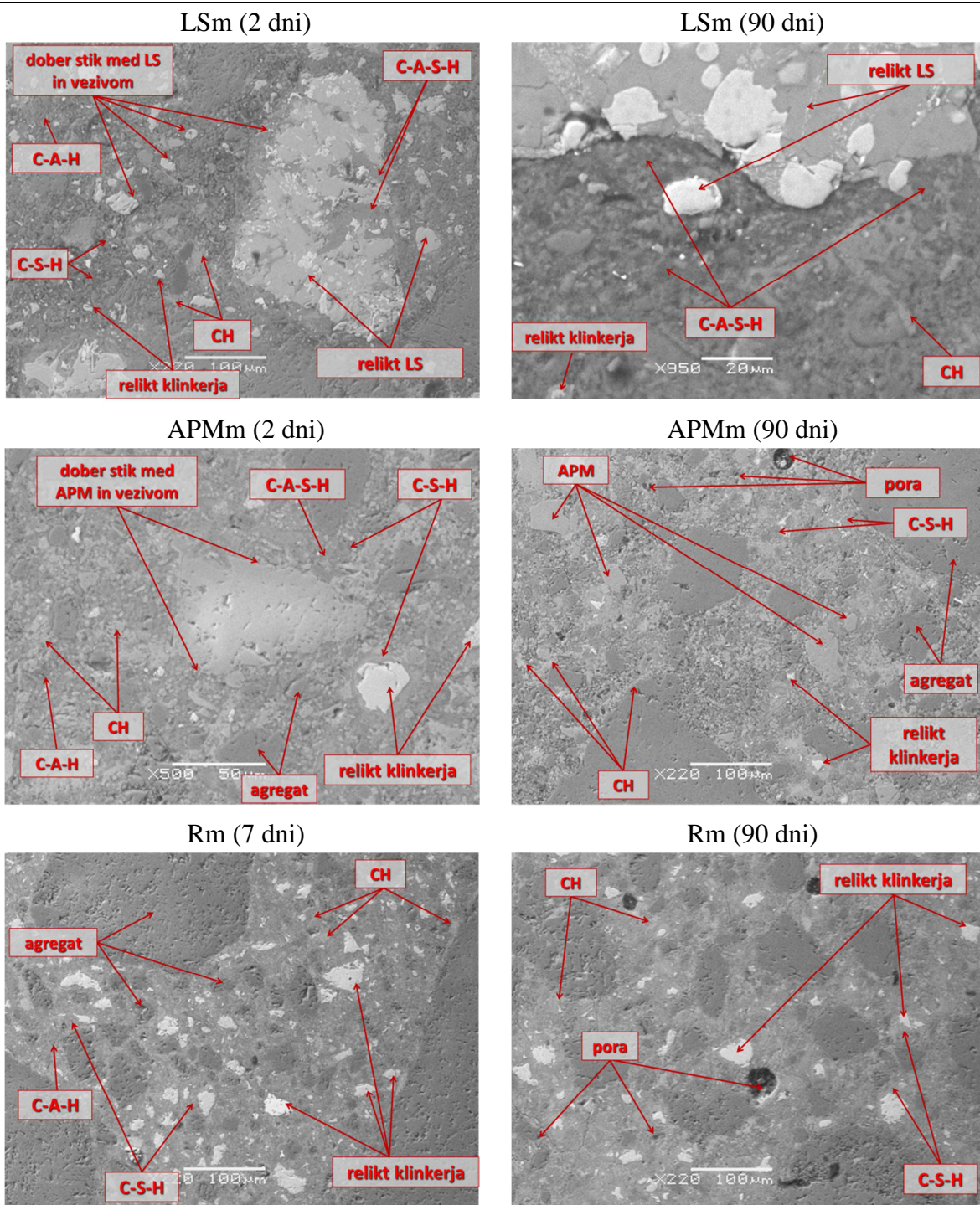
Na Sliki 4.24 (B) so razvidni tudi posamezni detajli preiskovanih malt, kot so: relikti LS; APM zrna; dober stik med zrn LS ter APM in vezivom; relikti klinkerja; CH; C-S-H; C-A-H; C-A-S-H.

(A)





(B)



Slika 4.24: SEM/EDS analiza malt z dodatkom bele žilindre (LSm), malt z dodatkom apnenčeve moke (APMm) in referenčnih malt (Rm) po 2, 7, 28 in 90 dneh hidratacije pri manjši (A) in večji (B) povečavi.

Fig. 4.24: SEM/EDS analysis of mortars with the addition of slag (LSm), mortars with the addition of the limestone filler (APMm), and reference cement mortars (Rm) at 2, 7, 28 and 90 days of hydration at smaller (A) and higher (B) magnification.

4.3 III. DEL: DOLGOROČNI IZLUŽITVENI TEST

Za oceno dolgoročnih okoljskih vplivov malte, v katerih je bilo 30 mas. % cementa nadomeščenega z belo žindro, smo opravili izlužitveni test na osnovi difuzije, kot je opisano v poglavju eksperimentalnega dela 3.2.1. Izlužitveni test smo za primerjavo opravili tudi v vzorcih referenčne cementne malte. Časovno smo sledili izluževanju izbranih elementov ter izluževanju šestvalentnega kroma iz kompaktnih in zdrobljenih cementnih malt v vodi in slani vodi. Vzorčili smo v časovnih intervalih od 7 do 180 dni. Po končanem izlužitvenem testu smo določili mineralno sestavo veziva zdrobljenih cementnih kompozitov, s katero smo omogočili analizo mehanizma imobilizacije toksičnih elementov v matrici malt. Na kompaktnih cementnih maltah so bile po končanem izlužitvenem testu določene mehansko-fizikalne karakteristike.

4.3.1 Dolgoročni vplivi referenčnih cementnih malt in cementnih malt z dodatkom bele žindre na okolje

Pri vsakem vzorcu, ki smo ga analizirali tekom dolgoročnega izlužitvenega testa, smo v vzorcih vodnega izlužka in izlužka slane vode pomerili tudi pH in električno prevodnost. Meritve so pokazale, da se pH v času preiskave za posamezen vzorec ni spreminjal več kot 0,4 enote, električna prevodnost pa ne za več kot 4 mS cm^{-1} . Da bi sledili morebitnem izluževanju elementov iz posode, smo pripravili slepe vzorce, katerim smo pH naravnali na 12 ali 13 s pufrno raztopino NaOH/Na₂CO₃. Povprečne vrednosti pH in električne prevodnosti za posamezen vzorec v času trajanja poizkusa so podane v Preglednici 4.9.

Razvidno je, da je pH izlužkov vseh preučevanih cementnih malt močno alkalen. Ker ima bela žindra alkalen pH (in smo v maltah nadomestili 30 % bele žindre na enoto mase cementa), je tudi pH izlužkov cementnih malt z dodatkom bele žindre močno alkalen. Podatki iz Preglednice 4.9 kažejo, da imajo referenčne cementne malte (Cc) in cementne malte z dodatkom bele žindre (CcLS) v vodi in v slani vodi, zaradi raztopljenega kalcijevega hidroksida (Ca(OH)₂) in kalcijevega karbonata (CaCO₃), ki se izlužujeta iz kompozitov, močno alkalen pH in sicer med 11 in 13. pH izlužkov zdrobljenih malt je za eno enoto višji od pH izlužkov kompaktnih malt, saj je izluževanje Ca(OH)₂ in CaCO₃ zaradi večje specifične površine bolj učinkovito. pH izlužkov malt v slani vodi je prav tako za eno enoto višji v primerjavi s pH izlužkov malt v vodi. To kaže, da je zaradi večje ionske moči izluževalnega medija izluževanje Ca(OH)₂ in CaCO₃ iz malt večje v slani vodi. Pričakovano je tudi električna prevodnost, ki

odraža ionsko jakost, višja v izlužkih malt v slani vodi kot v izlužkih malt v vodi, hkrati pa je ta nekoliko nižja v izlužkih kompaktnih malt v primerjavi z izlužki zdrobljenih malt (Preglednica 4.9).

Preglednica 4.9: pH vrednosti in vrednosti električne prevodnosti izlužkov v času trajanja poizkusa.

Rezultati predstavljajo povprečno vrednost \pm odklon med posameznimi meritvami.

Table 4.9: The pH and electrical conductivity of leachates during the course of the experiment. Results indicate the average values \pm deviation between individual measurements.

Vzorec	Parameter	Čas (dnevi)							
		7	14	30	60	90	120	150	180
Izluževalni medij: VODA									
Kompaktna Cc	pH	10,8 \pm 0,1	10,9 \pm 0,1	11,1 \pm 0,1	11 \pm 0,1	11,1 \pm 0,1	11,2 \pm 0,1	11,1 \pm 0,1	11,1 \pm 0,1
	Prevodnost (mS cm ⁻¹)	6,7 \pm 0,1	6,8 \pm 0,1	6,9 \pm 0,1	6,8 \pm 0,1	6,8 \pm 0,1	6,9 \pm 0,1	6,8 \pm 0,1	6,7 \pm 0,1
Kompaktna CcLS	pH	10,9 \pm 0,1	11,0 \pm 0,1	11,1 \pm 0,1	11,1 \pm 0,1	11,0 \pm 0,1	11,2 \pm 0,1	11,0 \pm 0,1	11,2 \pm 0,1
	Prevodnost (mS cm ⁻¹)	6,2 \pm 0,1	6,4 \pm 0,1	6,4 \pm 0,1	6,4 \pm 0,1	6,5 \pm 0,1	6,4 \pm 0,1	6,4 \pm 0,1	6,3 \pm 0,1
Zdrobljena Cc	pH	11,8 \pm 0,1	12,0 \pm 0,1	12,1 \pm 0,1	12,0 \pm 0,1	12,1 \pm 0,1	12,2 \pm 0,1	12,1 \pm 0,1	12,0 \pm 0,1
	Prevodnost (mS cm ⁻¹)	7,9 \pm 0,1	8,2 \pm 0,1	8,3 \pm 0,1	8,0 \pm 0,1	8,1 \pm 0,1	8,2 \pm 0,1	8,2 \pm 0,1	8,1 \pm 0,1
Zdrobljena CcLS	pH	11,9 \pm 0,1	12,0 \pm 0,1	12,0 \pm 0,1	12,0 \pm 0,1	12,1 \pm 0,1	12,2 \pm 0,1	12,0 \pm 0,1	12,1 \pm 0,1
	Prevodnost (mS cm ⁻¹)	7,8 \pm 0,1	7,9 \pm 0,1	8,1 \pm 0,1	8,0 \pm 0,1	7,9 \pm 0,1	8,0 \pm 0,1	8,1 \pm 0,1	7,9 \pm 0,1
Izluževalni medij: SLANA VODA									
Kompaktna Cc	pH	11,8 \pm 0,1	11,9 \pm 0,1	12,1 \pm 0,1	12,0 \pm 0,1	12,2 \pm 0,1	12,2 \pm 0,1	12,1 \pm 0,1	12,0 \pm 0,1
	Prevodnost (mS cm ⁻¹)	63 \pm 1	64 \pm 1	62 \pm 1	63 \pm 1	63 \pm 1	61 \pm 1	62 \pm 1	61 \pm 1
Kompaktna CcLS	pH	11,8 \pm 0,1	11,8 \pm 0,1	12,1 \pm 0,1	12,1 \pm 0,1	12,0 \pm 0,1	12,2 \pm 0,1	12,1 \pm 0,1	12,1 \pm 0,1
	Prevodnost (mS cm ⁻¹)	62 \pm 1	62 \pm 1	60 \pm 1	60 \pm 1	61 \pm 1	59 \pm 1	59 \pm 1	60 \pm 1
Zdrobljena Cc	pH	12,8 \pm 0,1	13,0 \pm 0,1	13,1 \pm 0,1	12,9 \pm 0,1	13,1 \pm 0,1	13,2 \pm 0,1	13,1 \pm 0,1	13,0 \pm 0,1
	Prevodnost (mS cm ⁻¹)	65 \pm 1	64 \pm 1	66 \pm 1	65 \pm 1	64 \pm 1	64 \pm 1	62 \pm 1	62 \pm 1
Zdrobljena CcLS	pH	12,9 \pm 0,1	13,1 \pm 0,1	12,9 \pm 0,1	13,0 \pm 0,1	13,1 \pm 0,1	13,2 \pm 0,1	13,0 \pm 0,1	13,0 \pm 0,1
	Prevodnost (mS cm ⁻¹)	64 \pm 1	63 \pm 1	64 \pm 1	63 \pm 1	64 \pm 1	62 \pm 1	60 \pm 1	61 \pm 1

Cc: referenčna cementna malta

CcLS: cementna malta, v kateri je bilo 30 mas. % cementa nadomeščenega z belo žindro

4.3.1.1 Izluževanje izbranih elementov

Pri vsakem vzorčenju v izlužitvenem testu, smo v vodnih izlužkih in izlužkih slane vode kompaktnih ter zdrobljenih cementnih malt z dodatkom bele žindre (CcLS) in kompaktnih ter zdrobljenih referenčnih cementnih malt (Cc) izmerili celotne koncentracije izbranih elementov. Rezultati, ki so prikazani v Preglednici 4.10 kažejo, da so koncentracije elementov Fe, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, As, Se, Cd, Sn, Sb, Hg, Pb in Ti v izlužkih zanemarljive in so v splošnem pod mejo zaznave uporabljenega analiznega postopka (ICP-MS). Izluževanje teh elementov tako ne predstavlja tveganja za okolje.

Rezultati kemijskih analiz so nadlajše pokazali, da je potrebno večjo pozornost posvetiti izluževanju V, Mo, Ba, Cr in Cr(VI), saj so se le-ti izluževali v višjih koncentracijah. Izluževanje V, Mo in Ba v kompaktnih in zdrobljenih referenčnih cementnih maltah ter cementnih maltah, v katerih je bilo 30 mas. % cementa nadomeščenega z belo žindro, v vodi in slani vodi prikazujejo Slike 4.25–4.27.

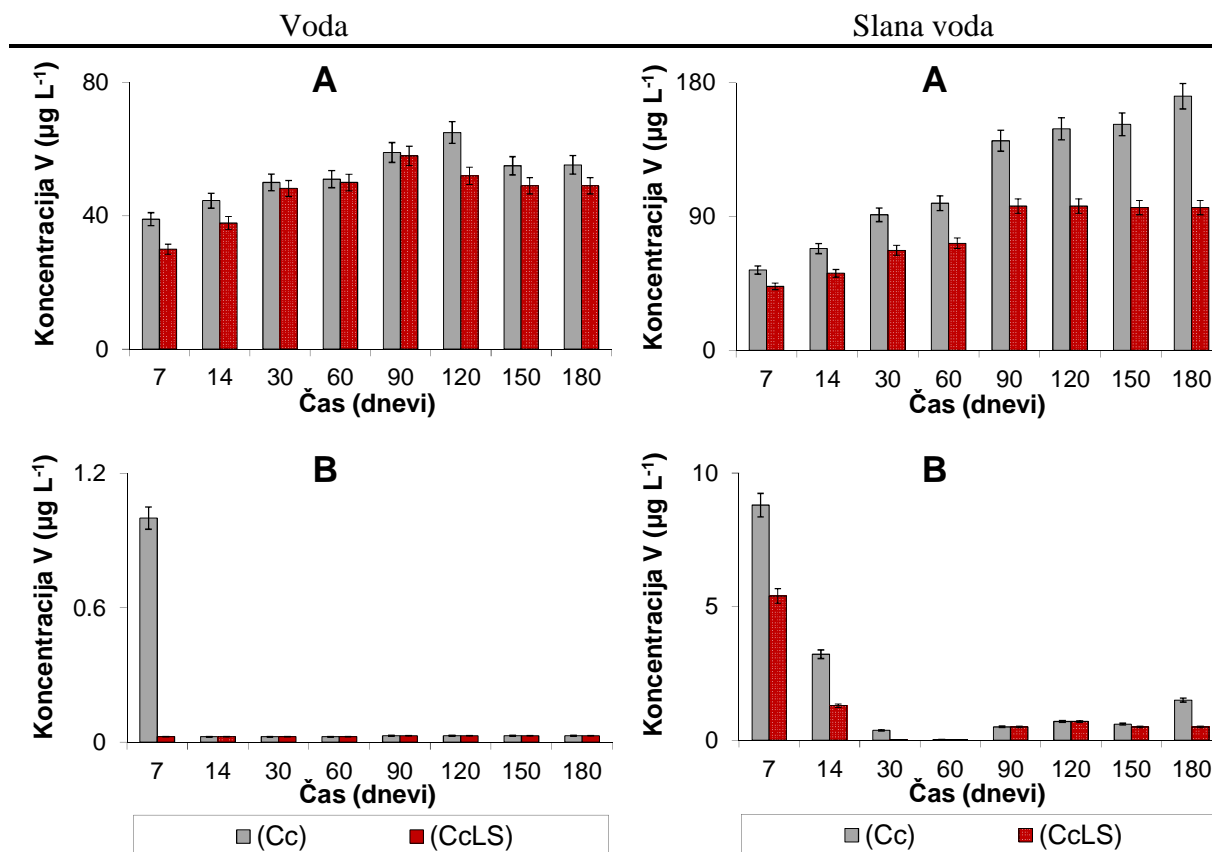
Preglednica 4.10: Razponi koncentracij elementov v izlužkih med dolgoročnim izlužitvenim testom.

Rezultati predstavljajo povprečno vrednost dveh paralelnih vzorcev \pm odklon med posameznima meritvama.

Table 4.10: The concentration ranges of the elements during the course of the experiment. Results indicate the average values of parallel samples \pm deviation between individual measurements.

Element	Razpon koncentracij elementov v vodnih izkužkih kompaktnih kompozitov ($\mu\text{g L}^{-1}$)		Razpon koncentracij elementov v vodnih izlužkih zdobljenih kompozitov ($\mu\text{g L}^{-1}$)		Razpon koncentracij elementov v izlužkih slane vode kompaktnih kompozitov ($\mu\text{g L}^{-1}$)		Razpon koncentracij elementov v izlužkih slane vode zdobljenih kompozitov ($\mu\text{g L}^{-1}$)	
	Cc	CeLS	Cc	CeLS	Cc	CeLS	Cc	CeLS
Fe	1.4 - 200	6 - 54	18 - 55	19 - 55	< 0.112 - 74	< 0.112 - 86	10.7 - 150	10 - 81
Mn	< 0.026 - 41	< 0.026 - 0.35	< 0.026 - 1.6	< 0.026 - 1.6	< 0.026 - 130	< 0.026 - 0.70	< 0.026 - 4.7	< 0.026 - 8.3
Co	< 0.008 - 5.1	< 0.008 - 0.09	0.32 - 1.2	< 0.008 - 1.0	< 0.008 - 8.9	< 0.008 - 1.0	0.46 - 2.0	0.14 - 1.6
Ni	< 0.042 - 180	< 0.042 - 0.8	< 0.042 - 2.6	< 0.042 - 1.1	< 0.042 - 400	< 0.042 - 2	< 0.042 - 19	< 0.042 - 37
Cu	< 0.063 - 33	< 0.063 - 2.4	< 0.063 - 7.3	0.4 - 4.1	< 0.063 - 4.8	< 0.063 - 5.6	2.7 - 21	2 - 5.7
Zn	< 0.089 - 2860	< 0.089 - 227	< 0.089 - 103	< 0.089 - 42	< 0.089 - 2520	< 0.089 - 460	< 0.089 - 1490	< 0.089 - 207
As	< 0.032 - 0.3	< 0.032 - 0.4	< 0.032	< 0.032	< 0.032 - 1.8	0.46 - 2.9	< 0.032	< 0.032
Se	0.5 - 2.2	< 0.364 - 2.2	1.8 - 2.5	2 - 2.5	2.9 - 8.7	3.8 - 10	5 - 14	4.6 - 14
Cd	< 0.14	< 0.14	< 0.14	< 0.14	< 0.14	< 0.14	< 0.14	< 0.14
Sn	< 0.25	< 0.25	< 0.25	< 0.25	< 0.25	< 0.25	< 0.25	< 0.25
Sb	0.32 - 0.94	0.75 - 2.0	< 0.041 - 0.21	< 0.041	0.43 - 1.2	0.79 - 2.4	< 0.041 - 2.9	< 0.041
Hg	< 0.14	< 0.14	< 0.14	< 0.14	< 0.14	< 0.14	< 0.14	< 0.14
Pb	< 0.01 - 2.2	< 0.01 - 0.06	< 0.01 - 0.89	< 0.01 - 1.2	< 0.01 - 1.8	< 0.01 - 0.30	< 0.01 - 1.1	< 0.01 - 1.1
Ti	< 0.049 - 1.6	< 0.049 - 2.1	1.3 - 1.6	< 0.049 - 0.7	1.6 - 2.5	< 0.049 - 10	1.1 - 5.8	< 0.049 - 1.5

Iz rezultatov, prikazanih na slikah 4.25.–4.27 je razvidno, da je bila stopnja izluževanja V, Mo in Ba večja v slani vodi kot v vodi. To kaže, da je zaradi večje ionske moči izluževalnega medija izluževanje V, Mo in Ba iz cementnih malt večje v slani vodi.



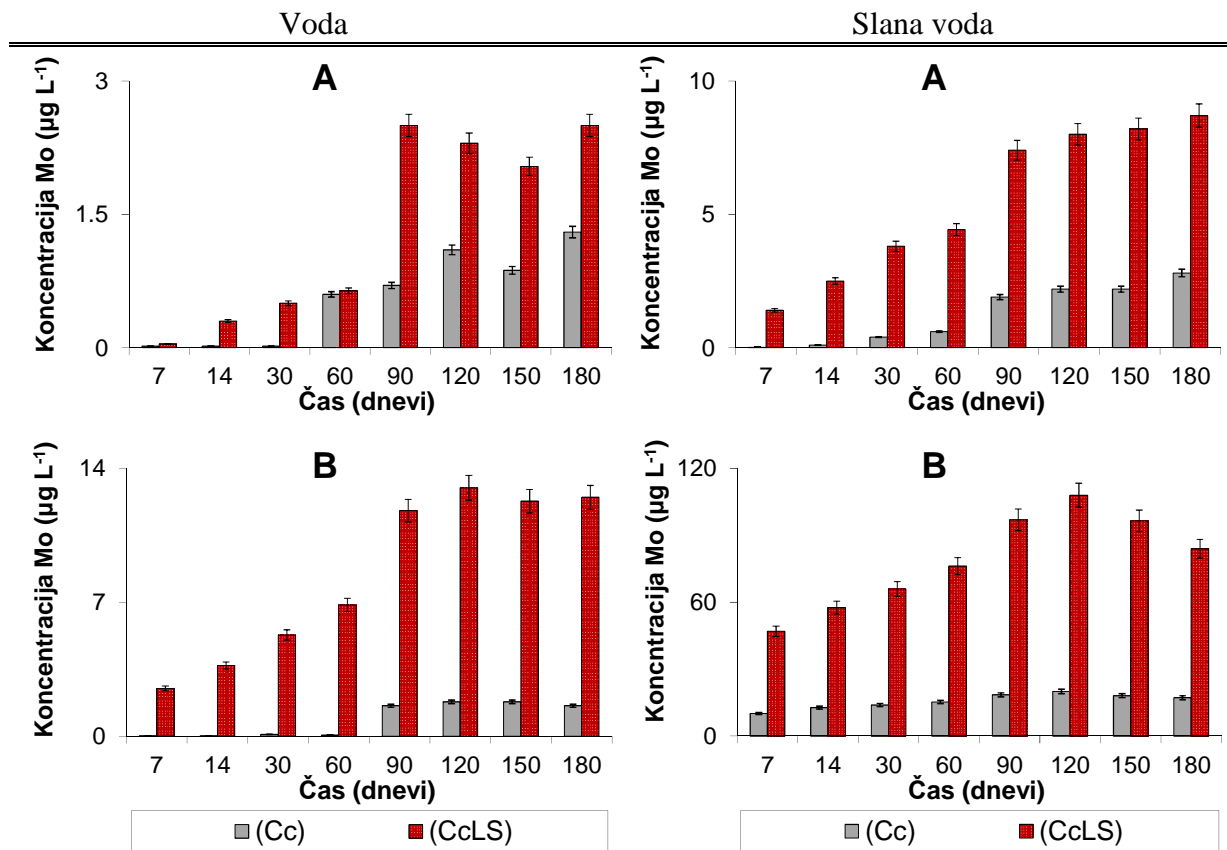
Slika 4.25: Koncentracije V v odvisnosti od časa izluževanja z vodo in slano vodo iz kompaktnih (A) in zdrobljenih (B) referenčnih cementnih malt (Cc) in cementnih malt z dodatkom bele žindre (CcLS). Višina stolpca predstavlja povprečje dveh paralelnih določitvev (vrednost posamezne določitve je na stolpcu prikazana z intervalom zaupanja).

Fig. 4.25: Leaching of V with water and saline water over time, from the tested compact (A) and ground (B) reference cement mortars (Cc) and cement mortars with the addition of ladle slag (CcLS). The results represent the average of two parallel samples (the error bars indicate the higher and lower determined concentrations).

Iz Slike 4.25 je razvidno, da je izluževanje V iz kompaktnih referenčnih cementnih malt in kompaktnih cementnih malt z dodatkom bele žindre znatno večje kot iz njunih zdrobljenih analogov, kar kaže na to, da je z obarjanjem tega elementa prišlo do nastanka slabo topnega kalcijevega vanadata. Tak mehanizem je pri študiji kinetike izluževanja V iz žindre v alkalnem mediju opisal tudi Shahnazi s sodelavci (2012). Posledično je v zdrobljenih kompozitih koncentracija V v izlužkih manjša. Iz slike 4.25 je razvidno tudi, da je z nadomestitvijo 30 mas. % cementa z belo žindro v

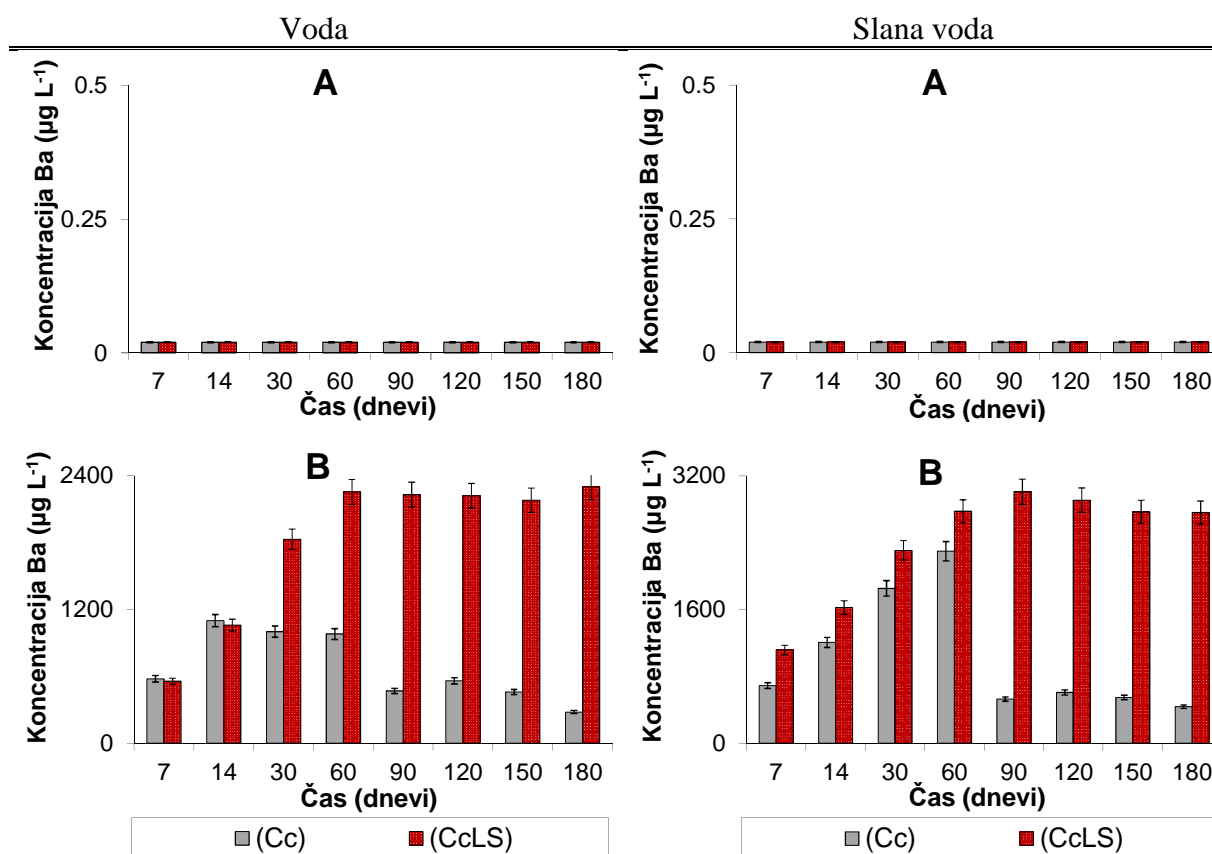
cementnih kompozitih prišlo do manjšega izluževanja V, kot pa v primeru referenčnih cementnih malt. V izlužkih cementnih malt z dodatkom bele žlindre doseže koncentracija izluženega V konstantno vrednost po približno 90 dneh. V izlužkih referenčnih malt podobnega trenda nismo opazili. Iz navedenega lahko zaključimo, da bela žindra, ki je bila dodana cementni malti, stabilizira V (Zalar Serjun et al., 2015).

Izluževanje Mo in Ba iz preiskovanih vzorcev prikazujeta Sliki 4.26 in 4.27.



Slika 4.26: Koncentracije Mo v odvisnosti od časa izluževanja z vodo in slano vodo iz kompaktnih (A) in zdrobljenih (B) referenčnih cementnih malt (Cc) in cementnih malt z dodatkom bele žlindre (CcLS). Višina stolpca predstavlja povprečje dveh paralelnih določitve (vrednost posamezne določitve je na stolpcu prikazana z intervalom zaupanja).

Fig. 4.26: Leaching of Mo with water and saline water over time, from the tested compact (A) and ground (B) reference cement mortars (Cc) and cement mortars with the addition of ladle slag (CcLS). The results represent the average of two parallel samples (the error bars indicate the higher and lower determined concentrations).



Slika 4.27: Koncentracije Ba v odvisnosti od časa izluževanja z vodo in slano vodo iz kompaktnih (A) in zdrobljenih (B) referenčnih cementnih malt (Cc) in cementnih malt z dodatkom bele žindre (CcLS). Višina stolpca predstavlja povprečje dveh paralelnih določitev (vrednost posamezne določitve je na stolpcu prikazana z intervalom zaupanja).

Fig. 4.27: Leaching of Ba with water and saline water over time, from the tested compact (A) and ground (B) reference cement mortars (Cc) and cement mortars with the addition of ladle slag (CcLS). The results represent the average of two parallel samples (the error bars indicate the higher and lower determined concentrations).

Razvidno je, da je mehanizem izluževanja molibdena (Slika 4.26) in barija (Slika 4.27) drugačen od vanadija, saj je izluževanje iz zdrobljenih malt bolj intenzivno kakor iz kompaktnih malt, kar je posledica pH izluževalnega medija. V alkalnem okolju ter ob prisotnosti raztopljenega kisika se Mo oksidira v šestvalentno obliko in je tako prisoten v izluževalnem mediju v obliki zelo topnih molibdatov, medtem ko Ba nastopa v obliki topnega $\text{Ba}(\text{OH})_2$. Pri višjem pH se topnost molibdatov in $\text{Ba}(\text{OH})_2$ poveča, zaradi česar je izluževanje Mo in Ba večje iz zdrobljenih kompozitov (Zalar Serjun et al., 2015). Poleg tega je iz rezultatov razvidno, da so koncentracije molibdena in barija v izlužkih cementnih malt z dodatkom bele žindre višje od koncentracij izlužkov Mo in Ba iz referenčnih cementnih malt. To nakazuje, da glavni prispevek k izluževanju Mo in Ba predstavljajo njune mobilne kemijske oblike, ki so sestavni del bele žindre. Po približno 90 dneh se izluževanje Mo in Ba iz malt

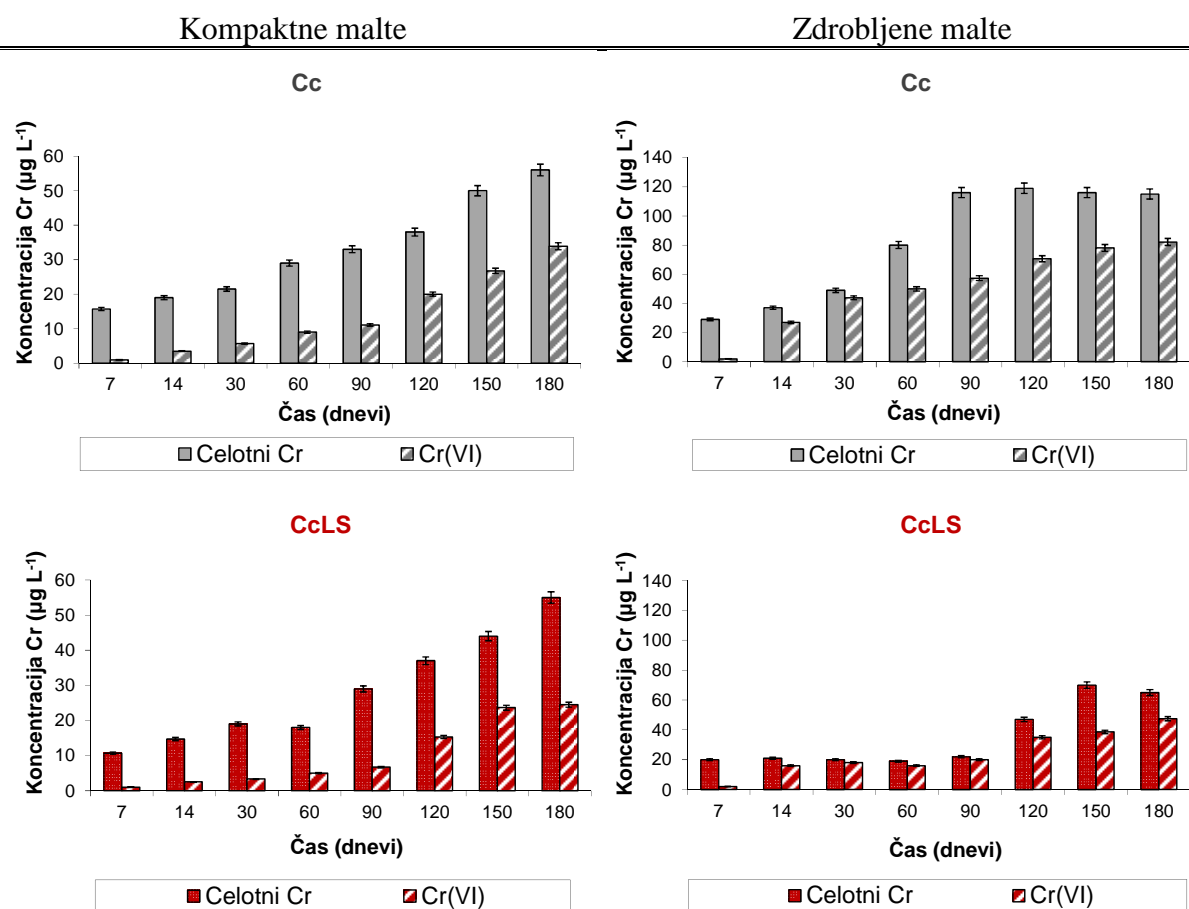
sicer v glavnem stabilizira. Potencialno tveganje za okolje bi lahko predstavljalo izluževanje Mo in Ba iz zdrobljenih cementnih malt z dodatkom bele žlindre, vendar so koncentracije še vedno daleč pod dovoljeno mejo. Če bi bile koncentracije Ba in Mo v izlužkih slane vode zdrobljenih malt z dodatkom bele žlindre višje, bi morali njihovo drobljenje/razpadanje preprečiti.

4.3.1.2 Izluževanje celotnega kroma in Cr(VI)

Koncentracije celotnega Cr in Cr(VI) v odvisnosti od časa izluževanja z vodo in s slano vodo iz kompaktnih in zdrobljenih referenčnih cementnih malt ter malt, v katerih je bilo 30 mas. % cementa nadomeščena z belo žlindro prikazujeta sliki 4.28 in 4.29.

Izluževanje celotnega Cr in Cr(VI) iz kompaktnih in zdrobljenih malt je večje v slani kot v sladki vodi. Zaradi večje ionske moči izluževalnega medija in posledično višjega pH, je izluževanje kroma iz malt v slani vodi znatno večje. Iz rezultatov na slikah 4.28 in 4.29 je prav tako razvidno, da je bilo izluževanje celotnega Cr in Cr(VI) iz zdrobljenih malt v vodi in slani vodi večje kot iz kompaktnih malt. Izluževanje iz zdrobljenih malt je v primerjavi s kompaktnimi maltami izrazitejše zaradi njihove večje specifične površine (Zalar Serjun et al., 2015).

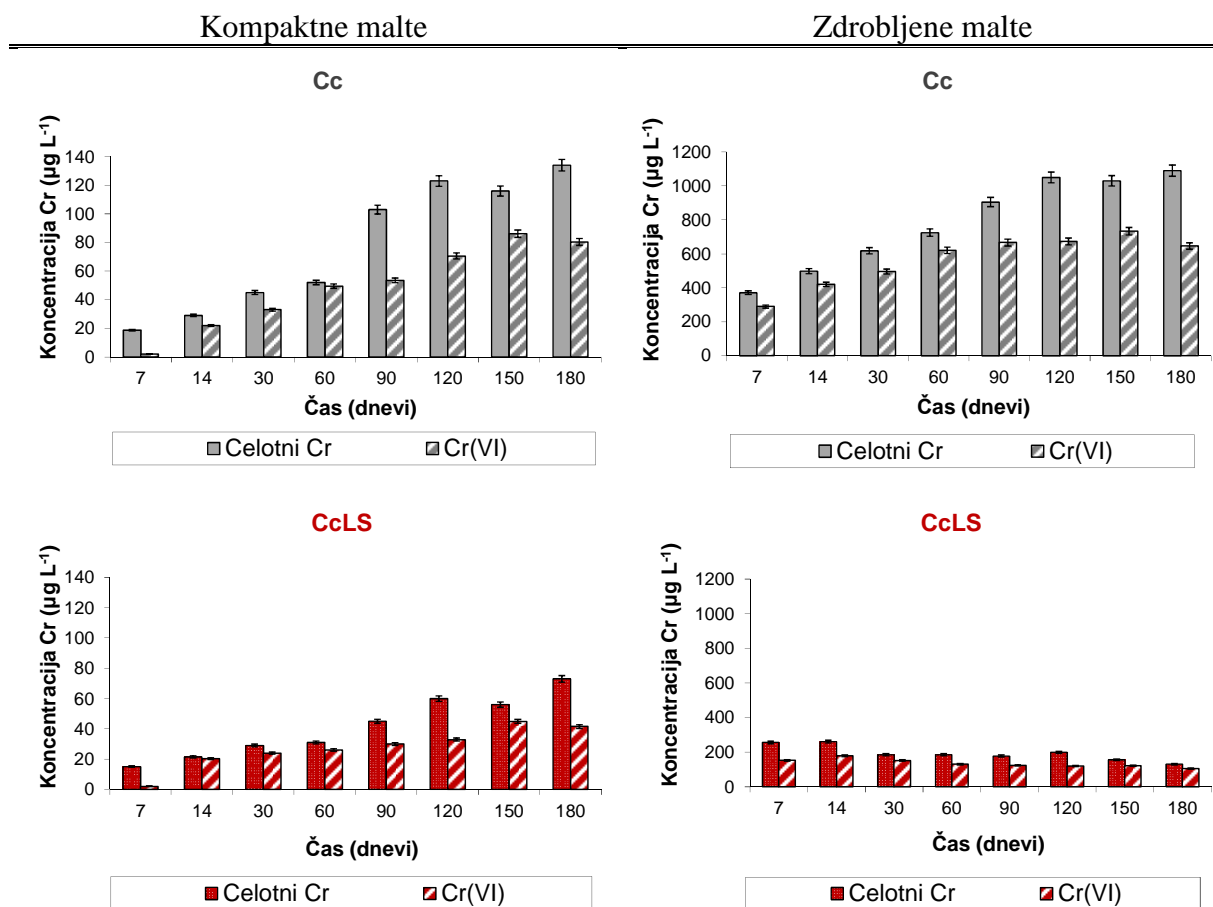
Rezultati analize kažejo, da večina Cr v izlužkih referenčnih cementnih malt nastopa v šestvalentni obliki (v povprečju od 40 % do 70 %) . Koncentracija Cr(VI) v referenčnih cementnih maltah je odvisna od kinetike topnosti klinkerjevih mineralnih faz v močno alkalnem izluževalnem mediju. Kljub prisotnosti reducentov, ki jih cementarne dodajo v cement (Ur. l. EU, 53/2003), se Cr v močno alkalnem mediju z raztopljenim zračnim kisikom delno oksidira v Cr(VI). Koncentracije Cr(VI) v referenčnih cementnih maltah (tudi kot posledica oksidacije Cr(III)) so višje v primeru zdrobljenih kot v primeru kompaktnih malt, ter višje v primeru, ko je bila za izluževalni medij uporabljena slana voda. To lahko pojasnimo z dejstvom, da je topnost in obstojnost Cr(VI) višja pri višjem pH. V primerjavi s kompaktnimi maltami je v izlužkih zdrobljenih malt pH namreč za eno enoto višji (glej pH vzorcev v Preglednici 4.9). Prav tako je v primerjavi z vodnimi izlužki pH za eno enoto višji v izlužkih slane vode. Pri pH vrednostih nad 11 se prične Cr(III) raztapljati in tvori se Cr(OH)_4^- kompleks, ki pa se v močno alkalnih pogojih hitro oksidira z v vodi raztopljenim kisikom v Cr(VI) (Ščančar in Milačič, 2014; Zalar Serjun et al., 2015).



Slika 4.28: Koncentracije celotnega Cr in Cr(VI) v odvisnosti od časa izluževanja z vodo iz kompaktnih in zdrobljenih referenčnih cementnih malt (Cc) ter cementnih malt z dodatkom bele žlindre (CcLS). Višina stolpa predstavlja povprečje dveh paralelnih določitvev (vrednost posamezne določitve je na stolpcu prikazana z intervalom zaupanja).

Fig. 4.28: Leaching of total Cr and Cr(VI) with water over time, from the tested compact and ground reference cement mortars (Cc) and cement mortars with the addition of ladle slag (CcLS). The results represent the average of two parallel samples (the error bars indicate the higher and lower determined concentrations).

Ker je oksidacija počasen proces, je koncentracija Cr(VI) v izlužkih referenčnih cementnih malt v vodi in slani vodi s časom postopoma naraščala. V primeru slane vode se je naraščanje koncentracije Cr(VI) postopoma stabiliziralo. Po približno 120 dneh je koncentracija Cr(VI) dosegla konstantno vrednost. Nasprotno je v primeru izluževanja z vodo opažena manj izrazita stabilizacija koncentracije Cr(VI) v izlužkih (koncentracija Cr(VI) je dosegla konstantno vrednost po približno 150 dneh), z izjemo izlužkov kompaktnih referenčnih cementnih malt, kjer je opažen trend naraščanja koncentracije Cr(VI) v celotnem času trajanja poskusa.



Slika 4.29: Koncentracije celotnega Cr in Cr(VI) v odvisnosti od časa izluževanja s slano vodo iz kompaktnih in zdrobljenih referenčnih cementnih malt (Cc) ter cementnih malt z dodatkom bele žlindre (CcLS). Višina stolpca predstavlja povprečje dveh paralelnih določitvev (vrednost posamezne določitve je na stolpcu prikazana z intervalom zaupanja).

Fig. 4.29: Leaching of total Cr and Cr(VI) with saline water over time, from the tested compact and ground reference cement mortars (Cc) and cement mortars with the addition of ladle slag (CcLS). The results represent the average of two parallel samples (the error bars indicate the higher and lower determined concentrations).

V primerjavi z referenčnimi cementnimi maltami so koncentracije izluženega celotnega Cr in Cr(VI) v vodi in slani vodi, ter v izlužkih kompaktnih in zdrobljenih maltah v času trajanja poskusa izrazito nižje v cementnih maltah, v katerih je bilo 30 mas. % cementa nadomeščenega z belo žlindro. Iz navedenega je nedvoumno razvidno, da k izluževanju celotnega Cr in Cr(VI) v izluževalni medij prispeva predvsem cement, oziroma, da bela ponovčna žlindra učinkovito imobilizira in reducira Cr iz cementa, kar se posledično odraža v signifikantno nižjih koncentracijah celotnega Cr in Cr(VI) v izlužkih cementnih malt z dodatkom bele žlindre. Tako lahko zaključimo, da Cr, ki se je izlužil iz

cementnih malt z dodatkom bele žindre, primarno izvira iz cementa in ne iz bele žindre, ter da bela žindra učinkovito stabilizira Cr(VI), ki se izluži iz cementa (Zalar Serjun et al., 2015).

Iz rezultatov analiz je prav tako razvidno, da so se koncentracije Cr(VI) v vodnih izlužkih (Slika 4.28) kompaktnih cementnih malt z dodatkom bele žindre v primerjavi z referenčnimi cementnimi maltami, zmanjšale za ~20 %, v zdrobljenih maltah pa je bilo zmanjšanje še večje, in sicer ~50 %. Učinek zmanjšanja koncentracije Cr(VI) ob dodatku bele žindre cementnim maltam je v primeru izluževanja v slani vodi še izrazitejši (Slika 4.29). V izlužkih slane vode iz cementnih malt z dodatkom bele žindre se je namreč koncentracija Cr(VI) v kompaktnih maltah zmanjšala za ~ 50 %, ter za ~ 80 % v zdrobljenih maltah. Iz rezultatov je tudi razvidno, da koncentracije Cr(VI) s časom upadajo. Zmanjševanje koncentracije Cr(VI) v izlužkih je opazno že kmalu po začetku eksperimenta (po 14 dneh). Zmanjšanje koncentracije Cr(VI), kot posledica dodatka bele žindre cementnim maltam, je najbolj izrazito v izluževalnem mediju z višjo ionsko močjo (slana voda) ter v kompozitih z večjo specifično površino (zdrobljene malte).

Iz slike 4.28 je tudi razvidno, da so koncentracije izluženega Cr(VI) z vodo iz cementnih malt z dodatkom bele žindre nizke in niso presegle vrednosti $25 \mu\text{g L}^{-1}$ v primeru kompaktnih, ter $50 \mu\text{g L}^{-1}$ v primeru zdrobljenih malt. Nekoliko višje, toda še vedno nizke koncentracije dosega Cr(VI), izlužen iz cementnih malt z dodatkom bele žindre v slani vodi (Slika 4.29), in sicer manj kot $45 \mu\text{g L}^{-1}$ iz kompaktnih, ter manj kot $179 \mu\text{g L}^{-1}$ iz zdrobljenih malt.

Slovenska zakonodaja trenutno predvideva določitev šestvalentnega kroma v okoljskih vzorcih samo pri odvajanju odpadnih voda (Ur. l. RS, 64/2012). Mejna vrednost onesnaženosti pri neposrednem in posrednem odvajanju v vode ter pri odvajanju v javno kanalizacijo je za Cr(VI) $100 \mu\text{g L}^{-1}$ (Ur. l. RS, 64/2012). Iz slike 4.28 je razvidno, da so koncentracije izluženega Cr(VI) iz kompaktnih cementnih malt z dodatkom bele žindre v vodi in slani vodi nižje od $30 \mu\text{g L}^{-1}$, oziroma $50 \mu\text{g L}^{-1}$, medtem ko so bile koncentracije Cr(VI) iz zdrobljenih cementnih malt z dodatkom bele žindre v vodi in slani vodi nižje od $40 \mu\text{g L}^{-1}$, oziroma $100 \mu\text{g L}^{-1}$. Iz navedenega je razvidno, da izluževanje Cr(VI) iz cementnih malt z dodatkom bele žindre ne predstavlja okoljske nevarnosti, tudi v najslabšem možnem predvidenem scenariju, ko malte z dodatkom bele ponovne žindre v okolju slane vode s časom razpadejo. Rezultati tudi kažejo, da so koncentracije izluženega Cr(VI) v primeru izluževanja referenčnih cementnih malt v vodi za največ 1,7 krat večje od izlužkov cementnih malt z dodatkom bele žindre v enakem mediju, medtem ko koncentracije izluženega Cr(VI) iz zdrobljenih cementnih referenčnih malt v slani vodi po doseženi stabilizaciji celo presegajo zakonodajno mejo in sicer za več

kot 6 krat. Te primerjave znova kažejo na to, da celotni Cr in Cr(VI), ki se je izlužil iz cementnih malt z dodatkom bele žindre, primarno izvira iz cementa in ne iz bele žindre. Z okoljskega vidika je referenčna cementna malta (ki je uporabljena v gradbeniški praksi) glede izluževanja Cr(VI) bolj problematična, kot je cementna malta, v katerih je 30 mas. % cementa nadomeščenega z preiskovano belo ponovčno žindro.

Na podlagi rezultatov lahko predvidimo, da bi ob nadomeščanju večjega mas. % cementa z belo žindro lahko zagotovili še nižje koncentracije izluževanja Cr(VI) iz cementnih kompozitov in posledično dosegli še večjo razliko do zakonodajno določenih okvirov tudi v primeru najslabšega predvidenega scenarija, ko npr. cementni kompoziti s časom razpadejo v morskem okolju.

4.3.2 Mehanizem mobilizacije Cr v cementnih maltah z dodatkom bele žindre

4.3.2.1 Redukcijski potencial bele žindre

Eden izmed mehanizmov imobilizacije Cr(VI) predstavlja njegova redukcija z donorji elektronov, kot so Fe^{2+} ter S^{2-} ioni (Ščančar in Milačič, 2014). Redukcija Cr(VI) poteče v prisotnosti mineralnih faz kot sta wuestit in magnetit, ki v svoji strukturi vsebujeta dvovalentno železo, preko sorpcijsko – redukcijskega mehanizma (Preglednica 2.4). Žindri iz elektroobločne peči (EAFS) in plavžni žindri (BFS) je bila v izsledkih literature pripisana redukcijska kapaciteta zaradi prisotnosti sulfida in Fe(II) (Giesecke et al., 2000; Cantrell in Williams, 2012).

Bela žindra ima redukcijske lastnosti, saj jo skoraj 15 mas. % sestavljata mineralni fazi wuestit in magnetit (glej Sliko 4.8 oz. Preglednico 4.4), hkrati pa je v njej prisoten tudi oldhamit (Sliki 4.10 in 4.11). Večje zmanjšanje koncentracij Cr(VI) v izlužkih slane vode zdrobljenih cementnih malt z dodatkom bele žindre v primerjavi z vodnimi izlužki kompaktnih malt z dodatkom bele žindre, glede na ekvivalentne izlužke referenčnih cementnih malt (Slike 4.28, 4.27), smo pripisali večji specifični površini zdrobljenih kompozitov ter večji ionski moči slane vode. Večja površina zdrobljenih malt in večja ionska moč slanega izluževalnega medija povzročata namreč tudi večje izluževanje reducentov iz komponent bele žindre v malti, kar simultano vodi do večje redukcije Cr(VI). Izsledki literature navajajo, da hematit (ki ima Fe(II) v strukturi blizu površine) sicer reducira Cr (VI) s sorpcijo na površino minerala, pri čemer hematit preide v maghemit ($\gamma \text{Fe}^{3+}_2\text{O}_3$) (Ajouyed et al., 2010, Peterson et al., 1997). Večja specifična površina zdrobljenih malt z dodatkom bele žindre pripomore k temu, da je za tak mehanizem na razpolago več hematita, ki lahko reducira Cr(VI).

Kljub visokemu pH, ki sicer ne favorizira redukcijskih procesov (npr. redukcija z magnetitom je pri visokem pH omejena (He in Traina, 2005)) zaključujemo, da večje količine reductentov, ki so se izlužile, ter več faze, ki je na razpolago za adsorpcijsko – redukcijski mehanizem, vsaj deloma oz. do odločene mere pripomorejo k znižanju koncentracije Cr(VI) oz. njegovi redukciji v izlužkih malt z dodano belo žlindro. K imobilizaciji pa so prispevali tudi drugi mehanizmi.

4.3.2.2 *Imobilizacija Cr v vezivu cementnih malt z dodatkom bele žlindre*

Rezultati dolgoročnega izlužitvenega testa kažejo, da v maltah, v katerih je bilo 30 mas. % cementa nadomeščenega z belo žlindro, pride do imobilizacije Cr. Ker je proces imobilizacije Cr v cementni matrici dobro poznan, smo preverili, ali je eden od mehanizmov zmanjšanja koncentracije Cr v cementnih maltah z dodatkom bele žlindre tudi imobilizacija Cr z nastalimi hidratacijskimi produkti v preiskovanih cementnih sistemih. Imobilizacija toksičnih prvin cementne matrice vključuje izomorfno nadomeščanje, absorpcijo, enkapsulacijo (zajetje) in redukcijo (Preglednica 2.4).

Da bi definirali vrsto in količino hidratacijskih produktov, ki so v cementnih maltah nastali med izlužitvenim testom in tako preverili, ali so v njih prisotne faze, katerim je pripisan imobilizacijski mehanizem Cr, smo po končanem izlužitvenem testu izvedli Rietveldovo analizo. Ker je bila razlika v koncentraciji Cr v izlužkih med obema različnima maltama najbolj očitna v primeru zdrobljenih kompozitov, smo določili mineralno sestavo veziva zdrobljenih cementnih malt z dodatkom bele žlindre in jo primerjali z vezivom zdrobljenih referenčnih cementnih malt. Po končanem izlužitvenem testu smo tako analizo opravili na zdrobljenih kompozitih, ki so se izluževali tako v vodi kot v slani vodi (kot je opisano v poglavju 3.2.2).

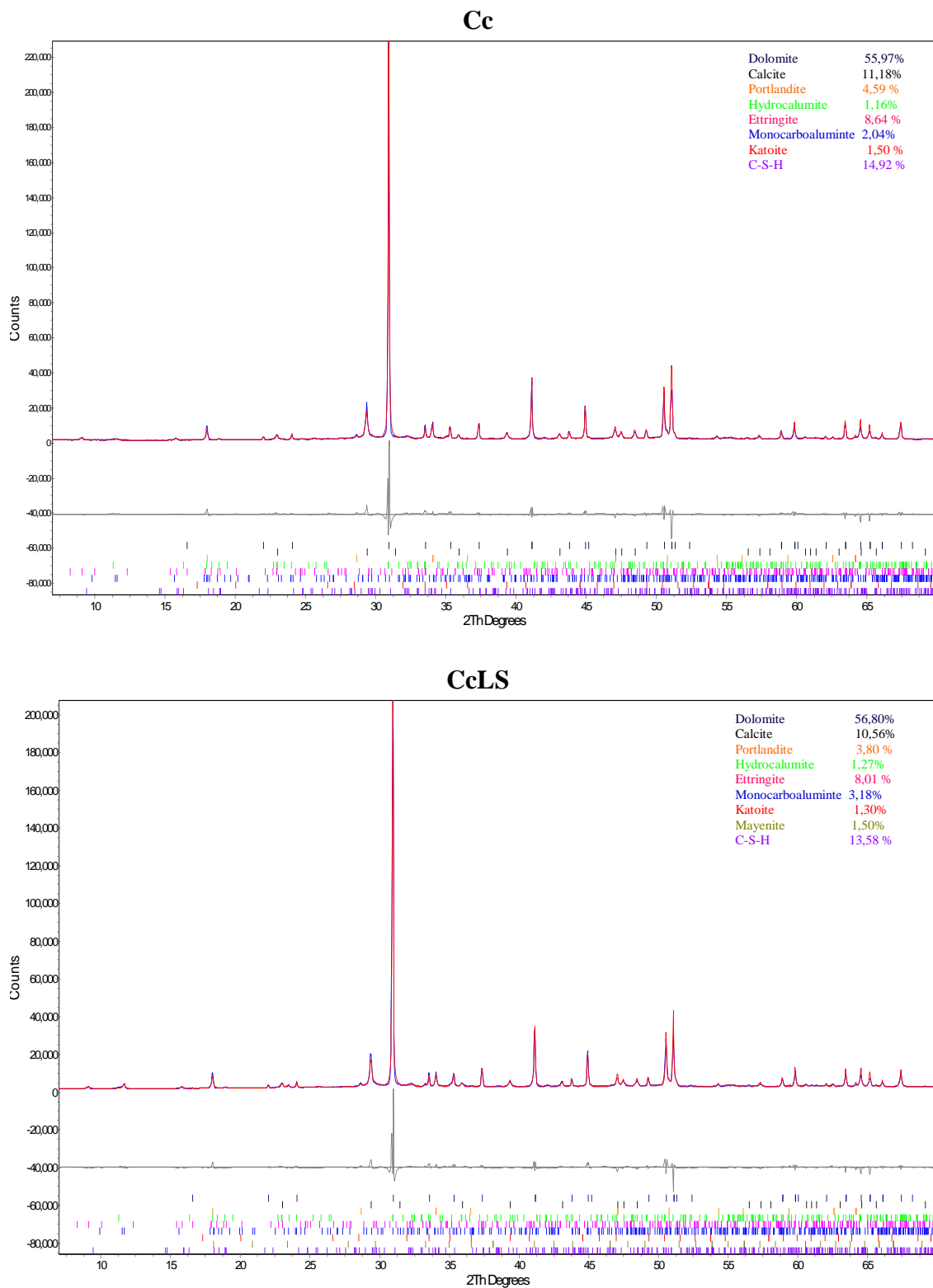
Na podlagi rezultatov XRD analize nismo mogli identificirati nobene mineralne faze, ki bi v svoji kristalni strukturi imela vgrajen Cr. Razlog za to je dejstvo, da imajo morebitni novonastali hidratacijski produkti, ki v svojo strukturo vključujejo Cr, kot so npr. Cr-tringit, bentorit, CrO₄-AFm, Cr-C-S-H, zelo podobno strukturo kot primarne faze (tringit, AFm, C-S-H) in so zato njihovi difraktogrami identični. Na drugi strani lahko nastali hidratacijski produkti vključujejo Cr v svojo strukturo le deloma, kar povzroči nastanek trdnih raztopin in kar privede do manjše spremembe oblike osnovne celice, kar se na difraktogramu odraža v obliki modifikacije (širitev) uklonov. Hidratacijski produkti imajo lahko tudi nizko stopnjo kristaliničnosti in jih je zaradi tega z XRD težko identificirati, hkrati pa prihaja do prekrivanja značilnih uklonov zaradi nekoliko različnih možnih razmikov med atomi v strukturi hidratov. Pomanjkljivost XRD metode je tudi njena občutljivost, saj mora biti za identifikacijo faza v vzorcu prisotna v količini ~ 3–5 mas. %. Zaradi navedenega z XRD analizo tako

heterogenih sistemov, kot so mešani cementni kompoziti, pogosto ni možno identificirati prisotnosti faz, ki v svoji kristalni strukturi vključujejo krom (Trezza and Ferraiuelo, 2003, Rha et al. 2000).

Rietveldova analiza veziva zdrobljenih malt po končanem izlužitvenem testu je prikazana na Slikah 4.30 in 4.31, kjer modri difraktogram predstavlja izmerjen difraktogram, rdeči difraktogram predstavlja najoptimalnejše ujemanje med izmerjenim in izračunanim difraktogramom, ki smo ga lahko dosegli, sivi difraktogram pa predstavlja njuno razliko.

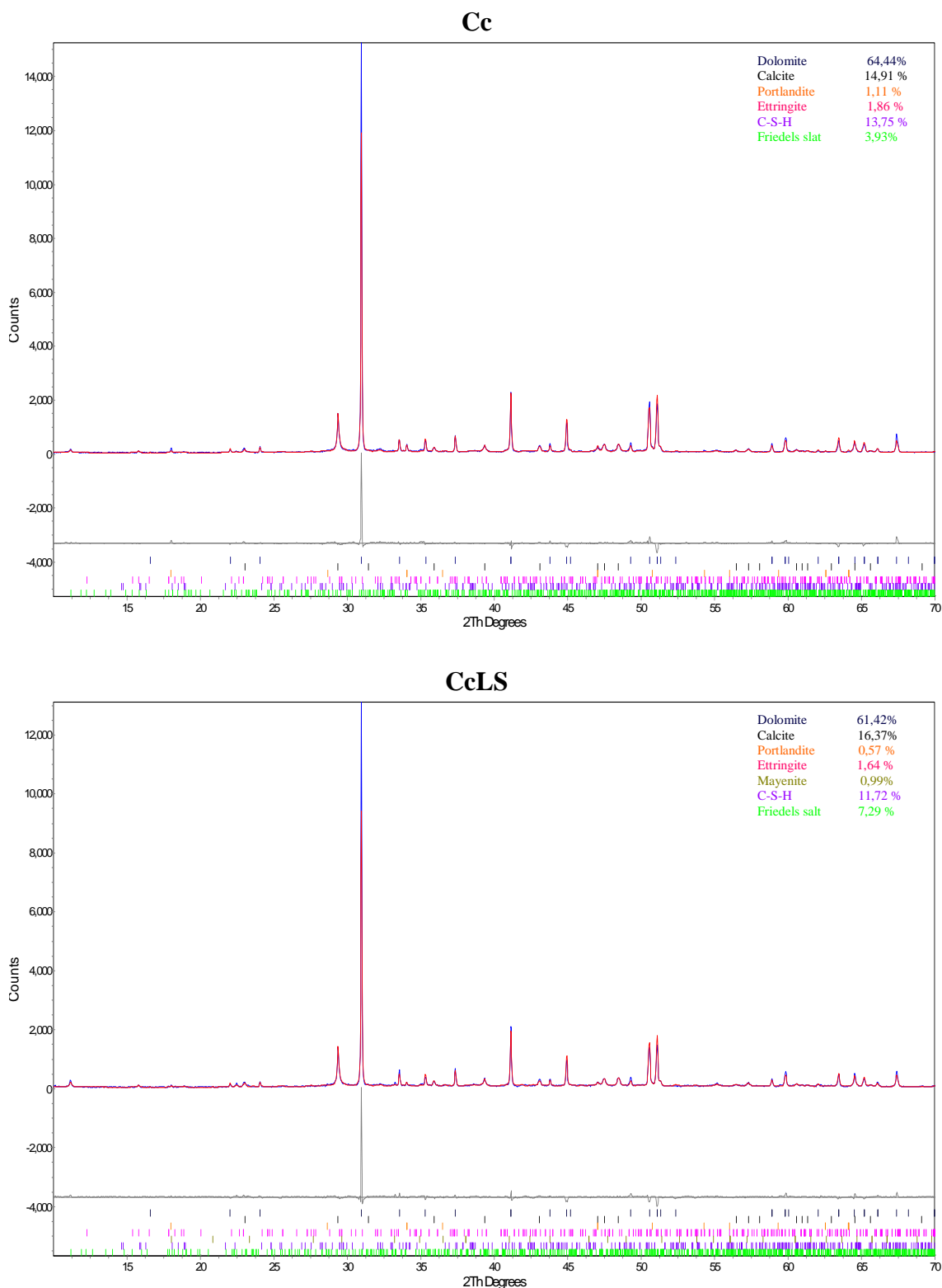
Rezultati XRD veziva zdrobljenih kompozitov po končanem izlužitvenem testu so pokazali, da je fazna sestava veziva referenčnih cementnih malt podobna fazni sestavi veziva referenčnih cementnih malt, v katerih je bilo 30 mas. % nadomeščenega z belo žlindro. Bolj izrazito se fazna sestava veziva razlikuje med maltami, ki so se izluževale v vodi in maltami, ki so se izluževale v slani vodi.

Faze, ki smo jih na podlagi XRD analize identificirali in so prisotne v vezivu vseh zdrobljenih malt po končanem izlužitvenem testu, so: dolomit, kalcit, portlandit, etringit in C-S-H. Dolomit predstavlja frakcijo agregata, kalcit je prisoten kot del agregata, del pa je lahko nastal kot posledica karbonatizacije portlandita, medtem ko so portlandit, etringit in C-S-H tipični hidratacijski produkti cementnih sistemov. Mayenit je prisoten le v vezivu cementne malte z dodatkom bele žlindre in je v vezivu prisoten kot faza bele žlindre, ki še ni popolnoma hidratizirala. Poleg naštetih mineralnih faz so bile v vezivu malt, ki so se izluževale v vodi, definirani še hidrokalumit (Hy), monokarboaluminat (Mc) in katoit. Friedlova sol (FRs) je bila identificirana le v vezivu malt, ki so se izluževale v slani vodi. Vsi hidratacijski produkti, ki smo jih z XRD potrdili (AFt, AFm, C-S-H in katoit), razen portlandita, so v literaturi znani kot faze, ki so učinkovite pri imobilizaciji Cr. Literatura tudi navaja, da S/S proces oksianionov, kot je CrO_4^{2-} , pravzaprav temelji na teh fazah (Trezza in Ferraiuelo, 2003; Chrysochoou in Dermatas, 2006; Park et al., 2006; Chen et al., 2009; Dai et al., 2009; Leisinger et al., 2012; Iacobescu et al., 2013; Shao et al., 2013).



Slika 4.30: Rietveldova analiza veziva zdrobljene referenčne cementne malte (Cc) in zdrobljene cementne malte z dodatkom bele žilindre (CcLS) po končanem izlužitvenem testu v vodi.

Fig. 4.30: Rietveld analysis of the binder of ground reference cement mortar (Cc) and ground cement mortar with the addition of ladle slag (CcLS) at the end of the leaching procedure in water.

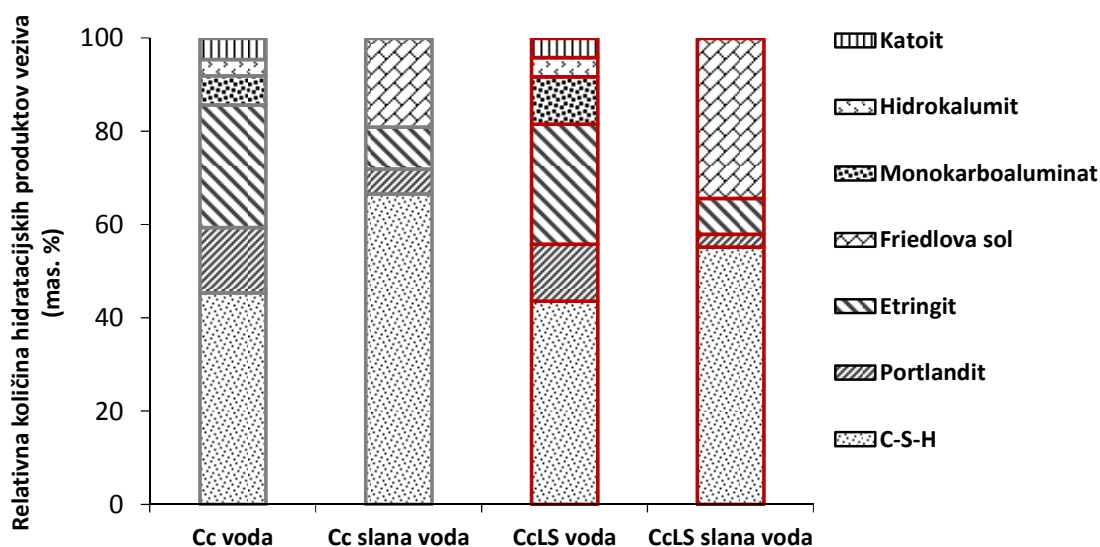


Slika 4.31: Rietveldova analiza veziva zdrobljene referenčne cementne malte (Cc) in zdrobljene cementne malte z dodatkom bele žindre (CcLS) po končanem izlužitvenem testu v slani vodi.

Fig. 4.31: Rietveld analysis of the binder of ground reference cement mortar (Cc) and guond cement mortar with the addition of ladle slag (CcLS) at the end of the leaching procedure in salt water.

Na podlagi zgornjih rezultatov smo naredili relativno primerjavo količin hidratacijskih produktov v vezivu posamezne zdrobljene malte po izlužitvenem testu (vrednosti smo normalizirali na 100 %), kar prikazuje slika 4.32.

Primerjava relativnih količin hidratacijskih produktov, ki smo jih pridobili z Rietveldovo analizo (Slika 4.30) kaže, da je razmerje med etringitom, AFm fazami (Hy, Mc) skupaj s katoitom in C-S-H v vezivu zdrobljenih referenčnih cementnih malt po končanem izlužitvenem testu v vodi 1,8 : 1 : 3,2, v vezivu cementnih kompozitov z dodatkom bele žindre pa 1,7 : 1,2 : 2,9. Razmerje Hy : Mc : katoit v vezivu referenčne cementne malte je 1 : 1,8 : 1,3, medtem ko je to razmerje v vezivu cementne malte z dodatkom bele žindre 1,1 : 2,7 : 1,1. Iz rezultatov je razvidno, da je AFm faz skupaj s katoitom več v vezivu zdrobljene cementne malte z dodatkom bele žindre kot v vezivu zdrobljene referenčne cementne malte. V skladu z rezultati kvantitativne analize hidratacijskih produktov veziva zdrobljenih malt, ki so se izluževale v vodi, je AFm faza zastopana v večji meri v vezivu zdrobljenih malt z dodatkom bele žindre tudi v primeru izluževanja v slani vodi (Slika 4.31). Razmerje etringit: Friedlova sol: C-S-H v hidratacijskih produktih veziva zdrobljene referenčne cementne malte in veziva zdrobljene cementne malte z dodatkom bele žindre po izlužitvenem testu v slani vodi je namreč 1,1 : 2,6 : 8,9 in 1 : 4,4 : 7,1.



Slika 4.32: Relativna količina hidratacijskih produktov veziva zdrobljene referenčne cementne malte (Cc) in cementne malte z dodatkom bele žindre (CcLS) po končanem izlužitvenem testu v vodi in slani vodi.

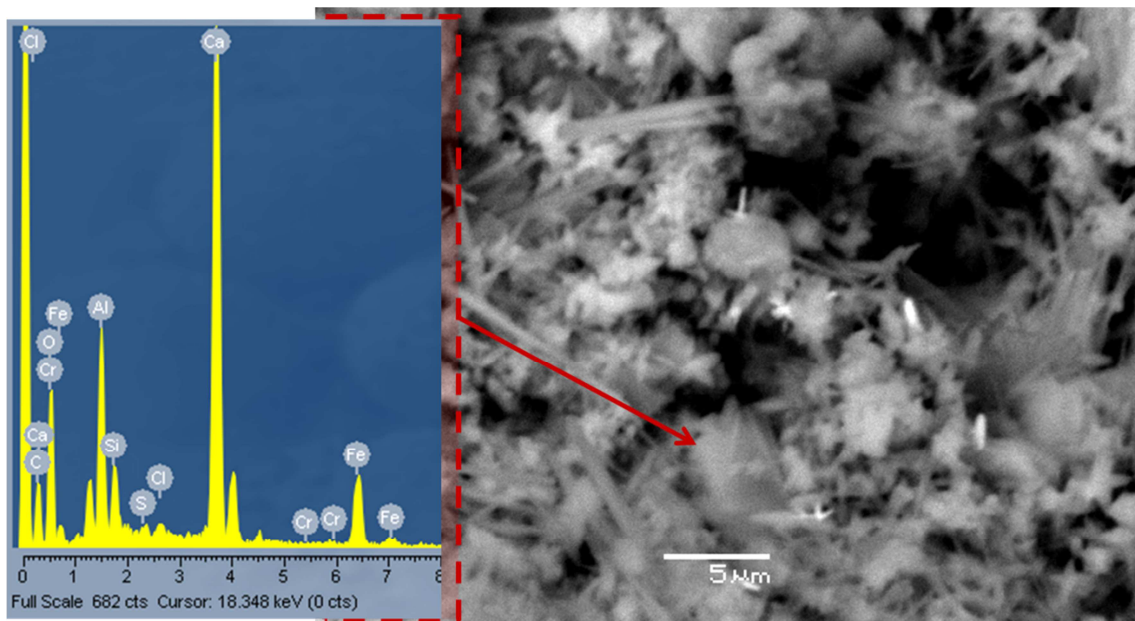
Fig. 4.32: Relative distribution of the binder hydration products in the ground mortar prepared with cement (Cc) and with cement with the addition of ladle slag (CcLS) at the end of the leaching procedure in water and saline water.

Največja razlika v kvantitativni sestavi hidratacijskih produktov veziva med obema različnima maltama po procesu izluževanja v obeh različnih medijih je količina AFm faz, in sicer monokarbonata in Friedlove soli (Slika 4.32). Količini Mc in FRs sta v vezivu cementne malte z dodatkom bele žindre namreč 1,6 oz. 1,9 krat večji kot v vezivu referenčne cementne malte. Večja količina AFm faz v vezivu malte z dodatkom bele žindre je posledica 30 mas. % nadomestka cementa v teh kompozitih. Ker skoraj 44 mas. % bele žindre sestavljajo kalcijevi aluminati, je v procesu hidratacije v vezivu cementnih malt z dodatkom bele žindre tako nastalo več AFm faze. V primerjavi z referenčnimi cementnimi maltami je v maltah z dodatkom bele žindre etringit prisoten v manjši količini, kar je prav tako posledica nadomeščanja cementa z belo žindro. Celotna količina sadre, ki je prisotna v cementu, je v maltah z dodatkom bele žindre manjša, zato je bilo v sistemu med hidratacijo (tekem izlužitvenega testa) za tvorbo etringita na razpolago manj SO_3 . Na podoben način lahko razložimo tudi manjšo vsebnost C-S-H v vezivu malt z belo žindro, saj je zaradi nadomeščanja cementa med hidratacijo na razpolago v sistemu manj kalcijevih silikatov, iz katerih C-S-H nastaja. Kalcijevi silikati so sicer sestavna komponenta bele žindre, vendar so njihove reaktivne modifikacije prisotne le v količini 6,7 mas. %. Tudi portlandita je v cementnih maltah z dodatkom bele žindre po izlužitvenem testu manj kot v referenčnih cementnih maltah. Delni vzrok smo ponovno pripisali manjši vsebnosti kalcijevih silikatov v sistemu malt z dodano belo žindro, ker pa vzporedno na količino portlandita vplivajo tudi mehanizmi, kot je karbonatizacija, tega ne moremo trditi z gotovostjo. Vsekakor je še posebej očitna razlika v količini portlandita, ko med seboj primerjamo oba različna izluževalna medija – večja ionska moč slane vode povzroči bolj intenzivno raztapljanje CH in posledično večji pH slane vode.

Shao s sodelavci (2013) in Liu s sodelavci (2014) sta v svojih raziskavah pokazala, da je vezivo, ki vsebuje veliko Friedlove soli bolj učinkovito za fiksacijo Cr(III) in Cr(VI) v primerjavi z vezivom, ki temelji na AFt in C-S-H fazi. Izsledki literature tudi navajajo, da C-S-H nima tako visoke adsorpcijske kapacitete za $\text{Cr}_2\text{O}_4^{2-}$ kot Friedlova sol, etringit pa je na drugi strani stabilen le pri $\text{pH} > \sim 10,5$ (Shao et al., 2013; Park et al., 2006). Friedlova sol je glavni in stabilni C-A-H hidratacijski produkt cementnih kompozitov, podvrženih delovanju slane vode (Dai et al., 2009). Na podlagi rezultatov Rietveldove analize lahko zaključimo, da so AFm faze tiste, ki so v največji meri odgovorne za nižje koncentracije kroma v izlužkih cementnih malt z dodatkom bele žindre. Ker je količina hidrokalumita, monokarboaluminata in Friedlove soli očitno večja v vezivu cementnih malt z dodatkom bele žindre v primerjavi s količino teh v vezivu referenčnih cementnih malt, v maltah, v katerih smo 30 mas. % cementa nadomestili z belo žindro, pa je koncentracija izluženega Cr veliko manjša kot v referenčnih cementnih maltah, zaključujemo, da je heterogena imobilizacija Cr povezana s hidrokalumitom,

monokarboaluminatom in s Friedlovo soljo, ki so med hidratacijo cementne malte z dodatkom bele žindre v izluževalnih medijih nastali kot produkti in imobilizirali Cr (Zalar Serjun et al., 2015).

Da bi dodatno identificirali oz. potrdili mineralne faze, ki so med hidratacijo cementnih malt nastale in imobilizirale Cr, smo po končanem izlužitvenem testu opravili tudi SEM/EDS analizo. Poleg Cr v fazah, ki so sestavni del bele žindre (kromit, Cr-Fe zlitine), smo na podlagi SEM/EDS analize Cr sicer potrdili tudi v hidratacijskih produktih veziva zdrobljene malte z dodatkom bele žindre po izluževanju v slani vodi (Slika 4.33). Na podlagi analize pa faze, ki vsebuje Cr, ne moremo eksplicitno definirati, saj gre za med seboj bolj ali manj prepletene hidratacijske produkte, na katerih smo z EDS identificirali prisotnost Cr. Z EDS analizo ni možno analizirati kemijske sestave poljubno majhnega območja (najmanjše območja, s katerega elektronski snop analizira podatke o kemijski sestavi ima površino 1–2 μm in globino 1 μm , kar predstavlja t. i. interakcijski volumen), zato so v kemijsko sestavo, ki jo EDS generira iz mikropodročij, vključene tudi informacije iz okolice (Scrivener, 2004; Han et al., 2012).



Slika 4.33: SEM/EDS analiza hidratacijskega produkta cementne malte z dodatkom bele žindre (CcLS) po končanem izlužitvenem testu v slani vodi, ki v svoji strukturi vsebuje Cr .

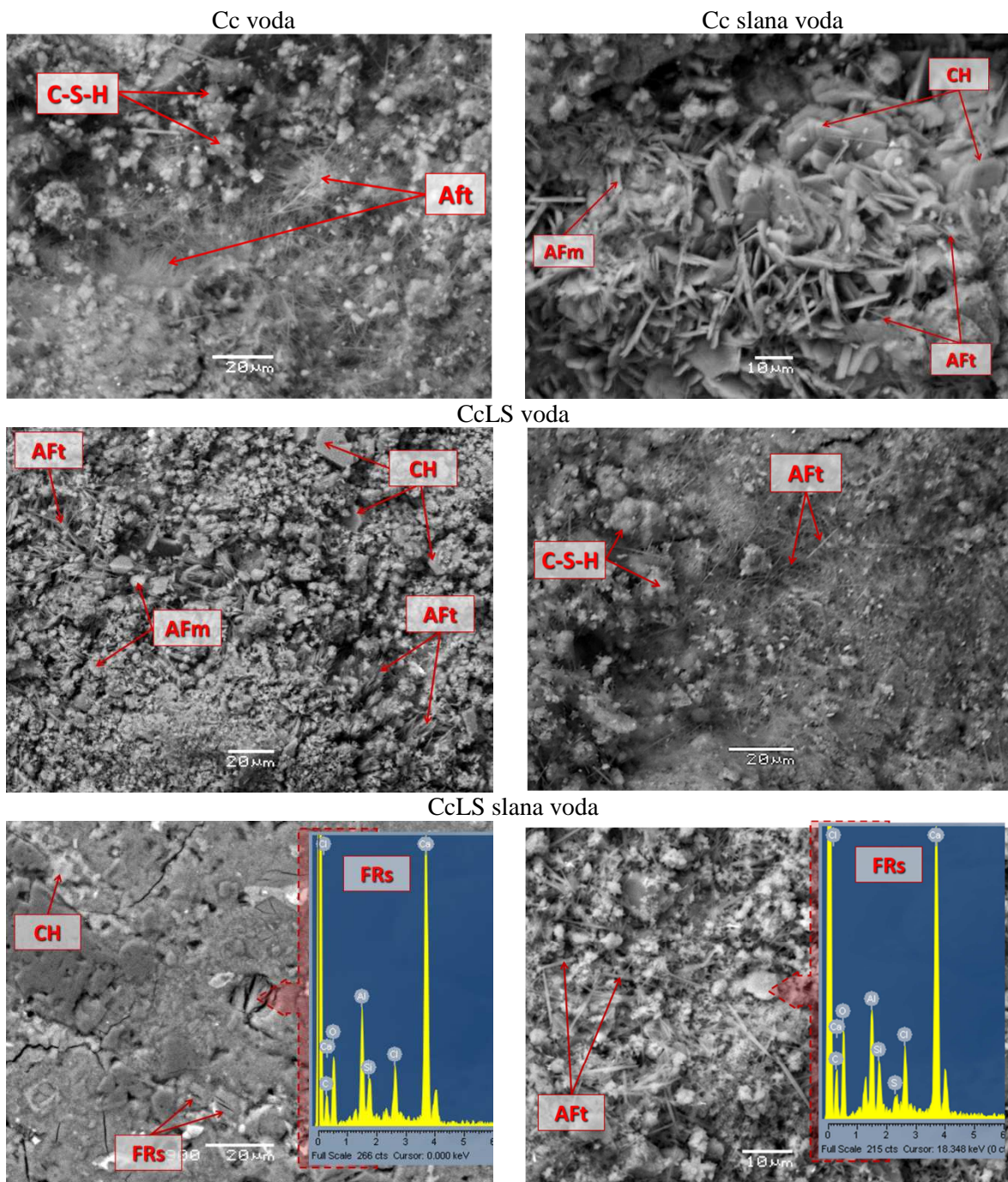
Fig. 4.33: SEM/EDS analysis of hydration product which incorporate Cr in its structure from the ground cement mortar with the addition of ladle slag (CcLS) at the end of the leaching procedure in saline water.

Glede na opisane omejitve ni bilo mogoče povsem točno ugotoviti, v katero od mineralnih faz zdrobljene malte z dodatkom bele žindre se je med izlužitvenim testom v slani vodi Cr vgradil. Kot je

razvidno iz Slike 4.33, je EDS analiza izbranega hidratacijskega produkta podala naslednjo kvalitativno sestavo: Ca, Al, Si, Cl, S, Fe in Cr. Glede na vsebnost Ca, Al in Cl ter ploščičasto (oz. tej podobno) obliko nastopanja analizirane faze, lahko ne glede na omenjeno, z veliko verjetnostjo domnevamo, da gre za AFm fazo, Friedlovo sol.

Ker je površinski naboj C-S-H odvisen od razmerja C/S, imajo C-S-H faze z nižjim C/S razmerjem večjo kapaciteto vezave kovin (Laforest in Duchesne, 2005). V vezivu zdrobljenih cementnih malt smo po končanem izluževalnem testu opravili dvajset EDS analiz C-S-H faze. Rezultati analiz so pokazali, da je razmerje C/S v C-S-H fazi v zdrobljenih referenčnih cementnih maltah dosegalo vrednosti od 3 do 3,3, s povprečno vrednostjo 3,1 in varianco 0,61. Dodatek bele žlindre v mešani cementni malti je to razmerje znižal, saj je razmerje C/S v C-S-H fazi zdrobljenih cementnih malt z dodatkom bele žlindre dosegalo vrednosti 2,5–2,9, z nižjo povprečno vrednostjo (2,7) in večjo varianco (0,98). Razlika med razmerji C/S v C-S-H med zdrobljenimi maltami, ki so se izluževale v vodi in tistimi, ki so se izluževale v slani vodi, ni jasno izražena. Nižje razmerje C/S v C-S-H v maltah z dodano belo žindro bi lahko nakazovalo na večjo učinkovitost imobilizacijskega mehanizma v maltah z dodatkom bele žlindre v primerjavi z referenčnimi cementnimi maltami, kar so potrdili rezultati dolgoročnega izlužitvenega testa. Na podlagi meritev razmerja C/S v C-S-H fazah lahko predvidevamo, da C-S-H, ki je nastal v referenčni malti nekoliko drugače veže ione kot C-S-H, ki je nastal v cementni malti z dodatkom bele žlindre. Domnevamo lahko, da ima C-S-H cementnih malt z dodatkom bele žlindre večjo kapaciteto vezave (Cr) ionov v primerjavi s C-S-H, ki nastane v referenčnih cementnih maltah. Čeprav je Rietveldova analiza pokazala, da vsebuje vezivo cementne malte z dodatkom bele žlindre manj C-S-H faze v primerjavi z referenčnimi cementnimi maltami, razmerje C/S nakazuje, da se v C-S-H cementnih malt z dodatkom bele žlindre kovinski ioni lažje imobilizirajo. Na tem mestu moramo izpostaviti dejstvo, da so razmerja C/S, ki smo jih izmerili, precej visoka glede na običajne vrednosti v PC pastah (~1,2 do ~2,1), ne glede na to, da z dodajanjem SCM v sisteme razmerje C/S lahko zelo variira (Richardson, 2008, Neville, 2003). Ugotovljena precej visoka razmerja C/S lahko glede na literaturo pripišemo EDS analizni metodi (interakcijskemu volumnu) (Han et al., 2012)

Na sliki 4.34 je prikazan SEM/EDS zdrobljenih referenčnih cementnih malt (Cc) in zdrobljenih cementnih malt z dodatkom bele žlindre (CcLS) po končanem izlužitvenem testu, na kateri so razvidne faze: ploščičaste AFm faze, heksagonalne ploščičasta Friedlova sol (Liu et al., 2014; Chidiac et al. 2012), retikularna C-S-H faza, heksagonalni portlandit in prizmatični, stebričasti Aft.



Slika 4.34: SEM/EDS mikrosnetki zdrobljene referenčne cementne malte (Cc) in zdrobljene cementne malte z dodatkom bele žindre (CcLS) po končanem izlužitvenem testu v vodi in slani vodi.
 Fig. 4.34: SEM/EDS micrographs of the ground mortar prepared with cement (Cc) and with cement with the addition of ladle slag (CcLS) at the end of the leaching procedure in water and saline water.

4.3.3 Mehansko-fizikalne lastnosti malt po končanem izlužitvenem testu

Tik pred začetkom (28 dni stare cementne malte) in po končanem dolgoročnem izlužitvenem testu v vodi in slani vodi (po 180 dneh izluževanja, ko so bile malte stare 208 dni), smo na kompaktnih referenčnih cementnih maltah (Cc) in cementnih maltah z dodatkom bele žindre (CcLS) določili upogibno (R_f) in tlačno (σ_c) trdnost. Izmerjene vrednosti prikazuje Preglednica 4.11.

Preglednica 4.11: Upogibne (R_f) in tlačne (σ_c) trdnosti s standardnimi deviacijami (s) preiskovanih kompaktnih referenčnih cementnih malt (Cc) in cementnih malt z dodatkom bele žindre (CcLS), pred in po končanem izlužitvenem testu.

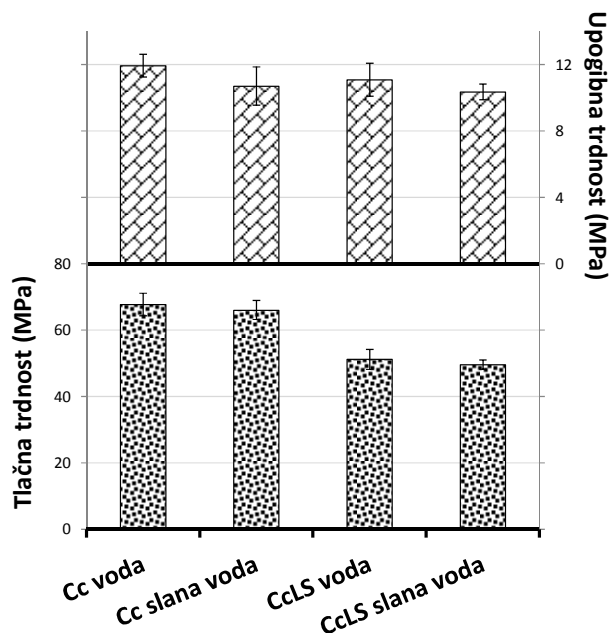
Table 4.11: Flexural (R_f) and compressive (σ_c) strength with the corresponding standard deviations (s) of the investigated compact reference cement mortars (Cc) and the cement mortars with the addition of ladle slag (CcLS), before and after the leaching test.

Meritve (čas)	Cc		CcLS	
	$R_f \pm s$	$\sigma_c \pm s$	$R_f \pm s$	$\sigma_c \pm s$
	(MPa)			
Pred izluževanjem (28 dni):	9,97 ± 0,46	59,45 ± 3,94	8,94 ± 0,79	46,22 ± 3,14
Po izluževanju (208 dni):				
VODA	11,93 ± 0,69	67,73 ± 3,37	11,08 ± 0,99	51,18 ± 3,02
SLANA VODA	10,70 ± 1,15	66,03 ± 2,85	10,35 ± 0,47	49,60 ± 1,40

Cementne malte z dodatkom bele žindre konstantno dosegajo nižje trdnosti od cementnih referenčnih malt. Vrednosti so nižje tako pred začetkom (pri starosti malt 28 dni), kot po končanem 180 dnevnem izlužitvenem testu (pri starosti malt 208 dni). Ti rezultati se skladajo z rezultati, ki smo jih predstavili v poglavju 4.2.4.1. Glede na mineralno sestavo veziva malt po izlužitvenem testu (Slika 4.32) ter dejstva, ki smo jih navedli in interpretirali že v poglavju 4.2.4.1. zaključujemo, da so manjše trdnosti cementnih malt z dodatkom bele žindre po končanem izlužitvenem testu posledica samih karakteristik bele žindre, s katero smo nadomestili del cementa, ter njenih vplivov na sistem cementnih malt.

Malte, ki so se 180 dni izluževale v vodi, dosegajo nekoliko višje trdnosti v primerjavi z maltami, ki so se izluževale v slani vodi (statistične razlike sicer ne moremo potrditi). Upogibne in tlačne trdnosti malt, izluževanih v vodi, so namreč v povprečju višje za 1 MPa in 1,6 MPa od ekvivalentnih trdnosti malt, ki so se izluževale v slani vodi. Večja ionska moč slane vode v primerjavi z vodo predstavlja bolj agresivn medij, kar se odraža v nižjih vrednosti mehanskih karakteristik malt.

Mehanske trdnosti malt po končanem izlužitvenem testu prikazuje slika 4.35.

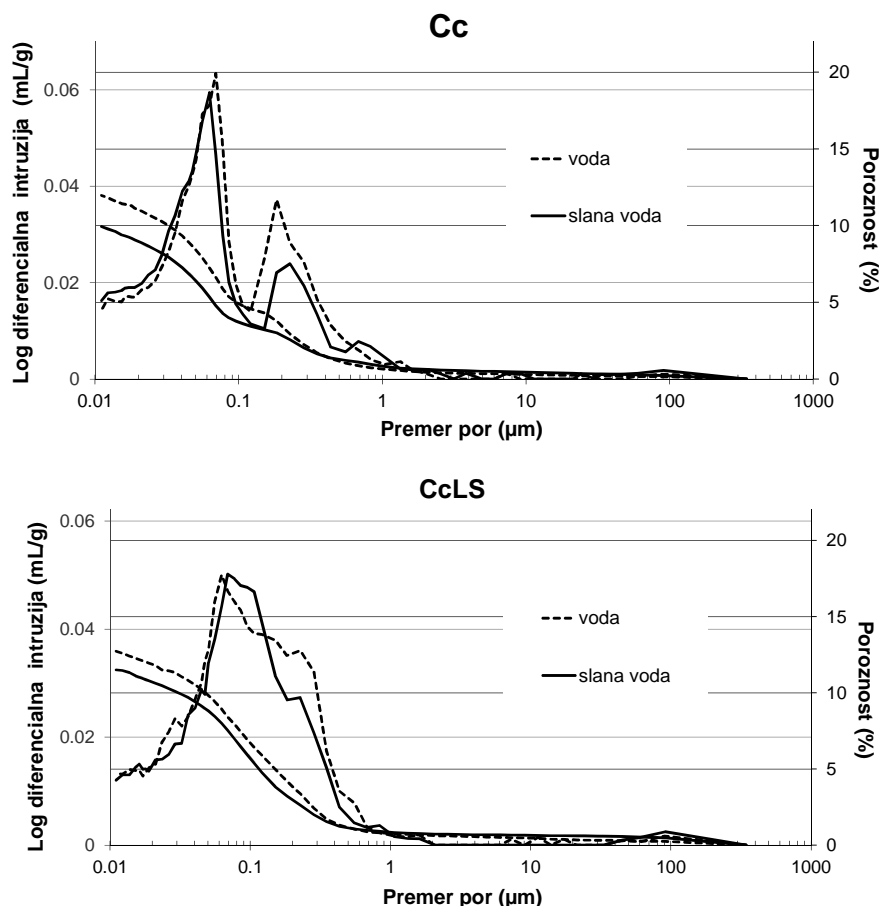


Slika 4.35: Upogibne in tlačne trdnosti preiskovanih kompaktnih referenčnih cementnih malt (Cc) in cementnih malt z dodatkom bele žindre (CcLS) po 180 dneh izluževanja v vodi in slani vodi.

Fig. 4.35: Flexural and compressive strengths of the investigated reference cement mortars (Cc) and the cement mortars with the addition of ladle slag (CcLS), after 180 days of exposure to water and saline water.

Izsledki literature navajajo, da indeks korozije (I_c) predstavlja kriterij, na podlagi katerega lahko klasificiramo odpornost oz. trajnost materiala v določenem specifičnem agresivnem mediju (Frias et al., 2013). Indeks korozije je definiran kot razmerje med upogibno trdnostjo materiala, izpostavljenega agresivnemu izluževalnemu mediju (F_s') in upogibno trdnostjo materiala, izpostavljenega vodi (F_s). Material je klasificiran kot odporen oz. trajen v določenem agresivnem mediju, če je vrednost indeksa korozije večja od 0,7 ($I_c = F_s'/F_s \geq 0,7$). Na podlagi meritev upogibne trdnosti smo tako določili I_c po končanem izlužitvenem testu za obe preiskovani cementni malti. Rezultati kažejo, da je I_c referenčnih cementnih malt enak 0,89, medtem ko I_c cementnih malt z dodatkom bele žindre dosega vrednost 0,93. Ker je I_c cementnih malt z dodatkom bele žindre $\geq 0,7$ lahko zaključimo, da je preiskovana cementna malta z dodatkom bele žindre klasificirana kot odporna oz. trajna v slanem izluževalnem mediju v časovnem intervalu ter eksperimentalnih pogojih dolgoročnega izlužitvenega testa, ki smo ga izvedli. Pri tem je indeks korozije cementne malte z dodatkom bele žindre celo nekoliko višji od indeksa korozije referenčne cementne malte (statistično tega sicer ne moremo potrditi), kar je v skladu z izsledki literature (Manso et al., 2011b) in kaže na to, da nadomeščanje 30 mas. % cementa z belo žindro v cementni malti ne prispeva k zmanjšanju, ampak ravno nasprotno, k povečanju trajnosti cementne malte (Zalar Serjun et al., 2015).

Po končanem izlužitvenem testu smo na kompaktnih cementnih maltah izvedli tudi MIP analizo ter analizo s plinsko sorpcijo. Porazdelitev por ter poroznost referenčnih cementnih malt ter cementnih malt z dodatkom bele žindre po izluževanju v vodi in slani vodi, določeni z MIP prikazuje slika 4.36.



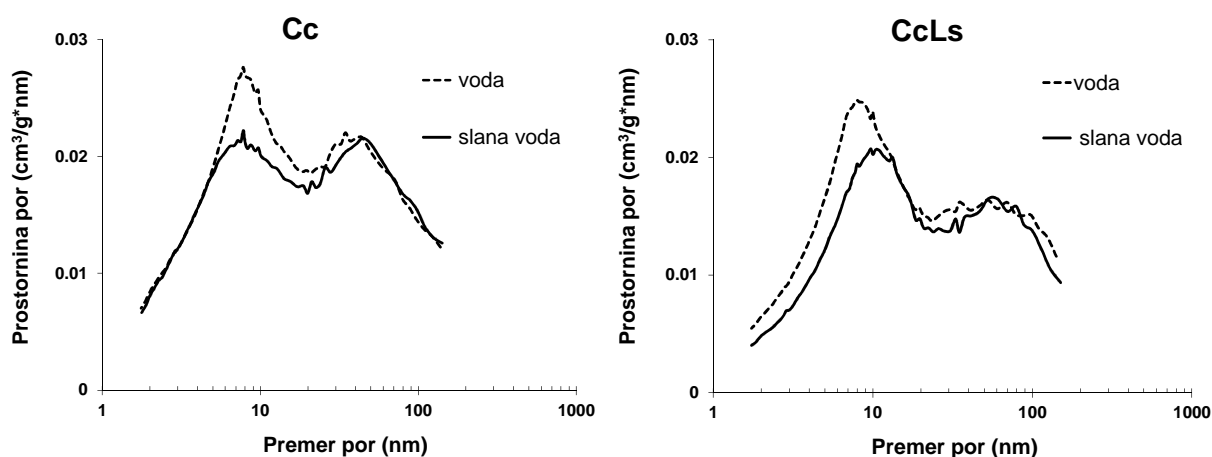
Slika 4.36: MIP analiza porazdelitve por in poroznosti, določena na preiskovanih kompaktnih referenčnih cementnih maltah (Cc) in cementnih maltah z dodatkom bele žindre (CcLS) po 180 dneh izluževanja v vodi in slani vodi.

Fig. 4.36: Pore size distribution and porosity curves, determined by MIP, for the investigated compact reference cement mortars (Cc) and the cement mortars with the addition of ladle slag (CcLS), after 180 days of exposure to water and saline water.

Rezultati MIP analize so pokazali, da je celokupna poroznost cementnih malt z dodatkom bele žindre nekoliko višja od poroznosti referenčnih cementnih malt tako v primeru, ko je bila za izluževalni medij uporabljena voda, kot tudi v primeru slane vode. Večja celokupna poroznost sovпада z nižjimi vrednostmi mehanske trdnosti cementnih malt z dodatkom bele žindre, v primerjavi z referenčnimi cementnimi maltami. Glede na izsledke literature, ki navaja, da krom vpliva na hidratacijo cementnih kompozitov na način, da povzroča skrajšanje C-S-H gelnih vlaken, kar se posledično odraža v večji poroznosti matrike kompozita (Palomo in Palacios, 2003; De Korte in Brouwers 2009), lahko večjo

poroznost cementnih malt z dodatkom bele žindre deloma pripišemo tudi temu mehanizmu. Obe malti izkazujeta bolj ali manj izrazito bimodalno porazdelitev por. Hkrati pa obe cementni malti, ki sta se izluževali v slani vodi, dosegata nižjo celokupno poroznost v primerjavi z maltami, ki so se izluževale v vodi. Tudi količina velikih kapilar (0,05–10 μm) je tako v referenčnih cementnih maltah kot v cementnih maltah z dodatkom bele žindre, ki so se izluževale v slani vodi, generalno manjša v primerjavi s tistimi, ki so se izluževale v vodi. Liu s sodelavci (2014) je vzrok za manjšo poroznost kompozitov, izpostavljenih slani vodi (raztopini NaCl), pripisal nastanku Friedlove soli, ki povzroči preureditev strukture por ter zmanjša njihov volumen. Tako zaključujemo, da je Friedlova sol, ki je med izluževanjem cementnih malt v slani vodi nastala in katero smo z XRD ter SEM/EDS potrdili, povzročila preureditev strukture por in vplivala na zmanjšanje celokupne poroznosti preiskovanih malt, ki so bile izpostavljene slani vodi.

Porazdelitev (nano)poroznosti referenčnih cementnih malt ter cementnih malt z dodatkom bele žindre po izluževanju v vodi in slani vodi, določeno s plinsko sorpcijo, prikazuje slika 4.37.



Slika 4.37: Analiza porazdelitve por, določena s plinsko sorpcijo na preiskovanih kompaktnih referenčnih cementnih maltah (Cc) in cementnih maltah z dodatkom bele žindre (CcLS) po 180 dneh izluževanja v vodi in slani vodi.

Fig. 4.37: Pore size distribution curves, determined by nitrogen sorption, for the compact reference cement mortars (Cc) and the cement mortars with the addition of ladle slag (CcLS), after 180 days of exposure to water and saline water.

Analiza (nano)poroznosti kaže, da je razporeditev por v obeh preiskovanih cementnih maltah zelo podobna. Večja količina por velikosti < 5 nm, ki predstavljajo gelne pore, v referenčnih cementnih maltah glede na cementne malte z dodatkom bele žindre, kaže na večjo vsebnost C-S-H faze v referenčnih cementnih maltah. Rezultati sovpadajo z XRD analizo ter meritvijo trdnosti malt po

zaključenem izlužitvenem testu. Zmanjšanje količine por v preiskovanih cementnih maltah po izluževanju v slani vodi v primerjavi s količino por po izluževanju v vodi, smo pripisali preureditvi strukture por, kot posledica nastanka hidratacijskih produktov v sistemu, izpostavljenemu slani vodi (Zalar Serjun et al., 2015).

4.4 IV. DEL: OVREDNOTENJE TOČNOSTI IN NATANČNOSTI ANALIZNIH METOD

4.4.1 Kemijska analiza

Kemijska analiza apnenčeve moke je bila opravljena v komercialnem laboratoriju CME analytical Laboratories. Točnost analiznih postopkov so preverili z analizo ustreznega certificiranega referenčnega kontrolnega materiala (STD SO-18) in analizo slepega vzorca. Rezultati analize so prikazani v Preglednici 4.12. Podatki v preglednici 4.12 kažejo na točnost analiznih postopkov.

Preglednica 4.12: Izmerjene in certificirane koncentracije elementov v referenčnem kontrolnem materialu STD SO-18 in koncentracije v slepem vzorcu.

Table 4.12: Concentrations of elements in certified reference materials STD SO-18 and the concentrations in blank sample.

Element	STD SO-18		SLEPI VZOREC
	Povprečje štirih izmerjenih vrednosti (%)	Certificirana vrednost (%)	Izmerjena vrednost (%)
CaO	6,35	6,42	< 0,01
SiO ₂	58,30	58,47	< 0,01
Al ₂ O ₃	14,16	14,23	< 0,01
MgO	3,37	3,35	< 0,01
Fe ₂ O ₃	7,64	7,67	< 0,04
K ₂ O	2,16	2,17	< 0,01
Na ₂ O	3,69	3,71	< 0,01
P ₂ O ₅	0,83	0,83	< 0,01

Vzporedno z vzorci smo analizirali tudi ustrezne standardne referenčne materiale. S tem so preverili točnost analiznih postopkov, ki smo jih uporabili pri delu. Analizni postopek za določanje celotnih koncentracij elementov v beli žlindri in PC smo preverili z analizo referenčnega materiala rečnih sedimentov CRM 320R, analizni postopek za določanje koncentracije elementov v vodnih izlužkih pa z referenčnim materialom površinske vode SLRS-5. Analizni postopek za določanje koncentracij Cr (VI) s tehniko 1,5 – difenilkarbazid spektrofotometrije smo preverili z analizo standardnega

referenčnega materiala liofilizirane raztopine Cr(VI) in Cr(III) CRM 544. Rezultati analiz so prikazani v Preglednici 4.13.

Preglednica 4.13: Izmerjene in certificirane koncentracije elementov referenčnih kontrolnih materialov CRM 320R, SLRS-5 in CRM 544. Koncentracije Cr(VI) so bile določene s spektrofotometrijo, koncentracije ostalih elementov z ICP-MS. Rezultati predstavljajo povprečje dveh paralelnih določitev.

Table 4.13: Concentrations of elements in certified reference materials CRM 320R, SLRS-5 and CRM 544. Concentrations of elements were determined by ICP-MS, while Cr(VI) by spectrophotometry. The results represent the mean concentration obtained on two parallel samples.

Element	CRM 320R		SLRS-5		CRM 544	
	Vrednosti					
	Izmerjena (mg kg ⁻¹)	Certificirana (mg kg ⁻¹)	Izmerjena (µg L ⁻¹)	Certificirana (µg L ⁻¹)	Izmerjena (µg L ⁻¹)	Certificirana (µg L ⁻¹)
V	/	/	0,31 ± 0,02	0,317 ± 0,033	/	/
Mn	/	/	4,2 ± 0,1	4,33 ± 0,18	/	/
Fe	/	/	92 ± 3	91,2 ± 5,8	/	/
Co	/	/	0,060 ± 0,006	0,05*	/	/
Ni	74,6 ± 1,3	75,2 ± 1,4	0,44 ± 0,03	0,476 ± 0,064	/	/
Cu	43,1 ± 1,4	44,1 ± 1	17,1 ± 0,7	17,4 ± 1,3	/	/
Zn	139 ± 5	142 ± 3	0,94 ± 0,06	0,845 ± 0,095	/	/
As	75,9 ± 0,6	76,7 ± 3,4	0,42 ± 0,05	0,413 ± 0,039	/	/
Mo	/	/	0,27 ± 0,02	0,27 ± 0,04	/	/
Cd	0,51 ± 0,02	0,533 ± 0,026	< 0,014	0,006 ± 0,0014	/	/
Sb	/	/	0,201 ± 0,008	0,3*	/	/
Ba	/	/	13,0 ± 0,5	14 ± 0,5	/	/
Pb	42,3 ± 0,3	42,3 ± 1,6	0,076 ± 0,009	0,081 ± 0,006	/	/
Cr	1,97 ± 0,02	1,88 ± 7	0,22 ± 0,02	0,208 ± 0,023	49,0 ± 0,7	49,4 ± 0,9
Cr(VI)	/	/	/	/	24 ± 1,0	22,8 ± 1,0

Iz podatkov v preglednici 4.13 je razvidno, da se koncentracije posameznih elementov, ki smo jih določili, dobro ujemajo s certificiranimi vrednostmi (odstopanje je boljše od ± 5 %), kar kaže na točnost uporabljenih analiznih postopkov.

4.4.2 Določanje poroznosti

4.4.2.1 Plinska sorpcija

Točnost analizne metode smo določili na podlagi analize referenčnega kontrolnega materiala Silica-Alumina 004-16821-00 (Micromeritics, Norcross, GA, ZDA). Rezultati analize referenčnega materiala ter primerjava med certificiranimi in izmerjenimi vrednostmi so prikazane v preglednici 4.14.

Iz preglednice 4.14 je razvidno, da se rezultati izmerjenih vrednosti dobro ujemajo s certificiranimi, kar kaže na točnost analizne metode in s čimer lahko potrdimo točnost meritev, ki smo jih v nalogi s plinsko sorpcijo opravili.

Preglednica 4.14: Izmerjene in certificirane vrednosti referenčnega kontrolnega materiala Silica-Alumina 004-16821-00 (sorpcija dušika).

Table 4.14: Measured and certified values of reference material Silica-Alumina 004-16821-00 (nitrogen sorption).

	004-16821-00 Silica-Alumina referenčni material	
	Izmerjena vrednost	Certificirana vrednost
Enotočkovna specifična površina (m^2g^{-1})	213,478	210 ± 6
Večtočkovna specifična površina (m^2g^{-1})	219,860	215 ± 6
Povprečni premer por (Å)	105,621	114 ± 15
Premer por pri P_0 0,990–0,998 (cm^3g^{-1})	0,615	$0,6 \pm 0,08$

Ker so bili vzorci, ki smo jih s to metodo preiskovali v dveh različnih oblikah (sipki in kompakti), smo natančnost meritev poroznosti s plinsko sorpcijo določili na dveh naključno izbranih omenjenih različnih vzorcih (vzorec 1 – malta; vzorec 2 – vhodna komponenta). V nadaljevanju predstavljamo rezultate meritev ponovljivosti s pomočjo analize variance (ANOVA), rezultate vmesnih izračunov in končne rezultate.

Vzorec 1 – preiskovana malta: Ničelna hipoteza H_0 ($H_0 = \alpha_i = 0$, za vse $i = 1, \dots, a$), ki velja za izmerjene premere in za izmerjene volumne por je: ponovna meritev istega vzorca (ponovljivost) pri enakih pogojih (faktor) ne vpliva na premer por in na volumen por (spremenljivki). Alternativna hipoteza H_1 ($H_1 = \alpha_i \neq 0$, za vsaj en $i = 1, \dots, a$) je v tem primeru: faktor vpliva na spremenljivko.

V preglednicah 4.15 in 4.16 so podani rezultati analize ANOVA, v preglednici 4.17 pa so podani vsi rezultati meritev velikosti in volumna por vzorca 1.

Preglednica 4.15: Preglednica ANOVA za meritve premera por vzorca 1 pri izbranem tveganju 5 %.
Table 4.15: Table ANOVA for measurements of pore diameters of sample 1 at defined confidence of 5 %.

Vir odstopanj	SS	df	MS	F	p	F _{krit}
med skupinami	76,80	2	38,40	0,045	0,956	3,045
znotraj skupin	156202,07	184	848,92			
skupaj	156278,88	186				

SS – vsota kvadratov; df – prostostne stopnje; MS – povprečni kvadrati; F – statistika; p – vrednost; F_{krit} – F kritična

Pri izbranem tveganju $\alpha = 0,05$ oz. 5 %, da naredimo napako pri zavračanju ničelne hipoteze, je določena kritična vrednost statistike premera por $F_{krit} = 2,14$. Statistika F je torej manjša od kritične vrednosti ($F < F_{krit}$), kar pomeni, da ničelno hipotezo sprejmemo in trdimo, da se tri paralelne meritve vzorca statistično značilno ne razlikujejo. Če nadaljujemo in privzamemo izbrano tveganje $\alpha = 0,01$ oz. 1 %, je z ANOVO določena $F_{krit} = 4,722$. F je ponovno manjša od F_{krit} , zaradi česar H_0 ponovno sprejmemo in z 99 % statistično zanesljivostjo trdimo, da statistično značilne razlike meritev premera por v vzorcu med tremi paralelnimi meritvami vzorca 1 ne obstajajo.

Postopek smo ponovili za tri paralelne meritve porazdelitve volumna por v vzorcu 1 (Preglednica 4.16). Kot je razvidno iz rezultatov, je za $\alpha = 0,01$, $F_{krit} = 4,722$ in $F < F_{krit}$. H_0 sprejmemo in z 99 % statistično zanesljivostjo trdimo, da statistično značilne razlike meritev volumna por v vzorcu med tremi paralelnimi meritvami vzorca 1 ne obstajajo.

Preglednica 4.16: Preglednica ANOVA za meritve volumna por vzorca 1 pri izbranem tveganju 1 %.
Table 4.16: Table ANOVA for measurements of sample 1 pore volumes at defined confidence of 1 %.

Vir odstopanj	SS	df	MS	F	p	F _{krit}
med skupinami	0,0065	2	0,0032	0,2525	0,7771	4,7223
znotraj skupin	2,3742	184	0,0129			
skupaj	2,3807	186				

SS – vsota kvadratov; df – prostostne stopnje; MS – povprečni kvadrati; F – statistika; p – vrednost; F_{krit} – F kritična

Na podlagi analize variance treh paralelnih meritev premera in analize variance treh paralelnih meritev volumna por izbrane raziskovane malte (vzorec 1) zaključujemo, da ponavljanje meritev nima statistično značilnega vpliva ne na rezultate meritev premera in ne na volumen por. Ker odvisnost volumna od premera por podaja njihovo porazdelitev v vzorcu zaključujemo, da tri ponovitve meritev na enakem vzorcu malte nimajo statistično značilnega vpliva na porazdelitve por. Pokazali smo, da je ponovljivost metode za tak vzorec zelo dobra.

Preglednica 4.17: Rezultati meritev premera in volumna por vzorca 1.

Table 4.17: Results of measurements of the pore diameter and pore volume of sample 1.

ponovitve	1	2	3	ponovitve	1	2	3
	135,2729	124,0172	115,8117		0,163917	0,169293	0,179975
	119,0824	110,5351	107,9344		0,163414	0,203876	0,190778
	105,794	98,95638	97,00965		0,205724	0,209073	0,20703
	94,95539	88,65736	88,12872		0,208548	0,214714	0,200451
	85,57622	80,55472	80,103		0,21461	0,268892	0,234956
	77,79216	73,65878	73,9773		0,241191	0,251756	0,257125
	69,3128	66,16374	68,23532		0,249824	0,266883	0,235288
	60,63893	58,0407	58,66555		0,273487	0,281077	0,274208
	50,28059	51,18223	49,51655		0,290026	0,309648	0,295376
	43,46427	43,88929	42,33112		0,303485	0,324489	0,300698
	39,56292	38,74989	38,03493		0,320104	0,31772	0,302093
	36,41352	35,66073	34,58072		0,320638	0,334469	0,309162
	33,94508	33,25793	32,10243		0,331513	0,337734	0,342611
	31,71327	31,13467	30,64406		0,328486	0,348697	0,329447
	29,39264	28,92858	28,13596		0,341051	0,348692	0,328361
	27,22236	26,83096	25,87159		0,340572	0,356998	0,354755
	25,27281	24,97968	24,43301		0,331266	0,355828	0,338721
	23,58263	23,34857	22,50948		0,343433	0,360094	0,331868
	22,08176	21,88611	20,81425		0,330284	0,349429	0,319251
	20,70939	20,50572	19,66251		0,343776	0,347422	0,34049
	19,43756	19,17948	18,60606		0,343064	0,361818	0,337686
	18,16221	17,91639	17,54066		0,337115	0,358297	0,329072
	16,69937	16,51426	16,5001		0,326114	0,340548	0,336446
	15,26338	15,1543	14,95625		0,318996	0,337523	0,303941
	14,06229	14,00238	13,69397		0,304629	0,316617	0,309868
	13,21915	13,1582	12,97678		0,298182	0,311714	0,297188
	12,56185	12,49004	12,31586		0,288044	0,297903	0,271083
	11,71759	11,6536	11,57388		0,267662	0,270787	0,260884
	10,94713	10,90578	10,91059		0,249304	0,259441	0,246372
	10,39302	10,36715	10,3638		0,23542	0,238967	0,225372
	9,991913	9,966001	9,964126		0,227873	0,230567	0,230753
	9,678762	9,646124	9,649992		0,223853	0,236341	0,214997
	9,224528	9,194618	9,194188		0,205243	0,211886	0,201656
	8,678371	8,657448	8,653926		0,193018	0,196765	0,184727
	8,234775	8,215403	8,215135		0,174955	0,181893	0,170201
	7,947892	7,933508	7,927646		0,171529	0,182277	0,16335
	7,746883	7,729095	7,716508		0,171598	0,174058	0,169791





	7,459236	7,445686	7,432232		0,15603	0,165123	0,151799
	7,115799	7,105336	7,094866		0,14985	0,15293	0,142609
	6,787207	6,777521	6,778465		0,138084	0,148176	0,136137
	6,330618	6,321898	6,333879		0,126059	0,129215	0,122048
	5,824751	5,817036	5,822036		0,112002	0,118179	0,107762
	5,387784	5,37872	5,374444		0,100941	0,104157	0,097921
	5,001586	4,99153	4,983214		0,090818	0,095296	0,0864
	4,655857	4,64664	4,636489		0,082999	0,087014	0,078257
	4,346439	4,338987	4,325633		0,075614	0,081176	0,071518
	4,067644	4,061086	4,045461		0,070736	0,074436	0,0663
premer por	3,815581	3,808665	3,793106	prostornina por	0,065721	0,070764	0,062112
	3,583931	3,579413	3,561007		0,061341	0,066141	0,058263
	3,371139	3,367239	3,34618		0,058866	0,063056	0,055791
	3,169577	3,16536	3,141578		0,055273	0,05962	0,051959
	2,988377	2,984803	2,961684		0,05263	0,056106	0,048664
	2,867162	2,863375	2,842403		0,050064	0,054322	0,047603
	2,785244	2,780794	2,75926		0,0507	0,055234	0,047159
	2,667598	2,66383	2,635852		0,047394	0,05164	0,044255
	2,511776	2,508337	2,480445		0,044492	0,047993	0,041464
	2,368405	2,365012	2,342175		0,041019	0,043704	0,038286
	2,236335	2,232857	2,212493		0,038301	0,041137	0,036321
	2,104656	2,100926	2,080829		0,034878	0,036979	0,03387
	1,977501	1,974128	1,952775		0,031991	0,033881	0,030968
	1,854869	1,851397	1,829035		0,028146	0,028769	0,027074
	1,746114	1,742087	1,719398		0,024887	0,026163	0,024483

Vzorec 2 – vhodna komponenta: Ničelna hipoteza $H_0 (H_0 = \alpha_i = 0, \text{ za vse } i = 1, \dots, a)$, ki velja za izmerjene premere in za izmerjene volumne por je: ponovna meritev istega vzorca (ponovljivost) pri enakih pogojih (faktor) ne vpliva na premer por in na volumen por (spremenljivki). Alternativna hipoteza $H_1 (H_1 = \alpha_i \neq 0, \text{ za vsaj en } i = 1, \dots, a)$ je v tem primeru: faktor vpliva na spremenljivko.

V preglednicah 4.18 in 4.19 so podani rezultati analize ANOVA, v preglednici 4.20 pa so podani vsi rezultati meritev velikosti in volumna por vzorca 2.

Preglednica 4.18: Preglednica ANOVA za meritve premera por vzorca 2 pri izbranem tveganju 1 %.

Table 4.18: Table ANOVA for measurements of pore diameters of sample 2 at defined confidence of 1 %.

Vir odstopanj	SS	df	MS	F	p	F _{krit}
med skupinami	1.977	2	0.9884	0.00062	0.9994	4.7210
znotraj skupin	297697.67	186	1600.52			
skupaj	297699.64	188				

SS – vsota kvadratov; df – prostostne stopnje; MS – povprečni kvadrati; F – statistika; p – vrednost; F_{krit} – F kritična

Pri izbranem tveganju $\alpha = 0,01$ oz. 1 %, je z ANOVO določena $F_{krit} = 4.7210$. F je $< F_{krit}$, zaradi česar H_0 ponovno sprejmemo in z 99 % statistično zanesljivostjo trdimo, da statistično značilne razlike meritev premera por v vzorcu med tremi paralelnimi meritvami vzorca 2 ne obstajajo.

Postopek smo ponovili za tri paralelne meritve porazdelitve volumna por v vzorcu 2 (Preglednica 4.19). Kot je razvidno iz rezultatov, je za $\alpha = 0,01$, $F_{krit} = 4.7211$ in $F < F_{krit}$. H_0 sprejmemo in z 99 % statistično zanesljivostjo trdimo, da statistično značilne razlike meritev volumna por v vzorcu med tremi paralelnimi meritvami vzorca 2 ne obstajajo.

Preglednica 4.19: Preglednica ANOVA za meritve volumna por vzorca 2 pri izbranem tveganju 1 %.

Table 4.19: Table ANOVA for measurements of sample 2 pore volumes at defined confidence of 1 %.

Vir odstopanj	SS	df	MS	F	P	F _{krit}
med skupinami	8.08E-07	2	4.03767E-07	0.1283	0.8796	4.7211
znotraj skupin	0.00058	186	3.14573E-06			
skupaj	0.00059	188				

SS – vsota kvadratov; df – prostostne stopnje; MS – povprečni kvadrati; F – statistika; P – vrednost; F_{krit} – F kritična

Na podlagi analize variance treh paralelnih meritev premera in analize variance treh paralelnih meritev volumna por izbrane raziskovane vhodne surovine (vzorec 2) zaključujemo, da ponavljanje meritev nima statistično značilnega vpliva ne na rezultate meritev premera in ne na volumen por. Ker odvisnost volumna od premera por podaja njihovo porazdelitev v vzorcu zaključujemo, da tri ponovitve meritev na enakem vzorcu vhodne komponente nimajo statistično značilnega vpliva na porazdelitev por. Pokazali smo, da je ponovljivost metode za tak vzorec zelo dobra.

Preglednica 4.20: Rezultati meritev premera in volumna por vzorca 2.

Table 4.20: Results of measurements of the pore diameter and pore volume of sample 2.

ponovitve	1	2	3	ponovitve	1	2	3
	183.8867	184.9690	183.8868		0.00596	0.00521	0.00605
	163.3836	158.2780	163.3837		0.00556	0.00784	0.00565
	141.3044	137.8243	141.3045		0.00583	0.00557	0.00592
	119.3605	117.0875	119.3606		0.00576	0.00588	0.00585
	103.3489	104.8603	103.3490		0.00639	0.00745	0.00648
	92.6995	95.3661	92.6996		0.00630	0.00558	0.00639
	82.5301	86.4959	82.5302		0.00592	0.00652	0.00601
	68.3000	72.8375	68.3001		0.00577	0.00586	0.00586
	56.6412	59.4067	56.6413		0.00554	0.00547	0.00563
	48.3673	50.0337	48.3674		0.00486	0.00514	0.00495
	42.0136	43.2160	42.0137		0.00449	0.00467	0.00458
	37.5767	38.7085	37.5768		0.00412	0.00439	0.00421
	34.8795	35.7955	34.8796		0.00400	0.00401	0.00409
	33.0800	33.7332	33.0801		0.00423	0.00489	0.00432
	30.6862	31.2946	30.6863		0.00352	0.00386	0.00361
	28.0922	28.5907	28.0923		0.00339	0.00363	0.00348
	25.9452	26.2642	25.9453		0.00308	0.00347	0.00317
	24.0449	24.3464	24.0450		0.00290	0.00323	0.00299
	22.4419	22.6959	22.4420		0.00278	0.00298	0.00287
	21.0630	21.2811	21.0631		0.00259	0.00292	0.00268
	19.8105	20.0079	19.8106		0.00261	0.00278	0.00270
	18.6713	18.8321	18.6714		0.00253	0.00294	0.00262
	17.1812	17.2978	17.1813		0.00214	0.00236	0.00223
	15.5852	15.6711	15.5853		0.00194	0.00215	0.00203
	14.2769	14.3412	14.2770		0.00181	0.00197	0.00190
	13.3823	13.4264	13.3824		0.00178	0.00201	0.00187
	12.7572	12.7894	12.7573		0.00187	0.00206	0.00196
	11.9172	11.9414	11.9173		0.00153	0.00172	0.00162
	11.1247	11.1524	11.1248		0.00150	0.00170	0.00159
	10.5601	10.5815	10.5602		0.00148	0.00164	0.00157
	10.1497	10.1613	10.1498		0.00143	0.00159	0.00152
	9.8446	9.8517	9.8447		0.00155	0.00164	0.00164
	9.4092	9.4113	9.4093		0.00133	0.00151	0.00142
	8.8894	8.8909	8.8895		0.00133	0.00142	0.00142
	8.4319	8.4278	8.4320		0.00121	0.00138	0.00130
	8.1230	8.1133	8.1231		0.00132	0.00135	0.00141
	7.9211	7.9094	7.9212		0.00138	0.00161	0.00147





	7.6351	7.6228	7.6352		0.00120	0.00134	0.00129
	7.2858	7.2737	7.2859		0.00122	0.00134	0.00131
	6.9616	6.9505	6.9617		0.00117	0.00134	0.00126
	6.5150	6.4997	6.5151		0.00106	0.00118	0.00115
	6.0087	5.9908	6.0088		0.00101	0.00116	0.00110
	5.5671	5.5482	5.5672		0.00095	0.00113	0.00104
	5.1778	5.1586	5.1779		0.00089	0.00111	0.00098
	4.8330	4.8127	4.8331		0.00092	0.00106	0.00101
	4.5242	4.5030	4.5243		0.00089	0.00104	0.00098
	4.2456	4.2234	4.2457		0.00091	0.00109	0.00100
premer por	3.9924	3.9708	3.9925	prostornina por	0.00095	0.00103	0.00104
	3.7637	3.7394	3.7638		0.00100	0.00106	0.00109
	3.5534	3.5265	3.5535		0.00096	0.00111	0.00105
	3.3560	3.3297	3.3561		0.00115	0.00109	0.00124
	3.1734	3.1476	3.1735		0.00117	0.00113	0.00126
	3.0480	3.0248	3.0481		0.00130	0.00121	0.00139
	2.9655	2.9438	2.9656		0.00135	0.00114	0.00144
	2.8443	2.8230	2.8444		0.00128	0.00119	0.00137
	2.6920	2.6705	2.6921		0.00126	0.00121	0.00135
	2.5489	2.5268	2.5490		0.00117	0.00123	0.00126
	2.4135	2.3918	2.4136		0.00126	0.00126	0.00135
	2.2830	2.2608	2.2831		0.00128	0.00128	0.00137
2.1572	2.1346	2.1573	0.00131	0.00131	0.00140		
2.0361	2.0132	2.0362	0.00124	0.00124	0.00133		
1.9294	1.9064	1.9295	0.00125	0.00125	0.00134		

Rezultati z ANOVO kažejo, da je ponovljivost meritev z metodo plinske sorpcije na obeh različnih materialih (sipki material – vhodna surovina in kompakten material – cementni kompozit) zelo dobra.

4.4.2.2 Živosrebrna porozimetrija

Točnost analizne metode smo določili na podlagi analize referenčnega kontrolnega materiala Silica-Alumina 004-16822-00 (Micromeritics, Norcross, GA, ZDA). Rezultati analize referenčnega materiala ter primerjava med certificiranimi in izmerjenimi vrednostmi so prikazane v preglednici 4.21.

Preglednica 4.21: Izmerjene in certificirane vrednosti referenčnega kontrolnega materiala Silica-Alumina 004-16822-00 (pri 60000 psia).

Table 4.21: Measured and certified values of reference material Silica-Alumina 004-16822-00 (at 60000 psia).

	004-16822-00 Silica-Alumina referenčni material	
	Izmerjena vrednost	Certificirana vrednost
Prostornina celokupne intruzije (mL g ⁻¹)	0,54612	0,55 ± 0,02
Mediana premera por (µm)	0,0071	0,0072 ± 0,0005

Iz preglednice 4.21 je razvidno, da se rezultati izmerjenih vrednosti dobro ujemajo s certificiranimi, kar kaže na točnost analizne metode in s čimer lahko potrdimo točnost meritev, ki smo jih v nalogi z MIP opravili.

Ker so bili vzorci, ki smo jih s to metodo preiskovali v dveh različnih oblikah (sipki in kompakti) in smo tako uporabili dva različna penetrometra (sipki vzorci – penetrometer 5 cc powder s premerom kapilare 2,502 mm ter vzorci malt – penetrometer 5 cc solid s premerom kapilare 1,473 mm), smo natančnost meritev poroznosti s plinsko sorpcijo določili na dveh naključno izbranih omenjenih različnih vzorcih (vzorec 1 – malta; vzorec 2 – vhodna komponenta). V nadaljevanju predstavljamo rezultate meritev ponovljivosti s pomočjo analize variance (ANOVA), rezultate vmesnih izračunov in končne rezultate.

Vzorec 1 – preiskovana malta: Ničelna hipoteza H_0 ($H_0 = \alpha_i = 0$, za vse $i = 1, \dots, a$), ki velja za izmerjene premere por in log diferencialno intruzijo je: ponovna meritev istega vzorca (ponovljivost) pri enakih pogojih (faktor) ne vpliva na premer por in na log diferencialno intruzijo (spremenljivki). Alternativna hipoteza H_1 ($H_1 = \alpha_i \neq 0$, za vsaj en $i = 1, \dots, a$) je v tem primeru: faktor vpliva na spremenljivko.

V preglednicah 4.22 in 4.23 so podani rezultati analize ANOVA, v preglednici 4.24 pa so podani vsi rezultati meritev velikosti por in Log diferencialne intruzije vzorca 1.

Preglednica 4.22: Preglednica ANOVA za meritve premera por vzorca 1 pri izbranem tveganju 1 %.

Table 4.22: Table ANOVA for measurements of pore diameters of sample 1 at defined confidence of 1 %.

Vir odstopanj	SS	df	MS	F	p	F _{krit}
med skupinami	0.00018	2	9.25118E-05	4.7362E-08	0.9999	4.7156
znotraj skupin	380922.396	195	1953.4482			
skupaj	380922.3961	197				

SS – vsota kvadratov; df – prostostne stopnje; MS – povprečni kvadrati; F – statistika; p – vrednost; F_{krit} – F kritična

Pri izbranem tveganju $\alpha = 0,01$ oz. 1 %, je z ANOVO določena $F_{krit} = 4,7156$. F je manjša od F_{krit} , zaradi česar H_0 sprejmemo in z 99 % statistično zanesljivostjo trdimo, da statistično značilne razlike meritev premera por v vzorcu med tremi paralelnimi meritvami vzorca 1 ne obstajajo.

Postopek smo ponovili za tri paralelne meritve Log diferencialne intruzije v vzorcu 1 (Preglednica 4.23). Kot je razvidno iz rezultatov, je za $\alpha = 0,01$, $F_{krit} = 4.7157$ in $F < F_{krit}$. H_0 sprejmemo in z 99 % statistično zanesljivostjo trdimo, da statistično značilne razlike meritev Log diferencialne intruzije Hg v vzorcu med tremi paralelnimi meritvami vzorca 1 ne obstajajo.

Preglednica 4.23: Preglednica ANOVA za meritve Log diferencialne intruzije vzorca 1 pri izbranem tveganju 1 %.

Table 4.23: Table ANOVA for measurements of Log Differential Intrusion of sample 1 at defined confidence of 1 %.

Vir odstopanj	SS	df	MS	F	p	F_{krit}
med skupinami	0.00013	2	6.47E-05	0.0028	0.9972	4.7157
znotraj skupin	4.5378	195	0.0233			
skupaj	4.5379	197				

SS – vsota kvadratov; df – prostostne stopnje; MS – povprečni kvadrati; F – statistika; p – vrednost; F_{krit} – F kritična

Na podlagi analize variance treh paralelnih meritev premera in analize variance treh paralelnih meritev Log diferencialne intruzije Hg za izbrano raziskovano malto (vzorec 1) zaključujemo, da ponavljanje meritev nima statistično značilnega vpliva ne na rezultate meritev premera in ne na Log diferencialno intruzijo Hg. Ker odvisnost Log diferencialne intruzije od premera por podaja njihovo porazdelitev v vzorcu zaključujemo, da tri ponovitve meritev na enakem vzorcu malte nimajo statistično značilnega vpliva na porazdelitev por. Pokazali smo, da je ponovljivost metode za tak vzorec zelo dobra.

Preglednica 4.24: Rezultati meritev premera por vzorca 1 in log diferencialna intruzija Hg.

Table 4.24: Results of measurements of the pore diameter and log differential intrusion of sample 1.

ponovitve	1	2	3	ponovitve	1	2	3
premer por	342.6821	342.6913	342.6152	Log diferencialna intruzija	1	2	3
	90.59076	90.60504	90.57756		0	0	0
	60.48152	60.4394	60.41943		0.01305	0.018927	0.010899
	45.29722	45.29239	45.28786		0.007688	0.011456	0.007298
	32.95001	32.93998	32.94095		0.006888	0.012504	0.006675
	30.19938	30.19063	30.19293		0.009009	0.015952	0.008419
	24.17358	24.15296	24.14891		0.014619	0.010982	0.026822



	21.3146	21.31231	21.32328		0.010736	0.013529	0.009229
	17.26604	17.26693	17.26483		0.007593	0.031774	0.008836
	13.94886	13.95006	13.94949		0.009452	0.01574	0.009765
	11.33386	11.3322	11.33233		0.011573	0.015532	0.010957
	9.047051	9.047923	9.046061		0.011893	0.014878	0.013229
	7.241856	7.242538	7.240905		0.012723	0.021258	0.019213
	6.03832	6.03708	6.037391		0.01503	0.018855	0.015128
	4.821614	4.837223	4.910936		0.013146	0.020625	0.0155
	3.851129	3.882863	3.907554		0.012385	0.013938	0.010547
	3.239173	3.125248	3.198242		0.013319	0.025243	0.012081
	2.533256	2.502906	2.546483		0.002263	0.030181	0.01163
	2.070226	2.086678	2.085663		0.021627	0.037197	0.027139
	1.632636	1.623251	1.612548		0.030295	0.039482	0.036228
	1.323163	1.312194	1.311389		0.047675	0.052442	0.033212
	1.043379	1.052485	1.050238		0.040144	0.065325	0.03567
	0.832166	0.834098	0.835795		0.049696	0.052514	0.040278
	0.679388	0.674851	0.676911		0.067202	0.053765	0.059183
	0.552211	0.554237	0.553728		0.100144	0.084761	0.078159
	0.432882	0.433726	0.43449		0.137552	0.155296	0.129099
	0.349247	0.349674	0.35057		0.210377	0.248444	0.219074
	0.283846	0.283923	0.283634		0.28713	0.312625	0.316367
	0.226769	0.226084	0.226621		0.275857	0.248768	0.300472
	0.183133	0.182964	0.183029		0.223874	0.207359	0.208854
	0.151009	0.15112	0.150724		0.19826	0.189986	0.194442
	0.120815	0.120831	0.12069		0.200669	0.202072	0.211965
	0.106615	0.106544	0.106575		0.254479	0.247804	0.262496
	0.095421	0.095374	0.095457		0.259354	0.246105	0.252476
	0.085293	0.085273	0.085222		0.261014	0.249614	0.258586
	0.077145	0.077133	0.077102		0.263666	0.254324	0.257011
	0.068976	0.069029	0.069003		0.259327	0.247669	0.258554
	0.062476	0.06249	0.062445		0.267553	0.263626	0.264371
	0.055739	0.055701	0.055754		0.256981	0.261657	0.26744
	0.050338	0.050342	0.050325		0.289091	0.273992	0.278285
	0.047334	0.047353	0.047367		0.28666	0.277918	0.287995
	0.044739	0.044721	0.044746		0.276073	0.279608	0.269863
	0.040315	0.040308	0.040309		0.286653	0.272376	0.284986
	0.035918	0.035895	0.035927		0.339669	0.341881	0.339838
	0.032398	0.032394	0.032382		0.324754	0.314377	0.332244

	0.029018	0.029013	0.029017		0.336032	0.331114	0.333696
	0.026289	0.026294	0.026288		0.364492	0.359018	0.354923
	0.023412	0.023404	0.023404		0.362098	0.349194	0.375055
	0.021091	0.021086	0.021083		0.375998	0.385018	0.38377
	0.018883	0.018885	0.018885		0.412204	0.40292	0.409054
	0.017961	0.017964	0.017956		0.425185	0.420783	0.428486
	0.017113	0.017114	0.017114		0.430899	0.440674	0.443513
	0.01612	0.016119	0.016116		0.419689	0.411758	0.444814
	0.015236	0.015233	0.015237		0.397754	0.378171	0.375195
	0.013726	0.013729	0.013727		0.432733	0.468714	0.443105
premer por	0.012242	0.012242	0.012241	Log diferencialna intruzija	0.433009	0.420041	0.460879
	0.011048	0.011046	0.011047		0.416045	0.407477	0.406071
	0.009057	0.009058	0.009056		0.384739	0.387101	0.377272
	0.007237	0.007238	0.007237		0.36026	0.375583	0.368284
	0.00603	0.00603	0.006031		0.271022	0.277809	0.274554
	0.00517	0.00517	0.005169		0.196806	0.192358	0.194282
	0.004523	0.004523	0.004523		0.1717	0.158209	0.21782
	0.004021	0.00402	0.004021		0.115878	0.120579	0.050447
	0.003618	0.003618	0.003618		0.106667	0.09962	0.112413
	0.003289	0.003289	0.003289		0.111739	0.086045	0.082459
	0.003016	0.003016	0.003016		0	0.071034	0.056037

Vzorec 2 – vhodna komponenta: Ničelna hipoteza H_0 ($H_0 = \alpha_i = 0$, za vse $i = 1, \dots, a$), ki velja za izmerjene premere por in log diferencialno intruzijo je: ponovna meritev istega vzorca (ponovljivost) pri enakih pogojih (faktor) ne vpliva na premer por in na log diferencialno intruzijo (spremenljivki). Alternativna hipoteza H_1 ($H_1 = \alpha_i \neq 0$, za vsaj en $i = 1, \dots, a$) je v tem primeru: faktor vpliva na spremenljivko.

V preglednicah 4.25 in 4.26 so podani rezultati analize ANOVA, v preglednici 4.27 pa so podani vsi rezultati meritev velikosti por in Log diferencialne intruzije vzorca 2.

Preglednica 4.25: Preglednica ANOVA za meritve premera por vzorca 2 pri izbranem tveganju 1 %.

Table 4.25: Table ANOVA for measurements of pore diameter of sample 2 confidence of 1 %.

Vir odstopanj	SS	df	MS	F	p	F _{krit}
med skupinami	0.0091	2	0.0045	2.35E-06	0.9999	4.7157
znotraj skupin	375455.706	195	1925.414			
skupaj	375455.715	197				

SS – vsota kvadratov; df – prostostne stopnje; MS – povprečni kvadrati; F – statistika; p – vrednost; F_{krit} – F kritična

Pri izbranem tveganju $\alpha = 0,01$ oz. 1 %, je z ANOVO določena $F_{\text{krit}} = 4.7156$. F je $< F_{\text{krit}}$, zaradi česar H_0 ponovno sprejmemo in z 99 % statistično zanesljivostjo trdimo, da statistično značilne razlike meritev premera por v vzorcu med tremi paralelnimi meritvami vzorca 2 ne obstajajo.

Postopek smo ponovili za tri paralelne meritve Log diferencialne intruzije v vzorcu 2 (Preglednica 4.26). Kot je razvidno iz rezultatov, je za $\alpha = 0,01$, $F_{\text{krit}} = 4.7211$ in $F < F_{\text{krit}}$. H_0 sprejmemo in z 99 % statistično zanesljivostjo trdimo, da statistično značilne razlike meritev Log diferencialne intruzije Hg v vzorcu med tremi paralelnimi meritvami vzorca 2 ne obstajajo.

Preglednica 4.26: Preglednica ANOVA za meritve Log diferencialne intruzije vzorca 2 pri izbranem tveganju 1 %.

Table 4.26: Table ANOVA for measurements of sample 2 log differential intrusion at confidence of 1 %.

Vir odstopanj	SS	df	MS	F	P	F_{krit}
med skupinami	0.00069	2	0.00035	0.0162	0.9839	4.7157
znotraj skupin	4.1842	195	0.0215			
skupaj	4.1849	197				

SS – vsota kvadratov; df – prostostne stopnje; MS – povprečni kvadrati; F – statistika; P – vrednost; F_{krit} – F kritična

Na podlagi analize variance treh paralelnih meritev premera in analize variance treh paralelnih meritev Log diferencialne intruzije Hg za izbrano raziskovano vhodno surovino (vzorec 2) zaključujemo, da ponavljanje meritev nima statistično značilnega vpliva ne na rezultate meritev premera in ne na log diferencialno intruzijo Hg v vzorec. Ker odvisnost premera por od Log diferencialne intruzije Hg podaja porazdelitev por v vzorcu zaključujemo, da tri ponovitve meritev na enakem vzorcu vhodne komponente nimajo statistično značilnega vpliva na porazdelitve por. Pokazali smo, da je ponovljivost metode za tak vzorec zelo dobra.

Preglednica 4.27: Rezultati meritev premera por vzorca in Log diferencialne intruzije 2.

Table 4.27: Results of measurements of the pore diameter and Log differential intrusion of sample 2.

ponovitve	1	2	3	ponovitve	1	2	3
premer por	339.2834	340.4698	340.1295	Log Diferencialna intruzija	0	0	0
	90.45444	90.41829	90.35811		0.067188	0.084925	0.084769
	60.34216	60.35391	60.40045		0.126458	0.101497	0.101012
	45.28053	45.28443	45.28744		0.134899	0.139282	0.135278
	32.92363	32.92988	32.92208		0.139513	0.135204	0.13603
	30.17966	30.18104	30.17363		0.128347	0.122522	0.11311
	24.15309	24.15019	24.16188		0.132146	0.136094	0.132466



	21.31904	21.30558	21.30445		0.11682	0.121759	0.12235
	17.25691	17.26052	17.26055		0.121058	0.122784	0.12047
	13.94656	13.94766	13.94214		0.115454	0.117134	0.119281
	11.33909	11.33515	11.33627		0.110888	0.119275	0.120911
	9.043719	9.042343	9.042818		0.149002	0.113077	0.11068
	7.242354	7.241027	7.241692		0.129065	0.11365	0.109907
	6.0359	6.036388	6.036739		0.119868	0.104077	0.108452
	4.885912	4.781172	4.928479		0.033975	0.039815	0.001244
	3.817954	3.891119	3.869722		0.099142	0.117097	0.039635
	3.219388	3.140175	3.178554		0.090553	0.107484	0.125481
	2.522036	2.483669	2.504101		0.111664	0.163492	0.116502
	2.079479	2.069927	2.094864		0.191637	0.337991	0.26653
	1.6116	1.619148	1.621361		0.63147	0.726341	0.662222
	1.319825	1.324567	1.328072		0.795259	0.718942	0.737686
	1.052606	1.051422	1.049936		0.560969	0.521878	0.519691
	0.828097	0.833077	0.83548		0.341779	0.338126	0.347588
	0.676966	0.677863	0.677501		0.210687	0.220202	0.202753
	0.553001	0.550883	0.554161		0.130554	0.129875	0.128231
	0.43425	0.433418	0.433409		0.076361	0.077689	0.074519
	0.349363	0.348592	0.349082		0.045401	0.046021	0.045582
	0.2837	0.284076	0.283533		0.0298	0.031004	0.029147
	0.226891	0.226319	0.226771		0.020865	0.021963	0.020808
	0.18339	0.183158	0.18304		0.014622	0.014807	0.01415
	0.151176	0.150982	0.150986		0.014555	0.014705	0.014241
	0.120895	0.120781	0.120806		0.010999	0.011311	0.010159
	0.106607	0.106532	0.106604		0.010102	0.011402	0.012617
	0.095445	0.095387	0.095376		0.009277	0.010128	0.006738
	0.0853	0.085214	0.085221		0.007897	0.010423	0.008505
	0.077099	0.077122	0.077108		0.008666	0.00787	0.007746
	0.069046	0.069036	0.069024		0.007714	0.009719	0.009258
	0.062487	0.062463	0.062457		0.007533	0.007493	0.005987
	0.05575	0.055743	0.055726		0.005893	0.009141	0.005473
	0.050328	0.050322	0.050319		0.00634	0.003283	0.004364
	0.047374	0.047361	0.047376		0.005528	0.004231	0.009751
	0.044738	0.044734	0.044738		0.006903	0.004779	0.007593
	0.040319	0.040317	0.040303		0.009781	0.013187	0.00652
	0.035916	0.035908	0.035922		0.003597	0	0.005169
	0.032388	0.03239	0.032383		0.004523	0.002851	0.003992

premer por

Log Differencialna intruzija

▶▶							
premer por	0.029015	0.029022	0.029024	Log Differencialna intruzija	0.005794	0.003488	0.003993
	0.026294	0.026298	0.026285		0.005983	0.002655	0.002794
	0.023402	0.023407	0.023404		0	0.004651	0
	0.02108	0.021088	0.021086		0.004271	0.005301	0
	0.01889	0.018884	0.018883		0.003439	0.005264	0
	0.01796	0.01796	0.017962		0	0	0
	0.017115	0.017107	0.017109		0	0	0
	0.016118	0.016116	0.016116		0.007883	0	0
	0.015234	0.015233	0.015234		0	0	0.006689
	0.013728	0.013727	0.013725		0.005275	0.003908	0.009399
	0.012243	0.012241	0.012241		0	0	0
	0.011046	0.011048	0.011048		0	0	0
	0.009058	0.009058	0.009054		0	0	0
	0.007237	0.007237	0.007237		0	0	0
	0.006032	0.006031	0.006031		0	0	0
	0.005169	0.005169	0.005169		0	0	0
	0.004523	0.004523	0.004524		0	0	0

Rezultati z ANOVO kažejo, da je ponovljivost meritev z MIP na obeh različnih materialih (sipki material – vhodna surovina in kompakten material – cementni kompozit) dobra.

5 ZAKLJUČKI

5.1 REZULTATI IN UGOTOVITVE PREISKAV IN ANALIZ

Enega največjih sinergijskih učinkov, tako v smislu zmanjševanja količine odpadkov, potreb po energiji in naravnih surovinah, kot tudi z vidika zmanjševanja izpusta toplogrednih plinov, zagotavlja implementacija industrijskih ostankov proizvodnje v cementne kompozite, ki predstavljajo ene od najpomembnejših gradbenih materialov. Vgradnja industrijskih ostankov je še posebej pomembna za okoljsko problematične sekundarne materiale, kot je bela (ponovčna) žindra.

V okviru raziskav smo kot potencialni mineralni dodatek za cementne kompozite ovrednotili belo žindro, ki izhaja iz dveh različnih procesov sekundarne rafinacije visoko legiranega jekla v ponovci. Izvedli smo njeno podrobno karakterizacijo, pri čemer smo določili tako kemijsko in mineralno sestavo, kot tudi fizikalne lastnosti. Kemijsko karakterizacijo smo izvedli z določitvijo celotnih koncentracij elementov v beli žindri ter z izlužitvenim testom tako, kot to predvideva slovenska zakonodaja. Rezultati so pokazali, da preiskovano belo (ponovčno) žindro lahko uvrstimo med bazične žindre, ter jo obravnavamo kot hidravlično aktiven material. Koncentracije elementov, ki jih predvideva slovenska zakonodaja, so v izlužku bele žindre pod zakonsko določenimi mejnimi vrednostmi za inertnost. V primerjavi s koncentracijo celotnega Cr in Cr(VI) v izlužku portlandskega cementa, je v izlužku bele žindre koncentracija celotnega Cr devetkrat, koncentracija Cr(VI) pa sedemkrat nižja. Cr je namreč v beli žindri v glavnem prisoten v slabo topni mineralni fazi kromitu. Mineralno sestavo smo določili na podlagi več komplementarnih metod. Minerali železovih oksidov predstavljajo 22 mas. % bele žindre, vsebnost hidravličnih faz pa je 50 mas. %. V največji meri belo žindro sestavljajo kalcijevi aluminati (več kot 40 mas. %). Prisotnost CaO in MgO v beli žindri je pokazala, da staranje bele žindre še ni popolnoma zaključeno. Ker prisotnost teh oksidov v beli žindri lahko privede do dolgoročne nestabilnosti, smo vsebnost teh komponent primerjali z mejno količino, definirano za konvencionalni mineralni dodatek. Analize so pokazale, da količina MgO sicer presega vrednost, določeno s standardom, toda za manj kot 2 mas. %.

Pri preiskavah hidravlične aktivnosti bele žindre smo pokazali, da ob zamešanju bele žindre z vodo ta postopoma razvije mehansko trdnost kot posledica nastanka hidratacijskih produktov. V primerjavi s hidravlično aktivnostjo standardiziranega žindrinega mineralnega dodatka (GGBFS), ima bela žindra nižjo hidravlično aktivnost.

V okviru preiskav fazne sestave ter mehansko-fizikalnih lastnosti cementnih kompozitov, v katerih smo 30 mas. % cementa nadomestili z belo žindro, smo te primerjali s cementnimi kompoziti, v katerih smo 30 mas. % cementa nadomestili s konvencionalnim mineralnim dodatkom (apnenčevo moko) ter tudi z referenčnimi cementnimi kompoziti. Karakterizacija hidratacijskih produktov preiskovanih past v različnih časovnih intervalih je pokazala, da so produkti hidratacije precej podobni. Razlikujejo se v prisotnosti različnih AFm faz, ter predvsem v časovnem razvoju hidratacijskih produktov. Primerjava relativnih količin hidratacijskih produktov je pričakovano pokazala, da je več produktov nastalo v cementnih pastah z dodatkom bele žindre kot v cementnih pastah z dodatkom apnenčeve moke. Razlike v nastalih hidratacijskih produktih odražajo razlike v mineralno in kemijsko različnih vhodnih sestavnih komponentah cementnih past. Kot posledica sestave bele žindre smo identificirali največjo količino C-A-H faz v cementni pasti z dodatkom bele žindre. Količina AFm faz je v cementni pasti z dodatkom apnenčeve moke večja glede na referenčno pasto, količina AFt pa nekoliko manjša. Količina C-S-H je največja v referenčni pasti in najmanjša v cementni pasti z dodatkom apnenčeve moke. Trdnosti cementnih malt z dodatkom bele žindre so konstantno dosegale najnižje vrednosti, kar je v veliki meri posledica zrnivosti in prostorninske mase bele žindre. Kljub temu pa je bila stopnja razvoja (prirastka) trdnosti malte z dodatkom bele žindre večja od stopnje razvoja trdnosti malt z dodatkom apnenčeve moke. Na podlagi specifikacije trdnosti malt smo malto z dodatkom bele žindre klasificirali kot malto trdnostnega razreda M35. Rezultat ni vrhunski cementni kompozit, vendar to tudi ni bil namen. V različnih gradbeniških aplikacijah potrebujemo materiale različnih kakovosti, najbolj optimalno je, da je ta ravno takšen, kot ga za izbrano aplikacijo potrebujemo, torej ne boljši, ne slabši. Le na ta način so snovni viri uporabljeni optimalno. Rezultati merjenj poroznosti so odražali mineralno sestavo različnih cementnih sistemov in sovpadali z rezultati mehanskih preiskav.

V doktorski disertaciji smo dolgoročne vplive, ki bi jih lahko imele cementne malte z dodatkom bele žindre na okolje, ocenili z izlužitvenim testom, ki je vključeval tako difuzijo kot raztapljanje onesnažil. Pri poskusih smo 180 dni sledili izluževanju izbranih elementov ter izluževanju Cr(VI) iz kompaktnih in zdobljenih referenčnih cementnih malt in cementnih malt z dodatkom 30 mas. % bele žindre v vodi in v slani vodi. Načrtovanje naših eksperimentov je zelo približalo pogoje v okolju. Zaradi kalcijevega hidroksida, prisotnega v cementu in beli žindri, so imeli izlužki cementnih malt v vodi in v slani vodi močno alkalne pH vrednosti. Ugotovili smo, da je izluževanje kovin iz omenjenih kompozitov zanemarljivo, daleč pod dovoljeno mejo, edine kemijske zvrsti, ki jim je z vidika varovanja okolja potrebno posvetiti posebno pozornost, je potencialno izluževanje strupenih elementov V, Mo, Ba, Cr in Cr(VI). Rezultati so pokazali, da je bela žindra kot dodatek cementni

malti stabilizirala V. Koncentracije izluženega Mo in Ba so bile nekoliko povišane, vendar še vedno daleč pod dovoljeno mejo in še to le v primeru zdrobljenih cementnih malt z dodatkom bele žlindre pri izluževanju v slani vodi. V primeru Cr in Cr(VI) so analize pokazale, da je k izluževanju celotnega Cr in Cr(VI) v izluževalni medij prispeval predvsem cement, oziroma da je bela žindra v cementnem kompozitu učinkovito imobilizirala Cr in reducirala Cr(VI) iz cementa, kar se je odražalo v siginifikantno nižjih koncentracijah Cr in Cr(VI) v izlužkih cementnih malt z dodatkom bele žlindre. Krom, ki se je izlužil iz cementnih malt z dodatkom bele žlindre, je primarno izviral iz cementa, bela žindra v cementni malti pa je prispevala k manjšemu izluževanju celotnega Cr, kakor tudi Cr(VI). Ob dodatku bele žlindre cementnim maltam je bila redukcija Cr(VI) najbolj izrazita v slani vodi in zdrobljenih kompozitih.

Z namenom identifikacije mineralnih faz, ki so v procesu hidratacije malt v času izlužitvenega testa imobilizirale Cr, smo opravili Rietveldovo analizo veziva malt zdrobljenih kompozitov. Ker je bila razlika v koncentracijah Cr v izlužkih obeh cementnih malt največja v primeru, ko smo za izluževalni medij uporabili slano vodo in ker je razlika v sestavi teh malt velika v količini Friedlove soli, smo zaključili, da je kompleksna imobilizacija Cr s stabilizacijo/solidifikacijo (redukcija, adsorpcija, vključitev) povezana predvsem z velikim imobilizacijskim potencialom Friedlove soli oz. AFm faze. Glede na to, da bela žindra ima redukcijski potencial, saj so v njej prisotne mineralne faze, ki imajo v svoji strukturi Fe^{2+} ter S^{2-} ione, nismo mogli enoznačno zaključiti, katera faza oz. kateri mehanizem je primarno oz. v največji meri odgovoren za redukcijo oz. imobilizacijo Cr. Mehanizmi imobilizacije so namreč v realnih sistemih zelo kompleksni, saj simultano lahko poteka več procesov s sinergijskim učinkom.

Rezultati mehansko-fizikalnih lastnosti malt po končanem izlužitvenem testu so pokazali, da lahko preiskovano cementno malto z dodatkom bele žlindre klasificiramo kot odporno oz. trajno v slanem izluževalnem mediju. Indeks korozije cementne malte z dodatkom bele žlindre, ki smo ga določili na podlagi rezultatov, je bil celo nekoliko višji od indeksa korozije referenčne cementne malte, kar kaže na to, da nadomeščanje 30 mas. % cementa z belo žindro ne zmanjšuje trajnosti cementne malte.

5.2 PRISPEVEK DOKTORSKE DISERTACIJE

Med prispevke k znanosti prištevamo oceno dolgoročnih okoljskih vplivov bele ponovčne žindre, uporabljeno kot mineralni dodatek oz. suplementarni cementni material v cementnih kompozitih, v katerih smo s to nadomestili 30 mas. % cementa in je bila izvedena z izlužitvenim testom na osnovi difuzije. V dostopni znanstveni literaturi je sicer mogoče zaslediti ovrednotenje vplivov izluževanja nekaterih vrst žlinder ter nekaterih kompozitov z dodatkom žindre, ne pa tudi raziskave, kakšen dolgoročni vpliv ob sočasnem upoštevanju najslabšega predvidenega scenarija ima na okolje v cementni kompozit vgrajena žindra iz sekundarne rafinacije visoko legiranega jekla v ponovci.

Izvirnost našega dela predstavlja analiza izluževanja toksičnega šestvalentnega Cr iz cementnega kompozita z dodatkom bele žindre in njena povezava z mineralno sestavo tovrstnega kompozita.

Prispevek k znanosti predstavlja ugotovitev, da, ne glede na to, da je koncentracija celotnega Cr v beli žindri več kot 25 krat večja od koncentracije celotnega Cr v cementu, krom, ki se je izlužil iz cementnih malt z dodatkom bele žindre primarno izvira iz cementa in ne iz preiskovane bele ponovčne žindre. Dodatek bele ponovčne žindre pomembno prispeva k zmanjševanju koncentracije celotnega Cr in Cr(VI) v izlužkih cementnih malt. Zaradi bistvenih razlik med koncentracijami celotnega Cr in Cr(VI) v izlužkih referenčnih cementnih malt in malt z dodatkom bele žindre iz ugotovljenega sledi, da bi bilo stopnjo izluževanja toksičnega Cr(VI) iz cementnih malt z več dodane bele ponovčne žindre mogoče še dodatno znižati.

Med prispevke znanosti lahko štejemo tudi primerjalno analizo fazne sestave ter izbranih mehansko-fizikalnih lastnosti cementnih kompozitov, v katerih smo del cementa nadomestili z belo ponovčno žindro, z referenčnimi cementnimi kompoziti in s cementnimi kompoziti, v katerih smo del cementa nadomestili z apnenčevo moko. Primerjava rezultatov pokaže, da je veliko mehansko-fizikalnih lastnosti cementnih malt z dodatkom bele žindre sicer nižjih od referenčnih, hkrati pa primerljivih z maltami z dodatkom apnenčeve moke, kar kaže, da je tudi z maltami z dodatkom bele ponovčne žindre mogoče doseči mehansko-fizikalne lastnosti, ki so povsem ustrezne za določen namen uporabe. Ugotovitev je pomembna predvsem iz vidika uporabe tega materiala v praksi pri projektiranju in uporabi zelenih cementnih kompozitov.

Imobilizacija izlužljivih toksičnih elementov v cementnem kompozitu z obravnavano žindro tako, da je produkt ekološko neoporečen, tehnološko ustrezen in ekonomsko upravičen, je dodana vrednost v

jeklarski industriji in gradbenem sektorju. Rezultati so multisinerijski in uporabni za vse različne deležnike, ki si prizadevajo za trajnostne načine gospodarjenja/upravljanja z belo žindro.

5.3 PRIPOROČILA IN NAPOTKI ZA NADALJNJE DELO

Pri preiskavah okoljskih vplivov malt z dodatkom bele žindre, kot tudi pri primerjavi teh z referenčnimi maltami, se je pokazal pomemben učinek bele žindre, ki odločilno vpliva na manjše izluževanje Cr in Cr(VI). Za dodatno razlago mehanizmov procesa imobilizacije Cr, bi bilo potrebno umetno dopirati cementne paste z dodatkom bele žindre z v vodi raztopljenim kromom že ob njihovi pripravi. Na ta način bi dosegli višjo koncentracijo Cr v hidratacijskih produktih, v katerih se imobilizira, kar bi posledično izboljšalo možnost neposredne identifikacije mineralnih faz, ki v svojo strukturo vgradijo Cr.

Glede na ugotovitev, da delno nadomeščanje cementa z belo žindro zagotavlja okoljsko bolj varne cementne kompozite v primerjavi s tradicionalnimi cementnimi kompoziti, bi bilo potrebno raziskati vplive večjega mas. % nadomestka cementa z belo ponovčno žindro. Na drugi strani pa bi bilo potrebno določiti tudi največji možni odstotek nadomeščanja cementa z belo žindro, ki pri uporabi v praksi še zagotavlja ustrezne mehansko-fizikalne lastnosti in trajnost cementnega kompozita s preiskovano žindro za določen namen. Dodatno bi bilo potrebno opraviti tudi test prostorninske stabilnosti.

6 POVZETEK

Izhodišče dela doktorske naloge je ovrednotenje bele žindre, ki izhaja iz dveh različnih procesov sekundarne rafinacije visoko legiranega jekla v ponovci, kot možni potencialni mineralni dodatek za uporabo v cementnih kompozitih oz. suplementarni cementni material. Tako je bila najprej izvedena detajlna karakterizacija preiskovane bele ponovčne žindre. Z namenom identifikacije njenih (latentno) hidravličnih lastnosti smo izvedli analizo fazne sestave in analizo mehansko-fizikalnih lastnosti cementnih kompozitov, v katerih smo 30 mas % cementa nadomestili z belo ponovčno žindro. Kot izhodišče za primerjavo rezultatov analiz smo hkrati preiskali tudi cementne kompozite, v katerih smo 30 mas. % cementa nadomestili z apnenčevo moko in referenčne cementne kompozite (100 % cement). V doktorski disertaciji smo nadalje preiskali tudi dolgoročne okoljske vplive bele žindre, uporabljene kot suplementarni cementni material. Okoljsko sprejemljivost malte, v kateri smo 30 mas. % cementa nadomestili z belo žindro, smo ocenili z izlužitvenim testom na osnovi difuzije. Vzporedno smo za primerjavo test opravili tudi na referenčni cementni malti. Pri poskusu smo 180 dni sledili izluževanju izbranih elementov ter izluževanju Cr(VI) iz kompaktnih in zdrobljenih malt v vodi in slani vodi. Po končanem dolgoročnem izlužitvenem testu smo ocenili tudi mehanizme imobilizacije ter določili izbrane mehansko-fizikalne lastnosti preiskovanih malt.

Rezultati so pokazali, da preiskovano belo žindro lahko tretiramo kot hidravlični material. Sestavljena je iz hidravličnih faz, ki so prisotne v količini 50 mas. %. Med njimi trikalcijev aluminat predstavlja prevladujočo komponento, v njej pa so prisotne še nekatere druge faze, značilne za cemente, kot so mayenit, kalcijevi silikati in brownmillerit. Dolgoročna nestabilnost žindre ni predvidena v večjem obsegu. Potrdili smo hidravlično aktivnost bele žindre s preiskavo žindrine paste ter določanjem indeksa hidravlične aktivnosti. V cementnih kompozitih z dodatkom bele žindre so nastali značilni hidratacijski produkti cementnih sistemov. Njihova količina je pričakovano večja v primerjavi s količino hidratacijskih produktov cementnih kompozitov z dodatkom apnenčeve moke. V nasprotju z maltami z dodatkom apnenčeve moke, normalizirane vrednosti tlačne trdnosti malt z dodatkom bele žindre konstantno naraščajo, večji je tudi prirastek trdnosti. Malta z dodatkom bele žindre je na podlagi trdnosti klasificirana kot malta trdnostnega razreda M35. Rezultat ni vrhunski cementni kompozit (malta), vendar to tudi ni bil namen. V različnih gradbeniških aplikacijah potrebujemo materiale različnih kakovosti, najbolj optimalno je, da je ta ravno takšen, kot ga za izbrano aplikacijo potrebujemo, torej ne boljši, ne slabši. Le na ta način so snovni viri uporabljeni optimalno. Rezultati so nadalje pokazali, da se je Cr uspešno imobiliziral v cementnih maltah z dodatkom bele žindre in tako ne predstavlja tveganja za okolje tudi v najslabšem predvidenem scenariju. Še več, dodatek bele

ponovčne žindre prispeva k zmanjševanju koncentracije Cr(VI) v izlužkih cementnih malt, kar pomembno vpliva na okoljski aspekt. Stabilizacijski proces Cr smo pripisali redukcijskim in hidravličnim lastnostim bele ponovčne žindre, ki so omogočile imobilizacijo kroma v cementnih kompozitih z dodatkom bele ponovčne žindre. Bela žindra kot dodatek cementni malti stabilizira tudi vanadij. V primerjavi z drugimi potencialno kritičnimi elementi so bile koncentracije Mo in Ba (le v primeru zdrobljenih cementnih malt z dodatkom bele žindre pri izluževanju v slani vodi) sicer nekoliko višje, vendar še vedno daleč pod dovoljeno mejo. Raziskave mehansko-fizikalnih lastnosti cementnih malt po končanem izlužitvenem testu so pokazale, da dodatek preiskovane bele ponovčne žindre ne zmanjšuje trajnosti malt.

Rezultati potrjujejo, da glede na okoljske vplive ter mehansko-fizikalne lastnosti, preiskovano belo ponovčno žindro lahko recikliramo kot mineralni dodatek v cementnih kompozitih oz. kot suplementirani cementni material.

Raziskovalno delo obravnava pomembna vprašanja učinkovitosti rabe surovin tako v Sloveniji, kot tudi v Evropi in drugod po svetu. Uporaba bele žindre kot mineralni dodatek predstavlja perspektiven in izvedljiv način recikliranja tovrstne žindre, namesto njenega odlaganja, kar je danes običajna praksa.

7 SUMMARY

In this work, the use of secondary slag derived from two different refining processes of stainless steel production in ladles has been valorised as a potential supplementary cementitious material for the production of cement composites. A detailed characterization of the studied slag was performed. In order to investigate the latter's pozzolanic/hydraulic properties, cement based composites in which 30 % of cement by mass had been replaced by slag were prepared and investigated in order to determine their mineralogical and physico-mechanical properties. In order to establish a good basis for comparison, cement composites in which 30 % of cement by mass had been replaced by a limestone filler, and of 100 % PC based composites, were simultaneously investigated. The environmental acceptability of the use of ladle slag as a supplementary cementitious material was investigated. The study was performed on compact and ground mortars in which 30 % of cement by mass was replaced by ladle slag. Reference cement mortars were simultaneously investigated as the basis for comparison. The leachability test based on diffusion was performed with water and saline water over a time span of 180 days. Afterwards, the immobilization processes were evaluated and selected physico-mechanical characteristics of the cement mortars were tested.

The results of the research showed that the studied slag is a heterogeneous, porous, crystalline material, which may be considered as a cementitious material. It contains hydraulic phases with a total quantity of about 50 wt. %. Although tricalcium aluminate is the predominant constituent, some other phases typical for cement systems, such as mayenite, calcium silicates, and brownmillerite, are also present. Delayed volume instability of slag should not occur on a significant scale. The determined activity index and self – cementing capacity of the investigated slag confirmed its pozzolanic/hydraulic activity. Due to the characteristics of the slag composition, large quantities of typical hydration products of cement systems were formed. Their quantity was higher in comparison to those formed in cement composites with the addition of limestone filler. However, in contrast to the limestone mortars, a steady increase in normalized compressive strength values and a larger degree of strength development were observed in the case of the slag mortars. The investigated slag mortars can be, on the basis of strength values, classified as mortars of class M35. The result was not a topclass cement composite (mortar), which was also not the aim of this study. In various civil engineering applications materials with different levels of quality are needed, so that it is optimal if they satisfy the requirements for the selected application, neither more nor less. Only in this way will substantial resources be used best.

The results demonstrated that Cr was effectively immobilized in cement composites with the addition of ladle slag, and did not represent an environmental hazard even in the anticipated worst case scenarios. Also, Cr(VI) content originating from cement was significantly reduced by the addition of ladle slag, which importantly contributed to positive environmental effects. The stabilization process is very likely related to the reduction and hydraulic properties of the slag, which resulted in effective Cr(VI) fixation. Ladle slag also effectively immobilized vanadium. Since Mo and Ba are present in mobile chemical forms in ladle slag, their leaching from mortars with the addition of ladle slag was higher in comparison to other toxic elements (only crushed mortars leached in salt water), but still far under the legislative limits. It was further demonstrated that the presence of ladle slag in cement composites does not influence its durability. Regarding environmental impacts and physico-mechanical properties, the investigated ladle slag can be recycled as a supplementary cementitious material in cement composites.

The present research addresses the important issues involved in the efficient use of raw materials in Slovenia, in the EU and worldwide. The application of ladle slag in cementitious materials is a perspective and possible way of recycling this type of slag instead of dumping – which is today's prevailing practice.

VIRI

Abdelaty, M. 2013. Compressive strength prediction of Portland cement concrete with age using a new model. *HBRC Journal* 10, 2: 145-155.

Achternbosch, M., Bräutigam, K. R., Hartlieb, N., Kupsch, C., Richers, U., Stemmermann, P., Gleis, M. 2003. Heavy metals in cement and concrete resulting from the co-incineration of wastes in cement kilns with regard to the legitimacy of waste utilisation. *Wissenschaftliche berichte Forschungszentrum Karlsruhe FZKA 6923* (200 f). Forschungszentrum Karlsruhe, Germany. <http://bibliothek.fzk.de/zb/berichte/FZKA6923.pdf> (Pridobljeno 18. 5. 2012.)

Adolfsson, D., Engström, E., Robinson, R., Björkman, B. 2011a. Cementitious Phases in Ladle Slag. *Steel research international* 82, 4: 398-403.

Adolfsson, D., Robinson, R., Engström, F., Björkman, B. 2011b. Influence of mineralogy on the hydraulic properties of ladle slag. *Influence of mineralogy on the hydraulic properties of ladle slag* 41, 8: 865-871.

Adriano, D. C. 1986. *Trace Elements in the Terrestrial Environment*. Springer Science & Business Media - Verlag New York Berlin Heidelberg Tokyo: 533 str.

Ajouyed, O., Hurel, C., Ammari, M., Ben Allal, L., Marmier, N. 2010. Sorption of Cr(VI) onto natural iron and aluminum (oxy)hydroxides: effects of pH, ionic strength and initial concentration. *Journal of Hazardous Materials* 174, 1-3: 616-622.

Alanyali, H., Çöl, M., Yilmaz, M., Kargöz, S. 2009. Concrete produced by steel-making slag (Basic Oxygen Furnace) addition in Portland cement. *International journal of applied ceramics technology* 6, 6: 736-748.

Albino, V., Cioffi, R., Marroccoli, M., M., Santoro, L. 1996. Potential application of ettringite generating systems for hazardous waste stabilization. *Journal of Hazardous Materials* 51, 1-3: 241-252.

Anirudhan, T. S., Radhakrishnan, P. G. 2010. Adsorptive performance of an amine-functionalized poly(hydroxyethylmethacrylate)-grafted tamarind fruit shell for vanadium(V) removal from aqueous solutions. *Chemical Engineering Journal* 165, 1: 142-150.

Antonovič, V., Kerienė, J., Boris, R., Aleknevičius, M. 2013. The Effect of Temperature on the Formation of the Hydrated Calcium Aluminate Cement Structure. *Procedia Engineering* 57, 99-106.

Zalar Serjun, V. 2015. Karakterizacija in imobilizacija bele žlindre iz procesov sekundarne metalurgije v cementnih kompozitih. Dokt. dis. Ljubljana, UL FGG, UL NTF, Doktorski študijski program Grajeno okolje, smer Geologija.

Aranda, M. A. G., De la Torre, Á. G., León-Reina, L. 2012. Rietveld Quantitative Phase Analysis of OPC Clinkers, Cements and Hydration Products. *Reviews in Mineralogy & Geochemistry* 74, 1: 169-209.

Asavapisit, S., Cosanavit, C. 2004. Solidification of electroplating sludge using blended cements. *SJST-Suranaree Journal of Science and Technology* 11, 1: 9-16.

ASTM D3042 - 09:2009. Standard test method for insoluble residue in carbonate aggregates.

Balonis, M., Glasser, F. P. 2009. The density of cement phases. http://www.nanozem.org/fileadmin/nanozem_files/documents/MC-RTN/Projects/Project_1/The_density_of_cement_phases_worksheets.pdf (Pridobljeno 2. 3. 2012.)

Balonis, M., Lothenbach, B., Saout, G. L., Glasser, F. P. 2010. Impact of chloride on the mineralogy of hydrated Portland cement systems. *Cement and Concrete Research* 40, 7: 1009-1022.

Baquerizo, L. G., Matschei, T., Scrivener, K. L., Saeidpour, M., Thorell, A., Wadso, L. 2014. Methods to determine hydration states of minerals and cement hydrates. *Cement and Concrete Research* 65, 85-95.

Barceloux, D. G. 1999. Vanadium. *Journal of Toxicology, Clinical Toxicology* 37, 2: 265-278.

Batchelor, B. 2006. Overview of waste stabilization with cement. *Waste management* 26, 7: 689-698.

Baur, I., Keller, P., Mavrocordatos, D., Wehli, B., Johnason, C. A. 2004. Dissolution-precipitation behaviour of ettringite, monosulfate, and calcium silicate hydrate. *Cement and Concrete Research* 34, 2: 341-348.

Beaudoin, J. J., Ramachandran, V.S., Feldmann, R.F. 1990. Interaction of chloride and C-S-H. *Cement and Concrete Research* 20, 6: 875-883.

Beaudoin, J. J. Raki, L., Alizadeh, R. 2009. A ²⁹Si MAS NMR study of modified C-S-H nanostructures. *Cement & Concrete Composites* 31, 8: 585-590.

Bensted J., Barnes P. 2002. *Structure and Performance of Cements*. Spon, London & New York, 565 str.

Bhatnagar, A., Minocha, A. K., Pudasainee, D., Chung, H. K., Kim, S. H., Kim, H. S., Lee, G., Min, B., Jeon, B. H. 2008. Vanadium removal from water by waste metal sludge and cement immobilization. *Chemical Engineering Journal* 144, 2: 197-204.

- Bignozzi, M. C., Manzi, S., Lancellotti, I., Kamseu, E., Barbieri, L., Leonelli, C. 2013. Mix-design and characterization of alkali activated materials based on metakaolin and ladle slag. *Applied Clay Science* 73, 78-85.
- Bobrowski, A., Gawlicki, M., Malolepszy, J. 1997. Analytical evaluation of immobilization of heavy metals in cement matrices. *Environmental Science & Technology* 31,3: 745-749.
- Branca, T. A., Colla, V., Valentini, R. 2009. A way to reduce environmental impact of ladle furnace slag. *Ironmaking and Steelmaking* 36, 8: 597-602.
- Bullard, J. W., Jennings, H. M., Livingston, R. A., Nonat, A., Scherer, G. W., Schweitzer, J. S., Scrivener, K. L., Thomas, J. J. 2011. Mechanisms of cement hydration. *Cement and Concrete Research* 41, 12: 1208-1223.
- Buser, S. 1968. Osnovna geološka karta SFRJ 1: 100.000. List Gorica, L 33-78. Zvezni geološki zavod, Beograd.
- Cavallotti, P. L., Mapelli, C., Memoli, F., Pustorino, M. 2007. Recycling of LF-white slag. Paper presented at AIM-Federacciai-VDEh Joint meeting, Seminar on Metallurgical Fundamentals, Dalmine 15 settembre 2007; La metallurgia italiana.
- Cantrell, K.J., Williams, B.D. 2012. Equilibrium Solubility Model for Technetium Release from Saltstone Based on Anoxic Single-Pass Flow through Experiments. PNNL-21723 (46 f). TN, United States of America. <http://pbadupws.nrc.gov/docs/ML1234/ML12345A267.pdf> (Pridobljeno 8. 7. 2014.)
- CEQG, Canadian Soil Quality Guidelines for the Protection of Environmental and Human Health, 1997. Vanadium. <http://ceqg-rcqe.ccme.ca/download/en/286> (Pridobljeno 14. 1. 2015.)
- Chen, Q.Y., Tyrer, M., Hills, C.D., Yang, X.M., Carey, P. 2009. Immobilisation of heavy metal in cement based solidification/stabilisation: A review. *Waste Management* 29, 1: 390-403.
- Chen, X., Wu, S. 2013. Influence of water-to-cement ratio and curing period on pore structure of cement mortars. *Construction and Building Materials* 38, 804-812.
- Chen, Y. L., Lin, C. J., Ko, M. S., Lai, Y. C., Chang, J. E. 2011. Characterization of mortars from belite-rich clinkers produced from inorganic wastes. *Cement and Concrete Composites*, 33, 2: 261-266.
- Chidiac, S. E., Panesar, D. K., Zibara, H. 2012. The effect of short duration NaCl exposure on the surface pore structure of concrete containing GGBFS. *Materials and structures* 45, 8: 1245-1258.

Zalar Serjun, V. 2015. Karakterizacija in imobilizacija bele žilindre iz procesov sekundarne metalurgije v cementnih kompozitih. Dokt. dis. Ljubljana, UL FGG, UL NTF, Doktorski študijski program Grajeno okolje, smer Geologija.

Chowaniec, O. 2012. Limestone addition in cement. Thèse École polytechnique fédérale de Lausanne EPFL, n° 5335, Faculté des sciences et techniques de l'ingénieur, Institut des matériaux: 242 f.

Chrysochoou, M., Dermatas, D. 2004. Application of ettringite on heavy-metal immobilization: A literature review. Protection and restoration of the environment VII hazardous waste management, Conference Proceedings, Mykonos, Greece. <http://www.srcosmos.gr/srcosmos/showpub.aspx?aa=7575> (Pridobljeno 4. 3. 2010.)

Chrysochoou, M., Dermatas, D. 2006. Evaluation of ettringite and hydrocalumite formation for heavy metal immobilization: Literature review and experimental study. *Journal of Hazardous Materials* 136, 1: 20-33.

Cocke, D. L., Mollah, M. Y. A. 1993. The chemistry and leaching mechanisms of hazardous substances in cementitious solidification/stabilization systems. In: chemistry and microstructure of solidified waste forms; Spence, R. D., Ed.; Lewis Publishers, Boca Raton, FL, str. 187-241.

Cong, X., Kirkpatrick, R. J. 1996. ²⁹Si MAS NMR study of the structure of calcium silicate hydrate. *Advanced Cement Based Materials* 3, 3-4: 144-115.

Cornelis G., Johnson, C. J., Van Gerven, T., Vandecasteele, C. 2008. Leaching mechanisms of oxyanionic metalloids and metals. *Applied geochemistry* 23, 5: 955-976.

Dai, Y., Qian, G., Cao, Y., Chi, Y., Xu, Y., Zhou, J., Liu, Q., Xu, Z.P., Qiao, S. 2009. Effective removal and fixation of Cr(VI) from aqueous solution with Friedel's salt. *Journal of Hazardous Materials* 170, 2-3: 1086-1092.

Dalai, T. K., Nishimura, K., Nozaki, Y. 2005. Geochemistry of molybdenum in the Chao Phraya River estuary, Thailand: Role of suboxic diagenesis and porewater transport. *Chemical Geology* 218, 3-4: 189-202.

Damtoft, J. S., Lukasik, J., Herfort, D., Sorrentino, D., Gartner, E. M. 2008. Sustainable development and climate change initiatives. *Cement and Concrete Research* 38, 2: 115-127.

Das, B., Prakash, S., Reddy, P. S. R., Misra, V. N. 2007. An overview of utilization of slag and sludge from steel industries. *Resources, Conservation and Recycling* 50, 1: 40-57.

Deja, J. 2002. Immobilization of Cr⁶⁺, Cd²⁺, Zn²⁺ and Pb²⁺ in alkali-activated slag binders. *Cement and Concrete Research* 32, 12: 1971-1979.

De Korte, A. C. J., Brouwers, H. J. H. 2009. Production of non-constructive concrete blocks using contaminated soil. *Construction and Building Materials* 23, 12: 3564-3578.

De Noirfontaine, M.-N., Tusseau-Nenez, S., Girod-Labianca, C., Pontikis, V. 2012. CALPHAD formalism for Portland clinker: thermodynamic models and databases. *Journal of Materials Science* 47, 3: 1471-1479.

De Weerdt, K., Haha, M.B., Le Saout, G., Kjellsen, K.O., Justnes, H., Lothenbach, B. 2011. Hydration mechanisms of ternary Portland cements containing limestone powder and fly ash. *Cement and Concrete Research* 41, 3: 279-291.

De Weerdt, K., Justnes, H. 2008. Microstructure of binder from the pozzolanic reaction between lime and siliceous fly ash, and the effect of limestone addition. 1st International Conference on Microstructure Related Durability of Cementitious composites, 13-15 October, Nanjing, China. RILEM: str. 107-116.

Deschner, F., Lothenbach, B., Winnefeld, F., Neubauer, J. 2013. Effect of temperature on the hydration of Portland cement blended with siliceous fly ash. *Cement and Concrete Research* 52, 169-181.

Dhal, B., Thatoi, H. N., Das, N. N., Pandey, B. D. 2013. Chemical and microbial remediation of hexavalent chromium from contaminated soil and mining/metallurgical solid waste: A review. *Journal of Hazardous Materials* 250–251, 272-291.

Diamond, S. 2000. Mercury porosimetry: An inappropriate method for the measurement of pore size distributions in cement-based materials. *Cement and Concrete Research* 30, 10: 1517-1525.

Diarium, University of Salamanca, 2012. <http://diarium.usal.es/ques/files/2012/06/hydrotalcite.jpg> (Pridobljeno 7. 8. 2014.)

Dilnesa, B.Z.; Lothenbach, B., Renaudin, G., Wichser, A., Kulik, D. 2014. Synthesis and characterization of hydrogarnet $\text{Ca}_3(\text{Al}_x\text{Fe}_{1-x})_2(\text{SiO}_4)_y(\text{OH})_{4(3-y)}$. *Cement and Concrete Research* 59, 96-111.

Dovál, M., Palou, M. Kovár V. 2005. Heat evolution and mechanism of hydration in $\text{CaO-AL}_2\text{O}_3\text{-SO}_3$ system. *Ceramics – Silikáty* 49, 2: 104-108.

Duchesne, J., Laforest, G. 2004. Evaluation of the degree of Cr ions immobilization by different binders. *Cement and Concrete Research* 34, 7: 1173-1177.

Durincki, D., Jones, P. T., Arnout, S., Blanpain, B. 2009. Stainless Steel Slag Valorisation: on Volume Stability and Disintegration. V *Proceedings of the First International Slag valorisation symposium*. P. T. Jones (ur.), D.

Zalar Serjun, V. 2015. Karakterizacija in imobilizacija bele žlindre iz procesov sekundarne metalurgije v cementnih kompozitih. Dokt. dis. Ljubljana, UL FGG, UL NTF, Doktorski študijski program Grajeno okolje, smer Geologija.

Geysen (ur.), G. Muxing (ur.), B. Blanpain (ur.). Katholieke Universitet Leuven, 6.-7. april 2009. Leuven, Belgium: str. 81- 92.

Ectors, D., Neubauer, J., Goetz-Neunhoeffer, F. 2013. The hydration of synthetic brownmillerite in presence of low Ca-sulfate content and calcite monitored by quantitative in-situ-XRD and heat flow calorimetry. *Cement and Concrete Research* 54, 61-68.

Engström, F., Adolfsson, D., Yang, Q., Samuelsson, C., Björkman, B. 2010. Crystallization Behaviour of some Steelmaking Slags. *Steel Research International - STEEL RES INT* , 81, 5: 362-371.

Estokova A., Harbulakova, V. O., Luptakova, A., Stevulova, N., Palaščáková, L., Repka, M. 2013. Analysis of the Selected Characteristics Changes of Cement Composites Exposed to the Sulphate Environment. *Chemical Engineering Transactions* 32, 1597-1602.

Euroslag & Eurofer. 2012. Position Paper on the Status of Ferrous Slag complying with the Waste Framework Directive (Articles 5/6) and the REACH Regulation. [http://www.euroslag.org/fileadmin/ media/images/Status of slag/Position Paper April 2012.pdf](http://www.euroslag.org/fileadmin/media/images/Status_of_slag/Position_Paper_April_2012.pdf) (Pridobljeno 26. 6. 2014.)

Fernández-Carrasco, L., Torrens-Martín, D., Morales L. M., Martínez-Ramírez, S. 2012. Infrared Spectroscopy in the Analysis of Building and Construction Materials, *Infrared Spectroscopy - Materials Science, Engineering and Technology*: str. 369-382. Theophanides Theophile (ur.), ISBN: 978-953-51-0537-4, DOI: 10.5772/36186.

Forano, C., Hibino, T., Leroux, F., Taviot-guého, C. 2006. Layered double hydroxides. V *Handbook of clay science*, F. Bergaya (ur.), B. K. G. Theng (ur.), G. Lagaly (ur.). Developments in clay science, Elsevier, Amsterdam: str 1021-1069.

Frias, M., Goñi, S., García, R., Vigil de La Villa, R. 2013. Seawater effect on durability of ternary cements. Synergy of chloride and sulphate ions. *Composites: Part B* 46, 173-178.

Gabrovšek, R., Vuk, T., Kaučič, V. 2008. The Preparation and Thermal Behavior of Calcium Monocarboaluminate. *Acta chimica slovenica* 55, 4: 942-950.

Gailius, A., Vacenovska, B., Drochytka, R. 2010. Hazardous Wastes Recycling by Solidification/ Stabilization Method. *Materials science* 16, 2: 165-169.

Galle, C. 2001. Effect of drying on cement-based materials pore structure as identified by mercury intrusion porosimetry A comparative study between oven-, vacuum- and freeze- drying. *Cement and Concrete Research* 31, 10: 1467-1477.

Ganjidoust, H., Hassani, A., Rajabpour Ashkiki, A. 2009. Cement based solidification/ stabilization of Heavy Metal Contaminated Soils with the Objective of Achieving High Compressive Strength for the Final Matrix. *Scientia Iranica (transaction A)* 16, 2: 107-115.

Gameiro, A. L., Silva, A. S., Veiga, M. R., Velosa, A. L. 2012. Lime-metakaolin hydration products: a microscopy analysis. *Materials and technology* 46,2: 145-148.

Gartner, E.M., Young, J.F., Damidot, D.A., Jawed, I. 2002. Hydration of Portland cement. V Bensted, J. (Ur.), Barnes, P. (ur.), *Structure and performance of cements*, Spon Press, New York (USA).

Geiker, M., Nielsen, E.P., Herfort, D. 2007. Prediction of chloride ingress and binding in cement paste. *Materials and Structures* 40, 4: 405-417.

Giergiczny, Z., Król, A. 2008. Immobilization of heavy metals (Pb, Cu, Cr, Zn, Cd, Mn) in the mineral additions containing concrete composites. *Journal of Hazardous Materials* 160, 2-3: 247-255.

Giesecke, E. W., Smit, J. P., Viljoen, E. A., Kruger, A. W., Kruger, S. J., Maine, C. F. 2000. Evaluation of solid-stabilized products made from Cr(VI)-containing ferrochrome bag-filter dust. V *Waste materials in construction: Science and Engineering of Recycling for Environmental Protection*. G.R. Woolley (ur.), J. J. M. Goumans (ur.), P. J. Wainwright (ur.), Elsevier.

Govindarajan, D., Gopalakrishnan, R. 2011. Spectroscopic studies on Indian Portland cement hydrated with distilled water and sea water. *Frontiers in Science* 1, 1: 21-27.

Gulotta, D., Toniolo, L., Binda, L., Tedeschi, C., Van Hees, R. P. J., Nijland, T. G. 2014. Investigation of commercial ready- mixed mortars for architectural heritage. *Heritage Masonry: Materials and Structures*. S. Syngellakis (ur.), Construction and Building Materials Publisher: Southampton: WIT Press.

Githachuri, K., Alexander, M.G. 2013. Durability performance potential and strength of blended Portland limestone cement concrete. *Cement & Concrete Composites* 39, 115-121.

Glasser, F.P. 1993. Chemistry of cement-solidified waste forms. V *chemistry and microstructure of solidified waste forms*. R. D. Spence, (ur.), Lewis Publishers, Boca Raton, FL.

Zalar Serjun, V. 2015. Karakterizacija in imobilizacija bele žindre iz procesov sekundarne metalurgije v cementnih kompozitih. Dokt. dis. Ljubljana, UL FGG, UL NTF, Doktorski študijski program Grajeno okolje, smer Geologija.

Glasser, F. P. 1997. Fundamental aspects of cement solidification and stabilization. *Journal of hazardous materials* 52, 2-3: 151- 170.

Gõni, S., Frias, M., Vigil de la Villa, R., García, R. 2013. Sodium chloride effect on durability of ternary blended cement. *Microstructural characterization and strength. Composites Part B: Engineering* 54, 163-168.

Gougar, M. L. D., Scheetz, B. E., Roy, D. M. 1996. Ettringite and C-S-H Portland cement phases for waste ion immobilization: A review. *Waste Management* 16, 4: 295-303.

Han, S., Yan, P.Y., Liu, R. G. 2012. Study on the hydration product of cement in early age using TEM. *Science China Technological Sciences* 55, 8: 2284- 2290.

Hajilar, S., Shafei, B. 2014. Nano-scale characterization of elastic properties of Aft and AFm phases of hydrated cement paste. V *Computational Modeling of Concrete structures*. N. Bičanič (ur.), H. Mang (ur.), G. Meschke (ur.), R. De Borst, CRC Press, Taylor & Francis Group, London, 299- 306.

Hanžič, L. 2005. Kapilarnost v betonih. Doktorska disertacija. Ljubljana, Univerza v Ljubljani, Naravoslovnotehniška fakulteta: 103 f.

He, Y. T., Traina, S. J., 2005. Cr(VI) Reduction and Immobilization by Magnetite under Alkaline pH Conditions: The Role of Passivation. *Environmental Science & Technology* 39, 12: 4499-4504.

Hills, L. M., Johansen, V. C. 2007. Hexavalent Chromium in Cement Manufacturing: Literature Review. Portland Cement Association, Skokie, Illinois, USA, 16 f.

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, 2-3: 177-184.

Hočevar, A. 2013. Reološke lastnosti cementnih kompozitov v svežem stanju. Doktorska disertacija. Ljubljana, Univerza v Ljubljani, Fakulteta za gradbeništvo in geodezijo: 165 f.

Hooton, R. D., Nokken, M., Thomas, M .D. A. 2007. Portland-Limestone Cement: State-of-the-Art. Report and Gap Analysis for CSA A 3000. Cement Association of Canada, Toronto.

Huaiwei, Z, Xin, H. 2011. An overview for the utilization of wastes from stainless steel industries. *Resources, Conservation and Recycling* 55, 8: 745-754.

Huntzinger, D. N., Eatmon, T. D. 2009. A life cycle assessment of Portland cement manufacturing: comparing the traditional process with alternative technologies. *Journal of cleaner production* 17, 7: 668-675.

Houston, J., Maxwell, R. S., Carroll, S. A. 2009. Transformation of meta-stable calcium silicate hydrates to tobermorite: reaction kinetics and molecular structure from XRD and NMR spectroscopy. *Geochemical Transactions* 10: 1. doi:10.1186/1467-4866-10-1.

Iacobescu, R. I., Koumpouri, D., Pontikes, C., Y., Saban, R., Angelopoulos, G. N. 2011. Valorisation of electric arc furnace steel slag as raw material for low energy belite cements. *Journal of Hazardous Materials* 196, 30: 287-294.

Iacobescu, R. I., Pontikes, Y., Koumpouri, D., Angelopoulos, G.N. 2013. Synthesis, characterization and properties of calcium ferroaluminate belite cements produced with electric arc furnace steel slag as raw material. *Cement and Concrete Composites* 44, 1-8.

Ilic, M. R., Polic, P. S. 2005. Solidification/Stabilization Technologies for the Prevention of Surface and Ground Water Pollution from Hazardous Wastes. V *Water Pollution Environmental Impact Assessment of Recycled Wastes on Surface and Ground Waters; Engineering Modeling and Sustainability*. T. A. Kassim (ur.). Heidelberg: Springer Berlin, str. 159-189.

ISO 10359-1:1992. Determination of fluoride - Part 1: Electrochemical probe method for potable and lightly polluted water.

ISO 15901-2:2006. Pore size distribution and porosity of solid materials by mercury porosimetry and gas adsorption - Part 2: Analysis of mesopores and macropores by gas adsorption.

Ipavec, A., Gabrovšek, R., Vuk, T., Kavčič, V., Maček, J., Meden, A. 2011. Carboaluminate Phases Formation During the Hydration of Calcite-Containing Portland Cement *Journal of the American Ceramic Society* 94, 4: 1238-1242.

Ipavec, A., Vuk, T. 2010. Vpliv veziva na fazno sestavo strjenega betona. V: *Konferenca Beton 21. stoletja*, Lipica, marec 2010. Zbornik referatov. Ljubljana: ZBS, Združenje za beton Slovenije, str. 68-77.

Ipavec, A., Vuk, T. 2015. Vloga mineralnih dodatkov pri razvoju fizikalno kemijskih lastnosti cementnega veziva. V: 22. Slovenski kolokvij o betonih, Ljubljana, maj 2015. Zbornik gradiv in referatov– Uporaba mineralnih dodatkov v cementu in/ali betonu. Ljubljana: IRMA, Inštitut za raziskavo materialov in aplikacije, str. 27- 35.

Zalar Serjun, V. 2015. Karakterizacija in imobilizacija bele žlindre iz procesov sekundarne metalurgije v cementnih kompozitih. Dokt. dis. Ljubljana, UL FGG, UL NTF, Doktorski študijski program Grajeno okolje, smer Geologija.

Ipavec, A., Vuk, T., Gabrovšek, R., Kavčič, V. 2013. Chloride binding into hydrated blended cements: The influence of limestone and alkalinity. *Cement and Concrete Research* 48, 74-85.

IUPAC, Manual of symbols and terminology, appendix 2, part 1, Colloid and Surface Chemistry. 1972. *Journal of Pure and Applied Chemistry* 31, 4: 578-638.

Jantzen, C., Johnson, A., Read, D., Stegemann, J. A. 2010. Cements in waste management. *Advances in Cement Research* 22, 4: 225-231.

Juenger, M. C. G., Winnefeld, F., Provis, J. L., Ideker, J. H. 2011. Advances in alternative cementitious binders. *Cement and Concrete Research* 41, 11: 1232-1243.

Jurjavčič, P., Mladenovič, A., Cotič, Z. 2013. Priročnik za uporabo agregata iz črne jeklarske iz elektroobločnih peči v asfaltnih obrabnih plasteh. Konzorcij projekta ReBirth: 34 f. <http://www.acroni.si/data/files/1415714192.pdf> (Pridobljeno 5. 10. 2014.)

Kaminskas, R., Barauskas, I. 2013. Influence of pozzolana on sulfate attack of cement stone affected by chloride ions. *Materials and Structures*, DOI 10.1617/s11527-013-0159-5.

Kang, E. H, Yoo, J. S., Kim, B. H., Choi, S. W., Hong, S. H. 2014. Synthesis and hydration behavior of calcium zirconium aluminate ($\text{Ca}_7\text{ZrAl}_6\text{O}_{18}$) cement. *Cement and Concrete Research* 56, 106-111.

Kakali G, Tsvivilis S, Aggeli E, Bati M. 2000. Hydration Products of C_3A , C_3S and Portland Cement in the presence of CaCO_3 . *Cement and Concrete Research* 30, 7: 1073-1077.

Kassim, T. A., Simoneit, B. R. T., Williamson, K. J. 2005. Recycling Solid Wastes as Road Construction Materials: An Environmentally Sustainable Approach. V *The Handbook of Environmental Chemistry*. O. Hutzinger (ur.), Heidelberg, Springer Berlin, str. 59-181.

Kimberly K. 2014. Portland Cement Hydration. <http://people.ce.gatech.edu/~kk92/hyd07.pdf> (Pridobljeno 2. 3. 2014.)

Kindness, A., Macias, A., Glasser, F. P. 1994. Immobilization of chromium in cement matrices. *Waste Management* 14, 1: 3-11.

Knapen, E., Cizera, O., Van Balena, K., Van Gemert, D. 2009. Effect of free water removal from early-age hydrated cement pastes on thermal analysis. *Construction and Building Materials* 23, 11: 3431-3438.

Kontoleonos, F., Tsakiridis, P., Marinos, A., Katsiotis, N., Kaloidas, V., Katsioti, M. 2013. Dry-grinded ultrafine cements hydration. Physicochemical and microstructural characterization. *Materials Research* 16, 2: 404-416.

Kosson, D.S., Van der Sloot, H.A., Sanchez, F., Garrabrants, A.C. 2002. An Integrated Framework for Evaluating Leaching in Waste Management and Utilization of Secondary Materials. *Environmental engineering science* 19, 3: 159-204.

Kostajnsšek, K. 2014. Načrtovanje poskusov in multivariatna analiza v inženirstvu. Seminarska naloga, Ljubljana, Univerza v Ljubljani, Naravoslovnotehniška fakulteta: 71 f.

Kourounis, K., Tsivilis, S., Tsakiridis, P. E., Papadimitriou, G. D., Tsibouki, Z. 2007. Properties and hydration of blended cements with steelmaking slag. *Cement and Concrete Research* 37, 6: 815-822.

Kurdowski, W. 2002. Cement manufacture. V *Structure and Performance of Cements*, J. Bensted (ur.), P. Barnes (ur.). Spon Press, London, str.1-24.

Kyritsis, K., Meller, N., Hall, C. 2009. Chemistry and Morphology of Hydrogarnets Formed in Cement-Based CASH Hydroceramics Cured at 200° to 350°C. *Journal of the American Ceramic Society* 92, 5: 1105-1111.

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, 12: 2322-2332.

Leisinger, S. M., Lothenbach, B., Le Saout, G., Johnson, C. A. 2012. Thermodynamic modeling of solid solutions between monosulfate and monochromate $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Ca}[(\text{CrO}_4)_x(\text{SO}_4)_{1-x}] \cdot n\text{H}_2\text{O}$. *Cement and Concrete Research* 42, 1: 158-165.

Lea, F. M. 1998. *Lea's chemistry of cement and concrete*. P.C. Hewlett (ed.). London; Sydney; Auckland: Arnold; New York; Toronto: J. Wiley & Sons: 1035 str.

Lee, D. J. 2004. Leachability of Pb-doped solidified waste forms using Portland cement and calcite: III insight of leaching mechanism. *Environmental Engineering Research* 9, 4: 175-183.

Li, Y., Yao, Y., Wang, L. 2009. Recycling of industrial waste and performance of steel slag green concrete. *Journal of Central South University of Technology* 16, 5: 768-773.

Lima, A. T., Ottosen, L. M., Ribeiro, A. B. 2012. Assessing fly ash treatment: Remediation and stabilization of heavy metals. *Journal of environmental Management* 95, 110-115.

Zalar Serjun, V. 2015. Karakterizacija in imobilizacija bele žlindre iz procesov sekundarne metalurgije v cementnih kompozitih. Dokt. dis. Ljubljana, UL FGG, UL NTF, Doktorski študijski program Grajeno okolje, smer Geologija.

Lin, C. K., Chen, J. N., Lin, C. C. 1997. An NMR, XRD and EDS study of solidification/stabilization of chromium with Portland cement and C₃S. *Journal of hazardous Materials* 56, 1-2: 21-34.

Lin, K. L., Wang, N. F., Shie, J. L., Lee, T. C., Lee, C., 2008. Elucidating the hydration properties of paste containing thin film transistor liquid crystal display waste glass. *Journal of Hazardous Materials* 159, 2-3: 471-475.

Liu, J., Xing, F., Dong, B., Ma, H., Pan, D. 2014. Study on water sorptivity of the surface layer of concrete. *Materials and Structures* 47, 11: 1941-1951.

Liu, X., Wang, P., Ding, M. 2011. Hydration process in Portland cement blended with activated coal gangue. *Journal of Zhejiang University SCIENCE A* 12, 7: 503-510.

Lizarazo-Marriaga, J., Claisse, P., Ganjian, E. 2011. Effect of steel slag and Portland cement in the rate of hydration and strength of Blast furnace Slag pastes. *Journal of Materials in Civil Engineering* 23, 2: 153-160.

Lollini, F., Redaelli, E., Bertolini, L. 2014. Effects of portland cement replacement with limestone on the properties of hardened concrete. *Cement & Concrete Composites* 46, 32-40.

Lothenbach, B., Saout, G. L., Gallucci, E., Scrivener, E. 2008. Influence of limestone on the hydration of Portland cements. *Cement and Concrete Research* 38, 6: 848-860.

Lothenbach, B., Scrivener, K., Hooton, R. D. 2011. Supplementary cementitious materials. *Cement and Concrete Research* 41, 12: 1244-1256.

Luo, R., Cai, Y., Wang, C., Huang, X. 2003. Study of the chloride binding and diffusion in GGBFS concrete. *Cement and Concrete Research* 33, 1: 1-7.

Luxán, M. P., Sotolongo, R., Dorrego, F., Herrero, E. 2000. Characteristics of the slags produced in the fusion of scrap steel by electric arc furnace. *Cement and Concrete Research*, 30, 4: 517-519.

L'Vov, B.L. *Atomic Absorption Spectrochemical Analysis*. Adam Hilger, London 1970, str. 5-36.

Macphee, D. E., Barnett, S. J. 2004. Solution properties of solids in the ettringite-thaumasite solid solution series. *Cement and concrete research* 34, 9: 1591-1598

Macphee, D., Garcia-Lodeiro, I. 2011. Activation of aluminosilicates- some chemical Considerations. V *Proceedings of the second international slag valorization symposium the transition to sustainable materials*

management. Jones, P. T. (ur.), Pontikes, Y. (ur.), Elsen, J. (ur.) et al. Katholieke Universitet Leuven, 18.-20. april 2011. Leuven, Belgium: str. 51-61.

Macias, A., Goñi, S., Guerrero, A., Fernández, E. 1999. Immobilisation/solidification of hazardous toxic waste in cement matrices. *Materiales de Construcción* 49, 254: 5-16.

Macias, A., Kindness, A., Glasser, F. P. 1997. Impact of carbon dioxide on the immobilization potential of cemented wastes: chromium. *Cement and Concrete Research* 27, 2: 215-225.

Mahieux, P. Y., Aubert, J. E., Escadeillas, G. 2009. Utilization of weathered basic oxygen furnace slag in the production of hydraulic road binders. *Construction and Building Materials* 23, 2: 742- 747.

Malhotra, V. M. 2010. Global warming, and role of supplementary cementing materials and superplasticisers in reducing greenhouse gas emissions from the manufacturing of portland cement. *International Journal of Structural Engineering*, 1, 2: 116-130.

Manso, J. M., Hernández, D., Losáñez, M. M., González, J. J. 2011a. Design and Elaboration of Concrete Mixtures Using Steelmaking Slags. *ACI Materials Journal* 108, 6: 673-681.

Manso, J. M., Losanez, M., Polanco, J. A., Gonzalez, J. J. 2005. Ladle Furnace Slag in Construction. *Journal of Materials in Civil Engineering* 17, 5: 513-518.

Manso, J. M., Rodriguez, A., Aragon, A., González, J. J. 2011b. The durability of masonry mortars with ladle furnace slag. *Construction and Building Materials* 25, 8: 3508-3519.

Matschei, T., Lothenbach, B., Glasser, F.P. 2007a. The AFm phase in Portland cement. *Cement and Concrete Research* 37, 2: 118-130.

Matschei, T., Lothenbach, B., Glasser, F.P. 2007b. The role of calcium carbonate in cement hydration. *Cement and Concrete Research* 37, 4: 551-558.

Matschei, T., Lothenbach, B., Glasser, F.P. 2007c. Thermodynamic properties of Portland cement hydrates in the system $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-CaSO}_4\text{-CaCO}_3\text{-H}_2\text{O}$. *Cement and Concrete Research* 37, 10: 1379-1410.

Mauko, A. 2010. Vrednotenje hitrosti propadanja kamnitih fasadnih plošč zaradi vpliva klimatskih dejavnikov z določanjem korelacije med mikrostrukturo in mehansko trdnostjo: Doktorska disertacija. Ljubljana, Univerza v Ljubljani, Naravoslovnotehniška fakulteta: 194 f.

Zalar Serjun, V. 2015. Karakterizacija in imobilizacija bele žlindre iz procesov sekundarne metalurgije v cementnih kompozitih. Dokt. dis. Ljubljana, UL FGG, UL NTF, Doktorski študijski program Grajeno okolje, smer Geologija.

Medvešček, S., Gabrovšek, R., Kavčič, V., Meden, A. 2006. Hydration Products in Water Suspension of Portland Cement Containing Carbonates of Various Solubility. *Acta chimica slovenica* 53, 2: 172-179.

Mehta, P. K., Monteiro, P. J. M. 2006. *Concrete : microstructure, properties, and materials*. New York, McGraw-Hill: 659 str.

Meller, N., Hall, C., Jupe, A. C., Colston, S. L., Macques, S. D., Barnes, P., Phipps, J. 2004. The paste hydration of brownmillerite with and without gypsum: a time resolved synchrotron diffraction study at 30, 70, 100 and 150 °C. *Journal of Materials Chemistry* 14, 3: 428- 435.

Memoli, F., Guzzon, M. 2006. Recycling of furnace by- products by injection into EAF- Experiencie and prospects. *Metallurgical plant and technology international* 3, 42- 49.

Mendes, A., Gates, W. P., Sanjayan J. G., Collins, F. 2011. NMR, XRD, IR and synchrotron NEXAFS spectroscopic studies of OPC and OPC/slag cement paste hydrates. *Materials and Structures* 44, 10: 1773-1791.

Meneghini, C., Artioli, G., Dalconi, M. C., Cella, F., Lo presti, A., Montagnino, D. 2008. Influence of superplasticizers on the hydration kinetics of C₃A. Experiment report, European synchrotron radiation facility (ESFR). http://ftp.esrf.eu/pub/UserReports/39674_A.pdf (Pridobljeno 8. 12. 2014.)

Mesbah, A., Rapin, J.P., François, M., Cau-dit-Coumes, C., Frizon, F., Leroux, F., Renaudin, G. 2011. Crystal Structures and Phase Transition of Cementitious Bi-Anionic AFm-(Cl⁻, CO₃²⁻) Compounds. *Journal of the American Ceramic Society* 94, 1: 261–268.

Mesbah, A., Cau-dit-Coumes, C., Renaudin, G., Frizon, F., Leroux, F. 2012. Uptake of chloride and carbonate ions by calcium monosulfoaluminate hydrate. *Cement and Concrete Research* 42, 8: 1157–1165.

Meyer, C. 2009. The greening of the concrete industry. *Cement and concrete composites* 31, 8: 601- 605.

Milačič, R., Zuliani, T., Oblak, T., Mladenovič, A., Ščnčar J. 2011. Environmental impacts of asphalt mixes with electric arc furnace steel slag. *Journal of Environmental Quality* 40, 4: 1153-1161.

Mioč, P., Žnidarčič, M. 1976. Osnovna geološka karta SFRJ 1: 100.000. List Slovenj Gradec, L 33-55. Zvezni geološki zavod, Beograd..

Mitchell, P. C. H. 2009. Speciation of molybdenum compounds in water Ultraviolet spectra and REACH read across. Report for the International Molybdenum Association, REACH Molybdenum Consortium. http://www.imoa.info/download_files/HSE/Uv_analysis_Mo_compounds.pdf (Pridobljeno 17. 11. 2014.)

Mladenovič, A. 2011. Odpadki nadomestilo za naravne vire. http://www.google.si/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=1&ved=0CFgQFjAA&url=http%3A%2F%2Fwww.gzs.si%2Fpripone%2F33172%2Fodpadki%2520nadomestilo%2520za%2520naravne%2520vire.pdf&ei=jWmxT7mAN4XNsgbl_6jUBg&usg=AFQjCNGyX4c8aTNtkKM08igFdxwH9Vn7tg&sig2=vwmUL0B3fHV DdjpMhcl-LQ (Pridobljeno 4. 5. 2012.)

Mladenovič, A., Ducman, V. 2010. Država naj pomaga k ponovnemu rojstvu. EOL 51. <http://www.zelenaslovenija.si/revija-eol/arhiv-stevilk-eol/arhiv/445-drava-naj-pomaga-k-ponovnemu-rojstvu-eol-51> (Pridobljeno 4. 5. 2012.)

Mladenovič, A., Mauko, A. 2011. Odpadek je vir- nov evropski slogan. EOL 60. <http://www.zelenaslovenija.si/revija-eol/-aktualna-stevilka/okolje/1022-odpadek-je-vir-nov-evropski-slogan-eol-60> (Pridobljeno 6. 5. 2012.)

Mobasher, N., Bernal, S. A., Hussain, O. H., Apperley, D. C., Kinoshita, H., Provis, J. L. 2014. Characterisation of Ba(OH)₂-Na₂SO₄-blast furnace slag cement-like composites for the immobilisation of sulfate bearing nuclear wastes. Cement and Concrete Research 66, 64-74.

Monkman, S., Shao, Y., Shi, C. 2009. Carbonated ladle slag fines for carbon uptake and sand substitute. Journal of materials in civil engineering 21, 12: 657-665.

Moosberg, H., Lagerblad, D., Forssberg, E. 2003. The use of by-products from metallurgical and mineral industries as filler in cement-based materials. Waste Management and Research, 21, 1: 29-37.

Motz, H., Geiseler, J. 2001. Products of steel slags an opportunity to save natural resources. Waste management 21, 3: 285-293.

Motzet, H., Pöllmann, H. 1999. Synthesis and characterisation of sulfite-containing AFm phases in the system CaO-Al₂O₃-SO₂-H₂O. Cement and Concrete Research 29, 7: 1005-1011.

Moulin, I., Stone, W. E. E., Sanz, J., Bottero, J. Y., Monsier, F., Haehnel, C. 2000. Retention of zinc and chromium ions by different phases of hydrated calcium aluminate: A solid-state ²⁷Al NMR study. The Journal of Physical Chemistry B 104, 39: 9230-9238.

Mudersbach, D., Drissen, P., Motz, H. 2011. Improved slag qualities by liquid slag treatment. V Proceedings of the second international slag valorization symposium the transition to sustainable materials management. Jones, P. T. (ur.), Pontikes, Y. (ur.), Elsen, J. (ur.) et al. Katholieke Universitet Leuven, 18.-20. april 2011. Leuven, Belgium: str. 299-311.

Zalar Serjun, V. 2015. Karakterizacija in imobilizacija bele žlindre iz procesov sekundarne metalurgije v cementnih kompozitih. Dokt. dis. Ljubljana, UL FGG, UL NTF, Doktorski študijski program Grajeno okolje, smer Geologija.

Murri, A. N., Rickard, W. D. A., Bignozzi, M. C. 2013. High temperature behaviour of ambient cured alkali-activated materials based on ladle slag. *Cement and Concrete Research* 43, 51–61.

Myneni, S.C.B., Traina, S.J., Logan, T.J., Waychunas, G.A. 1997. Oxyanion behavior in alkaline environments: Sorption and desorption of arsenate in ettringite. *Environmental Science & Technology* 31, 6: 1761-1768.

Naeem, A., Westerhoff, P., Mustafa, S. 2007. Vanadium removal by metal (hydr)oxide adsorbents. *Water research* 41, 7: 1596-1602.

Navarro, C., Díaz, M., Villa-García, M. A. 2010. Physico-chemical characterization of steel slag. Study of its behavior under simulated environmental conditions. *Environmental Science & Technology*, 44, 14: 5383-5388.

NC State University. <http://www.ne.ncsu.edu/nrp/npdf.html> (Pridobljeno 23. 6. 2014.)

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.

NEN 7375:2004. Leaching characteristics of moduled or monolithic building and waste materials. Determination of inorganic components with the diffusion test. "The rank test".

Neville A. M. 2002. *Properties of Concrete*, Harlow : Pearson Education. 844 str.

Nielsen, E., Herfort, D., Geiker, M., Hooton, D. 2003. Effect of solid solution of AFm phases on chloride binding. *Proceedings, 11th Int. Congress on the Chemistry of Cement*, South Africa.

Nielsen, E.P., Herfort, D., Geiker, M. R. 2005. Binding of chloride and alkalis in Portland cement systems. *Cement and Concrete Research* 35, 1: 117-123.

Nithya, R., Barathan, S., Govindarajan, D., Raghu, K., Anandhan, N. 2010. A Thermal Analysis Study on Blended Ternary Cement Paste. *International Journal of Chemistry* 2, 1: 121-127.

N.K.10.008:2012. Navodilo za merjenje velikosti delcev od 0,7 do 400 μm z laserskimi žarki. ZAG, Ljubljana, 4 str.

Nourredine, A. 2011. Influence of curing conditions on durability of alkali-resistant glass fibres in cement matrix. *Bulletin of Materials Science* 34, 4: 775-783.

Obreza, A. 2008. Molibden kot pomemben element v sledovih. *Farmaceutski vestnik* 59, 16-20.

Odler I. 2000. Calcium aluminate cement. *Special Inorganic Cements*, E&F.N Spon, London & New York, str. 173-201.

Omotosso, O.E., Ivey, D.G., Mikula, R. 1998a. Hexavalent chromium in tricalcium silicate. Part I: Quantitative X-ray diffraction analysis of crystalline hydration products. *Journal of Materials Science* 33, 2: 507-513.

Omotosso, O.E., Ivey, D.G., Mikula, R. 1998b. Hexavalent chromium in tricalcium silicate. Part II: Effects of Cr(VI) on the hydration of tricalcium silicate. *Journal of Materials Science* 33, 2: 515-522.

Orellan, J.C., Escadeillas, G., Arliguie, G. 2004. Electrochemical chloride extraction: efficiency and side effects. *Cement and Concrete Research* 34, 2: 227-234.

Papayianni, I., Anastasiou, E. 2010. Production of high-strength concrete using high volume of industrial by-products. *Construction and Building Materials* 24, 8: 1412-1417.

Papayianni, I., Anastasiou, E. 2012. Effect of granulometry on cementitious properties of ladle furnace slag. *Cement and Concrete Composites* 34, 3: 400-407.

Palmer, C. D. 2000. Precipitates in a Cr(VI)-Contaminated Concrete. *Environmental Science & Technology* 34, 19: 4185-4192.

Palomo, A., Palacios, M. 2003. Alkali-activated cementitious materials: Alternative matrices for the immobilisation of hazardous wastes: Part II. Stabilisation of chromium and lead. *Cement and Concrete Research* 33, 2: 289-295.

Paria, S., Yuet, P. K. 2006. Solidification stabilization of organic and inorganic contaminants using portland cement: a literature review. *Environmental Reviews* 14, 4: 217-255.

Park, J. Y., Kang, W. H., Hwang, I. 2006. Heksavalent chromium uptake and release in cement pastes. *Environmental engineering science* 23,1: 133-140.

Patnaik, P. 2002. *Handbook of Inorganic Chemicals*. McGraw-Hill Professional, United States of America: 1086 str.

Paul, G., Boccaleri, E., Buzzi, L., Canonico, F., Gastaldi, D. 2015. Friedel's salt formation in sulfoaluminate cements: A combined XRD and ²⁷Al MAS NMR study. *Cement and Concrete Research* 67, 93-102.

Zalar Serjun, V. 2015. Karakterizacija in imobilizacija bele žlindre iz procesov sekundarne metalurgije v cementnih kompozitih. Dokt. dis. Ljubljana, UL FGG, UL NTF, Doktorski študijski program Grajeno okolje, smer Geologija.

Peacock, C. L., Sherman, D. M. 2004. Vanadium(V) adsorption onto goethite (-FeOOH) at pH 1.5 to 12: A surface complexation model based on ab initio molecular geometries and EXAFS spectroscopy. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 68, 8: 1723-1733.

Pellenq, R. J. M., Kushima, A., Shahsavari, R., Van Vliet, K. J., Buehler, M. J., Yip, S., Ulm, F. J. 2009. A realistic molecular model of cement hydrates. *Proceedings of the National Academy of Sciences* 106.38 (2009): 16102-16107. United States National Academy of Sciences. <http://dx.doi.org/10.1073/pnas.0902180106> (Pridobljeno 9. 10. 2014.)

Perkins, R.B., Palmer, C.D. 2000. Solubility of $\text{Ca}_6[\text{Al}(\text{OH})_6]_2(\text{CrO}_4)_3 \cdot 26\text{H}_2\text{O}$, the chromate analog of ettringite; 5-75°C. *Applied Geochemistry* 15, 8: 1203-1218.

Perkins, R. B., Palmer, C. D. 2001. Solubility of chromate hydrocalumite ($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCrO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) at 5-75°C. *Cement and Concrete Research* 31, 7: 983-992.

Peterson, M. L., Brown, G. E., Parks, G. A. 1996. Direct XAFS evidence for heterogeneous redox reaction at the aqueous chromium/magnetite interface. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 107, 77-88.

Peterson, M. L., Brown, G. E., Parks, G. A., Stein, C. L. 1997. Differential redox and sorption of Cr (III/VI) on natural silicate and oxide minerals: EXAFS and XANES results. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 61, 16: 3399-3412.

Petrova, T. M., Fachikov, L., Hristov, J. 2011. The magnetite as adsorbent for some hazardous species from aqueous solutions: a review. *International Review of Chemical Engineering* 3, 2: 134-152.

Pipilikaki, P., Beazi-Katsioti, M. 2009. The assessment of porosity and pore size distribution of limestone Portland cement pastes. *Construction and Building Materials* 23, 5: 1966-1970.

Polanco, J. A., Manso, J. M., Setién, J., González, J. J. 2011. Strength and durability of concrete made with electric steelmaking slag. *Materials Journals* 108, 2: 196-203.

Pöllmann, H., Auer, S. 2012. Cr^{6+} -containing phases in the system $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{CrO}_4^{2-}-\text{H}_2\text{O}$ at 23°C. *Journal of solid state chemistry* 185, 82-88.

Pöllmann, H., Auer, S., Kuzel, H.-J. 1993. Solid solution of ettringites. Part II: incorporation of $\text{B}(\text{OH})_4^-$ and CrO_4^{2-} in $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$, *Cement and Concrete Research* 23, 2: 422-430.

Posch, W., Preblinger, H., Mayr, M., Klepp, K., Hiebler, H. 2004. Sulphur bonding in solidified ladle slags. Proc. of the VII International Conference on Molten Slags Fluxes and Salts. The South African Institute of Mining and Metallurgy, str.249- 254.

PREWARC- Final report. 2008. Strategic Plan for the Prevention of Regional Water Resources Contamination from Mining and Metallurgical Industries in Western Balkan Countries. Technical University of Crete. http://cordis.europa.eu/publication/rcn/13045_en.html (Pridobljeno 21. 12. 2012.)

Qian, G., Feng, L., Zhou, J.Z., Xu, J., Zhang, J., Xu, Z. P. 2012. Solubility products (K_{sp})- controlled removal of chromate and phosphate by hydrocalumite. Chemical Engineering Journal 181-182, 251-258.

Qian, G., Yang, X., Dong, S., Zhou, J., Sun, Y., Xu, Y., Liu, Q. 2009. Stabilization of chromium-bearing electroplating sludge with MSWI fly ash-based Friedel matrices. Journal of Hazardous Materials 165, 1-3: 955-960.

Raab, B., Stöber, S., Pöllman, H. 2008. Investigations of the hydration behaviour of pure cement phases by different synthesis methods. V Proceedings of the Centenary Conference C. H. Fentiman (ur.), R. J. Mangabhai (ur.), K. L. Scrivener (ur.). Avignon, str. 79-92.

Rahhal, V., Bonavetti, V., Trusilewicz, L., Pedrajas, C., Talero, R. 2012. Role of the filler on Portland cement hydration at early ages. Construction and Building Materials 27, 1: 82-90.

Rapin, J. P., Walcarius, A., Lefevre, G. and François, M. 1999. A Double-layered Hydroxide, $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{CaI}_2\cdot 10\text{H}_2\text{O}$. Acta Crystallographica Section C: Crystal Structure Communications 55, 12: 1957-1959.

Ramachandran, V.S., Paroli, R. M., Beaudoin, J. J., Delgado, A.H. 2003. Handbook of thermal analysis of construction materials. Norwich, N.Y.: Noyes Publications/William Andrew Pub., 680 str.

Ramezaniapour, A., Hooton, R. D. 2014. A study on hydration, compressive strength, and porosity of Portland-limestone cement mixes containing SCMs. Cement & Concrete Composites 51, 1-13.

Renaudin, G., François, M., 1999. The Lamellar Double-Hydroxide (LDH) Compound with Composition $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Ca}(\text{NO}_3)_2\cdot 10\text{H}_2\text{O}$. Acta Crystallographica C 55,6: 835-838.

Renaudin, G., Mesbah, A., Cau-dit-Coumes, C., Frizon F., Leroux. F. 2011. Chloride and carbonate immobilization by monosulfoaluminate: study of the solid solutions in the CO_3^{2-} - Cl^- - SO_4^{2-} Afm systems. V

Zalar Serjun, V. 2015. Karakterizacija in imobilizacija bele žilindre iz procesov sekundarne metalurgije v cementnih kompozitih. Dokt. dis. Ljubljana, UL FGG, UL NTF, Doktorski študijski program Grajeno okolje, smer Geologija.

Proceedings of the 13th International Congress on the Chemistry of Cement, A. Angelo (ur.), A. Zaragoza (ur.) in J. C. Lopez Agui (ur.). Madrid, Espagne, 7 str.

Renaudin, G., Rapin, J. P., Elkaim, E. and François, M. 2004. Polytypes and Polymorphs in the Related Friedel's Salt $[\text{Ca}_2\text{Al}(\text{OH})_6]^+[\text{X}\cdot 2\text{H}_2\text{O}]^-$ Halide Series. *Cement and Concrete Research* 34, 10: 1845-1852.

Renaudin, G., Rapin, J.P., Humbert, B. and François, M. 2000. Thermal Behaviour of the Nitrated AFm Phase $\text{Ca}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{12}(\text{NO}_3)_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ and Structure Determination of the Intermediate Hydrate $\text{Ca}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{12}(\text{NO}_3)_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$. *Cement and Concrete Research* 30, 2: 307-314.

Remus, R., Aguado-Monsonet, M. A., Roudier, S., Sancho L. D. 2013. Best Available Techniques (BAT) Reference Document for Iron and Steel Production. JCR Reference report, Industrial emissions directive 2010/75/EU. http://eippcb.jrc.ec.europa.eu/reference/BREF/IS_Adopted_03_2012.pdf (Pridobljeno 5. 4. 2013.)

Rha, C. Y., Kang, S. K., Kim, C. E. 2000. Investigation of the stability of hardened slag paste for the stabilization/solidification of wastes containing heavy metal ions. *Journal of hazardous materials* 73, 3: 255-267.

Richardson, I.G. 2008. The calcium silicate hydrates. *Cement and Concrete Research* 38, 2: 137-158.

Richardson, I.G., Groves, G.W. 1993. A reply to discussions by H.F.W. Taylor of the papers "Models for the composition and structure of calcium silicate hydrate (C-S-H) gel in hardened tricalcium silicate pastes" and "the incorporation of minor and trace elements into calcium silicate hydrate (C-S-H) gel in hardened cement pastes". *Cement and Concrete Research* 23, 4: 999-1000.

Rodríguez, Á., Manso, J. M., Aragón, Á., González, J. J. 2009. Strength and workability of masonry mortars manufactured with ladle furnace slag. *Resources, Conservation and Recycling* 53, 11: 645-651.

Rose, J., Benard, A., Susini, J., Borschneck, D., Hazemann, J. L., Cheylan, P., Vichot, A., Bottero, J. Y. 2003. First insights of Cr Speciation in leached Portland cement using X-ray spectromicroscopy. *Environmental science and technology*, 37, 21: 4864- 4870.

Saikia, N., Kato, S., Kojima T. 2006. Thermogravimetric investigation on the chloride binding behaviour of MK-lime paste. *Thermochimica Acta* 444, 1: 16-25.

Setién, J., Hernández, D., González, J. J. 2009. Characterization of ladle furnace basic slag for use as a construction material. *Construction and Building Materials* 23, 5: 1788-1794.

Sétra- Technical department for transport, roads and bridges. 2012. Acceptability of Alternative materials in road construction, Environmental assessment. Francija, 32 str. http://www.infra-transport-materiaux.cerema.fr/IMG/pdf/Acceptabilit_GB_Web.pdf (Pridobljeno 30. 10. 2014.)

Schneider, M., Romer, M., Tschudin, M., Bolio, H., 2011. Sustainable cement production- present and future. *Cement and Concrete Research* 41, 7: 642-650.

Seufert, S. 2011. Doctoral Thesis. Influence of the sulphate carrier on a portland cement/calcium aluminate cement system. Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg (FAU), Naturwissenschaftliche Fakultät: 130 f.

Scrivener, K. L. 2004. Backscattered electron imaging of cementitious microstructures: understanding and quantification. *Cement & Concrete Composites* 26, 8: 935-945.

Scrivener, K. L., Kirkpatrick, R. J. 2008. Innovation in use and research on cementitious material. *Cement and Concrete Research* 38, 2: 128-136.

Scrivener, K. L., Nonat, A. 2011. Hydration of cementitious materials, present and future. *Cement and Concrete Research* 41, 7: 651-665.

Secco, M. 2011. Doctoral Thesis. Characterization studies on cement conglomerates from historic reinforced concrete structures. Università degli Studi di Padova, Scuola di Dottorato in Scienze della Terra, Dipartimento di Geoscienze: 326 f.

Sevelsted, T. F., Herfort, D., Skibsted, J. 2013. ^{13}C chemical shift anisotropies for carbonate ions in cement minerals and the use of ^{13}C , ^{27}Al and ^{29}Si MAS NMR in studies of Portland cement including limestone additions. *Cement and Concrete Research* 52, 100-111.

Shahnazi, A., Rashchi, F., Vahidi, E. 2012. A kinetics study on the hydrometallurgical recovery of vanadium from LD converter slag in alkaline media. In Zhang, L., Pomykala, J.A., Ciftja, A. (Eds.), Proceedings symposia sponsored by the Extraction & Processing Division (EPD) of The Minerals, Metals & Materials Society (TMS). Wiley, Florida, USA, str. 425-431.

Shao, Y., Zhou, M., Wang, W., Hou, H. 2013. Identification of chromate binding mechanisms in Friedel's salt. *Construction and Building Materials* 48, 942-947.

Sheen, Y. N., Wang, H. Y., Sun, T. H. 2013. A study of engineering properties of cement mortar with stainless steel oxidizing slag and reducing slag resource materials. *Construction and Building Materials* 40, 239-245.

Zalar Serjun, V. 2015. Karakterizacija in imobilizacija bele žlindre iz procesov sekundarne metalurgije v cementnih kompozitih. Dokt. dis. Ljubljana, UL FGG, UL NTF, Doktorski študijski program Grajeno okolje, smer Geologija.

Shi, C. 2002. Characteristics and cementitious properties of ladle slag fines from steel production. *Cement and Concrete Research* 32, 3: 459-462.

Shi, C. 2004. Steel Slag- Its Production, Processing, Characteristics, and Cementitious Properties. *Journal of materials in civil engineering* 16, 3: 230-236.

Sinyoung, S., Asavapisit, S., Kajitvichyanukul, P., Songsriririttigul, P. 2009. Effect of Cr₂O₃ in cement clinker on microstructure and leachability of cement mortar. *Proceedings of the International Conference on CBEE . 9 – 11 October, Singapore, str. 128-132.*

Sinyoung, S., Songsriririttigul, P., Asavapisit, S., Kajitvichyanukul, P. 2011. Chromium behavior during cement-production processes: a clinkerization, hydration, and leaching study. *Journal of Hazardous Materials* 191, 1-3: 296-305.

SIST EN 196-1:2005. Metode preskušanja cementa - 1. del: Določanje trdnosti.

SIST EN 196-6:2010. Methods of testing cement - Part 6: Determination of fineness.

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

SIST EN 450-1:2013. Fly ash for concrete - Part 1: Definition, specifications and conformity criteria.

SIS EN 932-1:1999. Tests for general properties of aggregates - Part 1: Methods for sampling.

SIST EN 933-1:2012. Tests for geometrical properties of aggregates - Part 1: Determination of particle size distribution - Sieving method .

SIST EN 998-2:2010. Specification for mortar for masonry - Part 2 : Masonry mortar.

SIST EN 1015-11:2001/A1:2007. Methods of test for mortar for masonry - Part 11: Determination of flexural and compressive strength of hardened mortar.

SIST EN 1097-7:2008. Tests for mechanical and physical properties of aggregates - Part 7: Determination of the particle density of filler - Pycnometer method.

SIST EN 1744-3: 2002. Tests for chemical properties of aggregates- Part 3: Preparation of eluents by leaching of aggregates.

SIST EN 12457-2: 2004. Characterisation of waste – Leaching – Compliance test for leaching of granular waste materials and sludges- Part 2: One stage batch test at a liquid to solid ratio of 10 L/kg for materials with particle size below 4 mm (without or with size reduction).

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).

SIST EN 15167-1:2006. Ground granulated blast furnace slag for use in concrete, mortar and grout - Part 1: Definitions, specifications and conformity criteria.

SIST-TS CEN/TS 14405:2004. Characterization of waste - Leaching behaviour tests - Up-flow percolation test (under specified conditions).

SIST-TS CEN/TS 15862:2013. Characterization of waste - Compliance leaching test - One stage batch leaching test for monoliths at fixed liquid to surface area ratio (L/A) for test portions with fixed minimum dimensions.

SIST EN ISO 10304-1:2009. Water quality - Determination of dissolved anions by liquid chromatography of ions - Part 1: Determination of bromide, chloride, fluoride, nitrate, nitrite, phosphate and sulfate.

Skoog, D. A., Holler, F. J., Nieman, T. A. 1998. Principles of Instrumental Analysis. Fifth Edition, Thomson Learning Berkshire House, London UK, str. 300-325.

Snoeck, D., Velasco, L.F., Mignon, A., Van Vlierberghe, S., Dubruel, P., Lodewyckx, P., De Belie, N. 2014. The influence of different drying techniques on the water sorption properties of cement-based materials. Cement and Concrete Research 64, 54-62.

Sparks, D.L. 1995. Environmental soil chemistry; Academic Press cop., Inc.: San Diego, CA, 1995.

Sposito, G. 1989. The chemistry of soils. Oxford University Press, New York, , 277 str.

Stumm, W. 1992. Chemistry of the solid-water interface. John Wiley & Sons, Inc., New York.

Stark, J. 2011. Recent advances in the field of cement hydration and microstructure analysis. Cement and concrete research 41, 7: 666-678.

Zalar Serjun, V. 2015. Karakterizacija in imobilizacija bele žlindre iz procesov sekundarne metalurgije v cementnih kompozitih. Dokt. dis. Ljubljana, UL FGG, UL NTF, Doktorski študijski program Grajeno okolje, smer Geologija.

Stutzman, P. E. 1996. Guide for X-ray powder diffraction analysis of Portland cement and clinker. NISTIR 5755, U.S. Department of Commerce, Technology Administration, National Institute of Standards and Technology, Office of Applied Economics, Building and Fire Research Laboratory. Gaithersburg, MD 20899, 38 str.

Sugrañez, R., Álvarez, J. I., Cruz-Yusta, M., Mármol, I., Morales, J., Sánchez, L. 2013. Controlling microstructure in cement based mortars by adjusting the particle size distribution of the raw materials. *Construction and Building Material* 41, 139-145.

Suhendro, B. 2014. Toward Green Concrete for Better Sustainable Environment. *Procedia Engineering* 95, 305-320.

Ščančar, J., Milačič, R. 2014. A critical overview of Cr speciation analysis based on high performance liquid chromatography and spectrometric techniques. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 29, 3: 427-443.

Ščančar, J., Milačič, R., Séby, F., Donard, O.F.X. 2005. 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, 9: 871-875.

Šturm, T., Milačič, R., Murko, S., Vahčič, M., Mladenovič, A., Strupi Šuput, J., Ščančar, J. 2009. The use of EAF dust in cement composites: Assessment of environmental impact. *Journal of Hazardous Materials* 166, 1: 277-283.

Talero, R. 2012. Synergic effect of Friedel's salt from pozzolana and from OPC co-precipitation in a chloride solution. *Construction and building materials* 33, 164-180.

Tanjić, I., Amira Cipurković, Snežana Mičević, Vahida Selimbašić, Eldin Halilčević, Mugdin Imamović. 2011. Effect of raw materials and reduction agents on hexavalent chromium levels in portland cement. V *Trends in the Development of Machinery and Associated Technology. 15th International Research/Expert Conference, Prague, 12-18 September 2011. Czech Republic*, str. 717-720.

Taylor, H.F.W. 1997. *Cement Chemistry*. Thomas Telford, London: 459 str.

Tolar, M. 2006. *Elektrojeklarstvo*. Jesenice : Sij – Acroni (Ljubljana : Littera picta): 328 str.

Thomas, R. 2004. *Practical guide to ICP-MS*. Marcel Dekker, Inc. New York, USA. str. 1-69.

Torrens-Martin D, Fernandez-Carrasco L. 2013. Effect of sulfate on cement mixtures. *Construction and Building Materials* 48,144- 150.

Tossavainen, M., Engström, F., Yang, Q., Menad, N., Lidstrom, M., Larsson, M., Bjorkman, B. 2007. Characteristics of steel slag under different cooling conditions. *Waste Management*, 27, 10: 1335-1344.

Tóth, V., Sipiczki, M., Pallagi, A., Kukovecz, Á., Kónya, Z., Sipos, P., Pálinkó, I. 2014. Synthesis and properties of CaAl-layered double hydroxides of hydrocalumite-type. *Chemical Papers* 68, 5: 633-637.

Trezza, M. A., Lavat, A. E. 2001. Analysis of the system $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaSO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}\text{-CaCO}_3\text{-H}_2\text{O}$ by FT-IR spectroscopy. *Cement and Concrete Research* 31, 6: 869-872.

Trezza, M. A., Ferraiuolo, M. F. 2003. Hydration study of limestone blended cement in the presence of hazardous wastes containing Cr(VI). *Cement and Concrete Research* 33, 7: 1039-1045.

Trezza, M. A., Scian, A. N. 2007. Waste with chrome in the Portland cement clinker production. *Journal of Hazardous Materials* 147, 1-2: 188-196.

Truc, O., Ollivier, J. P., Carcassès, M. 2000. A new way for determining the chloride diffusion coefficient in concrete from steady state migration test. *Cement and Concrete Research* 30, 2: 217-226.

Tsai, C. J., Huang, R., Lin, W. T., Wang, H. N. 2014. Mechanical and cementitious characteristics of ground granulated blast furnace slag and basic oxygen furnace slag blended mortar. *Materials & Design* 60, 267-273.

Tsuyumoto, I., Uchikawa, H. 2003. Monitoring of trace amounts of chromium in ordinary portland cement using X-ray absorption fine structure analysis. *Journal of the ceramic society of Japan* 111, 8: 608-610.

Tydlitát, V., Matas, T., Čeny, R. 2014. Effect of w/c and temperature on the early-stage hydration heat development in Portland-limestone cement. *Construction and Building Materials* 50, 140-147.

Ukrainczyk, N., Matusinović, T. 2010. Thermal properties of hydrating calcium aluminate cement pastes. *Cement and Concrete Research* 40, 1: 128-136.

Uradni list EU, št. 53/2003: 24. Direktiva ES Evropskega parlamenta in sveta z dne 18. junija 2003 o šestindvajseti spremembi Direktive Sveta 76/769/EGS v zvezi z omejitvami pri trženju in uporabi nekaterih nevarnih snovi in pripravkov (nonilfenol, nonilfenol etoksilat in cement).

Uradni list EU, št. 305/2011: 5-34. Uredba Evropskega parlamenta in Sveta o določitvi usklajenih pogojev za trženje gradbenih proizvodov in razveljavitvi Direktive Sveta 89/106/EGS (CPR).

Uradni list RS, št. 10/2014: 244. Uredba o odlagališčih odpadkov.

Zalar Serjun, V. 2015. Karakterizacija in imobilizacija bele žlindre iz procesov sekundarne metalurgije v cementnih kompozitih. Dokt. dis. Ljubljana, UL FGG, UL NTF, Doktorski študijski program Grajeno okolje, smer Geologija.

Uradni list RS, št. 64/2012: 2582. Uredba o emisiji snovi in toplote pri odvajanju odpadnih voda v vode in javno kanalizacijo.

Uradni list RS, št. 103/2011: 4514. Uredba o odpadkih.

USEPA (U. S. Environmental Protection Agency), 2012. Wastes - Hazardous Waste - Test Methods. Methods 1313 and 1316. http://www.epa.gov/epawaste/hazard/testmethods/sw846/new_meth.htm#1314 (Pridobljeno 22. 2. 2015.)

USEPA (U. S. Environmental Protection Agency), 2013. Wastes - Hazardous Waste - Test Methods. Methods 1314 and 1315. http://www.epa.gov/epawaste/hazard/testmethods/sw846/new_meth.htm#1314 (Pridobljeno 22. 2. 2015.)

Vahčič, M., Milačič, R., Mladenovič, A., Murko, S., Zuliani, T., Zupančič, M., Ščančar, J. 2008. Leachability of Cr(VI) and metals from asphalt composites with addition of filter dust. *Waste management* 28, 12: 2667-2674.

Valori, A., McDonald, P. J., Scrivener, K. L. 2013. The morphology of C-S-H: Lessons from ¹H nuclear magnetic resonance relaxometry. *Cement and Concrete Research* 49, 65-81.

Van der Slot, H. A. 2000. 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. *Cement and Concrete Research* 30, 7: 1079-1096.

Van der Slot, H. A. 2002. Characterization of the leaching behaviour of concrete mortars and of cement-stabilized wastes with different waste loading for long term environmental assessment. *Waste Management* 22, 2: 181-186.

Van der Sloot, H.A., Kosson, D.S., 2012. Use of characterisation leaching tests and associated modelling tools in assessing the hazardous nature of wastes. *Journal of Hazardous Materials* 207-208, 15: 36-43.

Vance, K., Kumar, A., Sant, G., Neithalath, N. 2013. The rheological properties of ternary binders containing Portland cement, limestone, and metakaolin or flyash. *Cement and Concrete Research* 52, 196-207.

Xu, D., Li, H. 2009. Future Resources for Eco-building Materials: I. Metallurgical Slag. *Journal of Wuhan University of Technology-Materials Science Edition* 24, 3: 411-417.

Wang, S., Vipulanandan, C. 2000. Solidification/stabilization of Cr(VI) with cement Leachability and XRD analyses. *Cement and Concrete Research* 30, 3: 385-389.

Wang, Q., Yan, P. 2010. Hydration properties of basic oxygen furnace steel slag. *Construction and Building Materials* 24, 7: 1134-1140.

Wang, Q., Yan, P. Y., Han, S. 2011. The influence of steel slag on the hydration of cement during the hydration process of complex binder. *Science China, Technological Sciences* 54, 2: 388-394.

Winter, N. B. 2009. Understanding cement. <http://www.understanding-cement.com/article-directory.html> (Pridobljeno 4. 9. 2012.)

Yamaguchi, O., Ida, M., Uchiyama, Y., Hanehara, S: 2006. A method for the determination of total Cr(VI) in cement. *Journal of European Ceramic Society* 26, 4-5: 785-790.

Ye, G., Liu, X., De Schuttera, G., Poppea, A. -M., Taerwea, L. 2007. Influence of limestone powder used as filler in SCC on hydration and microstructure of cement pastes. *Cement and Concrete Composites* 29, 2: 94-102.

Yildirim, I. Z., Prezzi, M. 2011. Chemical, Mineralogical, and Morphological Properties of Steel Slag. *Advances in Civil Engineering*. <http://dx.doi.org/10.1155/2011/463638> (Pridobljeno 9. 10. 2013.)

Ylmén, R., Jäglid, U., Steenari, B.M., Panas, I. 2009. Early hydration and setting of Portland cement monitored by IR, SEM and Vicat techniques. *Cement and Concrete Research* 39, 5: 433-439.

You, K. S., Ahn, J. W., Cho, H. C., Han, G. C., Han, D. J., Cho, K. H. 2007. Competing Ion Effect of Stabilization by Cr(III) & Cr(VI) in Ettringite Crystal Structure. *Solid State Phenomena* 124-126, 1629-1632.

Yuan, Q., Shi, C., De Schutter, G., Audenaert, K., Deng, D. 2009. Chloride binding of cement-based materials subjected to external chloride environment – A review. *Construction and Building Materials* 23, 1: 1-13.

Zajac, M., Rossberg, A., Saout, G. L., Lothenbach, B. 2014. Influence of limestone and anhydrite on the hydration of Portland cements. *Cement & Concrete Composites* 46, 99-108.

Zalar Serjun, V., Mirtič, B., Mladenovič, A. 2013. Evaluation of ladle slag as a potential material for building and civil engineering. *Materiali in tehnologije* 47, 5: 543-550.

Zalar Serjun, V., Mladenovič, A., Mirtič, B., Meden, A., Ščančar, J., Milačič, R. 2015. Recycling of ladle slag in cement composites: Environmental impacts. *Waste Management*, V tisku. doi:10.1016/j.wasman.2015.05.006

Zhang, M., Reardon, E. J. 2003. Removal of B, Cr, Mo and Se from wastewater by incorporation into hydrocalumite and ettringite. *Environmental Science & Technology* 37, 13: 2947-2952.

Zalar Serjun, V. 2015. Karakterizacija in imobilizacija bele žlindre iz procesov sekundarne metalurgije v cementnih kompozitih. Dokt. dis. Ljubljana, UL FGG, UL NTF, Doktorski študijski program Grajeno okolje, smer Geologija.

Zhang, J., Scherer, G.W. 2011. Comparison of methods for arresting hydration of cement. *Cement and Concrete Research* 41, 10: 1024-1036.

Zhang, Q., Ye, G. 2013. Quantitative analysis of phase transition of heated Portland cement paste. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 112, 2: 629-636.

Zhang, F., Wu, S., Fang, Y., Zhou, J., Li, Z. 2014. Attack of limestone cement-based material exposed to magnesium sulfate solution at low temperature. *Journal of Wuhan University of Technology-Material Science Edition* 29, 3: 507-512.

Zhang, T., Yu, Q., Wei, J. 2011. Investigation on mechanical properties, durability and micro-structural development of steel slag blended cements. *Journal of Thermal Analysis and* 110, 2: 633-639.

Zhang, S.; Zhang, M. 2006. Hydration of cement and pore structure of concrete cured in tropical environment. *Cement and Concrete Research* 36, 10: 1947-1953.

Zhang, X., Chang, W., Zhang, T., Ong, C. K. 2000. Nanostructure of Calcium Silicate Hydrate Gels in Cement Paste. *Journal of the American Ceramic Society* 83, 10: 2600-2604.

Zhou, J. Z., Qian, G. R., Cao, Y. L., Chui, P. C., Xu, Y. F., Liu, Q. 2008. Transition of Friedel phase to chromate-AFm phase. *Advances in Cement Research* 20,4: 167-173.

Zhou, Q., Lachowski, E. E., Glasser, F. P. 2004. Metaettringite, a decomposition product of ettringite. *Cement and concrete research* 34, 4: 703- 710.

Zibara, H. Hooton, D. Yamada, K., Thomas, M. D. A. 2002. Roles of Cement Mineral Phases in Chloride Binding. *Cement Science and Concrete Technology, Japanese Cement Association* 56, 384-391.

Ziegler, F., Gieré, R., Johnson, C.A. 2001. Sorption mechanisms of zinc to calcium silicate hydrate: sorption and microscopic investigations. *Environmental Science & Technology* 35, 22: 4556-4561.

Zuliani, T., Ščančar, J., Milačič, R. 2013. The use of stable isotopes for Cr(VI) determination in silty-clay soil solution. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 405, 23: 7231-7240.

Zupančič, M., Bukovec, P., Milačič, R., Ščančar, J. 2006. 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, 12: 1392-1399.