Utjecaj zamjenskog dodatka troske na toplinu hidratacije portland cementa

Šumelj, Ivana

Undergraduate thesis / Završni rad

2017

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Split, Faculty of Chemistry and Technology / Sveučilište u Splitu, Kemijsko-tehnološki fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:167:744309

Rights / Prava: In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

Download date / Datum preuzimanja: **2024-04-17**

Repository / Repozitorij:

Repository of the Faculty of chemistry and technology - University of Split

zir.nsk.hr

UNIVERSITY OF SPLIT

dabar

DIGITALNI AKADEMSKI ARHIVI I REPOZITORIJI

SVEUČILIŠTE U SPLITU
KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET

ZAVRŠNI RAD

UTJECAJ ZAMJENSKOG DODATKA TROSKE NA TOPLINU HIDRATACIJE PORTLAND CEMENTA

IVANA ŠUMELJ
Matični broj: 873
Split, rujan 2017.

SVEUČILIŠTE U SPLITU
KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET
PREDDIPLOMSKI STUDIJ KEMIJSKE TEHNOLOGIJE
SMJER: KEMIJSKO INŽENJERSTVO

UTJECAJ ZAMJENSKOG DODATKA TROSKE NA TOPLINU HIDRATACIJE PORTLAND CEMENTA

ZAVRŠNI RAD

IVANA ŠUMELJ
Matični broj: 873
Split, rujan 2017.

UNIVERSITY OF SPLIT
FACULTY OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGY
UNDERGRADUATE STUDY OF CHEMICAL TECHNOLOGY
STUDY ORIENTATION: CHEMICAL ENGINEERING

INFLUENCE OF REPLACEMENT ADDITION OF THE GRANULATED FURNACE SLAG ON HEAT OF HYDRATION OF THE PORTLAND CEMENT

BACHELOR THESIS

IVANA ŠUMELJ
Parent number: 873

Split, September 2017.

TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

ZAVRŠNI RAD

Sveučilište u Splitu
Kemijsko-tehnološki fakultet u Splitu
Preddiplomski studij kemijske tehnologije
Znanstveno područje: Tehničke znanosti
Znanstveno polje: Kemijsko inženjerstvo
Tema rada je prihvaćena na 21. sjednici Fakultetskog vijeća Kemijsko-tehnološkog fakulteta dana 30. studenog 2016. godine.
Mentor: izv. prof. dr. sc. Dražan Jozić
Pomoć pri izradi: Branimir Ljubičić dipl. inž. kem. teh. (CEMEX Hrvatska d.d.)

Utjecaj zamjenskog dodatka troske na toplinu hidratacije cementa

Ivana Šumelj, 873

Sažetak:
U radu je istraživan utjecaj aditiva za poboljšanje meljave klinkera trgovačkog naziva HEA 213 Grace ili HEA2® proizvođača GCP Applied Technologies Inc., cement je pripravljen korištenjem poluindustrijskog kugličnog mlina u laboratoriju CEMEX Hrvatska d.d.. Proces meljave proveden je pri brzini rotacije mlina od 50 min^{-1} u trajanju od 40-55 minuta uz dodatak aditiva za meljavu u masenom iznosu od 0; 0,017; 0,032 i 0,048 mas.% na masu cementa. Nakon priprave uzoraka cementa, za sve uzorke određena je potrebna količina vode za postizanje normalne konzistencije kao i početak i kraj vezanja. Rezultati mjerenja ukazuju da cement pripravljen s dodatkom aditiva u iznosu od 0,048 mas.% za koji je izmjerena i najveća specifična površina te ima najveću reaktivnost koja se očituje i ranijim vremenima početka vezanja. U uzorcima cementnih pasta pripravljenih uz dodatak superplastifikatora Glenium ACE 430, rezultati ispitivanja potrebne količine vode za postizanje normalne konzistencije kao i početka i kraja vezanja ukazuju da aditiv ima ulogu reducensa vode te ima djelovanje na brzinu hidratacije kao ubrzivač hidratacije. Metoda otapanja je pogodna za primjenu na sustavima cementa bez dodatka troske, te su dobivene topline hidratacije u granicama literaturnih vrijednosti. Međutim, metoda otapanja nije pogodna za primjenu na sustavima cementa sa dodatkom troske, rezultati ovakvih ispitivanja pokazuju na vrlo velike oscilacije kao i nemogućnost provedbe korekcije topline u hidratiziranim cementnim sustavima zbog nedostatka podatka o stupnju proreagiranosti troske u procesima hidratacije. Rezultati ispitivanja sadržaja portlandita ukazuju na povećanje sadržaja u ukupnoj smjesi, unatoč efektu razrjeđenja, što potvrđuje fizikalnu ulogu troske kao nukleacijskog mjesta.

Ključne riječi: klinker, cement, kuglični mlin, superplastifikator, troska, metoda otapanja

Rad sadrži: 55 stranice, 20 slika, 18 tablica, 3 priloga, 14 literaturnih referenci

Jezik izvornika: hrvatski

Sastav Povjerenstva za obranu:

1. prof. dr. sc. Pero Dabić – predsjednik
2. izv. prof. dr. sc. Miroslav Labor – član
3. izv. prof. dr. sc. Dražan Jozić - član-mentor

Datum obrane: 29. Rujan 2017.
Rad je u tiskanom i elektroničkom (pdf format) obliku pohranjen u Knjižnici Kemijsko-tehnološkog fakulteta Split, Ruđera Boškovića 35

BASIC DOCUMENTATION CARD

BACHELOR THESIS

University of Split
Faculty of Chemistry and Technology Split
Undergraduate study of chemical technology
Scientific area: Technical Sciences
Scientific field: Chemical Engeenering
Thesis subject was approved by Faculty Council of Faculty of Chemistry and Technology, session no. 21 from November 30th 2016.
Mentor: Ph. D. Dražan Jozić, Associated professor
Technical assistance: Branimir Ljubičić B. Sc. Chem. Tech. (CEMEX Hrvatska d.d.)

Influence of replacement addition of the granulated furnace slag on heat of hydration of the Portland cement

Ivana Šumelj, 873

Abstract:
In this paper are analyzes the effect of additives for improving the milling cement of the trade name HEA 213 Grace or the HEA2® manufacturer of the GCP Applied Technologies Inc. Samples of the cement are prepared by using a semi-industrial ball mill at the laboratory of the CEMEX Hrvatska d.d.. The milling process was carried out with mill rotation speed of 50 rpm in duration of the 40-55 minutes. Addition of the of a grinding additive was in the amount of 0; 0,017; 0.032 and 0.048% added on the cement mass. For all prepared samples of cements, for each of them, are determined the required amount of water to achieve normal consistency as well as settings time. The measurement results indicate that the cement made with the addition of additives in the amount of 0.048 wt.% have a highest specific surface, and test of settings time show that beginning of binding are start at earlier time than in all other samples. In the samples of cement paste prepared with the addition of the Glenium ACE 430 superplasticizer, the results of testing show that the required amount of water to achieve normal consistency as well as setting time that the additive has the role of reducing the water and its affecting on the hydration as accelerator. Results of application of the dissolution methods show that it's are suitable for application on cement systems, systems without the addition of slag, where obtained experimental value are close to the literature value for Ordinary portland cement. However, the dissolution method is not suitable for application on the blended cement systems, the results of provided tests on blended cement system show very high oscillations in the heat of hydration which cannot be corrected without of knowledge of the degree unreacted phase of used slag. The content of portlandite presence as crystal phase in the hydrated samples prepared with replacement addition furnace slag show on increase a content of it even that addition of slag has the dilution effect on system, which confirm the physical role of the slag as a nucleation site for hydration product.

Keywords: clinker, cement, ball mill, superplasticizer, furnace slag, dissolution method

Thesis contains: 55 pages, 20 figures, 18 tables, 3 supplements, 14 references

Original in: Croatian

Defence committee:

1. PhD Pero Dabić, full prof. - chair person
2. PhD Miroslav Labor, associate prof. - member
3. PhD Dražan Jozić, associate prof. - supervisor

Defence date: (September 29th 2017.)

Printed and electronic (pdf format) version of thesis is deposed in Library of Faculty of Chemistry and Technology Split, Ruđera Boškovića 35

Završni rad je izrađen u Zavodu za anorgansku tehnologiju, Kemijsko-tehnološkog fakulteta u Splitu i u laboratoriju Cemex Hrvatska d.d. Kaštel Sućurac pod mentorstvom izv. prof. dr. sc. Dražana Jozića, u razdoblju od svibnja do rujna 2017. godine.

Ovim putem zahvaljujem se svom mentoru izv. prof. dr. sc. Dražanu Joziću na velikoj pomoći i savjetima pri osmišljavanju i izradi ovog Završnog rada.

Također se zahvaljujem Branimiru Ljubičiću dipl. inž. kem. teh. i djelatnicima tvornice Sv. Kajo CEMEX Hrvatska d.d. u Solinu na ukazanoj pomoći prilikom izvedbe dijela eksperimentalnog rada, kao i prof. dr. sc. Juraju Šipušiću na ustupanju korištenja XRD uređaja.

Veliko hvala i višem laborantu Zavoda za anorgansku tehnologiju, Stipi Ćubeliću ing., za svakodnevnu pomoć i savjete tijekom izvedbe eksperimentalnog rada.

Hvala mojim prijateljima i kolegama na podršci, ljubavi i prijateljstvu, bez vas bi sve bilo puno teže.

Najveće hvala mojoj obitelji na odricanjima, podršci i beskrajnoj ljubavi koja me pratila tijekom cjelokupnog školovanja.

ZADATAK ZAVRŠNOG RADA

Pripraviti cement tip CEM I 42,5R na poluindustrijskom kugličnom mlinu u laboratoriju CEMEX Hrvatska d.d., kao sirovinu koristiti svježe pripravljeni uzorak klinkera proizveden u pogonu Sv. Kajo Cemex Hrvatska d.d. (industrijska šarža) uz dodatak 5 mas.% gipsa i različite udjele aditiva za meljavu. U pripravi dozirati aditiv trgovačkog naziva HEA 213 Grace ili HEA2® proizvođača GCP Applied Technologies Inc., u iznosima od 0, 0,017; 0,032 i 0,048 mas.% na masu cementa.

Odrediti početak i kraj vezanja pripravljenih cemenata bez i s dodatkom aditiva tipa superplastifikatora Glenuim ACE 430 proizvođača BASF dodanog u masenom postotku od 0,6% na masu cementa.

Odabrati uzorak cementa koji ima najkraće vrijeme početka vezanja i isti koristiti za pripravu sa zamjenskim dodatkom troske. Trosku dodati kao zamjenu za određenu količinu cementa u iznosima od 0, 5, 15, 20, 30 i 40 mas.%. Uzorke nakon priprave njegovati u termostatiranoj vodi temperature 20 ^{o}C u vremenu do 15 i 85 dana. Metodom otapanja utvrditi utjecaj troske na toplinu hidratacije kao i mogućnost korištenja iste metode na ovakav sustav cement-troska.

SAŽETAK

U radu je istraživan utjecaj aditiva za poboljšanje meljave klinkera trgovačkog naziva HEA 213 Grace ili HEA2® proizvođača GCP Applied Technologies Inc., cement je pripravljen korištenjem poluindustrijskog kugličnog mlina u laboratoriju CEMEX Hrvatska d.d.. Proces meljave proveden je pri brzini rotacije mlina od 50 min^{-1} u trajanju od 40-55 minuta uz dodatak aditiva za meljavu u iznosu od 0; 0,017; 0,032 i 0,048 mas.% na masu cementa. Nakon priprave uzoraka cementa, za sve uzorke određena je potrebna količina vode za postizanje normalne konzistencije kao i početak i kraj vezanja. Rezultati mjerenja ukazuju da cement pripravljen sa dodatkom aditiva u iznosu od 0,048 mas.% za koji je izmjerena i najveća specifična površina te ima najveću reaktivnost koja se očituje i ranijim vremenima početka vezanja. U uzorcima cementnih pasta pripravljenih uz dodatak superplastifikatora Glenium ACE 430, rezultati ispitivanja potrebne količine vode za postizanje normalne konzistencije kao i početka i kraja vezanja ukazuju da aditiv ima ulogu reducensa vode te ima djelovanje na brzinu hidratacije kao ubrzivač hidratacije. Metoda otapanja je pogodna za primjenu na sustavima cementa bez dodatka troske, te su dobivene topline hidratacije u granicama literaturnih vrijednosti. Međutim, metoda otapanja nije pogodna za primjenu na sustavima cementa s dodatkom troske, rezultati ovakvih ispitivanja pokazuju na vrlo velike oscilacije kao i nemogućnost provedbe korekcije topline u hidratiziranim cementnim sustavima zbog nedostatka podatka o stupnju proreagiranosti troske u procesima hidratacije. Rezultati ispitivanja sadržaja portlandita ukazuju na povećanje sadržaja u ukupnoj smjesi, unatoč efektu razrjeđenja, što potvrđuje fizikalnu ulogu troske kao nukleacijskog mjesta.

Ključne riječi: klinker, cement, kuglični mlin, superplastifikator, troska, metoda otapanja

SUMMARY

In this paper are analyzes the effect of additives for improving the milling cement of the trade name HEA 213 Grace or the HEA2® manufacturer of the GCP Applied Technologies Inc. Samples of the cement are prepared by using a semi-industrial ball mill at the laboratory of the CEMEX Hrvatska d.d.. The milling process was carried out with mill rotation speed of 50 rpm in duration of the 40-55 minutes. Addition of the of a grinding additive was in the amount of 0; 0,017; 0.032 and 0.048% added on the cement mass. For all prepared samples of cements, for each of them, are determined the required amount of water to achieve normal consistency as well as settings time. The measurement results indicate that the cement made with the addition of additives in the amount of 0.048 wt.% have a highest specific surface, and test of settings time show that beginning of binding are start at earlier time than in all other samples. In the samples of cement paste prepared with the addition of the Glenium ACE 430 superplasticizer, the results of testing show that the required amount of water to achieve normal consistency as well as setting time that the additive has the role of reducing the water and its affecting on the hydration as accelerator. Results of application of the dissolution methods show that it's are suitable for application on cement systems, systems without the addition of slag, where obtained experimental value are close to the literature value for Ordinary portland cement. However, the dissolution method is not suitable for application on the blended cement systems, the results of provided tests on blended cement system show very high oscillations in the heat of hydration which cannot be corrected without of knowledge of the degree unreacted phase of used slag. The content of portlandite presence as crystal phase in the hydrated samples prepared with replacement addition furnace slag show on increase a content of it even that addition of slag has the dilution effect on system, which confirm the physical role of the slag as a nucleation site for hydration product.

Keywords: clinker, cement, ball mill, superplasticizer, furnace slag, dissolution method

Sadržaj

UVOD 2

1. OPĆI DIO 4

1.1. Cement 4

1.2. Portland cement 5

1.2.1. Proizvodnja portland cementa: 7

1.2.1.1. Dodaci za meljavu 11

1.2.2. Dodaci cementu 12

1.2.2.1. Leteći pepeo 12

1.2.2.2. Troska visoke peći 13

1.3. Hidratacija portland cementa 13

1.3.1. Hidratacija pojedinačnih minerala klinkera 14

1.3.2. Toplina hidratacije cementa 17

1.4. Metode određivanja topline hidratacije cementa 19

1.4.1. Metoda otapanja 19

1.5. Aditivi za pripravu cementnih kompozita 20

1.5.1. Superplastifikatori 21

2. EKSPERIMENTALNI DIO 23

2.1. Priprava uzoraka cementa 23

2.2. Poluindustrijski horizontalni mlin i priprava uzoraka cementa 23

2.3. Priprava cementnih pasti 24

2.3.1. Određivanje početka i kraja vezanja 24

2.4. Priprava uzoraka s dodatkom troske 26

2.5. Određivanje topline hidratacije metodom otapanja 26

2.6. Difrakcija X-zraka na polikristalnim uzorcima, XRD 29

2.7. Termogravimetrijska analiza (TGA) uzoraka 29

3. REZULTATI I RASPRAVA 32

3.1. Početak i kraj vezanja u sustavima cementnih pasta bez i s dodatkom superplastifikatora 32

3.2. Toplina hidratacije cemenata s dodatkom troske 36
4. ZAKLJUČCI 47
5. LITERATURA 49
6. PRILOZI 52
6.1. Primjer izračuna toplinskog kapaciteta kalorimetra 52
6.2. Primjer izračuna topline hidratacije metodom otapanja nehidratiziranog te hidratiziranog uzorka označenog sa PB0T 53
6.3. Primjer izračuna topline hidratacije metodom otapanja nehidratiziranog uzorka troske 54

UVOD

UVOD

U modernom graditeljstvu cement predstavlja jedno od osnovnih mineralnih hidrauličnih veziva, te je upravo zbog svojih hidrauličnih svojstava najčešće korišteno vezivo. Tijekom vremena i napretkom tehnologije razvio se čitav niz različitih vrsta i tipova cemenata. Najčešće korišteni tip cementa je silikatni ili portland cement koji je dalje podijeljen na 27 podtipova s različitim karakteristikama te fizikalnim i kemijskim svojstvima. Čisti portland cement, smjesa cementnog klinkera i određene količine gipsa, bez primjesa, prema europskoj normi nosi oznaku CEM I. Postoji čitav niz različitih vrsta portland cementa koji u svom sastavu osim cementa i gipsa sadrže i određenu količinu različitih mineralnih dodataka te je u skladu s tim, podjela portland cementa proširena od CEM I - CEM V. Prilikom korištenja određene vrste cementa važno je poznavati fizikalno kemijske karakteristike, kao i mehanizme procesa hidratacije te samu kinetiku procesa hidratacije.

Postupak proizvodnje cementa zahtijeva velike količine energije. U fazi proizvodnje klinkera riječ je o energiji koja potječe od različitih vrsta goriva, dok se u dijelu procesa priprave sirovine i mljevenja klinkera kao završne faze proizvodnje cementa koriste procesi mljevenja gdje se troši električna energija. Utrošak električne energije u cjelokupnoj proizvodnji najvećim dijelom otpada na procese mljevenja kako sirovine, tako i samog klinkera. U energetskoj bilanci, u dijelu potrošnje električne energije u proizvodnji klinkera značajan dio uštede na korištenoj energiji (a time i smanjenju troškova) može se postići primjenom aditiva za poboljšanje mljevenja klinkera. Primjena aditiva je ograničena na vrlo male iznose svega do 0,08 mas% na masu cementa, što naravno ovisi o vrsti korištenog aditiva. Osim utjecaja na smanjenje količine energije, primjena aditiva za poboljšanje mljevenja klinkera ima značajan utjecaj na trajnost opreme. Naime, aditivi za poboljšanje mljevenja klinkera zbog svojstva da smanjuju stvaranje naslaga na površini samog punjenja mlina (čeličnim kuglama) kao i same oplate mlina omogućavaju duže korištenje postrojenja bez potrebe za provođenjem remonta ili pak zamjene punjenja ili oplate mlina. Aditivi za poboljšanje mljevenja klinkera često su u literaturi karakterizirani kao aditivi s povećanjem stupnja efikasnosti mlina, što zapravo znači da se primjenom aditiva u procesima mljevenja za isto vrijeme rada može proizvesti veća količina cementa u odnosu na proizvodnju bez dodatka aditiva.

1. OPĆI DIO

1. OPĆI DIO

1.1. Cement

Od svog otkrića, pa sve do danas, cement ima važnu ulogu u graditeljstvu, kao najvažnije i najčešće korišteno mineralno vezivo s izrazito hidrauličnim svojstvima. Vezivo kao pojam označava tvar čija je svrha povezivanje istih ili različitih materijala u kompaktne cjeline. Hidraulična veziva su ona veziva koja se vežu i stvrdnjavaju u dodiru s vodom, te reakcijom s vodom daju stabilne netopljive ili vrlo slabo topljive produkte. Hidraulična svojstva cementa posljedica su reakcija hidratacije njegovih konstituenata gdje kao produkti nastaju različiti stabilni hidrati. Procesom hidratacije koji predstavlja osnovu procesa vezivanja i stvrdnjavanja svih veziva, te stoga i cementa, smatra se reakcija između vrlo fino usitnjenog veziva (cementa) i vode pri čemu nastaju produkti hidratacije (hidrati) s vezivnim svojstvima.

Europska norma ENV 197-1 definira cement kao: *„fino mljeveni anorganski materijal koji, pomiješan s vodom, daje cementno vezivo koje procesom hidratacije veže i otvrdnjava te nakon otvrdnjavanja ostaje postojanog volumena čak i ispod vode.“*

Obzirom da cement predstavlja najčešće korišteno vezivo u graditeljstvu, posebice u suvremenom graditeljstvu gdje vezivo mora udovoljiti raznim zahtjevima uz naglašena vezivna svojstva u različitim uvjetima, suvremena proizvodnja cementa omogućuje proizvodnju različitih vrsta i tipova cementa. Svi oni su standardizirani i ovisno o standardima mogu se različito podijeliti. Najjednostavnija podjela je na silikatni ili portland cement, cemente koji se izvode iz čistog portland cementa, te ostale cemente. Na taj način može se definirati 6 vrsta cementa: [1]

1. Silikatni ili portland cement (PC), čisti portland cement
2. Portland cementi s dodacima troske i/ili pucolana,
3. Bijeli cement,
4. Metalurški cement:
    a) cement visoke peći,
    b) željezni portland cement
5. Pucolanski cement, i
6. Aluminatni cement (AC). [1

1.2. Portland cement

Prema američkoj normi, ASTM C 150-94: *„Portland cement je hidraulično vezivo proizvedeno mljevenjem u prah klinkera koji se sastoji uglavnom od hidrauličnih kalcijevih silikata, a obično sadrži jedan ili više oblika kalcijeva sulfata koji je dodan tijekom meljave.“*

U okviru europske norme EN 197-1 portland cement podijeljen je na pet glavnih tipova cemenata, odnosno s ukupno 27 podtipova cemenata što je prikazano u tablici 1.

Tablica 1. Podjela cemenata prema EN 196-1

Glavne vrste	Naziv	Oznaka
CEM I	Portland cement	**CEM I**
CEM II	Portland cement s dodatkom zgure	**CEM II/A-S** **CEM II/B-S**
CEM II	Portland cement s dodatkom pucolana	**CEM II/A-P** **CEM II/B-P** **CEM II/A-Q** **CEM II/B-Q**
CEM II	Portland cement s dodatkom SiO_2 prašine	**CEM II/A-D**
CEM II	Portland cement s dodatkom letećeg pepela	**CEM II/A-V** **CEM II/B-V** **CEM II/A-W** **CEM II/B-W**
CEM II	Portland cement s dodatkom pečenog škriljevca	**CEM II/A-T** **CEM II/B-T**
CEM II	Portland cement s dodatkom vapnenca	**CEM II/A-L** **CEM II/B-L** **CEM II/A-LL** **CEM II/B-LL**
CEM II	Portland miješani cement (miješani dodatak)	**CEM II/A-M** **CEM II/B-M**
CEM III	Metalurški cement s 35-65 % zgure Metalurški cement s 66-80 % zgure Metalurški cement s 81-95 % zgure	**CEM III/A** **CEM III/B** **CEM III/C**
CEM IV	Pucolanski cement s 11-35 % pucolana Pucolanski cement s 36-55 % pucolana	**CEM IV/A** **CEM IV/B**
CEM V	Miješani cement s 16-30% zgure i 18-30% pucolana Miješani cement s 31-50% zgure i 31-51 % pucolana	**CEM V/A** **CEM V/B**

S – granulirana zgura (troska) visokih peći, **D** – elektrofilterski SiO_2 prah (silica fume), **P** – prirodni pucolan, **Q** – prirodni pucolan termički obrađen, **V** – leteći pepeo pucolanskih svojstava, **W** – leteći pepeo pucolanskih i hidrauličnih svojstava, **T** – škriljevac pečen na oko 800 stupnjeva Celzijusa, **LL** – vapnenac s najviše 0,20 % ugljika organskog porijekla, **L** – vapnenac s najviše 0,50 % ugljika organskog porijekla, **M** – mješavina dodataka **A** Dodatak 6-20%, **B** Dodatak 21-35%, **32,5; 42,5; 52,5** Razred čvrstoće normiran nakon 28 dana, **R** Visoka rana čvrstoća nakon 2 dana, **N** Obična rana čvrstoća nakon dva dana

Portland cement proizvodi se miješanjem točno određenih količina sirovina na bazi vapnenca i gline koje sadrže metalne okside (SiO_2, Al_2O_3, Fe_2O_3, itd.) potrebne za stvaranje minerala klinkera. Također, potrebno je meljavom usitniti navedenu mješavinu na finoću pogodnu za reakcije stvaranja klinkera. Tako usitnjena mješavina peče se pri temperaturi od 1400-1500 °C. Ta temperatura predstavlja temperaturu sinteriranja (stapanja). Proizvod

sinteriranja, klinker, nakon hlađenja se treba usitniti i samljeti u fini prah uz dodatak oko 5 mas.% gipsa. Tako samljevena smjesa klinkera i gipsa predstavlja portland cement.

Prema kemijskom sastavu iskazanom u obliku oksida pojedinih elemenata koji su prisutni u mineralima klinkera može se reći da su: CaO (C), SiO_2 (S), Al_2O_3, (A) i Fe_2O_3 (F) glavni konstituenti klinkera dok su TiO_2 (T), P_2O_5 (P), SO_3(S) i drugi sporedne komponente koje se javljaju u znatno manjim iznosima. Međutim kada govorimo o mineralnom sastavu klinkera, onda možemo reći da oksidi kalcija, silicija, aluminija i željeza procesom sinteriranja, tvore klinker minerale: trikalcijev silikat (C_3S), dikalcijev silikat (C_2S), trikalcijev aluminat (C_3A) i tetrakalcijev aluminat ferit (C_4AF). Oni određuju osnovna svojstva portland cementa.

Tablica 2. Karakteristične oznake koje se koriste u kemiji cementa

Oznaka	Empirijska formula	Oznaka	Empirijska formula
C	CaO	M	MgO
S	SiO_2	K	K_2O
A	Al_2O_3	N	Na_2O
F	Fe_2O_3	P	P_2O_5
H	H_2O	T	TiO2
$\bar{S}$	SO_3	$\bar{C}$	CO_2

Tablica 3. Oznake glavnih minerala klinkera portland cementa, te karakteristični glavni hidratacijski produkti

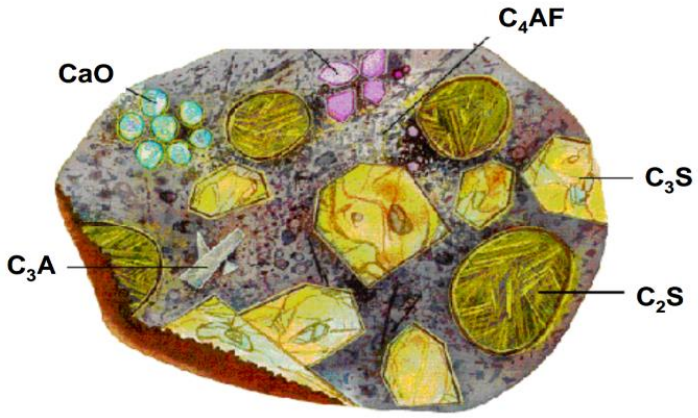
Skraćena oznaka	Empirijska formula	Naziv
C_3S	$3CaO{\cdot}SiO_2$	trikalcijev silikat, ***alit,*** (Ca_3SiO_5)
C_2S	$2CaO{\cdot}SiO_2$	dikalcijev silikat, ***belit,*** (Ca_2SiO_4)
C_3A	$3CaO{\cdot}Al_2O_3$	trikalcijev aluminat, ($Ca_3Al_2O_6$)
C_4AF	$4CaO{\cdot}Al_2O_3{\cdot}Fe_2O_3$	tetrakalcijev aluminat ferit, ($Ca_4Al_2Fe_2O_{10}$)
$C\bar{S}H_2$	$CaO{\cdot}SO_3{\cdot}2H_2O$	kalcijev sulfat dihidrat, ($CaSO_4{\cdot}2H_2O$)
$C\bar{S}H_{0,5}$	$CaO{\cdot}SO_3{\cdot}1/2H_2O$	kalcijev sulfat poluhidrat, ($CaSO_4{\cdot}1/2H_2O$)
$C\bar{C}$	$CaO{\cdot}CO_2$	kalcijev karbonat, ($CaCO_3$)
C-S-H		složeni kalcijev silikat hidrat promjenjiva sastava
AFt		tetrakalcijev aluminat ferit trisulfat hidrat
AFm		tetrakalcijev aluminat ferit monosulfat hidrat

Tablica 4. Glavne mineralne komponente portland cementa [2]

Komponenta	Skraćenica	Formula	Maseni udio, mas.%
Trikalcijev silikat (alit)	C_3S*	$3CaO{\cdot}SiO_2$	60-70
Dikalcijev silikat (belit)	C_2S*	$2CaO{\cdot}SiO_2$	10-20
Trikalcijev aluminat	C_3A*	$3CaO{\cdot}Al_2O_3$	5-10
Tetrakalcijev aluminat ferit	C_4AF*	$4CaO{\cdot}Al_2O_3{\cdot}Fe_2O_3$	3-8

*U kemiji cementa uobičajeno označavanje spojeva izvodi se pomoću kratica za pojedine okside koji tvore te spjeve: C- CaO, S - SiO_2, A - Al_2O_3, F - Fe_2O_3, H - H_2O.

Među navedenim glavnim mineralnim komponentama klinkera, alit (C_3S) i trikalcijev aluminat (C_3A) su uglavnom odgovorni za ranu čvrstoću cementa kao veziva. Visok postotak alita (a samim tim nizak postotak belita) rezultira bržim očvršćivanjem, te visokim razvijanjem topline. Obrnuto, kombinacija niskog postotka alita i visokog postotka belita očvršćuje sporije i razvija manje topline. Trikalcijev aluminat (C_3A) je najreaktivnija mineralna komponenta cementa koja reakcijom s vodom razvija veliku količinu topline te utječe na brzinu očvršćivanja cementa. Tetrakalcijev aluminat ferit (C_4AF) kao četvrta mineralna komponenta cementa nema toliki utjecaj na hidratacijsko ponašanje cementa kao ostale mineralne komponente.



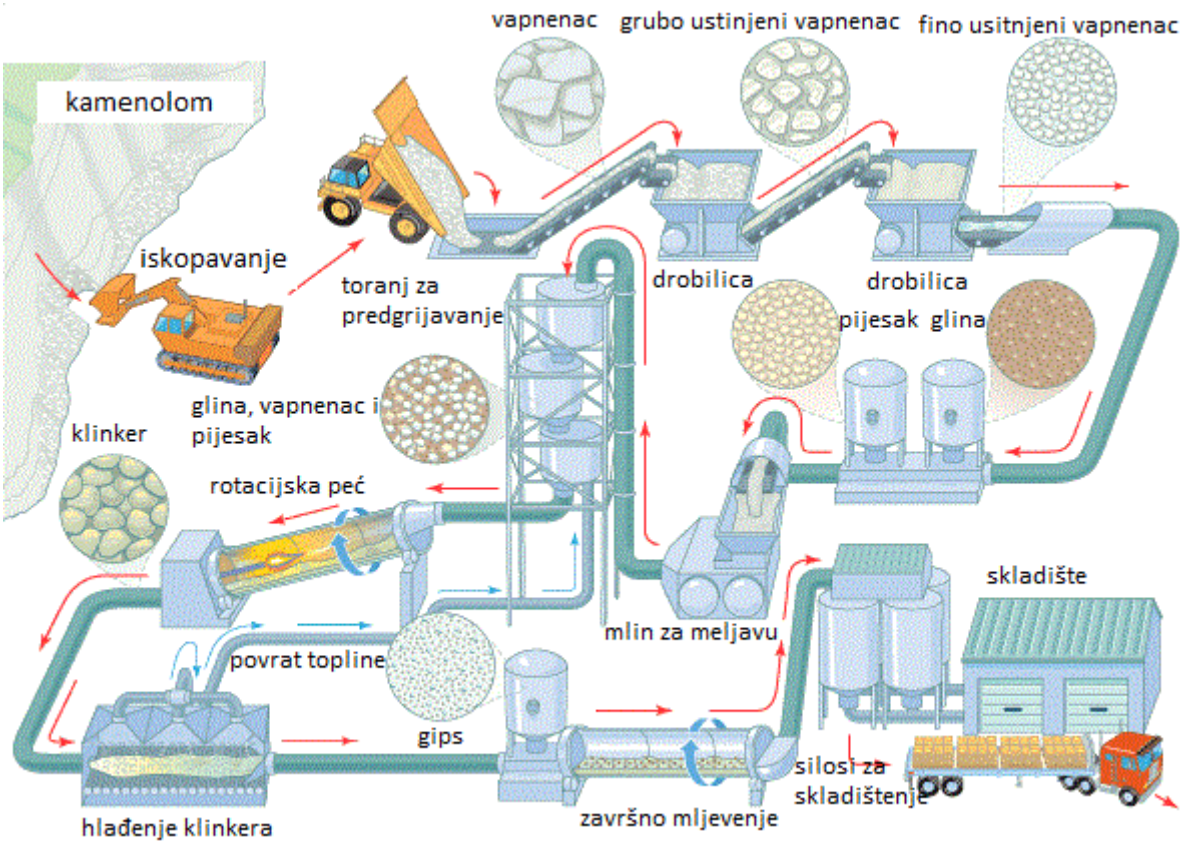
Slika 1. Poprečni presjek zrna cementa [1]

1.2.1. Proizvodnja portland cementa:

Proizvodnja portland cementa je složen tehnološki proces. Uključuje velik broj osnovnih i sporednih fizikalnih procesa i kemijskih reakcija. Svi oni zajedno čine tehnološki postupak proizvodnje portland cementa. Cijeli proces može se podijeliti u četiri osnovne faze: eksploatacija sirovine, priprema sirovine, proizvodnja klinkera i meljava cementa. Proizvodnja portland cementa može se odvijati po „suhom“ ili „mokrom“ postupku. Prema „suhom“ postupku sirovina se prvo suši, a zatim melje i miješa do određene granulacije i strogo

određenog kemijskog sastava. Kod „mokrog“ postupka nema sušenja sirovine, već se ona dovodi u mlin prirodno vlažna, a meljava se provodi uz dodatak vode. Iz mlina izlazi tzv. „sirovinski mulj“ koji sadrži fino samljevene čestice. Nastali mulj se homogenizira i uvodi u prostor za sušenje. U praksi se češće koristi suhi postupak, budući da „mokri“ postupak zahtjeva više energije jer je potrebno ukloniti višak vode.

Postupak proizvodnje cementa započinje eksploatacijom sirovine iz kamenoloma (slika 2.), koju čini mješavina stijena na bazi vapnenca i gline. Takve sirovine sadrže određene omjere oksida kalcija, silicija, aluminija i željeza. Bitno je da sirovine budu izvor minerala potrebnih za formiranje klinkera. Iskopana sirovina melje se u drobilicama dok se ne postigne tražena granulacija (10-80 mm), nakon čega se skladišti u spremištima za sirovinu, u kojima se sirovina predhomogenizira (skladišti se vodoravno, a eksploatira okomito, zbog ujednačavanja sirovinske smjese). Ako je potrebno, u sirovinu se dodaju odgovarajući minerali kako bi se zadovoljio točno određen kemijski sastav i omjeri pojedinih oksida. [1]



Slika 2. Shema postupka proizvodnje portland cementa [3]

U procesu proizvodnje potrebno je zadovoljiti traženu kvalitetu klinkera što se postiže komponiranjem sirovine za proizvodnju cementa koja će zadovoljiti cementne module kao što su:

Hidraulični modul (HM) koji predstavlja omjer masenog postotka CaO prema sadržaju, odnosno masenom postotku silicijeva, aluminijeva i željezovog oksida (HM):

$$HM = \frac{CaO}{SiO_2 + Al_2O_3 + Fe_2O_3} \quad (1)$$

Optimalna vrijednost je 1,7-2,3.

Hidraulički modul portland cementa dobre kakvoće ima vrijednosti od 1,7 do 2,4. Cementi s nižim HM pokazuju nisku čvrstoću, a oni s višim vrijednostima nepostojanost volumena.

Silikatni modul (SM) je omjer masenog udjela silicijevog oksida prema aluminijevom i željezovom oksidu:

$$SM = \frac{\%SiO_2}{\%Al_2O_3 + \%Fe_2O_3} \quad (2)$$

Optimalna vrijednost je 1,9-2,7.

Uobičajene vrijednosti SM mogu biti između 1,9 i 2,7, a najpovoljnije su između 2,2 i 2,6. Kod viših vrijednosti SM mogući su problemi kod klinkera uslijed smanjenja udjela taline i formiranja većeg udjela belita što utječe na sporije vezanje te otvrdnjavanje hidratiziranog cementa. Kod nižih vrijednosti SM stvara se talina u većem udjelu što povoljno utječe na pečenje klinkera, ali su veće naslage koje se lijepe na unutrašnjost peći.

Aluminatni modul (AM) jednak je masenom omjeru aluminijevog i željezovog oksida:

$$AM = \frac{\%Al_2O_3}{\%Fe_2O_3} \quad (3)$$

Optimalna vrijednost 1,5-2,5

Vrijednosti aluminatnog modula su između 1,5 i 2,5. AM odgovara fazi taline u klinkeru. Kada je molarni odnos oksida aluminija i željeza jednak 1 vrijednost AM je 0,637, te se u klinkeru može formirati isključivo C_4AF (tetrakalcijev aluminat ferit), takav cement odlikuje se vrlo niskom toplinom hidratacije, polaganim vezanjem i neznatnim skupljanjem. Cementi s višim AM i niskim SM brzo vežu pa im je potrebna veća količina gipsa za regulaciju vezanja.

Stupanj zasićenosti vapnom ili standard vapna (SZ)

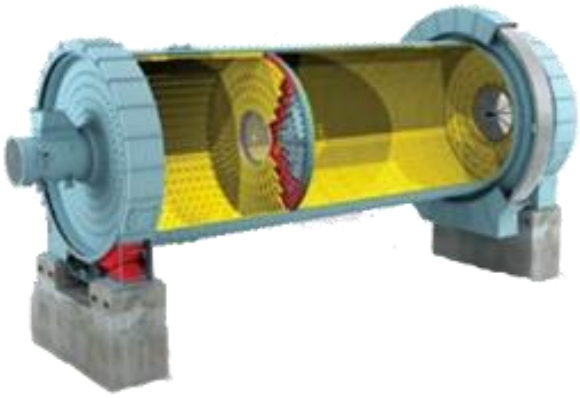
$$SZ = \frac{\%CaO}{2{,}8\%SiO_2 + 1{,}18\%Al_2O_3 + 0{,}65\%Fe_2O_3} \cdot 100 \quad (4)$$

Optimalna vrijednost 66-100%

Stupanj zasićenja vapnom pokazuje maksimalan sadržaj vapna koji se može kemijski vezati s oksidima SiO_2, Al_2O_3 i Fe_2O_3. Potpuna zasićenost postignuta je kada je cjelokupni sadržaj SiO_2 vezan kao C_3S, cjelokupni sadržaj Fe_2O_3 vezan kao C_4AF s ekvivalentnom količinom Al_2O_3, ostatak aluminijeva(III)oksida vezan kao C_3A. [4]

Nakon predhomogenizacije, sirovinu je u sušionici potrebno osušiti na zadanu vlažnost. Sirovina se nakon toga melje u mlinu do tolike granulacije da samljevenu frakciju odnosi zrak do silosa za homogenizaciju, gdje se upuhivanjem zraka, sirovina miješa, rahli i homogenizira. Homogenizirana smjesa iz silosa odlazi u izmjenjivač topline. Sirovina se u izmjenjivaču predgrijava prije ulaska u peć, te se na taj način povećava energetski učinak peći. Višak topline i plinova odvodi se u vrećasti filter koji zadržava čestice sirovine iz plinova, a zagrijani plinovi vraćaju se natrag u izmjenjivač topline. Sirovina iz izmjenjivača zagrijana je na oko 1000 °C i tako zagrijana ulazi u blago nagnutu rotacijsku peć. Minerali prisutni u sirovini, pečenjem do temperature sinteriranja (1450-1470 °C) tvore cementni klinker. Tako nastali vrući cementni klinker odvodi se iz peći i hladi u hladnjaku, a iz hladnjaka odlazi na završno mljevenje. Osim navedenog, proizvodni proces je opterećen i emisijom štetnih plinova posebice NO_x, SO_2 i CO_2 koji se primjenom različitih goriva, procesa pročišćavanja ispušnih plinova nastoje svesti na najmanju moguću mjeru. Tako se pri proizvodnji 1 tone cementa u atmosferu emitira 850 kg CO_2. [5].

Završni korak u proizvodnji cementa je meljava smjese cementnog klinkera i gipsa, te je to ujedno i jedna od važnijih faza u procesu proizvodnje. Proces meljave klinkera provodi se u različitim industrijskim mlinovima i to horizontalnim cijevnim mlinovima, vertikalnim valjkastim mlinovima ili pak u valjkastim mlinovima tzv. „Roller Press“. Meljava cementa se najčešće vrši u horizontalnim dvokomornim mlinovima punjenim s čeličnim kuglama.



Slika 3. Mlin za meljavu cementa s čeličnim kuglama [6]

Proces mljevenja u horizontalnim cijevnim mlinovima tzv. kugličnim mlinovima provodi se pomoću čeličnih kugli, odnosno njihovim naizmjeničnim podizanjem i padanjem uz zidove plašta mlina. Kugle za meljavu obično su promjera 40-90 mm, a izrađene su od različitih čeličnih materijala, različitog sastava i tvrdoće. Tijekom mljevenja posebnu pažnju treba posvetiti samoj temperaturi mljevenog cementnog materijala, kako ne bi došlo do dehidratacije gipsa, gdje dolazi do gubitka određene količine gipsa. Optimalna temperatura je oko 100 °C, a postiže se upuhivanjem hladnog zraka ili isparavanjem uštrcane vode (kod „mokrog“ postupka). Konačan produkt je sivi, fini prah, odnosno portland cement, koji se dalje pakira u vreće ili skladišti u silose.

Tijekom meljave dodaje se do oko 5 mas.% gipsa, koji u procesima hidratacije klinker minerala ima ulogu regulatora brzine vezanja cementa. Tijekom meljave, u smjesu klinkera i gipsa mogu se dodati i razni aditivi ili dodaci. Aditivi se dodaju u pravilu do 1 mas.% dok se dodacima smatraju materijali dodani u iznosu iznad 1 mas.%. Aditivi koji se dodaju u fazi meljave su aditivi za poboljšanje meljave klinkera. Aditivi, iako su dodani u vrlo malim količinama u rasponu od 0,002-0,06 mas.% na masu cementa, imaju ulogu da pospješuju meljavu na način da sprječavaju aglomeraciju čestica, nakupljanje čestica na punjenju mlina te značajno utječu na skraćenje vremena potrebnog za meljavu. Za razliku od aditiva, dodaci se dodaju u znatno većim količina i određuju vrstu proizvedenog cementa, kao što je troska visoke peći, leteći pepeo itd.

1.2.1.1. Dodaci za meljavu

Višekomorni mlin s čeličnim kuglama koji služi za meljavu cementnog klinkera i gipsa tijekom vremena gubi svoju učinkovitost, posebice pri mljevenju finih čestica kao što su čestice cementa. Razlog je aglomeracija finih čestica cementa i stvaranje flokula koje stvaraju naslage na čeličnim kuglama kao i na oplati samog mlina. Iz tog razloga, prilikom meljave cementnog

klinkera i gipsa dodaje se jako mala količina dodatka za meljavu, najčešće od 0,01 do 0,1% u odnosu na masu smjese koja se melje. Princip djelovanja aditiva za meljavu temelji se na eliminaciji površinskih sila koje uzrokuju aglomeraciju čestica. Na taj način povećava se trajnost samog uređaja, odnosno mlina, te se smanjuje potreba za provođenjem remonta ili zamjene čeličnih kugli i oplate mlina. Također, aditivi za meljavu koriste se i zbog ekonomičnosti, budući da smanjuju vrijeme meljave i na taj način štede energiju koju je potrebno utrošiti za vrlo skup proces meljave cementnog klinkera i gipsa. [7] Kao dodaci za meljavu najčešće se koriste organski spojevi, kao npr. etilen glikol, propilen glikol, amin acetat, heksilen glikol, trietanolaminoacetat, trietanolamin, itd.

1.2.2. Dodaci cementu

1.2.2.1. Leteći pepeo

Prema definiciji iz ASTM C 618 leteći pepeli su ostaci koji ostaju nakon spaljivanja mljevenog ugljena u energetske svrhe. Dakle, iz definicije se vidi da se svaki pepeo ne može izjednačiti s letećim pepelom. Leteći pepeli bogati su oksidima silicija i aluminija, a prosječne vrijednosti masenih udjela pojedinih komponenti prikazane su u tablici 5.

Tablica. 5. Prosječan kemijski sastav letećih pepela izražen preko mas.% [1]

Kemijski sastav	Leteći pepeli (antracitni ugljen), mas.%	Leteći pepeli (lignit ili lošiji ugljen), mas.%
SiO_2	48	38
Al_2O_3	28	22
Fe_2O_3	9	4
CaO	4	24
MgO	2	5
SO_3	1	3
Gubitak žarenjem	5	1

Leteći pepeli mogu se svrstati u dvije osnovne skupine:

- leteći pepeli s niskom sadržajem CaO (manje od 5 mas.%), klasa F, a to su uglavnom pepeli antracitnog i bitumenskih ugljena
- leteći pepeli s visokim sadržajem CaO (15 – 40 mas.%), klasa C, a potječu od ugljena slabije kvalitete.

Utjecaj letećeg pepela na hidrataciju cementa ovisan je o sadržaju i o vrsti letećeg pepela. Općenito, može se reći da je hidratacija cementa uz dodatak letećeg pepela prvih dana hidratacije usporena. Međutim, početna hidratacija može se poboljšati ukoliko leteći pepeli imaju visok udio finih čestica koje, osim što pomažu dispergiranju čestica cementa u vodi, mogu djelovati i kao nukleacijske jezgre.

1.2.2.2. Troska visoke peći

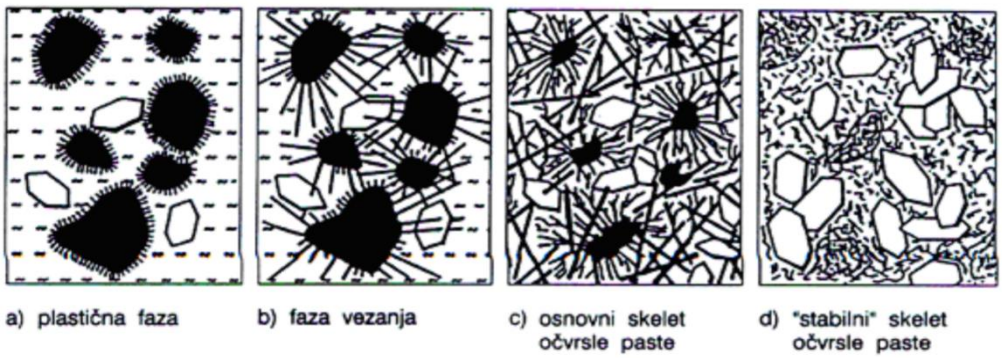
Troska visoke peći je nemetalna tvar koja nastaje kao jedan od sporednih produkata pri proizvodnji sirovog željeza u visokoj peći. Ovisno o vrsti željeza koja se proizvodi u visokoj peći, kao i o brzini očvršćivanja taline troske, dobiva se troska s različitim fizikalnim i kemijskim karakteristikama. Dakle, vrsta troske visokih peći ovisi o kemijskom sastavu sirovine za proizvodnju sirovog željeza, vrsti sirovog željeza, te o postupku hlađenja troske nakon ispuštanja iz visoke peći.

Troska visoke peći koristi se kao dodatak cementu te kao agregat u cementnim kompozitima. Prema kemijskom sastavu, troske visoke peći mogu se podijeliti na kisele i bazične, a ovisno o načinu hlađenja nakon ispuštanja iz visoke peći, troske mogu biti kristalizirane i granulirane. Brzo ohlađena granulirana troska, kao takva, nema izražena vezivna svojstva. No dodatkom drugih veziva, kao što su npr. vapno, cement ili gips troska poprima svojstva hidrauličnog veziva.

1.3. Hidratacija portland cementa

Kada čestice cementa dođu u dodir s vodom počinje se odvijati složen fizikalno-kemijski proces koji se naziva hidratacija. Tim procesom molekule vode obavijaju čvrste cementne čestice. Tijekom procesa hidratacije, čestice cementa su sposobne reagirati s vodom, te formirati različite produkte hidratacije. Kako proces hidratacije napreduje, tako produkti hidratacije rastu i povezuju se s neizreagiranim česticama cementa i formiraju mikrostrukturu cementne paste. Formirana mikrostruktura cementne paste izravno utječe na čvrstoću i izdržljivost cementa. Zamiješana plastična cementna pasta postupno prelazi u očvrsnulu, hidratiziranu cementnu pastu, odnosno cementni kamen.

Produkti hidratacije cementa su većinom slabo topljivi spojevi. To su uglavnom kalcijevi silikathidrati (C-S-H faza) i kalcij hidroksid (CH faza) koji nastaju hidratacijom alita i belita te zauzimaju većinu volumena hidratizirane cementne paste. Hidratacijom trikalcijeva aluminata i tetrakalcijeva aluminat ferita nastaju kalcij aluminat hidrati, odnosno kalcij aluminatferit hidrati koji u prisutnosti gipsa, odnosno sulfata prisutnog u gipsu, stvaraju kalcij sulfoaluminat hidrate (AFt-trisulfatna forma ili AFm-monosulfatna forma). Već nekoliko sati nakon hidratacije oko svake čestice cementa stvara se C-S-H gel, a CH kristalizira i raste unutar mase cementa. Tijekom vremena, nastali C-S-H i CH stalno rastu i popunjavaju prostor te na taj način razvijaju i formiraju određenu mikrostrukturu cementa kao veziva. [8]



Slika 4. Proces hidratacije portland cementa [9]

1.3.1. Hidratacija pojedinačnih minerala klinkera

Glavne komponente cementnog klinkera CaO, SiO_2, Al_2O_3 i Fe_2O_3 nakon visokotemperaturne obrade prisutni su u obliku mineralnih kompozita: alit ($3CaO{\cdot}SiO_2$, C_3S), belit ($2CaO{\cdot}SiO_2$, C_2S), trikalcijev aluminat ($3CaO{\cdot}Al_2O_3$, C_3A) i tetrakalcijev aluminat ferit ($4CaO{\cdot}Al_2O_3{\cdot}Fe_2O_3$, C_4AF). Sva četiri minerala klinkera sposobna su reagirati s vodom. Njihove reakcije s vodom daju različite produkte hidratacije koji mogu utjecati na svojstva cementa. Zbog svoje kompleksnosti, proces hidratacije pokušava se pojednostavljeno objasniti kroz hidrataciju glavnih klinker minerala, budući da oni čine većinu mase samog cementa.

Alit (C_3S) je najvažniji klinker mineral koji najviše doprinosi svim fizikalno kemijskim svojstvima cementa, što je i za pretpostaviti jer je njegov udio u klinkeru, odnosno u konačnici u cementu i najveći. Portland cementni klinker sadrži oko 50-70 mas.% alita, koji sadrži 71-75 mas.% CaO, 24-28 mas.% SiO_2 i 3-4 mas.% supstituiranih oksida. [10]

Drugi po udjelu u klinkeru je mineral belit (C_2S) koji je prisutan u strukturnoj formi β-modifikacije. Belit čini 15-30 mas.% portland cementnog klinkera, a sam belit sastoji se od 60-65 mas.% CaO, 29-35 mas.% SiO_2 i 4-6 mas.% oksida, pretežito Al_2O_3 i Fe_2O_3, ali također su prisutni i K_2O, Na_2O, MgO, SO_3 i P_2O_5.

U procesima hidratacije C_3S i C_2S reagiraju s vodom dajući kao produkt kalcijev slilkat hidrat (C-S-H) i kalcijev hidroksid (CH) prema jednadžbama:

$$2C_3S + 7H \rightarrow C_3S_2H_4 + 3CH \quad (5)$$

$$2C_2S + 5H \rightarrow C_3S_2H_4 + CH \quad (6)$$

Hidratacija alita, kao i hidratacija belita je egzoterman proces u kojem se oslobađa kalcijev hidroksid (CH), poznat kao portlandit, te se formira slabo kristaličan, odnosno gotovo amorfan produkt koji je u jednadžbi predstavljen formulom $C_3S_2H_4$ i koji se u kemiji cementa

uobičajeno naziva C-S-H produktom koji je ujedno i glavni hidratacijski produkt. CH zauzima oko 20-25% očvrsnulog volumena nastale hidratizirane cementne paste, dok C-S-H zauzima oko 50-60% očvrsnulog volumena hidratizirane cementne paste. U simbolu C-S-H crticama se želi istaknuti da međusobni odnosi komponenti u tom produktu nisu konstantni, zbog njegove amorfne strukture ovise i o uvjetima njegova nastajanja i mijenjaju se tijekom procesa hidratacije. Iako se hidratacijom alita i belita dobivaju isti hidratacijski produkti, količina produkata nastala hidratacijom belita mnogo je manja od količine produkata dobivene hidratacijom alita, budući da belit čini manji udio u portland cementu, a uz to je i proces hidratacije belita 10 do 30 puta sporiji od procesa hidratacije alita, koji je reaktivniji. Hidratacije alita i belita su jedne od najvažnijih reakcija hidratacije, jer određuju količinu nastale C-S-H faze kao i količinu slobodnog reaktivnog CH.

Trikalcijev aluminat, (C_3A) je najreaktivnija komponenta portland cementnog klinkera i zauzima 5-10 mas.% klinkera. Čisti C_3A sastoji se od 62 mas.% CaO i 38 mas.% Al_2O_3 i ne pokazuje polimorfne oblike ovisne o temperaturi. Hidratacija trikalcijeva aluminata također je važna za svojstva cementa. Trikalcijev aluminat vrlo brzo reagira s vodom i utječe na postizanje ranih čvrstoća cementa, kao i na reološka svojstva cementa. Od svih minerala klinkera prisutnih u cementu, trikalcijev aluminat je najaktivniji u dodiru s vodom. Trikalcijev aluminat hidratizira prema reakciji:

$$2C_3A + 21H \rightarrow C_4AH_{13} + C_2AH_8. \quad (7)$$

U prisutnosti vapna, trikalcijev aluminat reagira s vodom prema jednadžbi:

$$C_3A + CH + 12H \rightarrow C_4AH_{13} \quad (8)$$

Budući da je reakcija trikalcijeva aluminata s vodom jako burna i može djelovati negativno na konačna svojstva cementa kao veziva nastoji se usporiti dodatkom gipsa (CSH_2). U prisutnosti gipsa, trikalcijev aluminat hidratizira stvarajući etringit, $C_6AS_3H_{32}$, prema jednadžbi :

$$C_3A + 3C\bar{S}H_2 + 26H \rightarrow C_6A\bar{S}_3H_{32}\ (AFt) \quad (9)$$

Nastali hidratantni produkt, etringit, taloži se na površini trikalcijeva aluminata i na taj način stvara prepreku brzoj hidrataciji alita. Kada se sav gips istroši, zaostali trikalcijev aluminat reagira s nastalim etringitom dajući monosulfat, prema jednadžbi:

$$C_3A + C_6A\bar{S}_3H_{32} \rightarrow 3C_4A\bar{S}H_{12}(AFm) \quad (10)$$

Monosulfat zajedno s etringitom čini 15-20% čvrstog volumena hidratizirane cementne paste.

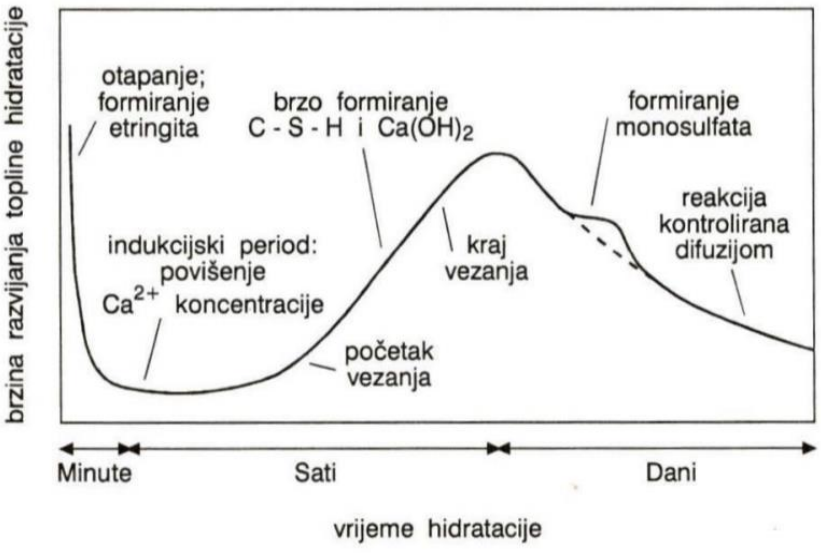
Tetrakalcijev aluminat ferit, (C_4AF) čini 5-15 mas.% portland cementnog klinkera. Čisti tetrakalcijev aluminat ferit sadrži 46 mas.% CaO, 21 mas.% Al_2O_3 i 33 mas.% Fe_2O_3. Ova komponenta još se naziva i brownmillerit. Tetrakalcijev aluminat ferit reagira slično kao trikalcijev aluminat, ali manje burno. Uz prisutnost vapna, hidratizira prema reakciji:

$$C_2A_{0,5}F_{0,5} + 2CH + 11H \rightarrow C_4A_{0,5}F_{0,5}H_{13} \quad (11)$$

U prisutnosti vapna i gipsa, hidratacijom tetrakalcijeva aluminat ferita, nastaje produkt sličan hidrataciji trikalcijeva aluminata:

$$C_2A_{0,5}F_{0,5} + CH + 3\,C\bar{S}H_2 + 25H \rightarrow C_3A_{0,5}F_{0,5}(C\bar{S})_3H_{32} \quad (12)$$

Kada se utroši sav gips, produkt hidratacije nastavlja reagirati s nastalim $C_3A_{0,5}F_{0,5}(C\bar{S})_3H_{32}$ stvarajući monosulfat. Vidljivo je da tetrakalcijev aluminat ferit daje slične produkte hidratacije kao trikalcijev aluminat, ali njegova reakcija hidratacije je znatno sporija nego hidratacija ostalih komponenti. Brza hidratacija trikalcijeva aluminata troši gips brzo nakon miješanja te na taj način usporava hidrataciju tetrakalcijeva aluminat ferita. Stoga veći dio ostaje neizreagiran u kasnijoj dobi, pa tetrakalcijev aluminat ferit nema toliki utjecaj na hidratacijsko ponašanje cementne paste kao ostale mineralne komponente.



Slika 5. Shematski prikaz hidratacije cementa [9]

Kemijske reakcije daju različite produkte hidratacije s različitim morfologijama. Kako proces hidratacije napreduje, tako produkti hidratacije mogu rasti i dovesti do međusobnog spajanja pojedinačnih zrna cementa i tako stvarati mikrostrukturu cementne paste. Budući su

procesi hidratacije svakog pojedinačnog minerala klinkera egzotermni procesi te ukoliko se prati toplina koja se razvija tijekom hidratacije cementa u sustavima cementnih pasta, karakteristična krivulja topline koja se oslobađa tijekom vremena prikazana je na slici 5. Iz rezultata takvih mjerenja uočavaju se različite brzine oslobađanja topline koje omogućavaju proces hidratacije podijeliti u pet karakterističnih područja hidratacije. U samom početku iz krivulje se uočava nagli prirast oslobođene topline, što se pripisuje vrlo brzoj reakciji C_3A i gipsa koji tvore etringit. Ovaj period je u literaturi označen kao period brze hidratacije. Nakon ovog perioda naizgled se čini kao da se u sustavu ništa ne događa, naime nastupa period ograničene brzine hidratacije u kojem se oslobađa vrlo malo topline. Najvažnija reakcija koja se događa u ovoj fazi je nukleacija i rast C-S-H gela i CH nukleusa. Upravo ti nukleusi će inicirati hidrataciju alita (C_3S) za iduću fazu hidratacije. Ovaj period je označen kao period indukcije ili mirovanja. Iza ovog perioda slijedi nagli prirast oslobođene topline što je posljedica porasta hidratacijske aktivnosti, naime u ovom periodu dolazi do pojačanog stvaranja CSH faza kao i taloženja portlandita (CH). Krivulja u određenom vremenu doseže svoju maksimalnu brzinu oslobođene topline i započinje period usporene hidratacije, što čini treći karakteristični period procesa hidratacije cementa. Završetak perioda ubrzane hidratacije karakterizira osim dosegnutog maksimuma oslobođene topline i kraj vezanja odnosno očvršćivanje cementne paste Nakon dostizanja maksimalne brzine hidratacije slijedi četvrti hidratacijski period tzv. period usporene hidratacije (u ovom periodu može se pojaviti još jedna nagla hidratacija koja potječe od transformacije trisulfatne forme feritne faze u monosulfatnu fazu). Kako je u sva četiri prethodna perioda došlo do rasta hidratacijskih produkata, a time i porasta gustoće cementnog matriksa, uz smanjenje poroznosti nastupa konačni period u kojem je hidratacija ograničena brzinom difuzije te se isti period i naziva kao difuzijski period (peti karakteristični period hidratacije ili faza hidratacije). U ovoj fazi hidratacije cementa završavaju sve reakcije, a cement dostiže konačnu čvrstoću. [11]

1.3.2. Toplina hidratacije cementa

Kada se portland cement miješa s vodom dolazi do oslobađanja topline. Ta toplina naziva se toplinom hidratacije, a rezultat je egzotermne kemijske reakcije između cementa i vode. [8]

Budući da je toplina hidratacije posljedica egzotermnih reakcija cementa pri kontaktu s vodom, ona je ujedno rezultat i:

- topline kvašenja cementnog praha vodom,

- topline otapanja cementnih minerala u vodi,
- topline kemijskih reakcija stvaranja hidrata,
- topline hidratacije koja nastaje prilikom stvrdnjavanja cementa, te
- topline adsorpcije vode u produktima hidratacije.

Toplina hidratacije osim što ovisi o kemijskom sastavu cementa, ovisi i o:

- konstitucijskom stanju u kojem se nalazi klinker,
- načinu prerade klinkera nakon izlaska iz peći,
- finoći mljevenja,
- vodocementnom faktoru,
- prethodnoj hidrataciji,
- temperaturi i
- dodacima cementu.

Hidratizirani cement dugo razvija toplinu. Od pet glavnih tipova portland cementa, CEM I ima u pravilu najveću vrijednost topline hidratacije za razliku od ostalih tipova cementa, što naravno ovisi o osnovnom mineraloškom sastavu klinkera kao i o udjelu pojedinih minerala klinkera. Cementi s većim sadržajem trikalcijevog silikata (C_3S) i trikalcijevog aluminata (C_3A), kao i veće finoće, imaju veće vrijednosti topline hidratacije, budući da C_3S i C_3A kemijski proizvode više topline i većom brzinom nego li C_2S i ostale cementne komponente i spojevi. Veća finoća cementa osigurava veću površinu koja može doći u dodir s vodom, što dovodi do ubrzavanja reakcije između cementa i vode, te samim time uzrokuje povećanje brzine oslobađanja topline hidratacije. [12]

Tablica 6. Topline hidratacije pojedinih minerala klinkera tijekom hidratacije cementa [1]

Minerali klinkera	Toplina hidratacije, J/g				
	2 dana	3 dana	7 dana	28 dana	360 dana
C_3S	410	418	460	477	502
C_2S	/	75	79	184	259
C_3A	627	711	786	845	866
C_4AF	125	167	180	200	418

Toplina hidratacije je značajan čimbenik u graditeljstvu. Kod običnih građevinskih radova gdje se koriste manje količine pripravljenog betona, toplina hidratacije koja se oslobađa hidratacijom cementa gubi se tako što isijava u okolinu. Međutim, prilikom gradnje nekih masivnijih objekata, gdje se koriste velike količine cementa, toplina koja se oslobađa

hidratacijom cementa u tako velikoj masi može doseći vrlo visoke vrijednosti. Budući da je toplinska vodljivost betona slaba, a također je slabo i isijavanje topline u okolinu, može doći do porasta temperature u masi betona. Takvo pregrijavanje betona uzrokuje povećanje brzina reakcija, te dolazi do povećanog sušenja betona i pojave lokalnih naprezanja. To može dovesti do stvaranja šupljina i pukotina u betonu te se na taj način narušava njegova kompaktnost i može doći do razaranja betonske konstrukcije. Zbog toga je iznimno važno poznavati toplinu hidratacije cementa koji se koristi u pripravi betona, jer je cement jedina termički aktivna komponenta i na osnovu njega može se predvidjeti količina topline i temperatura koja će se razviti u masi betona primjenom određene vrste cementa.

1.4. Metode određivanja topline hidratacije cementa

Određivanje vrijednosti topline hidratacije cementa ima dva osnovna cilja:

- utvrditi termokemijska svojstva cementa, čime se cement može klasificirati kao cement visoke ili niske topline hidratacije, kako bi se na temelju tih rezultata mogla razraditi tehnologija za cemente niske topline hidratacije,
- predvidjeti moguća termička naprezanja u građevinskim objektima koja nastaju kao posljedica topline nastale hidratacijom cementa.

  Metode određivanja topline hidratacije mogu se podijeliti u dvije osnovne skupine:

  - računske metode i
  - eksperimentalne metode. [8]

Eksperimentalne metode pomoću kojih se određuje toplina hidratacije cementa izvode se pomoću uređaja koji se nazivaju kalorimetri. Obzirom na vrstu i namjenu kalorimetra, u praksi se koriste dva tipa kalorimetrijskih uređaja: kalorimetri s konstantnom temperaturom i kalorimetri s promjenjivom temperaturom. Obzirom na način izvođenja, eksperimentalno određivanje topline hidratacije može se provoditi na dva načina: direktnom metodom ili indirektnom metodom. U direktne metode ubrajaju se adijabatska metoda i metoda termos boce, a u indirektne metode mjerenja topline hidratacije spada metoda otapanja.

1.4.1. Metoda otapanja

Određivanje topline hidratacije metodom otapanja temelji se na Hessovom zakonu, prema kojem reakcijska toplina neke kemijske promjene ne ovisi o putu kojim se vrši ta promjena, već samo o početnom i konačnom stanju sustava na kojem je izvršena neka kemijska promjena. Samo mjerenje provodi se određivanjem toplina otapanja hidratiziranog i nehidratiziranog uzorka cementa, a otapanje se vrši u smjesi nitratne i fluorovodične kiseline.

Iz razlike toplina otapanja nehidratiziranog i hidratiziranog cementnog uzorka dobije se toplina hidratacije cementa, prema jednadžbi:

$$\Delta H = Q_h - Q_S \quad (5)$$

gdje je: - Q_S - toplina otapanja nehidratiziranog cementa, a

- Q_h - toplina otapanja hidratiziranog cementa.

Prednosti određivanja topline hidratacije metodom otapanja u odnosu na druge metode su:

- određivanje topline hidratacije cementa i za duže vremenske periode,
- aparat se može koristiti za niz određivanja topline hidratacije hidratiziranog i nehidratiziranog cementa u relativno kratkom vremenu.

Nedostatci ove metode:

- produženi period otapanja cementa s troskom u kiselom mediju, što može dovesti do velike pogreške u ocjenjivanju pravog porasta temperature uzorka,
- pripremljena cementna pasta vrlo je osjetljiva na vanjsku atmosferu kad se toplina mjeri poslije tri dana. Do ove pojave dolazi zbog toga što nevezana voda isparava, a CO_2 iz zraka izaziva transformaciju $Ca(OH)_2$ u $CaCO_3$, što smanjuje toplinu otapanja,
- sadržaj vode kod portland cementa može se odrediti iz gubitka žarenja, ali to je neprihvatljivo za cemente s troskom. U tom slučaju nastaju pogreške uslijed oksidirajućih komponenti,
- cementi se ne moraju potpuno otopiti u smjesi kiselina.

Ipak ove poteškoće se uklanjaju modificiranom tehnikom rada:

- izostavljanjem završnog perioda mjerenja te
- korekcijom gubitka žarenja, CaO i sulfata.

1.5. Aditivi za pripravu cementnih kompozita

Aditivi su razne organske i anorganske tvari koje se dodaju cementu kako bi se poboljšala razna fizikalna i kemijska svojstva cementa, kao npr. čvrstoća, vodonepropusnost, stabilnost na korozijske tvari itd. Dodatak aditiva u reakcijski sustav cement - voda omogućuje proizvodnju veziva sa željenim karakteristikama i svojstvima. Na taj način mogu se maksimalno iskoristiti potencijalna vezivna svojstva cementa, koji je osnovni materijal koji u reakciji s vodom čini osnovu vezivne tvari u konačnom produktu, složenom kompozitu. Dodatak aditiva u reakcijski sustav cement - voda je vrlo mali, od 0,05 do 3,00 mas.% u odnosu na cement. Iako se dodaju u maloj količini, oni značajno utječu na svojstva cementa. Budući da se velik broj različitih tvari može koristiti kao aditiv, isto tako se aditive može klasificirati na

različite načine. Najjednostavnija podjela aditiva je prema djelovanju na reakcijski sustav cement - voda, te se prema tome aditivi mogu podijeliti na [8]:

- aditive koji utječu na hidrataciju (ubrzivači i usporivači),

- aditive koji djeluju na obradljivost i ugradljivost (plastifikatori i superplastifikatori),

- aditive za vodonepropusnost (aeranti ili uvlačivači zraka),

- aditive s posebnim djelovanjem (inhibitori korozije, antifrizne tvari, itd.) te

- aditive s kombiniranim djelovanjem.

1.5.1. Superplastifikatori

Po europskoj normativnoj specifikaciji, HRN EN 934-5:2008 superplastifikator se može definirati kao dodatak koji ima dvostruko djelovanje:

- omogućuje smanjenje vode određenoj betonskoj mješavini, a da se pri tome ne promijeni njena obradljivost;
- omogućava veliko poboljšanje obradljivosti, a da sadržaj vode ostane isti.

Superplastifikatori se prema kemijskom sastavu mogu podijeliti u 4 skupine:

- sulfonirane melamin-formaldehidne kondenzate (SMF)
- sulfonirane naftalen-formaldehidne kondenzate (SNF)
- modificirane lignosulfonate (MLS)
- ostale tipove superplastifikatora (esteri sulfonskih kiselina, itd.) [13]

Superplastifikatori, kao dodaci cementu, su površinski aktivne tvari, odnosno tenzidi, koji su topljivi u vodi i znatno utječu na površinsku napetost vode te poboljšavaju kvašenje. Superplastifikatori smanjuju iznos potrebne vode prilikom priprave cementnih pasti, pa se stoga nazivaju i reducensima vode. Molekule superplastifikatora u suspenziji cementnih čestica orijentiraju se svojim aktivnim hidrofilnim krajem koji je negativnog naboja prema vodenom sloju, a neaktivnim, odnosno hidrofobnim krajem ili tzv. „repom“ orijentiraju se prema česticama cementa. Ovakvom orijentacijom i djelovanjem na cementne čestice, dolazi do razdvajanja cementnih čestica, sprječava se stvaranje flokula koje zatvaraju dio vode, voda postaje „slobodna“ što za posljedicu ima efekt kao da je u reakcijski sustav cement-voda dodan višak vode.

2. EKSPERIMENTALNI DIO

2. EKSPERIMENTALNI DIO

2.1. Priprava uzoraka cementa

Uzorci su pripravljeni u tvornici cementa sv. Kajo CEMEX Hrvatska d.d. u Solinu. Pripravljena su 4 uzoraka Portland cementa (CEM I 42,5 R) sa i bez dodatka aditiva za meljavu. Uzorci cementa su pripravljeni u poluindustrijskom horizontalnom mlinu s čeličnim kuglama (slika 6) [14]

Slika 6. Prikaz poluindustrijskog horizontalnog mlina s čeličnim kuglama [14]

2.2. Poluindustrijski horizontalni mlin i priprava uzoraka cementa

Uzorci su mljeveni u poluindustrijskom laboratorijskom horizontalnom kugličnom mlinu s punjenjem od čeličnih kugli (slika 7**)**. Kapacitet mlina iznosi 6 kg materijala. Broj okretaja mlina u pripremi uzoraka bio je 50 min^{-1}.

Slika 7. Punjenje poluindustrijskog horizontalnog mlina s čeličnim kuglama [14]

Portland cement tipa CEM I 42,5 R pripravlja se isključivo meljavom klinkera, gipsa i aditiva za meljavu bez ikakvih dodatnih dodataka. Udio klinkera u pojedinim uzorcima kreće

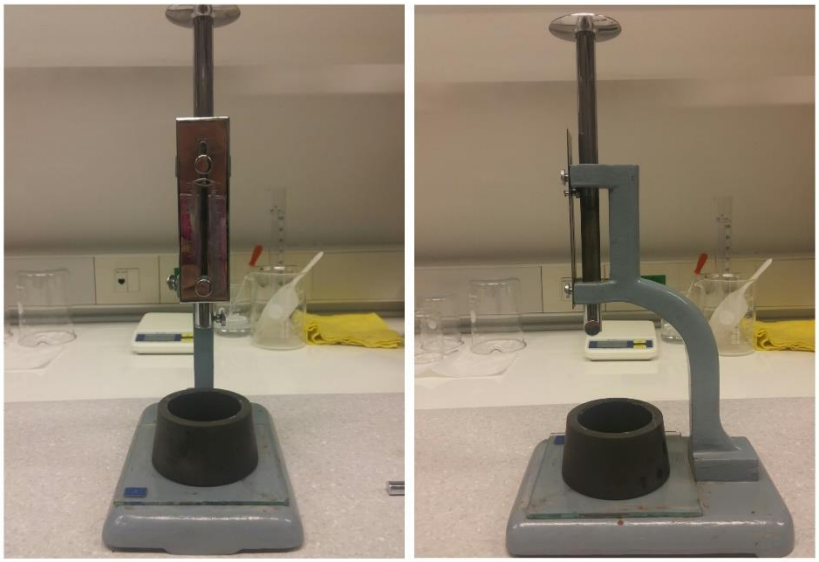
se u rasponu od 95-98 mas.% s dodatkom gipsa u rasponu od 2-5 mas.% i različitim udjelom aditiva za meljavu HEA 213 HEA2® kao proizvod tvrtke GCP Applied Technologies Inc. u iznosu od 0, 0,017, 0,032 i 0,048 mas.% na masu cementa. Masa pojedine šarže uzorka (klinker+gips) koju mlin može efikasno samljeti iznosi svega 6 kg.

2.3. Priprava cementnih pasti

U svrhu utvrđivanja utjecaja aditiva za poboljšanje meljave klinkera HEA 213 HEA2®, proizvod tvrtke GCP Applied Technologies Inc. i aditiva tipa superplastifikatora trgovačkog imena Glenium ACE 430 proizvođača BASF (doziranih prema uputi proizvođača u graničnim vrijednostima) na početak i kraj vezanja pripravljene su cementne paste s omjerom voda/cement koje bi zadovoljile normalnu konzistenciju. Uzorci cementnih pasta pripravljeni su miješanjem određene količine cementa i vode, odnosno cementa, vode i superplastifikatora u masenom iznosu od 0,6 mas% na masu cementa. Ispitivanje konzistencije, te određivanje početka i kraja vezanja provedena su prema normi EN 196-1 uz primjenu Vicat-ova aparata (slika 8). U tu svrhu pripravljena pasta mora zadovoljiti uvjet normalne konzistencije.

2.3.1. Određivanje početka i kraja vezanja

Standardom propisan Vicat-ov aparat sastoji se od stalka, pokretne sonde, valjka promjera 10 mm, čelične igle poprečnog presjeka 1mm^2, utega, skale, kazaljke, konusnog prstena, držača uzorka i staklene pločice (slika 8 i slika 9). Određivanje normalne konzistencije vrši se uz uporabu valjka, odnosno početak i kraj vezanja uz uporabu igle. Ukoliko se koristi igla nužno je postaviti uteg na glavnu osovinu čija je uloga da kompenzira razliku u masi između valjka i igle (osovina uvijek mora biti iste mase-300 g). Prilikom određivanja normalne konzistencije cementne paste, u sondu Vicat-ova aparata stavlja se valjak promjera 10 mm. Valjak pričvršćen na pokretnu sondu spusti se do staklene pločice, a mjerna pločica s graduiranom mjernom skalom postavi se tako da mjerna kazaljka Vicat-ova aparata pokazuje donju nulu. Nakon toga skala se fiksira. Nakon priprave cementne paste, potrebno je napuniti gumeni kalup (konusni prsten) koji je prethodno postavljen na ravno staklo (punjenje kalupa je također opisano standardom u dva sloja), nakon punjenja površinu je potrebno poravnati i na tako pripravljenom uzorku se prvo vrši određivanje normalne konzistencije. Na poravnatu površinu cementne paste spusti se valjak Vicat-ova aparata, a zatim se isti pusti da slobodno prođe kroz pripremljenu cementnu pastu. Ako prethodno umjerena skala Vicat-ova aparata pokaže vrijednost između 5-7 mm, zadovoljena je normalna konzistencija. Ako su vrijednosti na skali veće ili manje od navedenih, potrebno je pripremiti cementnu pastu s manjim (ili većim) vodocementnim faktorom.



Slika 8. Vicat-ov aparat za određivanje normalne konzistencije te početka i kraja vezanja cementnih pasti

Slika 9. a) valjak Vicatova aparata za određivanje normalne konzistencije cementnih pasti; b) igla Vicat-ova aparata za određivanje početka i kraja vezanja cementnih pasti

Prilikom određivanja početka i kraja vezanja cementne paste moraju zadovoljavati uvjet normalne konzistencije pa se određivanje početka i kraja vezanja vrši nad uzorkom nad kojim je provedeno ispitivanje normalne konzistencije s tim da se valjak zamjeni iglom, te se na glavnu osovinu postavi uteg. U trenutku kada se igla zaustavi od dna u rasponu od 3-5 mm kažemo da je to početak vezanja, od tog trenutka potrebno je svakih 10 minuta (ili kraće) odrediti dubinu prodiranja igle. Kad se postignu uvjeti da igla više ne prolazi kroz cementu pastu definirano je vrijeme završetka vezanja.

Tablica 7. Oznake uzoraka i njihov sastav

Uzorak	Opis
A	CEM I 42,5 R bez aditiva
B	CEM I 42,5 R uz dodatak 1 g HEA 213 GRACE
C	CEM I 42,5 R uz dodatak 1,9 g HEA 213 GRACE
D	CEM I 42,5 R uz dodatak 2,9 g HEA 213 GRACE
AS	CEM I 42,5 R bez aditiva i uz dodatak 0,6 % superplastifikatora Glenium ACE 430
BS	CEM I 42,5 R uz dodatak 1 g HEA 213 GRACE i uz dodatak 0,6 % superplastifikatora Glenium ACE 430
CS	CEM I 42,5 R uz dodatak 1,9 g HEA 213 GRACE i uz dodatak 0,6 % superplastifikatora Glenium ACE 430
DS	CEM I 42,5 R uz dodatak 2,9 g HEA 213 GRACE i uz dodatak0,6 % superplastifikatora Glenium ACE 430

Od pripravljenih uzorka, odabran je CEM I 42,5 R uz dodatak 2,9 g HEA 213 GRACE i uz dodatak 0,6 % superplastifikatora Glenium ACE 430 radi utvrđivanja utjecaja dodatka troske na toplinu hidratacije.

2.4. Priprava uzoraka s dodatkom troske

Uzorci cementa CEM I 42,5 R i troske (T) sušeni su 1 sat u sušioniku pri temperaturi 105 ^{o}C. Za pripravu cementnih pasta s dodatkom troske dio cementa CEM I 42,5 R je zamijenjen s 5, 15, 20, 30 i 40 mas.% troske. Oznaka uzoraka je kako slijedi: PB5T, PB10T, PB15T, PB20T, PB30T i PB40T. Kontrolni uzorak, uzorak bez zamjenskog dodatka troske, je uzorak oznake PB0T.

Paste su pripravljene miješanjem cementa bez i s dodatkom troske uz dodatak demineralizirane vode. Omjer voda/kruto (voda/(cement+troska)) zadržana je konstantnim u svim pripravama i iznosila je 0,5. U svrhu utvrđivanja utjecaja aditiva za meljavu na procese hidratacije kao i dodatka superplastifikatora pripravljene su cementne paste cementa tipa CEM I 42,5R uz dodatak 2,9 g HEA 213 GRACE u kojima je određena masa cementa zamijenjena s troskom u masenim iznosima kao što je to gore navedeno. Uzroci su neposredno nakon priprave stavljeni u posudice koje su hermetički zatvorene, vakumirane i njegovane u termostatiranoj vodi temperature 20 °C u trajanju 15 i 85 dana.

2.5. Određivanje topline hidratacije metodom otapanja

Toplina hidratacije određena je metodom otapanja u kalorimetru prema europskoj normi EN 196-8:2010. Aparatura se sastoji od termos posude, izolacijske komore s izolacijom, limene posude, miješalice s elektromotorom, plutenog prstena, plutenog ili gumenog čepa, Beckmannovog (ili nekog drugog) preciznog termometra, te lijevka za dodavanje uzorka. Prije

određivanja topline hidratacije cementa, potrebno je odrediti toplinski kapacitet kalorimetra. Toplinski kapacitet kalorimetra određuje se pomoću cinkova oksida, ZnO, koji je prethodno žaren pri temperaturi od 900-950 °C i prosijan kroz sito otvora 125 µm. Masa od 7 g ZnO izaziva reakciju čija je promjena temperature približno jednaka intenzitetu reakcija nehidratiziranog cementa mase 3,00 g i hidratiziranog cementa mase 4,180 g. Za određivanje toplinskog kapaciteta kalorimetra, kao i za određivanje topline hidratacije koristi se 2M otopina nitratne kiseline (HNO_3) i 40% otopina fluorovodične kiseline (HF). U termos posudu doda se 388 mL HNO_3 i pomoću polietilenske menzure 9,6 mL HF. Nakon toga se kalorimetar zatvori i pokrene se miješalica. Kada prirast temperature postane konstantan započne se mjerenje vremena i očita temperatura T_{-15}. Nakon 15 minuta zabilježi se temperatura T_0 i u roku 1 minute u mješavinu kiselina doda se prethodno pripremljenih 7,00 g cinkova oksida. Mješavina se miješa 30 minuta, nakon čega se smatra da je otapanje potpuno, te se zabilježi temperatura T_{30}. Mješavina se miješa još 15 minuta te se zabilježi konačna temperatura T_{45}. Nakon provedenog mjerenja, toplinski kapacitet određuje se pomoću izraza:

$$C = \frac{P}{\Delta T_c} \cdot \left[1077{,}43 + 0{,}364 \cdot \left(30 - T_f\right) + 0{,}50 \cdot (T_a - T_f)\right] \quad (14)$$

gdje je:

- *P – masa uzorka ZnO, g*
- *ΔT_c– korigirani porast temperature u °C*
- *T_a – temperatura ZnO u trenutku kada je ubačen u kalorimetar, tj. sobna temperatura*
- *T_f– temperatura kalorimetra u trenutnku završetka eksperimenta*
- *1077,43 – toplina otapanja cinkova oksida pri 30 °C u J/g*
- *0,364 – temperaturni koeficijent topline otapanja cinkova oksida u J/g·°C*
- *0,50 – specifična toplina cinkova oksida u J/g·°C*

Korigirani porast temperature, ΔT_c, računa se pomoću jednadžbe:

$$\Delta T_c = (T_{30} - T_0) - 2 \cdot (T_{45} - T_{30}) \quad (15)$$

Koeficijent toplinskih promjena, K, koji je potreban za izračun topline otapanja hidratiziranog i nehidratiziranog uzorka cementa, računa se primjenom jednadžbe:

$$K = \frac{(T_0 - T_{-15}) - (T_{45} - T_{30})}{(T_{30} - T_0)} \quad (16)$$

Nakon određivanja toplinskog kapaciteta kalorimetra i koeficijenta toplinskih promjena, K, odrede se iznosi vrijednosti topline otapanja nehidratiziranog i hidratiziranog cementa. Za određivanje topline otapanja nehidratiziranog uzorka cementa potrebno je izvagati 3,00 g uzorka suhog nehidratiziranog cementa, koji je prethodno sušen pri temperaturi od 105 °C u trajanju od 3 sata. Daljnji postupak je isti kao kod određivanja toplinskog kapaciteta kalorimetra

s cinkovim oksidom, jedina razlika je da se eksperiment prekida u T_{30}, a ne u T_{45}. Toplina otapanja za nehidratizirani cement određuje se primjenom jednadžbe:

$$Q_a = \frac{C \cdot \Delta T_c}{P} + 0{,}8 \cdot (T_f - T_a) + 0{,}8 \cdot (T_f - 20) \quad (17)$$

gdje je:

- *ΔT_c – korigirani prirast temperature u °C*
- *C – toplinski kapacitet kalorimetra u J/°C*
- *P – masa nehidratiziranog uzorka cementa u g*
- *T_f – temperatura na kraju eksperimenta*
- *T_a –temperatura okoline u °C*
- *0,8 – specifična toplina nehidratiziranog cementa u J/g·°C*
- *0,8 – temperaturni koeficijent topline otapanja uzorka nehidratiziranog cementa u J/g·°C*

Korigirani porast temperature, R, kod određivanja topline otapanja cementa računa se pomoću izraza:

$$\Delta T_c = (T_{30} - T_0) - 2 \cdot [(T_0 - T_{-15}) - K \cdot (T_{30} - T_0)] \quad (18)$$

Za određivanje topline otapanja hidratiziranog uzorka cementa potrebno je stvrdnuti hidratizirani cement zdrobiti, usitniti i prosijati kroz sito veličine otvora 600 µm te od tako pripravljenog uzorka odvagati 4,180 g i izvršiti eksperiment na isti način kao i za nehidratizirani cement. Toplina otapanja za hidratizirani cement određuje se pomoću jednadžbe:

$$Q_i = \frac{C \cdot \Delta T_c}{P \cdot F} + 1{,}7 \cdot (T_f - T_a) + 1{,}3 \cdot (T_f - 20) \quad (19)$$

gdje je:

- *ΔT_c – korigirani prirast temperature u °C;*
- *C – toplinski kapacitet kalorimetra u J/°C;*
- *P – masa nehidratiziranog uzorka cementa u g;*
- *F – faktor korekcije za vezanu vodu;*
- *T_f – temperatura na kraju eksperimenta;*
- *T_a –temperatura okoline u °C;*
- *1,7 – specifična toplina hidratiziranog cementa u J/g·°C;*
- *0,8 – temperaturni koeficijent topline otapanja uzorka hidratiziranog cementa u J/g·°C*

Faktor korekcije za vezanu vodu računa se primjenom jednadžbe:

$$F = \frac{100 - m_h}{100 - m_a} \quad (20)$$

gdje je:

- *m_h – promjena mase žarenjem hidratiziranog uzorka, u mas.%;*

- *m_a – promjena mase žarenjem nehidratiziranog uzorka u mas.%.*

Vrijednosti za m_h i m_a pojedinih uzoraka dobivene su termogravimetrijskom analizom uzoraka na Perkin Elmerovom uređaju za termogravimetriju (TG/DTG) uz simultanu diferencijalnu toplinsku analizu (DTA) na modelu Pyris Diamond.

Nakon provedenih mjerenja i određivanja toplina otapanja uzoraka cementa, toplina hidratacije izračuna se pomoću jednadžbe :

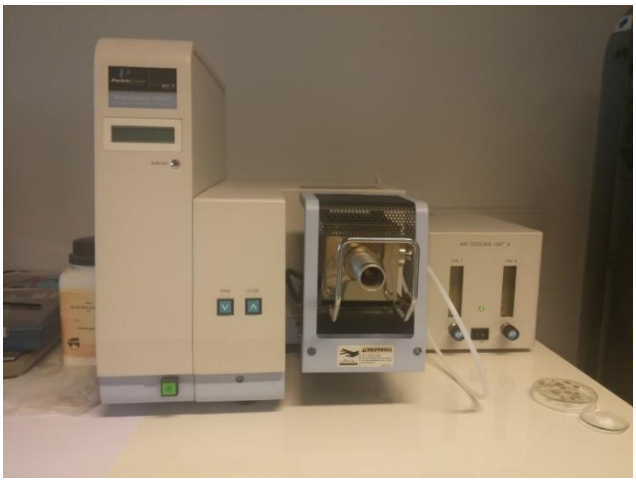
$$\Delta H = Q_a - Q_h \quad (21)$$

2.6. Difrakcija X-zraka na polikristalnim uzorcima, XRD

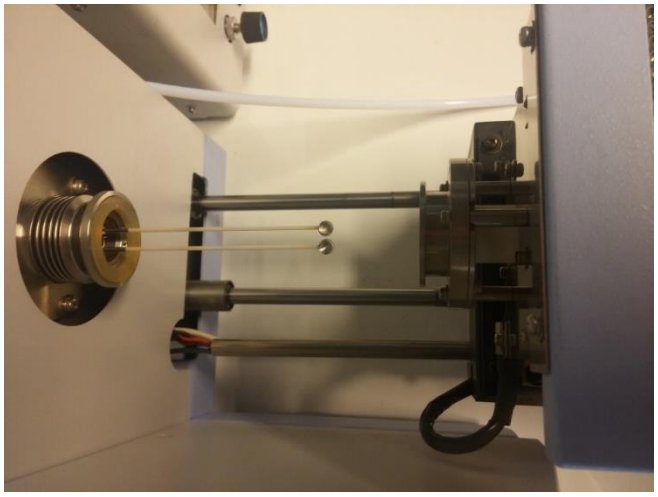
XRD snimci su načinjeni na difrakcijskom uređaju XRD Shimadzu 6000 u kutnom području 2Theta od 3-64° uz napon od 40 kV i struju od 30 mA na rendgenskoj cijevi sa anodom od Cu (λ=1,5418 Å). U analizi faznog sastava korišten je program Match!3 uz OCD kristalografsku bazu podataka te Rietveld kvantitativnu analizu sadržaja pojedinih faza u uzorku.

2.7. Termogravimetrijska analiza (TGA) uzoraka

U svrhu određivanja termičke stabilnosti ispitivanih uzoraka provedeno je mjerenje na Perkin Elmerovom uređaju za termogravimetriju (TG/DTG) uz simultanu diferencijalnu toplinsku analizu (DTA) na modelu Pyris Diamond. Mjerenje je provedeno uz korištenje uzoraka cementa mase u rasponu od 14-16 mg. Uzroci su grijani u temperaturnom području od 30-1000 °C uz brzinu grijanja uzoraka od 20 °C/min u atmosferi dušika (protok dušika 100 mL/min).



Slika 10. TG/DTG-DTA uređaj proizvođača Perkin Elemer, model Pyris Diamond



Slika 11. Posudica od platine u kojoj se nalazio uzorak prilikom termogravimetrijske analize

3. REZULTATI I RASPRAVA

3. REZULTATI I RASPRAVA

Za pripravu cementnih pasti u ovom eksperimentalnom radu korišteni su uzorci portland cementa tipa CEM I 42,5 R pripravljeni u laboratoriju Cemex Hrvatska d.d., čiji je kemijski sastav prikazan u tablici 8. [14]

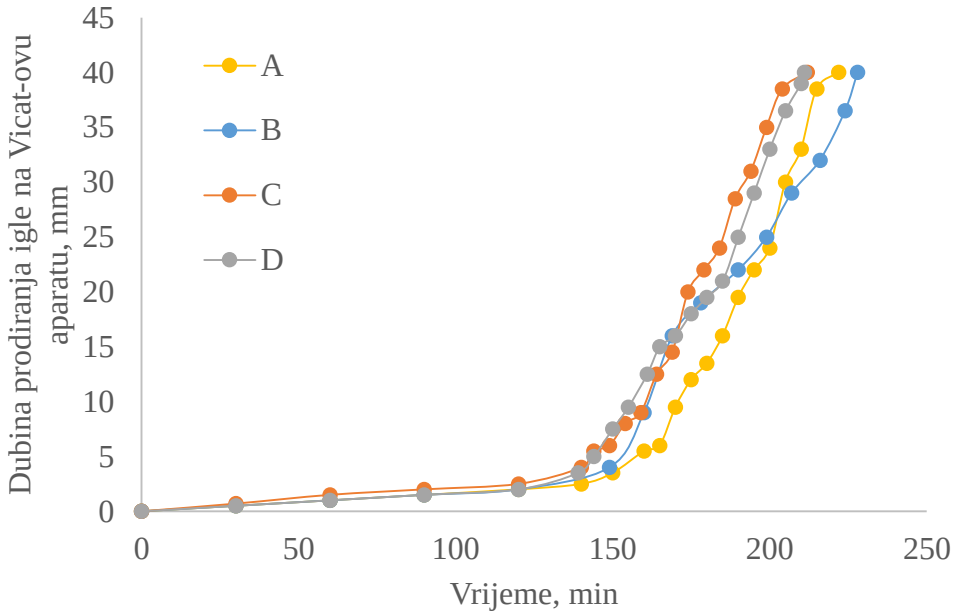
Tablica 8. Kemijski sastav pripravljenih cemenata tipa CEM I 42,5R s dodatkom aditiva za meljavu HEA2® te kemijski sastav troske [14]

Sastav Oksida (%)	A	B	C	D	Troska
SiO_2	19,74	19,80	19,68	19,77	38,95
Al_2O_3	4,88	4,97	4,92	4,78	9,79
Fe_2O_3	3,02	3,03	3,12	3,05	0,68
CaO	63,90	63,89	63,86	63,50	39,83
MgO	2,07	2,06	2,09	1,95	4,60
SO_3	3,42	3,09	3,14	3,08	2,24
Na_2O	0,20	0,20	0,20	0,26	0,33
K_2O	1,06	1,06	1,40	1,04	0,86
G.Ž.	1,08	1,20	1,19	1,42	0,77
Total	99,37	99,30	99,60	98,85	98,05
Blain-e, cm^2/g	3579	3687	3689	3848	3985,63

3.1. Početak i kraj vezanja u sustavima cementnih pasta bez i s dodatkom superplastifikatora

Iz rezultata mjerenja početka i kraja vezanja, a prikazanih u tablici 9, uočava se gotovo ujednačen kemijski sastav materijala, sa specifičnom površinom u rasponu od 3579 – 3848 cm^2/g, te malo povišenim sadržajem SO_3 u uzorku označenom sa A, gdje je sadržaj za 0,42 mas.% viši od granične vrijednosti. Jedan od testova koji može pokazati utjecaj aditiva na fizikalno kemijska svojstva cementa je određivanje početka i kraja vezanja. Priprava uzorka cementne paste kao i sam postupak ispitivanja opisan je poglavlju 2.3. Rezultati provedenog ispitivanja prikazani su grafički na slici 10 i 12, odnosno u tablici 9. Iz rezultata se uočava da uzorci cementnih pasta koji su pripravljeni s najvećim dodatkom aditiva HEA 213 Grace (uzorak označen sa D) imaju raniji početak vezanja kao i završetak vezanja u odnosu na ostale uzorke cemenata (uzorci cemenata A, B i C). Upravo navedeno je u direktnoj vezi sa specifičnom površinom cementa (budući je kemijski sastav ujednačen) koja se postiže provedbom procesa mljevenja u istom vremenu mljevenja sa različitim udjelom aditiva za

poboljšanje procesa mljevenja. Iz tablice 8 je vidljivo da je specifična površina uzorka cementa označenog s oznakom D u iznosu od 3848 cm^2/g ujedno i najveća u odnosu na uzorke A, B i C (udio aditiva redom 0, 0,017 i 0,032 mas.%).



Slika 12. Ovisnost dubine prodiranja igle na Vicat-ovu aparatu o vremenu hidratacije u cementnim pastama pripravljenim s uzorcima koji zadovoljavaju normalnu konzistenciju, bez dodatka superplastifikatora

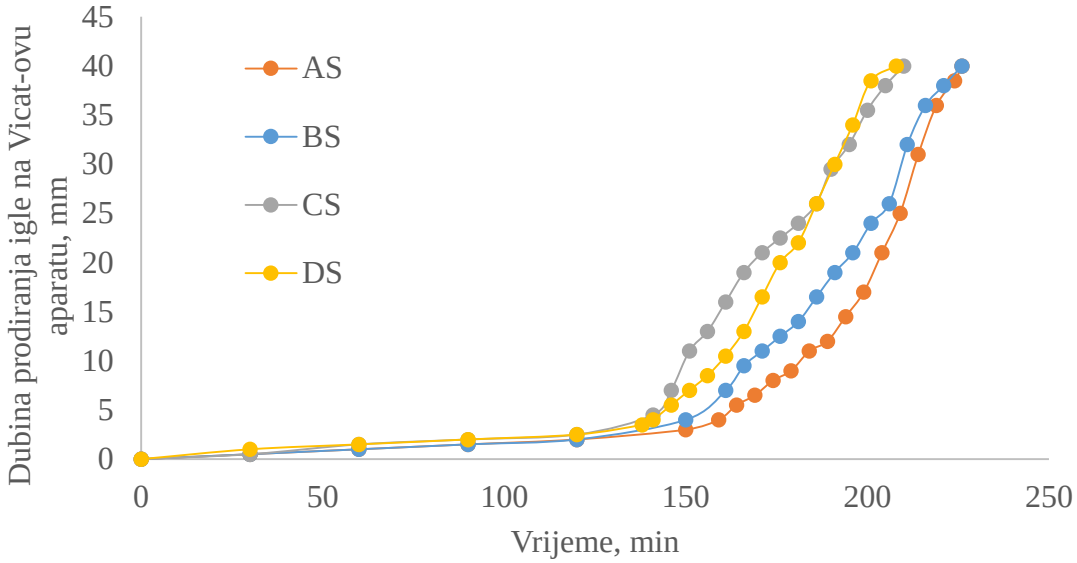
U drugom dijelu eksperimenta pripravljene su cementne paste s dodatkom 0,6 mas.% na masu cementa aditiva tipa superplastifikatora (u kemijskoj osnovi polikarboksil etera, trgovačkog imena Glenium ACE 430, proizvođača BASF) s ciljem određivanja utjecaja superplastifikatora na početak i kraj vezanja u svim pripravljenim cementima s tom razlikom da su u ovom slučaju krivulje označene s dodatkom slova S na pripadajuću oznaku cementa da bi se naglasio sadržaj superplastifikatora.

Rezultati dobiveni u ovom mjerenjima prikazani su tablici 9, slici 11 i slici 12. Iz rezultata je vidljivo da se najraniji početak vezanja u ispitivanim sustavima s dodatkom superplastifikatora postiže na cementu s DS (cement D-s dodatkom 0,048 mas.% HEA 213 Grace), dok se kraj vezanja odvija gotovo istovremeno kao kod uzroka CS. Najkasniji početak vezanja u cementnim pastama uočen je na uzorku AS (uzorka cementa bez dodatka aditiva za mljevenja HEA 213 Grace) te isti počinje 12 minuta kasnije u odnosu na uzorak DS.

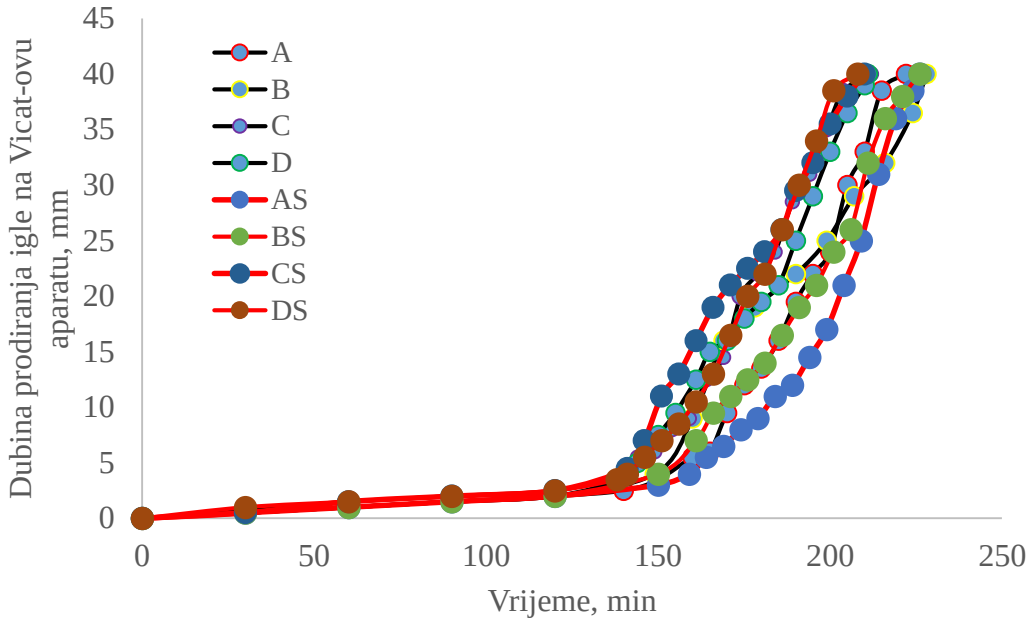
Vremena trajanja vezanja u svim uzorcima su vrlo bliska i kreću se u rasponu od 72-79 minuta u sustavima bez dodatka superplastifikatora, odnosno u rasponu od 69-76 minuta u

sustavima cementnih pasta s dodatkom superplastifikatora, što ukazuje da dodatak superplastifikatora utječe na skraćenje vremena trajanja procesa vezanja.

Obzirom na udio vode koji je potreban za postizanje normalne konzistencije uočava se da dodatak superplastifikatora smanjuje potrebu za vodom za iznos čak i do 22 mas.% manje u sustavima s dodatkom superplastifikatora za pojedine cemente. Utvrđene vrijednosti početka i kraja vezanja uz primjenu superplastifiktora ukazuju da su isti ubrzivači procesa vezanja.



Slika 13. Ovisnost dubine prodiranja igle na Vicat-ovu aparatu o vremenu hidratacije u cementnim pastama pripravljenim s uzorcima koji zadovoljavaju normalnu konzistenciju, uz dodatak superplastifikatora



Slika 14. Ovisnost dubine prodiranja igle na Vicat-ovu aparatu o vremenu hidratacije u cementnim pastama pripravljenim s uzorcima koji zadovoljavaju normalnu konzistenciju, bez dodatka superplastifikatora (crna linija između markera, uzorci označeni kao A, B, C, D odnosno uzorci s dodatkom aditiva (crvena linija između markera, označeni kao AS, BS, CS, DS).

Tablica 9. Vodocementni faktori uzoraka

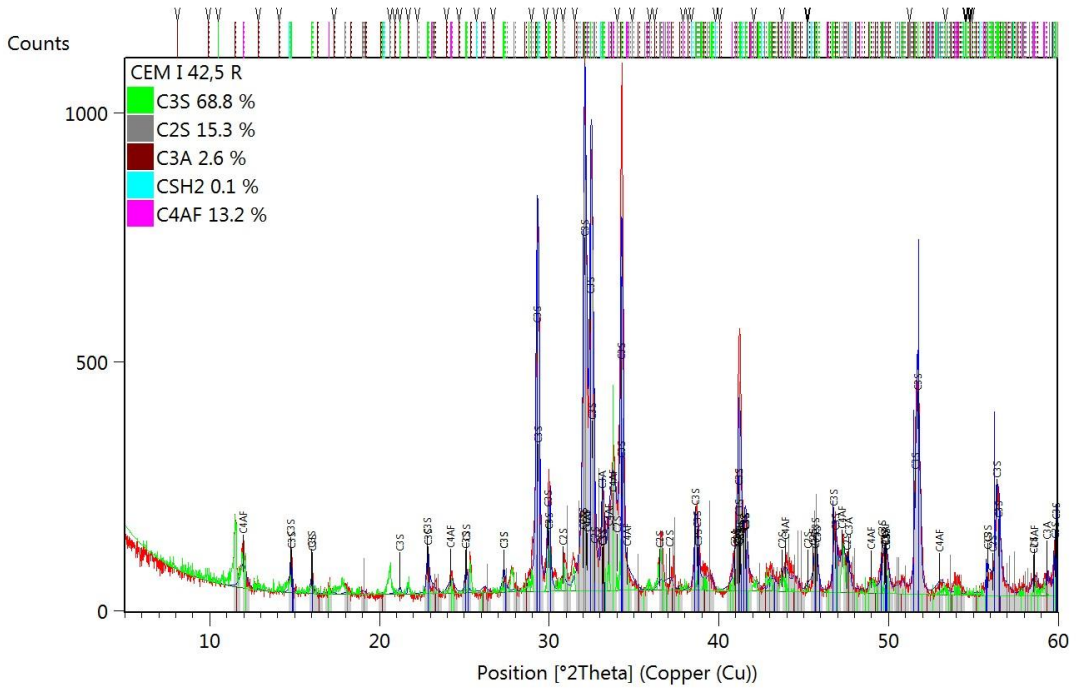
	Bez aditiva				Uzorci s dodatkom aditiva BASF Glenium ACE 430			
Uzorak	**A**	**B**	**C**	**D**	**A**	**B**	**C**	**D**
Specifična površina, cm^2/g	3480	3476	3538	3658	3480	3476	3538	3658
HEA, g	0	1,0	1,9	2,9	0	1,0	1,9	2,9
Masa cementa, g	300	300	300	300	300	300	300	300
Dodatak vode, g	78	78	80	80	60,80	60,80	62,40	62,40
Dodatak aditiva, mL	-	-	-	-	1,80	1,80	1,80	1,80
Masa uzorka,g	378	378	380	380	362,6	362,6	364,2	364,2
V/C	0,26	0,26	0,266	0,266	0,203	0,208	0,208	0,203
Vrijeme početka vezanja, minuta	150	149	140	139	150	150	141	138
Kraj vezanja, minuta	222	228	212	211	226	226	210	208
Trajanje vezanja, minuta	72	79	72	72	76	76	69	70

3.2. Toplina hidratacije cemenata s dodatkom troske

Iz dobivenih rezultata prethodno provedenih mjerenja, za daljnja ispitivanja utjecaja zamjenskog dodatka troske na toplinu hidratacije odabran je cement označen kao uzorak D (cement pripravljen s dodatkom aditiva za meljavu u iznosu od 0,048 mas.%, aditiva HEA 213 Grace na masu cementa). Budući je jedan od ciljeva ovoga rada odrediti utjecaj zamjenskog dodatka troske na toplinu hidratacije, da bi se osigurali uvjeti ravnomjerne distribucije čestica troske kao i sprječavanje aglomeriranja troske korišten je aditiv tipa superplastifikator, isti kao i u prethodnim mjerenjem (BASF Glenium ACE 430).

Karakterizacija korištene sirovine cement i troska načinjena je na na uređaju za difrakciju X-zraka i uređaju za termogravimetriju (TG/DTG-DTA) i na način opisan u poglavlju 2.6 i 2.7.

Rezultat XRD analize prikazan je na slici 15. Analizom difrakcijske slike uzorka cementa identificirane su kristalne faze glavnih klinker minerala i to alita, belita, C_3A i C_4AF. Primjenom Rietveld metode kvantificiran je udio pojedine strukturno uređene mineralne faze klinkera što je također prikazano na slici. Prema analizi udio C_3S iznosi 68,8 mas.%, C_2S 15,3 mas.%, C_3A 2,6 mas%, $C\bar{S}H_2$ 0,1 mas % te C_4AF 13,2 mas.%. Uočeno smanjenje sadržaja gipsa od očekivanog iznosa moguća je posljedica već postojanja SO_3 u samom klinkeru. U fazi mljevenja sukladno sadržaju SO_3, odnosno zbog ograničenja da ukupni udio SO_3 u cementu ne bude veći od 3 mas.% u fazi mljevenja reducira se dodatak gipsa.

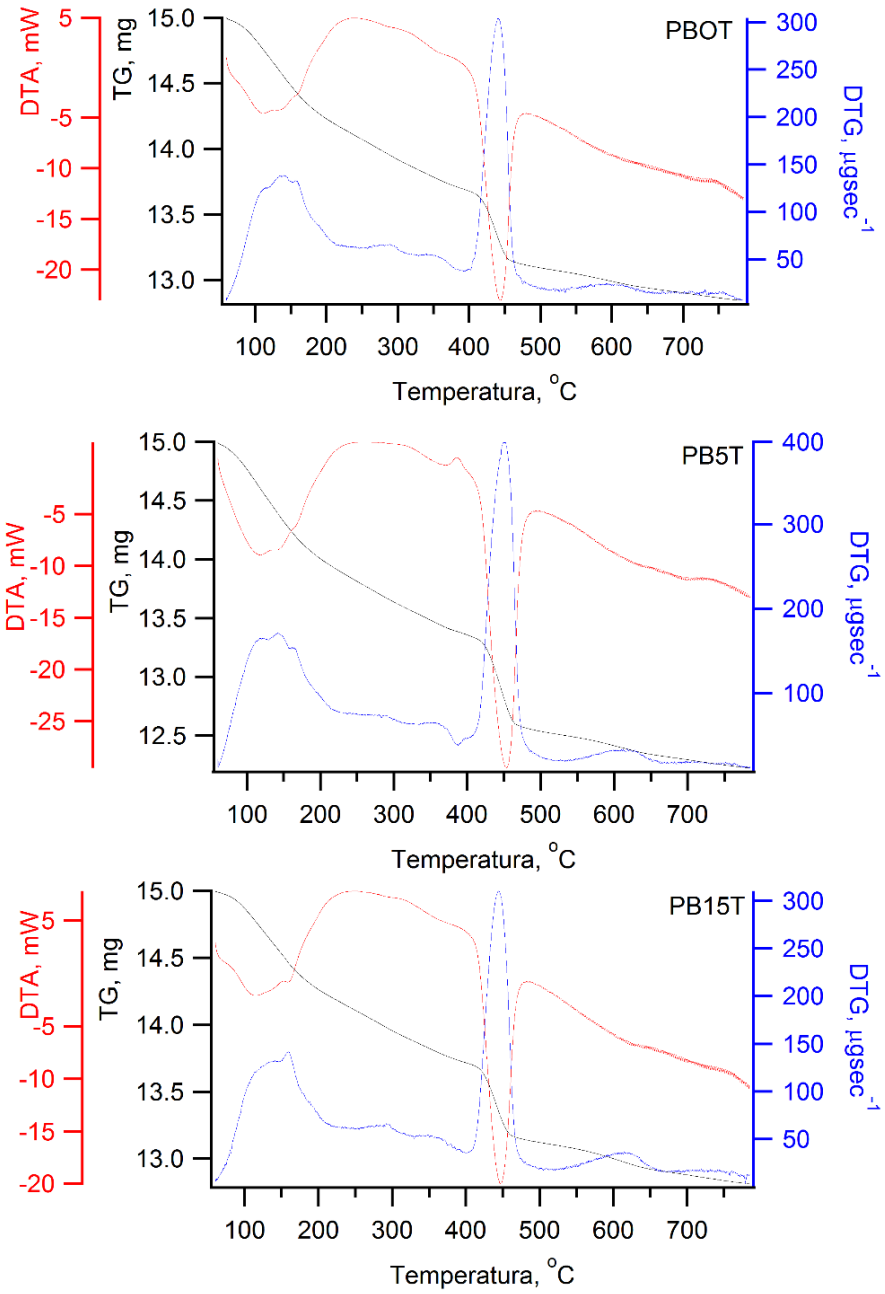


Slika 15. Difrakcijska slika polikristalnog uzorka cementa

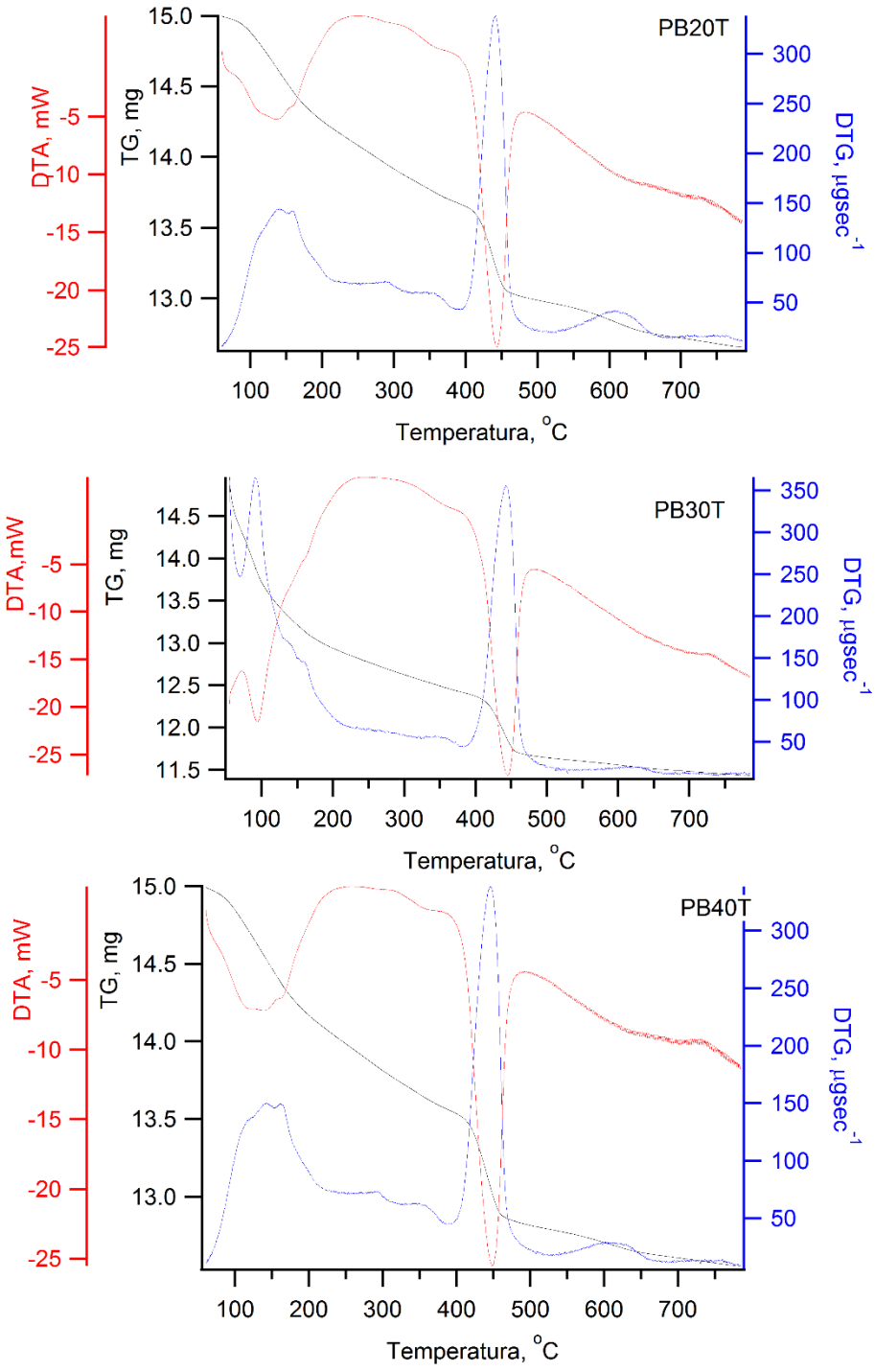
Tablica 10. Identificirane faze prisutne u korištenom cementu

PDF2 code	Naziv spoja	Kemijska formula
00-049-0442	C_3S, alit	$Ca_3\,Si\,O_5$
96-120-0008	C_4AF	$Ca_{8.00}\,Fe_{5.12}\,Al_{2.88}\,O_{20.00}$
00-033-0302	C_2S, belit	$Ca_2\,Si\,O_4$
96-901-4360	C_3A	$Ca_{9.00}\,Al_{6.00}\,O_{18.00}$

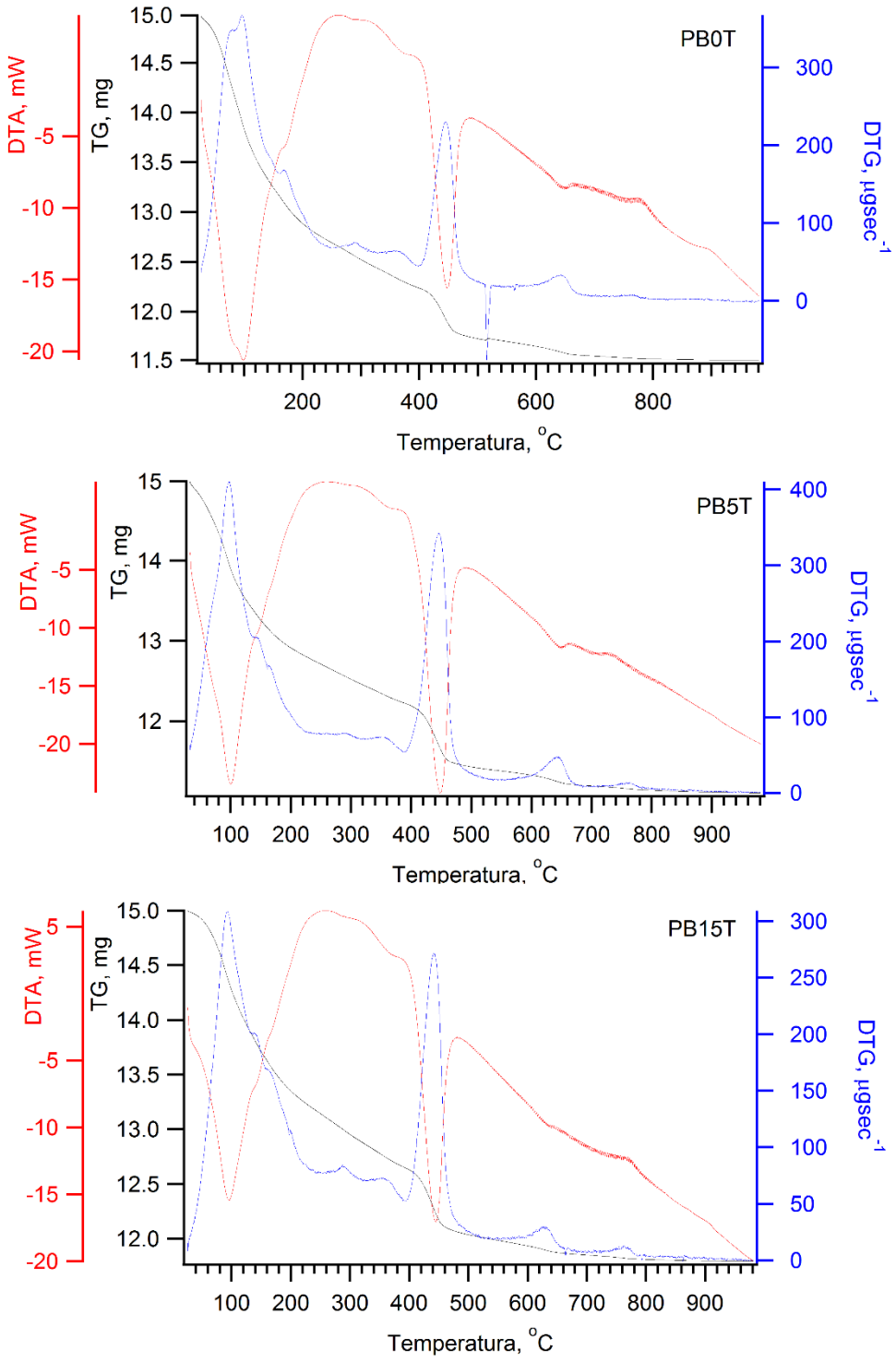
Mjerenja topline hidratacije opisana su u poglavlju 2.4, rezultati provedenog mjerenja određivanja toplinskog kapaciteta prikazani su u tablici 16 koja se nalazi u prilogu, odnosno rezultati mjerenja topline hidratacije na sustavima hidratiziranih i nehidratiziranih cementnih pasta prikazani su u tablici 14. Budući je standardom EN 196-8, propisan korekcijski faktor za vezanu vodu (F) koji uključuje gubitak žarenjem, i činjenicom da su korišteni materijali pucolanski aktivni uzorci troske, cementa i to nehidratizirani kao i hidratizirani cementi su snimljeni na TG/DTG-DTA uređaju, slike 14-17. Ista mjerenja su iskorištena za određivanje udjela portlandita koji je nastao procesima hidratacije. Korekcijski faktor F, izračunat je iz masenih gubitaka u temperaturnom području od 30-1000 ^oC prema izrazu (20) iz TG krivulja prikazanih na slikama 16-19, te sumarno prikazanim u tablici 11.



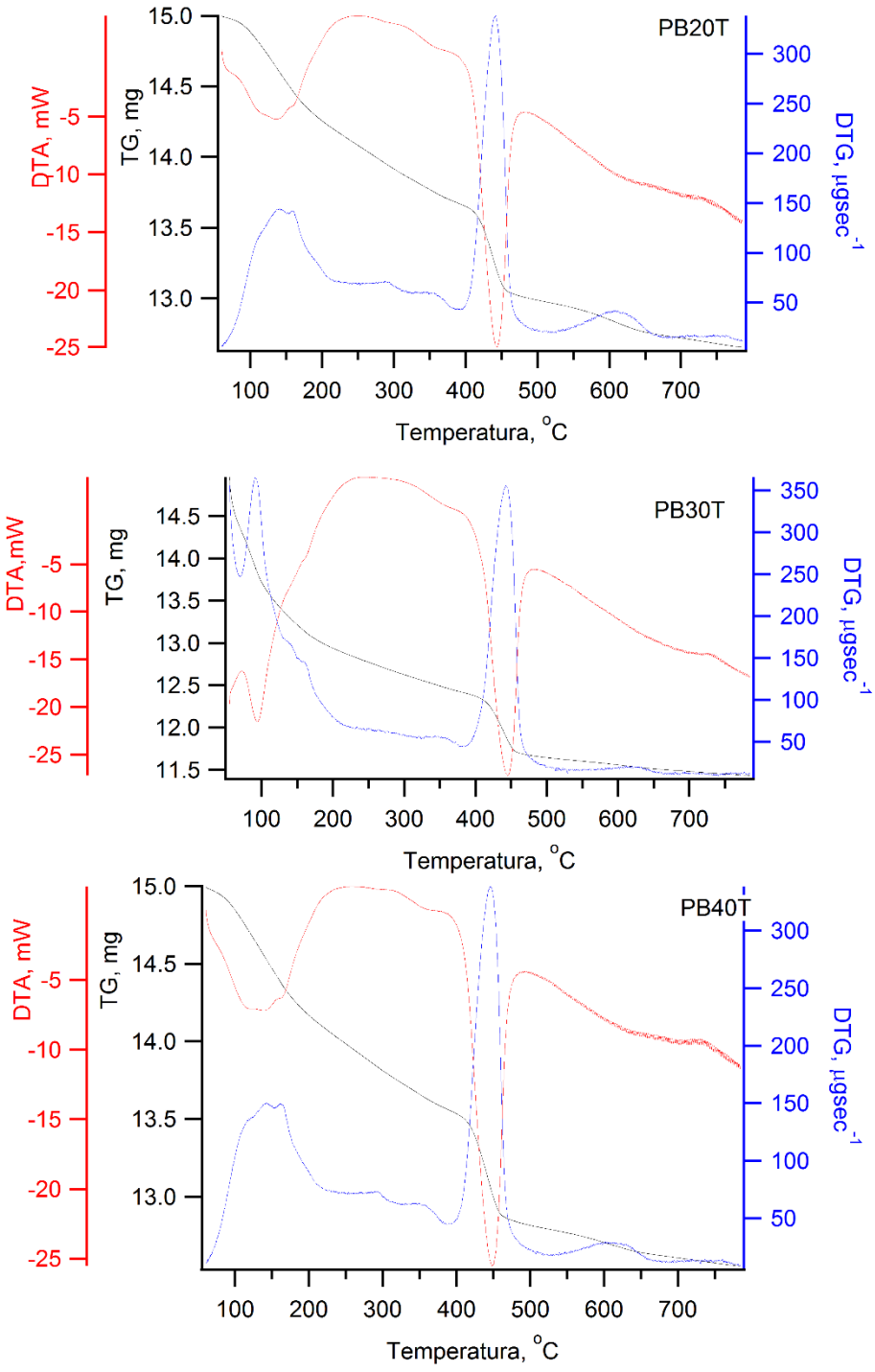
Slika 16. TG/DTG-DTA snimci uzoraka cementnih pasta pripravljenih s cementom CEM I 42,5 R (0,032 mas.% HEA 213 Grace), v/c=0,203-0,266 s dodatkom troske u iznosu od 0-15 mas.% i dodataka aditiva tipa superplastifikatora BASF Glenium ACE 430 i njegovanih u vodi pri 20°C u trajanju od 15 dana.



Slika 17. TG/DTG-DTA snimci uzoraka cementnih pasta pripravljenih s cementom CEM I 42,5 R (0,032 mas.% HEA 213 Grace), v/c=0,203-0,266 s dodatkom troske u iznosu od 20-40 mas.% i dodataka aditiva tipa superplastifikatora BASF Glenium ACE 430 i njegovanih u vodi pri 20°C u trajanju od 15 dana.



Slika 18. TG/DTG-DTA snimci uzoraka cementnih pasta pripravljenih s cementom CEM I 42,5 R (0,032 mas.% HEA 213 Grace), v/c=0,203-0,266 s dodatkom troske u iznosu od 0-15 mas.% i dodataka aditiva tipa superplastifikatora BASF Glenium ACE 430 i njegovanih u vodi pri 20°C u trajanju od 85 dana.



Slika 19. TG/DTG-DTA snimci uzoraka cementnih pasta pripravljenih s cementom CEM I 42,5 R (0,032 mas.% HEA 213 Grace), v/c=0,203-0,266 s dodatkom troske u iznosu od 20-40 mas.% i dodataka aditiva tipa superplastifikatora BASF Glenium ACE 430 i njegovanih u vodi pri 20°C u trajanju od 85 dana.

Ukupni gubitak mase na TG krivuljama je korišten za izračun m_h i m_a vrijednosti za hidratizirani i nehidratizirani uzorak cementa. Sadržaj $Ca(OH)_2$ u uzorcima cementnih pasti računa se iz gubitka mase u TG krivuljama u temperaturnom području od 390-510 °C. Naime ovo područje predstavlja karakteristično područje toplinske razgradnje $Ca(OH)_2$. Iz reakcije razgradnje (22), određeni gubitak mase u navedenom temperaturnom području je posljedica gubitka vode koji je izašao iz sustava tijekom razgradnje $Ca(OH)_2$ gdje je produkt razgradnje CaO i plinovita faza H_2O što omogućava određivanje sadržaja $Ca(OH)_2$

$$Ca(OH)_2 \longrightarrow CaO + H_2O \tag{22}$$

Sadržaj $Ca(OH)_2$ u uzorcima cementnih pasti računa se pomoću izraza:

$$w\ (\%) = \frac{m_{Ca(OH)_2}}{m_{uzorka}} \cdot 100 \tag{23}$$

iz čega slijedi da je:

$$m_{Ca(OH)_2} = m_{uzorka} \cdot \frac{w\ (\%)}{100} \tag{24}$$

gdje je:

- m_{uzorka} = 15 mg, a

- w (%) - maseni gubitak pojedinih uzoraka nakon 15 i 85 dana dobiven termogravimetrijskom analizom

Rezultati su prikazani u tablici 15.

Tablica 11. Faktor korekcije za vezanu vodu kod hidratiziranog uzroka cementa

Uzorak	m_h, mas.%	m_a, mas.%	F = $\frac{100-m_h}{100-m_a}$
PB0T	25,883	1,02050	0,7488
PB5T	23,147	1,07390	0,7768
PB15T	21,337	0,859120	0,7934
PB20T	22,023	0,912815	0,7865
PB30T	20,695	0,75173	0,7999
PB40T	21,916	0,64434	0,7859

* m_h – promjena mase žarenjem hidratiziranog uzorka, u mas.%, m_a – promjena mase žarenjem nehidratiziranog uzorka u mas.%.

Eksperimentalne vrijednosti mjernih podataka tijekom provedbe otapanja nehidratiziranih uzoraka cementa bez i s dodatkom troske prikazane su u tablici 12., u istoj tablici prikazani su mjerni podatci za sustave istog kemijskog sastava, ali nakon 85 dana hidratacije označeni kao hidratizirani uzorci.

Tablica 12. Vrijednosti temperatura postignutih u kalorimetru u navedenim vremenskim intervalima za pojedini uzorak izražen u °C

Uzorak	Nehidratizirani uzorak			Hidratizirani uzorak		
	T_{-15}/°C	T_0/°C	T_{30}/°C	T_{-15}/°C	T_0/°C	T_{30}/°C
PB0T	17,86	18,58	22,26	17,56	18,19	21,57
PB5T	18,05	18,54	22,62	17,36	17,79	21,62
PB15T	16,62	17,15	21,21	16,84	17,32	20,56
PB20T	17,37	17,88	22,06	17,72	18,19	21,49
PB30T	18,39	18,84	22,87	17,63	18,09	20,34
PB40T	17,36	17,79	21,62	16,87	17,45	20,65

Na temelju dobivenih mjernih podatka provedenog kalorimetrijskog mjerenja kao i izračunate vrijednosti toplinskog kapaciteta kalorimetra (1801,3025 J/°C, odnosno drugo mjerenje 1810,3263 J/°C) izračunate su vrijednosti korigiranog prirasta temperature za sva provedena mjerenja, a dobivene vrijednosti ΔT_c su prikazani u tablici 13.

Tablica 13. Korigirani prirast temperature izražen u °C za pojedini uzorak

Uzorak	Nehidratizirani uzorak	Hidratizirani uzorak
	ΔT_c/°C	ΔT_c/°C
PB0T	2,68	2,15
PB5T	3,14	2,59
PB15T	3,49	2,67
PB20T	3,19	2,39
PB30T	3,17	1,35
PB40T	3,43	2,42

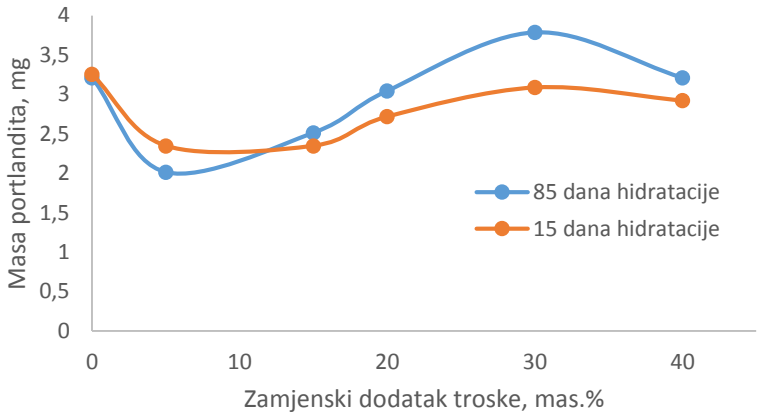
Primjer izračuna kapaciteta kalorimetra, topline hidratacije nehidratiziranog kao i hidratiziranog cementa, te topline otapanja nehidratiziranog uzorka troske nalazi se u prilogu. Dobivene vrijednosti topline hidratacije metodom otapanja prema standardu EN 196-8 prikazane su u tablici 14. Iz rezultata je vidljivo da se metodom otapanja za cement bez dodatka troske dobivaju očekivane vrijednosti topline hidratacije za cemente. Međutim zamjenski dodatak troske u sustav cementa utječe na povećanje ukupno oslobođene topline.

Tablica 14. Vrijednosti topline otapanja nehidratiziranih i hidratiziranih uzoraka te topline hidratacije izražen u J/g

Uzorak	Toplina otapanja nehidratiziranog uzorka, Q_a, J/g	Toplina otapanja hidratiziranog uzorka, Q_i, J/g	Toplina hidratacije, ΔH. J/g
PB0T	1610,171	1236,933	**373,238**
PB5T	1887,155	1441,523	**445,632**
PB15T	2105,550	1454,050	**651,500**
PB20T	1916,281	1308,880	**607,401**
PB30T	1905,570	1253,566	**652,004**
PB40T	2069,998	1330,459	**739,539**

Upravo zbog uočenog odstupanja napravljeno je mjerenje topline otapanja nehidratiziranog uzorka troske na istovjetan način kao i za nehidratizirani cement. Dobivena je maksimalna temperatura otapanja nakon 4 minute otapanja. Izmjerena vrijednost prirasta temperature je 2,89 °C i izračunata vrijednost topline otapanja troske je 1735,254 J/g. Iz rezultata je vidljivo da je doprinos ukupno oslobođenoj toplini troske u sustavima cement-troska gotovo jednak toplini otapanja cementa, za PB0T toplina otapanja je 1610,171 J/g, što je zapravo razlog povećanja ukupne topline otapanja u sustavima s dodatkom troske, jer troska otapanjem ima značajan doprinos na ukupno oslobođenu toplinu otapanjem uzorka. Stoga metoda otapanja, u ovakvim sustavima u kojima imamo cement i trosku nije primjenjiva da bi se mogla točno odrediti toplina otapanja hidratiziranih sustava. Naime vrlo jednostavno je korigirati nehidratizirani oblik cementa, što se postiže samo korekcijom za maseni udio dodatka troske. Međutim u kompleksnom sustavu kao što je cement, posebice u reakcijama hidratacije, u kojima još dodatno može sudjelovati i sama troska nije moguće odrediti udio neproreagirane troske u procesima hidratacije čime bi se mogla korigirati ukupna toplina hidratacije. Naime primjenom TG/DTA sustava može se odrediti ukupni gubitak mase kao i sadržaj nastalog portlandita, ali ne i udio zaostalog neproreagiranog dijela troske u procesima otapanja. Dodatno se komplicira situacija ako se uzme u obzir da je korištena troska s velikom specifičnom površinom od 3985,64 cm^2/g, čime ona postaje i nukleacijsko mjesto u procesima hidratacije što zapravo povećava stupanj hidratacije cementa, a da pri tome može, ali ne mora doći do odvijanja kemijske uloge koja se manifestira i kroz sudjelovanje u pucolanskim reakcijama.

U ovim slučajevima moguće je izvršiti korekciju topline nehidratiziranog cementa, i hidratiziranog cementa pod uvjetom da dodatak u cemente nije sudjelovao u procesima hidratacije tj. da nije riječ o prisutnoj pucolanskoj reakciji. Rezultati provedenih mjerenja sadržaja portlandita u ovom slučaju su od iznimne važnosti.



Slika 20. Sadržaj portlandita u uzorcima cementnih pasta pripravljenih s dodatkom od 5,15,20 30 i 40 mas.% zamjenskog dodatka troske na masu cementa nakon 15 i 85 dana hidratacije.

Iz rezultata mjerenja provedenih na hidratiziranim uzorcima cementnih pasta nakon 15 dana hidratacije uočava se povećani sadržaj portlandita u uzorku označenom sa PB5T u odnosu na uzorak PB0T, u svim ostalim uzorcima za očekivati je da će se dodatkom troske sadržaj portlandita smanjiti pod uvjetom da je stupanj proreagiranosti cementa isti, i da u sustav sa troskom ne unosimo dodatnu količinu CaO što je moguće s obzirom da je riječ o trosci s visokim udjelom CaO.

Tablica 15. Sadržaj $Ca(OH)_2$ u uzorcima cementnih pasta pripravljenih s cementom CEM I 42,5 R (0,032 mas.% HEA 213 Grace), V/C = 0,203-0,266 s dodatkom troske u iznosu od 5-40 mas.% i dodataka aditiva tipa superplastifikatora BASF Glenium ACE 430 i njegovanih u vodi pri 20 ^oC u trajanju od 15 i 85 dana.

Uzorak	**15 dana**			**85 dana**		
	Δm, mg	mas. %	m% CH	Δm, mg	mas.%	m%CH
PB0T	0,57	3,80	15,66	0,49	3,26	13,43
PB5T	0,79	5,27	21,71	0,78	5,20	21,42
PB15T	0,57	3,80	15,66	0,61	4,07	16,77
PB20T	0,66	4,40	18,13	0,74	4,93	20,31
PB30T	0,75	5,00	20,60	0,92	6,13	25,26
PB40T	0,71	4,73	19,49	0,78	5,20	21,42

4. ZAKLJUČAK

4. ZAKLJUČCI

Na temelju dobivenih rezultata može se zaključiti sljedeće:

- Dodatak superplastifikatora u sustave cementnih pasti pripravljenih bez i sa zamjenskim dodatkom troske ima ulogu reducensa vode
- Dodatak superplastifikatora utječe na raniji početak vezanja cementnih pasta, a time i raniji završetak vezanja, te time spada u skupinu ubrzivača vezanja.
- Dodatak superplastifikatora utječe na skraćenje vremena trajanja procesa vezanja
- Metoda otapanja propisana standardom EN 196-8 je pogodna metoda za određivanje topline hidratacije za cemente bez mineralnih dodataka; za cemente s mineralnim dodacima ova metoda nije pogodna za određivanja topline hidratacije. Za navedene sustave cement-troska, u svrhu određivanja topline hidratacije preporuča se primjena direktnih metoda kao što je diferencijalna mikrokalorimetrija.
- Dodatak troske u sustavima cementnih pasta povećava sadržaj portlandita, čime je potvrđena fizikalna uloga troske. Efekt fizikalne uloge manifestira se na način da sitne čestice troske služe kao nukleacijsko mjesto, odnosno na površini istih dolazi do taloženja hidratacijskih produkata što utječe na povećanje stupnja proreagiranosti cementa, a isto se reflektira na povećani sadržaj izlučenog portlandita u hidratiziranim cementima. Kemijska uloga, koja predstavlja sudjelovanje troske u pucolanskim reakcijama trebala bi se odraziti na smanjenje sadržaja hidratacijom nastalog portlandita, koji se u tim reakcijama troši i kao produkt istih nastaju nove C-S-H faze. U provedenom istraživanju kemijska uloga nije utvrđena.

5. LITERATURA

5. LITERATURA

1. *J. Zelić, Z. Osmanović,* Čvrstoća i trajnost cementnih kompozita, Kemijsko - tehnološki fakultet Sveučilišta u Splitu, Split, 2014.

2. URL: https://nzic.org.nz/ChemProcesses/inorganic/9B.pdf, (21. Kolovoz 2017.)

3. URL: https://theconstructor.org/building/manufacture-of-cement/13709/, (20. kolovoz 2017.)

4. *HFW. Taylor,* Cement Chemistry, Second Edition (ur.), Academic Press inc., San Diego, 1992.

5. *N. Štirmer,*Utjecaj građevnog materijala na okoliš, Radovi Zavoda za znanstveni i umjetnički rad u Požegi, Hrvatska akademija znanosti i umjetnosti, Zagreb, 2012., str. (293-294).

6. URL: https://www.linkedin.com/pulse/ball-mill-highly-efficient-grinding-milling-machine-evita-lee, (25. Rujan 2017.)

7. URL: http://ietd.iipnetwork.org/content/grinding-aids-ball-mills, (14. rujan 2017.)

8. *P. Krolo,* Tehnologija veziva i kompozitnih materijala (interna skripta), Kemijsko-tehnološki fakultet, Split, 1999.

9. *A. Đureković,* Cement, cementni kompozit i dodaci za beton, IGH i Školska knjiga, Zagreb, 1996.

10. *F. Liu,* Early-age hydratation studies of portland cement, Department of Civil and Environmental Engineering, University of Louisville, Louisville, Kentucky, 2014.

11. *A.K. Schindler, T. Dossey, B.F. McCullough,* Temperature Control During Construction to Improve the Long TermPerformance of Portland Cement Concrete Pavements, Technical Report, The university of Texas, Department of transportation, Austin, 2002.

12. *K. Steve*. Concrete Technology today: Portland cement, concrete, and heat of hydration, Portland Cement Association, 1997: p. 1-7.

13. *N. Vrbos*, Dodaci za cementne kompozite (nastavni materijal), 2017.

14. *M. Ercegović,* Priprava cementa na laboratorijskom kugličnom mlinu s dodatkom aditiva za meljavu, *Završni rad*, Kemijsko-tehnološki fakultet, Split, 2017.

6. PRILOG

6. PRILOZI

6.1. Primjer izračuna toplinskog kapaciteta kalorimetra

Podaci koji su dobiveni provedbom metode otapanja prema standardu EN 196-8 za određivanje toplinskog kapaciteta prikazani su u tablici 16, a primjer izračuna je prikazan za prvo mjerenje odmah ispod tablice.

Tablica 16. Mjerni podaci dobiveni na kalorimetru uz korištenje žarenog ZnO radi određivanja kapaciteta kalorimetra, kao i izračunata vrijednost kalorimetra

Mjerenje 1		**Rezultati**	**Mjerenje 2**		**Rezultati**
t/min	T/°C		**t/min**	**T/°C**	
$\mathbf{T_{-15}}$	17,64	ΔT_c = 4,2 °C	$\mathbf{T_{-15}}$	17,17	ΔT_c = 4,18 °C
$\mathbf{T_0}$	17,73	K =0,004608	$\mathbf{T_0}$	17,49	K =0,06046
$\mathbf{T_{30}}$	22,07	C = 1801,3025 J/°C	$\mathbf{T_{30}}$	21,79	C = 1810,3263 J/°C
$\mathbf{T_{45}}$	22,14		T_{45}	21,85	

- **Primjer izračuna za provedeno mjerenje 1 za određivanje toplinskog kapaciteta**

Korigirani prirast temperature, $\mathbf{\Delta T_c}$:

$$\Delta T_c = (T_{30} - T_0) - 2 \cdot (T_{45} - T_{30}) \quad (15)$$

ΔT_c = (22,07 °C – 17,73°C) - 2·(22,14°C – 22,07°C)

ΔT_c = 4,2 °C

Koeficijent toplinskih promjena, K:

$$\mathbf{K} = \frac{(T_0 - T_{-15}) - (T_{45} - T_{30})}{(T_{30} - T_0)} \quad (16)$$

$$\mathbf{K} = \frac{(17{,}73°C - 17{,}64°C) - (22{,}14°C - 22{,}07°C)}{(17{,}73°C - 17{,}64°C)}$$

K =0,004608

Toplinski kapacitet, **C** :

$$\mathbf{C} = \frac{P}{\Delta T_c} \cdot \left[1077{,}43 + 0{,}364 \cdot (30 - T_f) + 0{,}50 \cdot (T_a - T_f)\right] \quad (17)$$

$$\mathbf{C} = \frac{7{,}00\,g}{4{,}2°C} \cdot [1077{,}43\ J/g + 0{,}364\ J/g\,°C \cdot (30 - 22{,}07°C) + 0{,}50\ J/g\,°C \cdot (23°C - 22{,}07°C)]$$

C = 1801,3025 J/°C

6.2. Primjer izračuna topline hidratacije metodom otapanja nehidratiziranog i hidratiziranog uzorka označenog sa PB0T

U tablici 17 prikazani su mjerni podatci za dva uzorka označena sa PB0T, s tim da je jedno mjerenje provedeno korištenjem nehidratiziranom uzorku cementa, dok je drugo mjerenje provedeno korištenjem uzorka koji je hidratizirao 85 dana (uzorak je nakon dodatka vode čuvan u termostatirnoj vodenoj kupelji pri 20°C do dana mjerenja).

Tablica 17. Mjerni podaci na kalorimetru za nehidratizirani i hidratizirani uzorak označen sa PB0T

Nehidratizirani uzorak		Hidratizirani uzorak	
t/min	T/°C	t/min	T/°C
T_{-15}	17,86	T_{-15}	17,56
T_0	18,58	T_0	18,19
T_{30}	22,66	T_{30}	21,57

- **Toplina otapanja nehidratiziranog uzorka (PB0T):**

Korigirani prirast temperature:

$$\Delta T_c = (T_{30} - T_0) - 2 \cdot [(T_0 - T_{-15}) - K \cdot (T_{30} - T_0)] \quad (10)$$

ΔT_c = (22,66 °C – 18,58°C) - 2·[(18,58°C − 17,86°C) − 0,0040608 · (22,66°C − 18,58)]

ΔT_c = 2,68 °C

Toplina otapanja nehidratiziranog uzorka:

$$Q_a = \frac{C \cdot \Delta T_c}{P} + 0{,}8 \cdot (T_f - T_a) + 0{,}8 \cdot (T_f - 20) \quad (9)$$

$$Q_a = \frac{1801{,}3025\ \text{J/g} \cdot 2{,}68°\text{C}}{3{,}00\ \text{g}} + 0{,}8\ \text{J/g °C} \cdot (22{,}66°\text{C} - 24°\text{C}) + 0{,}8\ \text{J/g °C} \cdot (22{,}66°\text{C} - 20°\text{C})$$

$Q_a = 1610{,}172$ J/g

- **Toplina otapanja hidratiziranog uzorka (PB0T)**

Korigirani prirast temperature:

$$\Delta T_c = (T_{30} - T_0) - 2 \cdot [(T_0 - T_{-15}) - K \cdot (T_{30} - T_0)] \quad (10)$$

ΔT_c = (21,57 °C – 18,19°C) - 2·[(18,19°C − 17,56°C) − 0,0040608 · (21,57°C − 18,19°C)]

ΔT_c = 2,15 °C

Faktor korekcije za vezanu vodu:

$$F = \frac{100-m_h}{100-m_a} \quad (20)$$

$F = \frac{100-\cdot 25,883}{100-1,0205}$

F = 0,7488

Toplina otapanja hidratiziranog uzorka:

$$Q_i = \frac{C\cdot\Delta T_c}{P\cdot F} + 1,7 \cdot (T_f - T_a) + 1,3 \cdot (T_f - 20) \quad (19)$$

$$Q_i = \frac{1801,3025\ J/g \cdot 2,15°C}{4,180\ g \cdot 0,7488} + 1,7\ J/g\ °C \cdot (21,57°C - 23°C) + 1,3 \cdot\ J/g\ °C \cdot (21,57°C - 20°C)$$

$Q_i = 1236,933$ J/g

Toplina hidratacije:

$$\Delta H = Q_a - Q_h \quad (21)$$

ΔH = 1610,172 J/g - 1236,933 J/g

ΔH = 373,239 J/g

6.3. Primjer izračuna topline hidratacije metodom otapanja nehidratiziranog uzorka troske

Tablica 18. Mjerni podaci na kalorimetru za nehidratizirani uzorak troske

t/min	T/°C
T_{-15}	17,44
T_0	18,01
T_4*	22,00

*eksperiment je prekinut u T_4 jer je nakon tog trenutka temperatura počela opadati (T_8 = 21,96°C), pa se kao T_{30} uzima vrijednost T_4.

Korigirani prirast temperature, ΔT_c:

$$\Delta T_c = (T_{30} - T_0) - 2 \cdot [(T_0 - T_{-15}) - K \cdot (T_{30} - T_0)] \quad (18)$$

ΔT_c = (22,00 °C – 18,01°C) - 2·[(18,01°C − 17,44°C) − 0,0040608 · (22,00°C − 18,01°C)]

ΔT_c = 2,89 °C

Toplina otapanja nehidratiziranog uzorka troske:

$$Q_a = \frac{C \cdot \Delta T_c}{P} = \frac{1801{,}3025 J/g \cdot 2{,}89°C}{3{,}00g} \quad (17)$$

$Q_a = 1735,254$ J/g