

# 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 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 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 topline 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<br>..... | 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<sub>x</sub> spojeva i CO<sub>2</sub>.

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

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.<sup>2</sup>

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.<sup>3</sup>

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.<sup>4</sup>

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.<sup>5</sup> 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.<sup>6</sup>

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.<sup>7</sup> Na slici 1 prikazan je portland cement.





Slika 1. Portland cement<sup>8</sup>

### **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.<sup>9</sup> 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.<sup>10</sup>

#### **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.<sup>11</sup>

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

- granulirana troska visoke peći (S),
- silicijska prašina –  $\text{SiO}_2$  (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  $1450^\circ\text{C}$ , proizvodi se cementni klinker. Djelomično stapanje dovodi do stvaranja čestica klinkera. Kalcijev oksid ( $\text{CaO}$ ) i silicijev(IV) oksid ( $\text{SiO}_2$ ) glavne su komponente cementnog klinkera. Izraženo u postotcima, sastav klinkera je 67%  $\text{CaO}$ , 22%  $\text{SiO}_2$ , 5%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 3%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  i 3% ostalih komponenti.<sup>12</sup>

Da bi se dobio portland cement, klinkeru se uklanja slobodno vapno,  $\text{CaO}_{\text{sl}}$ , 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.<sup>13</sup>

### 1.2.1. Kemijski sastav portland cementa

Portland cement sadrži različite komponente od kojih su glavne: kalcijev oksid (CaO), silicijev(IV) oksid (SiO<sub>2</sub>), aluminijev(III) oksid (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) i željezov(III) oksid (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), (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 cementa<sup>3</sup>

| Formula                        | Oznaka | Formula          | Oznaka    |
|--------------------------------|--------|------------------|-----------|
| CaO                            | C      | MgO              | M         |
| SiO <sub>2</sub>               | S      | K <sub>2</sub> O | K         |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | A      | SO <sub>3</sub>  | $\bar{S}$ |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | F      | H <sub>2</sub> O | H         |

Tablica 2. Kemijski sastav portland cementnog klinkera<sup>3</sup>

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

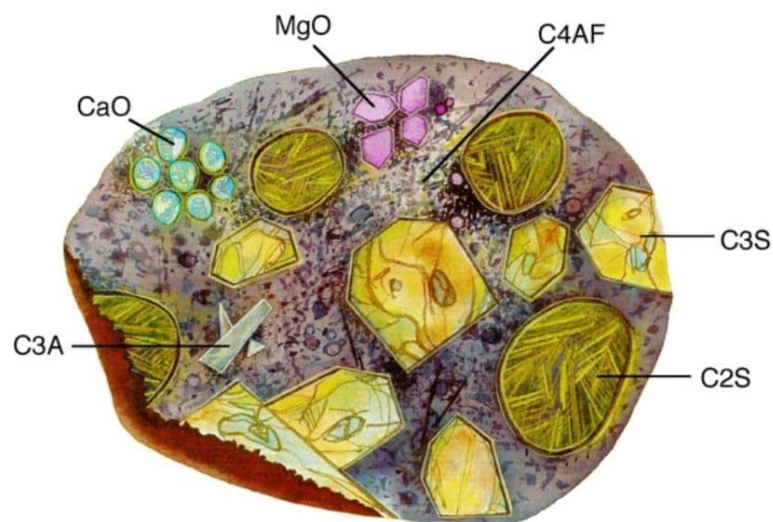
Kemijskom analizom primjećuje se postojanje malih količina popratnih oksida koji zbog niskog udjela nemaju utjecaja na svojstva cementa. Sporedni oksidi su: natrijev oksid (Na<sub>2</sub>O), kalijev oksid (K<sub>2</sub>O), magnezijev oksid (MgO) i sumporov(VI) oksid (SO<sub>3</sub>).

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 CO<sub>2</sub>. Vlaga i kristalna voda čine minimalan udio u sastavu cementa. CO<sub>2</sub> može biti u znatnijim količinama jer kalcijev karbonat (CaCO<sub>3</sub>) se tijekom proizvodnje cementa zagrijava pri visokim temperaturama (oko 1450 °C) kako bi se dobio kalcijev oksid (CaO) (živo vapno) i ugljikov(IV) oksid (CO<sub>2</sub>).

### 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 cementa<sup>14</sup>

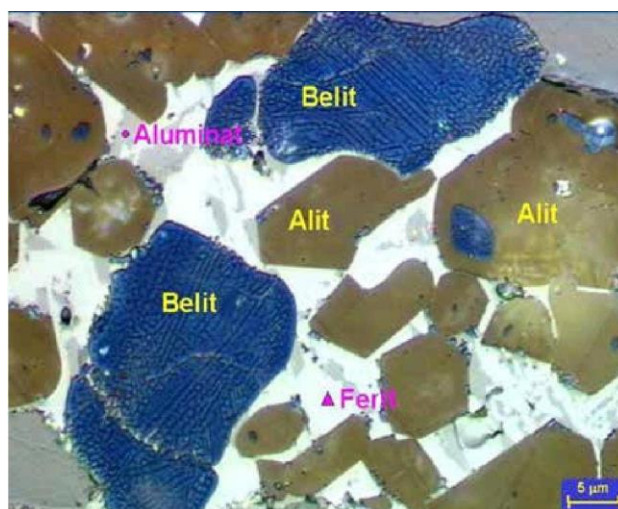
Alit ili trikalcijev silikat (Ca<sub>3</sub>SiO<sub>5</sub> ili C<sub>3</sub>S) s masenim udjelom većim od 50% najzastupljeniji je mineral u portland cementnom klinkeru. Dobiva se reakcijom C<sub>2</sub>S s

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.<sup>3</sup>

Belit ili dikalcijev silikat ( $Ca_2SiO_4$  ili  $C_2S$ ) je  $\beta$ -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.<sup>3</sup>

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.<sup>3</sup>

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.<sup>3,15</sup> Na slici 3. prikazani su osnovni minerali klinkera.



Slika 3. Mikroskopska slika osnovnih minerala klinkera<sup>16</sup>

### 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.<sup>17</sup> 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).<sup>1</sup> 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.<sup>1</sup>

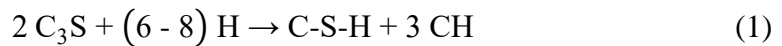
Molekule vode hidratacijom okružuju ione čestice minerala cementa, kristalna rešetka se destabilizira, uzrokujući napuštanje iona iz rešetke i njihov prijelaz u otopinu. Nakon toga, dolazi do procesa zasićenja i prezasićenja što rezultira formiranjem novih spojeva, u obliku hidrata i hidroksida.

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.

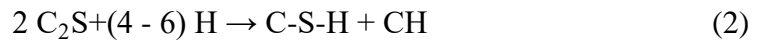
U pokušaju objašnjavanja mehanizma odvijanja hidratacije, proučava se hidratacija pojedinih cementnih konstituenata: alita, belita, aluminatne faze i alumoferitne faze.

#### 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:

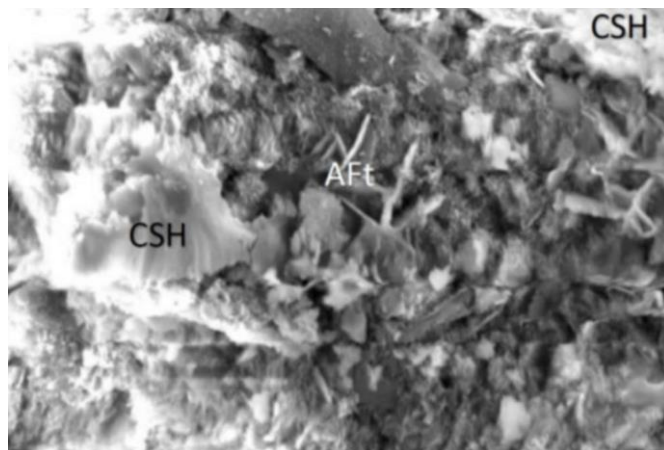


(alit) (portlandit)

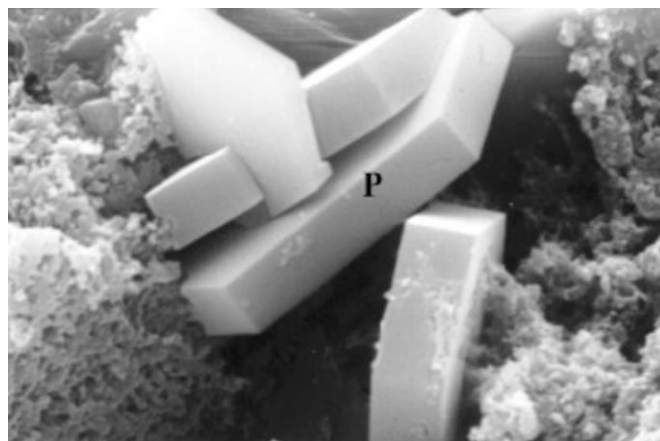


(belit) (portlandit)

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.<sup>3</sup>



Slika 4. Kristalna struktura CSH faza<sup>18</sup>



Slika 5. Kristali portlandita u cementnom matriksu<sup>9</sup>

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.

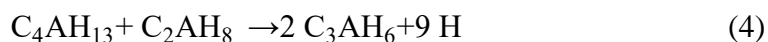
Objašnjenjem hidratacije alita može se objasniti hidratacija portland cementa budući da je alit glavni i najzastupljeniji konstituent portland cementa. Hidratacijski proces se može sagledati kroz pet faza. U prvom periodu se  $\text{Ca}^{2+}$  ioni iz kristalnih rešetki otpuštaju u otopinu nizom brzih reakcija, tj. dolazi do kontakta  $\text{C}_3\text{S}$  s vodom. Slijedi indukcijski period tijekom kojeg se povećava koncentracija  $\text{Ca}^{2+}$  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.<sup>3</sup>

### 1.3.2. Hidratacija aluminatne faze

Sljedeće jednadžbe opisuju reakcije aluminatne faze i vode:



(heksagonski hidrat)



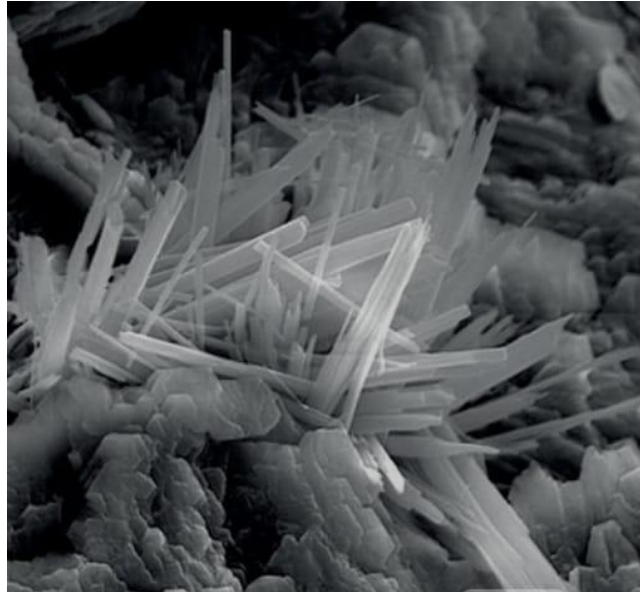
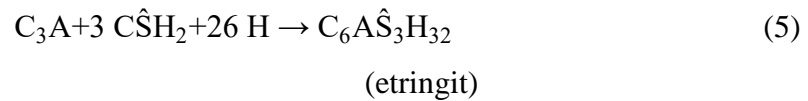
(kubični hidrat)

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  $\text{C}_3\text{A}$ .

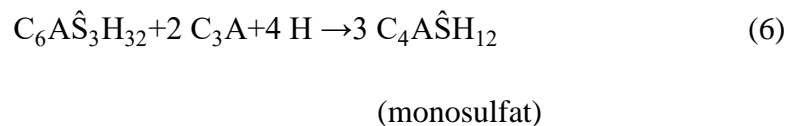
Trikalcijev aluminat trenutno reagira s vodom, te se reakcija usporava dodatkom gipsa tijekom mljevenja klinkera. Hidratacije  $\text{C}_3\text{A}$  i  $\text{C}_4\text{AF}$  sagledavaju se zajedno jer se



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 etringita<sup>20</sup>

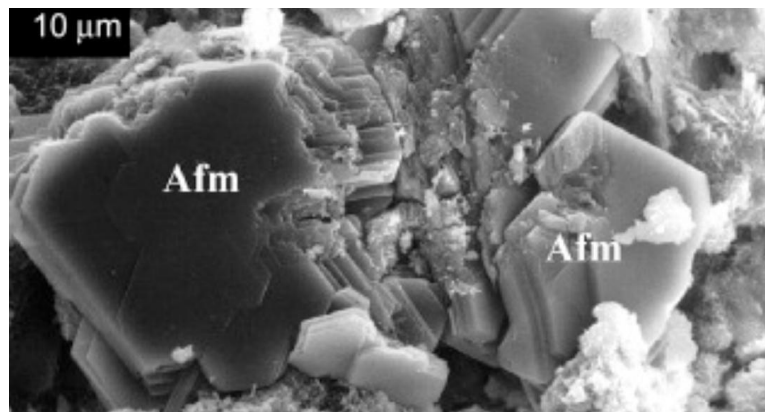


U nazočnosti hidroksidnih, alkalnih i sulfatnih iona smanjena je topljivost  $C_3A$  što objašnjava usporavanje reakcije vezanja. Sadržaj aluminata i iona sulfata u otopini će definirati koja se kristalna tvar formira, bilo kalcijev aluminat trisulfat hidrat ili kalcijev aluminat monosulfat hidrat. Ako 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.

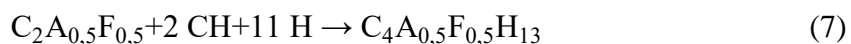
### 1.3.3. Hidratacija feritne faze

Na slici 7. Prikazana je kristalna struktura Afm faze.



Slika 7. Kristalna struktura AFm faza<sup>21</sup>

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.<sup>3</sup> 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.<sup>13</sup>

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  $\text{Ca}^{2+}$ -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.<sup>3</sup>

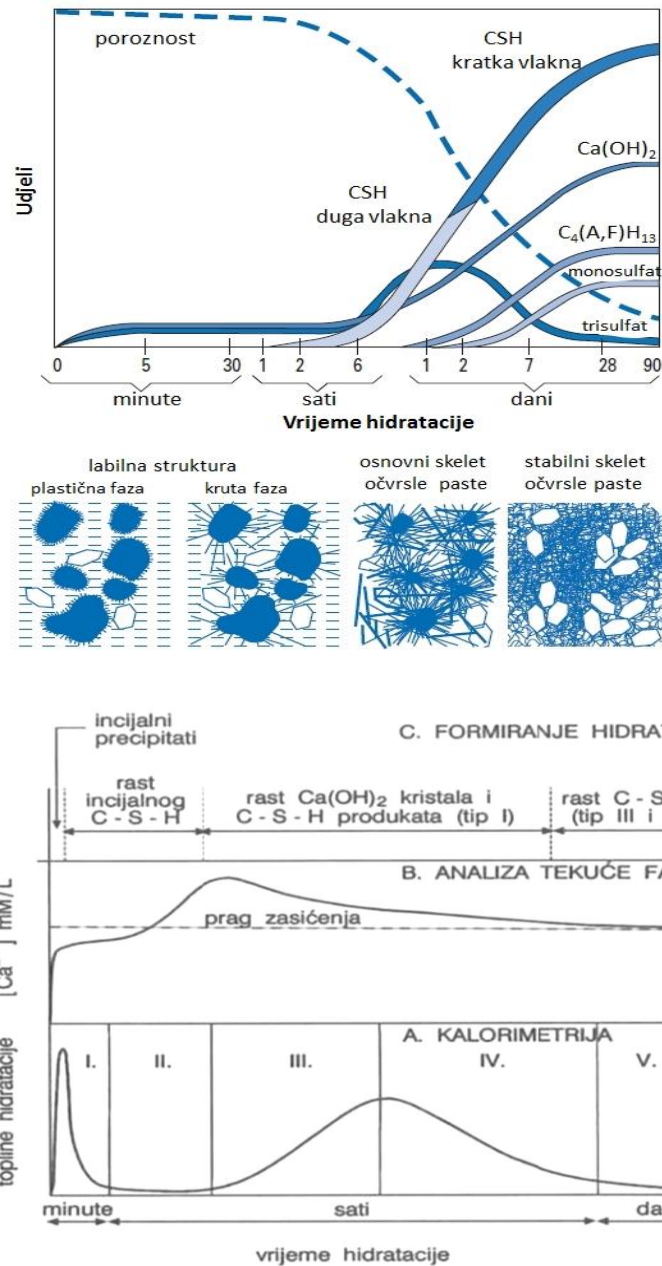
Opisanim mehanizmom se ne dolazi do sasvim jasnog objašnjenja mehanizma hidratacije.

### **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.<sup>1</sup>

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 cementa<sup>3</sup>

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.<sup>3,13,15</sup>

### **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).<sup>22</sup>

## **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 SiO<sub>2</sub> 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.<sup>23</sup>

#### **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.<sup>13</sup>

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 ( $\text{NaNO}_3$  i urea) i
- antifrizni dodatci koji ubrzavaju vezanje i očvršćivanje cementa, te imaju izražena antifrizna svojstva ( $\text{NaCl}$ ,  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{NaNO}_2$ ).<sup>24</sup>

### 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.<sup>25</sup>

Opisuje se kao hidratizirani alumosilikati, posebne trodimenzionalne strukture, koje sadrže  $\text{SiO}_4^{4-}$  i  $\text{AlO}_4^{5-}$  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  $\text{AlO}_4^{5-}$  na tetraedrima, koji je posljedica izomorfne zamjene četverovalentnog silicija s trovalentnim aluminijem, vrši se ugrađivanjem hidratiziranih alkalijskih i zemnoalkalijskih kationa ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ). Ti kationi imaju mogućnost izmjene s kationima iz otopine koji su u dodiru sa zeolitom.<sup>26</sup>

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.).<sup>5</sup>



Slika 9. Primjeri prirodnih zeolita<sup>27</sup>

Za obradu otpadnih industrijskih voda zasićenih metalnim ionima koristi se zeolit zbog sposobnosti izmjene iona. Kationi s aktivnih mjesta ( $\text{Na}^+$  i  $\text{Ca}^{2+}$ ) 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.<sup>28,29</sup>

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

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  $\text{OH}^-$  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  $\text{Ca}^{2+}$  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.<sup>5</sup>

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.<sup>30,31</sup>

#### 1.4.3.1. Strukture zeolita

Strukturu zeolita se idejno prikazuje uz pomoć tzv.

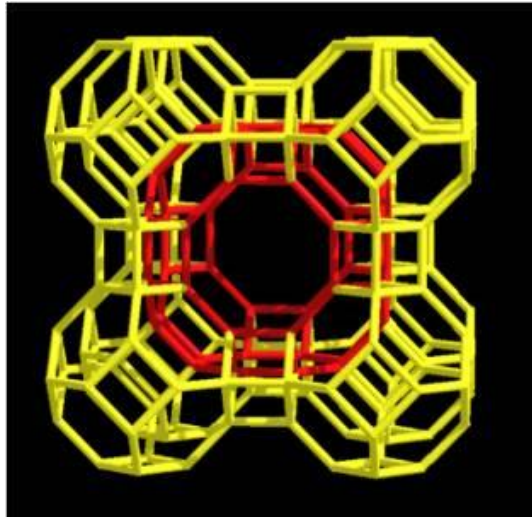
- primarnih strukturnih jedinica (PBU; engl. *Primary building units*),
- sekundarnih strukturnih jedinica (SBU, engl. *Secondary building units*),
- periodičnih strukturnih jedinica (PerBU, engl. *Periodic Building Units*) i
- kompozitnih strukturnih jedinica (CBU, engl. *Composite Building Units*).

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.

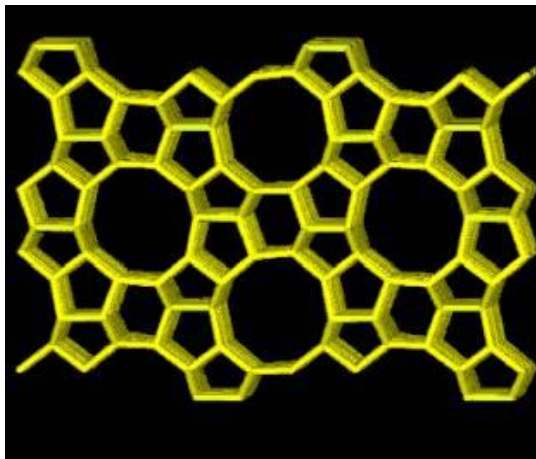
Dakle,  $AlO_4$  i  $SiO_4$  tetraedri se spajaju pomoću zajedničkog atoma kisika te tako izgrađuju SBU (sekundarne strukturne jedinice). SBU karakterizira jednostavan geometrijski razmještaj primarnih tetraedara, tj. složenih 4-, 6-, 8-, 10- ili višečlanih prstenova. Treba reći da su SBU samo teorijske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

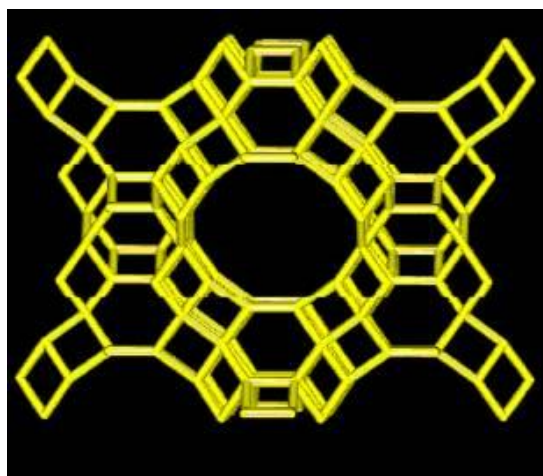
Strukture zeolita prikazane su na slikama 10-12.



Slika 10. Struktura zeolita tipa LTA (Zeolit A)<sup>25</sup>

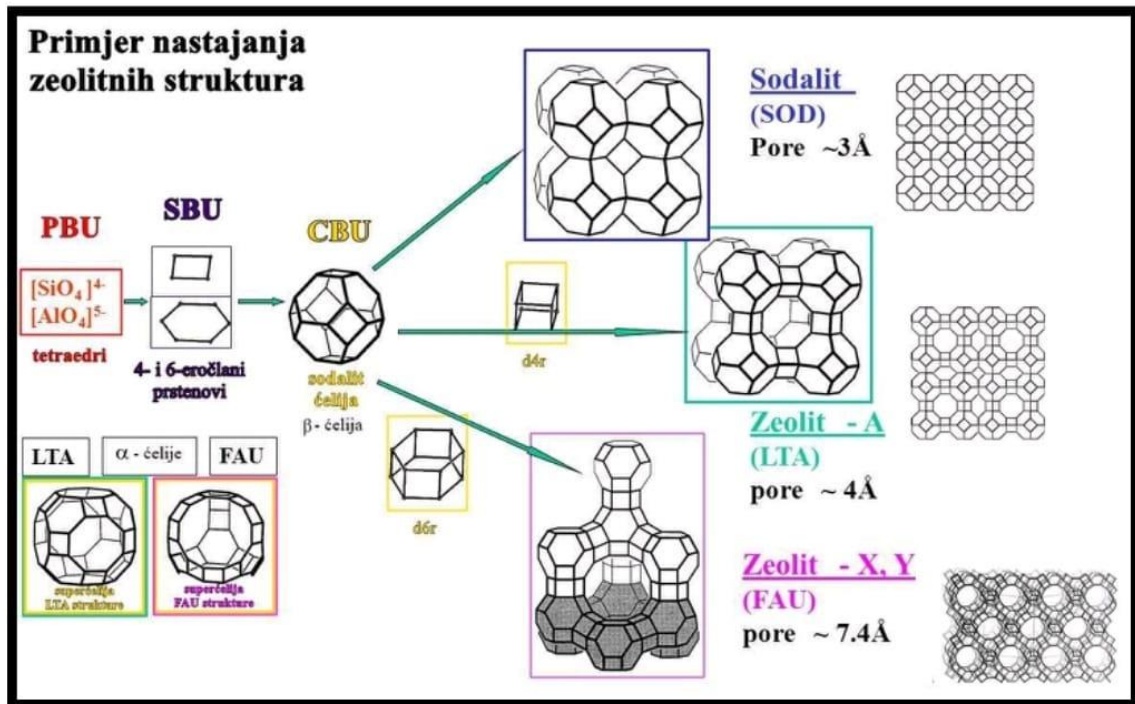


Slika 11. Struktura zeolita tipa MFI<sup>25</sup>



Slika 12. Struktura zeolita FAU (Zeolit Y)<sup>25</sup>

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 ćeliju<sup>32</sup>

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.<sup>25,33</sup>

## 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 cemente 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.<sup>13</sup>

### 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  $10 \text{ cm}^3$ .

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  $\Delta U$  jednaka izmjerenoj toplini),



- otvoreni (mjerenje se provodi uz stalan tlak stoga je promjena entalpije  $\Delta H$  jednaka izmjerenoj toplini reakcije).

Razlika  $\Delta U$  i  $\Delta H$  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.<sup>34</sup>

## **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 °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 zeolita<sup>35</sup>

| Oksidi | SiO <sub>2</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | CaO     | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | MgO     | Na <sub>2</sub> O | K <sub>2</sub> 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 FeCl<sub>3</sub> 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.<sup>36</sup>

#### **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**

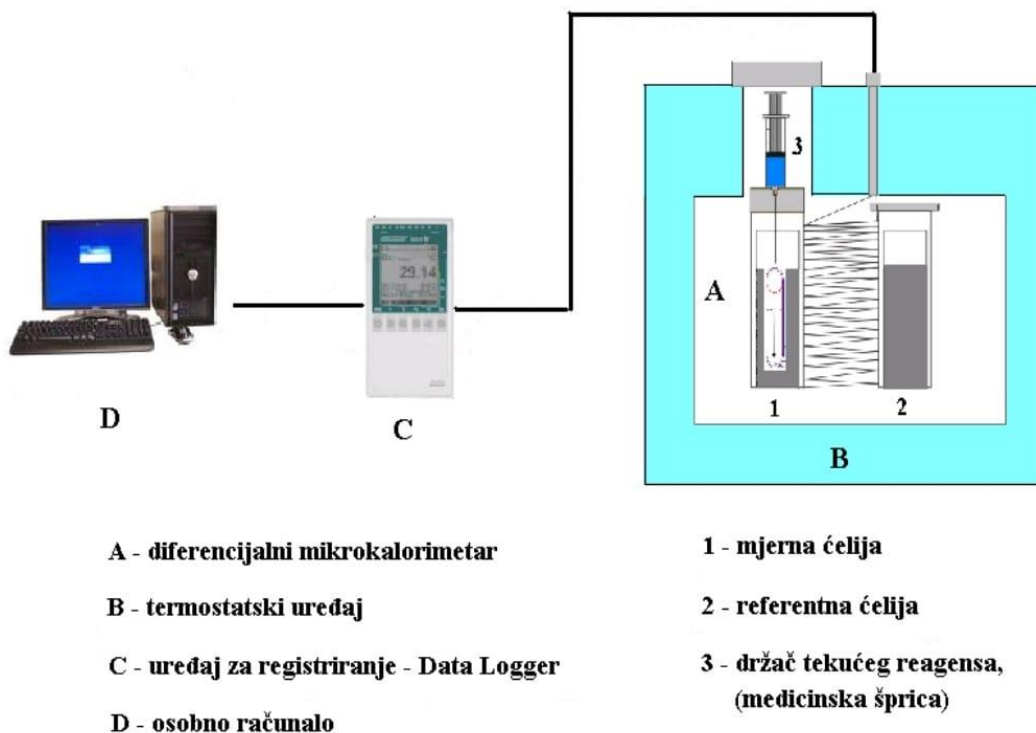
Uzorci za mikrokolorimetrijska mjerenja i određivanje topline hidratacije pripremljeni su homogenizacijom portland cementa CEM I 42,5 R i uzoraka zeolita naknadno pomiješanih s ultračistom vodom (2 mL). Masa uzorka je konstantna i iznosi 4 grama. Vodocementni omjer (V/C), odnosno voda/kruto (V/K) omjer 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.).

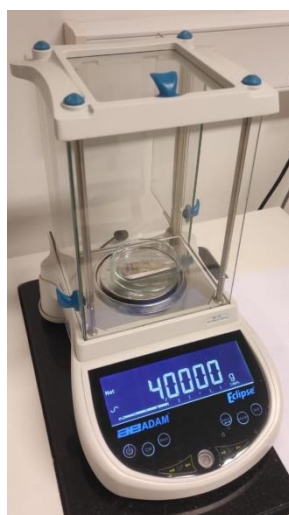


Slika 15. Aparatura za praćenje oslobođene topline hidratacije



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

Točna masa uzorka odvažuje 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),  $C_p$  (H<sub>2</sub>O),  $C_p$  (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,  $\mu\text{V}/^\circ\text{C}$

$\beta$  – konstanta hlađenja,  $\text{min}^{-1}$

$\Delta(t)$  – 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 proreagiraniosti kod praćenja procesa hidratacije.

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

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

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  $\alpha$ :

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

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 proreagiranosti 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       | $\mu\text{V}$ | J/g           | J/gh         | $\alpha$         |
| 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<br>h | Termonapon<br>$\mu\text{V}$ | Toplina hydr.<br>J/g | Brzina hydr.<br>J/gh | Stupanj proreag.<br>$\alpha$ |
|--------------|-----------------------------|----------------------|----------------------|------------------------------|
| 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                       |

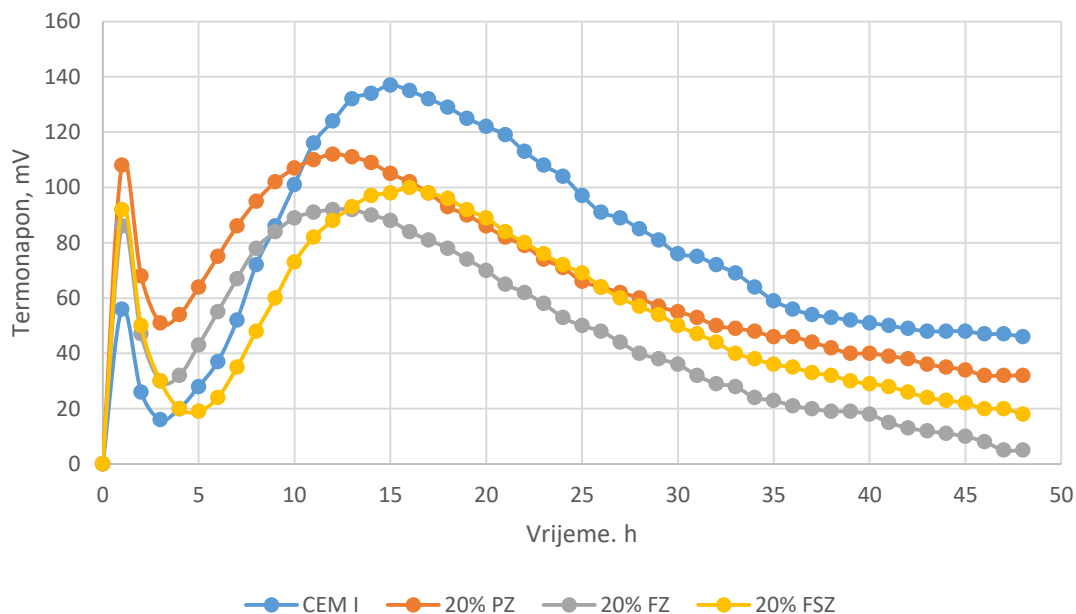
Tablica 6. Vrijednost topline hidratacije, brzine hidratacije i stupnja proreagiranosti u ovisnosti o vremenu hidratacije za uzorak cementa CEM I sa 20 % zeolita zasićenog sa Fe-ionima

| Vrijeme | Termonapon    | Toplina hydr. | Brzina hydr. | Stupanj proreag. |
|---------|---------------|---------------|--------------|------------------|
| h       | $\mu\text{V}$ | J/g           | J/gh         | $\alpha$         |
| 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       | $\mu\text{V}$ | J/g           | J/gh         | $\alpha$         |
| 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           |

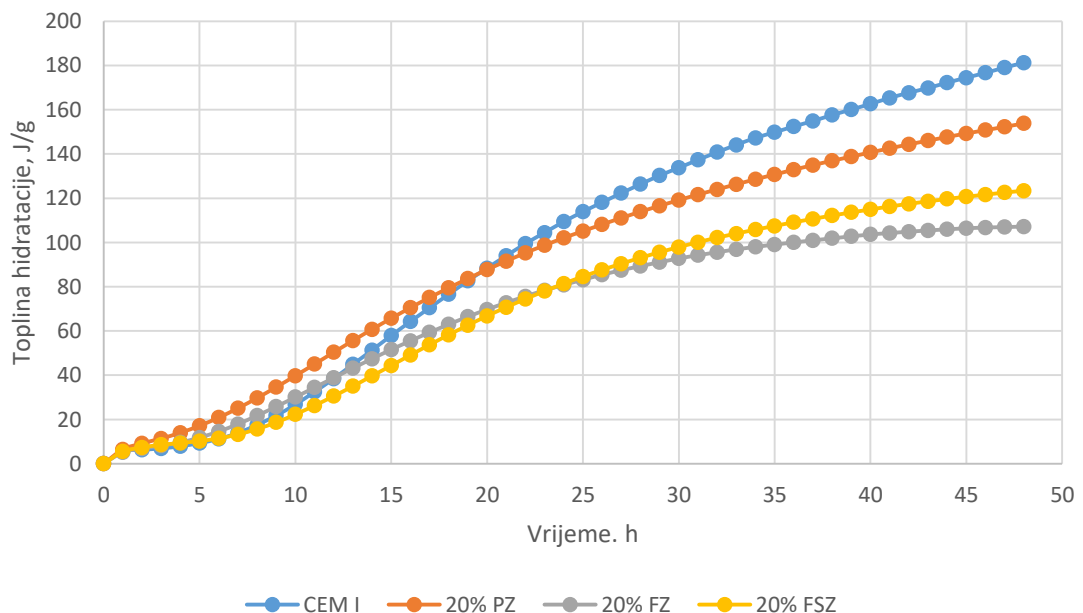




Slika 20. Ovisnost termonapona o vremenu hidratacije cementnih uzoraka uz 20 % masenog udjela prirodnog zeolita, zeolita zasićenog Fe-ionima, zeolita zasićenog Fe, S-ionima

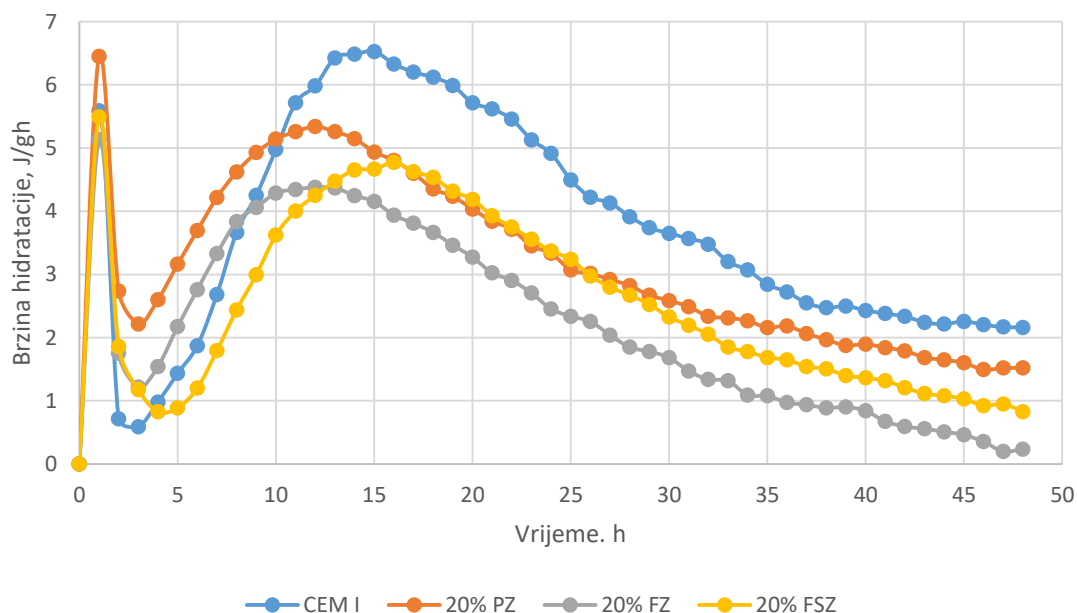
Na kalorimetrijskim krivuljama vide se dva egzotermna pika (slika 20.). Nakon nekoliko minuta hidratacije dolazi do pojave prvog pika s izraženim intenzitetom u kratkom vremenskom intervalu, a pripada početnom kvašenju uzorka i otapanju slobodnih oksida, kao i reakcijama aluminatne faze  $C_3A$  sa sulfatima 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  $\text{Ca(OH)}_2$ . 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  $\text{Ca(OH)}_2$ . 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  $\text{Ca}^{2+}$  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).



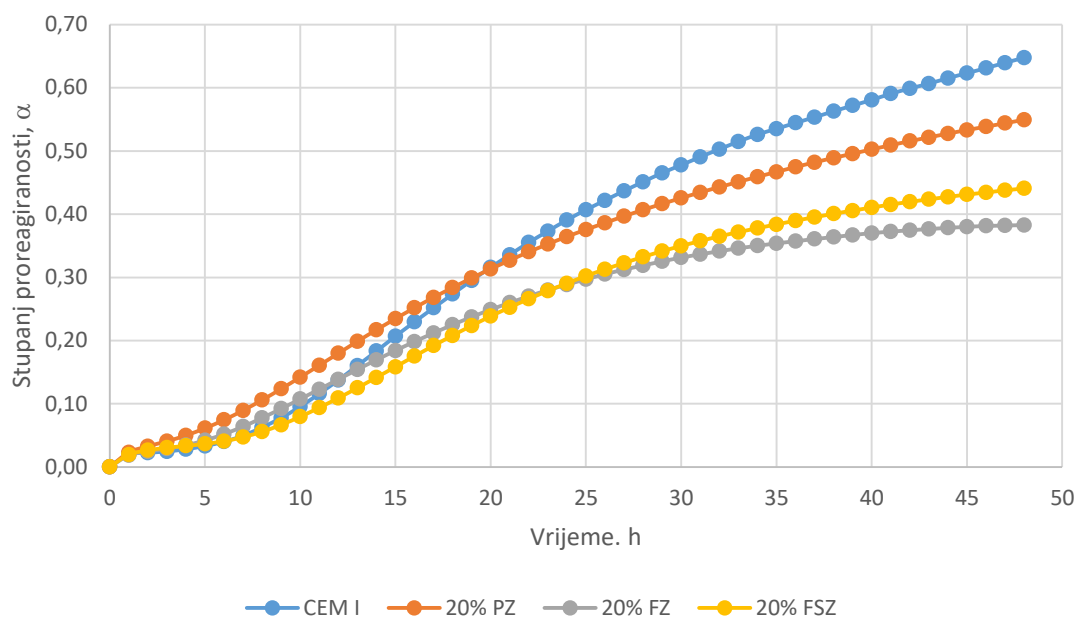
Slika 21. Ovisnost topline hidratacije o vremenu hidratacije cementnih uzoraka uz 20 % masenog udjela prirodnog zeolita, zeolita zasićenog Fe-ionima, zeolita zasićenog Fe, S-ionima

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.).

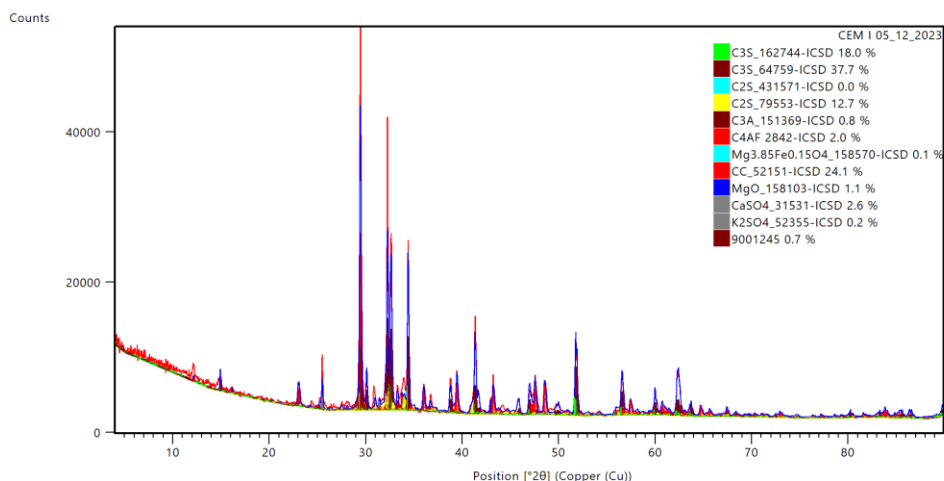


Slika 23. Ovisnost stupnja proreagiranosti o vremenu hidratacije cementnih uzoraka uz 20 % masenog udjela prirodnog zeolita, zeolita zasićenog Fe-ionima, zeolita zasićenog Fe, S-ionima

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

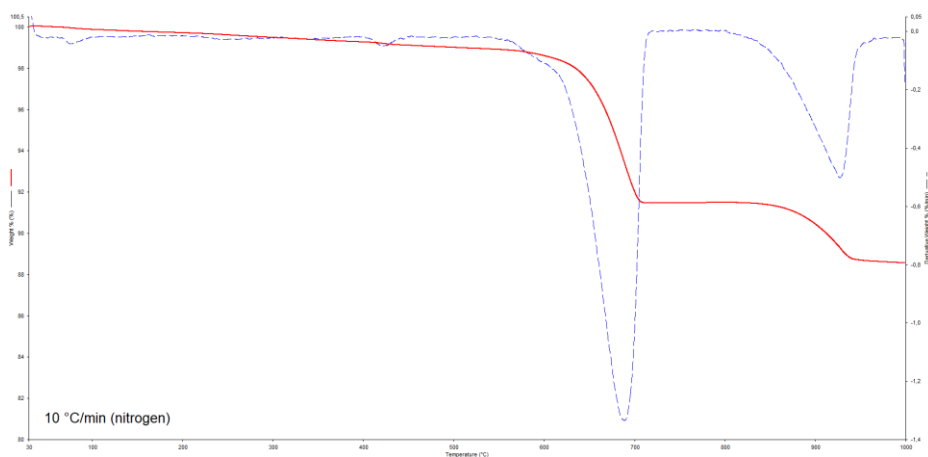
### 3.2. REZULTATI XRD ANALIZE

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

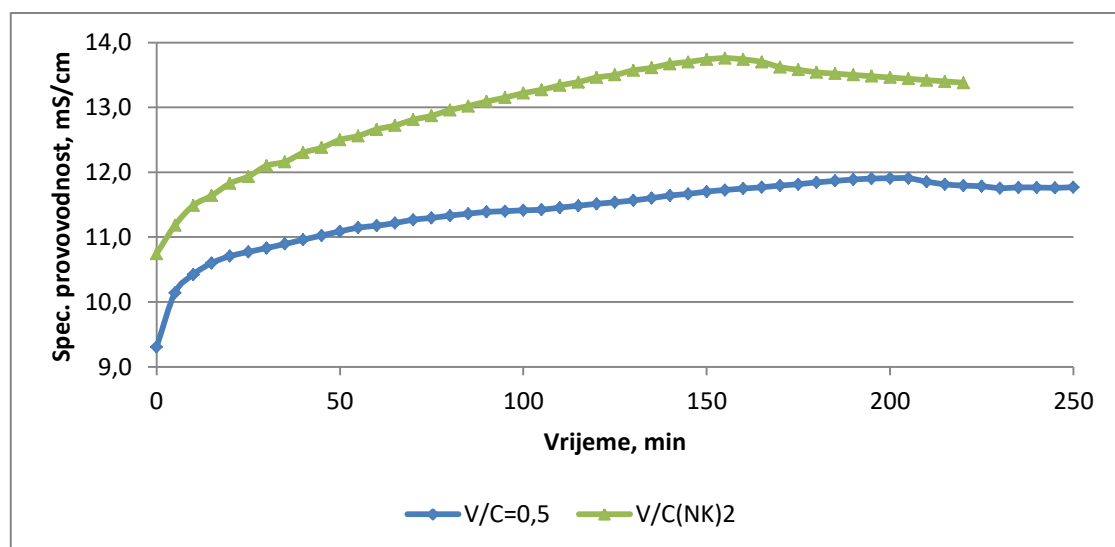
Toplinska razgradnja uzorka CEM I izvršena je termogravimetrom TGA 8000 (Perkin-Elmer, SAD) u struji dušika pri dinamičnim uvjetima. Analiza je provedena u temperaturnom intervalu od 30 do 999 °C. Rezultat dinamičke TG razgradnje je TG

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 ( $\text{CaCO}_3$ ) 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 PROVDNOSTI

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:

- Mikrokolorimetrijska 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 proreagiranoosti 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](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](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](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](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.