Utjecaj aditiva za poboljšanje mljevenja cementa i aditiva tipa hidrofoba na hidrataciju cementa

Jažo, Zvonimir

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:167:213923

Rights / Prava: In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

Download date / Datum preuzimanja: **2024-03-29**

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

UTJECAJ ADITIVA ZA POBOLJŠANJE MLJEVENJA CEMENTA I ADITIVA TIPA HIDROFOBA NA HIDRATACIJU CEMENTA

ZAVRŠNI RAD

ZVONIMIR JAŽO

Matični broj: 248

Split, rujan 2017.

SVEUČILIŠTE U SPLITU
KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ KEMIJE

UTJECAJ ADITIVA ZA POBOLJŠANJE MLJEVENJA CEMENTA I ADITIVA TIPA HIDROFOBA NA HIDRATACIJU CEMENTA

ZAVRŠNI RAD

ZVONIMIR JAŽO
Matični broj: 248
Split, rujan 2017.

UNIVERSITY OF SPLIT

FACULTY OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

UNDERGRADVATE STUDY OF CHEMISTRY

EFFECT OF GRINDING ADDITIVES AND HYDROPHOBIC ADDITIVES ON THE PROCESS OF THE CEMENT HYDRATION

BACHELOR THESIS

ZVONIMIR JAŽO

Parent number: 248

Split, September 2017.

TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

ZAVRŠNI RAD

Sveučilište u Splitu
Kemijsko-tehnološki fakultet u Splitu
Preddiplomski studij kemije
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.), viši laborant Stipe Ćubelić

Utjecaj aditiva za poboljšanje mljevenja cementa i aditiva tipa hidrofoba na hidrataciju cementa

Zvonimir Jažo, 248

Sažetak:
U radu je istraživan utjecaj aditiva za poboljšanje mljevenja klinkera trgovačkog naziva HEA 213 Grace ili HEA2® kao i aditiva za poboljšanje meljivosti/tečljivosti XS 255 Grace od proizvođača GCP Applied Technologies Inc., na procese hidratacije cementa dobivenog korištenjem poluindustrijskog kugličnog mlina u laboratoriju CEMEX Hrvatska d.d. U fazi priprave cemenata u smjesu klinkera i gipsa dodan je aditiv HEA 213 Grace u iznosima od 0; 0,017; 0,032 i 0,048 mas.% na masu cementa, dok je aditiv XS 255 Grace dodan u iznosu od 1,1 mas.%. U svrhu utvrđivanja utjecaja aditiva za poboljšanje meljave na procese hidratacije provedena su konduktometrijska mjerenja električne provodnosti u sustavima vodenih suspenzija pri temperaturi 20oC uz konstantni omjer voda/cement=4 (V/C). Na odabranom cementu pripravljenom s dodatkom aditiva HEA 213 Grace u iznosu od 0,032 mas.% ispitan je i utjecaj aditiva tipa hidrofoba na procese hidratacije.
Provedena ispitivanja ukazuju da aditivi za mljevenje ne utječu na povećanje električne provodnosti, ali s povećanjem udjela aditiva HEA 213 Grace intenzivni period hidratacije se pomiče prema kasnijim vremenima, stoga se može očekivati i veći stupanj hidratacije cementa. Mjerenja koncentracije Ca2+ iona u tekućoj fazi ukazuju na porast sadržaja Ca2+ iona u uzorcima s povećanim sadržajem aditiva HEA 213 Grace. U slučaju korištenja aditiva tipa hidrofoba na uzroku cementa pripravljenog s dodatkom HEA 213 Grace u iznosu od 0,032 mas.% rezultati u sustavima cementnih suspenzija ukazuju na veću provodnost nego u sustavu bez dodatka aditiva, što ukazuje da hidrofob utječe u sustavima suspenzija na povećanje stupnja hidratacije, dok mjerenja na sustavima cementnih pasta ukazuje na kraći period očvršćavanja.

Ključne riječi: cement, aditiv za meljavu, hidrofob, konduktometrija, kompleksometrija

Rad sadrži: 45 stranica, 30 slika, 7 tablica, 13 literaturnih referenci

Jezik izvornika: hrvatski

Sastav Povjerenstva za obranu:

1. izv. prof. dr. sc. Josipa Giljanović – predsjednik
2. doc. dr. sc. Damir Barbir – 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 Chemistry
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.), senior laborer Stipe Ćubelić

Effect of grinding additives and hydrophobic additives on the process of the cement hydration

Zvonimir Jažo, 248

Abstract:
In this paper the influence of additives for the improvement of clinker milling properties marked with the trade name HEA 213 Grace or HEA2®, as well as the influence of additives XS 255 Grace for the improvement of clinker milling/flowing properties both products of the GCP Applied Technologies Inc. manufacturer on the processes of cement hydration has been studied. Cement was prepared by using semi-industrial ball mill at the laboratory of the CEMEX Hrvatska d.d., in the preparation process of the cement the HEA 213 Grace additive has been added to the clinker mixture in amounts of 0, 0.017, 0.032 and 0.048 mass% per cement mass until the other type of additive XS 255 Grace has been added in the amount of 1.1 mass% per cement mass. In order to determine influence, the additive milling improvement on the hydration processes the electrical conductivity in aqueous suspension systems was carried out at the temperature of 20C and the constant ratio of water/cement of 4 (W/C). The influence of the hydrophobe type additive on hydration processes has been tested on the chosen cement that was prepared by addition of HEA 213 grace additive in the value of 0.032 mass%.
The measured values show that the milling additive HEA 213 Grace, added up to 0.017 mass%, doesn't increase conductivity into prepared suspension, but with increase addition of the additive it has influence on the prolongation the period when the hydration process is most active, so at the later time of hydration the higher level of the cement hydration can be expected. Measured value of concentrations of Ca^{2+} ions in the liquid phase imply that, with the HEA 213 Grace increase, the content of Ca^{2+} ions in samples increases. While in the case of the hydrophobe type additive usage on the cement sample that was prepared by the addition of HEA 213 Grace in the value of 0.032 mass%, the results in cement suspension systems imply the grater conductivity while comparing to the system without the added additive. This implies that hydrophobe in suspension systems affects the increase of hydration level, while measurements on the cement paste systems indicate the shorter hardening period.

Keywords: cement, grinding additive, hydrophobe, conductometry, complexometry

Thesis contains: 45 pages, 30 figures, 7 tables, 13 references

Original in: Croatian

Defence committee:

1. Ph. D. Josipa Giljanović - associate prof. -chair person
2. Ph. D. Damir Barbir - assistant prof. -member
3. Ph. D. 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.

Ovom prigodom zahvaljujem se svome mentoru izv. prof. dr. sc. Dražanu Joziću na pomoći, podršci i motivaciji koju mi je iskazao tijekom izrade ovog Završnoga rada. Zahvalu upućujem i višem laborantu Stipi Ćubeliću.

„U početku bijaše Riječ

i Riječ bijaše u Boga

i Riječ bijaše Bog“

Mojim roditeljima, Tadiji i Ivi,

mojoj braći, Ivici i Stipi Kristijanu.

ZADATAK ZAVRŠNOG RADA

Zadatak završnog rada je pripraviti cement tipa 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 različitih udjela aditiva za mljevenje. 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 te jedan uzorak s dodatkom aditiva za poboljšanje mljevenja/tečljivosti trgovačkog naziva XS 255 Grace od istog proizvođača.

Od pripremljenih cemenata pripremiti vodene suspenzije bez i s aditivom hidrofobom Wetophobe W2 uz zadovoljavanje omjera voda/cement u iznosu od 4 (V/C=4), proces hidratacije u vodenim suspenzijama provesti pri temperaturi od 20^{o}C. U pripremljenim suspenzijama kontinuirano pratiti promjenu provodnosti do 30 sati hidratacije.

U sustavima pripravljenih vodenih suspenzija cementa bez i s aditivom tipa hidrofoba, trgovačkog naziva Wetophobe W2 napraviti mjerenja sadržaja Ca^{2+} iona u tekućoj fazi, u periodima nakon 0,167; 0,5; 1; 2; 3; 4; 5; 6; 7; 9 i 12 sati hidratacije.

Na temelju dobivenih rezultata zaključiti da li dodatak za mljevenj kao i aditiv tipa hidrofoba ima utjecaja na procese hidratacije u sustavima vodenih suspenzija.

SAŽETAK

U radu je istraživan utjecaj aditiva za poboljšanje mljevenja klinkera trgovačkog naziva HEA 213 Grace ili HEA2® kao i aditiva za poboljšanje meljivosti/tečljivosti XS 255 Grace od proizvođača GCP Applied Technologies Inc., na procese hidratacije cementa dobivenog korištenjem poluindustrijskog kugličnog mlina u laboratoriju CEMEX Hrvatska d.d. U fazi priprave cemenata u smjesu klinkera i gipsa dodan je aditiv HEA 213 Grace u iznosima od 0; 0,017; 0,032 i 0,048 mas.% na masu cementa, dok je aditiv XS 255 Grace dodan u iznosu od 1,1 mas.%. U svrhu utvrđivanja utjecaja aditiva za poboljšanje meljave na procese hidratacije provedena su konduktometrijska mjerenja električne provodnosti u sustavima vodenih suspenzija pri temperaturi 20^{o}C uz konstantni omjer voda/cement=4 (V/C). Na odabranom cementu pripravljenom s dodatkom aditiva HEA 213 Grace u iznosu od 0,032 mas.% ispitan je i utjecaj aditiva tipa hidrofoba na procese hidratacije.

Provedena ispitivanja ukazuju da aditivi za mljevenje ne utječu na povećanje električne provodnosti, ali s povećanjem udjela aditiva HEA 213 Grace intenzivni period hidratacije se pomiče prema kasnijim vremenima, stoga se može očekivati i veći stupanj hidratacije cementa. Mjerenja koncentracije Ca^{2+} iona u tekućoj fazi ukazuju na porast sadržaja Ca^{2+} iona u uzorcima s povećanim sadržajem aditiva HEA 213 Grace. U slučaju korištenja aditiva tipa hidrofoba na uzroku cementa pripravljenog s dodatkom HEA 213 Grace u iznosu od 0,032 mas.% rezultati u sustavima cementnih suspenzija ukazuju na veću provodnost nego u sustavu bez dodatka aditiva, što ukazuje da hidrofob utječe u sustavima suspenzija na povećanje stupnja hidratacije, dok mjerenja na sustavima cementnih pasta ukazuje na kraći period očvršćavanja.

Ključne riječi: cement, aditiv za meljavu, hidrofob, konduktometrija, kompleksometrija

SUMMARY

In this paper the influence of additives for the improvement of clinker milling properties marked with the trade name HEA 213 Grace or HEA2®, as well as the influence of additives XS 255 Grace for the improvement of clinker milling/flowing properties both products of the GCP Applied Technologies Inc. manufacturer on the processes of cement hydration has been studied. Cement was prepared by using semi-industrial ball mill at the laboratory of the CEMEX Hrvatska d.d., in the preparation process of the cement the HEA 213 Grace additive has been added to the clinker mixture in amounts of 0, 0.017, 0.032 and 0.048 mass% per cement mass until the other type of additive XS 255 Grace has been added in the amount of 1.1 mass% per cement mass. In order to determine influence, the additive milling improvement on the hydration processes the electrical conductivity in aqueous suspension systems was carried out at the temperature of 20C and the constant ratio of water/cement of 4 (W/C). The influence of the hydrophobe type additive on hydration processes has been tested on the chosen cement that was prepared by addition of HEA 213 grace additive in the value of 0.032 mass%.

The measured values show that the milling additive HEA 213 Grace, added up to 0.017 mass%, doesn't increase conductivity into prepared suspension, but with increase addition of the additive it has influence on the prolongation the period when the hydration process is most active, so at the later time of hydration the higher level of the cement hydration can be expected. Measured value of concentrations of Ca^{2+} ions in the liquid phase imply that, with the HEA 213 Grace increase, the content of Ca^{2+} ions in samples increases. While in the case of the hydrophobe type additive usage on the cement sample that was prepared by the addition of HEA 213 Grace in the value of 0.032 mass%, the results in cement suspension systems imply the grater conductivity while comparing to the system without the added additive. This implies that hydrophobe in suspension systems affects the increase of hydration level, while measurements on the cement paste systems indicate the shorter hardening period.

Keywords: cement, grinding additive, hydrophobe , conductometry, complexometry

Sadržaj

1. OPĆI DIO 4
1.1. PORTLAND CEMENT 4
1.2. SIROVINE ZA PROIZVODNJU KLINKERA 4
1.3. PEČENJE SIROVINSKOG MATERIJALA 7
1.4. HLAĐENJE KLINKERA 8
1.5. PROIZVODNJA PORTLAND CEMENTA 9
1.5.1. Mljevenje klinkera 9
1.5.2. Aditivi mljevenja 10
1.5.3. Kemijski i mineraloški sastav običnog Portland cementa 11
1.6. HIDRATACIJA PORTLAND CEMENTA 12
1.5.4. Hidratacija aluminatne i alumoferitne faze 13
1.5.5. Hidratacija alita i belita 14
1.7. ADITIVI ZA PRIPREMU CEMENTA I CEMENTNIH KOMPOZITA 16
2. EKSPERIMENTALNI DIO 19
2.1. PRIPRAVA UZORAKA CEMENTA 19
2.2. POLUINDUSTRIJSKI HORIZONTALNI MLIN I PRIPRAVA UZORAKA CEMENTA 19
2.3. DIFRAKCIJA X-ZRAKA NA POLIKRISTALNIM UZORCIMA, XRD 20
2.4. PIPRAVA CEMENTNIH SUSPENZIJA I MJERENJE ELEKTRIČNE PROVODNOSTI 21
2.5. ODREĐIVANJE SADRŽAJA Ca2+ IONA U VODENOJ FAZI SUSPENZIJA 22
2.6. VRIJEME VEZANJA CEMENTA 24
3. REZULTATI I RASPRAVA 27
3.1. KARAKTERIZACIJA CEMENTA 27
3.2. ELEKTRIČNA PROVODNOST U SUSTAVIMA CEMENTNIH SUSPENZIJA 29
3.2.1. Sustav vodenih suspenzija cementa bez dodatka hidrofoba 29
3.2.2. Sustav vodenih suspenzija cementa s dodatkom hidrofoba 34

3.3. VRIJEME POČETKA I KRAJA VEZANJA CEMENTNIH PASTA BEZ I S DODATAK HIDROFOBA 39

4. ZAKLJUČAK 43

5. LITERATURA 45

UVOD

Cement je skupni naziv za građevinske anorganske materijale koji imaju vezivna, hidraulička svojstva. Riječ cement izvedenica je od dviju latinski riječi: *caedare* što znači lomiti i latinske riječi *lapidem* što znači kamen. Danas se velike količine cementa troše za izradu kompozitnih materijala, u prvom redu betona i mortova. Hidraulička svojstva cementom materijalu omogućuju da cementno vezivo veže i pod vodom u čvrstu kompaktnu masu postojanog volumena.

Prirodni se cement stvarao dok je Zemlja prolazila kroz razdoblje intenzivnih geoloških promjena. Na prostoru današnjeg Izraela odvile su se reakcije između vapnenca i uljnog škriljca pri spontanom sagorijevanju te su tako nastala ležišta cementnih spojeva. Ležišta su pronašli izraelski geolozi tijekom 1960-ih i 1970-ih godina. Ljudi su u početku koristili upravo taj prirodni cement, a s vremenom su otkrili i kako napraviti cement iz drugih materijala. Rimljani su za gradnju svoji znamenitih građevina koristili cement koji je dobiven miješanjem različitih prirodnih komponenata. Plinije je zabilježio kako je mješavina žbuke sadržavala vapno i pijesak u omjeru 1:4 dok Vitruvije navodi kako se za gradnju koristio materijal koji je bio načinjen od mješavine pozzolanskog pijeska i vapna u omjeru 2:1. [1]

Tijekom srednjeg vijeka interes za uporabu cementa kao građevnog materijala s vezivnima svojstvima smanjio se. Cement se ponovno počeo koristit u gradnji nakon otkrića engleskog, građevinskog inženjera Johna Smeatona (1724. – 1792.) koji je prilikom obnove u požaru uništenog svjetionika na hridi Eddystonea (Cornwell, Engleska), uočio da se najbolje hidrauličko vezivo, koje je postojano u vodi, dobiva pečenjem kamena krečnjaka koji sadrži određenu količinu gline. Nakon Smeatona mnogi istraživači posvetili su se poboljšavanju cementnog materijala utječući na pripremu početne sirovine te na tehnološke proizvodne procese. Englez Joseph Aspadin izumio je Portland cement pečenjem fino mljevene krede s glinom u prahu u peći za vapno, sve do odstranjivanja ugljikovog dioksida. Nakon toga je samljeo sinterirani proizvod i nazvao ga Portland cement, prema visokokvalitetnom kamenu iz Portlanda u Engleskoj. Početak ere Portland cementa suvremenog sastava dogodio se 1860. godine. Francuz Henri Le Chatelier 1887. godine odredio je omjer oksida radi pripreme pravilne količine vapna za proizvodnju cementa. Komponente je nazvao ovako: alit (trikalcij silikat), belit (dikalcij silikat) i celit (tetrakalcij alumoferit). Ustvrdio je kako očvršćivanje nastaje formiranjem kristalnih produkata reakcijama cementa i vode. [1]

OPĆI DIO

1. OPĆI DIO

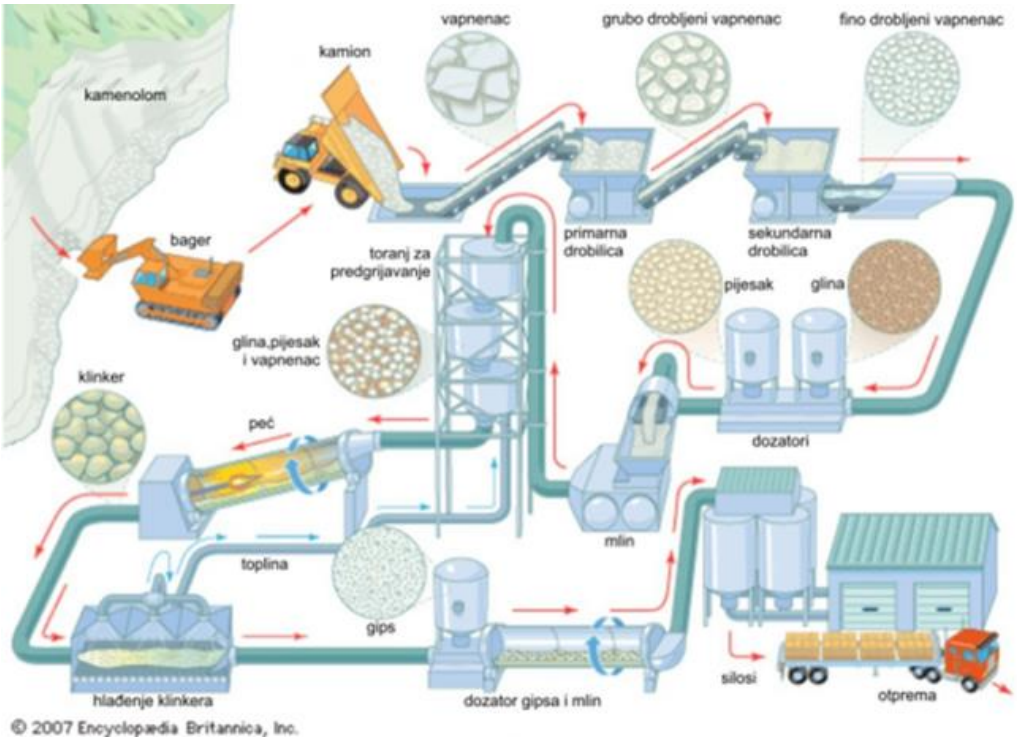
1.1. PORTLAND CEMENT

Glavni predstavnik silikatne grupe cemenata je portland cement koji se u odnosu na druge vrste cementa danas najviše primjenjuje. Portland cement, ovisno o lokalitetu i zakonskim normama različito se može definirati. Prema američkoj standardnoj specifikaciji, American Society for Testing and Materials, ASTM C 150-94, obični portland cement (OPC) definiran je opisom: „Portland cement je hidrauličko vezivo proizvedeno mljevenjem u prah cementnog klinkera koji se sastoji uglavnom od hidrauličkih kalcijevih silikata, a obično sadrži jedan ili više oblika sulfata koji se dodaju pri mljevenju klinkera“. Definicija cementa prema prijedlogu europskog standarda za cement EN 197-1 različita je od američke jer pod istim pojmom svrstava više vrsta cemenata. Europski standard koristi se sljedećom definicijom: „Cement je hidrauličko vezivo, to znači fino mljeveni anorganski materijal koji, pomiješan s vodom, daje cementno vezivo koje procesom hidratacije veže i otvrdnjava, te nakon otvrdnjavanja ostaje postojanog volumena i u vodi.“ Iako zakonske regulative u Europi i u Americi, cemente odnosno portland cement definiraju na različite načine, u tehnološkom smislu portland cement koji se proizvodi na različitim geografskim lokalitetima, definiran je na jednak način: portland cement je hidrauličko vezivo koje se dobiva pečenjem prirodne ili umjetne smjese vapnenca i gline do temperature sinteriranja (stapanja). Sinteriranjem nastaje produkt koji se naziva portland cementni klinker, koji se nakon hlađenja usitnjava i melje u fini prah. Pri mljevenju, klinkeru se dodaje oko 5 masenih postotaka prirodnog ili umjetno proizvedenog gipsa. [1] .

1.2. SIROVINE ZA PROIZVODNJU KLINKERA

Sirovina za proizvodnju portland cementnog klinkera, mješavina je vapnene i glinene komponente. Lapor ili tupina je prirodna mješavina vapnenca i gline nastala taloženjem riječnog mulja tijekom mlađih geoloških razdoblja Zemlje. Kroz dugi vremenski period naslagali su se slojevi lapora koji su očvrsnuli u kamenu masu i ovisno o reljefnoj strukturi, slojevi lapora mogu biti ili uzdignuti, ili ukopani pod površinom Zemlje. Vapnenac je sedimentna stijena, po sastavu je kalcijev karbonat, a čisti oblici vapnenca su kalcit i aragonit. Glinena komponenta u proizvodnji portland cementa glavni je izvor silicijevog (IV) oksida (SiO_2) koji je onečišćen primjesama alkalija. Ovisno o mjestu

pronalaska, prirodne sirovine eksploatiraju se na različit način, otvorenim kopom ili rudarenjem. Lapor u kojemu je omjer vapnene i glinene komponente 3:1 može se upotrijebiti kao prirodna sirovina za proizvodnju cementa. U većini tvornica diljem svijeta početna sirovina za proizvodnju cementa priprema se umjetnim miješanjem dviju ili više komponenata koje imaju različit udjel karbonata i oksida. Priprava sirovine i ostale faze proizvodnje portland cementa prikazane su na slici 1.



Slika 1. Procesi proizvodnje Portland cementa [2]

Ukoliko polazni sirovinski materijal sadrži smanjenu količinu važnih oksida, njihov udjel može se povećati dodavanjem različitih dodataka tzv. *korekcijskih dodataka* koji su bogati određenim oksidom. Za povećanje udjela SiO_2 kod pripreme sirovine može se dodati: troska koja je nusproizvod kod dobivanja željeza, kvarcni pijesak, ili leteći pepeo iz termoelektrana na ugljen. U nedostatku željezova (III) oksida (Fe_2O_3), polaznom sirovinskom materijalu dodaje se ili željezna ruda, ili piritne ogorine. Boksit služi kao dodatna sirovina za povećanje udjela aluminijevog oksida (Al_2O_3). [1]

Prilikom sastavljanja polazne sirovine za dobivanje cementnog klinkera, prije i nakon pečenja, regulira se udjel glavnih oksida pomoću cementnih modula:

Hidraulički modul

$$HM = \frac{(CaO)}{(SiO_2 + Al_2O_3 + Fe_2O_3)} = 1{,}7 - 2{,}3 \qquad (1)$$

Silikatni modul:

$$SM = \frac{(SiO_2)}{(Al_2O_3 + Fe_2O_3)} = 1{,}9 - 2{,}7 \quad (2)$$

Aluminatni modul:

$$AM = \frac{(Al_2O_3)}{(Fe_2O_3)} = 1{,}5 - 2{,}5 \quad (3)$$

Stupanj zasićenja definira maksimalan udjel CaO u sirovini ili cementu, računa se iz podataka kemijske analize:

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

Za uspješnu proizvodnju kvalitetnog portland cementa željenih i unaprijed definiranih karakteristika, priprava cementnih sirovina za proizvodnju klinkera predstavlja jednu od najvažnijih operacija u procesu proizvodnje. Iz loše pripravljene sirovine, po sastavu i stupnju homogeniziranja, ne može se dobiti kvalitetan klinker bez obzira koliko se dobro i uspješno proces proizvodnje odvijao odnosno time se ne može proizvesti ni kvalitetan cement. Osnovni zadatak pripreme sirovina je: dobivanje sirovinskog brašna ili sirovinskog mulja određene finoće i jednoličnog sastava, čiji je kemijski sastav strogo kontroliran, i pečenjem tako pripravljene sirovine dobit će se kvalitetan portland cementni klinker. [1]

Za pripravu cementnih sirovina koriste se dva postupka: suhi postupak i mokri postupak. Izbor postupka ovisi o fizikalnim i kemijskim svojstvima osnovnih sirovina (vapnenac, lapor, glina). Oba postupka za cilj imaju dobivanje što više usitnjene, jednolične sirovinske smjese u obliku sirovinskog brašna ili sirovinskog mulja. Ako je sadržaj vlage u osnovnim sirovinama nizak, uz uvjet da se sirovine lako melju, prednost se daje suhom postupku. Sirovine koje sadrže visoku količinu vlage i čije bi odstranjivanje ekonomski bilo neisplativo, a uz to teško se melju jer se tijekom meljave sljepljuju, pripremaju se mokrim postupkom. [1]

Priprema sirovina po suhom postupku sastoji se iz sljedećih tehnoloških faza:

- drobljenje i usitnjavanje sirovina,
- uskladištenje sirovina,
- sušenje sirovina,
- mljevenje sirovina u sirovinsko brašno,

- homogeniziranje sirovinskog brašna i
- uskladištenje sirovinskog brašna.

1.3. PEČENJE SIROVINSKOG MATERIJALA

Proces nastajanja minerala klinkera, može se podijeliti u nekoliko faza:

- sušenje sirovinske smjese,
- dehidratacija glinene komponente,
- kalcinacija (dekarbonizacija) vapnene komponente,
- reakcije u fazi prije sinteriranja,
- reakcije u fazi sinteriranja i
- hlađenje klinkera.

Danas, širom svijeta cement se proizvodi isključivo na bazi sirovinske smjese pripravljene suhim postupkom. Faza pečenja sirovinskog materijala u svrhu dobivanja portland cementnog klinkera, predstavlja najosjetljiviju fazu proizvodnje cementa. Način dodavanja sirovine u peć, u obliku sirovinskog brašna može biti: direktan ili indirektan. Kod postupka u kojem se sirovinsko brašno direktno dodaje u peć, za proizvodnju se koriste duže rotacijske peći. Kod indirektnog načina dodavanja, sirovinsko brašno prije ulaska u rotacijsku peć, u kojoj se odvija važan termički proces pretvorbe i nastajanja važnih minerala portland cementnog klinkera, prolazi kroz predgrijač sastavljen od četiri ili pet ciklona, i kroz kalcinator. Prolaskom kroz niz ciklona, sirovina se suši i zagrijava otpadnim, ispušnim plinovima iz peći na temperaturu koja iznosi od 700°–800°C, te djelomično kalcinira (dekarbonizira). Kalciniranje vapnene komponente (vapnenac, lapor, kreda), podrazumijeva uklanjanje CO_2 iz karbonata. Termičkom obradom sirovinskog materijala u kalcinatoru pri temperaturi od 900°-1000°C, dolazi do uklanjanja CO_2 u iznosu od oko 95%. Upotreba predgrijača i kalcinatora omogućava korištenje rotacijskih peći kraćih duljina. [1]

Iz kalcinatora, sirovina odlazi u rotacijsku, blago nagnutu peć koja rotira konstantnom brzinom. Unutar rotacijske peći, čestice od kojih je sačinjena sirovina, djelovanjem visoke temperature omekšaju. Površinski sloj čestice nalazi se u rastaljenom, omekšanom stanju, a unutrašnji dio čestice je u čvrstom stanju. Procesom sinteriranja dolazi do udruživanja čestica manjih dimenzija u kuglastu strukturu, manje čestice se stapaju u dimenzijski veću česticu. Osim što dolazi do fizikalnih promjena, događa se i kemijska

promjena, nastaju novi spojevi, minerali svojstveni za portland cementni klinker. Pri temperaturi od 700°C prvo nastaje monokalcijev aluminat ($CaO \cdot Al_2O_3$) koji vezuje nove količine oksida kalcija i prelazi u trikalcijev aluminat ($3CaO \cdot Al_2O_3$). Reakcija nastajanja ferita još nije dovoljno istražena, sudeći po naznakama, prvo se stvara $2CaO \cdot Fe_2O_3$, (C_2F) koji daljnjim vezanjem aluminijeva oksida daje tetrakalcijev alumoferit (C_4AF). [1, 4]

$$CA \rightarrow C_{12}A_7 \rightarrow C_3A \quad (5)$$

$$CF \rightarrow C_2F \rightarrow C_4AF \quad (6)$$

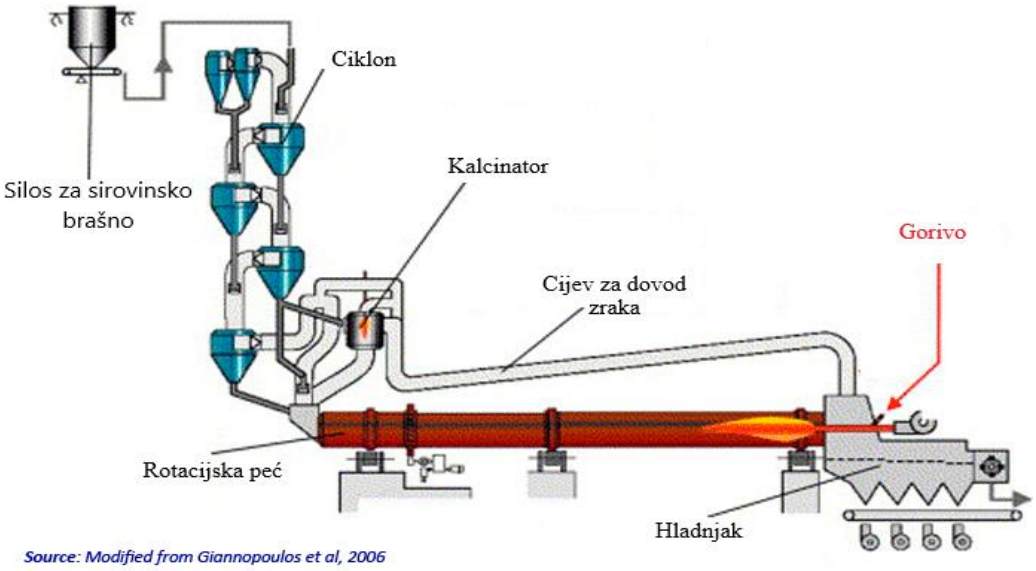
Pri temperaturama iznad 700°C dolazi do stvaranja dikalcijevog silikata (C_2S), koji se još naziva belit, i ovoj reakciji ne prethodi stvaranje monokalcijevog silikata (CS). Nastajanje C_2S završava pri temperaturama iznad 1200°C, a temperaturni interval od 1400°-1450°C predstavlja temperaturu sinteriranja pri kojoj se formira trikalcijev silikat (C_3S) poznat i pod nazivom alit. [1, 4]

$$CS \rightarrow C_3S_2 \rightarrow C_2S \quad (7)$$

$$C_2S + C \rightarrow C_3S \quad (8)$$

1.4. HLAĐENJE KLINKERA

Nakon termičke obrade kojom nastaju važni minerali portland cementnog klinkera, za uspješan završetak proizvodnje, nastalu klinkernu masu potrebno je ispravno ohladiti. Laganim hlađenjem dolazi do raspadanja minerala klinkera, ponajviše alita uz nastajanje spojeva koji ne sadrže vezivna svojstva. Pravilno hlađenje izvodi se naglim hlađenjem , time se postiže očuvanje strukture minerala klinkera nastalih pri temperaturi sinteriranja. Hladnjaci za hlađenje portland cementnog klinkera nalaze se na izlazu iz rotacijske peći (slika 2).



Slika 2. Proces pečenja sirovine i hlađenja klinkera [3]

Prethodno opisanim postupcima dobiva se portland cementni klinker (slika 3) čije su čestice kuglastog oblika, promjer im je 10–40 mm, velike su tvrdoće, nisu topljive u vodi, ne posjeduju vezivna svojstva. Tek nakon mljevenja cementni klinker poprima vezivna svojstva.



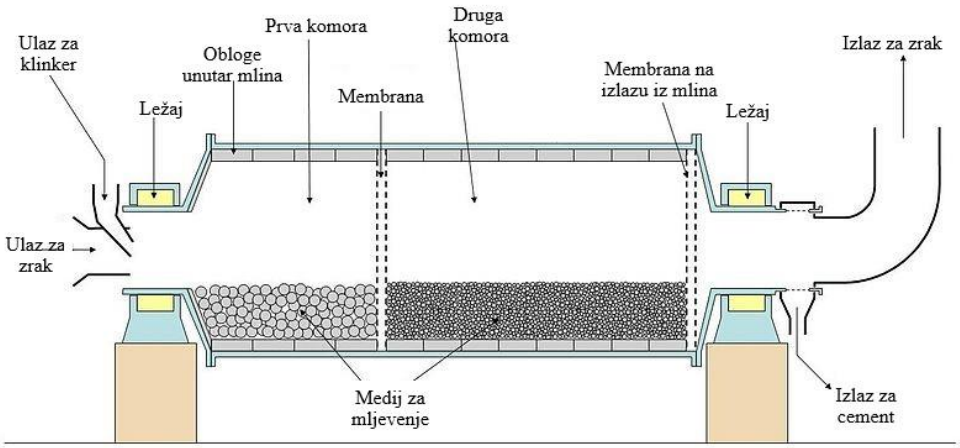
Slika 3. portland cementni klinker [4]

1.5. PROIZVODNJA PORTLAND CEMENTA

1.5.1. Mljevenje klinkera

Glavni cilj procesa mljevenja klinkera uz dodatak jednog ili više oblika kalcijeva sulfata, najčešće gipsa, je dobivanje konačnog proizvoda – portland cementa. Dobiveni cement treba biti određene finoće i sastava. Za mljevenje klinkera najčešće se koriste jedno, dvo i trokomorni mlinovi s čeličnim kuglama (slika 4). Promjer kugli je od 40–90 mm. Osim čelika, kugle za mljevenje mogu biti izrađene i od drugih materijala, tako se za mljevenje bijelog cementa koriste kugle od tvrdih keramičkih materijala. Pregrade

(membrane) koje su postavljenje između komora, zadržavaju čestice materijala u komori sve dok se mljevenjem ne dobiju čestice određene finoće. Membrane koje su izgrađene od čeličnog materijala, trebaju biti otporne na jake udare čeličnih kugli. Padanjem i podizanjem čeličnih kugli uz stjenku mlina odvija se usitnjavanje granula klinkera. Dodavanje gipsa ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$) tijekom mljevenja od velike je važnosti jer gips utječe na vrijeme vezanja cementa, odnosno kompozitnog materijala u kojemu je cement vezivno sredstvo, a to je važno zbog produljivanja vremena obradivosti i ugradnje samog materijala. [1]



Slika 4. Dvokomorni mlin za mljevenje klinkera [5]

1.5.2. Aditivi mljevenja

Energija koja se upotrebljava za mljevenje klinkera djelomično se troši na usitnjavanje granula klinkera i povećanje specifične površine čestica, veći dio energije gubi se u obliku topline. Specifičnom površinom i granulometrijskim sastavom može se definirati finoća cementa. Klinker se obično melje do specifične površine, mjerenje po Blaineovom metodom, u rasponu od 3100–5300 cm^2/g. Učinkovitost mljevenja smanjuje se zbog aglomeracije najfinijih čestica. Pod pojmom aglomeracija podrazumijeva se nakupljanje, gomilanje sitnozrnatog, praškastog materijala u veće nakupine. Produljivanje vremena mljevenja neće utjecati na smanjenje aglomeracijskog učinka. Gubici i visoki troškovi mljevenja, potakli su proizvođače cementa na upotrebu aditiva mljevenja. Aditivi meljevenja su pomagala za meljevenje, po kemijskom sastavu su polarne organske tvari koje se u mlin dodaju u jako malim količinama. Doza aditiva mljevenja u iznosu od 0,01–0,05 masenih postotaka na masu klinkera koji se melje, omogućuje znatno poboljšanje mljevenja. Njihov krajnji cilj je spriječiti aglomeraciju čestica cementa tijekom procesa

mljevenja. Aditivi smanjuju vrijeme zadržavanja materijala u mlinu i poboljšavaju učinkovitost odvajanja sljepljenih čestica, a to značajno utječe na potrošnju energije. Upotrebom aditiva mljevenja zadržana je kakvoća, a količina proizvedenog cementa se ne smanjuje. Osim što utječu na proces meljave, upotrebom aditiva primjećuje se i njihova sekundarna korist, a to je poboljšavanje kvalitete cementa. [6]

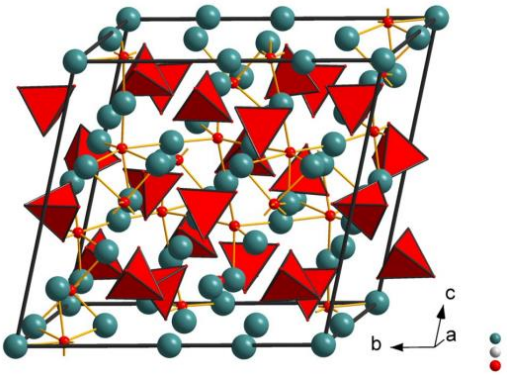
1.5.3. Kemijski i mineraloški sastav običnog Portland cementa

Glavni oksidi portland cementa su: kalcijev oksid (CaO), silicijev (IV) oksid (SiO_2), aluminijev (III) oksid (Al_2O_3), i željezov (III) oksid (Fe_2O_3). Navedeni oksidi, osim možda male količine CaO i SiO_2, nisu prisutni u svom slobodnom stanju nego u obliku različitih minerala. Udjel CaO u sivom portland cementu kreće se u rasponu od 60–65% dok je udjel CaO u bijelom Portland cementu oko 70%. Udjel SiO_2 varira u rasponu od 20–24%, dok je udjel oksida aluminija i željeza promjenjiviji. Sadržaj Fe_2O_3 u cementu utjecat će na njegovu boju, veći udjel Fe_2O_3 cementu daje tamnije obojenje. Cementi koji razvijaju nisku toplinu hidratacije sadrže oko 5% Fe_2O_3. Kemijskom analizom portland cementa uočeno je i prisustvo drugih, sporednih oksida u malim količinama u kojima ne utječu na svojstva cementa, a oni su: Na_2O, K_2O, MgO i SO_3.

Tablica 1: Mineraloški sastav portland cementa

Naziv	Oznaka	Kemijska formula
Trikalcijev silikat	C_3S	$3CaO \cdot SiO_2$
Dikalcijev silakat	C_2S	$2CaO \cdot SiO_2$
Trikalcijev aluminat	C_3A	$3CaO \cdot Al_2O_3$
Tetrakalcijev alumoferit	C_4AF	$4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3$

Popis glavnih mineraloških konstituenata portland cementa naveden je u tablici 1. Alit je glavna komponenta portland cementa čiji je udjel u cementu veći od 70%. Ovisno o temperaturama, alit može postojati u nekoliko modifikacija. Ispod 900°C poznata su dva triklinska kristalna oblika T1 i T2. Čisti spoj pri sobnoj temperaturi je T1 (slika 5), a prijelaz u T2 oblik događa se pri temperaturi od 620°C. Iznad 980°C poznata su tri monoklinska oblika koji imaju oznake M1, M2 i M3. [7]



Slika 5. T1 kristalna struktura čistoga alita [8]

Uz alit, i belit predstavlja glavni mineral portland cementa. Poznato je pet polimorfnih oblika belita. Stabilnost čistog belita ovisi o temperturi. Porastom temprature dolazi do prijelaza jednog oblika belita u drugi oblik. Gama oblik pri temeraturi od 500°C prelazi u beta oblik, a ovaj pri 690°C prelazu u alfa–L oblik. Daljnjim povećanjem temperature do 1160°C nastaje alfa– H oblik, a pri 1425°C javlja se alfa oblik belita. Poput alita, modfikacije belita koje su stabilne na visokim temperaturama mogu biti stabilizirane i pri nižim temperaturama zbog prisustva nečistoća. U običnom portland cementu pri sobnoj temperaturi, prisustvom nečistoća stabilizirana je beta modifikacija belita. [7]

1.6. HIDRATACIJA PORTLAND CEMENTA

Hidratacija portland cementa složen je fizikalno–kemijski proces u kojem dolazi do reakcije konstituenata cementa s vodom, a mnoge procesne varijable utječu na ishod cjelokupnog hidratacijskog procesa. U nastojanju da se odgonetne mehanizam odvijanja hidratacije, pristupa se zasebnom proučavanju hidratcije konstituenata cementa: alita, belita, aluminatne faze i alumoferitne faze. U laboratorijima za potrebe proučavanja procesa hidratacije upotrebljava se kemijski čista voda, no u realnim uvjetima u vodi se mogu naći otopljene anorganske i organske tvari, te kationi i anioni koji dodatno doprinose složenosti hidratacijskog procesa. Posljedica hidratacije je ugušćivanje i skrućivanje cementne paste u krutu, kompaktnu masu. Ugušćivanje je praćeno smanjenjem poroznosti dok očvršćavanje vodi razvoju konačnih mehaničkih svojstava. Vrijeme odvijanja procesa hidratacije uvjetovano je količinom reaktanata i/ili slobodnim prostorom u kojem se formiraju hidratcijski produkti. Minerali cementa u kontaktu s vodom hidroliziraju, razara se njihova kristalna rešetka, ioni iz rešetke prelaze u otopinu, nakon čega slijede procesi zasićenja i prezasićenja uz stvaranje novih spojeva, hidrata i hidroksida. [9]

1.5.4. Hidratacija aluminatne i alumoferitne faze

Najreaktivniji konstituent portland cementa je trikalcijev aluminat (C_3A). Ovaj se mineral javlja u različitim polimorfnim stanjima. Čist C_3A je kubičan, a u običnom portland cementu mogu postojati kubični i ortorompski kristali. Ortorompski kristali nastaju ulaskom alkalija u kristalnu rešetku, naročito kalija. Kubični C_3A je najreaktivniji mineralni oblik cementa, a nešto manju reaktivnost imaju ortorompski kristalni oblici C_3A. Bez prisustva sulfata u kontaktu s vodom C_3A uzrokuje brzo vezivanje, gubitak obradivosti i nehomogenizaciju cementa s drugim dodacima, nastaju različiti kalcijevi aluminatni hidrati (CAH). Od aluminatnih hidrata prvi koji nastaje je C_4AH_{19}, on se dehidrira u C_4AH_{13}. [7]

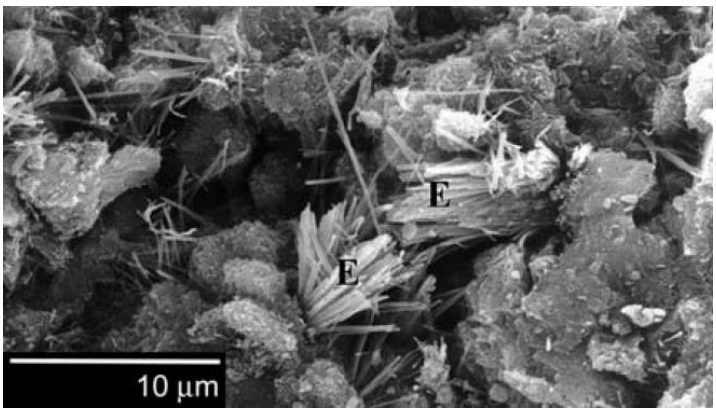
$$2C_3A + 21H \rightarrow C_4AH_{13} + C_2AH_8 \quad (9)$$

Zbog visoke topline hidratacije dolazi do povišenja temperature koja uzrokuje prijelaz heksagonalnih u kubične kristale.

$$C_4AH_{13} + C_2AH_8 \rightarrow 2C_3AH_6 + 9H \quad (10)$$

Dodavanjem sulfata regulira se aktivnost C_3A. Nastali C_4AH_{13} u prisustvu sulfata daje etringit (slika 11), čijim nastajanjem je spriječeno formiranje CAH faza tijekom rane hidratacije.

$$C_3A + 3C\bar{S}H_2 + 26H \rightarrow C_3A(C\bar{S})_3H_{32} \quad (11)$$

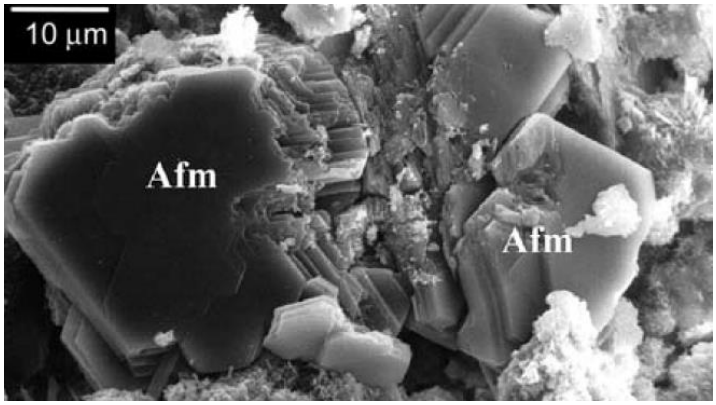


Slika 6. Kristalna struktura etringita [10]

Nastajanje etringita utječe na hidrataciju C_3A. Nastali etringit taloži se na površini hidratiziranih čestica C_3A što spriječava njegovu brzu hidrataciju. U tom slučaju brzina hidratacije C_3A ograničena je brzinom difuzije kroz sloj etringita. Nakon potrošnje sulfata

i Ca^{2+} iona, etringit reagira s nastalim C_4AH_{13} dajući monosulfat. Utjecaj monosulfata na odvijanje procesa hidratacije je pozitivan, monosulfat razara sloj na česticama C_3A i hidratacija se nastavlja.

$$2C_4AH_{13} + C_3A(C\bar{S})_3H_{32} \rightarrow 3C_4A\bar{S}H_{12} + 2CH + 20H \quad (12)$$



Slika 7: Kristalna struktura AFm faza [10]

Preostali C_3A dalje hidratizira stvarajući C_4AH_{13} pa su konačni produkti hidratacije čvrsta otopina $C_4A\bar{S}H_{12}$ i C_4AH_{13}.

Alumoferitna faza (slika 7) je najmanje istraživana komponenta cementa. Za alumoferitnu fazu se smatra da se u hidratcijskom procesu ponaša kao aluminatna faza. Sljedeća reakcija pokazuje proces hidratcije alumoferitne faze bez prisustva gipsa:

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

U prisutnosti gipsa feritna faza stvara trisulfatnu ili AF_t fazu s ugrađenim Fe(III)-ionima prema jednadžbi:

$$C_2A_{0,5}F_{0,5} + CH + C_3A_{0,5}F_{0,5}(C\bar{S})_3H_{32} + 3C\bar{S}H_2 + 25H \rightarrow 3C_3A_{0,5}F_{0,5}C\bar{S}H_{12} + 2CH + 20H \quad (14)$$

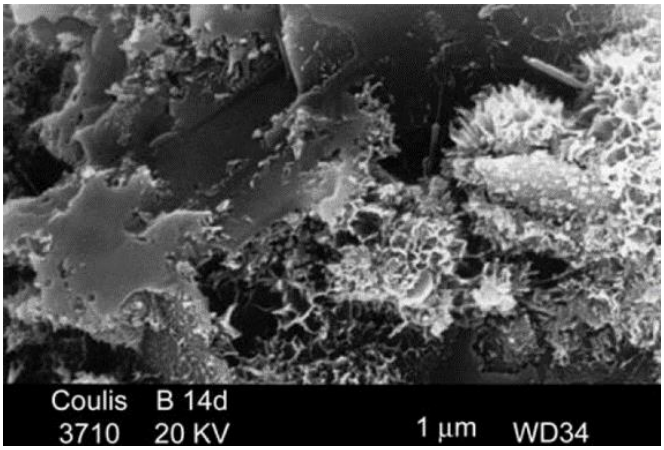
1.5.5. Hidratacija alita i belita

Hidratacija alita i belita može se prikazati sljedećim reakcijama:

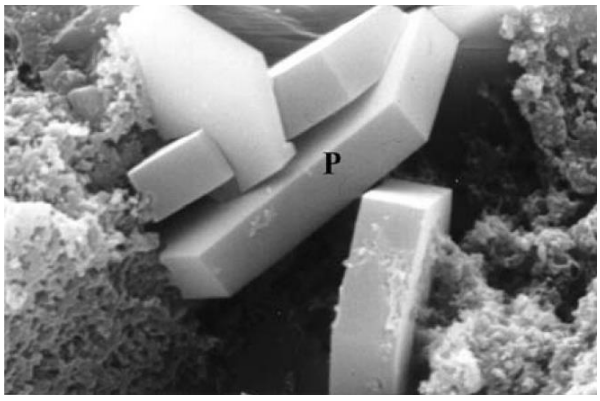
$$2C_3S + 7H \rightarrow C_3S_2H_4 + 3CH \quad (15)$$

$$2C_2S + 5H \rightarrow C_3S_2H_4 + CH \quad (16)$$

Obje reakcije hidratacije su egzotermne i u njima se oslobađa $Ca(OH)_2$ poznat po nazivu portlandit (CH) (slika 9.). Glavni produkt reakcija hidratacije alita i belita je slabo kristaličan, gotovo amorfni $C_3S_2H_4$ koji se obično naziva CSH fazom. Zbog njegove karakteristične strukture, netopljivosti u vodi i velike specifične površine, CSH tvori krutu matricu u cementnim pastama, glavni je nositelj razvoja mehaničkih osobina u cementu nakon 7 i 28 dana. Ukoliko se usporede jednadžbe koje prikazuju reakcije hidratcije alita i belita, može se uočiti kako alit daje veću količinu portlandita, dok hidratacijom belita nastaje veći udio CSH faza (slika 8). Uspoređujući egzotermnost navedenih reakcija, reakcija hidratacije alita je egzotermnija. Belit tijekom prvih 28 dana jednoliko doprinosi razvoju čvrstoće, a nakon tog razdoblja, glavni je nositelj razvoja čvrstoće.



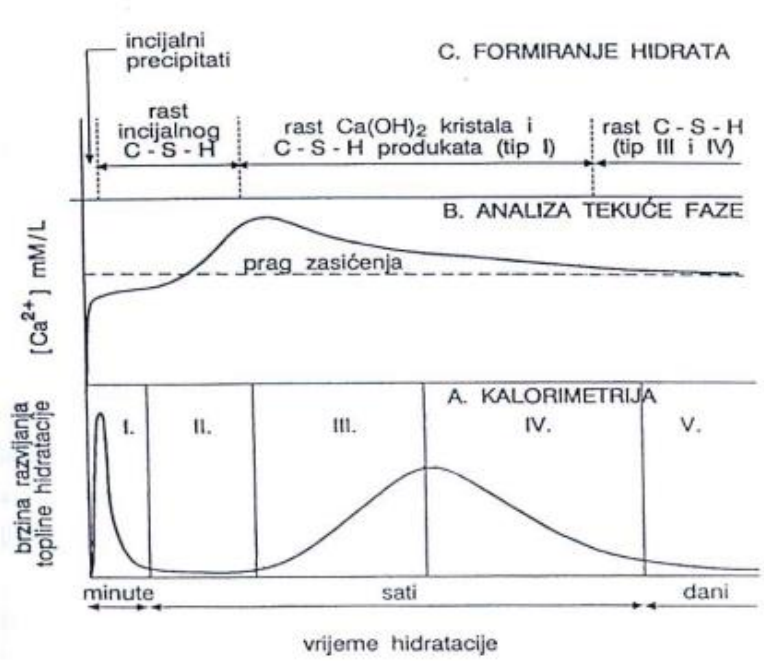
Slika 8. Kristalna struktura CSH faza [10]



Slika 9. Kristali portlandita u cementnom matriksu [10]

Dobar model za objašnjavanje mehanizma hidratacije portland cementa jer proces hidratacije alita, zato jer je alit glavni i najzastupljeniji konstituent kod svih vrsta portlandskih cemenata. Mehanizam hidratacije portland cementa može se objasniti hidratacijom alita (slika 10). Tada se hidratcijski proces cementa može razmatrati u pet

faza. U početnom periodu čije se trajanje mjeri u minutama, događa se niz brzih reakcija u kojima se Ca^{2+} ioni iz kristalnih rešetaka oslobađaju u otopinu. Tijekom indukcijskog perioda, koncentracija Ca^{2+} iona u otopini raste sve dok se ne zadovolji konstanta produkta topljivosti za $Ca(OH)_2$, nakon čega će uslijediti kristalizacija $Ca(OH)_2$. Taloženje označava početak perioda ubrzane hidratacije, u tom periodu stvaraju se veće količine CSH faza i portlandita. Period usporavanja obično se događa nakon 24 sata, posljedica je ugušćivanja hidratacijskog produkta, smanjenja poroznosti i prijelaza iona na granici čvrsto–tekuće. Kod posljednjeg petog perioda, usporena je migracija iona na granici čvrsto–tekuće, reakcije se nastavljaju odvijati usporenom brzinom, proces je potpuno kontroliran difuzijom iona. [9]



Slika 10. Kalorimetrijska krivulja za hidrataciju alita [9]

1.7. ADITIVI ZA PRIPREMU CEMENTA I CEMENTNIH KOMPOZITA

Prema europskoj normi za betone: „Superplastifikator je dodatak koji omogućuje veliko smanjenje vode u određenoj betonskoj mješavini, a da se pritom ne promjeni obradivost mješavine, ili koji omogućuje veliko poboljšanje obradivosti, a da se ne mijenja sadržaj vode u dotičnoj mješavini, ili da se postignu oba učinka.“ Prema američkoj normi za beton, superplastifikator se definira kao dodatak, koji najmanje za 12% smanjuje količinu vode potrebnu za pripremu betona određene konzistencije.

Superplastifikatori po kemijskom sastavu najčešće se dijele u četiri grupe:

- sulfonirane-formaldehidne kondenzate (SMF),
- sulfonirane naftalen-formaldehidne kondenzate (SNF),
- modificirane lignosulfonate (MLS) i
- ostali tipovi.

Mehanizam djelovanja superplastifikatora treba promatrati povezano s pojavom koja se događa kad cement dođe u dodir s vodom. Utjecaj superplastifikatora na vrijeme vezanja najizraženiji je kod primjene s cementima koji imaju nizak udio trikalcijeva aluminata. [11]

EKSPERIMENTALNI DIO

2. EKSPERIMENTALNI DIO

2.1. PRIPRAVA UZORAKA CEMENTA

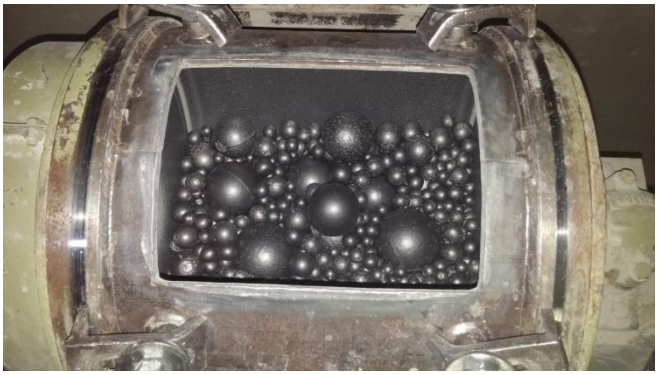
Uzorci su pripravljeni u tvornici cementa sv. Kajo koja je u vlasništvu tvrtke CEMEX Hrvatska. Pripravljeno je 5 uzoraka portland cementa (CEM I 42,5 R) s dodatkom aditiva za meljavu. Uzorci cementa pripravljeni su u poluindustrijskom horizontalnom mlinu sa čeličnim kuglama (slika 11.). [12]



Slika 11. Prikaz poluindustrijskog horizontalnog mlina s čeličnim kuglama [12]

2.2. POLUINDUSTRIJSKI HORIZONTALNI MLIN I PRIPRAVA UZORAKA CEMENTA

Uzorci su mljeveni na poluindustrijskom laboratorijskom horizontalnom kugličnom mlinu sa punjenjem od čeličnih kugli (slika12). Kapacitet mlina iznosi 6 kg materijala. Broj okretaja mlina u pripremi uzoraka bio je 50 min^{-1}.



Slika 12. Punjenje poluindustrijskog horizontalnog mlina s čeličnim kuglama [12]

Portland cement tipa CEM I 42,5 R pripravljen je mljevenjem klinkera, gipsa i aditiva za mljevnje. 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® kojeg proizvodi tvrtka GCP Applied Technologies Inc. Aditiv meljave dodan je u iznosu od 0,017, 0,032 i 0,048 mas.% na masu cementa, dok je jedan uzorak cementa pripravljen s dodatkom pojačivača kvalitete cementa trgovačkog naziva XS 255 proizvođača GCP Applied Technologies Inc. (*eng.* Quality/Strength Enhancing Additive) koji utječe na povećanje stupnja meljave i tečljivost/sipkosti cementa, a dodan je u masenom iznosu od 1,1 mas.% na masu cementa. Masa pojedine šarže uzorka (klinker+gips) koju mlin može efikasno samljeti iznosi svega 6 kg. Prema gore navedenom pripravljeni su uzorci i njihov sastav dan je u tablici 2.

Tablica 2. Oznake pripravljenih uzoraka cementa i njihov sastav

Oznaka uzorka	Udjel aditiva na mješavini od 6 kg
A	CEM I 42,5 R bez aditiva meljave
B	CEM I 42,5 R uz dodatak aditiva meljave HEA 213 Grace u količini od 1 gram / 6 kg cementa,
C	CEM I 42,5 R uz dodatak aditiva meljave HEA 213 Grace u količini od 1,9 grama/ 6 kg cementa,
D	CEM I 42,5 R uz dodatak aditiva meljave HEA 213 Grace u količini od 2,9 grama/ 6 kg cementa, i
E	CEM I 42,5 R uz dodatak aditiva meljave XS 255 u količini od 6,6 grama/ 6 kg cementa.

2.3. DIFRAKCIJA X-ZRAKA NA POLIKRISTALNIM UZORCIMA, XRD

XRD snimci su načinjeni na difrakcijskom uređaju XRD Shimadzu 6000 u kutnom području 2Theta od 3-64^o uz napon od 40 kV i struju od 30 mA na rendgenskoj cijevi s 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.

2.4. PIPRAVA CEMENTNIH SUSPENZIJA I MJERENJE ELEKTRIČNE PROVODNOSTI

Priprava cementnih suspenzija. Pripravljene su suspenzije cement-voda i cement–voda uz dodataka aditiva Wetophobe W2 (aditiv tipa hidrofoba) i to miješanjem cementa bez i s dodatkom aditiva Wetophobe W2 s demineraliziranom vodom uz omjer vode prema krutoj fazi, V/K = 4.

Na pripravljenim uzorcima suspenzija određivana je:

a) električna provodnost, konduktometrijskom metodom,

b) sadržaj Ca^{2+} iona u filtratu, kompleksometrijskom metodom.

Mjerenje električne provodnosti. Kontinuirano mjerenje električne provodnosti vršeno je konduktometrom, model Schott handylab pH/LF12 (slika 13) s grafitnom elektrodom Schott LF-413C (K_{20} o_C = 0,475 cm^{-1}). Konduktometar je preko RS232 izlaza spojen na osobno računalo koje je programirano da u zadanom vremenskom intervalu bilježi izmjerenu električnu provodnost cementne suspenzije u koju je uronjena elektroda (slika 14).



Slika 13. Uređaj za praćenje promjene provodnosti u cementnim suspenzijama.



Slika 14. Prikaz aparature za mjerenje električne provodnosti cementne suspenzije

2.5. ODREĐIVANJE SADRŽAJA Ca2+ IONA U VODENOJ FAZI SUSPENZIJA

U točno definiranim vremenima hidratacije (poslije 10, 30 i 45 minuta, te poslije 1, 3, 7, 9, i 12 sati), hidratacija je prekinuta filtracijom suspenzije pomoću Büchnerova lijevka (slika 15.). U filtratu je određen sadržaj Ca^{2+} iona kompleksometrijskom metodom prema europskoj normi EN 196-5:1987. Koncentracije Ca^{2+} iona se izračunava prema jednadžbi (17):

$$C\left[\mathrm{Ca}^{2+}\right] = \frac{C[\mathrm{EDTA}] \cdot f \cdot V(\mathrm{EDTA}) \cdot \mathrm{R}}{V(\mathrm{uzorak})} \qquad (17)$$

gdje je:

C[*EDTA*] - *koncentracija otopine EDTA, 0,005 mol/dm*^{3},
f - koncentracijski faktor otopine EDTA,
V(EDTA) - utrošeni volumen EDTA za titraciju, cm^3,
R - razrjeđenje, (250/10 = 25),
V(uzorka) – volumen uzorka supenzije; 0,08 dm^3.

Uzorci u kojima je praćena promjena koncentracije Ca^{2+} iona tijekom hidratacijskog procesa tijekom 12 sati kao i provodnost do 30 sati hidratacije navedeni su u tablici 3.

Tablica 3. Uzorci za mjerenje

Tip cementa	Aditiv meljave	Hidrofob (mas. %)
CEM I 42,5 R	Bez aditiva meljave	Bez hidrofoba
	HEA 213 Grace 1g	
	HEA 213 Grace 1,9g	
	HEA 213 Grace 2,9g	
	XS 255 6,6g	
CEM I 42,5 R	HEA 213 Grace 1,9g	0,50
	HEA 213 Grace 1,9g	0,70
	HEA 213 Grace 1,9g	0,90
	HEA 213 Grace 1,9g	1,50

Postupak priprave uzorka i određivanje koncentracije Ca^{2+} iona. Uzorak suspenzije volumena 5 mL, koristeći Büchnerov lijevak(slika 15), profiltrirati kroz filter papir plava vrpca. Filtrat se sakuplja u boci sisaljki koja je povezan s pumpom. Od filtrata uzeti točan volumen od 3 mL i prenijeti ga u odmjernu tikvicu od 100 mL. Odmjernu tikvicu nadopuniti s demineraliziranom vodom do oznake. Alikvot od 50 mL i prenijeti u Erlenmayerovu tikvicu 300 mL, alikvotu dodati 1,5 mL 30% vodene otopine trietanolamina. Reakcijskoj otopini dodati otopinu KOH (otopina KOH se priprema otapanjem 22,4 grama KOH u 100 cm^3 vode), radi podešavanja pH vrijednosti u rasponu od 12–12,50. U ovako pripravljenu otopinu dodati 0,2 grama indikatora kalceina. Dodatkom kalceina otopina poprima svjetlo zelenu boju, titraciju izvoditi standardnom otopinom EDTA (komplekson III) do promjene boje otopine u žutu.



Slika 15. Prikaz aparature

2.6. VRIJEME VEZANJA CEMENTA

Određivanje vremena vezanja, stalnosti volumena i čvrstoće, čine osnovu za ocjenu kvalitete cementa. Vrijeme vezanja određuje se na cementnoj pasti standardne konzistencije. Količina vode potrebna za pripremu cementne paste standardne konzistencije izračunava se prema relaciji:

$$K = \frac{M_V}{M_C} \cdot 100 \qquad (18)$$

gdje je:

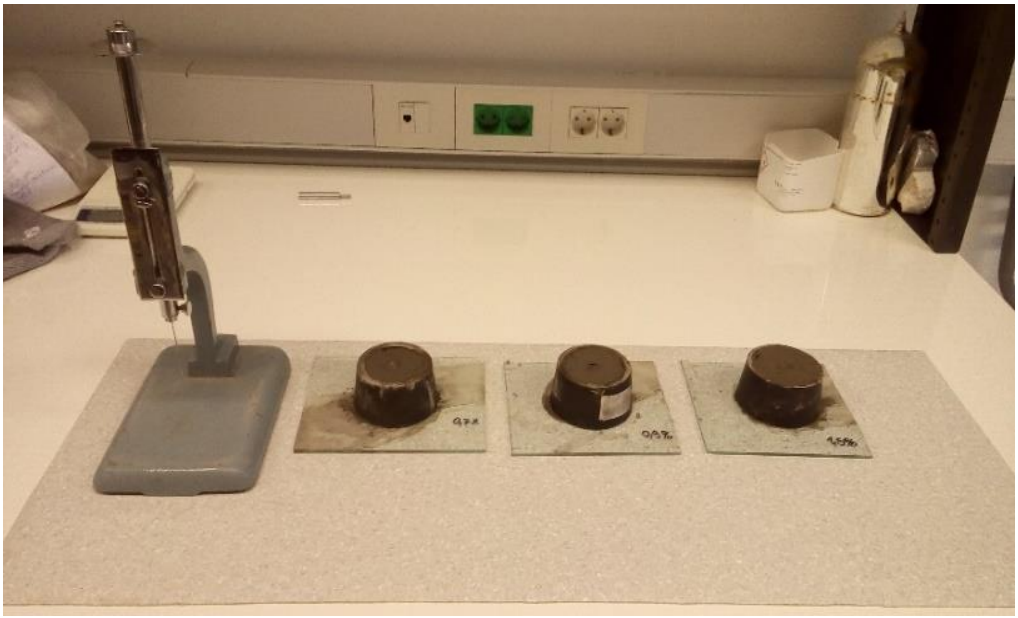
K — količina vode potrebne za pripremu paste standardne konzistencije, %
M_v — količina vode pri standardnoj konzistenciji paste, mL
M_c — masa cementa, g.

Priprema paste standardne konzistencije: U mesinganu posudu stavi se 400 g cementa i doda vode u količini između (23 − 30) % mase cementa. Nastala pasta se intenzivno miješa čvrstom žlicom, 3 minute. Gotovom pastom ispuni se stožasti prsten sa staklenom podlogom, lagano potrese i površina poravna. Napunjeni, i poravnati prsten postavljen na ravnu staklenu podlogu postavi se na Vicatov aparat (slika 16). U svrhu određivanja konzistencije cementnih pasta koristi se valjak promjera Ø=1 cm^2 koji je tijekom mjerenja potrebno postaviti na površinu paste i pustit da slobodno prodire kroz pastu. Nakon 30 sekundi očita se položaj na mjernoj skali. Ako se valjak zaustavi 5-7 mm od dna prstena, pasta ima standardnu konzistenciju. Ako se valjak zaustavi iznad 7 mm ili prodire ispod 5 mm, mora se napraviti nova pasta s povećanom, odnosno smanjenom količinom vode. Postupak se ponavlja sve dok se ne doda potrebna količina vode.

Početak vezanja: Cementna pasta standardne konzistencije dalje služi za određivanje početka i kraja vezanja. Za ispitivanje vremena vezanja Vicat-ovim aparatom, umjesto valjka postavlja se igla promjera Ø=1 mm^2. Da bi sonda imala jednaku masu kao kad je u njoj valjak, na njezin vrh se postavlja dodatni uteg, tako da ukupna masa sonde iznosi 300 g. Igla se učvrsti na površinu paste i naglo otpusti. Postupak se ponavlja u prikladnim vremenskim intervalima, svaki put na drugom mjestu uzorka paste. Početak vezanja je trenutak kada se dno igle zaustavi 3 - 5 mm iznad staklene podloge. Vrijeme proteklo od kontakta cementa i vode do tog trenutka naziva se "vrijeme početka vezanja cementa".

Kraj vezanja: Kad je vezanje počelo prsten s uzorkom cementne paste se okrene na suprotnu stranu i nastavlja se određivanje kraja vezanja. Kraj vezanja je trenutak kada

igla ne ulazi više od 1 mm u pastu. Vrijeme proteklo od kontakta cementa i vode do tog trenutka naziva se "vrijeme kraja (svršetka) vezanja cementa".



Slika 16. Određivanje početka i kraja vezanja Vicatovim aparatom

REZULTATI I RASPRAVA

3. REZULTATI I RASPRAVA

3.1. KARAKTERIZACIJA CEMENTA

U pripravi uzoraka cementa tijekom mljevenja smjese klinkera i gipsa dodan je aditiv za poboljšanje mljevenja klinkera trgovačkog naziva HEA 213 Grace ili HEA2® proizvođača GCP Applied Technologies Inc. Dodataka gipsa u smjesu ograničen je ukupnim sadržajem SO_3. Tako je u prvoj pripravi u uzorku oznake A dodatak gipsa iznosio svega 300 g odnosno 5 mas.% na masu cementa, međutim u toj pripravi ukupni sadržaj SO_3 je iznosio 3,42 mas.% čime je premašen maksimalni iznos dopuštenog sadržaja SO_3 za CEM I 42,5R (tablica 4). U uzorcima oznake C1, C2 i C3 koji predstavljaju tri šarže dodan je gips u obrocima 300 g (5 mas.%)), 240 g (4 mas.%)) i 120 g (2 mas. %), nakon proizvodnje sva tri uzorka su homogenizirana te je u konačnici ukupni udio SO_3 podešen na ciljanu vrijednost od 3 mas.%. Uzorak D pripravljen je uz dodatk gipsa u iznosu od 240 g (4 mas.%) i dodatak aditiva za poboljšanje mljevenja u iznosu od 2,9g/6kg cementa. Ovom pripravom je postignut ukupni sadržaj SO_3 u iznosu od 3,08 mas.%.

Tablica 4. Omjer klinkera, gipsa i aditiva meljave u uzorcima cementa [12]

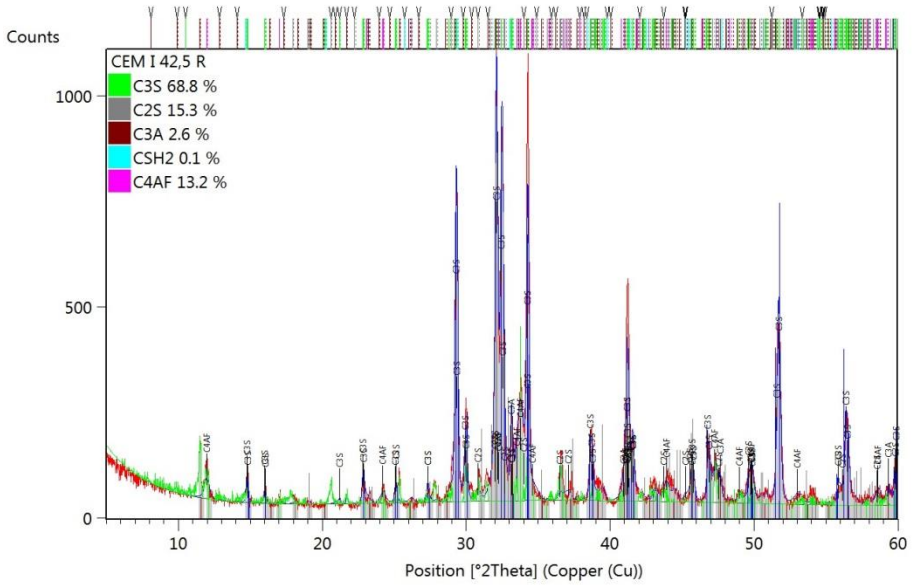
Oznake uzoraka		Sastav smjese			Maseni udjeli		
		Klinker, (g)	Gips, (g)	Aditiv meljave, (g)	Klinker, mas. (%)	Gips, mas. (%)	Aditiv meljave, mas.(%)
A		**5700**	**300**	**0**	**95**	**5**	**0**
B		**5760**	**240**	**1,0**	**96**	**4**	**0,017**
C	**C1**	**5700**	**300**	**1,9**	**95**	**5**	**0,032**
	C2	**5880**	**120**	**1,9**	**98**	**2**	**0,032**
	C3	**5760**	**240**	**1,9**	**96**	**4**	**0,032**
D		**5760**	**240**	**2,9**	**96**	**4**	**0,048**

Prema provedenoj elementnoj analizi na XRF uređaju (baždarenom za cemente), (tablica 5.) uočava se ujednačeni kemijski sastav što zapravo ukazuje da je u svim pripravama korišten klinker ujednačene kvalitete, dok dodatak aditiva za meljavu u svim pripravljenim uzorcima ne utječe na kemijski sastav cementa što je očekivano.

Tablica 5. Kemijski sastav pripravljenih cemenata tipa CEM I 42,5R sa dodatkom aditiva za meljavu HEA2® [12]

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

Prema provedenoj analizi difrakcijske slike polikristalnog uzorka proizvedenog cementa, prikazanoj na slici 17, uočeni difrakcijski maksimumi potječu od kristalne faze glavnih minerala klinkera i to alita, belita, C_3A i C_4AF. Primjenom Rietveld metode kvantificiran je udjel pojedine strukturno uređene mineralne faze klinkera što je također prikazano na slici 17. Prema analizi udjel C_3S iznosi 68,8 mas.%, C_2S iznosi 15,3 mas.%, C_3A iznosi 2,6 mas%, $C\bar{S}H_2$ iznosi 0,1 mas % te C_4AF iznosi 13,2 mas.%.

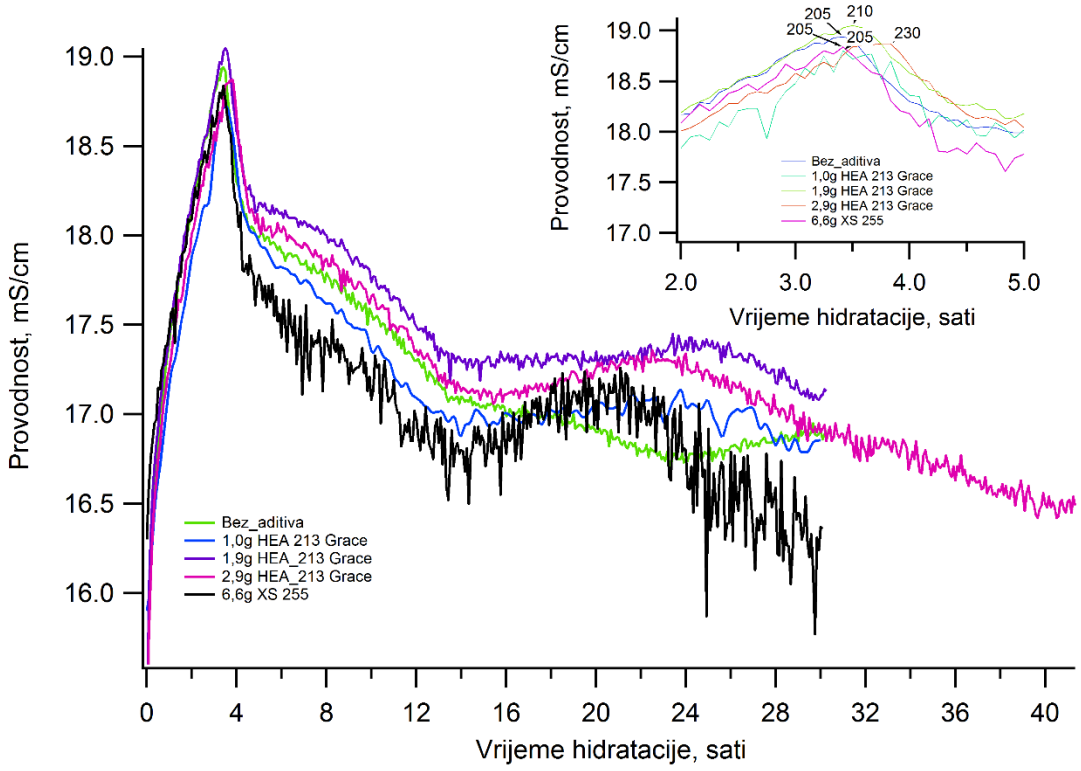


Slika 17. Difrakcijska slika polikristalnog uzorka cementa [13]

3.2. ELEKTRIČNA PROVODNOST U SUSTAVIMA CEMENTNIH SUSPENZIJA

3.2.1. Sustav vodenih suspenzija cementa bez dodatka hidrofoba

U cilju utvrđivanja utjecaja dodatka za poboljšanje mljevenja na naknadne reakcije u sustavima cement-voda pripravljene su vodene suspenzije. Napredovanje hidratacijskog procesa cementa tipa CEM I 42,5 R praćeno je mjerenjem električne provodnosti cementne suspenzije s masenim omjerom voda/cement=4 pri temperaturi od 20°C. Kao referentno mjerenje uzeto je mjerenje električne provodnosti suspenzija pripravljenih uz korištenje uzorka cementa CEM I 42,5 R kojemu u fazi mljevenja nije dodan aditiv mljevenja označen je kao uzorak A. U svim ostalim pripravama korišten je cement koji je pripravljen uz dodatak aditiva HEA 213 Grace odnosno XS 255 Grace. Rezultati mjerenja prikazani su na slici 18.

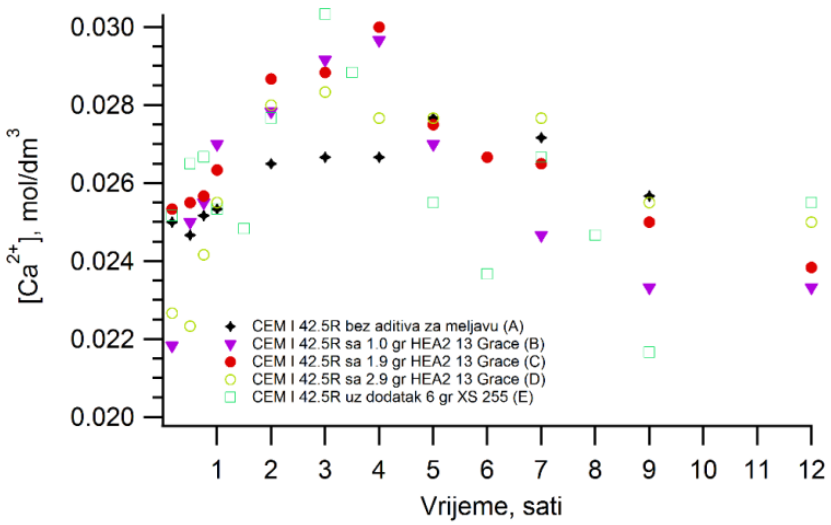


Slika 18. Ovisnost promjene električne provodnosti sustava vodenih suspenzija s masenim omjerom voda/cement=4, pri 20°C, o vremenu hidratacije.

Naravno da je za očekivati da je doprinos iona koji potječu od hidratacije minerala klinkera dominantan, jer je udjel minerala klnkera i to samo alita i belita razine 60-70 % ukupne mase cementa. Stoga u ranim periodima hidratacije, tj. neposredno nakon dodatka cementa u termostatiranu vodu uočava se nagli porast električne provodnosti gdje se zapravo hidratacijom minerala klinkera oslobađaju velika količina Ca^{2+} i OH^- iona. Maksimalne vrijednosti električne provodnosti u svim ispitivanim sustavima dosežu svoj maksimum nakon 205–230 minuta. Najveći pomak prema kasnijim vremenima hidratacije uočava se u uzorku s dodatkom 2,9 g HEA 213 Grace što zapravo predstavlja udjel aditiva u ukupnoj smjesi u iznosu od 0,048 mas.%. Maksimumi električne provodnosti za uzorke bez dodanog aditiva mljevenja postižu se već nakon 205 minuta i iznosi 18,94 mS/cm, što zapravo predstavlja jednako vrijeme za koje se postiže maksimalna provodnost i u vodenim suspenzijama u kojima je korišten cement označen kao uzorak E (cement s dodatkom aditiva meljevenja XS 255, maksimalna provodnost 18,84 mS/cm), kao sa uzorkom cementa B (cement s dodatkom aditiva HEA 213 Grace, maksimalna provodnost 18,80 mS/cm). Dok se u cementnim suspenzijama pripravljenim uz korištenje cementa C i D vrijeme pomiče na 210 odnosno 230 minuta uz postizanje maksimuma provodnosti u iznosu od 19,05 mS/cm (uzorak C) i 18,87 mS/cm (uzorak D). Iz ovoga je vidljivo da dodatak aditiva za meljavu prema provedenom mjerenju bitno ne utječe na vrijednost električne provodnosti ali ima utjecaja na procese hidratacije u smislu da intenzivni period hidratacije se pomiče prema kasnijim vremenima što zapravo znači da se u sustavima s povećanim udjelom aditiva u procesima hidratacije može očekivati veći stupanj proreagiranosti cementa. U kasnijim vremenima hidratacije tj. iznad 14 sati krivulje pokazuju ponovni porast provodnosti, što je zapravo posljedica povećane hidratacijske aktivnosti koja najvjerojatnije potječe od transformacije tri sulfatne forme tetrakalcijeva alumoferita u monosulfatnu formu.

S obzirom na uočeno, u sustavima cementnih suspenzija određivan je sadržaj Ca^{2+} iona u tekućoj fazi u periodu u kojemu cementne suspenzije pokazuju najveću hidratacijsku aktivnosti i to do 12 sati hidratacije. Sadržaj Ca^{2+} iona je određivan u periodima nakon 10, 30 i 45 minuta te nakon 1, 2, 3, 4, 5, 7, 9, i 12 sati. Hidratacijom portland cementa i vode nastaje otopina u kojoj su osim kalcijevih iona, prisutni i drugi ioni koji nastaju hidratacijom minerala klinker, a to su prije svega ioni aluminija, natrija, kalija, željeza kao i druge ionske vrste koji također reagiraju s reagensom EDTA (kompleksonom III). Stoga je u volumetrijskim titracijama potrebno spomenute analite u vodenim otopinama

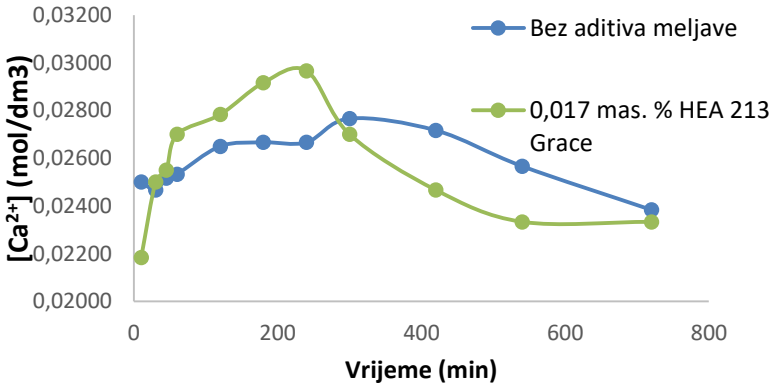
maskirati, čime se njihov utjecaj na konačni rezultat kod određivanja sadržaja kalcijevih iona svede na najmanju moguću mjeru. Smanjenje utjecaja spomenutih iona prisutnih u vodenoj fazi cementnih suspenzija postiže se na način da se pH vrijednost podesi na vrijednost od 12-12,5, te se nakon toga dodaje trietanolamin kao kompleksirajući ligand za interferirajuće ione. Svi željezovi, natrijevi i aluminjevi ioni se zapravo na ovaj način kompleskiraju (maskiraju), i oni u naknadnim reakcija s EDTA ne sudjeluju. Podešena vrijednost pH 12-12,5 je pogodna za titraciju zaostalih slobodnih kalcijevih iona sa EDTA, pri čemu nastaje stabilan kompleks CaY^{2-}. Indikator koji se koristi u ovim titracijama je kalcein koji u točki ekvivalencije daje prijelaz boje iz svjetlo zelene u žutu. Kod određivanja koncentracije kalcijevih iona nužno je voditi računa i o atmosferskom utjecaju, posebice o utjecaju CO_2 tijekom priprave vodene suspenzije ali i tijekom provedbe analitičkog postupka određivanja sadržaja kalcijevih iona. Naime, u suspenzijama koje su izložene djelovanju zraka, odnosno ugljikovu dioksidu iz zraka, potencijalno može doći do smanjenja slobodnih iona kalcija. Slobodni ioni kalcija mogu sudjelovati u kemijskim reakcijama s otopljenim CO_2 u vodi, pri čemu nastaje $Ca(HCO_3)_2$ ili pak $CaCO_3$ što može unijeti dodatnu pogrešku kod analitičkog postupka. Upravo zbog navedenog priprava cementnih suspenzija vrši se u zatvorenim posudama, a sam proces manipulacije s uzrokom suspenzije kao i filtracija provodi se uz što manje izlaganje utjecaju zraka.



Slika 19. Promjena koncentracije sadržaja Ca^{2+} iona u vodnoj fazi sustava cementnih suspenzija pripravljenih u laboratoriju Cemex Hrvatska d.d. uz dodatak različitog udjela aditiva za meljavu HEA 213 Grace.

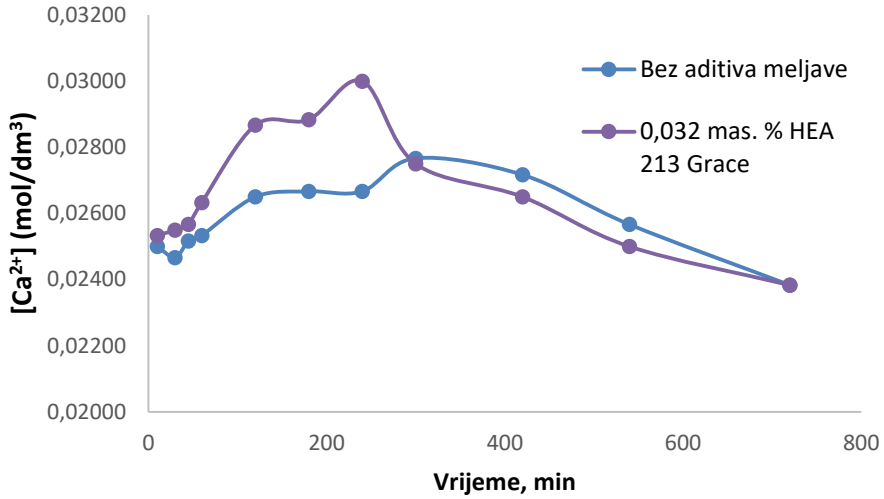
Za određivanja utjecaja aditiva meljave na hidratacijski proces, uspoređuje se referentna koncentracija Ca^{2+} iona s koncentracijom Ca^{2+} iona suspenzije koja je pripravljena od cementa s aditivom meljave. Mjerenja koja su napravljena uz usporedbu cementa označenoga sa A (uzorak bez dodatka aditiva za mljevenje HEA 213 Grace) predstavljaju i u ovim mjerenjima referentni uzorak. Razlike u vrijednostima koncentracija kalcijevih iona predstavljaju utjecaj aditiva meljave na hidratacijski proces. Iz rezultata je vidljivo da u usporedbi s vrijednostima električne provodnosti ispitivanih sustava da iste svoj maksimumom postižu u približno jednakim vremenskim intervalima. Rezultati ispitivanja sustava cementnih suspenzija pripravljenih bez i s dodatkom aditiva za meljavu naziva HEA 213 Grace i XS 255 Grace prikazani su na slici 19. Na usporednom prikazu, svih mjernih podatka uočava se da u uzorcima pripravljenim sa aditivom za poboljšanjem mljevenja veća koncentracija Ca^{2+} iona, što ukazuje na povećanu hidratacijsku aktivnost. Naime, cement predstavlja vrlo kompleksan sustav, gdje od velike važnosti za cemente zapravo predstavlja udjel pojedinih klinker minerala i primjesa ponekad u kasnijim reakcijama hidratacije pa čak i u uvjetima istog kemijskog sastava specifična površina uvelike određuje i reaktivnost cementa.

Za cement koji sadrži aditiv mljevenja HEA 213 Grace u iznosu od 0,017 mas.% (slika 20), u pečetnom periodu konecntracija Ca^{2+} iona raste mnogo brže nego kod cementa bez aditiva mljevenja. Nakon 240 minuta od početka hidratacije postignut je koncentracijski maksimum nakon kojega će uslijedi period ubrzanih reakcija u kojem dolazi do opadanja koncentracije Ca^{2+} iona. Ioni Ca^{2+} se troše za kristalizaciju CH iz otopine i na rast CSH faza. Period ubrazanih reakcija traje do 12 sati, i uspoređujući period ubrzanih reakcija cementa s aditivom mljevenja i cementa bez aditiva mljevenja, kod cementa s aditivom mljevenja dolazi do većeg pada koncentracije Ca^{2+} iona.



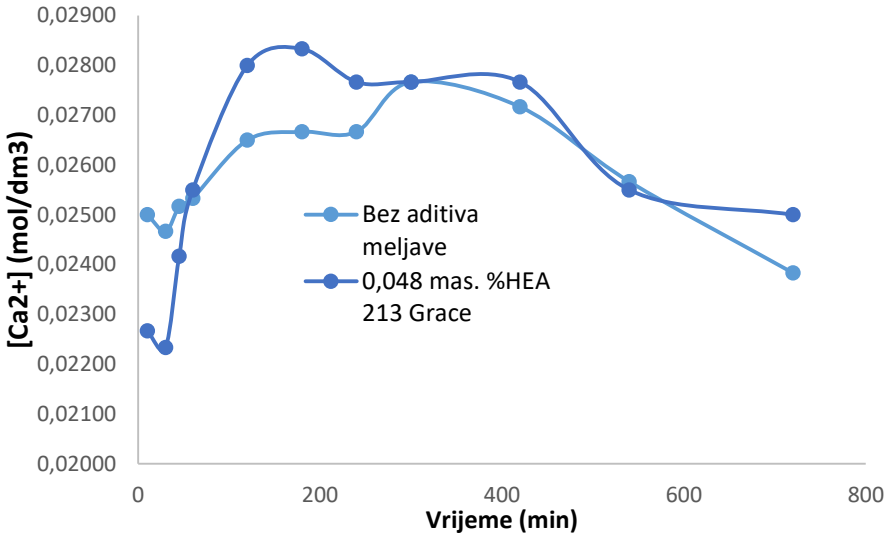
Slika 20. Koncentracija Ca^{2+} iona za cement bez i s aditivom meljave u iznosu od 0,017 mas. % aditiva HEA 213 Grace

Za cement kojemu je dodan aditiv meljave HEA 213 Grace u količini od 0,032 mas.%, na krivulji koja prikazuje koncentraciju Ca^{2+} iona tijekom hidratacijskog procesa (slika 21), jasno se uočava početni period i period usporenih reakcija. Period usporenih reakcija javlja se u intervalu od 120-180 minuta nakon početka hidratacijskog procesa. Kod cementa s aditivom meljave period usporenih reakcija traje svega jedan sat, dok se period usporenih reakcija kod cemenata bez aditiva meljave odvija dva sata. Maksimalna vrijednost koncentracije Ca^{2+} iona kod cementa s aditivom meljave postiže se ranije u odnosu na cement bez aditiva meljave, potom slijedi period ubrzanih reakcija u kojem cement s aditivom meljave pokazuje manju koncentraciju Ca^{2+} ion u odnosu na cement bez aditiva meljave.



Slika 21. Koncentracija Ca^{2+} iona za cement bez i s aditivom meljave u iznosu od 0,032 mas. % aditiva HEA 213 Grace

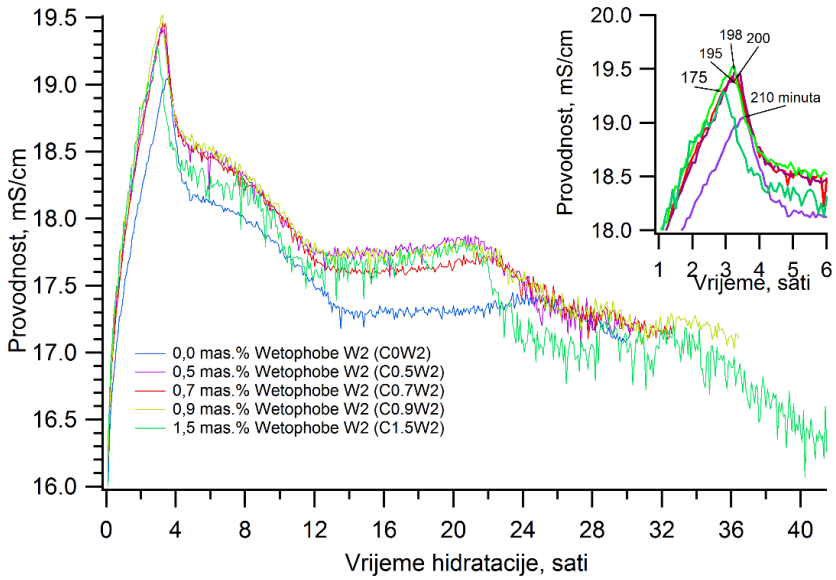
Kod cementa kojemu je dodan aditiv meljave HEA 213 Grace u iznosu od 0,048 masenih postotaka (slika 22), krivulja kojom se opisuje koncentracija Ca^{2+} tijekom hidratcijskog procesa, ima dva maksimuma. Naglašen je period intenzivnih reakcija koji traje do pojave prvog maksimuma, a on se događa nakon 120 minuta od početka hidratacije. Nakon prvog maksimuma slijedi period usporenih reakcija koji se odvija u intervalu od 240–420 minuta od početka hidratacije. Drugi maksimum postignut je nakon 420 minuta hidratacijskog procesa i nakon 12 sati hidratacijskog procesa cement kojemu je dodan aditiv meljave pokazuje veću količinu kalcijevih iona u odnosu na cement bez aditiva.



Slika 22. Koncentracija Ca^{2+} iona za cement bez i s aditivom meljave u iznosu od 0,048 mas. % aditiva HEA 213 Grace

3.2.2. Sustav vodenih suspenzija cementa s dodatkom hidrofoba

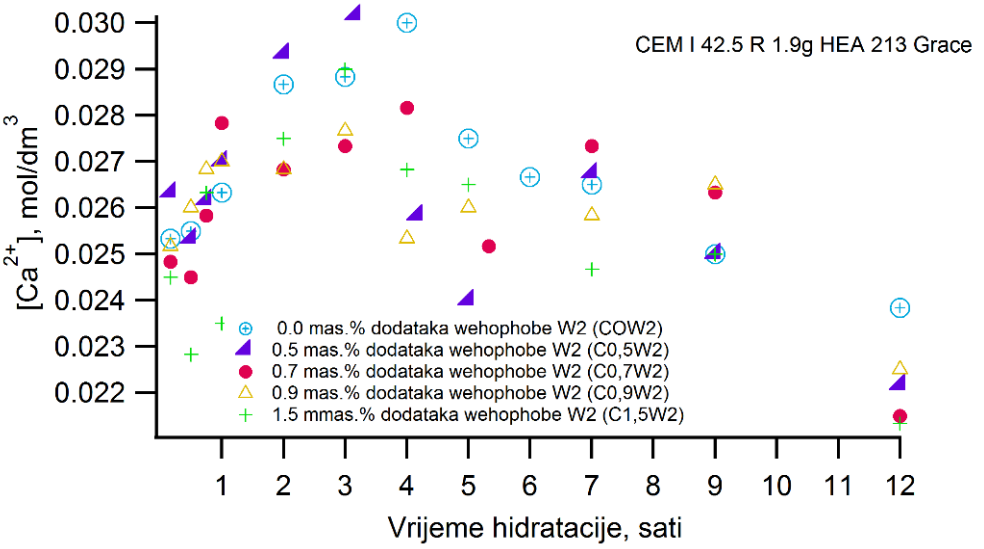
U dijelu ovoga rada u kojem je istraživan utjecaj aditiva tipa hidrofoba trgovačkog naziva Wethophobe W2 odabrani je cement označen kao uzorak C. Vrijednosti električne provodnosti dobivene za ovaj cement predstavljaju referentne vrijednosti pomoću kojih se može opisati utjecaj korištenog aditiva. Rezultati mjerenja prikazani su na slici 23.



Slika 23. Ovisnost promjene električne provodnosti sustava vodenih suspenzija s masenim omjerom voda/cement= 4, pri 20°C, o vremenu hidratacije i udjelu aditiva tipa hidrofob trgovačkog naziva Wetophobe W2

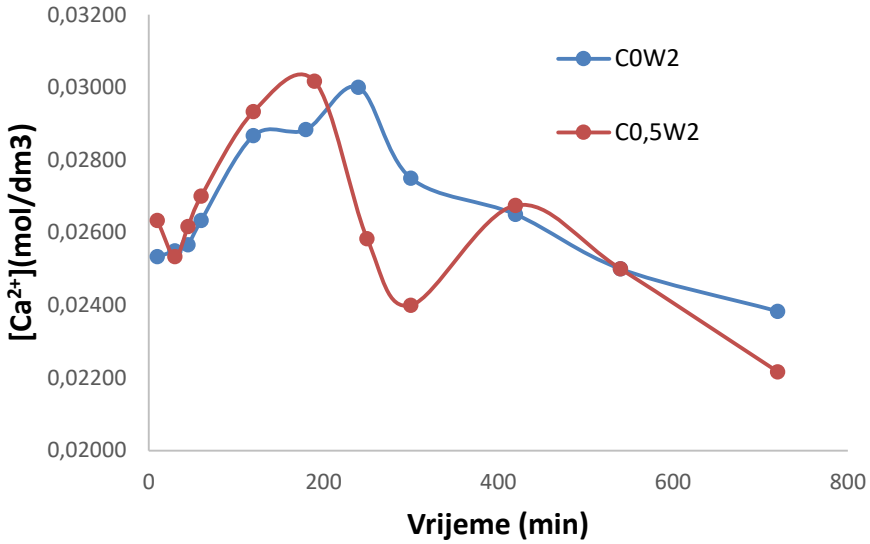
Iz rezultata mjerenja električne provodnosti vidljivo je da prema obliku koji je ovisan o hidratacijskim procesima odnosno prisutnostima vodljivih iona u tekućoj vodenoj fazi vrlo slično ponašanje kao i u prethodnom mjerenju, u kojem nije korišten aditiv tipa hidrofoba. U ranim periodima hidratacije uočava se nagli porast električne provodnosti. Maksimalne vrijednosti električne provodnosti u svim ispitivanim sustavima dosežu svoj maksimum nakon 175 – 210 minuta. Najveći pomak maksimuma prema kasnijim vremenima hidratacije uočava se u uzorku s dodatkom aditiva tipa hidrofob, Wetophobe W2 dodanog u količini od 0,5 mas. % na masu cementa. Najveći pomak prema kasnijim vremenima hidratacije gdje se postiže maksimum električne provodnosti dešava se za uzorak bez dodatka aditiva Wethophobe W2 nakon 210 minuta na slici uzorka označen C0W2 (C-uzorak korištenog cementa, 0- mas.% dodatka aditiva, W2- wetophobe W2). Maksimumi električne provodnosti za uzorak C0W2 iznosi 18,90 mS/cm. U odnosu na referentni uzorak, dodatak aditiva u iznosu od 0,5; 0,7; 0,9 i 1,5 (uzorci označeni kao C0,5W2, C0,7W2 , C0,9W2 i C1,5W2) taj vremenski period kad se postiže maksimalna električna provodnost se pomiče ka ranijim periodima hidratacije i to za uzorak C0,5W2 nakon 200 minuta hidratacije (19,43 mS/cm), za uzorak C0,7W2 nakon 198 minuta (19,47 mS/cm), za uzorak C0,9W2 nakon 195 minuta (19,52 mS/cm) i za uzorak C1,5W2 maksimum se javlja nakon 175 minuta (19,29 mS/cm). Rezultati provedenog ispitivanja ukazuju da već najmanja količina dodanog aditiva u iznosu od 0,5 mas.% na masu cementa utječe na ranije pojavljivanje maksimalne vrijednosti provodnosti (200 minuta) koje se s povećanje dodatka aditiva do iznosa od 1,5 mas.% taj period pomiče prema još ranijim periodima hidratacije (175 minuta). U svim uzorcima je izmjerena veća vrijednost električne provodnosti nego li je to u referentom uzorku. To zapravo govori da dodatak aditiva utječe ne povećanje reaktivnosti cementa, koja s povećanjem udjela aditiva u ukupnoj smjesi raste do iznosa od 0,9 mas.% te potom pada na vrijednost od 19,29 mS/cm. Gore navedeno sugerira da aditiv wethophobe W2 utječe na procese hidratacije pozitivno, u smislu da omogućava veću reaktivnu površinu cementa, time bolji kontakt cementnih čestica i vode što rezultira i većom provodnosti suspenzije.

U kasnijim vremenima hidratacije tj. iznad 19 sati krivulje pokazuju ponovni porast provodnosti, što je zapravo posljedica povećane hidratacijske aktivnosti koja najvjerojatnije kao i prethodnim mjerenjima potječe od transformacije tri sulfatne forme tetrakalcij alumoferita u monosulfatnu formu.



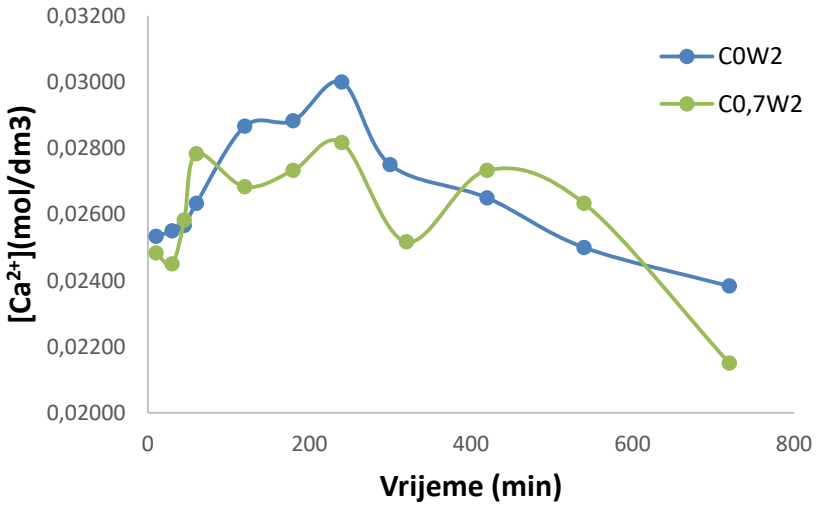
Slika 24. Promjena koncentracije sadržaja Ca^{2+} iona u vodenoj fazi sustava cementnih suspenzija pripravljenih korištenjem cementa s dodatkom aditiva meljave u količini od 0,032 mas.% HEA 213 Grace, u sustav je dodan i aditiv tipa hidrofob (Hidrophobe W2) u masenim iznosima od 0,5, 0,7, 0,9 i 1,5 mas.% na masu cementa.

Za određivanje utjecaja aditiva tipa hidrofob, Wethophobe W2 na hidratacijski proces, praćena je promjena koncentracije Ca^{2+} iona u periodu od 12 sati. Svi uzorci u kojima je dodan hidrofobni aditiv, uspoređivani su s uzorkom cementa oznake COW2, koji predstavlja referentni uzorak (slika 24).. Za pripravu uzoraka korišten je cement tipa CEM I 42,5 R kojemu je tijekom proizvodnje dodan aditiv meljave HEA 213 Grace u količini od 0,032 mas. %. Referentni uzorak je uzorak bez hidrofobnog aditiva, a svi drugi uzorci sadrže hidrofobni aditiv u količini od 0,5, 0,7, 0,9 i 1,5 mas. % na masu cementa. Razlike u koncentraciji Ca^{2+} iona između referentnog uzorka COW2 i uzorka kojemu je dodan hidrofobni aditiv, predstavljaju utjecaj hidrofobnog aditiva na hidratacijski proces.



Slika 25. Koncentracija Ca^{2+} iona za cement oznake C0W2 i C0,5W2

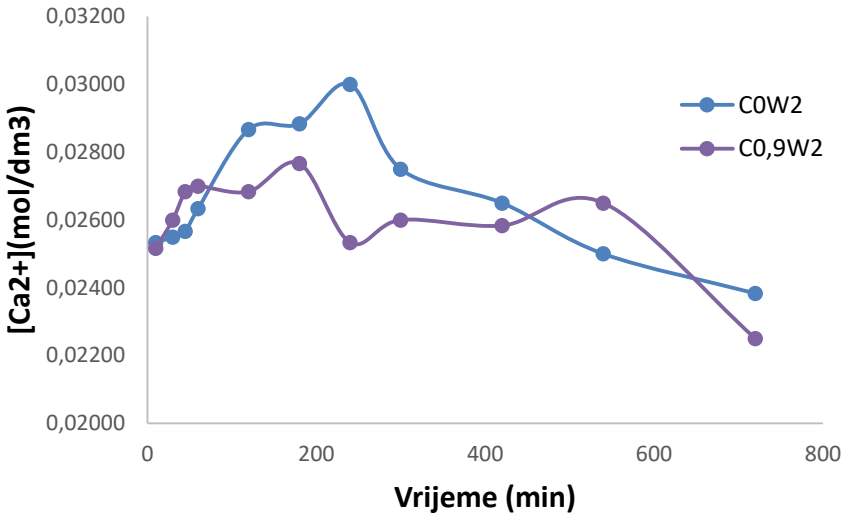
Kod cementnog uzorka s oznakom C0,5W2 (slika 25) porast koncentracije Ca^{2+} iona primijećen je u periodu intenzivnih reakcija, reakcijski maksimum postiže se nakon 190. minute, prije u odnosu na referentni cementni uzorak C0W2 (240. minuta). U odnosu na referentni uzorak kod cementa s oznakom C0,5W2 primijećena je pojava drugoga maksimuma nakon 420. minute, što ukazuje na dodatnu hidratacijsku aktivnost u periodu ubrzanih reakcija.



Slika 26. Koncentracija Ca^{2+} iona za cement oznake C0W2 i C0,7W2

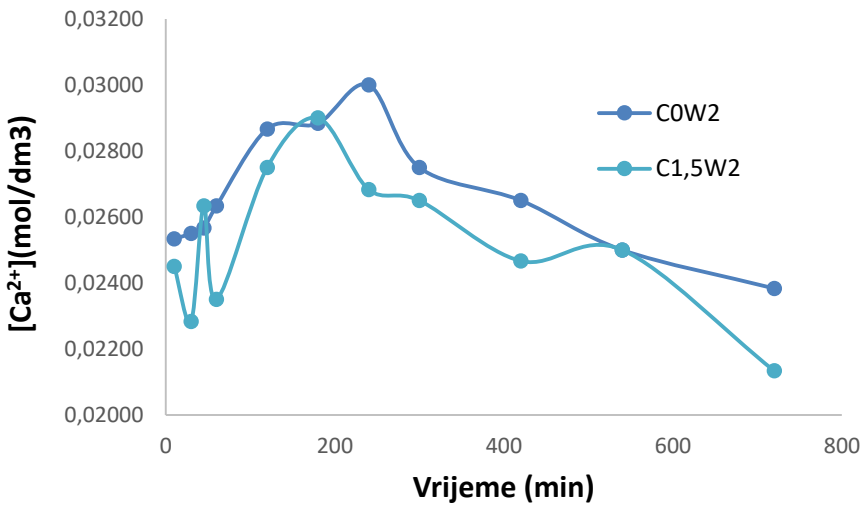
Zanimljive promjene tijekom hidratacijskog procesa pokazuje uzorak s oznakom C0,7W2 (slika 26). Nakon perioda intenzivnih reakcija, kod ovog uzorka primijećen je

period usporenih reakcija koji se javlja u trenutku od 60.–120 minute, nakon početka hidratacijskog procesa. Koncentracijski maksimum za uzorak C0,7W2 postiže se u istom vremenskom trenutku kao kod referentnog uzorka C0W2, u 240. minuti. Dodatna hidratacijska aktivnost koja započinje oko četristote minute, a traje nešto više od šesto minuta, pojavljuje se u periodu ubrzanih reakcija. Nakon 12 sati hidratacijskog procesa pad koncentracije Ca^{2+} iona za uzorak C0,7W2 je veći u odnosu na referentni uzorak.



Slika 27. Koncentracija Ca^{2+} iona za cement oznake C0W2 i C0,9W2

Kod cementnog uzorka oznake C0,9W2 (slika 27) period intenzivnih reakcija na početku hidratacijskog procesa odvija se do šezdesete minute od početka hidratacije, nakon toga slijedi i kratak period usporenih reakcija, koncentracijski maksimum događa se u 180. minuti, a ove promjene u koncentraciji Ca^{2+} iona tijekom navedenih perioda događaju se mnogo brže nego kod referentnog uzoraka C0W2. U periodu ubrzanih reakcija, promjene u koncentraciji Ca^{2+} iona događaju se promjenjivom brzinom, a dodatna hidratacijska aktivnost s maksimalnom koncentracijom Ca^{2+} iona uočena je u 540. minuti.

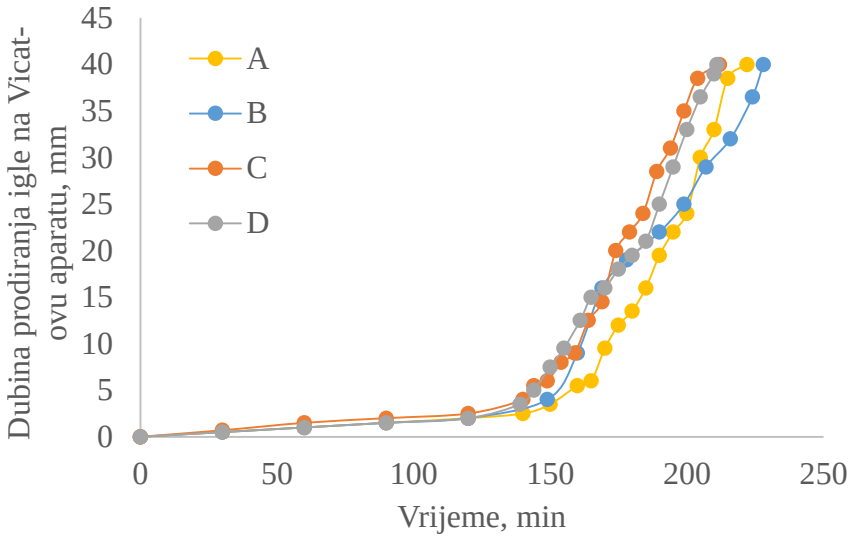


Slika 28. Koncentracija Ca^{2+} iona za cement oznake C0W2 i C1,5W2

Za uzorak C1,5W2 promjena koncentracije Ca^{2+} iona prikazana je na slici 28. U odnosu na prethodno opisane cementne uzorke za cementni uzorak C1,5W2 uočljive su dvije karakteristične promjene koncentracije Ca^{2+} iona. Na samom početku hidratacijskog postupka, dolazi do naglih promjena koncentracije Ca^{2+} iona, a u periodu ubrzanih reakcija nije pokazana značajnija hidratacijska aktivnost. Za uzorke s oznakom C0,5W2, C0,7W2 i C0,9W2, karakteristično je da imaju veći porast koncentracije Ca^{2+} iona u periodu ubrzanih reakcija u odnosu na referentni uzorak.

3.3. VRIJEME POČETKA I KRAJA VEZANJA CEMENTNIH PASTA BEZ I S DODATAK HIDROFOBA

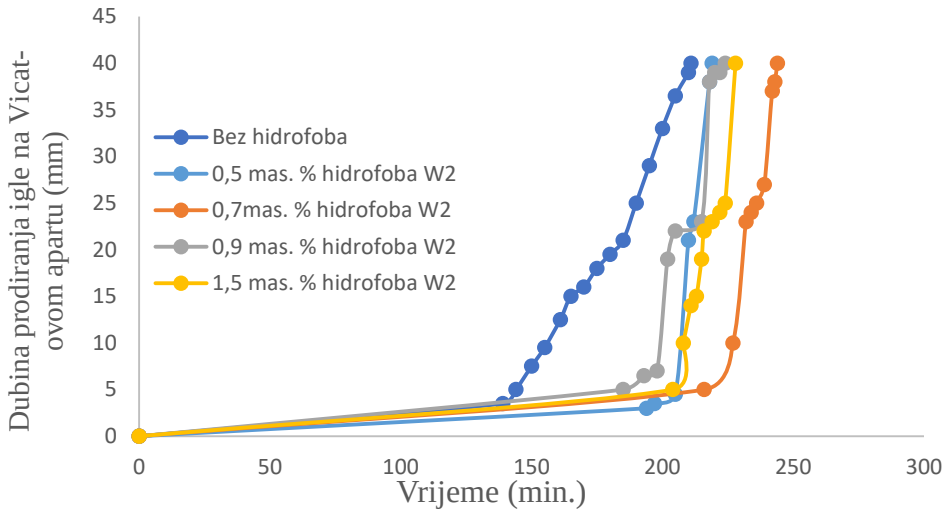
U sustavima cementnih pasta određivano je vrijeme početka i kraja vezanja pri uvjetima standardne konzistencije. Vremena trajanja vezanja u svim uzorcima su vrlo bliska i kreću se u rasponu od 72-79 minuta u sustavima bez dodatka hidrofoba (tablica 6), odnosno u rasponu od 24-25 minuta u sustavima cementnih pasta s dodatkom hidrofoba (tablica 7), što ukazuje da dodatak aditiva tipa hidrofoba utječe kao retarder početka vezanja, ali i kao ubrzivač trajanja vezanja skraćujući vrijeme trajanja procesa očvršćivanja cementne paste. [13] Ovisnost dubine prodiranja igrle na Vicat-ovom aparatu i vremenu vezanja za cementne pase bez dodatka hidrofoba prikazana je na slici 29, dok su na slici 30 prikazani eksperimentalni podaci za cementne paste s dodatkom hidrofoba.



Slika 29. Ovisnost dubine prodiranja igle na Vicat-ovu aparatu o vremenu hidratacije u cementnim pastama pripravljenim s uzorcima koji zadovoljavaju normalnu konzistenciju, bez dodatka superplastifikatora [13]

Tablica 6. Vodocementni faktori uzoraka, početak i kraj vezivanja u ispitivanim uzorcima

	Oznake pripravljenih cemenata			
Uzorak	**A**	**B**	**C**	**D**
Specifična površina, cm^2/g	3480	3476	3538	3658
HEA, g	0	1,0	1,9	2,9
Masa cementa, g	300	300	300	300
Dodatak vode, g	78	78	80	80
Dodatak aditiva, mL	-	-	-	-
Masa uzorka,g	378	378	380	380
V/C	0,26	0,26	0,266	0,266
Vrijeme početka vezanja, minuta	150	149	140	139
Kraj vezanja, minuta	222	228	212	211
Trajanje vezanja, minuta	72	79	72	72



Slika 30. Početak i kraj vezanja u cementnim pastama s dodatkom hidrofoba Wethophobe W2

Tablica 7. Vrijeme početka i kraja vezanja cementa (CEM I 42,5 R 0,048 mas. % HEA 213 Grace) uz dodatak aditiva tipa hidrofob, Wethophobe W2, prikaz rezultata.

Uzorak, mas. %	Masa cementa, g	Volumen vode, ml	Udio aditiva, mas.%	V/C	Vrijeme početka vezanja, min.	Vrijeme kraja vezana, min.	Trajanje vezanja, min.
CoW2	300	80	0	0,2667	139	211	72
C0,5W2	300	83,6	0,5	0,2787	194	219	25
C0,7W2	300	85,2	0,7	0,2840	216	244	28
C0,9W2	300	85,1	0,9	0,2837	185	224	39
C1,5W2	300	82,2	1,5	0,2740	204	228	24

ZAKLJUČAK

4. ZAKLJUČAK

Prema rezultatima dobivenim praćenjem električne provodnosti uočeno je da dodatak aditiva za meljavu do iznosa od 0,017 mas.% bitno ne utječe na vrijednost električne provodnosti, ali ima utjecaja na procese hidratacije u smislu da intenzivni period hidratacije se pomiče prema kasnijim vremenima što zapravo znači da se u sustavima s povećanim udjelom aditiva u procesima hidratacije može očekivati veći stupanj proreagiranosti cementa.

Mjerenja električne provodnosti u sustavima cementnih suspenzija s dodatkom aditiva Wethophobe W2, povećava iznos električne provodnosti u odnosu na referentni uzorak u svim ispitivanim uzorcima. Povećanje provodnosti ukazuje na povećanu hidratacijsku aktivnost minerala klinkera u ispitivanom cementu, što zapravo ukazuje da dodatka aditiva utječe na povećan stupanj proreagiranosti cementa.

Dodatak aditiva hidrofoba u sustavima cementnih pasta utječe na kasniji početak vezanja u odnosu na sustave bez dodatka aditiva tipa hidrofoba,, te ujedno sam proces očvršćivanja uvelike se vremenski skraćuje u odnosu na sustave bez dodatka aditiva. Primjenom ovakvog tipa aditiva u pripravi betona/mortova može se očekivati duži period za manipulaciju s istima, a samo vrijeme očvršćavanje je znatno kraće nego li bez primjene aditiva.

LITERATURA

5. LITERATURA

1. *Z. Osmanović, J. Zelić,* Proizvodnja Portland-cementa, Zijad Duvnjaković, Tuzla, 2011.

2. *D. Vrkljan, M. Klanfar*, Tehnologija nemetalnih mineralnih sirovina, Zagreb, 2010.

3. URL: http://ietd.iipnetwork.org/content/clinker-making, (21. Rujna 2017.)

4. *D. Moore,*.; 2011. [Preuzeto: 21. Rujna 2017. Dostupno na: http://www.cementkilns.co.uk/ck_clinker.html,

5. URL: http://www.wikiwand.com/en/Cement_mill, (22. Rujna 2017.)

6. *L. Sottili, D. Padovani, A. Bravo*, Mechanism of action of grinding aids in the cement production, *Cement & building Materials*, **9** (2002.),.

7. *I. Müller*, Influence of Cellulose Ethers on the Kinetics of Early Portland Cement Hydration.

8. [Preuzeto: 22. Rujna 2017. Dostupno na: http://ars.els-cdn.com/content/image/1-s2.0-S0008884615001556-gr1.jpg,

9. *J. Zelić,* Praktikum iz procesa anorganske industrija, Split, 2013.

10. *P.C. Aitcin, R.J. Flatt*, Science and Technology of Concrete Admixtures, 2015.

11. *A. Đureković,* Cemnt, cementni kompozit i dodaci za beton, Institut građevinarstva Hrvatske, Zagreb, 1996.

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

13. *Š. Ivana,* Utjecaj zamjenskog dodatka troske na toplinu hidratacije portland cementa, *Završni rad*, Kemijsko-tehnološki fakultet, Split, 2017.