

# Utjecaj dodatka prirodnog zeolita na specifičnu električnu provodnost portland cementnih suspenzija

---

Seletković, Klara

Undergraduate thesis / Završni rad

2018

*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:167:043115>

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

*Download date / Datum preuzimanja:* **2024-08-16**

*Repository / Repozitorij:*

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



**SVEUČILIŠTE U SPLITU**

**KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET U SPLITU**

**UTJECAJ DODATKA PRIRODNOG ZEOLITA NA SPECIFIČNU  
ELEKTRIČNU PROVODNOST PORTLAND CEMENTNIH SUSPENZIJA**

**ZAVRŠNI RAD**

**KLARA SELETKOVIĆ**

**Matični broj: 1056**

**Split, rujan 2018.**



**SVEUČILIŠTE U SPLITU**

**KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET**

**PREDDIPLOMSKI STUDIJ KEMIJSKE TEHNOLOGIJE**

**KEMIJSKO INŽENJERSTVO**

**UTJECAJ DODATKA PRIRODNOG ZEOLITA NA SPECIFIČNU  
ELEKTRIČNU PROVODNOST PORTLAND CEMENTNIH SUSPENZIJA**

**ZAVRŠNI RAD**

**KLARA SELETKOVIĆ**

**Matični broj: 1056**

**Split, rujan 2018.**

**UNIVERSITY OF SPLIT**

**FACULTY OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGY**

**UNDERGRADUATE STUDY OF CHEMICAL TECHNOLOGY**

**CHEMICAL ENGINEERING**

**INFLUENCE OF NATURAL ZEOLITE ADDITION TO SPECIFIC  
ELECTRICAL CONDUCTIVITY OF PORTLAND CEMENT SUSPENSION**

**BACHELOR THESIS**

**KLARA SELETKOVIĆ**

**Parent number: 1056**

**Split, September 2018.**

Sveučilište u Splitu  
Kemijско-tehnološki fakultet u Splitu  
Preddiplomski studij kemijske tehnologije

**Znanstveno područje:** Tehničke znanosti

**Znanstveno polje:** Kemijско inženjerstvo

**Tema rada** je prihvaćena na 3. sjednici Fakultetskog vijeća Kemijско-tehnološkog fakulteta dana 29. studenog 2017. godine.

**Mentor:** doc. dr. sc. Damir Barbir

**Pomoć pri izradi:**

**UTJECAJ DODATKA PRIRODNOG ZEOLITA NA SPECIFIČNU ELEKTRIČNU  
PROVODNOST PORTLAND CEMENTNIH SUSPENZIJA**

**Klara Seletković, 1056**

**SAŽETAK:** U ovom radu provedeno je istraživanje specifične električne provodnosti vodene suspenzije industrijskog portland cementa, uz dodatak 0, 5, 10, 15, 20, 25 i 30 mas. % zeolitnog tufa – prirodnog zeolita iz nalazišta Donje Jesenje (Krapina), prosijanog kroz standardno sito 125  $\mu\text{m}$ . Konduktometrijska mjerenja provedena su u termostatu pri 20 °C, a omjer voda/kruto bio je konstantan,  $V/K=4$ . Određivanje specifične električne provodnosti provedeno je do 25 sati konduktometrijskom metodom. Dobivene krivulje nakon eksperimentalnog rada ukazuju na ovisnost specifične električne provodnosti o vremenu i dodatku zeolitnog tufa, gdje je naglašen vrh maksimalne provodnosti. Rezultati pokazuju da povećanje dodatka prirodnog zeolita uzrokuje ukupan pad vrijednosti specifične električne provodnosti i pojavu maksimuma u kasnijim vremenima hidratacije, no poslije to nije pravilo. Dodatak zeolita ne utječe na mehanizam procesa hidratacije već na kinetičke parametre i dinamiku odvijanja procesa hidratacije cementa, budući da krivulje zadržavaju sličan oblik.

**Ključne riječi:** portland cement, prirodni zeolit, specifična električna provodnost, konduktometar, hidratacija

**Rad sadrži:** 31 stranicu, 8 slika, 7 tablica, 12 literaturnih referenci

**Jezik izvornika:** hrvatski

**Sastav povjerenstva za obranu:**

1. Prof.dr.sc. Pero Dabić – predsjednik
2. Doc.dr.sc. Miće Jakić – član
3. Doc.dr.sc. Damir Barbir – član-mentor

**Datum obrane:** 18. rujna 2018. godine

**Rad je u tiskanom i elektroničkom (pdf format) obliku pohranjen u Knjižnici Kemijско-tehnološkog fakulteta Split, Ruđera Boškovića 35.**

## BASIC DOCUMENTATION CARD

BACHELOR THESIS

University of Split  
Faculty of Chemistry and Technology Split  
Undergraduate Study of Chemical Technology

**Scientific area:** Technical Sciences

**Scientific field:** Chemical Engineering

**Thesis subject** was approved by Faculty Council of Faculty of Chemistry and Technology, session no.3 from 29<sup>th</sup> November 2017.

**Mentor:** Ph. D. Damir Barbir, Assistant prof.

**Technical assistance:**

### INFLUENCE OF NATURAL ZEOLITE ADDITION TO SPECIFIC ELECTRICAL CONDUCTIVITY OF PORTLAND CEMENT SUSPENSION

Klara Seletković, 1056

**ABSTRACT:** In this paper, a study of the specific electrical conductivity of an aqueous suspension of the Portland cement was carried out with addition of 0, 5, 10, 15, 20, 25 and 30 wt.% of zeolite – natural zeolite from the Donje Jesenje (Krapina), sifted through 125  $\mu\text{m}$  standard sifter. Conductometric measurements were carried out in a thermostat at 20 °C and at the water/cement ratio,  $W/C = 4$ . Determination of specific electrical conductivity was conducted by conductometric method up to 25 hours. The obtained curves after the experimental work indicate the dependence of the specific electrical conductance of time and the addition of the zeolite, where the peak of maximum conductivity is emphasized. The results show that the increase in the addition of natural zeolite causes a total drop in the value of specific electrical conductivity and the occurrence of the maximum in later hydration times, but after that it is not a rule. The addition of zeolite does not affect the mechanism of the hydration process but on the kinetic parameters and dynamics of the process of hydration of cement, since the curves retain a similar shape.

**Keywords:** Portland cement, natural zeolite, specific electrical conductivity, electrical conductivity meter, hydration

**Thesis contains:** 31 pages, 8 figures, 7 tables, 12 references

**Original in:** Croatian

**Defence committee:**

1. Ph. D. Pero Dabić, Full prof. – chairperson
2. Ph. D. Miće Jakić, Assistant prof – member
3. Ph. D. Damir Barbir, Assistant prof – supervisor

**Defence date:** 18<sup>th</sup> September 2018.

**Printed and electronic (pdf format) version of thesis is deposited** 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 pod mentorstvom doc. dr. sc. Damira Barbira u razdoblju od travnja do lipnja 2018. godine.*



*Zahvaljujem se svom mentoru doc. dr. sc. Damiru Barbiru na predloženoj temi, stručnoj pomoći tijekom mjerenja, uputama i savjetima prilikom izrade završnog rada. Zahvaljujem mu se na njegovom izdvojenom vremenu i strpljenju.*

*Hvala mojim kolegama i prijateljima koji su uvijek bili tu kada je trebalo pomoći.*

*Najveća hvala mojim roditeljima koji su mi omogućili studiranje i zajedno sa sestrom i bratom bili moja najveća potpora.*

## ZADATAK ZAVRŠNOG RADA

- Sušiti portland cement CEM 1 pri 105 °C te prirodni zeolitni tuf pri 60 °C do konstantne mase. Prirodni zeolitni tuf prosijati kroz standardno sito 125 µm.
- Pripremiti vodene suspenzije portland cementa uz dodatak 0, 5, 10, 15, 20, 25 i 30 mas. % prirodnog zeolita te uz voda/kruto omjer, V/K=4.
- Provesti konduktometrijska mjerenja suspenzija pri temperaturi 20 °C.
- Odrediti promjenu specifične provodnosti te sustav cement/pucolan u vremenu od 5, 10, 15 i 20 sati te odrediti maksimalne vrijednosti specifične provodnosti za svaki dodatak prirodnog zeolita.
- Rezultate prikazati grafički i tabelarno.

## SAŽETAK

U ovom radu provedeno je određivanje specifične električne provodnosti vodene suspenzije industrijskog portland cementa, uz dodatak 0, 5, 10, 15, 20, 25 i 30 mas. % zeolitnog tufa – prirodnog zeolita iz nalazišta Donje Jesenje (Krapina), prosijanog kroz standardno sito 125  $\mu\text{m}$ . Konduktometrijska mjerenja provedena su u termostatu pri 20 °C, a omjer voda/kruto bio je konstantan,  $V/K=4$ .

Određivanje specifične električne provodnosti provedeno je do 25 sati konduktometrijskom metodom.

Dobivene krivulje nakon eksperimentalnog rada ukazuju na ovisnost specifične električne provodnosti o vremenu i dodatku zeolitnog tufa, gdje je naglašen vrh maksimalne provodnosti.

Rezultati pokazuju da povećanje dodatka prirodnog zeolita uzrokuje ukupan pad vrijednosti specifične električne provodnosti i pojavu maksimuma u kasnijim vremenima hidratacije, no poslije to nije pravilo. Dodatak zeolita ne utječe na mehanizam procesa hidratacije već na kinetičke parametre i dinamiku odvijanja procesa hidratacije cementa, budući da krivulje zadržavaju sličan oblik.

**Ključne riječi:** portland cement, prirodni zeolit, specifična električna provodnost, konduktometar, hidratacija

## **SUMMARY**

In this paper, a study of the specific electrical conductivity of an aqueous suspension of the Portland cement was carried out with addition of 0, 5, 10, 15, 20, 25 and 30 wt. % of zeolite – natural zeolite from the Donje Jesenje (Krapina), sifted through 125  $\mu\text{m}$  standard sifter. Conductometric measurements were carried out in a thermostat at 20 °C and at the water/solid ratio, W/S = 4.

Determination of specific electrical conductivity was conducted by conductometric method up to 25 hours.

The obtained curves after the experimental work indicate the dependence of the specific electrical conductance of time and the addition of the zeolite, where the peak of maximum conductivity is emphasized.

The results show that the increase in the addition of natural zeolite causes a total drop in the value of specific electrical conductivity and the occurrence of the maximum in later hydration times, but after that it is not a rule. The addition of zeolite does not affect the mechanism of the hydration process but on the kinetic parameters and dynamics of the process of hydration of cement, since the curves retain similar shape.

**Keywords:** Portland cement, natural zeolite, specific electrical conductivity, electrical conductivity meter, hydration

# SADRŽAJ

UVOD .....	1
1. OPĆI DIO.....	2
1.1. CEMENT I VRSTE CEMENTA .....	3
1.1.1. Portland cement .....	4
1.1.2. Kemijski sastav portland cementa .....	6
1.1.3. Svojstva očvrsnule portland cementne paste.....	8
1.1.4. Hidratacija portland cementa.....	8
1.1.5. Hidratacija mineralnih faza prisutnih u portland cementu .....	9
1.2. ZEOLIT .....	11
1.2.1. Prirodni zeolit .....	12
1.2.2. Struktura zeolita .....	13
1.2.3. Svojstva zeolita.....	14
1.2.4. Prirodni zeolit kao građevni materijal.....	14
1.3. KONDUKTOMETRIJA.....	15
1.3.1. Instrumenti za mjerenje električne provodnosti .....	17
1.3.2. Specifična električna provodnost cementnih suspenzija .....	17
2. EKSPERIMENTALNI DIO .....	19
2.1. CILJ RADA .....	20
2.2. KARAKTERIZACIJA UZORAKA.....	20
2.3. PRIPREMA UZORAKA.....	21
2.4. OPIS APARATURE I POSTUPAK MJERENJA .....	22
2.5. ODREĐIVANJE KONSTANTE MJERNE ELEKTRODE KONDUKTOMETRA .....	24
3. REZULTATI I RASPRAVA.....	25
4. ZAKLJUČCI .....	32
5. LITERATURA .....	33

# UVOD

Građevinarstvo je jedan od glavnih pokazatelja prosperiteta i razvitka društva, a cement predstavlja njegov važan dio. Cement je vrlo popularan i široko primjenjiv građevinski materijal. Naziv cement u graditeljskoj praksi predstavlja skupno ime za sve vrste veziva koja imaju izrazita hidraulička svojstva. Cement kao građevinski materijal ne šteti okolišu.

Cement ima izražena hidraulična svojstva koja su uzrokovana reakcijama hidratacije njegovih sastojaka, gdje dolazi do reakcije između fino usitnjenog veziva tj. cementa i vode. U sustav cement – voda mogu se uvesti razni dodaci, tada se sustav proširuje i postaje složeniji. Dodaci mogu biti ubrzivači, usporivači, superplastifikatori, plastifikatori, aeranti i drugi, a mogu se uvesti u sustav cement/voda u različitim postocima. U ovom radu uvedeni su dodaci od 0-30 mas. % u obliku prirodnog zeolita.

Mjerenjem parametara sustava, u ovom slučaju specifične električne provodnosti određuje se utjecaj količine dodatka na procese u sustavu cement/voda te je moguće napraviti usporedbe dobivenih rezultata.

# **1. OPĆI DIO**

## 1.1. CEMENT I VRSTE CEMENTA

Cement je mineralno vezivo, čija je primjena pretežito u građevinarstvu kao vezivo prirodnih ili umjetnih agregata za proizvodnju betona i mortova. Cement ima izrazita hidraulička svojstva, što znači da se u dodiru s vodom stvrdnjava, svejedno nalazi li se u zraku ili u vodi tvoreći stabilne ili netopljive produkte. Ova hidraulička svojstva posljedica su reakcija hidratacije njegovih konstituenata, pri čemu nastaju različiti stabilni hidratni i u vodi netopljivi ili vrlo slabo topljivi spojevi kao što su kalcij – silikat hidrati, kalcij – aluminat hidrati ili kalcij – aluminat – ferit hidrati te spojevi sa sulfatima. U nastalim hidratima voda nije vezana kao molekularna voda, već u obliku OH grupa iz čega proizlazi stabilnost tako nastalih spojeva. Cement je dobiven pečenjem i usitnjavanjem vapnenca i lapora u sitni prah.<sup>1</sup>

Prema mineralnom sastavu cement se dijeli na:

- silikatni i
- aluminatni.

Silikatni cementi su oni kod kojih su glavni minerali klinkera silikati, a dobivaju se pečenjem lapora i vapnenca.

Silikatni cementi mogu se podijeliti na podgrupe:

- čisti portland cement,
- portland cement sa dodacima,
- pucolanski cement,
- metalurški cement,
- miješani cement i
- bijeli cement.

Aluminatni cementi kao glavne minerale klinkera sadrže kalcijeve aluminate, a dobivaju se pečenjem vapnenca i boksita. U praksi pod pojmom „cement“ podrazumijeva se silikatni ili portland cement.<sup>2</sup>



Cementi opće namjene podijeljeni su u 5 glavnih vrsta (s ukupno 25 podvrsta):

- CEM I – portland cement (samo jedna grupa),
- CEM II - kompozitni portland cement (sedam grupa s ukupno 15 podvrsta),
- CEM III - metalurški cement (s tri grupe),
- CEM IV - pucolanski cement (s dvije grupe),
- CEM V - kompozitni cement (s dvije grupe).<sup>1</sup>

### **1.1.1. Portland cement**

Najčešće korišteno anorgansko vezivo je portland cement, svrstava ga se u najvažnije proizvode suvremene tehnologijske struke. Za proizvodnju portland cementa mogu se koristiti prirodni, ali i industrijski proizvodi. Portland cement kao najvažnija vrsta cementa podliježe obaveznoj provjeri kakvoće koji se sastoji od niza mjera i propisa koji propisuju uvjete kakvoće za pojedine vrste.

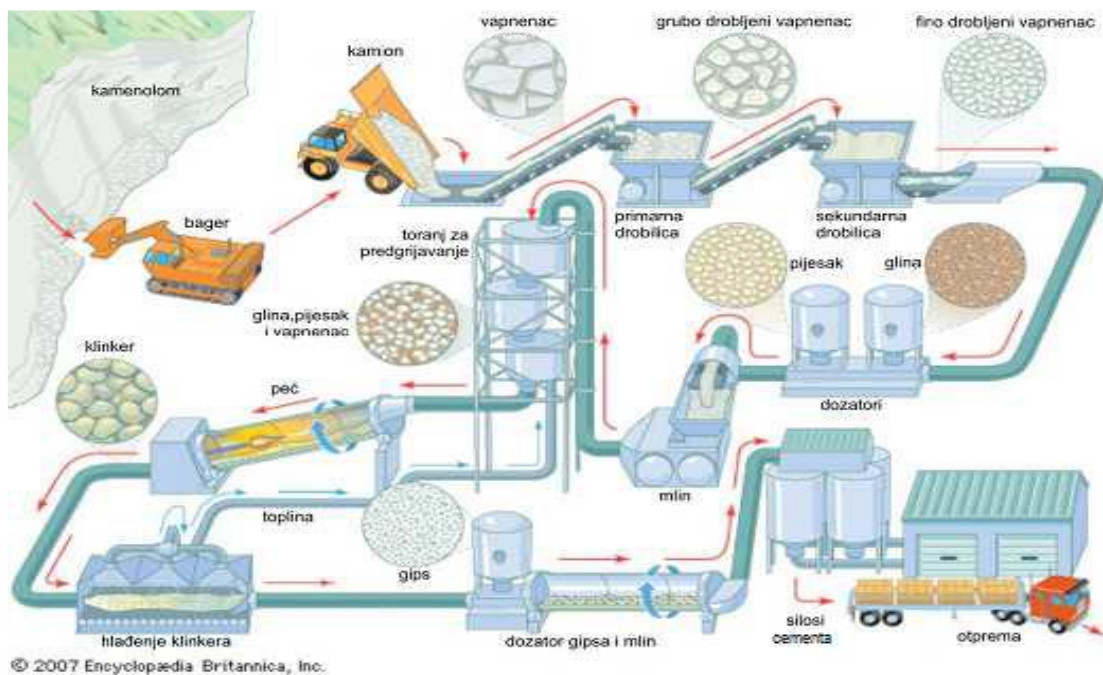
Polaznu smjesu za proizvodnju portland cementnog klinkera čini smjesa vapnenca i glinene komponente koji se dodaju u omjeru: vapnenac : glinena komponenta = 3:1.<sup>3</sup> Prirodna sirovina koja ima upravo takav sastav koji zadovoljava taj omjer je lapor ili tupina. Problem je što je ovakve sirovine sve manje pa se sirovina za proizvodnju mora komponirati iz više izvora, da bi se zadovoljio zadani sastav na ulazu u tehnološki proces proizvodnje cementa. Ta smjesa se termički razgrađuje pri temperaturi sinteriranja od 1350 °C – 1450 °C. Nakon toga cementni klinker se hladi i oslobađa od slobodnog vapna, nakon čega se melje uz dodatak gipsa,  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  uz 2 – 4 mas. %. Prirodni gips služi kao regulator vremena vezivanja svježe pripremljenih cementnih kompozita, što je vrlo važno i praktično svojstvo cementa.

Kao dodaci portland cementnom klinkeru mogu se uporabiti: granulirana troska visokih peći, pucolani, leteći pepeli, pečeni škriljevci, vapnenac, filtarska  $\text{SiO}_2$  prašina, punila (prirodna ili industrijska), te kalcij sulfat u obliku gipsa ili sadre. Razlikuju se tri tehnološka postupka pripreme sirovinske smjese: suhi, polusuhi i mokri postupak, a podjela se temelji na pripremi sirovina. Mokri postupak se primjenjuje rjeđe nego suhi i polusuhi postupak.

Osnovne operacije tehnološkog procesa proizvodnje portland cementa su:

- eksploatacija cementnih sirovina (vapnenca, lapora, gline i dr.),
- priprema sirovine (po suhom, polusuhom ili mokrom postupku),
- skladištenje sirovina (u silose i bazene),
- pečenje sirovine (nastajanje cementnog klinkera),
- odležavanje klinkera u klinker halama,
- mljevenje klinkera,
- skladištenje cementa i
- pakiranje i otpremanje cementa.

Osim ovih nabrojanih operacija u procesu su prisutne i međufazne operacije kao što su: drobljenje i mljevenje sirovina, homogeniziranje sirovinskog praha ili mulja, transport sirovina, polufinalnih i finalnih proizvoda, otprašivanje, itd. Proizvodnja cementa prikazana je shemom na slici 1.



**Slika 1.** Shema proizvodnje portland cementa<sup>3</sup>

### 1.1.2. Kemijski sastav portland cementa

Iz kemijske analize može se vidjeti da su glavne komponente koje čine cementni klinker: CaO, SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> i Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Osim glavnih komponenata postoje i sporedne komponente : MgO, K<sub>2</sub>O, SO<sub>3</sub>, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, FeO itd. CaO je izrazito bazičan, SiO<sub>2</sub> je izrazito kisel, dok su Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> i Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> u odnosu na CaO kiselog karaktera. Osnovne komponente stvaraju u procesu sinteze međusobnim reakcijama klinkera minerale, koji u reakcijama s vodom daju konačne produkte hidrauličkih svojstava. Kemijski sastav cementnog klinkera prikazan je u *tablici 1*.

**Tablica 1.** *Prosječni kemijski sastav Portland cementnog klinkera<sup>1</sup>*

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

Osnovni sastav portland cementa formira se u četiri mineralne faze: alit, belit, aluminatna i feritna. Radi jednostavnosti prikaza i složenosti mineralnih spojeva obično se hidratne i oksidne komponente prikazuju dogovorenim kraticama kao što su:

C = CaO, S = SiO<sub>2</sub>, A = Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, F = Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, M = MgO,  
K = K<sub>2</sub>O, N = N<sub>2</sub>O, Š = SO<sub>3</sub>, te H = H<sub>2</sub>O, Ć = CaCO<sub>3</sub>

Na osnovu takvog prikaza glavne ili osnovne klinker minerale koji nastaju u cementnom klinkeru i koji su osnovni nositelji fizikalno kemijskih te vezivnih svojstava konačnog proizvoda, cementa, može se prikazati kao:

trikalcij-silikat,  $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ , odnosno  $\text{C}_3\text{S}$  ili alit

dikalcij-silikat,  $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ , odnosno  $\text{C}_2\text{S}$  ili belit

trikalcij-aluminat,  $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ , odnosno  $\text{C}_3\text{A}$  ili aluminatna faza

tetralcij-aluminat-ferit,  $4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ , odnosno  $\text{C}_4\text{AF}$  ili feritna faza

Osnovna svojstva mineralnih faza u portland cementu prikazana su u *tablici 2*.

**Tablica 2.** Osnovna svojstva vezivnih minerala cementnog klinkera (cementa)<sup>4</sup>

Sastojak	Utjecaj na svojstva
$\text{C}_3\text{S}$ – alit	<ul style="list-style-type: none"><li>- Vrlo dobro hidratizira i očvršćava,</li><li>- Doprinosi ranoj čvrstoći (povećana toplina hidratacije),</li><li>- Za cemente većih ranih čvrstoća treba povećati udio <math>\text{C}_3\text{S}</math>,</li></ul>
$\beta\text{-C}_2\text{S}$ – belit	<ul style="list-style-type: none"><li>- Sporo hidratizira i očvršćava,</li><li>- Utječe na kasniji prirast čvrstoće (niska toplina hidratacije),</li><li>- Za cemente niske topline hidratacije treba povećati količinu <math>\text{C}_2\text{S}</math>,</li></ul>
$\text{C}_3\text{A}$ – aluminatna faza	<ul style="list-style-type: none"><li>- Doprinosi ranoj čvrstoći (velika toplina hidratacije),</li><li>- Reakcijom sa sulfatima stvara etringit- što je nepoželjno,</li><li>- Za sulfatootporne cemente treba smanjiti količinu <math>\text{C}_3\text{A}</math>,</li></ul>
$\text{C}_4\text{AF}$ – aluminat-feritna faza	<ul style="list-style-type: none"><li>- Nema značajnijeg utjecaja na svojstva,</li><li>- Utječe jedino na boju cementa (više <math>\text{C}_4\text{AF}</math> → sivi cement, manje <math>\text{C}_4\text{AF}</math> → svjetliji cement).</li></ul>

### **1.1.3. Svojstva očvrsnule portland cementne paste**

Van der Waalsove sile su uzrok čvrstoće cementne paste. O poroznosti otvrdnule cementne paste ovise dva svojstva: čvrstoća i trajnost. Poroznost je prvenstveno svojstvo vodocementnog omjera, što je omjer veći – poroznost raste. Za čvrstoću su važne mikropore, a za trajnost makropore. Također vrlo važno svojstvo cementnih pasti je promjena volumena, skupljanje zbog izlaska vode, te širenje zbog zakašnjele hidratacije CaO i MgO u cementnoj pasti. Vodonepropusnost predstavlja svojstvo da se suprostavlja ulazu i propusnosti za vodu. Vrlo važno svojstvo je također postojanost očvrsnule cementne paste na niske temperature i smrzavanja odnosno sposobnost da u stanju zasićenosti vodom podnosi višestruka zaleđivanja i odleđivanja.<sup>5</sup>

### **1.1.4. Hidratacija portland cementa**

Hidratacija je proces koji se javlja kada se cement pomiješa s vodom. Tada dolazi do reakcije cementnog klinkera i gipsa s vodom, nakon čega plastična, lakoobradljiva cementna pasta prelazi u čvrstu tvar sličnu kamenu koji ne pokazuje svojstva fluidnosti i plastičnosti. Složene kemijske reakcije koje se odvijaju pri dodatku vode cementu se međusobno preklapaju i imaju različite brzine.

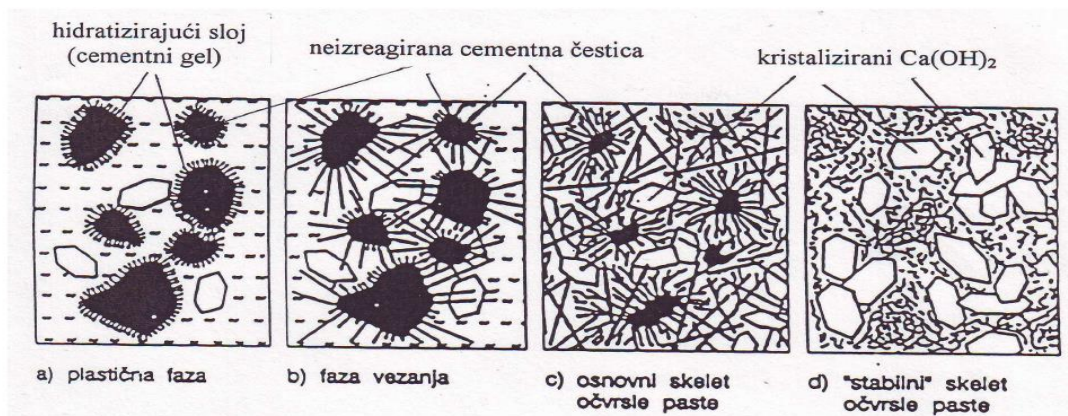
Nagli porast viskoznosti pri čemu dolazi do ugušćivanja naziva se početak vezivanja, dok kraj vezivanja predstavlja nastajanje krajnjih produkata koji dovode do stabilizacije cementne paste u konačno stanje odnosno cementni kamen. Složeni reakcijski sustav cement – voda je sastavljen od velikog broja anhidrida, krutih ioniziranih spojeva (hidrata) i vodene otopine bogate različitim ionima. Ovaj se proces ne može opisati jednom kemijskom jednadžbom. Reakcijski sustav cement – voda ima karakteristike finodisperznih heterogenih sustava. Reakcije i mehanizmi su vezani uz graničnu površinu faza. Proces obuhvaća i kemijske reakcije i prijenos tvari, koje mogu biti vrlo složene i sastavljene od nekoliko stupnjeva, od kojih onaj najsporiji određuje brzinu ukupne reakcije.

Parametri koji utječu na brzinu hidratacije su: vrsta cementa, vodocementni omjer, temperatura pri kojoj se odvija reakcija i prisutnost mineralnih i kemijskih dodataka. Reakcija hidratacije je brža pri višim temperaturama.

Formiranje strukture očvrsllog cementa kao kompozitnog vezivnog materijala u ranom periodu hidratacije, a na osnovu danog koncepta hidratacije glavnih ili osnovnih minerala iz cementnog klinkera prikazano je na slici 2. Iz ove sheme mogu se vidjeti osnove procesa hidratacije i razvoj strukture, odnosno tijek osnovnih procesa i reakcija te njihov utjecaj na reakcijski sustav koji iz stanja suspenzije prelazi u nefluidno stanje slično kamenu, s određenim mehaničkim i fizikalno kemijskim svojstvima. Otopina prelazi postupno u suhu kristalnu masu, nastupa period kristalizacije, odnosno otvrdnjavanja. Ova teorija uključuje:

- period otapanja u vodi i zasićenje otopine ili pripremni period,
- period koloidizacije (gelatizacija, stvaranje gela) ili vezanja i
- period kristalizacije ili otvrdnjavanja.<sup>6</sup>

Također shema pomaže da se objasni fenomenologija transformacije cementne suspenzije u kruti ili čvrsti cementni kamen – cementni gel te formiranje njegove strukture, kao temelja stabilnosti i trajnosti tijekom uporabe u praktičnoj primjeni kao hidrauličkog kompozitnog veziva.



**Slika 2.** Shematski prikaz stvaranja strukture očvrslle cementne paste<sup>4</sup>

### 1.1.5. Hidratacija mineralnih faza prisutnih u portland cementu

Minerali klinkera prisutni u portland cementu su bezvodni spojevi ili anhidridi, koji u doticaju s vodom hidroliziraju, njihova kristalna rešetka se razara, a ioni prelaze u otopinu nakon čega slijede procesi zasićenja i prezasićenja te stvaranje novih spojeva, hidrata i hidroksida.

Hidratacija  $C_3S$  alita se može prikazati pojednostavljenom jednačbom:



Reakcija je egzotermna, dolazi do oslobađanja  $\text{Ca(OH)}_2$ , te formiranja slabo kristaličnog  $\text{C}_3\text{S}_2\text{H}_4$ , koji se u kemiji cementa naziva još i C-S-H produkt, Međusobni odnosi komponenata nisu konstantni, već ovise o uvjetima njegova nastajanja i mijenjaju se tijekom hidratacijskog procesa, a on je i ujedno nositelj razvoja mehaničkih osobina u cementnom vezivu poslije 7 do 28 dana zbog toga što tvori kontinuiranu matricu u pastama.

Hidratacija belita,  $\text{C}_2\text{S}$ , može se prikazati prema jednadžbom:

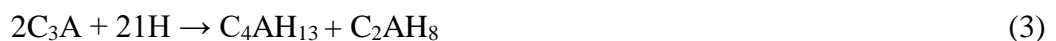


To je također egzoterman proces, ali se oslobađa manje topline nego za hidrataciju  $\text{C}_3\text{S}$ . Produkti su isti kao i pri hidrataciji alita, samo što se ova reakcija odvija 10 do 30 puta sporije nego što reakcije postanu kontrolirane difuzijom. Uspoređivanjem hidratacija alita i belita vidljivo je da se hidratacijom alita dobiva veća količina CH, no belit sadrži veći udio bitnijeg C-S-H produkta.

#### Hidratacija $\text{C}_3\text{A}$

Hidratacija trikalcijsva aluminata značajno utječe na svojstva vezivanja cementa, reologiju svježeg cementnog kompozita i njegovo rano učvršćivanje. Zbog toga je ova hidratacija važan korak u ukupnom procesu hidratacije cementa. U portlandskom cementu odvija se uvijek uz prisutnost gipsa, odnosno sulfata, ali osnovna reakcija aluminata može teći i bez prisutnosti gipsa, odnosno sulfata.<sup>6</sup>

Čista aluminatna faza hidratizira prema jednadžbi:



Povišenjem temperature, uslijed visoke topline hidratacije, dolazi do prijelaza heksagonskih hidrata u kubične hidrate, što se može prikazati sljedećom jednadžbom:



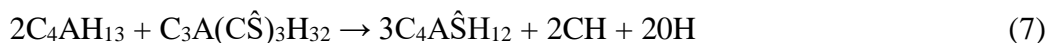
Uz prisutnost vapna (CH), aluminatna faza reagira s vodom prema jednadžbi:



U prisutnosti gipsa, uz vapno, aluminatna faza hidratizira stvarajući etringit  $\text{C}_3\text{A}(\text{C}\hat{\text{S}})_3\text{H}_{32}$ , što se može prikazati jednadžbom (6), a on se taloži na površini hidratiziranih  $\text{C}_3\text{S}$  zrnaca i tako stvara prepreku brznoj hidrataciji.



Kada se gips potroši, etringit reagira s  $\text{C}_4\text{AH}_{13}$  dajući monosulfat aluminat hidrat,  $\text{C}_4\text{A}\hat{\text{S}}\text{H}_{12}$ , prema jednadžbi:

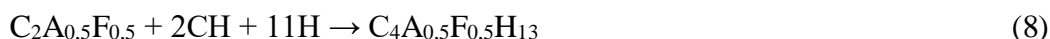


Preostali  $C_3A$  dalje hidratizira dajući  $C_4AH_{13}$ , a kao konačan produkt nastaje čvrsta otopina  $C_4A\hat{S}H_{12}$  i  $C_4AH_{13}$ . U prvih 24 sata nakon kontakta s vodom, glavni nositelj čvrstoće cementnog kompozita je trikalcijev aluminat

Hidratacija  $C_4AF$

Hidratacija  $C_4AF$  je analogna hidrataciji  $C_3A$ , ali nije toliko burna.

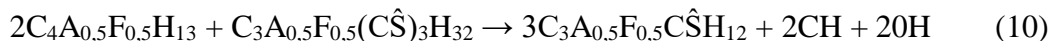
U prisutnosti vapna, hidratacija feritne faze se može prikazati jednadžbom:



U prisutnosti kalcijeva hidroksida i gipsa, hidratacijom  $C_4AF$  nastaje etringitna faza ili  $AF_t$  faza prema jednadžbi:



Kada se sav gips potroši, a  $C_4A_{0,5}F_{0,5}H_{13}$  reagira s etringinom fazom nastaje monosulfatni hidrat ili  $AF_m$  faza prema jednadžbi:



Nastale  $AF_t$ ,  $AF_m$  i  $C_4A_{0,5}F_{0,5}H_{13}$  faze slične su o strukturi aluminatnim fazama i stvaraju s njima čvrste otopine.<sup>6</sup> U svim periodima feritna faza podjednako pridonosi čvrstoći cementnih kompozita

## 1.2. ZEOLIT

Zeoliti su prirodni ili sintetizirani hidratizirani alumosilikatni minerali porozne strukture koje imaju izrazitu sposobnost izmjene alkalijskih i zemnoalkalijskih kationa iz vlastite strukture s kationima iz vodenih otopina.<sup>7</sup> Ova definicija odnosi se više na prirodni zeolit, koji je otkriven i istraživan ranije. Zbog svojih izvanrednih svojstava kao što su velika površina, definiran sustav kanala i kontrolirane gustoće aktivnih mjesta porasla je potražnja za ovim materijalima i dovela do snažnog razvoja sintetičkih zeolita. Zahvaljujući jedinstvenom sustavu pora, ovaj materijal primjenjuje selektivnost oblika za reaktante i produkte.

Tetraedri  $(SiO_4)^{4-}$  i  $(AlO_4)^{5-}$ , kao primarne strukturne jedinice, spojeni su zajedničkim kisikovim atomima u poliedre, a njihovim povezivanjem nastaje karakteristična mikroporozna struktura s porama i šupljinama, u kojima se nalaze



kationi i molekule vode. Zeoliti zagrijavanjem postupno gube vodu, a u vlažnoj sredini mogu je ponovno primiti.<sup>8</sup>

Zeoliti su vrlo djelotvorni ionski izmjenjivači jer se njihovi kationi mogu vrlo lako izmjenjivati odatle i proizlazi njihova katalitička aktivnost. Najviše se koriste za: čišćenje prirodnog plina, sušenje nafte i naftnih destilata, u demineralizaciji vode, kao katalizatori petrokemijskih procesa, kao punilo za papir, u proizvodnji izolacijskog i lakog građevinskog materijala i dr.<sup>7</sup>

### 1.2.1. Prirodni zeolit

Prirodni zeoliti nastajali su tisućama pa i milijunima godina hidrotermalnom kristalizacijom i djelovanjem vulkanskog pepela te slane i slatke vode. Zeolitni minerali se pojavljuju u okolišu bogatom vodom, pri temperaturama i tlakovima nižim od 250 °C, odnosno 200 MPa.<sup>7</sup>

Prirodni zeoliti imaju manju primjenu od sintetskih, ali zbog velikih prirodnih depozita širom svijeta su vrlo interesantni za komercijalnu primjenu zbog jednostavne i ekonomski prihvatljive eksploatacije jer se radi o površinskim kopovima. U prirodi je pronađeno gotovo 50 zeolitnih minerala, a samo ih je šest prisutno u znatnijim količinama u sedimentnim naslagama, to su: klinoptiolit, habazit, mordenit, erionit, hojalandit i filipsit. Od nabrojanih klinoptiolit ima najširu primjenu, a nalazi se uglavnom u sedimentnim stijinama vulkanskog porijekla. Različitost zeolita prikazana je na *slici 3*. U Hrvatskoj se nalazište zeolita nalazi u Donjem Jesenju, gdje je udio klinoptiolita 30 – 60%.

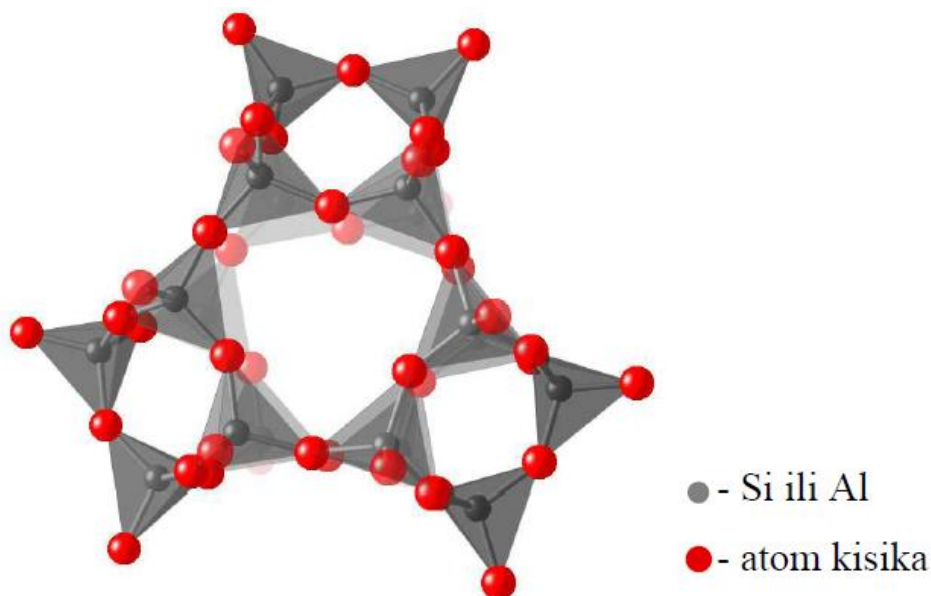


Slika 3. Zeolitni minerali zastupljeni u prirodi<sup>7</sup>

## 1.2.2. Struktura zeolita

Zeolit ima strukturu kristalne rešetke koja je sastavljena od primarnih strukturnih jedinica  $(\text{AlO}_4)^{5-}$  i  $(\text{SiO}_4)^{4-}$ . Tetraedri se povezuju preko zajedničkih atoma kisika u dvodimenzionalne i trodimenzionalne sekundarne strukture stvarajući prostorno mrežaste strukture s točno definiranim dimenzijama šupljina i kanala. Struktura zeolita je specifična zbog postojanja strukturnih šupljina i pora točno određenog oblika i veličine koje propuštaju unutar strukture molekule i ione samo određene veličine.<sup>7</sup>

Kristalna rešetka ima negativan naboj zbog izomorfne zamjene četverovalentnog silicija s trovalentnim aluminijem. Da bi došlo do neutralizacije tog negativnog naboja u  $\text{AlO}_2$  tetraedru, u strukturnu rešetku se unutar šupljina i kanala ugrađuju hidratizirani kationi alkalijskih i zemnoalkalijskih metala ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ , rjeđe  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$  i  $\text{Sr}^{2+}$ ) koji su poznati kao izmjenjivi kationi.<sup>7</sup> Struktura zeolita prikazana je na slici 4.



**Slika 4.** Primarne strukturne jedinice  $(\text{AlO}_4)^{5-}$  ili  $(\text{SiO}_4)^{4-}$  tetraedri u kristalnoj rešetci zeolita<sup>7</sup>

Zeoliti se međusobno razlikuju po omjeru Si/Al atoma u svojoj strukturi, po kristalnoj građi koja određuje veličinu, oblik i udio šupljina, kanala i pora, po udjelu vode te vrsti i broju izmjenjivih kationa i njihovom stupnju hidratacije. Zbog ovih

karakteristika zeoliti imaju sposobnost adsorpcije, ionske izmjene i mogućnost regeneracije.

### **1.2.3. Svojstva zeolita**

Zbog svoje kristalne strukture, veličine i udjela pora, udjela vode, te vrste i broja izmjenjivih kationa, zeolit karakterizira adsorpcijsko, ionoizmjenjivačko i katalitičko svojstvo.<sup>7</sup>

Kod procesa adsorpcije zeolit na sebe adsorbira tvari iz otopine, a da se pritom on ne adsorbira u otopinu. Kisikov atom u Si-O-Al strukturi je proton akceptor i predstavlja potencijalno mjesto za adsorpciju pozitivno nabijenih iona. Može adsorbirati metalne katione i organske molekule te se zbog toga u prirodi ponaša kao biosorbent. O Si/Al omjeru ovisi broj adsorpcijskih mjesta.

Ionska izmjena je proces u kojem dolazi do izmjene iona između zeolita kao krute faze i otopine elektrolita kao tekuće faze. Izmjenjivi kationi su vezani slabim elektrostatskim vezama što ih čini vrlo pokretljivima. Prijenos iona između zeolita i vodene otopine uvjetovan je održavanjem elektroneutralnosti, koncentracijom iona u obje faze i selektivnošću. Osnovne veličine koje karakteriziraju ionoizmjenjivačka svojstva zeolita su kapacitet i selektivnost prema protuionima te afinitet protuiona. U lužnatom mediju dolazi do stvaranja manje ili više stabilnih kompleksa što je nepovoljno jer smanjuje selektivnost i brzinu ionske izmjene.

Zeoliti su odlični industrijski katalizatori zbog toga što imaju kisela mjesta u strukturi. Kisela mjesta predstavljaju elektron akceptore u interakciji s molekulama. Katalitička svojstva ovise o njihovom porijeklu. U katalitičkim procesima više se koriste sintetski zeoliti nego prirodni jer su oni aktivni u cjelini, za razliku od prirodnih koji su aktivni uglavnom površinski.

### **1.2.4. Prirodni zeolit kao građevni materijal**

Zbog razvoja novih tehnologija i novih znanstvenih spoznaja dolazi do proizvodnje i uporabe novih materijala u graditeljstvu, a zbog velikog gomilanja

sintetskih materijala i zagađenja okoliša, u današnje vrijeme u prvi plan se stavlja upotreba prirodnih materijala kako bi se zaštitio i očuvao okoliš.<sup>9</sup>

Prirodni zeoliti, također su korišteni kao “lagani” građevni kamen za gradnju prije 2000 godina zbog toga što su bili dostupni u prirodi, ali i zbog svojih iznimnih svojstava. Još su drevni Rimljani upotrebljavali zeolitni tuf kao građevinski materijali i kao dodatak materijalima kako bi poboljšali njihova svojstva. Dodaci materijalima nazivani su pucolani. Zeoliti se mogu dodavati u cemente kao pucolani u masenom udjelu do 55 %. Dodatkom fino mljevenog prirodnog zeolita (pucolana) u cement i kontakta s vodom pri sobnoj temperature dolazi do reakcije pucolana s topljivim  $\text{Ca(OH)}_2$  pri čemu se formiraju spojevi kalcijevog silikahidrata i kalcijevog alumohidrata koji su odgovorni za povećanje tvrdoće dobivenog materijala. Dodatkom zeolita smanjuje se sulfatna korozija, pa se takva vrsta pucolanskog cementa može koristiti u slučajevima kada je materijal izložen sulfatno agresivnom okolišu.

Dodatak zeolita u cement ima tri uloge:

- djelomična zamjena cementa kako bi se smanjila toplina hidratacije
- poboljšavanje svojstava dobivenog materijala i
- ekonomska ušteda.

U Hrvatskoj postoji nalazište prirodnih zeolita u okolici Krapine (Donje Jesenje), na kojemu se prema istraživanjima nalazi oko 3,5 milijuna tona eksploatacijskih rezervi zeolitnog tufa.<sup>9</sup>

### **1.3. KONDUKTOMETRIJA**

Konduktometrija je elektroanalitička metoda u kojoj se mjeri električna vodljivost pri praćenju procesa hidratacije cementa. Električna vodljivost je zapravo brzina prijenosa električnog naboja kroz materiju, koja je posljedica slobodnih (pokretljivih) nosilaca električnih naboja. Kod metala su to elektroni, kod poluvodiča su to elektroni i šupljine, a u otopinama i talinama soli prenosioci električnih naboja jesu ioni. Električna vodljivost elektrolitnih otopina kao što je otopina cement - voda ovisi o koncentraciji iona i o njihovoj pokretljivosti pod utjecajem električnoga polja. U

električnoj vodljivosti sudjeluju svi prisutni ioni u otopini, a mjerenjem električne vodljivosti otopine može se odrediti ukupnu koncentraciju iona u otopini, a mjerenja se vrše u konduktometrijskim ćelijama. Mnoge kiselinsko-bazne, taložne i kompleksne reakcije mogu se pratiti konduktometrijski odnosno mjerenjem vodljivosti otopine.<sup>10</sup>

U otopini elektrolita između dvije elektrode priključene na vanjski izvor napona se uspostavlja električno polje. Pod utjecajem električnog polja dolazi do migracije iona prema elektrodama, pri tome pozitivni elektroni putuju prema negativnoj elektrodi, a negativni prema pozitivnoj elektrodi. Takvo usmjereno gibanje iona kroz otopinu predstavlja električnu struju. Mjerenjem izmjenične struje, koja nastaje uslijed narinutog napona, može se odrediti vodljivost elektrolita. Prema Ohmovom zakonu jakost električne struje kroz otopinu ovisi o narinutom naponu i o električnom otporu otopine. Električna vodljivost je recipročna vrijednost električnog otpora, a jedinica je Siemens ( $S = \Omega^{-1}$ ). Električna vodljivost otopine u ćeliji ovisi o koncentraciji i električnoj provodljivosti iona, o presjeku stupca otopine između elektroda kroz što se odvija tok električne struje i o razmaku između elektroda ćelije, prema relaciji:

$$G = \kappa \frac{A}{l} \quad (11)$$

Gdje je  $\kappa$  električna provodnost, odnosno električna konduktivnost otopine,  $A$  površina presjeka otopine kroz koji se odvija tok struje, a  $l$  razmak između elektroda ćelije.

Omjer  $l/A$  predstavlja konstantu ćelije, a određuje se eksperimentalno, tako da se mjeri vodljivost otopine kojoj je provodnost poznata. Upotrebom konduktometrijske ćelije s poznatom konstantom ćelije može se odrediti električna provodnost ispitivane otopine mjerenjem vodljivosti, prema relaciji:

$$\kappa = G \cdot C \quad (12)$$

gdje je

$\kappa$  – električna provodnost,  $S\text{cm}^{-1}$

$C$  – konstanta konduktometrijske ćelije,  $\text{cm}^{-1}$

$G$  – električna vodljivost,  $S$ .

Frekvencija izmjeničnog napona izabire se ovisno o električnoj provodnosti ispitivane otopine, stoga se kod većih provodnosti primjenjuje izmjenični napon frekvencije od 50 Hz do 1000 Hz. Što je veća frekvencija točnost mjerenja je veća.<sup>11</sup>

### **1.3.1. Instrumenti za mjerenje električne provodnosti**

Mjerenje električne provodnosti može se vršiti različitim mjernim instrumentima. Konduktometrijska ćelija predstavlja električni specifični otpor odnosno impedanciju koju čini otporna i kapacitetna komponenta. Kompleksni otpor ćelije može se većinom predočiti kao serijski spoj otpornika i kondenzatora. Impedanciju konduktometrijske ćelije mjeri se uz pomoć impedancijskog mjernog mosta, pri čemu se uspoređuje impedancija ćelije s standardnom impedancijom koju čini poznati otpor i njemu paralelno spojeni kondenzator. Impedancijski most se napaja izmjeničnim naponom, a njegova vrijednost treba biti što manja. Kad se odredi koliko iznosi impedancija ćelije može se na posredan način doći do vrijednosti električne provodnosti. Impedancijskim mostom se postižu vrlo točna mjerenja, no danas se isključivo koriste instrumenti s izravnim očitanjem vodljivosti u kojima su glavni električki dijelovi izrađeni uz uporabu operacijskih pojačala. Kao izvor signala pobude rabe se elektronički oscilatori s pomoću kojih se dobiva izmjenični sinusni napon željenih frekvencija (od 1 do 4 Hz). Mnoge suvremene mjerne naprave imaju urađene mikroprocesore kojima se obavlja automatska promjena frekvencije signala pobude, promjena mjernog područja, kontrola procesa mjerenja, obrada i prikaz izmjenjenih veličina.<sup>11</sup>

### **1.3.2. Specifična električna provodnost cementnih suspenzija**

Specifična električna provodnost cementne suspenzije ovisi u prisutnosti iona i njihovoj pokretljivosti pod utjecajem električnog polja. Za vrijeme hidratacije, praćenjem električne provodnosti mogu se dobiti informacije o dinamici sustava i o reakcijama koje se odvijaju tijekom stvaranja očvrslje cementne paste. Vrijeme pojave maksimuma specifične električne provodnosti zapravo odgovara vremenu početka vezivanja.

Tijek hidratacije može se podijeliti na nekoliko karakterističnih perioda. Na početku hidratacije dolazi do velikog rasta specifične električne provodnosti zbog brzog otapanja klinkera i gipsa jer ioni prelaze u otopinu, uzrokujući povećanje koncentracije kalcijevih i aluminatnih iona, sulfata te alkalija u tekućoj fazi. Ovi spojevi doprinose povećanju tih koncentracija: Ca-sulfati povišenju  $\text{Ca}^{2+}$  i  $\text{OH}^-$ , Ca-aluminati (i feriti)

povišenju  $K^+$ ,  $Na^+$  i  $SO_4^{2-}$ .<sup>6</sup> Nakon toga slijedi period mirovanja koji traje nekoliko sati, a tijekom tog perioda polako raste koncentracija  $Ca^{2+}$  iona u tekućoj fazi i povećava se specifična provodnost. U ovom periodu dolazi do pojave maksimalne vrijednosti specifične električne provodnosti uslijed čega otopina postaje prezasićena i počinje taloženje  $Ca(OH)_2$  što uzrokuje smanjenje provodnosti i početak perioda akceleracije. Za vrijeme perioda akceleracije nastavlja se kristalizacija  $Ca(OH)_2$  iz otopine i rast C-S-H faza te dalje opadanje provodnosti i razvijanje velike topline hidratacije. Zatim slijedi period usporavanja gdje se postupno ugušćuje hidratacijski produkt i smanjuje se poroznost i prijelaz iona na granici čvrsto-tekuće. Posljednji period je period difuzije koji je potpuno kontroliran difuzijom iona.

## **2. EKSPERIMENTALNI DIO**



## 2.1. CILJ RADA

U ovom eksperimentalnom radu praćen je utjecaj dodatka prirodnog zeolita na pojavu maksimuma električne provodnosti cementne suspenzije. Cementne suspenzije su bile pripravljene od cementa CEM I 42,5R pri temperaturi od 20 °C uz dodatak mljevenog prirodnog zeolita s udjelom od  $w = 5-30\%$ . Nakon toga se suspenzijama kontinuirano prati specifična električna provodnost iz čega se može zaključiti o utjecaju dodatka na hidratacijske procese.

## 2.2. KARAKTERIZACIJA UZORAKA

### Portland cement CEM I

U ovom radu korišten je portland cement CEM I koji je proizvod cementare CEMEX iz Kaštel Sućurca. Ovaj cement odlikuju različite karakteristike, a to su: rana i konačna čvrstoća, kratak period vezanja, optimalna obradljivost te znatan razvoj topline hidratacije.<sup>12</sup> Kemijski sastav prikazan je u *tablici 3*.

**Tablica 3.** Kemijski sastav cementa CEM I 42,5R

Sastojak	Udjel sastojka, mas. %
SiO <sub>2</sub>	22,53
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5,42
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,32
CaO	64,44
MgO	1,77
SO <sub>3</sub>	2,41
K <sub>2</sub> O	1,89
Ti	0,37
Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,12
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,04
Gubitak žar	0,04

## Prirodni zeolit

Prirodni zeolitni tuf korišten u ovom radu je iz nalazišta Donje Jesenje, Krapina. Zeolit je usitnjen u kugličnom mlinu, zatim osušen pri temperaturi 60 °C i prosijan kroz standardno sito od 125 µm. Kemijski sastav prirodnog zeolita prikazan je u *tablici 4*.

**Tablica 4.** *Kemijski sastav prirodnog zeolita*

Sastojak	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	CaO	MgO	Gub. žar.
Udjel sastojka, mas. %	64,93	13,39	2,07	2,40	1,30	2,00	1,08	9,63

## Voda za hidrataciju

Za pripremu cementnih suspenzija korištena je voda specifične električne provodnosti 3,03 µS/cm.

### 2.3. PRIPREMA UZORAKA

Cementna suspenzija za konduktometrijska mjerenja napravljena je od cementa CEM I 42,5R osušenog do konstantne mase na temperaturi 105 °C i redestilirane vode uz dodatak različitih udjela prirodnog zeolita osušenog na temperaturi od 60 °C. Masa uzorka točno izvagana na analitičkoj vagi je uvijek bila konstantna, 50 g. Nakon što je dobiven homogeni prah miješanjem na suho cementa i prirodnog zeolita, on se dodaje u 200 mL vode termostatirane na 20 °C uz vodocementni omjer (V/C) 4. U mjernoj posudi se nalazi miješalica, a ona se nalazi u termostatiranom držaču uzorka. Elektroda konduktometrijske ćelije se stavlja u mjernu posudu. Uz pomoć konduktometrijske ćelije vrši se mjerenje specifične električne provodnosti svakih pet minuta pomoću konduktomera koji se priključen na računalo u kojemu se pohranjuju rezultati mjerenja. Konduktometrijska mjerenja su provedena na sedam uzoraka, od toga je jedan uzorak čistog portlandskog cementa, a ostalih šest s različitim udjelom prirodnog zeolita.

## 2.4. OPIS APARATURE I POSTUPAK MJERENJA

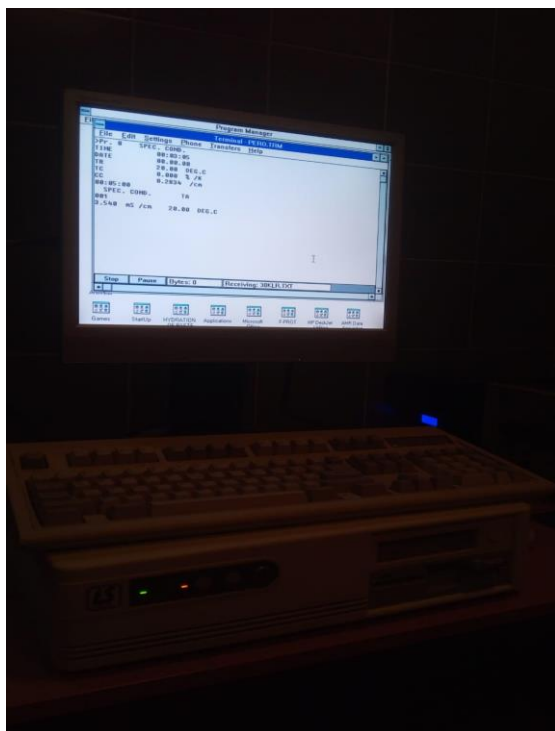
Za praćenje procesa hidratacije cementa korišten je mikroprocesorski konduktometar MA 5964 – ISKRA. Konduktometar je vrlo precizan uređaj kojim se mjeri specifična električna provodnost, a povezan je s osobnim računalom koje pohranjuje rezultate mjerenja u točno određenim vremenskim intervalima. Mjerno područje konduktomera je od  $10^{-3}$   $\mu\text{S}/\text{cm}$  do  $1.3 \cdot 10^{-3}$   $\text{mS}/\text{cm}$  u temperaturnom području od  $-50$  do  $200$   $^{\circ}\text{C}$  uz veliku jednostavnost i univerzalnost pri mjerenju.<sup>11</sup> Pohrana podataka u računalu se vrši preko serijskog digitalnog izlaza RS 232 C.

Mjerna elektroda je izrađena od nehrđajućeg čelika (prokroma) s konstantom elektrode  $C=0,2834$ . Kao referentni uzorak za određivanje konstante ćelije korištena je standardna otopina KCl,  $0,1$  mol/L, standardne vodljivosti  $\kappa = 12,9$   $\text{mS}/\text{cm}$ , pri  $25$   $^{\circ}\text{C}$ . Kada se konduktometar i računalo uključe moraju se postaviti parametri koji će biti konstantni tijekom mjerenja, a to su:

- trenutna temperatura uzorka (TA) =  $20$   $^{\circ}\text{C}$ ,
- referentna temperatura uzorka (TR) =  $20$   $^{\circ}\text{C}$  i
- konstanta elektrode od nehrđajućeg čelika kao konduktometrijske ćelije.<sup>11</sup>

Pripremljeni uzorak se stavlja u vodenu kupelj zadane, termostatisane temperature. U mjernu posudu uronjena je i miješalica i elektroda konduktometrijske ćelije kojom konduktometar mjeri specifičnu električnu provodnost u zadanom intervalu i šalje podatke na osobno računalo gdje se pohranjuju.

Na *slici 5* je prikazana aparatura za određivanje specifične električne provodnosti.



a)



b)



c)

**Slika 5.** Aparatura korištena za određivanje specifične provodnosti:  
a) osobno računalo b) mjerna posuda u termostatiranoj vodenoj kupelji  
c) konduktometar MA 5964 – ISKRA

## **2.5. ODREĐIVANJE KONSTANTE MJERNE ELEKTRODE KONDUKTOMETRA**

Za kalibriranje ćelije odnosno za utvrđivanje konstante mjerne elektrode koristi se otopina KCl čija koncentracija iznosi 0,1 mol/L. Postupak se provodi tako da se ćelija za termostatiranje ispuni vodom i standardnom otopinom u čašici te se termostatira pri temperaturi od 20 °C. Zatim se uranja elektroda, a mjehurići zraka se uklanjaju laganom vrtnjom. Nakon uključivanja konduktometra, unose se odgovarajuće vrijednosti za konstantu mjerne elektrode, trenutnu i referentnu temperaturu.

Elektrodu je potrebno isprati tri puta destiliranom vodom te jednom otopinom KCl kako bi se održala konstanta mjerne elektrode i kako bi mjerenje bilo što točnije. Kada se postigne konstantna temperatura, vrši se očitavanje mjernih vrijednosti. Ako izmjerena provodnost odstupa od očekivane mjerne vrijednosti otopine KCl tada se upisuje druga vrijednost konstante mjerne elektrode dok se ne dobije zadovoljavajuća provodnost otopine. Određena vrijednost konstante mjerne elektrode iznosi  $0,2834 \text{ cm}^{-1}$ .

### **3. REZULTATI I RASPRAVA**

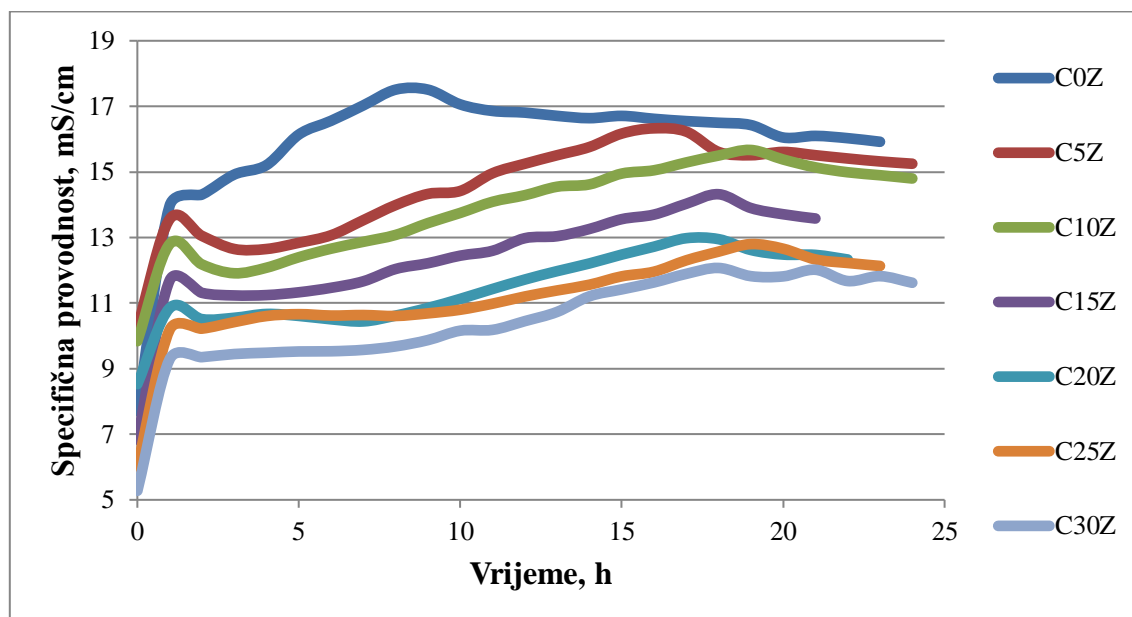
Primjenom konduktometrijske metode mjerenja specifične provodnosti cementnih suspenzija dobiveni su rezultati koji prikazuju ovisnost specifične električne provodnosti o vremenu uz dodatak (5-30) mas. % zeolita koji su prikazani u *tablici 5* i na *slici 6* kao C0Z, C5Z, C10Z, C15Z, C20Z, C25Z, C30Z. Mjerenje je provedeno pri temperaturi 20°C.

**Tablica 5.** Rezultati određivanja specifične električne provodnosti cementne suspenzije

Vrijeme, h	Specifična električna provodnost, mS/cm						
	C0Z	C5Z	C10Z	C15Z	C20Z	C25Z	C30Z
0	7,71	10,257	9,839	6,835	8,529	6,023	5,275
1	13,97	13,56	12,8	11,692	10,847	10,186	9,287
2	14,31	13,05	12,18	11,313	10,511	10,222	9,352
3	14,92	12,65	11,91	11,234	10,552	10,42	9,447
4	15,21	12,65	12,08	11,244	10,669	10,606	9,487
5	16,14	12,84	12,4	11,33	10,61	10,663	9,525
6	16,56	13,07	12,66	11,467	10,506	10,62	9,531
7	17,03	13,53	12,87	11,666	10,441	10,636	9,574
8	17,51	13,99	13,08	12,041	10,619	10,607	9,681
9	17,51	14,33	13,44	12,216	10,852	10,687	9,872
10	17,06	14,42	13,75	12,447	11,129	10,798	10,159
11	16,86	14,96	14,09	12,596	11,431	10,982	10,184
12	16,81	15,25	14,29	12,98	11,719	11,202	10,45
13	16,71	15,51	14,55	13,04	11,975	11,386	10,732
14	16,64	15,76	14,62	13,26	12,209	11,561	11,207
15	16,71	16,17	14,95	13,56	12,479	11,816	11,418
16	16,62	16,33	15,05	13,7	12,721	11,959	11,63
17	16,55	16,23	15,29	14,03	12,98	12,305	11,893
18	16,5	15,61	15,5	14,32	12,95	12,57	12,072
19	16,43	15,51	15,67	13,9	12,62	12,799	11,822
20	16,05	15,61	15,38	13,71	12,48	12,659	11,815
21	16,1	15,51	15,14	13,58	12,47	12,332	12,017
22	16,03	15,41	14,99		12,33	12,224	11,673
23	15,92	15,32	14,9			12,133	11,821
24		15,25	14,8				11,62

Polja označena crvenom bojom označavaju maksimalnu vrijednost specifične električne provodnosti u svakom mjerenom uzorku.

Radi usporedbe specifičnih električnih provodnosti kod uzoraka s različitim dodatkom zeolita i čistog cementa mjerni podaci prikazani su na slici 6.



**Slika 6.** Grafički prikaz ovisnosti specifične električne provodnosti o vremenu za cementne suspenzije CEM I uz dodatak 0-30% zeolita;  $V/K=4$ ;  $T=20\text{ }^{\circ}\text{C}$

Dobivene krivulje imaju sličan grafički oblik s naglašenim vrhom maksimalne provodnosti. Može se uočiti da dodatak prirodnog zeolita uzrokuje pad električne provodnosti jer zapravo dodatak zeolita smanjuje udio cementa koji je zapravo aktivna komponenta i čiji ioni najviše pridonose električnoj vodljivosti cementne suspenzije.

U uzorku čistog cementa vrijednost maksimalne specifične električne provodnosti iznosi 17,51 mS/cm, u uzorku gdje je dodatak zeolita 5 % iznosi 16,33 mS/cm, u 10 % iznosi 15,67 mS/cm, u 15 % iznosi 14,32 mS/cm, u 20 % iznosi 12,98 mS/cm, u 25 % iznosi 12,799 mS/cm i u 30 % iznosi 12,017 mS/cm. Iz priloženih rezultata vidljivo je da porastom dodatka zeolita dolazi do opadanja vrijednosti maksimalne provodnosti. Nakon postignutog maksimuma vrijednosti specifične električne provodnosti opadaju.



Povećanjem dodatka prirodnog zeolita u suspenzijama portland cementa dolazi do dodatnog smanjivanja specifične električne provodnosti, dok su maksimumi pomaknuti prema kasnijim vremenima hidratacije.

Budući da krivulje zadržavaju sličan oblik, može se zaključiti da dodatak prirodnog zeolita ne utječe na mehanizam hidratacije, već samo na kinetiku i dinamiku odvijanja hidratacijskih procesa.

Pomoću izraza (13) moguće je izračunati promjenu (smanjenje) specifične električne provodnosti u danom vremenu t:

$$\%LC_{t,c} = \frac{C_{t,c} - C_{t,a}}{C_{t,c}} \cdot 100 \quad (13)$$

$\%LC_{t,c}$  – promjena specifične električne provodnosti cementne suspenzije u danom vremenu t, %

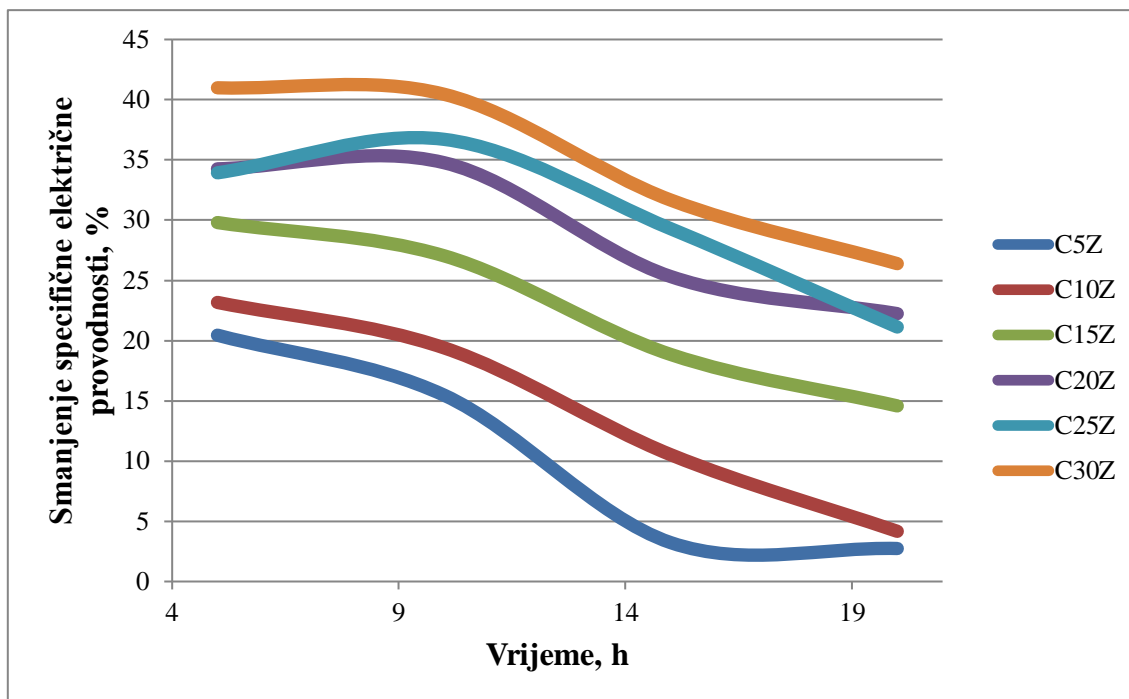
$C_{t,c}$  – specifična električna provodnost suspenzije portland cementa bez dodatka zeolita u danom vremenu t

$C_{t,a}$  – specifična električna provodnost suspenzije portland cementa s dodatkom zeolita u danom vremenu t

Promjene specifične električne provodnosti za sustav cement/pucolan u vremenu od 5, 10, 15 i 20 sati, za svaki dodatak prirodnog zeolita prikazane su u *tablici 6* i *slici 7*.

**Tablica 6.** *Smanjenje specifične provodnosti u vremenu za svaki dodatak zeolita u odnosu na čisti portland cement bez dodatka*

Vrijeme, h	Smanjenje specifične električne provodnosti za različite dodatke prirodnog zeolita u cementnu suspenziju, %					
	5	10	15	20	25	30
5	20,45	23,17	29,80	34,26	33,93	40,99
10	15,47	19,40	27,04	34,77	36,71	40,45
15	3,23	10,53	18,85	25,32	29,29	31,67
20	2,74	4,17	14,58	22,24	21,13	26,39



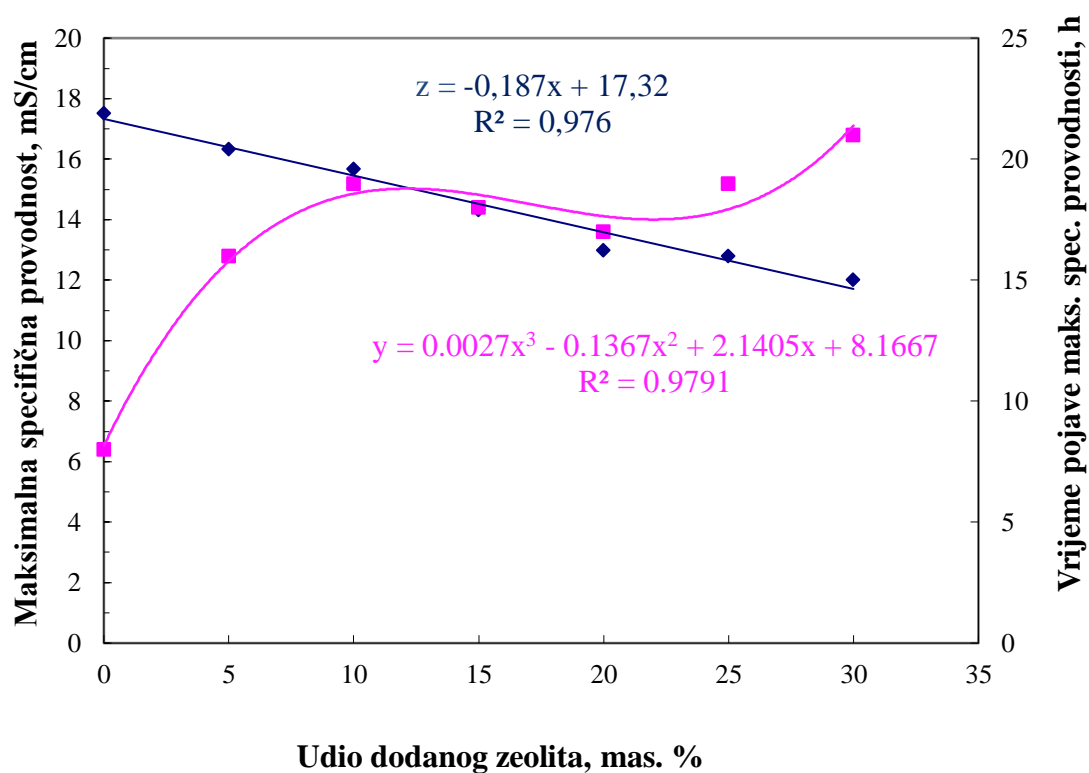
**Slika 7.** Grafički prikaz smanjenja specifične električne provodnosti za različite dodatke prirodnog zeolita u vremenu  $t$

Dodatkom 5 mas. % zeolita nakon 5 sati hidratacije dolazi do smanjenja specifične električne provodnosti od 20,45 %, povećanjem udjela zeolita do 30 mas.% smanjenje specifične električne provodnost raste do 40,99%. U početnom periodu hidratacije (do 5 sati) dolazi do najveće promjene (smanjenja) specifične električne provodnosti, nakon čega se smanjuje gubitak provodnosti. Ista pravilnost je uočena i za preostala vremena hidratacije.

Na temelju dobivenih rezultata prikazanih u tablicama 5 i 6 ovisnost maksimalne specifične provodnosti i vremena pojave maksimalne specifične provodnosti o dodanom prirodnom zeolitu prikazani su u *tablici 7* i na grafičkom prikazu na *slici 8*.

**Tablica 7.** Prikaz rezultata ovisnosti maksimalne specifične provodnosti i vremena pojave maksimalne specifične provodnosti o udjelu dodanog prirodnog zeolita.

Uzorak	Maksimalna specifična provodnost, mS/cm	Vrijeme pojave maksimalne specifične provodnosti, h
C0	17,51	8
C5	16,33	16
C10	15,67	19
C15	14,32	18
C20	12,98	17
C25	12,799	19
C30	12,017	21



**Slika 8.** Ovisnost maksimalne specifične provodnosti i vremena pojave maksimalne specifične provodnosti o udjelu dodanog prirodnog zeolita.

Pomoću ovih modela moguće je procijeniti vrijednost maksimalne specifične provodnosti i vrijeme pojave maksimalne specifične provodnosti za uzorke cementnih

suspenzija uz različite dodatke prirodnog zeolita. Prema slici 8 ovisnost maksimalne specifične provodnosti o udjelu prirodnog zeolita opisana je funkcijom:

$$z = -0,187x + 17,32 \quad (14)$$

A ovisnost vremena pojave maksimalne specifične provodnosti o udjelu dodanog prirodnog zeolita opisuje funkcija:

$$y = 0,002x^3 - 0,136x^2 + 2,140x + 8,166 \quad (15)$$

gdje je:

x – količina dodanog prirodnog zeolita, mas. %

z – maksimalna specifična provodnost, mS/cm

y – vrijeme pojave maksimalne specifične provodnosti,

Primjer proračuna maksimalne specifične provodnosti i vremena pojave maksimalne specifične provodnosti za dodatak prirodnog zeolita 23 mas. %:

$$z = -0,187x + 17,32$$

$$z = -0,187 \cdot 23 + 17,32$$

$$z = 13,019 \text{ mS/cm}$$

$$y = 0,002x^3 - 0,136x^2 + 2,140x + 8,166$$

$$y = 0,002 \cdot 23^3 - 0,136 \cdot 23^2 + 2,140 \cdot 23 + 8,166$$

$$y = 9,776 \text{ h}$$

## 4. ZAKLJUČCI

Iz navedenih rezultata mogu se izvući sljedeći zaključci:

- Konduktometrijska metoda omogućuje kontinuirano praćenje promjene specifične električne provodnosti u portland cementnim suspenzijama uz različite dodatke prirodnog zeolita.
- Dodatak prirodnog zeolita smanjuje specifičnu električnu provodnost u sustavu portland cement/voda. Povećanje dodatka do 30 mas. % odgađa hidratacijske procese i pomiče vrijednosti maksimalne specifične provodnosti prema kasnijim vremenima hidratacije.
- Budući da krivulje zadržavaju sličan oblik kao i krivulja suspenzije portland cementa bez dodatka zeolita, može se zaključiti da dodatak prirodnog zeolita ne utječe na mehanizam hidratacije već samo na kinetičke parametre hidratacijskih procesa portland cementa.

## 5. LITERATURA

1. P. Krolo, Tehnologija veziva i kompozitnih materijala, Kemijsko-tehnološki fakultet, Split, 1999.
2. <https://rudar.rgn.hr/>, Cement, (21. lipanj 2018.).
3. D. Barbir, Studija utjecaja štetnih otpada na procese hidratacije i fizikalno-kemijska te mehanička svojstva cementnih kompozita, doktorska disertacije, Kemijsko-tehnološki fakultet, Split, 2013.
4. A. Đureković, Cement, cementni kompozit i dodaci za beton, Školska knjiga i IGH, Zagreb, 1996.
5. N. Bjelić. Praćenje transformacije cementnih kompozita iz pseudo-viskoznog u kruto stanje elastičnim valovima. Zagreb : Građevinski fakultet, 2009.
6. J. Zelić, Z. Osmanović, Čvrstoća i trajnost cementnih kompozita, Kemijsko-tehnološki fakultet, Split, 2014.
7. I.Nuić, Istraživanje procesa u koloni s nepomičnim slojem u sustavu prirodni zeolit-vodena otopina olovova i cinkova nitrata, Kemijsko-tehnološki fakultet, Split, 2013.
8. <http://www.enciklopedija.hr/natuknica.aspx?id=67156>, (23. lipanj 2018).
9. <http://www.casopis-gradjevinar.hr/assets/Uploads/JCE-63-2011-11-12.pdf>, (2. rujana 2018).
10. I. Piljac, Senzori fizikalnih veličina i elektroanalitičke metode, RMC, Zagreb, 2010.
11. Tehničko uputstvo za korištenje konduktomera MA-5964, ISKRA, 1985. s.l. : ISKRA.
12. Tehnička uputa za rasuti cement 42, 5 R, CEMEX, 2014.