

Utjecaj zeolita zasićenog Fe-ionima i Fe, S-ionima na toplinu hidratacije cementa CEM I

Kovačević, Marijana

Undergraduate thesis / Završni rad

2024

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://um.nsk.hr/um:nbn:hr:167:736402>

Rights / Prava: [In copyright](#)/[Zaštićeno autorskim pravom.](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2025-03-04**

Repository / Repozitorij:

[Repository of the Faculty of chemistry and technology - University of Split](#)



SVEUČILIŠTE U SPLITU
KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET

**UTJECAJ ZEOLITA ZASIĆENOG Fe-IONIMA I Fe, S-IONIMA NA
TOPLINU HIDRATACIJE CEMENTA CEM I**

ZAVRŠNI RAD

MARIJANA KOVAČEVIĆ

Matični broj: 1487

Split, rujan 2024.

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

**UTJECAJ ZEOLITA ZASIĆENOG Fe-IONIMA I Fe, S-IONIMA NA
TOPLINU HIDRATACIJE CEMENTA CEM I**

ZAVRŠNI RAD

MARIJANA KOVAČEVIĆ

Matični broj: 1487

Split, rujan 2024.

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

**INFLUENCE OF ZEOLITE SATURATED WITH Fe-IONS AND
Fe, S-IONS ON THE HEAT OF HYDRATION OF CEMENT CEM I**

BACHELOR THESIS

MARIJANA KOVAČEVIĆ

Parent number: 1487

Split, rujan 2024.

TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

ZAVRŠNI RAD

Sveučilište u Splitu

Kemijsko-tehnološki fakultet u Splitu

Prijediplomski studij: Kemijska tehnologija, smjer: Kemijsko inženjerstvo

Znanstveno područje: Tehničke znanosti

Znanstveno polje: Kemijsko inženjerstvo

Mentor: prof. dr. sc. Pero Dabić

UTJECAJ ZEOLITA ZASIĆENOG Fe-IONIMA I Fe, S-IONIMA NA TOPLINU HIDRATACIJE CEMENTA CEM I

Marijana Kovačević, 1487

Sažetak:

U radu je ispitivan utjecaj prirodnog zeolita tipa klinoptilolita, te zeolita zasićenog Fe-ionima i Fe,S-ionima na toplinu hidratacije portland cementa, CEM I. Ispitivanje topline hidratacije provedeno je u trajanju od 48 sati hidratacije upotrebom diferencijalnog mikrokalorimetra pri 20 °C i uz omjer voda/cement, V/C = 0,5 te uz omjer voda/kruvo V/K = 0,5 za cimente uz dodatke prirodnog zeolita, te zeolita zasićenog Fe-ionima i Fe, S-ionima. Za prvih 48 sati hidratacije pomoću računalnog programa za svaki sat određena je toplina hidratacije, brzina oslobađanja topline i stupanj proreagiranosti za uzorke bez i uz dodatak zeolita zasićenog Fe-ionima i Fe, S-ionima. Nakon analize podataka utvrđeno je da dodatci ne mijenjaju mehanizam hidratacije, ali imaju utjecaj na vrijednosti praćenih parametara hidratacije koje su bitno niže u odnosu na cement bez dodataka. Dodatak prirodnog zeolita, te zeolita zasićenog Fe-ionima ne utječe na vrijeme pojave maksimuma krivulje topline hidratacije, dok se uz zeolit zasićen Fe i S-ionima maksimum pomiče prema kasnijim vremenima što upućuje na kasniju pojavu početka i kraja vezanja cementne paste uz ovaj dodatak.

Ključne riječi: cement, zasićeni zeolit, toplina hidratacije

Rad sadrži: 54 stranica, 26 slika, 7 tablica, 36 literaturnih referenci

Jezik izvornika: hrvatski

Sastav Povjerenstva za ocjenu i obranu završnog rada:

1. izv. prof. dr. sc. Damir Barbir
2. izv. prof. Marin Ugrina
3. prof. dr. sc. Pero Dabić

Datum obrane: rujan, 2024.

Rad je u tiskanom i elektroničkom (PDF) obliku pohranjen u Knjižnici Kemijsko-tehnološkog fakulteta u Splitu, Ruđera Boškovića 35, u javnoj internetskoj bazi Sveučilišne knjižnice u Splitu te u javnoj internetskoj bazi završnih radova Nacionalne i sveučilišne knjižnice.

BASIC DOCUMENTATION CARD

BACHELOR THESIS

University of Split

Faculty of Chemistry and Technology

Undergraduate Study of Chemical Technology, study orientation: Chemical Engineering

Scientific area: Technical Sciences

Scientific field: Chemical Engineering

Supervisor: Ph. D. Pero Dabić, full professor

INFLUENCE OF ZEOLITE SATURATED WITH Fe-IONS AND Fe, S-IONS ON THE HEAT OF HYDRATION OF CEMENT

Marijana Kovačević, 1487

Abstract:

The paper investigated the influence of natural zeolite of the clinoptilolite type and zeolite saturated with Fe-ions and Fe, S-ions on the heat of hydration of Portland cement, CEM I. The heat of hydration test was carried out during 48 hours of hydration using a differential microcalorimeter at 20 °C and with a water/cement ratio of $V/C = 0.5$ and with a water/solid ratio of $V/K = 0.5$ for cements with additions of natural zeolite and zeolite saturated with Fe-ions and Fe, S-ions. For the first 48 hours of hydration, a computer program was used to determine the heat of hydration, the rate of heat release and the degree of reactivity for samples without and with the addition of zeolite saturated with Fe-ions and Fe, S-ions. After analyzing the data, it was determined that the additives do not change the hydration mechanism, but they have an impact on the values of the monitored hydration parameters, which are significantly lower compared to cement without additives. The addition of natural zeolite and zeolite saturated with Fe-ions does not affect the time of the maximum appearance of the heat of hydration curve, while with zeolite saturated with Fe and S-ions, the maximum moves to later time, which indicates a later appearance of the beginning and end of cement paste binding with this addition.

Keywords: cement, saturated zeolite, heat of hydration

Thesis contains: 54 pages, 26 picture, 7 tables, 36 references

Original in: Croatian

Defence committee for evaluation and defense of bachelor thesis:

1. Ph. D. Damir Barbir, associate professor
2. Ph. D. Marin Ugrina, associate professor
3. Ph. D. Pero Dabić, full professor

Defence date: september, 2024.

Printed and electronic (PDF) form of thesis is deposited in Library of Faculty of Chemistry and Technology in Split, Ruđera Boškovića 35, in the public library database of the University of Split Library and in the academic archives and repositories of the National and University Library.

Završni rad je izrađen u Zavodu za anorgansku tehnologiju, Kemijsko-tehnološkog fakulteta u Splitu pod mentorstvom prof. dr. sc. Pere Dabića u razdoblju od siječnja do rujna 2024. godine.

Srdačno se zahvaljujem mentoru prof. dr. sc. Peri Dabiću na pomoći, savjetima i strpljenju.

Zahvaljujem se i svojoj obitelji koja mi je bila velika podrška tijekom studiranja.

ZADATAK ZAVRŠNOG RADA

Na osnovi mikrokalorimetrijskih mjerenja odrediti toplinu hidratacije cementnih uzoraka uz $T = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$ i $V/C (V/K) = 0,5$:

- portland cementa, CEM I
- portland cementa, CEM I uz dodatak 20% prirodnog zeolita tipa klinoptilolita
- portland cementa, CEM I uz dodatak 20% zeolita zasićenog Fe-ionima
- portland cementa, CEM I uz dodatak 20% zeolita zasićenog Fe, S-ionima

Dobivene izmjerene podatke obraditi u računalnom programu "Toplina hidratacije" te za svaki sat hidratacije izračunati: toplinu hidratacije, brzinu hidratacije i stupanj proreagiranoosti sustava u trajanju od 48 sati.

Dobivene podatke prikazati tablično za svaki sustav te grafički zajedničke krivulje ovisnosti toplina hidratacije, brzina hidratacije te stupanj proreagiranoosti o vremenu.

SAŽETAK

U radu je ispitivan utjecaj 20% dodatka različitih zeolita (prirodnog zeolita klinoptilolita, prirodnog zeolita klinoptilolita zasićenog Fe-ionima i Fe, S-ionima) na toplinu hidratacije portland cementa, CEM I. Ispitivanje topline hidratacije provedeno je u trajanju od 48 sati hidratacije upotrebom diferencijalnog mikrokolorimetra pri 20 °C i uz omjer voda/cement, $V/C = 0,5$ te uz omjer voda/kruto $V/K = 0,5$ za cimente uz dodatke prirodnog zeolita, te zeolita zasićenog Fe-ionima i Fe, S-ionima. Za prvih 48 sati hidratacije pomoću računalnog programa za svaki sat određena je toplina hidratacije, brzina oslobađanja topline i stupanj proreagiranoosti za uzorke bez i uz dodatak zeolita zasićenog Fe-ionima i Fe, S-ionima. Nakon analize podataka utvrđeno je da dodatci ne mijenjaju mehanizam hidratacije, ali imaju utjecaj na vrijednosti praćenih parametara hidratacije koje su bitno niže u odnosu na cement bez dodataka. Dodatak prirodnog zeolita, te zeolita zasićenog Fe-ionima ne utječe na vrijeme pojave maksimuma krivulje topline hidratacije, dok se uz zeolit zasićen Fe i S-ionima maksimum pomiče prema duljim vremenima što upućuje na kasniju pojavu početka i kraja vezanja cementne paste uz ovaj dodatak.

Ključne riječi: cement, zasićeni zeolit, toplina hidratacije.

SUMMARY

The paper investigated the influence of 20% addition of different zeolites (natural zeolite clinoptilolite, natural clinoptilolite zeolite saturated with Fe-ions and Fe, S-ions) on the heat of hydration of Portland cement, CEM I. The heat of hydration test was carried out during 48 hours of hydration using a differential microcalorimeter at 20 °C. and with a water/cement ratio of $V/C = 0.5$ and with a water/solid ratio of $V/K = 0.5$ for cements with additions of natural zeolite and zeolite saturated with Fe-ions and Fe, S-ions. For the first 48 hours of hydration, a computer program was used to determine the heat of hydration, the rate of heat release and the degree of reactivity for samples without and with the addition of zeolite saturated with Fe-ions and Fe, S-ions. After analyzing the data, it was determined that the additives do not change the hydration mechanism, but they have an impact on the values of the monitored hydration parameters, which are significantly lower compared to cement without additives. The addition of natural zeolite and zeolite saturated with Fe-ions does not affect the time of the maximum appearance of the heat of hydration curve, while with zeolite saturated with Fe and S-ions, the maximum moves to later times, which indicates a later appearance of the beginning and end of cement paste bonding with this addition.

Keywords: cement, saturated zeolite, heat of hydration

Sadržaj

UVOD	1
1. OPĆI DIO	2
1.1. CEMENT	3
1.1.1. Podjela cementa	4
1.2. PORTLAND ILI SILIKATNI CEMENT	5
1.2.1. Kemijski sastav portland cementa	6
1.2.2. Mineraloški sastav portland cementa	7
1.3. HIDRATACIJA PORTLAND CEMENTA	9
1.3.1. Hidratacija alita i belita	9
1.3.2. Hidratacija aluminatne faze	11
1.3.3. Hidratacija feritne faze	13
1.3.4. Mehanizam hidratacije portland cementa	13
1.3.5. Kinetika hidratacije portland cementa	14
1.3.6. Tvari i parametri koji utječu na hidrataciju portland cementa	17
1.4. DODATCI PORTLAND CEMENTU	18
1.4.1. Zamjenski dodatci	18
1.4.2. Aditivi kao dodatci	19
1.4.3. Zeolit kao dodatak cementu	21
1.5. METODE PRAĆENJA HIDRATACIJE CEMENTA	25
1.5.1. Mikrokolorimetrija	27
2. EKSPERIMENTALNI DIO	29
2.1. CILJ RADA	30
2.2. MATERIJALI	30
2.2.1. Portland cement, CEM I	31
2.2.2. Prirodni zeolit	31
2.2.3. Prirodni zeolit zasićen Fe-ionima	31
2.2.4. Prirodni zeolit zasićen Fe, S-ionima	32
2.3. Priprema uzorka	32
2.4. APARATURA	33
2.4.1. Diferencijalna mikrokolorimetrija	33
2.4.2. Konduktometrija	37
2.4.3. Rendgenska difrakcija X-zraka, XRD	38

3. REZULTATI I RASPRAVA.....	39
3.1. REZULTATI ODREĐIVANJA TOPLINE HIDRATACIJE CEMENTA.....	39
3.2. REZULTATI XRD ANALIZE	47
3.3. REZULTATI ODREĐIVANJA SPECIFIČNE ELEKTRIČNE PROVODNOSTI	49
4. ZAKLJUČCI.....	51
5. LITERATURA	52

UVOD

U posljednje vrijeme naglo se razvija industrija građevinskog materijala ima i negativne strane kao što su potreba za velikim količinama električne energije, iscrpljivanje prirodnih resursa te negativan utjecaj na okoliš. Danas se građevinska industrija okreće razvoju građevinskih materijala koji su prihvatljiviji za okoliš. Velika upotreba betona kao građevinskog materijala ima za posljedicu iscrpljivanje prirodnih resursa, kamena, pijeska i vode. Primarni sastojci betona – voda, cement i agregat imaju veliki utjecaj na okoliš. Pri proizvodnji cementa dolazi do emisije NO_x spojeva i CO₂.

Jedna od najučinkovitijih metoda smanjenja emisije stakleničkih plinova i potrošnje energije u cementnoj industriji je djelomična zamjena cementa silikatnim i alumosilikatnim materijalima.¹

Rješavanje problema otpadnog materijala iz drugih industrija leži u cementnim kompozitima. Materijali koji ione kadmija, olova, kroma, cinka i ostale ione opasne za okoliš apsorbiraju kroz razne fizikalne i kemijske procese (poput ionske izmjene), ne smiju se nekontrolirano odlagati u okoliš. Umjesto toga, moraju se stabilizirati i sanirati na način koji sprječava oslobađanje opasnih iona iznad dopuštenih vrijednosti tijekom dugotrajnog vremenskog perioda. Istraživanja stabilizacije industrijskog otpada i sličnih materijala s opasnim ionima pokazuju da se ti materijali mogu učinkovito stabilizirati očvršćivanjem u cementnim vezivima. Tako komponente opasnog otpada postaju fizički i kemijski imobilizirane unutar cementnog kompozita.²

Hidratacija cementa je složen kemijski proces koji se događa između vode, gipsa i minerala klinkera. Tijekom hidratacije minerali klinkera kao što su alit, belit, aluminatna faza i alumo-feritna faza s gipsom postaju hidratni spojevi, stvarajući cementni gel specifične čvrstoće. Čestice otpadnog materijala koje sadrže štetne ione cementni gel okruži i tako ih blokira procesom očvršćivanja.

Zadatak ovog rada je odrediti utjecaj dodatka prirodnog zeolita te zeolita zasićenog Fe-ionima i Fe, S-ionima na oslobođenu toplinu hidratacije portland cementa, CEM I.

1. OPĆI DIO

1.1. CEMENT

Cement je grupni naziv za anorganske građevinske materijale koji posjeduju svojstva vezivanja i hidrauličnosti. Porijeklo riječi cement inačica je riječi latinskog porijekla caedere - lomiti i lapidem - kamen. Adhezijska i kohezijska svojstva omogućuju mineralima i zrnima agregata međusobno povezivanje kako bi formirali kompaktnu strukturu betona.

Na osnovi europske norme ENV 197-1/2, cement se opisuje kao vezivno sredstvo hidrauličkih svojstava, što znači da je to sitno mljeveni anorganski materijal. Kada se pomiješa s vodom, stvara cementno vezivo koje se stvrdnjava putem hidratacije. Nakon procesa očvršćavanja i pod vodom čini krutu kompaktnu masu nepromjenjivog volumena.³

Procjenjuje se da je cement nastao prije minimalno 12 milijuna godina. Intenzivne geološke promjene kroz koje je Zemlja prošla u svojoj prošlosti rezultirale su stvaranjem prirodnog cementa. Ležišta cementnih spojeva locirana su na teritoriju današnjeg Izraela, a nastala su reakcijama između vapnenca i uljnog škriljca. Isprva se koristio taj cement, a s vremenom su se razvijale metode i tehnologije proizvodnje cementa.⁴

Danas su u upotrebi miješani cementi čije prednosti ovise o sadržaju mineralnih dodataka. Potreba za vodom i smanjena čvrstoća cementa ograničava sadržaj mineralnih dodataka, posebno prirodnih pucolana.⁵ Upotrebom pucolana u određenoj količini u cementnom klinkeru smanjuju se ekonomski i ekološki troškovi proizvodnje, a pridonosi se trajnosti cementa i otpornosti na kemijska djelovanja ili reakciju alkalnog agregata.⁶

Cement je postao najkorišteniji materijal u svijetu. Godišnja svjetska proizvodnja cementa je u rasponu od 500 do 2000 kg po stanovniku s tendencijom neprestanog rasta. Primjerice, 2006. godine proizvedeno je 2,6 milijardi tona cementa, zatim 2010. godine 3,3 milijarde, a 2013. godine čak 4 milijardi tona.⁷ Na slici 1 prikazan je portland cement.



Slika 1. Portland cement⁸

1.1.1. Podjela cementa

Prvu klasifikaciju veziva uveli su Rimljani, svrstavajući ih u dvije skupine: nehidraulička i hidraulička veziva. Mišljenje je bilo da nehidraulička vežu samo na zraku, a hidraulička pod vodom. Dakle, podjela se temeljila na postojanosti pod vodom, što nije točno.⁹ Navedena podjela ne uzima u obzir sve kemijske procese uključene u stvrdnjavanje veziva. Pravi temelj podjele veziva trebao bi biti na način kako ta veziva reagiraju s vodom i zrakom tijekom očvršćavanja.

Cement se dijeli prema mineralnom sastavu na silikatni i aluminatni cement. Pečenjem lapora ili vapnenca i gline dobiva se silikatni cement, čiji je najznačajniji predstavnik portland cement. Aluminatni cement se dobiva pečenjem boksita i vapnenca.¹⁰

1.1.1.1. Podjela cementa prema općim namjenama

Ako se gleda omjer klinkera i ostalih dodataka u portland cementu, razlikuje se pet vrsta cementa s općom namjenom:

- 1) CEM I – portlandski cement,

- 2) CEM II – portlandski cement s miješanim dodatkom,
- 3) CEM III – cement sa zgurom visokih peći (metalurški cement),
- 4) CEM IV – pucolanski cement i
- 5) CEM V – miješani cement.

Prethodno nabrojane vrste cementa imaju podvrste, što ovisi o količini klinkera i upotrijebljenog dodataka.¹¹

Za različite vrste cementa koriste se različiti dodaci. Na primjer, dodaci za cement tipa CEM II su:

- granulirana troska visoke peći (S),
- silicijska prašina – SiO_2 (D),
- leteći pepeo – silicijski (V) i kalcijski (W),
- pucolanski materijali – prirodni (P) i kalcinirani (Q),
- pečeni škriljevac (T) i
- vapnenac (L i LL).

1.2. PORTLAND ILI SILIKATNI CEMENT

Portland cement je glavni predstavnik silikatne grupe te ima najveću primjenu u usporedbi s ostalim vrstama cementa. Zagrijavanjem mješavina gline i vapnenca, ili drugih materijala približnog kemijskog sastava i reaktivnosti do oko 1450°C , proizvodi se cementni klinker. Djelomično stapanje dovodi do stvaranja čestica klinkera. Kalcijev oksid (CaO) i silicijev(IV) oksid (SiO_2) glavne su komponente cementnog klinkera. Izraženo u postotcima, sastav klinkera je 67% CaO , 22% SiO_2 , 5% Al_2O_3 , 3% Fe_2O_3 i 3% ostalih komponenti.¹²

Da bi se dobio portland cement, klinkeru se uklanja slobodno vapno, CaO_{sl} , melje se s 2 do 4 mas.% prirodnog gipsa ili sadre, $\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, koji služi kao regulator vezanja.¹³

1.2.1. Kemijski sastav portland cementa

Portland cement sadrži različite komponente od kojih su glavne: kalcijev oksid (CaO), silicijev(IV) oksid (SiO₂), aluminijev(III) oksid (Al₂O₃) i željezov(III) oksid (Fe₂O₃), (tablica 2.). Ovi oksidi su u cementu prisutni u obliku različitih minerala. Imena komponenti portland cementa prikazuju se skraćenicama, navedenim u tablici 1.

Tablica 1. Simboli oksida koji ulaze u sastav portland cementa³

Formula	Oznaka	Formula	Oznaka
CaO	C	MgO	M
SiO ₂	S	K ₂ O	K
Al ₂ O ₃	A	SO ₃	\bar{S}
Fe ₂ O ₃	F	H ₂ O	H

Tablica 2. Kemijski sastav portland cementnog klinkera³

Komponenta	w (mas. %)
CaO	58-67
SiO ₂	16-26
Al ₂ O ₃	4-8
Fe ₂ O ₃	2-5
Na ₂ O + K ₂ O	0-1
MgO	1-5
Mn ₂ O ₃	0-3
SO ₃	0,1-2,5
P ₂ O ₅	0-1,5
TiO ₂	0-0,5
Gubitak žarenjem	0-0,5

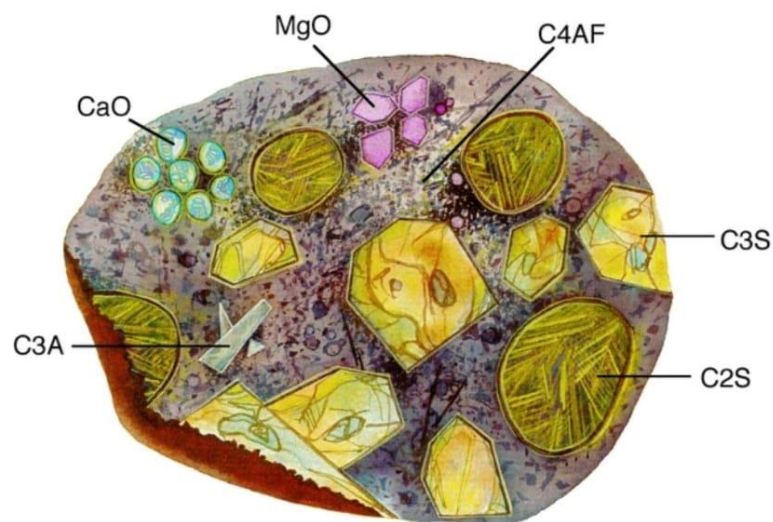
Kemijskom analizom primjećuje se postojanje malih količina popratnih oksida koji zbog niskog udjela nemaju utjecaja na svojstva cementa. Sporedni oksidi su: natrijev oksid (Na₂O), kalijev oksid (K₂O), magnezijev oksid (MgO) i sumporov(VI) oksid (SO₃).

Najnepoželjnija komponenta cementa je slobodni kalcijev oksid (CaO) koji nastaje zbog neadekvatnog odnosa sirovina, neodgovarajuće homogenizacije i miješanja te nedostatnog vremena ili neodgovarajuće temperature u peći.

Gubitak žarenjem predstavljaju tri komponente, koje pečenjem sirovine izlaze sljedećim redoslijedom: vlaga, kristalna voda, te CO₂. Vlaga i kristalna voda čine minimalan udio u sastavu cementa. CO₂ može biti u znatnijim količinama jer kalcijev karbonat (CaCO₃) se tijekom proizvodnje cementa zagrijava pri visokim temperaturama (oko 1450 °C) kako bi se dobio kalcijev oksid (CaO) (živo vapno) i ugljikov(IV) oksid (CO₂).

1.2.2. Mineraloški sastav portland cementa

Alit, belit, aluminatna i feritna faza su glavne mineralne komponente koje nastaju u portland cementnom klinkeru, a prikazani su na slici 2. Ugradnja stranih, izomornih iona, "onečišćuje" minerale cementnog klinkera i dovodi do nastanka supstituirane faze. Zbog toga minerali u klinkeru nisu čisti kemijski spojevi.



Slika 2. Minerali portland cementa¹⁴

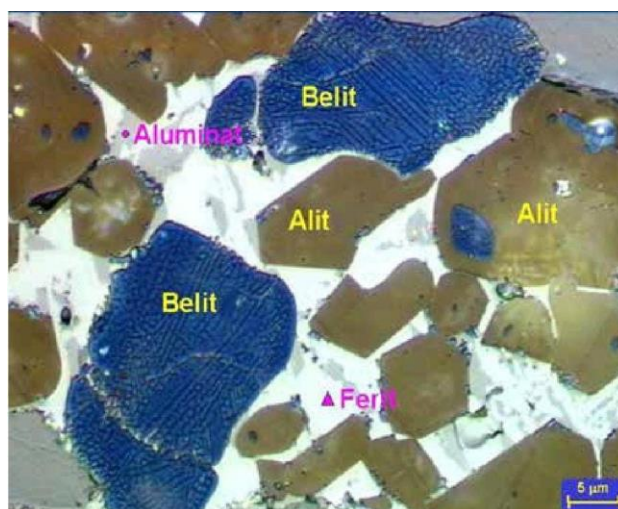
Alit ili trikalcijev silikat (Ca₃SiO₅ ili C₃S) s masenim udjelom većim od 50% najzastupljeniji je mineral u portland cementnom klinkeru. Dobiva se reakcijom C₂S s

CaO pri temperaturama iznad 1250 °C. Sporim hlađenjem pri nižim temperaturama od 1250 °C dolazi do raspada C_3S na C_2S i CaO. Karakteriziran je brzom hidratacijom i očvršćivanjem. Pridonosi čvrstoći nakon tjedan dana, a nakon 28 dana postiže najveću moguću čvrstoću.³

Belit ili dikalcijev silikat (Ca_2SiO_4 ili C_2S) je β -modifikacija C_2S -a koji je jedini od četiri modifikacije dikalcijeva silikata komponenta klinkera. Odlikuje ga mala toplina hidratacije, sporo vezanje i očvršćivanje. Čvrstoća alitnog minerala postiže se nakon godinu dana.³

Aluminatna faza, odnosno trikalcijev aluminat ($Ca_3Al_2O_6$ ili C_3A) nema polimorfnih modifikacija. Burna reakcija s vodom može se usporiti dodatkom gipsa. Nema izraženih hidrauličkih karakteristika, no koristan je za postizanje ranih čvrstoća cementnih pasti ili betona. Količina ove komponente ograničena je na iznose manje od 10 mas.% jer napredovanjem hidratacije dolazi do skupljanja.³

Alumo-feritna faza ili tetrakalcijev aluminat ferit (Ca_2AlFeO_5 ili C_4AF) je čvrsta otopina sastava $C_2A_xF_{1-x}$ u kojoj x može imati vrijednost u intervalu 0 - 0,7, odnosno otopina sastava C_2F-C_2A . Doprinos ove komponente čvrstoći cementa je neznatan. Uloga C_4AF je topljenje pri temperaturi od 1410 °C. Karakterizira ga razvijanje topline tijekom hidratacije, brzo reagira, ali sporije od C_3A . Korigira loša svojstva alita. Nastaje radi upotrebe sirovina na bazi željeza i aluminijski koji se upotrebljavaju kako bi se snizila temperatura klinkerizacije.^{3,15} Na slici 3. prikazani su osnovni minerali klinkera.



Slika 3. Mikroskopska slika osnovnih minerala klinkera¹⁶

1.3. HIDRATACIJA PORTLAND CEMENTA

Hidratacija portland cementa je vrsta kompleksnog procesa koji obuhvaća fizikalne i kemijske promjene. Tijekom hidratacije reagiraju minerali klinkera, C_3S , C_2S , C_3A , C_4AF , te dodani sulfati (gips ili sadra) s vodom.¹⁷ Brojni parametri utječu na rezultat procesa hidratacije, kao što su temperatura, vodo/cementni omjer, dodatci. Reakcije hidratacije idu u smjeru postizanja ravnotežnog stanja, a odvijaju se dok su prisutni reaktanti ili postoji slobodni prostor za stvaranje hidratacijskih produkata (C-S-H faza).¹ Hidratacija se može pratiti i određivanjem posljedica hidratacije, topline hidratacije, specifične vodljivosti cementne paste, promjene pH vrijednosti i drugih parametara.

Na početku hidratacije s vremenom dolazi do ugušćivanja cementne paste u krutu masu koja može izdržati opterećenje na tlak bez deformacija. Prijelaz cementa iz fluidnog stanja u kruto naziva se solidifikacija. Ugušćivanje je popraćeno smanjenjem poroznosti, a očvršćivanje dovodi do uspostave konačnih mehaničkih svojstava.¹

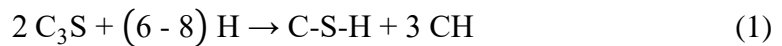
Molekule vode hidratacijom okružuju ione čestice minerala cementa, kristalna rešetka se destabilizira, uzrokujući napuštanje iona iz rešetke i njihov prijelaz u otopinu. Nakon toga, dolazi do procesa zasićenja i prezasićenja što rezultira formiranjem novih spojeva, u obliku hidrata i hidroksida.

Reakcije kalcijevih silikata i kalcijevih aluminata s vodom su popraćene razvojem topline. Negativna posljedica su pukotine u betonu. Rješenje se nalazi u korigiranju mineralnog sastava cementa.

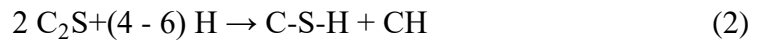
U pokušaju objašnjavanja mehanizma odvijanja hidratacije, proučava se hidratacija pojedinih cementnih konstituenata: alita, belita, aluminatne faze i aluminoforitne faze.

1.3.1. Hidratacija alita i belita

Alit i belit čine 70 - 80 % masenog udjela hidraulične komponente cementnog klinkera. Njihova hidratacija može se prikazati sljedećim reakcijama:

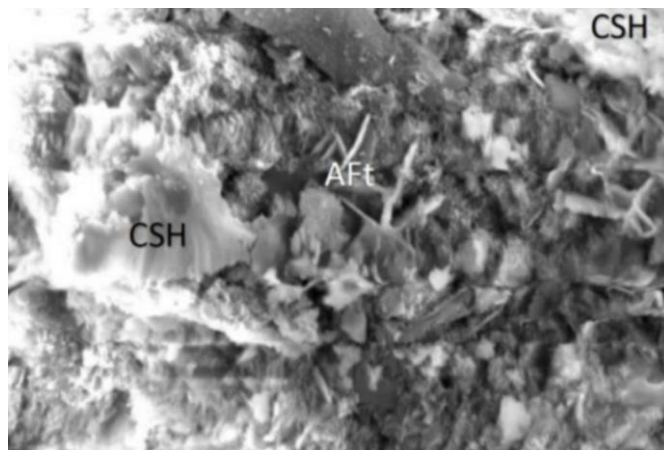


(alit) (portlandit)

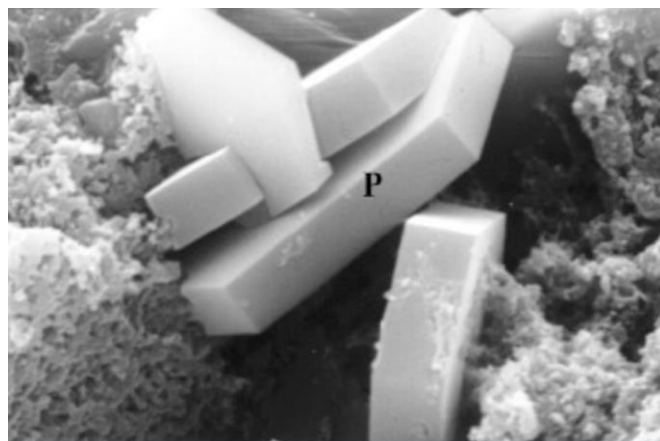


(belit) (portlandit)

Navedene reakcije su egzotermne. Dolazi do otpuštanja kalcijeva hidroksida, $Ca(OH)_2$, poznatog i pod nazivom portlandit (CH). Glavni produkt reakcija je slabo kristalični, gotovo amorfni $C_3S_2H_4$ koji se naziva C-S-H produkt (slika 4.). C-S-H ima specifičnu strukturu, netopljiv je u vodi i posjeduje veliku specifičnu površinu stoga stvara čvrstu strukturu u cementnoj pasti i odgovoran je za razvoj mehaničkih karakteristika cementa.³



Slika 4. Kristalna struktura CSH faza¹⁸



Slika 5. Kristali portlandita u cementnom matriksu⁹

Usporedbom jednadžbi reakcija hidratacije alita i belita, može se zaključiti da alit stvara znatniju količinu portlandita (slika 5.), a belitom nastaje veći udio C-S-H faze. Reakcija alita oslobađa veću količinu topline.

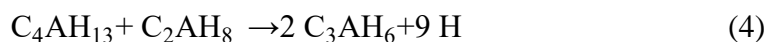
Objašnjenjem hidratacije alita može se objasniti hidratacija portland cementa budući da je alit glavni i najzastupljeniji konstituent portland cementa. Hidratacijski proces se može sagledati kroz pet faza. U prvom periodu se Ca^{2+} ioni iz kristalnih rešetki otpuštaju u otopinu nizom brzih reakcija, tj. dolazi do kontakta C_3S s vodom. Slijedi indukcijski period tijekom kojeg se povećava koncentracija Ca^{2+} iona u otopini dok se ne ostvari konstanta produkta topljivosti za $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Nakon što se zadovolji konstanta produkta topljivosti doći će do kristalizacije $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Treći period označen je taloženjem, formiraju se znatnije količine CSH faza i portlandita. Nakon 24 sata dolazi do četvrtog perioda, perioda usporavanja koji je posljedica zgušnjavanja hidratacijskog produkta, snižavanja poroznosti i migracije iona na granici između čvrstog i tekućeg stanja. Usporeno kretanje iona na granici čvrste i tekuće faze označava peti period koji je kontroliran difuzijom iona.³

1.3.2. Hidratacija aluminatne faze

Sljedeće jednadžbe opisuju reakcije aluminatne faze i vode:



(heksagonski hidrat)

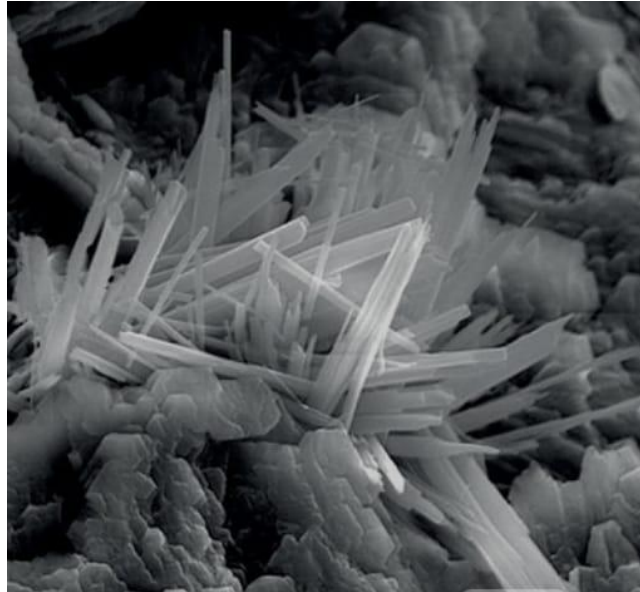
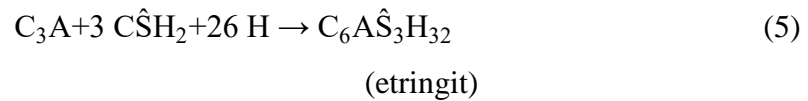


(kubični hidrat)

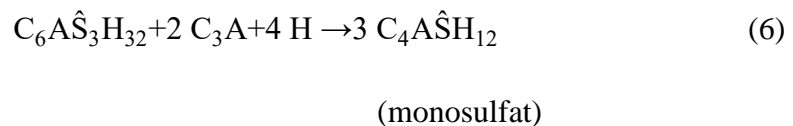
Na početku je proces vrlo brz, nakon čega dolazi period usporavanja reakcije što je uvjetovano incijalnim produktom, heksagonskim hidratima, koji oblikuju zaštitnu granicu na površini zrna C_3A .

Trikalcijev aluminat trenutno reagira s vodom, te se reakcija usporava dodatkom gipsa tijekom mljevenja klinkera. Hidratacije C_3A i C_4AF sagledavaju se zajedno jer se

uz nazočnost gipsa s vodom dobiva produkt koji je strukturno sličan. Reakcija C_3A uz nazočnost gipsa prikazuje se navedenim jednadžbama:



Slika 6. Kristalna struktura etringita²⁰

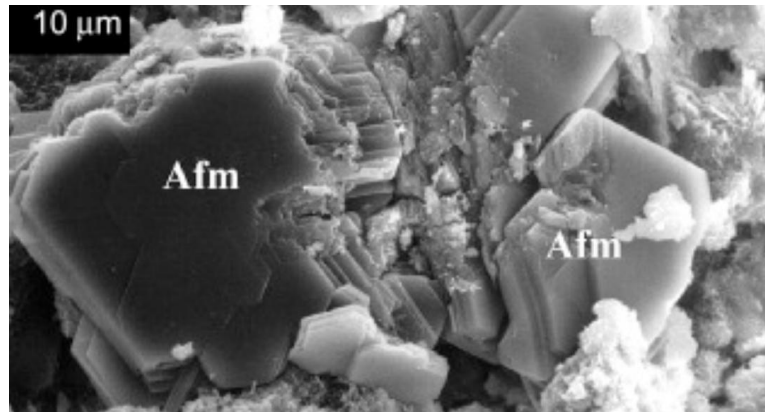


U nazočnosti hidroksidnih, alkalnih i sulfatnih iona smanjena je topljivost C_3A što objašnjava usporavanje reakcije vezanja. Sadržaj aluminata i iona sulfata u otopini će definirati koja se kristalna tvar formira, bilo kalcijev aluminat trisulfat hidrat ili kalcijev aluminat monosulfat hidrat. Ako je otopina zasićena kalcijevim i hidroksidnim ionima dovodi do nastanka etringita (slika 6.) kojeg karakteriziraju prizmatične iglice, za razliku od monosulfata koji kristalizira u obliku tankih heksagonalnih pločica.

Prvo kristalizira etringit zbog visokog omjera sulfata i aluminata u otopini. Kada se smanji količina iskoristivog Ca-sulfata, a poveća koncentracija iona aluminata u otopini, što je posljedica ponovno uspostavljene hidratacije C_3A i C_4AF , etringit gubi stabilnost i dolazi do konverzije u konačni produkt hidratacije portland cementa.

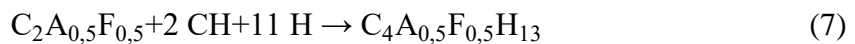
1.3.3. Hidratacija feritne faze

Na slici 7. Prikazana je kristalna struktura Afm faze.



Slika 7. Kristalna struktura AFm faza²¹

Alumoferitna faza je najmanje istražena komponenta. Pretpostavlja se da se alumoferitna faza u hidratacijskom procesu djeluje kao aluminatna faza. Proces hidratacije alumoferitne faze u odsustvu gipsa prikazuje se reakcijom:



Hidratacijom feritne faze nastaju heksagonski hidrati koji se pri 20 °C konvertiraju u kubične.³ Uz prisustvo gipsa dolazi do formiranja etringitne faze. Nakon što se potroše slobodni sulfatni ioni oni se pretvaraju u monosulfatni hidrat.

1.3.4. Mehanizam hidratacije portland cementa

Reakcije hidratacije pojedinačnih minerala portlandskog klinkera prikazane su prethodnim jednadžbama (1-7). U stvarnom sustavu cement-voda, hidratacijski procesi su znatno složeniji zbog prisutnosti različitih krutih hidratiziranih spojeva, anhidrida i vode s različitim ionima. Hidratacijom se mješavina anhidrida portlandskog cementa i vode zgusne do postizanja konačne čvrstoće. Kako se gustoća povećava, poroznost se smanjuje, a povećanje čvrstoće dovodi do postizanja konačnih mehaničkih svojstava.¹³

Mehanizam kojim bi se objasnila hidratacija portland cementa je sukladan analogiji sa "silikatnim vrtom". Miješanjem cementa s vodom formira se polupropusna ovojnica silikatnih hidrata oko silikatnih čestica čime je uvjetovan početak indukcijuskog perioda. Kalcijevi ioni imaju mogućnost difuzije kroz tu ovojnicu u smjeru tekuće faze, a ispod ostaju zarobljeni silikatni ioni što dovodi do povećanja vrijednosti osmotskog tlaka. Nakon postizanja maksimalnog iznosa tlaka, ovojnica puca i hidrosilikati osiromašeni za Ca^{2+} -ione koji su difundirali, prelaze u otopinu gdje se odvija rekombiniranje s Ca-ionima i formiraju hidrati oblika šupljih cjevčica. Otapanje se zatim odvija unutar prostora originalne čestice.³

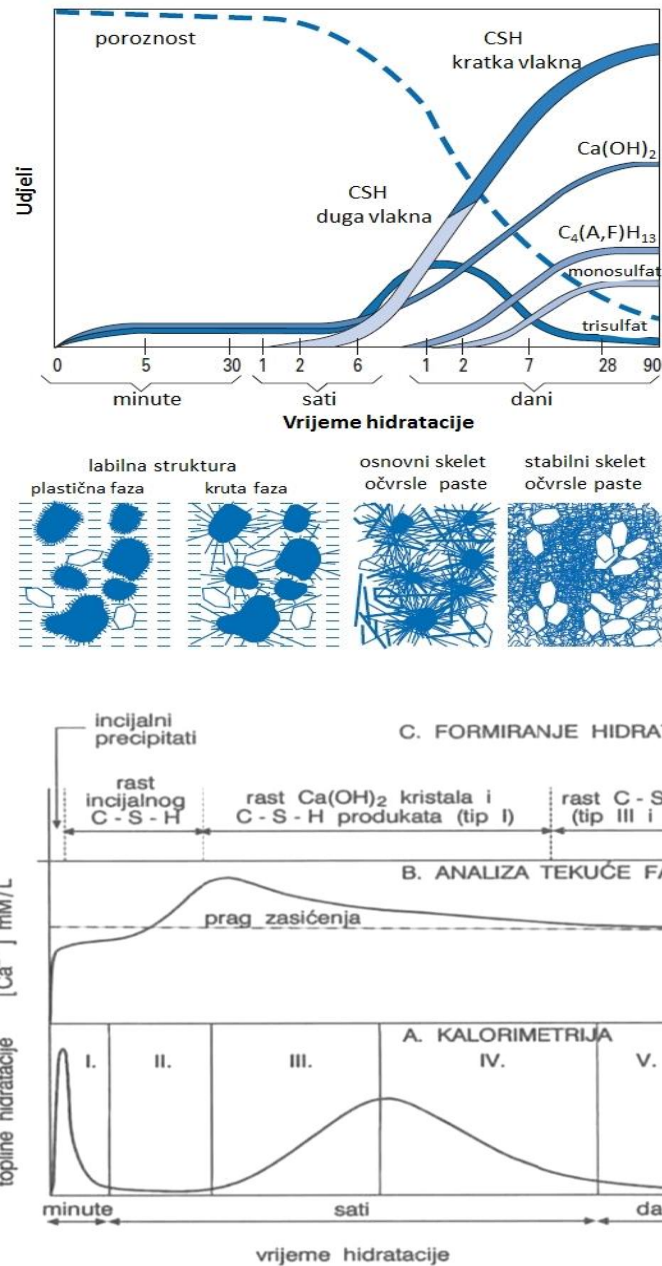
Opisanim mehanizmom se ne dolazi do sasvim jasnog objašnjenja mehanizma hidratacije.

1.3.5. Kinetika hidratacije portland cementa

Tijekom hidratacije cementa kemijska, fizikalna, mehanička i električna svojstva cementne paste se mijenjaju. Shodno tome hidratacija se može pratiti određivanjem kemijskog sastava, entalpije, brzine prolaska ultrazvuka, promjene volumena i promjene čvrstoće cementne paste.¹

Kinetička analiza temelji se na definiranju stupnja hidratacije koja je u funkciji vremena. Opisuje se grafom na kojem se zamjećuju intervali povećavanja i smanjivanja brzine reakcije hidratacije. Osnova za eksperimentalno mjerenje promjene stupnja hidratacije tijekom vremenu je promjenjiva veličina koja se može izmjeriti poput topline hidratacije, količine nastalog CH-a ili ukupne kemijski vezane vode u produktima.

Načini praćenja tijekom reakcija hidratacije portland cementa su koncentracije nastalih produkata tijekom hidratacije, praćenja razvoja mikrostrukture cementa i uz pomoć krivulja razvoja topline. (Slika 8.)



Slika 8. Shematski prikaz promjena pri hidrataciji portland cementa³

Stvara se pet faza koje se dijele:

- FAZA I (pred indukcijski period ili inicijalni period),
- FAZA II (indukcijski period),
- FAZA III (ubrzavajući period),
- FAZA IV (period usporavanja) i
- FAZA V (period difuzije).

FAZA I (predindukcijski period)

Početak ove faze je dodavanje vode u cement, što dovodi do izmjene iona između čvrste i tekuće faze. Reakcija između C_3A i gipsa uzrokuje visoku vrijednost topline hidratacije na početku. U ovom periodu dolazi i do naglog povećanja pH vrijednosti sustava radi reakcije slobodnog CaO s vodom i pH vrijednost postaje veća od 12. Produkt spomenute reakcije je etringit koji usporava hidrataciju C_3A pa dolazi do naglog pada brzine reakcije s čime nastupa indukcijska faza. Vremensko trajanje ove faze je 15 do 30 minuta.

FAZA II (indukcijski period)

Ova faza donosi miran period bez reakcija. Sa slike 8. se može zaključiti da je riječ o kontinuiranom stupnju hidratacije, zbog čega je moguće ugrađivanje i obrađivanje portland cementom, to jest betonom. Prije početka vezanja moguće je izdvajanje vode. Trajanje faze pri sobnoj temperaturi je od 1 do 3 sata. Na kraju faze nastupa početak vezanja pa pasta postaje čvršća. U indukcijskom periodu koncentracija kalcijevih i hidroksidnih iona dostiže graničnu vrijednost, te se reakcije C_3A i C_3S ubrzavaju što označava početak faze akceleracije.

FAZA III (ubrzavajući period)

1) Maksimalna brzina oslobađanja topline postiže se u ovoj fazi hidratacije. Trajanje faze od 3 do 12 sati je uvjetovano kemijskim sastavom cementa i temperaturom. Tijekom trajanja ove faze, dolazi do početka nukleacije i rasta C-S-H faza i $Ca(OH)_2$.

2) Na površini čestica nastaju tanke ljuske koje sadrže C-S-H faze i djelomično štapičaste AF_t produkte. Dolazi do smanjenja koncentracije kalcijevih iona u tekućoj fazi te nastanka velike količine topline. Smanjuje se poroznost cementne paste zbog taloženja C-S-H i ostalih produkata hidratacije.

FAZA IV (period usporavanja)

Pretpostavke za objašnjenje perioda usporavanja:

1) otapanje C_3S ograničava brzinu hidratacije,

- 2) difuzija reaktanata kroz sloj hidratacijskih produkata koji je sve veći ima ograničavajući utjecaj brzinu hidratacije,
- 3) nastajanje hidrata usporeno je gubitkom slobodnog prostora u hidratizirajućem kompozitu.

U ovom periodu odvija se reakcija gipsa i C_3A , te nastaje etringit (AF_t produkt). Nedostatak sulfata dovodi do otapanja etringita i njegove reakcije s $Al(OH)_4^-$ čime nastaje monosulfo aluminat hidrat (AF_m produkt). Trajanje faze je od 4 do 150 sati.

FAZA V (period difuzije)

Karakterizira je mala količina razvijene topline hidratacije. Dolazi do prekida svih reakcija u ovoj fazi, te beton postiže krajnju čvrstoću.^{3,13,15}

1.3.6. Tvari i parametri koji utječu na hidrataciju portland cementa

Parametri koji imaju utjecaj na brzinu hidratacije, to jest na izgled hidratacijske krivulje su:

- vrsta cementa,
- vodocementni omjer,
- temperatura odvijanja reakcija hidratacije i
- prisutnost kemijskih i mineralnih dodataka.

1.3.6.1. Vrsta cementa

Kemijski sastav cementa i finoća mljevenja imaju poseban utjecaj na hidrataciju. Kemijski sastav definira brzine hidratacije pojedinih minerala te njihov doprinos toplini hidratacije. Finije mljeven cement ima veću specifičnu površinu koja je podvrgnuta reakcijama s vodom. Finije mljeven cement brže hidratizira što uzrokuje brže oslobađanje topline.

1.3.6.2. Vodocementni omjer

Definira se omjerom mase vode i mase cementa u mješavini. Stupanj hidratacije je povezan s vodocementnim omjerom koji ima utjecaj na hidratacijsku brzinu. Niži V/C omjer uz jednake sastojke u mješavini daje beton koji je po svim karakteristikama kvalitetniji. U praksi se nastoji postići što niži V/C omjer.

1.3.6.3. Temperatura odvijanja reakcija hidratacije

Povećanjem temperature povećava se brzina velikog broja kemijskih reakcija. Utjecaj koji temperatura ima na brzinu hidratacije je jako kompleksan. Uzrok kompliciranog utjecaja temperature se krije u poli - mineralnom sastavu cementa. Isto tako različiti mehanizmi reakcija odvijaju se istovremeno. Također temperatura ima utjecaj na morfologiju i strukturu produkata.

1.3.6.4. Utjecaj mineralnih kemijskih dodataka

Hidratacijom se može upravljati upotrebom mineralnih (leteći pepeo, granulirana troska ili zgura) i kemijskih (ubrzivači, plastifikatori, usporivači, superplastifikatori) dodataka. Radi olakšavanja mljevenja i modificiranja svojstava cementa kemijski dodatci se primjenjuju u izrazito niskoj količini. Dok se pak mineralne dodatke dodaje radi uštede energije i u relativno velikim količinama. Mineralni dodatci se dijele na prirodne (pucolani, vulkanski pepeo) i industrijske (leteći pepeo, troska visokih peći, itd).²²

1.4. DODATCI PORTLAND CEMENTU

1.4.1. Zamjenski dodatci

Zamjenski dodatci se dodaju u iznosu većem od 5 mas. % u odnosu na masu cementa. Dodatci se primjenjuju iz dva osnovna razloga. Ostvarivanje određenih

promjena u cementnom kompozitu, tj. utjecaj na njegova svojstva je prvi razlog. Drugi razlog leži u ekonomskom pogledu, jer se skupi materijal zamjenjuje znatno jeftinijim. Tako se dobiva nova vrsta cementa, koja je podvrsta cementa CEM II.

S obzirom na vrstu kemijske reakcije dodatke se može podijeliti na:

- tvari koje potencijalno posjeduju hidraulična svojstva, ali zahtijevaju aktivatore poput troske visoke peći,
- tvari koje djelomično imaju hidrauličko svojstvo kao i pucolansko svojstvo poput letećeg pepela s visokim sadržajem CaO,
- tvari koje posjeduju visoku pucolansku aktivnost kao što su filtarska SiO₂ prašina i pepeo rižinih ljuski,
- tvari koje čine normalne pucolane,
- tvari u koje se može ubrojiti zeolite kao alumosilikate i
- različite mineralne tvari, kao što su sporo ohlađena troska, slabo reaktivni pepeo rižinih ljuski, pepeo termoelektrane itd.²³

1.4.2. Aditivi kao dodatci

Cementnim kompozitima se dodaju tvari koje modificiraju svojstva cementa, a nazivaju se aditivima. Ukupna količina aditiva mora biti u granicama od 0,05 do 3 mas.%. Aditivi ne smiju pospješiti koroziju kao niti slabiti karakteristike cementa/betona. S obzirom na djelovanje na reakcijski sustav dijele se na:

- aditive koji imaju utjecaj na hidrataciju (ubrzivači i usporivači),
- aditive s djelovanjem na obradu i ugradivost (plastifikatori i superplastifikatori),
- aditive za vodonepropusnost (aeranti ili uvlačivači zraka),
- aditive koji imaju posebno djelovanje (inhibitori korozije, antifrizne tvari) i
- aditive s kombiniranim djelovanjem.¹³

Ubrzivači potiču stvaranje hidratacijskih produkata i smanjuju vrijeme vezanja cementa. Podjela je na kloridne i beskloridne ubrzivače.

Usporivači, obrnuto od ubrzivača, imaju zadatak usporiti brzinu vezanje cementa, to jest oni povećavaju prijelazno vrijeme iz plastičnog u očvrsnulo stanje. Mogu podnijeti visoke temperature.

Superplastifikatori smanjuju količinu vode u mješavini, s tim da ne dolazi do promjena u njenoj obradi ili da se poboljša obradivost bez promjene količine vode. Dodatak superplastifikatora dovodi do raspršivanja većih skupina cementnih čestica u manje, zbog čega dolazi do smanjenja vode sadržane u tim aglomeratima. Dije se u četiri skupine:

- sulfonirane melamin-formaldehidne kondezate (SMF),
- sulfonirane naftalen-formaldehidne kondezate (SNF),
- modificirane lignosulfonate (MLS) i
- ostale vrste (esteri sulfonskih kiselina, itd.).

Plastifikatori smanjuju vodu potrebnu za pripremu mješavine određene obradivosti. Također uzrokuju smanjenje površinske napetosti vode i čestica cementa čime omogućuju brže kvašenje i potpunu hidrataciju. Dije se prema utjecaju na hidrataciju na:

- normalni plastifikatori (NP) koji ne uzrokuju izraženiju promjenu stupnja hidratacije,
- plastifikatori-ubrziivači (PA) koji dovode do povećanja stupnja hidratacije i
- plastifikatori-usporivači (PR) koji dovode do smanjenja stupnja hidratacije u ranoj fazi.

Aeranti se odlikuju smanjenom površinskom napetošću između vode i čestica cementa. Glavna uloga im je da funkcioniraju kao agens za stvaranje pjene kako bi nastali mjehurići kojima je zadatak onemogućivanje ulaska vode u cementni kompozit. Dije se na:

- soli aktivnih smola,
- sintetske deterdžente,
- soli sulfoniranog lignina,
- soli karbonskih kiselina,
- soli dobivene od proteinskog materijala,
- masne kiseline i njihove soli i
- organske soli sulfoniranih ugljikovodika.

Antifrizi su sredstva koji imaju primjenu pri niskim temperaturama, ispod 0 °C. Onemogućavaju smrzavanje hidratizirajućeg cementnog kompozita produžujući mu trajanje. Podijeljeni su u dvije skupine:

- antifrizni dodatci koji uzrokuju snižavanje ledišta tekuće faze u kompozitu (NaNO₃ i urea) i
- antifrizni dodatci koji ubrzavaju vezanje i očvršćivanje cementa, te imaju izražena antifrizna svojstva (NaCl, CaCl₂, NaNO₂).²⁴

1.4.3. Zeolit kao dodatak cementu

Riječ zeolit je grčkog podrijetla koja ima značenje "kipući kamen". Obrazloženje leži u tome što prirodni zeolitni minerali koji apsorbiraju vodu koja ključa kad se zagriju.²⁵

Opisuje se kao hidratizirani alumosilikati, posebne trodimenzionalne strukture, koje sadrže SiO₄⁴⁻ i AlO₄⁵⁻ tetraedare međusobno povezane kisikovim atomima. Strukturu zeolita karakterizira umrežena struktura koja sadržava šupljine. Šupljine su spojene kanalima definiranog oblika i veličina u kojima se smješta. Voda koja može biti do 25% njihove mase. Neutralizacija negativnog naboja na AlO₄⁵⁻ na tetraedrima, koji je posljedica izomorfne zamjene četverovalentnog silicija s trovalentnim aluminijem, vrši se ugrađivanjem hidratiziranih alkalijskih i zemnoalkalijskih kationa (Na⁺, K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺). Ti kationi imaju mogućnost izmjene s kationima iz otopine koji su u dodiru sa zeolitom.²⁶

Zeolitna skupina minerala sadrži više od 40 vrsta koje se pojavljuju u prirodi. Zeoliti su najveća skupina silikatnih minerala. Najčešće vrste prirodnih zeolita su klinoptilolit, beulandit, analcim, chabazit i mordenit (slika 9.).⁵



Slika 9. Primjeri prirodnih zeolita²⁷

Za obradu otpadnih industrijskih voda zasićenih metalnim ionima koristi se zeolit zbog sposobnosti izmjene iona. Kationi s aktivnih mjesta (Na^+ i Ca^{2+}) izmjenjuju se s kationima teških metala iz otpadne vode. Zbog niske cijene i široke rasprostranjenosti najčešće se koristi zeolit tipa klinoptilolit. Zaostale količine zeolita zasićenog ionima nakon procesa pročišćavanja vode moraju se na odgovarajući način zbrinuti i stabilizirati tako da se onemogući otpuštanje po okoliš opasnih iona u većim količinama od dopuštenih.^{28,29}

Istraživanja su dokazala da je stabilizacija moguća očvršćivanjem u cementnim kompozitima. Hidratacija cementa je proces koji uspješno stabilizira opasni otpad.²

Zasićeni zeoliti se koriste kao zamjenski dodatci cementu mijenjajući uvjete hidratacije. Dolazi do reakcija između uvedenog zeolita i cementa te nastaju različiti produkti. Radi visoke pH vrijednosti u cementnim sustavima i djelovanja OH^- iona alumosilikatna struktura dodanog zeolita puca. Dolazi do prijelaza depolariziranih molekula $[\text{SiO}(\text{OH})_3]^-$ i $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ u vodenu otopinu gdje dolazi do reakcije s Ca^{2+} ionima i stvaranja hidratiziranog produkta kalcijeva silikata i kalcijeva aluminata koji su slični produktima koji nastaju tijekom hidratacije. Ovi produkti će pridonijeti mehaničkoj čvrstoći cementa.⁵

Ispiranjem cementnih kompozita sa zasićenim zeolitom koncentracija otpuštenih štetnih iona mora biti unutar normi. Također, mora se spriječiti ispuštanje štetnih

sastojaka tijekom dugotrajnog izlaganja atmosferskim uvjetima i vodenim elektrolitima. Zeolit smanjuje poroznost cementne paste i poboljšava karakteristike mikrostrukture površine između cementne paste i agregata.^{30,31}

1.4.3.1. Strukture zeolita

Strukturu zeolita se idejno prikazuje uz pomoć tzv.

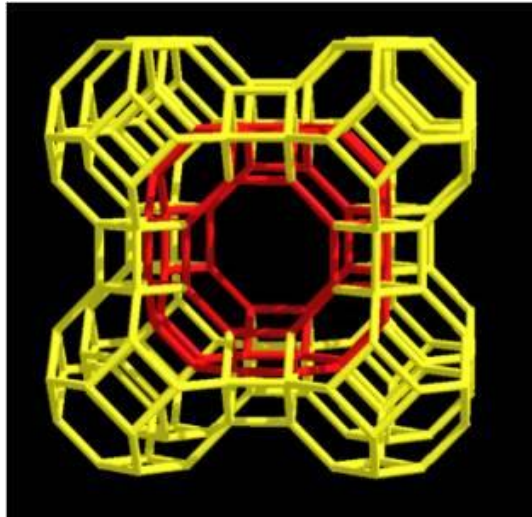
- primarnih strukturnih jedinica (PBU; engl. *Primary building units*),
- sekundarnih strukturnih jedinica (SBU, engl. *Secondary building units*),
- periodičnih strukturnih jedinica (PerBU, engl. *Periodic Building Units*) i
- kompozitnih strukturnih jedinica (CBU, engl. *Composite Building Units*).

Primarne strukturne jedinice su predstavljene TO_4 tetraedrima, u kojima T predstavlja atome Al ili Si, centralni tetraedarski koordinatni atom koji je okružen perifernim kisikovim atomima. Radi opisivanja strukturne značajke zeolita uvedeni su gradacijski elementi građe što je omogućilo raščlanjivanje zeolitne strukture na osnovne dijelove koji su veći od primarnih strukturnih jedinica. Najčešće upotrebljavane su SBU, PerBU, CBU.

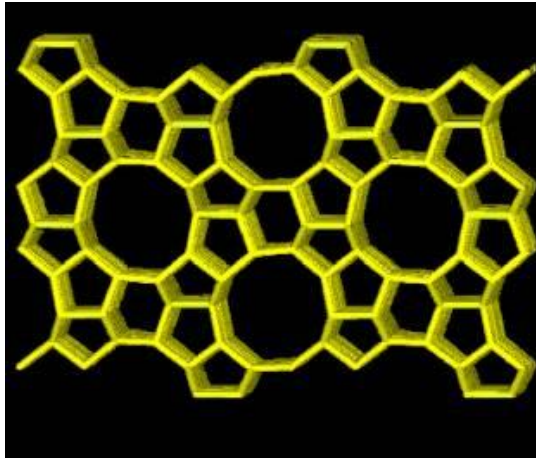
Dakle, AlO_4 i SiO_4 tetraedri se spajaju pomoću zajedničkog atoma kisika te tako izgrađuju SBU (sekundarne strukturne jedinice). SBU karakterizira jednostavan geometrijski razmještaj primarnih tetraedara, tj. složenih 4-, 6-, 8-, 10- ili višečlanih prstenova. Treba reći da su SBU samo teorijske topološke građevne jedinice.

Međusobnim spajanjem različitih ili istovrsnih SBU formiraju se 0-, 1- ili 2-dimenzionalne periodične strukturne jedinice – PerBU koje imaju nepromjenjivu strukturu ili kompozitne strukturne jedinice – CBU koje predočuju uobičajene strukturne značajke koje se nalaze u više od jednog zeolita. Posljedica navedenog povezivanja su strukturne šupljine koje su spojene kanalima definirane veličine i oblika.

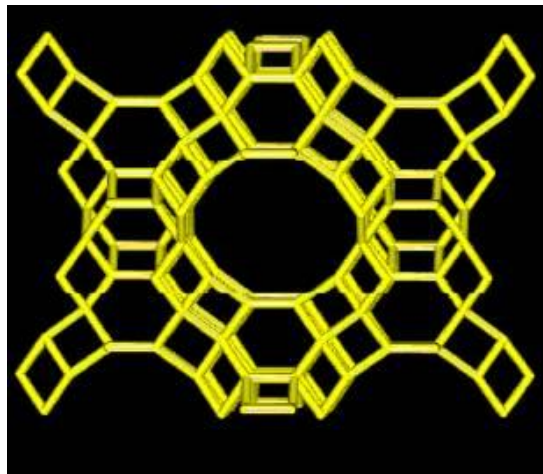
Strukture zeolita prikazane su na slikama 10-12.



Slika 10. Struktura zeolita tipa LTA (Zeolit A)²⁵

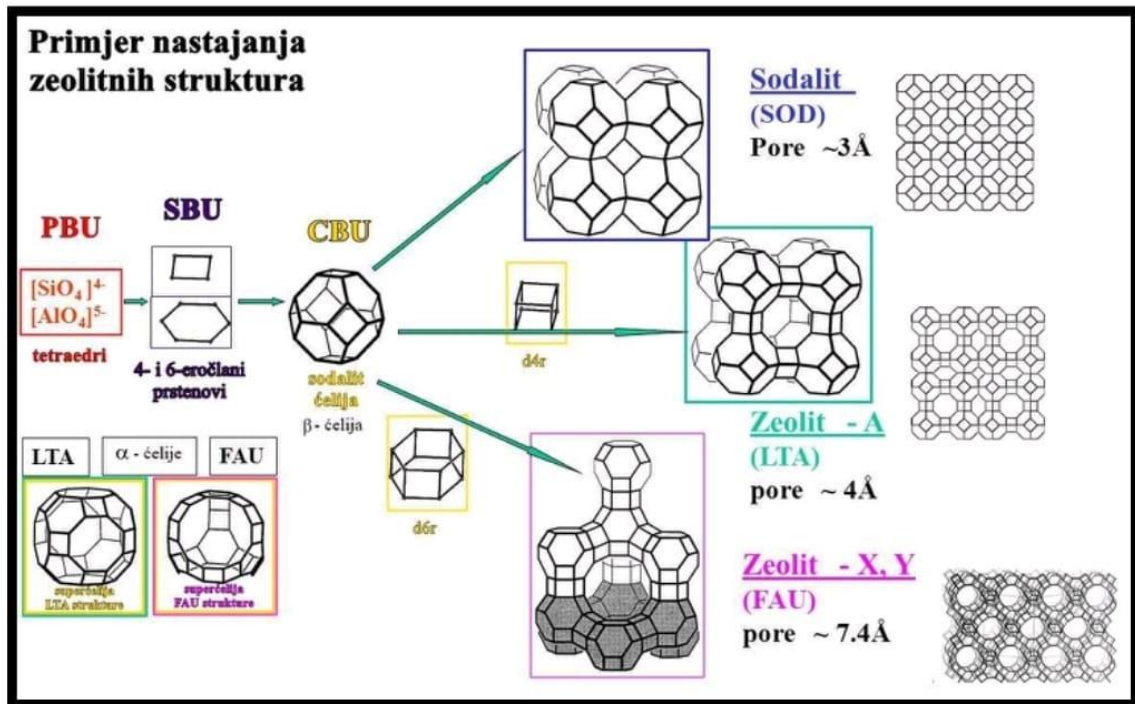


Slika 11. Struktura zeolita tipa MFI²⁵



Slika 12. Struktura zeolita FAU (Zeolit Y)²⁵

Slika 13. prikazuje shemu nastajanja tri različita tipa struktura zeolita koje imaju sličnu jediničnu ćeliju.



Slika 13. Shema nastajanja 3 različita tipa struktura zeolita (SOD; LTA; FAU) koje imaju sličnu jediničnu ćeliju³²

Sastav sintetskog zeolita, zeolita A, X i Y je sljedeći: tetraedar povezan tako da formira oktaedarsku jediničnu ćeliju tzv. sodalit. Povezivanjem tih jediničnih ćelija kroz četveročlani prsten dolazi do stvaranja zeolita A.

Zeoliti X i Y imaju kristalnu strukturu koja nalikuje prirodnom mineralu faujasitu. Razlikuju se po omjeru Si/Al. Zeolit X definiran je omjerom Si/Al između 1,0 - 1,5, a ako je omjer veći od 1,5 onda se radi o zeolitu Y.^{25,33}

1.5. METODE PRAĆENJA HIDRATACIJE CEMENTA

Dostupno je više metoda koje otkrivaju podatke o procesima hidratacije, dinamici i kinetici promatranih sustava. Metode koje proučavaju pojave prirodnih i drugih silikata su:

- rendgenska difrakcija (XRD),
- nuklearna magnetska rezonancija (NMR),
- elektronska mikroskopija (SEM i TEM),
- metode analize slike (ESEM),
- metode termičkih analiza (TG, DTG, DTA i DSC),
- kalorimetrijske metode (kalorimetrija i mikrokalorimetrija) i
- elektrokemijske metode (konduktometrija i pH-metrija) i dr.

Toplina hidratacije cementa ovisi o kemijskom sastavu cementa, konstitucijskom stanju u kojem se nalazi klinker, odnosno prema omjeru staklaste i kristalne faze, načinu prerade cementnog klinkera nakon izlaska iz peći, specifičnoj površini praha cementa (finoći mljevenja), vodocementnom omjeru, prethodnoj hidrataciji te o temperaturi.

Dva su osnovna cilja kod određivanja topline hidratacije:

- utvrđivanje termokemijskih svojstava cementa, što ga može klasificirati kao cement niske ili visoke hidratacijske topline, te se na osnovu dobivenih rezultata mogu definirati tehnologije za cimente koji posjeduju nisku toplinu hidratacije
- predviđanje mogućih termičkih naprezanja u građevinskom objektu koja su posljedica hidratacijske topline cementa.

Metode koje određuju toplinu hidratacije dijele se na računске i eksperimentalne. Jedna od eksperimentalnih metoda za praćenje hidratacije cementa je kalorimetrijska. Prema vrsti i namjeni kalorimetra upotrebljavaju se kalorimetri sa stalnom i kalorimetri s promjenjivom temperaturom. Prema načinu izvođenja, eksperimentalno određivanje topline hidratacije izvodi se direktnom i indirektnom metodom.

Adijabatska metoda i metoda termos boca predstavljaju metode direktnog mjerenja, a metoda otapanja predstavlja metodu indirektnog mjerenja.

U adijabatskoj metodi nema razmijene topline između uzorka i okoline. Nastala toplina ostaje sadržana u kalorimetru.

Metodom termos boca nastala toplina je dijelom sadržana u kalorimetru, a dijelom se prenosi na vanjski medij, tj. u vodu u kojoj je uronjena termos boca.

Određivanje topline hidratacije metodom otapanja koristi se Hessovim zakonom, koji kaže da toplina oslobođena ili apsorbirana tijekom kemijskih reakcija nije ovisna o putu odvijanja reakcija, nego samo o početnim i konačnim stanjima sustava. Hessov zakon omogućava da se izračuna toplina hidratacije na temelju poznatih vrijednosti toplina drugih reakcija koje vode do istog konačnog stanja.¹³

1.5.1. Mikrokalorimetrija

Mikrokalorimetrija je metoda istraživanja s dvojnomo namjenom: kao analitička metoda, te kao termodinamička metoda. Entalpija je specifična i stalna veličina za određenu tvar, kao na primjer molarna masa. Određivanjem pokretačke sile reakcije (Gibbsova slobodna energija) i izračunom promjene entropije, termodinamička sila reakcije je kompletna. Mikrokalorimetrija je kontinuirana i direktna metoda koja omogućuje zanemarivanje subjektivnih i sistematskih grešaka.

Mikrokalorimetrija podrazumijeva tehniku istraživanja koja dozvoljava kvantitativna određivanja topline u vrijednosti od $4 \cdot 10^{-4}$ J naviše, detektira promjene temperature 10^{-7} - 10^{-8} °C, uz male iznose reakcijskih komponenti u radnom volumenu od 10 cm^3 .

Mikrokalorimetri su mjerni uređaji kojima se prate fizikalne i kemijske promjene uzrokovane promjenom temperature tijekom odvijanja kemijskih reakcija. Dije se na:

- izoberibolne,
- izotermne:
 - 1) s faznim prijelazom,
 - 2) s termoelektričnim prijelazom,
- adijabatske i
- kondukcijske.

Kalorimetrijski uređaj može biti konstruiran kao:

- zatvoreni (mjerenje se provodi uz stalan volumen pa je promjena unutarnje energije sustava ΔU jednaka izmjerenoj toplini),

- otvoreni (mjerenje se provodi uz stalan tlak stoga je promjena entalpije ΔH jednaka izmjerenoj toplini reakcije).

Razlika ΔU i ΔH je važna kod procesa u kojima su sudionici plinovi, tj. kod procesa kojima se plinovi apsorbiraju ili stvaraju.

Kod mikrokalorimetrijskih uređaja, kod kojih je važna izuzetna osjetljivost, primjenjuje se sustav koji se sastoji od dvije kalorimetrijske jedinice, koje se nazivaju diferencijalnim mikrokalorimetrima. Kod takvog mikrokalorimetra javlja se diferencijalni signal između dviju serija termoparova. Proces hidratacije odvija se u jednoj kalorimetrijskoj ćeliji, dok druga ćelija služi kao referentna jedinica. Ova referentna ćelija pomaže u uklanjanju ili smanjenju pogrešaka koje mogu nastati zbog utjecaja okoline.³⁴

2. EKSPERIMENTALNI DIO

2.1. CILJ RADA

U eksperimentalnom dijelu rada ispitan je utjecaj prirodnog zeolita, zeolita zasićenog Fe-ionima i Fe, S-ionima na hidrataciju portland cementa CEM I 42,5 R. Maseni udjeli zeolita iznosili su $w = 20$ mas.%. Mjerenja su provedena pri $20\text{ }^{\circ}\text{C}$, s omjerom voda/kruto, $V/K = 0,5$.

Usporedbom dobivenih rezultata (topline hidratacije, stupnja proreagiranosti) bez dodatka i s dodacima zeolita dobiva se uvid o utjecaju navedenih dodataka na hidratacijske procese cementnog kompozita.

2.2. MATERIJALI

U ovom eksperimentalnom radu korišteni su (slika 14.):

- portland cement, CEM I 42,5 R, CEMEX Hrvatska iz Kaštel Sućurca,
- prirodni zeolit,
- prirodni zeolit zasićen Fe-ionima,
- prirodni zeolit zasićen Fe, S-ionima i
- redestilirana voda.



Slika 14. Portland cement i uzorci zeolita

2.2.1. Portland cement, CEM I

U radu je korišten portland cement cementare CEMEX Hrvatska iz Kaštel Sućurca koji je usklađen s normom HRN EN 197-1 i HRN EN 197-2 te označen kao CEM I. Ovu vrstu cementa odlikuju različite karakteristike kao što su: vrlo visoka i rana čvrstoća, kratak period početka vezanja, optimalna obradivost te popriličan razvoj topline hidratacije.

Upotrebljava se za betone s visokim zahtjevima za početnom mehaničkom otpornošću, izgradnji zahtjevnijih inženjerskih konstrukcija i objekata od betona visokih marki, gradnji javnih i poslovnih objekata, za montažne elemente, prednapregnute konstrukcije, te mlaznih betona i betona za injektiranje.

2.2.2. Prirodni zeolit

Klinoptilolit, formule $(\text{Na,K})_6\text{Si}_{30}\text{Al}_6\text{O}_{72} \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ najzastupljeniji je prirodni zeolit koji se nalazi u sedimentnim stijenama vulkanskog podrijetla. Sastav prirodnog zeolita prikazan je u tablici 3. Nalazišta klinoptilolitne stijene sadrže oko 60–90 mas. % klinoptilolita, uz feldspate, gline, staklo (vulkanskog podrijetla) kvarc kao mineralne nečistoće. Nalazišta klinoptilolita u Hrvatskoj nalaze se u mjestu Donje Jasenje.

Tablica 3. Sastav prirodnog zeolita³⁵

Oksidi	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	Fe ₂ O ₃	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	MnO
%	65,7-69	11,9-14,3	0,7-3,4	0,7-2,6	0,4-1,3	1,5-3,5	1,7-3,8	0,04-4,9

2.2.3. Prirodni zeolit zasićen Fe-ionima

Zeolit mase 100 g tretiran je s 500 mL 0,1 M HCl tijekom 24 sata. Uzorak je ispran destiliranom vodom, zatim je osušen i zasićen s 500 ml 0,1 mol/L FeCl₃ u acetatnom puferu pH 3,6 u vremenu od 1 sat na magnetskoj miješalici. Uzorak je zatim tretiran s 4% otopinom NaOH (450 mL) i miješan 1 sat. Nakon navedenog slijedi

tretiranje uzorka s 4% otopinom NaCl (250 mL) i miješanje još 1 sat na 50 °C. Uzorak se zatim ispere destiliranom vodom. Zatim je uzorak prebačen u čašu s 250 mL etanola i opet miješan 1 sat. Talog je filtriran i osušen na zraku u vremenu od 24 sata.³⁶

2.2.4. Prirodni zeolit zasićen Fe, S-ionima

Prirodni zeolit zasićen Fe,S-ionima dobiven je zasićivanjem prirodnog zeolita mase 1 g otopinom volumena 50 mL 1 mol/L $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ u vremenu od 2 sata pri 100°C. Zatim je provedeno zasićivanje s 10 mL 1 mol/L $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ tijekom 4 sata na temperaturi od 150 °C. Nakon opisanoga slijedi ispiranje uzorka ultračistom vodom do postizanja neutralnog pH. Zatim je uzorak osušen pri 40 °C.

2.3. Priprema uzorka

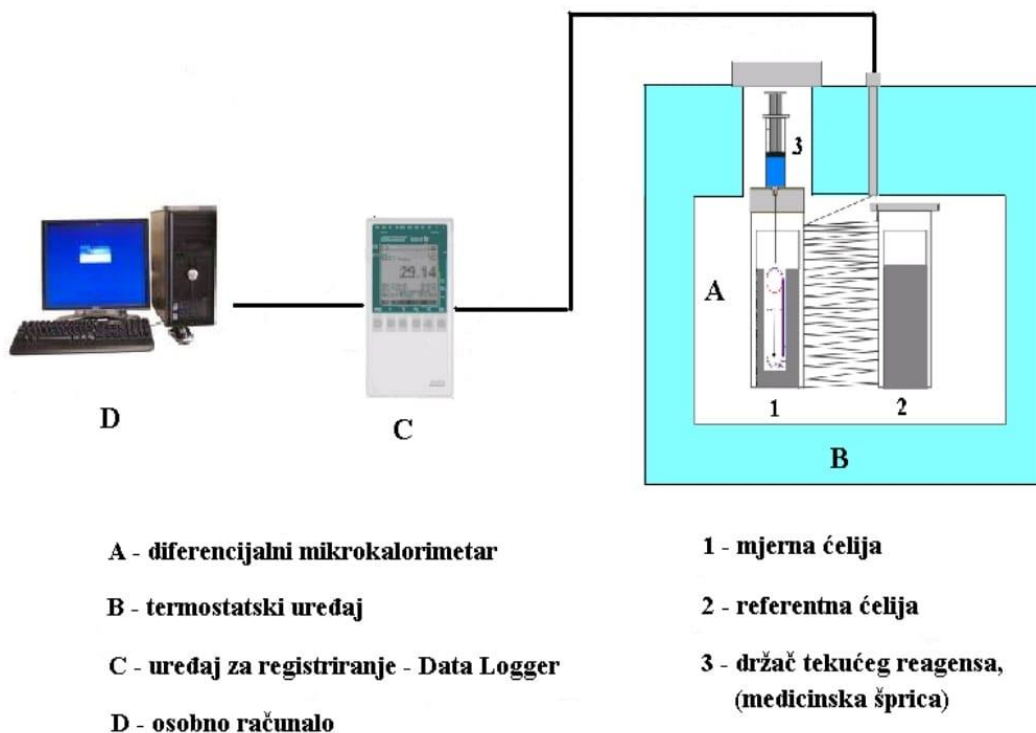
Uzorci za mikrokolorimetrijska mjerenja i određivanje topline hidratacije pripremljeni su homogenizacijom portland cementa CEM I 42,5 R i uzoraka zeolita naknadno pomiješanih s ultračistom vodom (2 mL). Masa uzorka je konstantna i iznosi 4 grama. Vodocementni omjer (V/C), odnosno voda/kruto (V/K) omjer je konstantan i za sve uzorke je 0,5. Udio prirodnog zeolita, zeolita zasićenog Fe-ionima, te zeolita zasićenog Fe, S-ionima u uzorcima je iznosio $w = 20 \text{ mas.}\%$ u odnosu na masu cementa. Temperatura mjerenja u diferencijalnom mikrokolorimetru je iznosila 20 °C.

Uzorak je smjesa cementa i određenog udjela zasićenog zeolita. Nakon vaganja uzorak se homogenizira, te prenese u polietilensku vrećicu. Nakon toga, staklenim štapićem se napravi kanal u sredini uzorka za dodatak 2 mL vode. Uzorak se termostatira 24 sata pri temperaturi od 20 °C. Zatim se pusti voda volumena 2 mL iz šprice, koja se nalazi iznad uzorka, u kanal kroz cementni uzorak. U međuvremenu se pokrene računalni program koji prati i pohranjuje parove podataka vremena i vrijednosti napona

2.4. APARATURA

2.4.1. Diferencijalna mikrokalorimetrija

Za određivanje razvijene topline hidratacije u sustavima cement-zeolit-voda korišten je diferencijalni mikrokalorimetar (DMK). Osnovni dijelovi aparature su: diferencijalni mikrokalorimetar, Data Logger ALMEMO 2390-8 i osobno računalo (slika 15. i slika 16.).

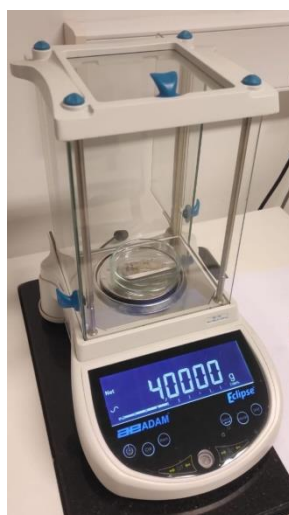


Slika 15. Aparatura za praćenje oslobođene topline hidratacije



Slika 16. Termostat sa mikrokalorimetrijskom ćelijom i Data Logger za praćenje hidratacije portland cementa

Točna masa uzorka odvaži se pomoću analitičke vage koja je prikazana na slici 17. Zatim se odvagani uzorak stavlja u držač uzorka, te u mjernu ćeliju kalorimetra.



Slika 17. Analitička vaga

Držač uzorka sastoji se od dva dijela: vanjski dio je od Al-folije, a unutrašnjost čini polietilenska vrećica (PE). Tanka polietilenska vrećica je otporna na agresivnost reakcije smjese cementa i vode dok je vanjska Al-folija odgovorna za brz prijenos topline na stjenke mjerne ćelije. Dimenzije držača su usklađene sa dimenzijama reakcijske ćelije. Medicinska šprica određenog volumena služi kao spremnik vode. U sredini uzorka cementa napravi se kanal tako da je debljina sloja uzorka jednaka u svim smjerovima čime se osigurava ravnomjeran kontakt između cementa i vode.

Mikrokalorimetrijska ćelija se zatvori čepom u kojem se nalazi šprica, te je tad uzorak spreman za mjerenje. Uključi se Data Logger koji registrira mjerne veličine, tj. koji prati toplinsko uravnoteženje temperature u mjernoj i referentnoj ćeliji. Nakon 24 sata započinje mjerenje pritiskom klipa na šprici, čime se postiže kontakt između cementa i vode što definira početak hidratacije. Izmjerene vrijednosti topline hidratacije u ovisnosti o vremenu, $\Delta U = f(t)$, prenesu se u računalo gdje se podatci obrađuju nakon čega se dobije grafički prikaz rezultata mjerenja u obliku DMK krivulje. Pretvorba podataka iz mV u toplinu učinjena je pomoću programa "Hidratacija cementa". Računalni program "Hidratacija cementa" služi za obradu dobivenih podataka i izračun sljedećih veličina: toplina hidratacije, brzina oslobađanja topline, stupanj proreagiranoosti u ovisnosti o vremenu hidratacije.

Navedeni program prati funkciju $\Delta(t) = f(t)$ te evidentira parove mjernih vrijednosti za određeno vrijeme prema jednadžbi:

$$Q(t) = Q_1(t) + Q_2(t) \quad (8)$$

gdje je:

$Q(t)$ – ukupna oslobođena toplina tijekom procesa hidratacije,

$Q_1(t)$ – toplina koja se oslobodi u mjernoj ćeliji i koja uzrokuje promjene temperature,

$Q_2(t)$ – toplina koja se izmijeni s okolinom,

Toplina koja se oslobodi u mjernoj ćeliji, Q_1 :

$$Q_1(t) = (C_p/g_0) \cdot \Delta(t) \quad (9)$$

Toplina koja se izmijeni s okolinom, Q_2 :

$$Q_2(t) = (C_p/g_0) \cdot \beta \cdot S \cdot P(t) \quad (10)$$

Uvrštavanjem navedenih izraza (9 i 10) u jednadžbu (8) dobije se:

$$Q(t) = (C_p/g_0) \cdot \Delta(t) + (C_p/g_0) \cdot \beta \cdot S \cdot P(t) \quad (11)$$

gdje je:

C_p – toplinski kapacitet praznog uređaja, $J/^\circ C$,

C_p (cem), C_p (H₂O), C_p (PE), C_p (Al) – toplinski kapacitet cementa, vode, PE i Al koji se unose u kalorimetar prilikom mjerenja, a čije su vrijednosti:

$$C_p(\text{cem}) = m_{\text{cem}} \cdot c_p(\text{cem}) \quad c_p(\text{cem}) = 0,8372 \text{ J/g}^\circ\text{C} \quad (12)$$

$$C_p(\text{H}_2\text{O}) = m_{\text{H}_2\text{O}} \cdot c_p(\text{H}_2\text{O}) \quad c_p(\text{H}_2\text{O}) = 4,1860 \text{ J/g}^\circ\text{C} \quad (13)$$

$$C_p(\text{PE}) = m_{\text{PE}} \cdot c_p(\text{PE}) \quad c_p(\text{PE}) = 2,0930 \text{ J/g}^\circ\text{C} \quad (14)$$

$$C_p(\text{Al}) = m_{\text{Al}} \cdot c_p(\text{Al}) \quad c_p(\text{Al}) = 0,8958 \text{ J/g}^\circ\text{C} \quad (15)$$

gdje je:

g_0 – faktor proporcionalnosti, $\mu\text{V}/^\circ\text{C}$

β – konstanta hlađenja, min^{-1}

$\Delta(t)$ – izmjerena vrijednost naponske veličine.

Dijeljenjem ukupno oslobođene topline s masom uzorka dobiva se toplina koju oslobodi jedinična masa uzorka:

$$q(t) = Q(t)/m \quad (16)$$

gdje je:

$Q(t)$ – toplina hidratacije u određenom vremenu t ,

m – masa ispitivanog uzorka.

Iako se mikrokolorimetrija ubraja u analitičke metode, može se koristiti i za određivanje stupnja proreagiranosti kod praćenja procesa hidratacije.

Stupanj proreagiranosti se definira kao odnos oslobođene topline u vremenu $Q(t)$ i ukupne oslobođene topline, Q_{uk} :

$$\alpha = Q(t)/Q_{\text{uk}} \quad (17)$$

Proces hidratacije se odvija određenom brzinom i intezitetom, te se smatra da se sva toplina oslobodi u prva 72 sata hidratacije. Zato se toplina hidratacije nakon 72 sata može zamijeniti s vrijednošću ukupno oslobođene topline gdje je:

$$Q_{72} = Q_{\text{uk}} \quad (18)$$

tj. stupanj proreagiranosti α :

$$\alpha(t) = Q(t)/Q_{72} \quad (19)$$

Stupanj proreagiranosti može se odrediti i drugim metodama kao što je metoda otapanja. Međutim, ove te metode nisu izravne niti osiguravaju kontinuirano praćenje topline hidratacije zbog čega je potrebno zaustavljati proces u određenom vremenu, što dovodi do određenih poteškoća i točnosti rezultata.

2.4.2. Konduktometrija

Konduktometrija je elektroanalitička metoda u kojoj se mjeri električna vodljivost. Električna vodljivost uvjetovana je postojanjem slobodnih nositelja električnog naboja. Na slici 18. prikazan je konduktometar.



Slika 18. Konduktomrtar ISKRA MA 5964



Slika 19. Elektroda za mjerenje specifične električne provodnosti uronjena u uzorak cementne paste

Primjenom konduktometrije određena je ovisnost specifične električne provodnosti (mS/cm) o vremenu hidratacije t (min) cementne paste (slika 19.). Ispitivani uzorak hidratiziran je pri $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$ i $V/C = 0,5$, te pri vodocementnom omjeru koji odgovara normalnoj konzistenciji (NK), $V/C_{(NK)} = 0,28$.

2.4.3. Rendgenska difrakcija X-zraka, XRD

Rendgenska difrakcijska analiza (XRD) je nedestruktivna metoda kojom se daje informacija o parametrima kristalne rešetke. Posljedica je međudjelovanja elektronskog omotača atoma u uzorku i rendgenskih zraka. Difrakcija rendgenskih zraka (XRD) uključuje interakciju elektromagnetske radijacije valne duljine oko 0,1 nm s atomima čvrste strukture. Uzorak se zrači upadnim rendgenskim zrakama, nakon čega se mjere intenziteti i kutovi raspršenja rendgenskih zraka.

3. REZULTATI I RASPRAVA

3.1. REZULTATI ODREĐIVANJA TOPLINE HIDRATACIJE CEMENTA

Primjenom diferencijalne mikrokalorimetrije dobiveni su rezultati termonapona, topline hidratacije, brzine hidratacije i stupnja proreagiranoosti u ovisnosti o vremenu hidratacije za portland cement CEM I 42,5 R bez dodataka i uz dodatke 20 mas.% prirodnog zeolita, zeolita zasićenog Fe-ionima, zeolita zasićenog Fe, S-ionima. Rezultati su prikazani u tablicama 4-7, te na slikama 20-23. Vremenski interval praćenja hidratacije je 48 sati.

Tablica 4. Vrijednosti topline hidratacije, brzine hidratacije i stupnja proreagiranosti u ovisnosti o vremenu hidratacije za uzorak cementa CEM I.

Vrijeme	Termonapon	Toplina hydr.	Brzina hydr.	Stupanj proreag.
h	μV	J/g	J/gh	α
0	0	0,0000	0,0000	0,0000
1	56	5,5894	5,5894	0,0200
2	26	6,3048	0,7154	0,0225
3	16	6,9136	0,5909	0,0247
4	20	7,8936	0,9800	0,0282
5	28	9,3283	1,4348	0,0333
6	37	11,1989	1,8706	0,0400
7	52	13,8826	2,6836	0,0496
8	72	17,5462	3,6636	0,0627
9	86	21,7978	4,2516	0,0778
10	101	26,7748	4,9770	0,0956
11	116	32,4883	5,7135	0,1160
12	124	38,4694	5,9811	0,1374
13	132	44,8944	6,4250	0,1603
14	134	51,3370	6,4826	0,1833
15	137	57,9338	6,5268	0,2069
16	135	64,2633	6,3296	0,2295
17	132	70,4624	6,1991	0,2517
18	129	76,5816	6,1192	0,2735
19	125	82,6691	5,9874	0,2952
20	122	88,3842	5,7151	0,3157
21	119	94,0018	5,6176	0,3357
22	113	99,4565	5,4547	0,3552
23	108	104,4557	5,1292	0,3731
24	104	109,3986	4,9129	0,3907
25	97	113,8946	4,4960	0,4068
26	91	118,1176	4,2231	0,4218
27	89	122,2994	4,1318	0,4368
28	85	126,3128	3,9133	0,4511
29	81	130,2524	3,7397	0,4652
30	76	133,7525	3,6501	0,4777
31	75	137,3211	3,5686	0,4904
32	72	140,7973	3,4761	0,5028
33	69	144,0978	3,2005	0,5146
34	64	147,2670	3,0693	0,5260
35	59	149,8091	2,8421	0,5350
36	56	152,4309	2,7217	0,5444
37	54	154,9197	2,5488	0,5533
38	53	157,5919	2,4722	0,5628
39	52	160,0919	2,4999	0,5718
40	51	162,6218	2,4299	0,5808
41	50	165,3288	2,3807	0,5905
42	49	167,6642	2,3354	0,5988
43	48	169,8067	2,2424	0,6065
44	48	172,2202	2,2135	0,6151
45	48	174,4773	2,2571	0,6231
46	47	176,6821	2,2048	0,6310
47	47	179,0513	2,1692	0,6395
48	46	181,2688	2,1615	0,6474

Tablica 5. Vrijednost topline hidratacije, brzine hidratacije i stupnja proreagiraniosti u ovisnosti o vremenu hidratacije za uzorak čcementa CEM I sa 20 % prirodnog zeolita

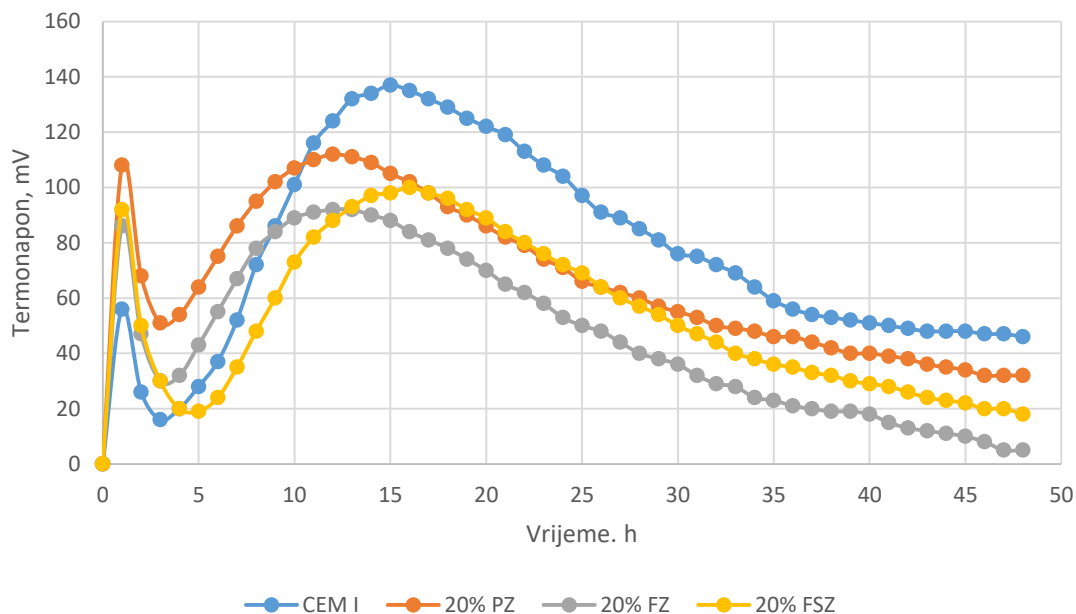
Vrijeme h	Termonapon μV	Toplina hidr. J/g	Brzina hidr. J/gh	Stupanj proreag. α
0	0	0,0000	0,0000	0,0000
1	108	6,4467	6,4467	0,0230
2	68	9,1853	2,7386	0,0328
3	51	11,3982	2,2129	0,0407
4	54	13,9980	2,5998	0,0500
5	64	17,1580	3,1600	0,0613
6	75	20,8524	3,6944	0,0745
7	86	25,0689	4,2165	0,0895
8	95	29,6882	4,6192	0,1060
9	102	34,6153	4,9271	0,1236
10	107	39,7552	5,1399	0,1420
11	110	45,0131	5,2579	0,1608
12	112	50,3536	5,3406	0,1798
13	111	55,6101	5,2564	0,1986
14	109	60,7594	5,1493	0,2170
15	105	65,6943	4,9350	0,2346
16	102	70,4991	4,8048	0,2518
17	98	75,1018	4,6027	0,2682
18	93	79,4550	4,3531	0,2838
19	90	83,6902	4,2352	0,2989
20	86	87,7233	4,0331	0,3133
21	82	91,5666	3,8433	0,3270
22	79	95,2797	3,7131	0,3403
23	74	98,7310	3,4513	0,3526
24	71	102,0644	3,3334	0,3645
25	66	105,1359	3,0716	0,3755
26	64	108,1493	3,0133	0,3862
27	62	111,0677	2,9184	0,3967
28	60	113,8912	2,8235	0,4068
29	57	116,5600	2,6688	0,4163
30	55	119,1462	2,5862	0,4255
31	53	121,6374	2,4912	0,4344
32	50	123,9740	2,3366	0,4428
33	49	126,2876	2,3136	0,4510
34	48	128,5537	2,2661	0,4591
35	46	130,7126	2,1590	0,4668
36	46	132,8960	2,1834	0,4746
37	44	134,9601	2,0640	0,4820
38	42	136,9292	1,9691	0,4890
39	40	138,8033	1,8742	0,4957
40	40	140,7019	1,8986	0,5025
41	39	142,5409	1,8389	0,5091
42	38	144,3323	1,7915	0,5155
43	36	146,0166	1,6843	0,5215
44	35	147,6657	1,6491	0,5274
45	34	149,2673	1,6016	0,5331
46	32	150,7617	1,4944	0,5384
47	32	152,2806	1,5189	0,5439
48	32	153,7995	1,5189	0,5493

Tablica 6. Vrijednost topline hidratacije, brzine hidratacije i stupnja proreagiranosti u ovisnosti o vremenu hidratacije za uzorak cementa CEM I sa 20 % zeolita zasićenog sa Fe-ionima

Vrijeme	Termonapon	Toplina hydr.	Brzina hydr.	Stupanj proreag.
h	μV	J/g	J/gh	α
0	0	0,0000	0,0000	0,0000
1	86	5,1334	5,1334	0,0183
2	47	6,8874	1,7540	0,0246
3	30	8,1036	1,2161	0,0289
4	32	9,6469	1,5433	0,0345
5	43	11,8224	2,1755	0,0422
6	55	14,5796	2,7573	0,0521
7	67	17,9065	3,3269	0,0640
8	78	21,7432	3,8367	0,0777
9	84	25,8036	4,0604	0,0922
10	89	30,0891	4,2855	0,1075
11	91	34,4329	4,3438	0,1230
12	92	38,8119	4,3790	0,1386
13	92	43,1787	4,3668	0,1542
14	90	47,4261	4,2474	0,1694
15	88	51,5785	4,1525	0,1842
16	84	55,5167	3,9381	0,1983
17	81	59,3246	3,8080	0,2119
18	78	62,9902	3,6656	0,2250
19	74	66,4537	3,4635	0,2373
20	70	69,7274	3,2736	0,2490
21	65	72,7515	3,0241	0,2598
22	62	75,6576	2,9062	0,2702
23	58	78,3617	2,7041	0,2799
24	53	80,8162	2,4545	0,2886
25	50	83,1527	2,3366	0,2970
26	48	85,4066	2,2539	0,3050
27	44	87,4462	2,0396	0,3123
28	40	89,2958	1,8497	0,3189
29	38	91,0751	1,7792	0,3253
30	36	92,7593	1,6843	0,3313
31	32	94,2293	1,4700	0,3365
32	29	95,5691	1,3398	0,3413
33	28	96,8859	1,3168	0,3460
34	24	97,9762	1,0902	0,3499
35	23	99,0556	1,0795	0,3538
36	21	100,0279	0,9723	0,3572
37	20	100,9650	0,9371	0,3606
38	19	101,8546	0,8896	0,3638
39	19	102,7565	0,9018	0,3670
40	18	103,5986	0,8421	0,3700
41	15	104,2739	0,6753	0,3724
42	13	104,8665	0,5926	0,3745
43	12	105,4238	0,5574	0,3765
44	11	105,9337	0,5099	0,3783
45	10	106,3962	0,4624	0,3800
46	8	106,7514	0,3553	0,3813
47	5	106,9521	0,2007	0,3820
48	5	107,1894	0,2373	0,3828

Tablica 7. Vrijednost topline hidratacije, brzine hidratacije i stupnja proreagiranosti u ovisnosti o vremenu hidratacije za uzorak cementa CEM I sa 20 % zeolita zasićenog sa Fe, S-ionima

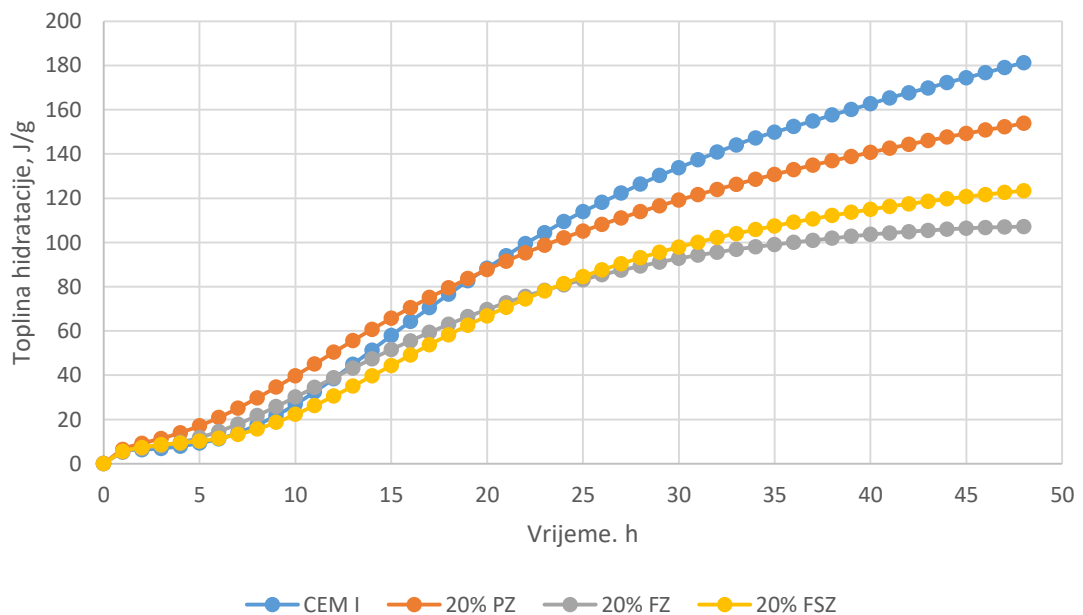
Vrijeme	Termonapon	Toplina hydr.	Brzina hydr.	Stupanj proreag.
h	μV	J/g	J/gh	α
0	0	0	0	0
1	92	5,4916	5,4916	0,0196
2	50	7,3514	1,8598	0,0263
3	30	8,5308	1,1794	0,0305
4	20	9,3579	0,8271	0,0334
5	19	10,2475	0,8896	0,0366
6	24	11,4478	1,2003	0,0409
7	35	13,2436	1,7958	0,0473
8	48	15,6809	2,4373	0,056
9	60	18,6755	2,9946	0,0667
10	73	22,2994	3,6239	0,0796
11	82	26,3016	4,0022	0,0939
12	88	30,5519	4,2503	0,1091
13	93	35,0273	4,4754	0,1251
14	97	39,6804	4,6531	0,1417
15	98	44,3442	4,6638	0,1584
16	100	49,1152	4,771	0,1754
17	98	53,7424	4,6272	0,1919
18	96	58,2746	4,5322	0,2081
19	92	62,5925	4,3179	0,2235
20	89	66,7803	4,1877	0,2385
21	84	70,7062	3,926	0,2525
22	80	74,4546	3,7483	0,2659
23	76	78,013	3,5585	0,2786
24	72	81,3817	3,3686	0,2906
25	69	84,6201	3,2384	0,3022
26	64	87,5967	2,9767	0,3128
27	60	90,3958	2,799	0,3228
28	57	93,0646	2,6689	0,3324
29	54	95,5911	2,5265	0,3414
30	50	97,9154	2,3244	0,3497
31	47	100,1096	2,1942	0,3575
32	44	102,1614	2,0518	0,3649
33	40	104,0112	1,8497	0,3715
34	38	105,7904	1,7792	0,3778
35	36	107,4747	1,6843	0,3838
36	35	109,1238	1,6491	0,3897
37	33	110,6657	1,5419	0,3952
38	32	112,1723	1,5067	0,4006
39	30	113,5719	1,3995	0,4056
40	29	114,9361	1,3643	0,4105
41	28	116,2529	1,3168	0,4152
42	26	117,4626	1,2096	0,4195
43	24	118,5773	1,1147	0,4235
44	23	119,6568	1,0795	0,4273
45	22	120,6888	1,032	0,431
46	20	121,6136	0,9249	0,4343
47	20	122,563	0,9493	0,4377
48	18	123,3929	0,8299	0,4407



Slika 20. Ovisnost termonapona o vremenu hidratacije cementnih uzoraka uz 20 % masenog udjela prirodnog zeolita, zeolita zasićenog Fe-ionima, zeolita zasićenog Fe, S-ionima

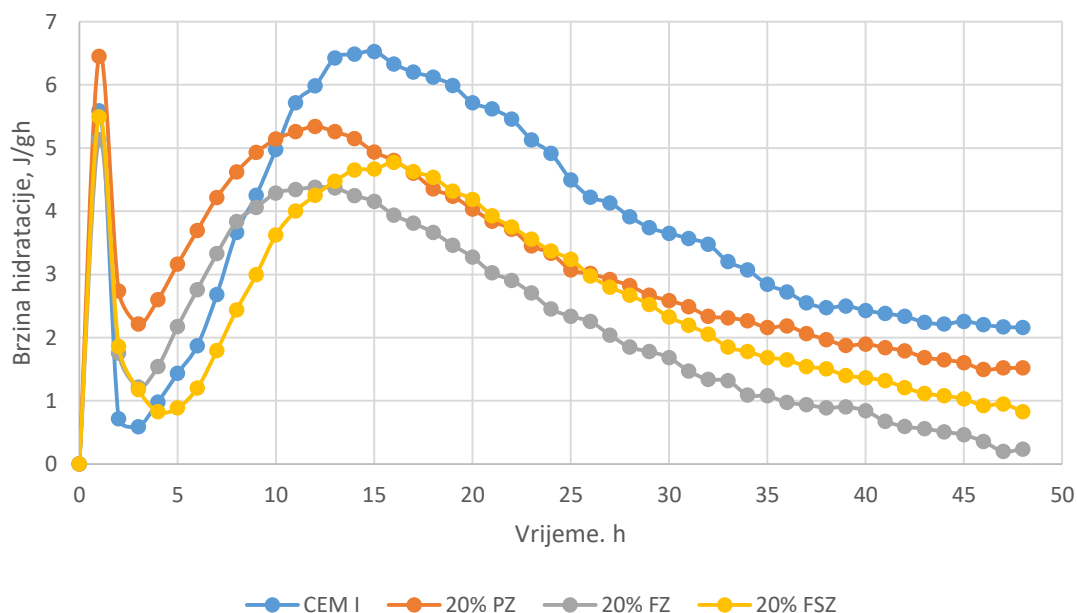
Na kalorimetrijskim krivuljama vide se dva egzotermna pika (slika 20.). Nakon nekoliko minuta hidratacije dolazi do pojave prvog pika s izraženim intenzitetom u kratkom vremenskom intervalu, a pripada početnom kvašenju uzorka i otapanju slobodnih oksida, kao i reakcijama aluminatne faze C_3A sa sulfatima iz gipsa ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$). Glavni produkt ovih reakcija je kristalni etringit. Dolazi do formiranja i amfotermnih spojeva koji u sastavu sadrže AFt fazu. Također, dolazi i do formiranja sloja hidrata oko C_3A čestica što dovodi do usporavanja reakcija hidratacije. Tijekom inicijalnog perioda reagira i dio C_3S . Dodatkom 20 mas.% prirodnog zeolita, zeolita zasićenog Fe-ionima i zeolita zasićenog Fe, S-ionima dolazi do povećanja intenziteta prvog pika, dok je glavni pik manjeg intenziteta u odnosu na uzorak CEM I. Dodatkom zeolita povećava se sadržaj reaktivnog aluminija u sustavu što se vidi na intenzitetu prvog pika. Opaža se i učinak nukleacije najmanjih čestica zeolita koje su grublje od čestica portland cementa. Nakon inicijalnog perioda nastupa period usporavanja reakcija hidratacije, tj. induksijski period koji daje informacije o vremenu obradivosti. Vrijednost termonapona naglo opada. Koncentracija Ca^{2+} -iona postiže zasićenje te se stvara $Ca(OH)_2$.

Glavni pik se javlja kao posljedica nukleacije i rasta C-S-H faza i Ca(OH)_2 . Početak vezanja odgovara točki početka perioda ubrzavanja hidratacije, a maksimum drugog pika odgovara kraju vezanja i označava početak očvršćivanja cementne paste. Do ubrzavanja dolazi zbog razaranja zaštitnog sloja na česticama cementnih faza, brze difuzije i kristalizacije Ca(OH)_2 . Ako se u sustav cement-voda doda prirodni zeolit u ranijim vremenima hidratacije opaža se početak perioda ubrzavanja hidratacije i pojave glavnog pika, dok je ova pojava manje izražena kod zeolita zasićenog Fe-ionima. Kod zeolita zasićenog Fe, S-ionima dolazi do kasnijeg vremena početka perioda ubrzavanja hidratacije. Utjecaj dodataka na početak vremena ubrzavanja hidratacije očituje se kroz adsorpciju Ca^{2+} iona na površini pucolana kao površinski sloj ili u obliku C-S-H faza. Slijedi period usporavanja i difuzije kojeg karakterizira mala količina razvijene topline. Ovaj proces kontroliran je otežanom difuzijom reaktanata kroz sve deblji sloj hidratacijskih produkata, te smanjenjem prostora za nastanak novih produkata. Ovaj period karakterizira i daljnji rast čvrstoće kao posljedica smanjenja poroznosti i postizanja guste mikrostrukture (posljedica rasta čestica u međusobnom doticaju).



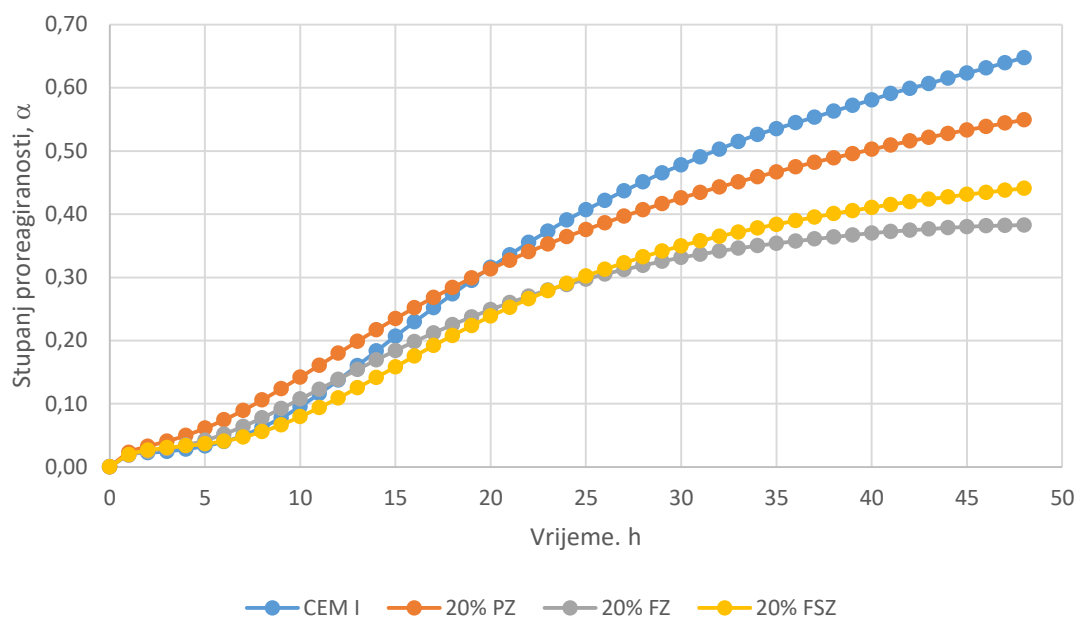
Slika 21. Ovisnost topline hidratacije o vremenu hidratacije cementnih uzoraka uz 20 % masenog udjela prirodnog zeolita, zeolita zasićenog Fe-ionima, zeolita zasićenog Fe, S-ionima

Dodatak prirodnog zeolita, zeolita zasićenog Fe-ionima i zeolita zasićenog Fe, S-ionima ima negativan utjecaj na razvoj topline hidratacije portland cementa. Taj utjecaj je najizraženiji u kasnijim vremenima hidratacije (nakon 20 sati), (slika 21.).



Slika 22. Ovisnost brzine hidratacije o vremenu hidratacije cementnih uzoraka uz 20 % masenog udjela prirodnog zeolita, zeolita zasićenog Fe-ionima, zeolita zasićenog Fe, S-ionima

Dodatak prirodnog zeolita, zeolita zasićenog Fe-ionima i zeolita zasićenog Fe, S-ionima negativno utječe na brzinu oslobađanja topline. Prvi i drugi maksimum brzine primaju niže vrijednosti, osim za uzorak s dodatkom prirodnog zeolita kod kojeg dolazi do povećanja intenziteta prvog pika. Opaža se i da je glavni pik pomaknut prema ranijim vremenima hidratacije, što upućuje da dodatak zeolita ubrzava hidratacijske procese portland cementa. Zeolit zasićen Fe, S-ionima odstupa od ostalih uzoraka, ima niže vrijednosti i odgađa prvi i drugi maksimum u odnosu na ostale uzorke (slika 22.).

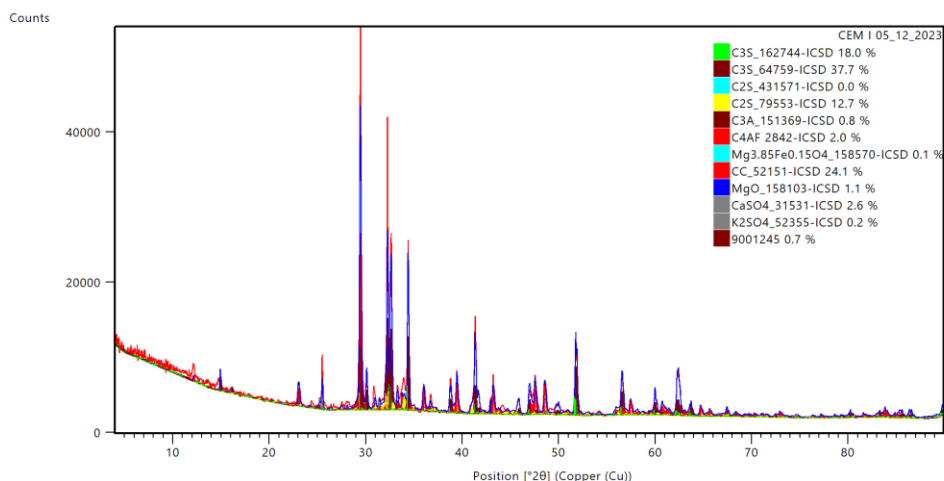


Slika 23. Ovisnost stupnja proreagiranosti o vremenu hidratacije cementnih uzoraka uz 20 % masenog udjela prirodnog zeolita, zeolita zasićenog Fe-ionima, zeolita zasićenog Fe, S-ionima

Kao i kod topline hidratacije i brzine oslobađanja topline, uočava se također negativan utjecaj dodataka zeolita i zasićenih zeolita na stupanj proreagiranosti (slika 23.).

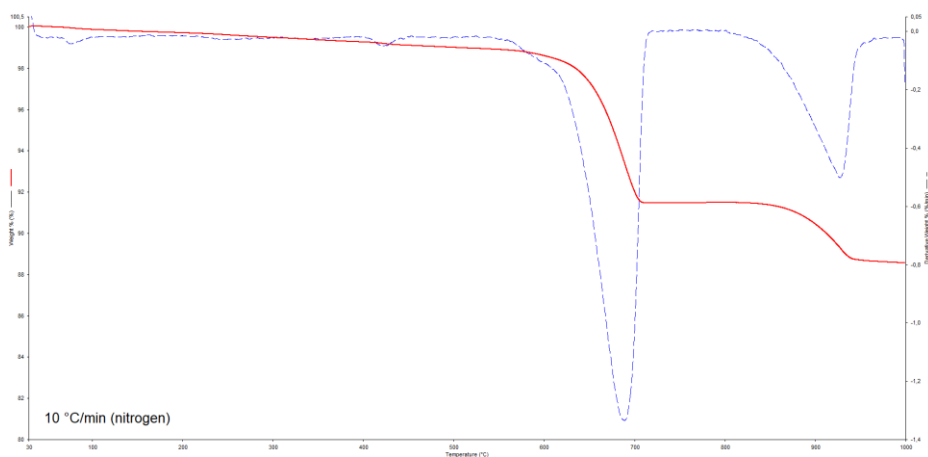
3.2. REZULTATI XRD ANALIZE

Dobiveni rezultati prikazani su na slici 24.



Slika 24. Difrakcijska slika uzorka cementa

Analizom difrakcijske slike uzorka cementa identificirane su kristalne faze glavnih minerala klinkera: alita, belita, C_3A i C_4AF . Prema analizi udio C_3S iznosi 55 mas.%, C_2S 12,7 mas.%, C_3A 0,8 mas.%, C_4AF 2 mas.%. Također, prema provedenoj analizi opaža se i udio drugih spojeva u cementu.



Slika 23. Određivanje značajki TG/DTG krivulja

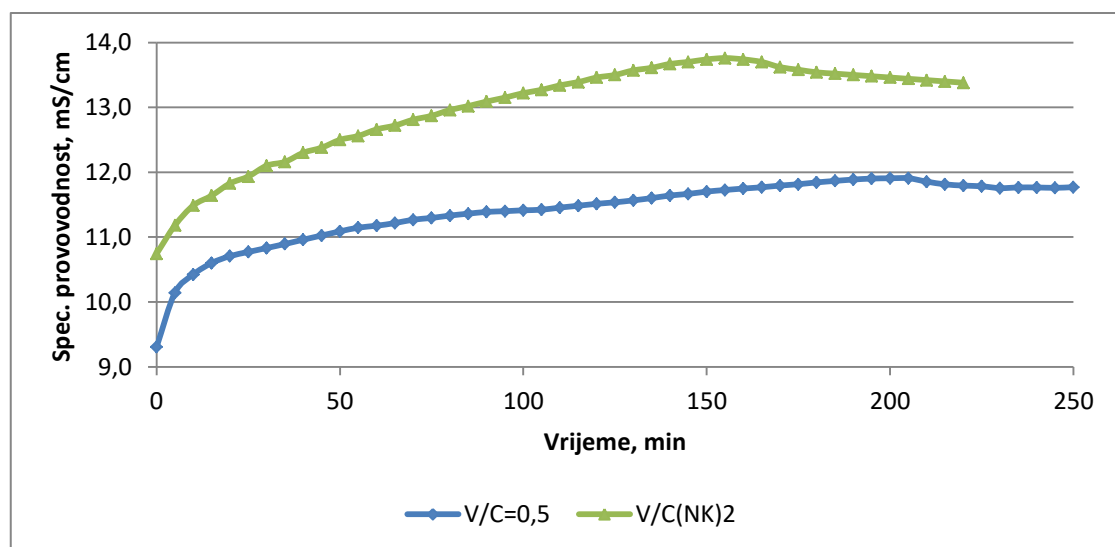
Toplinska razgradnja uzorka CEM I izvršena je termogravimetrom TGA 8000 (Perkin-Elmer, SAD) u struji dušika pri dinamičnim uvjetima. Analiza je provedena u temperaturnom intervalu od 30 do 999 °C. Rezultat dinamičke TG razgradnje je TG

krivulja ovisnosti gubitka mase uzorka o temperaturi i DTG (derivirana termogravimetrijska krivulja) ovisnosti brzine gubitka mase uzorka o temperaturi. Na slici crvena krivulja je TG krivulja, a plava je DTG krivulja.

Iz grafičkog prikaza može se uočiti nekoliko temperatura pri kojima dolazi do gubitaka mase. Pri niskoj temperaturi, do oko 200 °C, gubitak mase se odnosi na isparavanje vode. Na TG krivulji ovo je prva promjena mase, praćena blagim padom na DTG krivulji. Pri temperaturama između 200 i 600 °C događa se dehidroksilacija, odnosno gubitak vode iz OH grupa sadržanih u kristalnoj strukturi. Na temperaturama preko 600 °C može doći do dekarbonizacije kalcijeva karbonata (CaCO_3) ako je prisutan u uzorku, što dovodi do gubitka mase. Ova promjena se jasno vidi na TG krivulji kao oštar pad mase, dok se na DTG krivulji pojavljuje kao izražen vrh. Ovim mjerenjem se može identificirati prisustvo različitih vrsta minerala u cementu na osnovu temperatura pri kojima dolazi do gubitka mase.

3.3. REZULTATI ODREĐIVANJA SPECIFIČNE ELEKTRIČNE PROVODNOSTI

Ovisnost specifične električne provodnosti cementne paste CEM I o vremenu hidratacije prikazana je na slici 25.



Slika 24. Ovisnost specifične električne provodnosti cementne paste CEM I o vremenu hidratacije

Provedena su dva mjerenja određivanja specifične električne provodnosti cementnih pasti CEM I uz $V/C = 0,5$ i $V/C = 0,28$ što odgovara normalnoj konzistenciji. Vežanje uz manje vode (NK) se događa ranije te uz veće vrijednosti specifične električne provodnosti u odnosu na uzorak s $V/C = 0,5$.

4. ZAKLJUČCI

Na temelju provedenih mjerenja i dobivenih rezultata, može se zaključiti:

- Mikrokalorimetrijska metoda omogućuje kontinuirano praćenje i određivanje utjecaja prirodnog i zasićenih zeolita na procese hidratacije portland cementa.
- Uvođenjem prirodnih i zasićenih zeolita u reakcijski sustav cement-voda određene su niže vrijednosti toplina hidratacije i stupnja proreagiraniosti tijekom 48 sati hidratacije.
- U odnosu na cement bez dodataka pojava maksimuma na krivulji topline hidratacije pomaknuta je prema ranijim vremenima hidratacije za uzorke cementa uz dodatak 20 % prirodnog zeolita i zeolita zasićenog Fe-ionima, dok se za Fe, S-zeolit maksimum pojavljuje kasnije.
- Primijenjeni dodatci zeolita ne mijenjaju mehanizam procesa hidratacije nego utječu na vrijednosti pojedinih mjerenih parametara te početak i kraj vezanja cementnog sustava.

5. LITERATURA

1. D. Barbir, P. Dabić, Influence of Zinc-Saturated Zeolite on Portland Cement Hydration Kinetics, *Adv. mater. sci. eng.*, **2022** (2022) 1-7.
2. P. Krolo, R. Krustulović, P. Dabić, A. Žmikić, A. Bubić, The stabilization of hazardous zeolite wastes in cement composites and its effect on hydration processes, *Mater. tehnol.*, **37** (2003), 327-332.
3. A. Đureković, Cement, cementni kompoziti i dodatci za beton, Institut građevinarstva Hrvatske i Školska knjiga, Zagreb, 1996.
4. J. Zelić, Z. Osmanović, Proizvodnja portland – cementa, Univerzitet u Tuzli, Tuzla 2010.
5. B. Uzal, L. Turanli, Blended cements containing high volume of natural zeolites: Properties, hydration and paste microstructure, *Cem. Concr. Compos.*, **34** (2012) 101 – 109.
6. R. Snellings, G. Mertens, Ö. Cizer, J. Elsen, Early age hydration and pozzolanic reaction in natural zeolite blended cements: Reaction kinetics and products by in situ synchrotron X-ray powder diffraction, *Cem. Concr. Res.*, **40** (2010) 1704 – 1713.
7. N. Štirmer, I. Carević, S. Cerković, M. Grubor, D. Bjegović, Inovativni građevni proizvodi s pepelom drvene biomase, Akademija tehničkih znanosti Hrvatske, Zagreb 2020.
8. URL: <https://images.app.goo.gl/y8HQwQDHw9yYSaPb6> (9. ožujka 2024.)
9. W. Kurdowski, Cement and concrete chemistry, Springer, Heidelberg 2014.
10. URL: <https://hr.wikipedia.org/wiki/Cement> (10. ožujka 2024.)
11. D. Bjegović, N. Štirmer, Teorija i tehnologija betona, Građevinski fakultet Sveučilišta u Zagrebu, Zagreb, 2015.
12. H. F. W. Taylor, Cement Chemistry 2nd edition, Thomas Telford, London 1997.
13. P. Krolo, Tehnologija veziva i kompozitnih materijala, Kemijsko-tehnološki fakultet, Split, 1999.

14. URL: <https://images.app.goo.gl/CFyaaZbe3EEVvQdR7> (12. ožujka 2024.)
15. D. Barbir, Studija utjecaja štetnih otpada na procese hidratacije i fizikalno-kemijska te mehanička svojstva cementnih kompozita, doktorska disertacija, Kemijsko-tehnološki fakultet, Split, 2013.
16. URL: <https://images.app.goo.gl/UJbNrUWrGeMZr2fy7> (12. ožujka 2024.)
17. P. Dabić, P. Krolo, D. Barbir, The hydration kinetics in industrial cements with addition of waste zeolite and mud from a zinc-plating plant // Non-Traditional Cement & Concrete III / Bílek, Vlastimil and Keršner, Zbyněk (ur.). Brno: Brno University of Technology, 2008. 155-162.
18. URL: https://www.researchgate.net/figure/Typical-SEM-of-Ni-Fe-Slag-Powder-Soil-Cement-2000_fig3_362073888 (14. ožujka 2024.)
19. URL: https://www.researchgate.net/figure/Figura-6-Estrutura-cristalina-dos-silicatos-hidratados-a-Cristais-de-C-S-H-b-Cristais_fig4_322317441. (14. ožujka 2024.)
20. URL: https://www.researchgate.net/figure/Detailed-view-of-ettringite-needles-and-portlandite-tables-in-void-space_fig1_316590462 (14. ožujka 2024.)
21. URL: <https://images.app.goo.gl/5qetmkXB2fxbFLsC6> (14. ožujka 2024.)
22. J. Zelić, Z. Osmanović, Čvrstoća i trajnost cementnih kompozita, Kemijsko-tehnološki fakultet, Split, 2014.
23. R. D. Spence, C. Shi, Stabilization and solidification of hazardous, radioactive and mixed wastes, CRC Press, Boca Raton, 2004.
24. URL: https://www.fkit.unizg.hr/download/repository/IMV_interna_skripta.pdf (20. ožujka 2024.)
25. Amy H. Roy, Rachel R. Broudy, Scott M. Auerbach, William J. Vining, Teaching Materials that Matter: An Interactive, Multi-media Module on Zeolites in General Chemistry, Springer-Verlag, New York, 1999.
26. D. Barbir, P. Dabić, A. Lisica, Effects of Mud from a Zinc-plating Plant and Zeolite Saturated with Zinc on Portland Cement Hydration and Properties of Hardened Cement Pastes, CABEQ, 30 (2016), 401.-409.

27. <https://www.iza-online.org/MOF/default.htm> (2. travnja 2024.)
28. A. Lisica, P. Dabić, D. Barbir, Mehanička svojstva cementnih kompozita uz dodatak otpadnog zeolita iz procesa obrade vode, Conference Proceedings: 5th International Conference-Mechanical Technologies and Structural Materials / Jozić, Sonja ; Lela Branimir (ur.). Split: Hrvatsko društvo za zaštitu materijala (HDZaMa), 2015. str. 107-112.
29. K. Kayabali, H. Kezer, Testing the ability of bentonite-amended natural zeolite (clinoptinolite) to remove heavy metals from liquid waste, Environ. Geol., **34**, (1998) 95-102.
30. P. Krolo, R. Krstulović, P. Dabić, A. Bubić, Hydration and leaching of the cement-zeolite composite, Ceram.- Silik., **49** (2005) 213-219.
31. C. S. Poon, L. Lam, S. C. Kou, Z. S. Lin, A study on the hydration rate of natural zeolite blended cement pastes, Construction and Building Materials, **13** (1999) 427-432.
32. URL; <https://images.app.goo.gl/L4yGtydSenHhVj2v9> (5. travnja 2024.)
33. URL: <https://hr.wikipedia.org/wiki/Zeoliti> (5. travnja 2024.)
34. R. Krstulović, P. Krolo, T. Ferić, Microcalorimetry in the cement hydration process, Period. Polytech. Chem. Eng., **33**, (1989) 315-321.
35. B. D. Ikotun, The effect of a modified zeolite additive as a cement and concrete improver, dissertation, Faculty of Engineering and the Built Environment, Johannesburg, 2009.
36. M. Habuda-Stanić, B. Kalajdžić, M. Kuleš, N. Velić, Arsenite and arsenate sorption by hydrous ferric oxide/polymeric material, Desalination, **229**, (2008) 1-9.