

Toplina hidratacije portland cementa uz dodatak prirodnog zeolita zasićenog željezovim ionima

Mustapić, Olga

Master's thesis / Diplomski 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://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:167:626962>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2025-01-31**

Repository / Repozitorij:

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



UNIVERSITY OF SPLIT



SVEUČILIŠTE U SPLITU
KEMIJSKO–TEHNOLOŠKI FAKULTET

TOPLINA HIDRATACIJE PORTLAND CEMENTA UZ DODATAK
PRIRODNOG ZEOLITA ZASIĆENOG ŽELJEZOVIM IONIMA

DIPLOMSKI RAD

OLGA MUSTAPIĆ

Matični broj: 341

Split, listopad 2024.

SVEUČILIŠTE U SPLITU
KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET
DIPLOMSKI STUDIJ KEMIJSKE TEHNOLOGIJE
SMJER: MATERIJALI

**TOPLINA HIDRATACIJE PORTLAND CEMENTA UZ DODATAK
PRIRODNOG ZEOLITA ZASIĆENOG ŽELJEZOVIM IONIMA**

DIPLOMSKI RAD

OLGA MUSTAPIĆ

Matični broj: 341

Split, listopad 2024.

UNIVERSITY OF SPLIT
FACULTY OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGY
GRADUATE STUDY OF CHEMICAL TECHNOLOGY
STUDY ORIENTATION: MATERIALS

**HEAT OF HYDRATION OF PORTLAND CEMENT WITH THE
ADDITION OF NATURAL ZEOLITE SATURATED WITH IRON
IONS**

DIPLOMA THESIS

OLGA MUSTAPIĆ

Parent number: 341

Split, October 2024

TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

DIPLOMSKI RAD

Sveučilište u Splitu

Kemijsko-tehnološki fakultet u Splitu

Studij: Diplomski studij kemijske tehnologije

Znanstveno područje: Tehničke znanosti

Znanstveno polje: Kemijsko inženjerstvo

Mentor: izv. prof. dr. sc. Damir Barbir

TOPLINA HIDRATACIJE PORTLAND CEMENTA UZ DODATAK PRIRODNOG ZEOLITA ZASIĆENOG ŽELJEZOVIM IONIMA

Olga Mustapić, 341

Sažetak: U radu je određivana toplota hidratacije industrijskog portland cementa (CEM I 42,5 R) s dodatkom prirodnog zeolita zasićenog željezovim ionima i bez dodatka zeolita. Kalorimetrija je provedena tijekom prvih 48 h hidratacije diferencijalnim mikrokolorimetrom pri temperaturi od 20 °C, s omjerom voda/cement $V/C = 0,5$ tj. omjerom voda/kruto $V/K = 0,5$, a udjeli zasićenog zeolita bili su 5, 10, 20, 30 mas. %. Koristeći se računalnim programom „Hidratacija cementa“ napravljen je izračun topline hidratacije, brzine kojom se ona oslobađa te stupanj proreagiranoosti uzoraka cementnog kompozita s dodatkom zasićenog zeolita i bez njega. Povećanjem udjela zasićenog zeolita smanjuju se vrijednosti topline hidratacije, smanjuje se stupanj proreagiranoosti kao i brzina oslobađanja topline. Istovremeno, što je udio zasićenog zeolita veći to će se pojava pika brzine hidratacije pomaknuti prema ranijim vremenima hidratacije. Utvrđene su funkcijske ovisnosti između udjela zasićenog zeolita i ukupno oslobođene topline i vremena pojave maksimalne hidratacije.

Ključne riječi: portland cement, zasićeni zeolit, hidratacija, diferencijalna mikrokolorimetrija

Rad sadrži: 50 stranica, 18 slika, 8 tablica, 38 formula, 13 referenci

Jezik izvornika: hrvatski

Sastav povjerenstva za obranu:

1. prof. dr. sc. Pero Dabić, predsjednik
2. izv. prof. dr. sc. Miroslav Labor, član
3. izv. prof. dr. sc. Damir Barbir, član-mentor

Datum obrane: 28.10.2024.

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

BASIC DOCUMENTATION CARD

DIPLOMA THESIS

University of Split

Faculty of Chemistry and Technology, Split

Study: Graduate study of Chemical Technology

Scientific area: Technical science

Scientific field: Chemical engineering

Mentor: Ph. D. Damir Barbir, associate prof.

HYDRATION OF PORTLAND CEMENT WITH THE ADDITION OF WASTE MATERIALS

Olga Mustapić, 341

Abstract: In this paper the heat of hydration of industrial Portland cement (CEM I 42.5 R) with the addition of natural zeolite saturated with iron ions and without the addition of zeolite was determined. Calorimetry was performed during the first 48 h of hydration with a differential microcalorimeter at a temperature of 20 °C, with a water/cement ratio $V/C = 0.5$, i.e. a water/solid ratio $V/K = 0.5$, and the proportion of saturated zeolite was 5, 10, 20, 30 wt. %. Using the computer program "Cement Hydration", the calculation of the heat of hydration, the rate at which it is released, and the degree of overreaction of the cement composite samples with and without the addition of saturated zeolite was made. By increasing the proportion of saturated zeolite, lower values of the heat of hydration and the degree of overreaction were registered, as well as the rate of heat release. At the same time, the higher the proportion of saturated zeolite, the more the appearance of the hydration rate peak will shift towards earlier hydration times. Functional dependencies between the proportion of saturated zeolite and the total released heat and the time of occurrence of maximum hydration were determined.

Keywords: portland cement, saturated zeolite, hydration, differential microcalorimetry

Thesis contains: 50 pages, 18 figures, 8 tables, 38 formulas, 13 references

Original in: Croatian

Defence committee:

1. Ph.D. Pero Dabić, full professor - chair person
2. Ph.D. Miroslav Labor, associate professor - member
3. Ph.D. Damir Barbir, associate professor - supervisor

Defence date: 28.10.2024.

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

Ovaj rad izrađen je u Zavodu za anorgansku tehnologiju, Kemijsko-tehnološkog fakulteta u Splitu pod mentorstvom izv. prof. dr. sc. Damira Barbira, u periodu od travnja 2023. do listopada 2024. godine.

Zahvaljujem mentoru izv. prof. dr. sc. Damiru Barbiru na svim savjetima i pomoći tijekom izrade ovoga rada.

Zahvaljujem Andrei, obitelji i prijateljima što su me podržavali i ohrabrivali kroz studiranje.

ZADATAK DIPLOMSKOG RADA

- Prvi korak je usitnjavanje prirodnog zeolita zasićenog željezovim ionima. Potom slijedi sušenje pri temperaturi od 60 °C, nakon čega se u planetarnom kugličnom mlinu zeolit melje 1h, a zatim se prosijava kroz niz laboratorijskih standardiziranih sita.
- Sušenje CEM I portland cementa pri temperaturi od 105 °C do postignuća stalne mase.
- Određivanje termonaponskih vrijednosti cementnih kompozita s dodatkom 5, 10, 20 i 30 mas. % zasićenog zeolita, dok je vodocementni omjer odnosno omjer vode i krutine iznosio 0,5.
- Izračunavanje ukupne topline hidratacije, brzine njenog oslobađanja te stupanj proreagiranosti nakon 48 h hidratacije.
- Obrada dobivenih rezultata, tabelarni i grafički prikaz rezultata, usporedba s literaturom.

SAŽETAK

U radu je određivana toplina hidratacije industrijskog portland cementa (CEM I 42,5 R) s dodatkom prirodnog zeolita zasićenog željezovim ionima i bez dodatka zeolita. Kalorimetrija je provedena tijekom prvih 48 h hidratacije diferencijalnim mikrokalorimetrom pri temperaturi od 20 °C, s omjerom voda/cement $V/C = 0,5$ tj. omjerom voda/kruto $V/K = 0,5$, a udjeli zasićenog zeolita bili su 5, 10, 20, 30 mas. %. Koristeći se računalnim programom „Hidratacija cementa“ napravljen je izračun topline hidratacije, brzine kojom se ona oslobađa te stupanj proreagiranosti uzoraka cementnog kompozita s dodatkom zasićenog zeolita i bez njega. Povećanjem udjela zasićenog zeolita smanjuju se vrijednosti topline hidratacije, smanjuje se stupanj proreagiranosti kao i brzina oslobađanja topline. Istovremeno, što je udio zasićenog zeolita veći to će se pojava pika brzine hidratacije pomaknuti prema ranijim vremenima hidratacije. Utvrđene su funkcijske ovisnosti između udjela zasićenog zeolita i ukupno oslobođene topline i vremena pojave maksimalne hidratacije.

Ključne riječi: portland cement, zasićeni zeolit, hidratacija, diferencijalna mikrokalorimetrija

ABSTRACT

In this paper the heat of hydration of industrial Portland cement (CEM I 42.5 R) with the addition of natural zeolite saturated with iron ions and without the addition of zeolite was determined. Calorimetry was performed during the first 48 h of hydration with a differential microcalorimeter at a temperature of 20 °C, with a water/cement ratio $V/C = 0.5$, i.e. a water/solid ratio $V/K = 0.5$, and the proportion of saturated zeolite was 5, 10, 20, 30 wt. %. Using the computer program "Cement Hydration", the calculation of the heat of hydration, the rate at which it is released, and the degree of overreaction of the cement composite samples with and without the addition of saturated zeolite was made. By increasing the proportion of saturated zeolite, lower values of the heat of hydration and the degree of overreaction were registered, as well as the rate of heat release. At the same time, the higher the proportion of saturated zeolite, the more the appearance of the hydration rate peak will shift towards earlier hydration times. Functional dependencies between the proportion of saturated zeolite and the total released heat and the time of occurrence of maximum hydration were determined.

Keywords: portland cement, saturated zeolite, hydration, differential microcalorimetry

SADRŽAJ

UVOD.....	11
1. OPĆI DIO.....	12
1.1. CEMENT KAO MINERALNO VEZIVO	3
1.2. VRSTE I SASTAV CEMENTA.....	4
1.2.1. Portland cement	5
1.3. HIDRATACIJA CEMENTA.....	6
1.3.1. Hidratacija trikalcijevog silikata C_3S (alit)	7
1.3.2. Hidratacija dikalcijevog silikata C_2S (belit).....	8
1.3.3. Hidratacija trikalcijevog aluminata C_3A	9
1.3.4. Hidratacija tetrakalcijevog aluminata C_4AF (ferit).....	10
1.3.5. Hidratacija portland cementa.....	10
1.3.5.1. Mehanizam hidratacije	11
1.3.5.2. Faze hidratacije.....	11
1.3.5.3. Kinetika hidratacije.....	13
1.3.5.4. Toplina hidratacije	14
1.4. DODATCI CEMENTU.....	15
1.4.1. Zeoliti.....	16
1.4.1.1. Modifikacije strukture zeolita.....	18
1.5. METODE ODREĐIVANJA TOPLINE HIDRATACIJE.....	24
1.5.1. Određivanje topline hidratacije diferencijalnim kalorimetrom	25
2. EKSPERIMENTALNI DIO.....	27
2.1. CILJ RADA	28
2.2. MATERIJALI.....	28
2.2.1. Portland cement, CEM I 42,5 R.....	28
2.2.2. Zeolit modificiran željezovim ionima	29
2.3. PRIPREMA UZORAKA.....	29
2.4. APARATURA	30
2.4.1. Diferencijalna mikrokolorimetrija.....	30
3. REZULTATI I RASPRAVA	34
4. ZAKLJUČAK.....	47
5. LITERATURA.....	49

UVOD

Zeolit je prirodni mineral koji je vrsta pucolanskog materijala. Pucolanski materijali klasificirani su kao jedni od glavnih dodataka cementu. Zeolitni materijali imaju jedinstvena svojstva od kojih se ističe jedinstveni sustav pora zahvaljujući kojem je ovaj materijal vrlo selektivan prema kationima i anionima. Upravo radi ovoga zeoliti se nazivaju molekularnim sitima.

Zeoliti su prirodni vulkanski minerali odnosno hidratizirani aluminosilikatni minerali građeni od međusobno povezanih tetraedara aluminijskih [AlO₄]⁵⁻ i silicijevih [SiO₄]⁴⁻. Radi se o relativno otvorenoj, trodimenzionalnoj kristalnoj strukturi građenoj od silicija, aluminijskih, kisika i alkalijskih ili zemnoalkalijskih metala te molekula vode zarobljenih u prostorima između njih. Formiraju se s mnogo različitih kristalnih struktura, s malim tvorenim porama u pravilnom rasporedu. Nastaju u vulkanskim i sedimentnim stijenkama, i ukupno je pronađeno oko 40 prirodnih zeolita, dok je oko 200 umjetnih i sintetičkih zeolita dizajnirano za posebne namjene.¹

Dodatak zeolita cementu izaziva promjene u reakcijskom sustavu. Pucolanska svojstva i visok sadržaj silicijevog dioksida u zeolitu poboljšavaju performanse cementa. Zeolit djeluje kao stabilizator za povećanje viskoznosti, postizanje boljeg rada i stabilnosti te smanjenje alkalno-silikatne reakcije. Zeolit može povećati čvrstoću betona i spriječiti stvaranje pukotina. Zamjena je za tradicionalni portlandski cement i koristi se za proizvodnju portlandskog cementa otpornog na sulfate.

U ovom radu pratio se utjecaj različitih dodataka zeolita zasićenog željezovim ionima na toplinu hidratacije, brzinu njenog oslobađanja i stupanj proreagiraniosti portland cementnih uzoraka.

1. OPĆI DIO

1.1. CEMENT KAO MINERALNO VEZIVO

Europska norma EN 197-1 opisuje cement kao hidrauličko vezivo, što podrazumijeva fini mljeveni anorganski materijal koji, kada se pomiješa s vodom, stvara cementnu masu što procesom hidratacije očvrstne i zadržava svoj volumen, čak i u prisutnosti vode.

Riječ cement dolazi od latinske riječi *caementum* koja znači rezani tj. zidarski kamen. Ova je riječ značila klesano odnosno lomljeno kamenje, za opisivanje zidova sličnih današnjem betonu, koji su otporni na vanjske utjecaje.

Moć stvrdnjavanja najvažnije je svojstvo cementa, odnosno čvrstoća koja se razvija u betonu. Zbog svojih izvanrednih svojstava primjenjuje se u svim područjima građevinske djelatnosti, stoga je cement jedan od najpopularnijih građevnih materijala.²

Pečenjem vapnenca (materijala koji se sastoji od bar 50 % kalcijevog karbonata), gline i željezne rude pri 1450 °C proizvodi se cementni klinker. Mljevenjem klinkera zajedno s dodacima kao što je gips i drugi kemijski dodaci, dobiva se cement.

Cement ima hidraulično svojstvo što znači da u dodiru s vodom očvrstne uslijed specifičnih reakcija hidratacije. Estetski je kvalitetan materijal jer se u obliku paste može izljevati u kalupe. Dugotrajan je, što ga čini odličnim građevinskim materijalom. Uz pravilno projektiranje čak može imati svojstvo zvučne izolacije.³

Cement i beton su, u svakodnevnom govoru, istoznačnice, iako su oni po prirodi različiti: cement je sivi fini praškasti materijal, koji povezuje pijesak i kamen (prirodni ili umjetni agregat) u kompaktnu masu, cementni kamen - beton.²

1.2. VRSTE I SASTAV CEMENTA

Prema sastavu, cementi se mogu podijeliti na različite vrste:

1. Silikatne (portland) cemente, čiste portland cemente (PC)
2. Portland cemente s dodatcima pucolana i/ili troske,
3. Bijele cemente,
4. Metalurške cemente:
 - a) cementi visoke peći,
 - b) željezni portland cementi,
5. Pucolanski cementi
6. Aluminatni cementi (AC).⁶

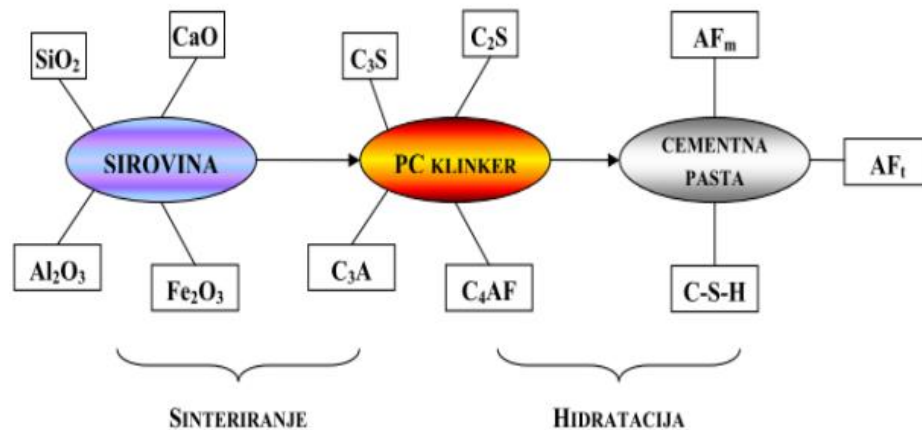
Kemijskom analizom cementnog klinkera utvrđene su njegove glavne sastavnice kalcijev oksid (CaO), silicijev dioksid (SiO₂), aluminijev oksid (Al₂O₃) i željezov oksid (Fe₂O₃). Nazivi ovih komponenata koriste se u skraćenom obliku (*tablica 1*). Osim glavnih, postoje i sekundarne tj. manje zastupljene komponente poput magnezijeva oksida (MgO), kalijevog oksida (K₂O), sumporova oksida (SO₃), fosforov oksid (P₂O₅), željezov oksid (FeO) i drugi itd. Pod odgovarajućim uvjetima, glavne komponente će međusobno reagirati i tako se stvara cementni klinker. Reakcije se odvijaju u čvrstom stanju, gdje su površinski kontakti reaktanata ključni za njihov tijek. Reakcije započinju poslije dehidroksilacije glina i termičke disocijacije karbonata, a sinteriranje i djelomično taljenja klinkera slijedi nakon toga.

Tablica 1. *Skraćenice za konstituente cementa*

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

1.2.1. Portland cement

Portland cement (silikatni cement) jest anorgansko vezivo sa širokom primjenom u graditeljstvu. To je hidraulični cement koji se dobiva procesom mljevenja klinkera. Taj se prah većinom sastoji od hidrauličnih kalcijevih silikata i aluminata (minerali klinkera) kao i različitih oblika gipsa (kalcijeva sulfata), dodanog prilikom procesa mljevenja. Prema normi HRN EN 197-1, portland cement se proizvodi od portlandskog cementnog klinkera, uz regulator vezivanja (prirodna sadra ili gips). Ovo uključuje cimente gdje se portland cementni klinker zamjenjuje bazičnom troskom ili s pucolanom i toroskom, do najvećeg udjela od 3 mas. %. U složenom tehnološkom procesu proizvodnje portland cementa događa se višestruka izmjena kemijskog sastava i fizikalnih svojstava primarne sirovine, zatim cementnog klinkera i cementne paste (*slika 1*).



Slika 1. Shema prikaza promjena svojstava pri pečenju i hidrataciji portland cementa

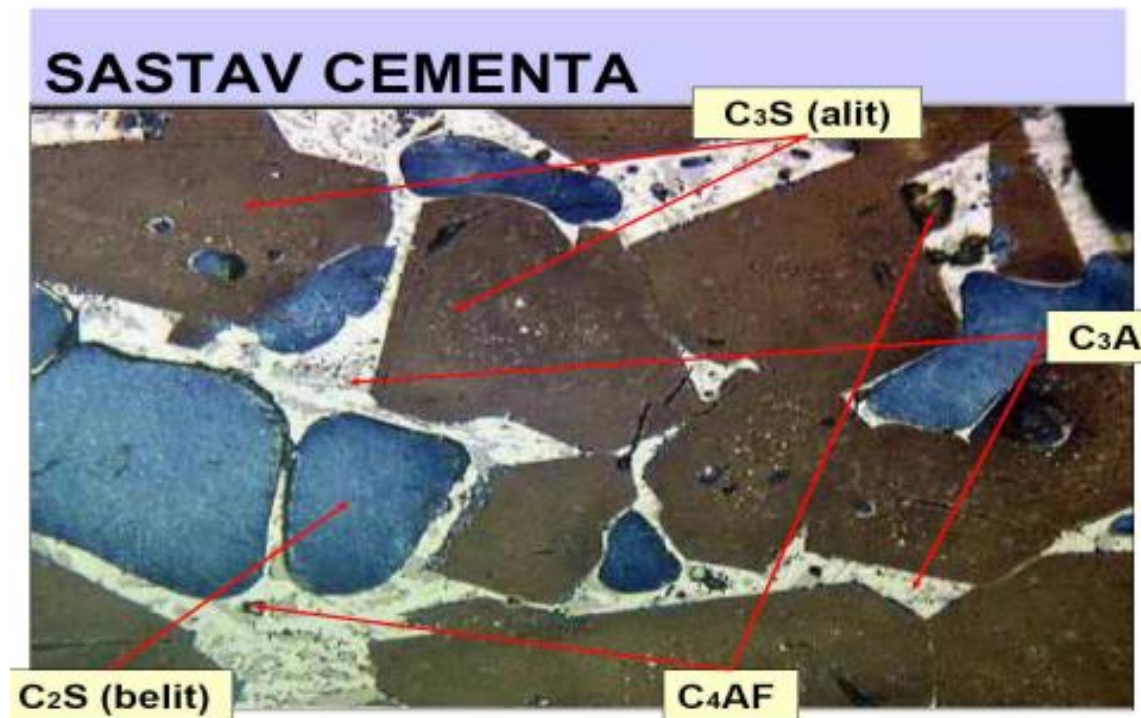
Glavne mineralne faze u tipičnom portland cementu, prikazane na *slici 2*, su alit, belit, aluminat i ferit.

Trikalcijev silikat ili alit (Ca_3SiO_5 , C_3S) obično čini 50-70% ukupne mase. U konvencionalnim cementima to je najvažnija faza, jer određuje vrijeme vezivanja i kratkoročni razvoj čvrstoće.

Belit je dikalcijev silikat (Ca_2SiO_4 , C_2S , obično β polimorf). Čini 15-30% cjelokupnog klinkera; stopa hidratacije belita je vrlo spora, stoga značajno doprinosi dugoročnom razvoju čvrstoće.

Aluminat ($\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$, C_3A) i ferit ($\text{Ca}_4\text{Al}_2\text{Fe}_2\text{O}_{10}$, C_4AF) čine 5-10% odnosno 5-15% tipičnih portland cementata: oni vrlo brzo kemijski reagiraju s vodom, tvoreći brojne

metastabilne hidratizirane vrste, koje se tijekom vremena transformiraju u konačnu stabilnu fazu koja pokazuje kubičnu strukturu (C_3AH_6). Brzina reakcije aluminata je toliko visoka da može uzrokovati štetno brzo stvrdnjavanje, osim ako se ne doda sredstvo za kontrolu vezivanja, kao što je gips.⁴



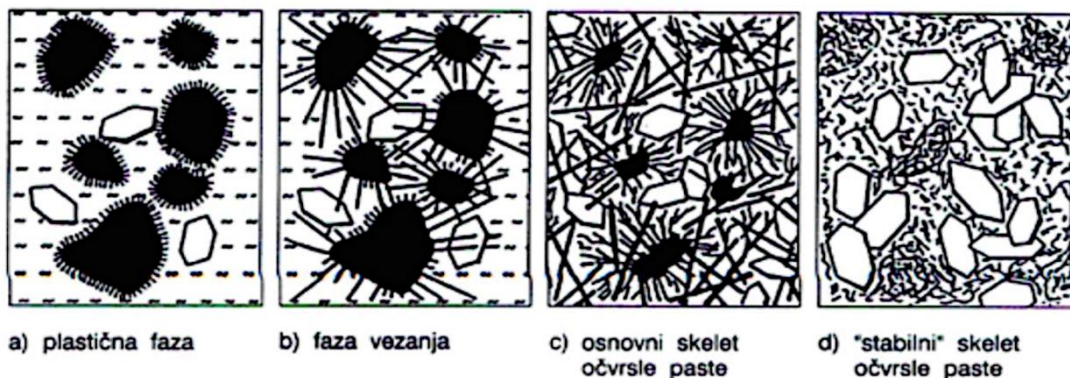
Slika 2. Glavni minerali cementnog klinkera⁵

1.3. HIDRATACIJA CEMENTA

Hidratacija je slijed kemijskih reakcija gdje se miješaju sastojci cementnog klinkera i vode. Za razumijevanje fizikalnih i mehaničkih svojstava cementa te utjecaj aditiva, važno je poznavanje hidratacijskih procesa primarnih sastojaka portland cementa i svojstva cementne paste. Prema Le Chatelieru, hidratacija se događa prelaskom u kristalično stanje cementa koji je reagirao s vodom iz prezasićene otopine, a čvrstoća proizlazi iz prijanjajućih sila između tih kristala. Michaelis je predložio drugačiju teoriju, prema kojoj su za sva svojstva hidratiziranog cementa odgovorni koloidni hidratacijski produkti u cementnoj pasti. Prema njemu, očvršćavanje je rezultat sušenja vlažnog i mekog gela, jer voda isparava zbog neizreagiranih tvari. Bajkow je ponudio treću teoriju, koloidno-kristalizacijsku, gdje se tvari iz zasićenih otopina mogu pojaviti prvo kao koloidi, a potom se kristalizirati. Hidratacija prolazi kroz više faza: kvašenje, stvaranje

intermedijera, formiranje gela te konačno stanje, spajajući pritom kristalizacijske i koloidne teorije.

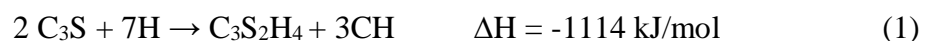
U kemijskom smislu, ovo je složen proces koji uključuje otapanje i taloženje, pri čemu se istovremeno odvija više reakcija hidratacije koje međusobno utječu jedna na drugu (slika 3). Proces hidratacije može se pratiti kroz mjerenje promjena u kemijskom sastavu, brzini prolaska ultrazvuka, entalpiji i kroz promjene konzistencije, volumena i čvrstoće cementne paste. U odnosu na trajanje reakcije, između brzine hidratacije i pojedinačnog svojstva ne postoji jednostavna veza, te se za različite faze hidratacije odabiru različiti parametri radi pouzdanog praćenja i povezivanja s promjenama uzrokovanim hidratacijom.⁶



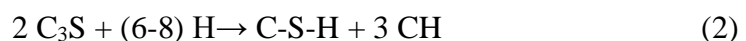
Slika 3. Proces hidratacije portland cementa⁶

1.3.1. Hidratacija trikalcijskog silikata C₃S (alit)

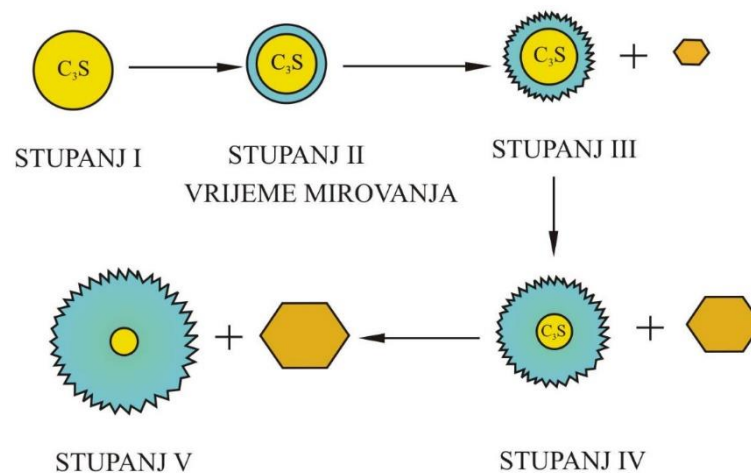
Trikalcijski silikat (alit) je osnovni sastojak svih portland cementa. Alit obično čini više od 50% ukupne mase, a skupa s belitom (dikalcijski silikat) čini 70-80 % portland cementne aktivne mineralne komponente. Alit je ključan za glavne karakteristike cementnog kompozita i ima najveći utjecaj na njegova fizikalna i mehanička svojstva. Kada alit dođe u kontakt s vodom, započinje proces hidratacije opisan kroz kemijske reakcije 1 i 2.



ili jednostavnije:



Proces hidratacije je egzoterman, a pri tom se stvara kalcijev hidroksid (CH), odnosno portlandit. Drugi, gotovo amorfnii produkt i u kemiji cementa poznat kao C-S-H proizvod, definiran je formulom $C_3S_2H_4$ ($3CaO \cdot 2SiO_2 \cdot 4H_2O$). Pri kratici C-S-H, crtice označavaju nekonstantnost međusobnih odnosa komponenata. One su ovisne o uvjetima pod kojima nastaju i pod kojima dolazi do promjena tijekom hidratacijskog procesa. Različitim istraživačkim tehnikama ustanovljeno je da C-S-H produkt karakterizira slojevita, dvodimenzionalna struktura. Na slici 4 shematski je prikazan proces hidratacije C_3S -a.



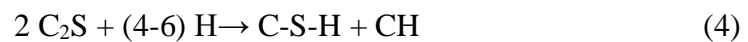
Slika 4. Shema prikaza hidratacije C_3S ⁵

1.3.2. Hidratacija dikalcijevog silikata C_2S (belit)

Jednadžbama 3 i 4 opisana je hidratacija belita ili C_2S :



i jednostavnije:



Hidratacija dikalcijevog silikata također je egzotermna, s nešto manje topline nego kod hidratacije trikalcijevog silikata. Iako su produkti reakcije isti kao kod reakcije C_3S s vodom, hidratacija C_2S odvija se znatno sporije prije kontrole reakcije difuzijom. Usporedba kemijskih jednadžbi hidratacije alita i belita pokazuje kako alit (C_3S) proizvodi značajno više kalcijevog hidroksida, a kod hidratacije belita (C_2S) udio C-S-H produkta je relativno veći. Zbog toga se može očekivati da belitni cementni kompoziti

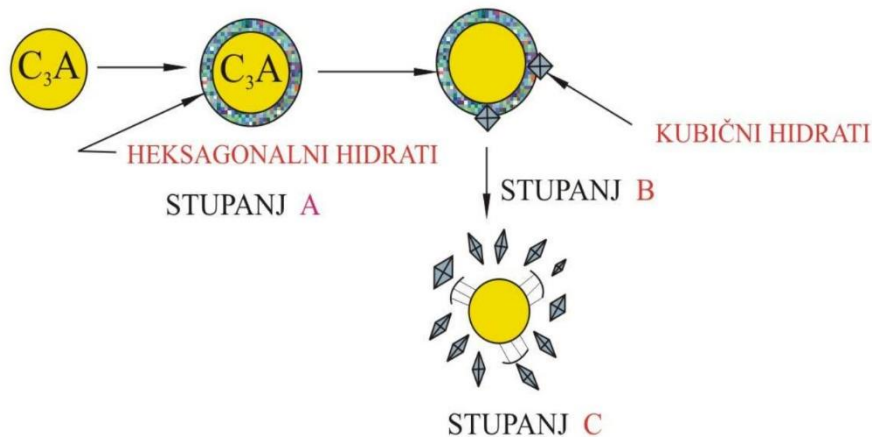
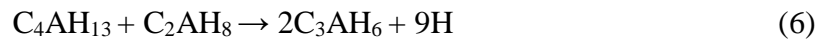
razviju veću konačnu čvrstoću u odnosu na alitne. Također, manja količina oslobođene topline kod hidratacije belita dobro je svojstvo nekih cementnih kompozita. Iako proizvodi hidratacije belita nisu drugačiji od onih kod alita, belit je znatno manje kemijski reaktivan.

1.3.3. Hidratacija trikalcijevog aluminata C_3A

Jednadžbama 5 i 6 opisana je reakcija aluminatne faze ili C_3A s vodom:



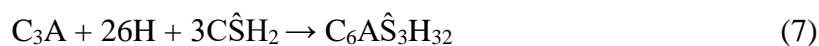
ili jednostavnije:



Slika 5. Shematski prikaz hidratacije C_3A ⁵

Aluminatna faza reagira s vodom vrlo brzo, što se može opisati *jednadžbama 5 i 6*. Ova reakcija stvara veliku količinu toplote hidratacije, koja uzrokuje porast temperature između 80 i 100 °C. Ova povišena temperatura dovodi do spontanog prelaska kristala heksagonskog sustava u kubični kristalni sustav, zbog nestabilnosti heksagonskih kristala, što je ilustrirano na *slici 5*.

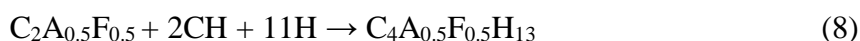
Pri proizvodnji portland cementa, u procesu mljevenja cementnog klinkera dodan je gips ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$ ili $C\hat{S}H_2$). Ovaj dodatak mijenja hidratacijski proces C_3A , što rezultira stvaranjem etringita, kako je prikazano u *jednadžbi 7*. Etringit stvara zaštitnu ovojnicu oko anhidridnih čestica C_3A , čime se sprječava brza hidratacija. Na taj način se, kao rezultat dodatka gipsa u proizvodnji cementa, regulira brzina vezivanja.



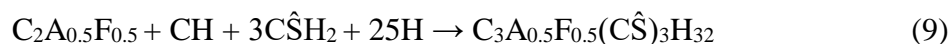
gips etringit

1.3.4. Hidratacija tetrakalcijevog alumoferita C₄AF (ferit)

Hidratacija feritne faze (C₄AF) sliči hidrataciji aluminatne faze (C₃A), no C₄AF značajno je manje reaktivan od C₃A. U nedostatku gipsa, tijekom hidratacije C₄AF formira se Fe(III) supstituirana C₃AH₁₃ faza, što je prikazano *jednadžbom 8*.

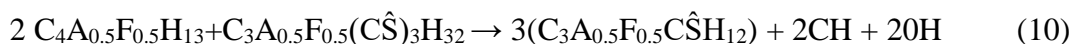


Uz gips i vapno, feritna faza (C₄AF) tijekom hidratacije formira trisulfatnu fazu, koja uključuje ugrađene Fe(III) ione u strukturi hidrata. Ova reakcija prikazana je *jednadžbom 9*:



(AFt-faza)

Ako se cijela količina gipsa utroši u drugim reakcijama, C₄A_{0.5}F_{0.5}H₁₃ ima reakciju s AFt-fazom te se stvara monosulfatna hidratna faza, poznata kao AFm-faza, prikazano *jednadžbom 10*.³



(AFt-faza)

(AFm-faza)

Reakcija ima sličan mehanizam kao i hidratacija C₃A, no nije precizno utvrđeno u kojoj mjeri AFt-faza može reakciju usporiti i prepriječiti hidrataciju.

1.3.5. Hidratacija portland cementa

Proces hidratacije portland cementa uključuje kemijske reakcije između cementnog klinkera tj. njegovih sastojaka, dodanih sulfata (poput gipsa i sadre) i vode, koje se odvijaju istovremeno, ali različitom brzinom. Nakon određenog vremena, dolazi do ugušćivanja reakcijskog sustava, što dovodi do naglog povećanja viskoznosti. To povećanje predstavlja „početak vezivanja“, a kada se oblik stvrdnute cementne paste stabilizira to predstavlja „kraj vezivanja“.

Hidratacija omogućava molekulama vode obavijanje iona čvrstih čestica cementa, olakšavajući njihovo geliranje i kristaliziranje. Silikati i aluminati tvore hidrate, dok cementna pasta prelazi u stanje krute mase. Hidratacija je složen kemijski proces pri čemu različite istovremene hidratacijske reakcije imaju međusobni utjecaj.

Napredovanjem hidratacije dolazi do utjecaja na svojstva cementne paste (betona) – na njena fizikalna, kemijska, električna i mehanička svojstva.⁵

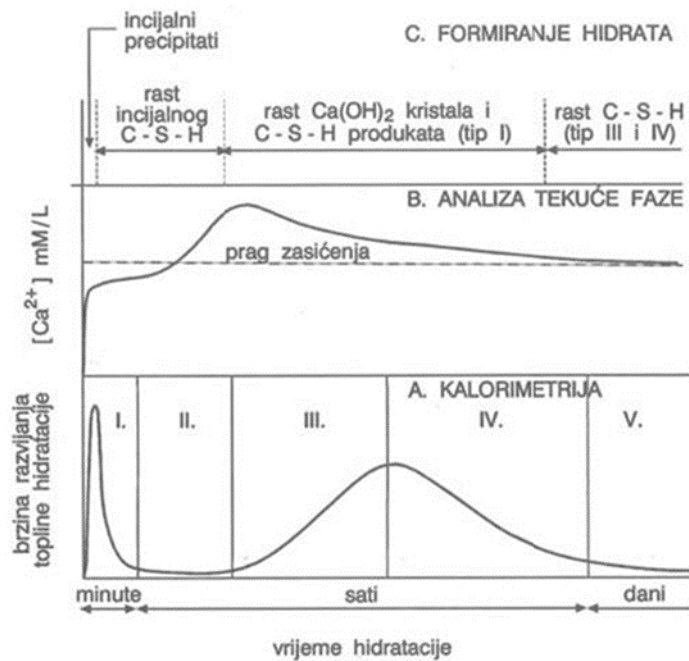
1.3.5.1. Mehanizam hidratacije

Interakcije različitih kemijskih reakcija čine hidrataciju portland cementa vrlo složenom. Često korišteni model za razumijevanje ovog procesa je hidratacija alita, s obzirom da zajedno s belitom čine oko 80% hidrauličnih komponenti portland cementa, dok većina C-S-H proizvoda nastaje iz alita u ranim hidratacijskim fazama. Ipak, još uvijek nedostaju jasne spoznaje o tome kako aluminatne faze i ostali sastojci utječu na hidrataciju kalcijevih silikata u portland cementu, pa jedinstveni mehanizam hidratacije još nije definiran. Hidrataciju alita potrebno je promatrati uz prisutnost aluminatnih i sulfatnih iona. Oni se mogu integrirati u C-S-H faze, utječući tako na svojstva strukture i optimalnu količinu gipsa.

Najsporiji hidratacijski stupanj koji ima difuzijsku kontrolu započinje sa značajnom odgodom zbog prisustva aluminatne faze i gipsa ili alkalija.⁶

1.3.5.2. Faze hidratacije

Progres hidratacijskog procesa ima značajan utjecaj na fizikalne, kemijske i mehaničke karakteristike cementne paste. Napredovanje procesa moguće je putem idealizirane kalorimetrijske krivulje (shematski prikazano na *slici 6*) koja omogućuje praćenje procesa hidratacije.



Slika 6. Faze pri hidrataciji portland cementa⁷

Na slici se vidi da se proces hidratacije odvija kroz pet faza: preindukcijski period (FAZA I), indukcijski period (FAZA II), ubrzavajući period (FAZA III), period usporavanja (FAZA IV) i period difuzije (FAZA V).

Faza I (preindukcijski period)

Poslije inicijalnog miješanja cementa i vode događaju se izrazito brze reakcije prijenosa aniona i kationa u otopinu. Vrlo brzo reakcije dostižu svoju najveću brzinu, kao što se može uočiti na krivulji topline hidratacije. Ova faza, koja traje samo nekoliko minuta, karakterizirana je naglim oslobađanjem topline, uzrokovane formiranjem prvih produkata hidratacije. Razvijena toplina rezultat je reakcija slobodnog vapna i vode, hidrolize i otapanja cementnih čestica te reakcije aluminatne faze.

Faza II (indukcijski period)

Nakon inicijalne faze, brzina razvoja topline značajno opada i stabilna je kroz par sati, što označava početak perioda spore reakcije, poznatog kao indukcijski period. U ovoj fazi dolazi do postupnog rasta koncentracija Ca^{2+} i OH^- iona, iako ne linearnim tempom. Istovremeno, događa se prezasićenje kalcijevim hidroksidom, a koncentracija silikatnih iona opada. Indukcijski period cementno-vodnog sustava može biti relativno kratak, ali različiti aditivi mogu značajno utjecati na njegovo trajanje. Završetak ovog perioda obilježava nukleacija novih hidratacijskih produkata, poput C-S-H ili CH.

Faza III (ubrzavajući period)

U ovoj fazi počinje nukleacija i povećanja formiranih C-S-H faza i kalcijevog hidroksida ($\text{Ca}(\text{OH})_2$). Ljuske C-S-H faze, koje su tanke formiraju se na česticama cementa, uz pojavu manjih štapićastih AFt produkata. Kako hidratacija napreduje, koncentracija kalcijevih kationa u tekućoj fazi opada uz oslobađanje velike količine topline. Istovremeno, počinju se formirati tanke pločice kalcijevog hidroksida, dok C-S-H faze započinju povezivanje između čestica cementa i kostura novonastalih produkata. Ovo se obično odvija kroz par sati, a potom slijedi period u kojem se proces odvija sporije.

Faza IV i V (period usporavanja i difuzije)

Postoje tri hipoteze koje objašnjavaju fazu usporavanja hidratacije:

1. ograničavajući faktor za brzinu hidratacije je otapanje alita.
2. difundiranje reaktanata kroz sve deblji sloj hidratacijskih produkata također je ograničavajući faktor za brzinu hidratacije.
3. stvaranje hidrata inhibirano je jer u hidratizirajućem kompozitu nedostaje slobodnog prostora.

Tijekom ove faze događa se reakcija između gipsa i trikalcijevog aluminata, pri čemu se stvara etringit (AFt produkt). Nakon otapanja, etringit reagira s $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ (u nedostatku dovoljno sulfata) tvoreći monosulfoaluminat hidrat (AFm proizvod). Potom dolazi faza usporavanja, koju karakterizira vrlo malo oslobađanje topline. Proces kontroliraju difuzija ionskih vrsta i taloženje proizvoda u sustavu u kojem se tijekom vremena poroznost smanjuje.⁵

1.3.5.3. Kinetika hidratacije

Stupanj hidratacije osnovnih sastojaka portland cementa obično se utvrđuje kroz kvantitativnu rendgensku analizu. Iako cement reagira s vodom tijekom nekoliko početnih dana, određeni sastojci klinkera imaju različite brzine reakcije. Prema njihovoj reaktivnosti, čiste mineralne faze portland cementnog klinkera imaju sljedeći redoslijed: trikalcijev aluminat > alit > ferit > belit. Ipak, sastav klinkera i njegova reaktivnost značajno ovise o sirovinama korištenim u njegovoj proizvodnji, što može utjecati na brzinu i efikasnost hidratacije.

Brzina hidratacije povećava se finoćom cementa, pri čemu raspodjela anhidritnih čestica ima ključnu ulogu. Kada bezvodne čestice klinkera reagiraju s vodom ili vodenom otopinom, njihova veličina ima utjecaja na vrijeme početka i trajanje tri osnovna procesa koja kontroliraju brzinu hidratacije cementa:

- nukleacija, odnosno stvaranje prvih proizvoda hidratacije,
- rast proizvoda hidratacije,
- difuzija kroz sloj hidratacijskih proizvoda koji se formira oko čestica koje prolaze proces hidratacije.

Hidratacijska brzina cementa također je ovisna o različitim vanjskim faktorima, kao što je temperatura. Inicijalna brzina hidratacije sve je veća s rastom temperature, no u fazama koje slijede stupanj hidratacije i čvrstoća su manji nego što bi bili pri nižim temperaturama. Pri povišenim temperaturama, reakcije hidratacije brže troše gips, što može dovesti do smanjenja stabilnosti formiranih AFt-faza.

Na temperaturu hidratizirajućeg cementnog kompozita također utječu i temperaturna stanja polaznih komponenti, uključujući cement, vodu i agregate. Također, vrsta i količina korištenog cementa, kao i njegova toplina hidratacije, imaju značajan učinak na ukupnu temperaturu sustava.⁸

1.3.5.4. Toplina hidratacije

Reakcijom vode i minerala portlandskog klinkera stvaraju se hidrati, prilikom čega dolazi do oslobađanja topline koja se obično isijava u okolinu tijekom standardnih radova. Ipak, kod kompleksnijih izvedbi, oslobođena toplina doseže velike vrijednosti. Ova toplina poznata je kao toplina hidratacije, nastala uslijed egzotermnih reakcija između cementa i vode. Ova toplina proizlazi iz:

- toplina koja se oslobađaju pri kvašenju cementnog praha s vodom,
- toplina otapanja cementnih minerala u vodi,
- toplina kemijskih reakcija,
- toplina kristalizacije koja se javlja prilikom stvrdnjavanja cementa i,,
- toplina apsorpcije vode u hidratacijskim proizvodima.

Toplina hidratacije ispituje se u svrhu procjene termokemijskih svojstava cementa, što omogućuje utvrđivanje nivoa topline hidratacije (niska ili visoka toplina hidratacije). Ovi podaci su ključni za razvoj tehnologije cemenata niske topline. Ispitivanje topline

hidratacije ima značajnu primjenu kod procjene moguće pojave tehničkih naprezanja u građevinarstvu koja mogu biti rezultat topline koja se generira hidratacijom cementa. Toplina hidratacije predstava ozbiljan problem prilikom izgradnje velikih betonskih objekata, zbog slabe toplinske vodljivosti betona koja dovodi do značajnih porasta temperature unutar betonske mase.

U slučaju takvog unutarnjeg zagrijavanja povećava se brzina hidratacije, što utječe na brzinu procesa sušenja betonske mase, kao i na povećano skupljanje i pojavu lokaliziranih naprezanja. Ovi uvjeti mogu uzrokovati stvaranje mnogih pukotina i šupljina u stvrdnjavajućem betonu, što narušava njegovu kompaktnost i omogućuje prodor agresivnih voda u betonsku masu, čime se ona dodatno razara. Stoga je od izuzetne važnosti poznavanje topline hidratacije cementa. Ona ovisi o kemijskim, mineraloškim i fizikalnim faktorima, a to su:

- konstitucijsko stanje klinkera,
- tretiranje klinkera nakon pečenja,
- granulometrijski sastav,
- specifična površina cementnog praha,
- prijašnja hidratacija,
- temperatura tijekom hidratacije i
- dodatci cementu.²

1.4. DODATCI CEMENTU

Aditivi su tvari koje se dodaju svježoj mješavini za vrijeme miješanja ili transporta zbog modifikacije karakteristika svježeg ili očvrslog betona, morta ili cementne paste. Korištenje dodataka mora biti ekonomski opravdano, bilo štednjom na skupljim komponentama betona ili smanjenjem potrošnje energije tijekom ugradnje. Također, primjena aditiva opravdana je kada se tražena svojstva očvrslog betona ne mogu postići na drugi način. Dodatkom aditiva dolazi do promjena svojstva svježeg i očvrslog betona, uključujući:

- poboljšanje obradivosti svježeg betona bez povećanja količine vode ili smanjenje vode uz zadržavanje iste obradivosti,
- usporavanje ili ubrzavanje vremena početka vezanja,

- smanjenje ili sprječavanje plastičnog skupljanja, ili izazivanje povećanja volumena materijala,
- usporavanje gubitka obradivosti,
- zaštitu svježeg betona od smrzavanja,
- usporavanje ili smanjenje razvoja topline hidratacije u svježem betonu,
- povećanje trajnosti betona,
- poboljšanje čvrstoće,
- modificiranje brzine izdvajanja ili ukupnog izdvajanja vode i
- sprječavanje štetnog utjecaja alkalija iz cementa na sastojke betona, uz brojne druge modifikacije.

Djelotvornost dodataka karakterizirana je smanjenjem negativnih pojava tijekom vezivanja i očvršćivanja, kao i poboljšanjem svojstava betona. Velika količina betona (više od 70 %) proizvodi se s dodacima kao što su površinski aktivne tvari, kemikalije koje su topljive i skoro netopljivi minerali. Oni svojim sastavom i fizičkim i/ili kemijskim djelovanjem imaju utjecaj na karakteristike betona. Podjela prema namjeni dodataka je:

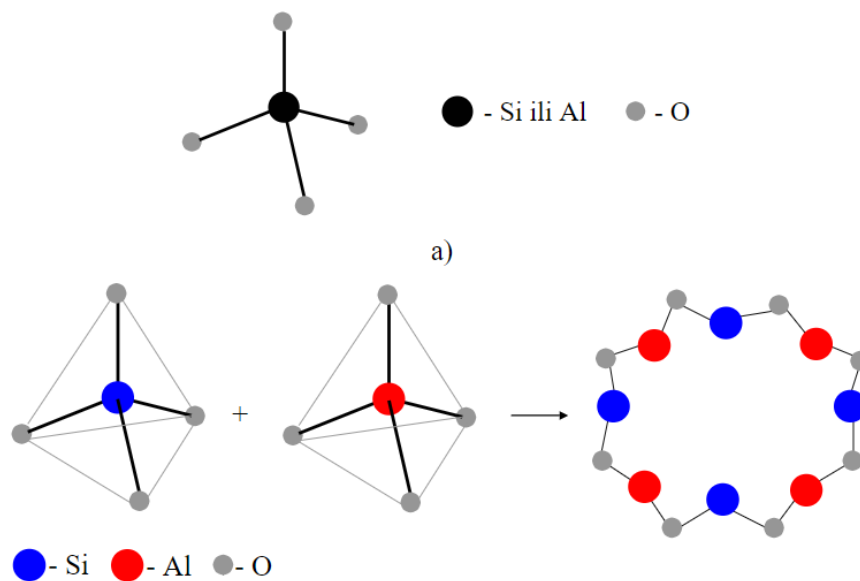
- superplastifikatori,
- plastifikatori,
- ubrzivači vezanja i očvršćivanja ,
- usporivači vezanja,
- dodatci protiv smrzavanja,
- aeranti i drugi.⁸

1.4.1. Zeoliti

Zeoliti su minerali iz skupine alumosilikata kojih se u prirodi može naći u velikim količinama, na različitim izvorima - ponajviše su to vulkanske sedimentne stijene, slana alkalna jezera i tla, duboki morski sedimenti i hidrotermalni alternacijski sustavi. Nastaju interakcijom vulkanskog stakla, pepela i vode kroz složene višefazne reakcije otapanja i taloženja, obično u alkalnim uvjetima. Stilbit, prvi prirodni zeolit, otkriven je 1756. godine. Tada je mineralog Freiherr Axel Fredrick Cronstedt primijetio da mineral bubri prilikom zagrijavanja, pa mu je dao ime zeolit, od grčkih riječi *ζειν* (zein, „vriti“) i *λίθος* (lithos, „stijena“). U prirodi je do sada pronađeno gotovo 50 zeolita, od kojih se šest – kabazit, mordenit, erionit, klinoptilolit, filipsit i heulandit – javlja u značajnim količinama

u sedimentnim naslagama. *International Zeolite Association Structure Commission* katalogizirala je 118 vrsta zeolita.⁹

Zeoliti su hidratizirani alumosilikati, mikroporozne kristalinične čvrste tvari s jedinstvenom prostorno-mrežnom strukturom koja se sastoji od $[\text{SiO}_4]^{4-}$ i $[\text{AlO}_4]^{5-}$ tetraedara povezanih zajedničkim atomima kisika, koji se međusobno povezuju kako bi stvorili sekundarne i tercijarne strukturne jedinice. Ove kombinacije rezultiraju prostorno mrežnim strukturama zeolita (slika 7).



Slika 7. Primarne strukturne jedinice zeolita¹⁰

Negativni naboj kristalne strukture, koji je nastao iz izomorfne zamjene Si^{4+} iona s Al^{3+} ionima, neutraliziraju izmjenjivi hidratizirani alkalijski i zemnoalkalijski kationi (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} i Mg^{2+}) koji se nalaze u kanalima i šupljinama zeolitne strukture. Oni su izmjenjivi i pokretljivi, što omogućava zeolitima da djeluju kao ionski izmjenjivači. Struktura jedinične ćelije zeolita prikazana je *formulom 11*:



gdje je:

I - izmjenjivi kation naboja m

(x+y) - broj tetraedara po kristalografskoj jediničnoj ćeliji

x/y - omjer Si/Al, u rasponu 1-5

w - broj molekula vode.

Zbog prisutnosti praznina u strukturi koje su međusobno povezane kanalima specifičnog oblika i veličina, zeolitna struktura drugačija je od drugih alumosilikata i kristalnih materijala. Oblik, raspored i dimenzije pora, praznina i kanala kao i njihovi međusobni odnosi konstantni su i precizno određeni kao strukturni parametri pojedinog tipa zeolita. Zeolit ima široku primjenu, koja uključuje i poljoprivredu (*slika 8*).¹⁰



Slika 8. *Primjena zeolita u obogaćivanju tla*¹¹

1.4.1.1. Modifikacije strukture zeolita

Sve se više provode modifikacije zeolita u svrhu poboljšanja njihovih adsorpcijskih i ionoizmjenivačkih svojstava te istraživanja svih područja primjena. Razvijena su dva glavna pristupa modifikaciji: kemijska i fizikalna modifikacija.

Fizikalna modifikacija rezultira promjenama na površini i migracijom kationa, što može imati utjecaja na veličinu pora kao i na položaj kationa unutar zeolitne strukture. Ova se modifikacija može provoditi termičkom ili tribomehaničkom aktivacijom. Termička obrada uključuje zagrijavanje zeolita na temperature do 400 °C. Time se povećava volumen pora jer se iz njih i kanala uklanjaju molekule vode, što dovodi do promjene teksture i specifične površine zeolita. S druge strane, tribomehanička aktivacija uključuje usitnjavanje čestica zeolita na mikro i nano razinu. Ovim postupkom mijenjaju se vanjska površina i struktura unutar čestica zbog promjene energijskih stanja zbog izmjene unutarnjih energija. Iako kemijski sastav ostaje nepromijenjen, fizikalno-kemijska svojstva se modificiraju.

Kemijske modifikacije prirodnih zeolita mogu se provesti uz korištenje lužina, kiselina, anorganskih soli i kationskih i anionskih površinski aktivnih tvari.

Struktura zeolita, njihova kemijska i fizička svojstva, mijenjaju se djelovanjem anorganskih kiselina (kao što su HCl i HNO₃) ili lužina (poput NaOH i Ca(OH)₂). Ovakva modifikacija najčešća je i najjednostavnija metoda za promjenu svojstava zeolita. Kemijski sastav, struktura i čistoća zeolita, kao i o uvjeti u kojima se modifikacija provodi utječe na učinkovitost ovog procesa.

Djelovanje kiselina na prirodne zeolite rezultira uklanjanjem nečistoća koje blokiraju pore, progresivnom dekationizacijom i dealuminacijom strukture. Ova dealuminacija odvija se pri nižim pH vrijednostima, pri čemu proton H⁺ reagira sa slabim Al-O vezama, što uzrokuje otkidanje AlOH₂⁺ specija, stvaranje praznina u strukturi i deformacije te gubitak kristaličnosti, osobito kod zeolita koji imaju niski omjer Si/Al. Ove slobodne prostore i deformacije povećavaju veličinu otvora pora, čime se povećava površina i kapacitet sorpcije.

Djelovanja kiselina rezultira značajnim povećanjem volumena pora i površine samog zeolita. Dok na veze Al-O utječu kiseline, na veze Si-O djeluju lužine. Lužine mogu, ovisno o koncentraciji, izazvati promjene na površini, u strukturi i kemijskom sastavu. Silicij lako reagira s lužinama u svim svojim kemijskim oblicima, pa i pri niskim koncentracijama. Tom prilikom hidroksidni ioni uzrokuju pucanje veza Si-O. Vrijeme reakcije i različite koncentracije lužina i kiselina imaju različit utjecaj na svojstva konačnog proizvoda.

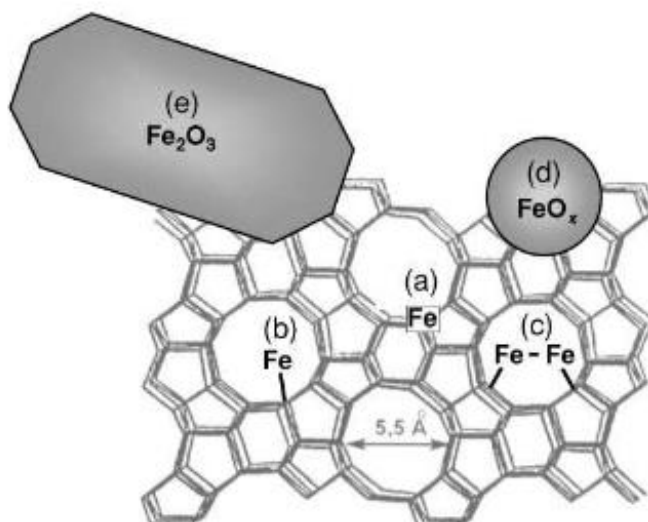
Usprkos tome što prirodni zeoliti imaju značajan kapacitet za ionizaciju teških metala, brojni istraživači rade na modifikaciji njihove površine kako bi stvorili materijale s većim kapacitetom od izvornog. Jedna od metoda modifikacije uključuje prevođenje zeolita u homoionski oblik korištenjem natrijevog klorida i kalcijevog klorida. Oksidi željeza, mangana i aluminijski posjeduju ogromnu specifičnu površinu i visok afinitet prema metalnim ionima. Važno je imobilizirati ove okside na čvrstu podlogu ili nosač kako bi se spriječilo onečišćenje pročišćene vode zajedno sa sorbiranim materijalom.

Modifikacije nanošenjem/premazivanjem sloja oksida na zeolitnu površinu obično se provodi s anorganskim solima kao što su Fe(NO₃)₃, FeCl₃ i MnCl₂. Posebnu pažnju privlači kemijska modifikacija prirodnog zeolita solima željeza(III). Ona pokazuje veću učinkovitost u uklanjanju teških metala u usporedbi s prirodnim zeolitima. Postupci modifikacije se razlikuju i mogu se prilagoditi specifičnim potrebama.

Modificirani zeoliti skloni su vezivati se za katione i anione. To ukazuje na to da su se svojstva zeolita promijenila tijekom modifikacije, te da modificirani zeoliti imaju veći kapacitet u odnosu na prirodne.

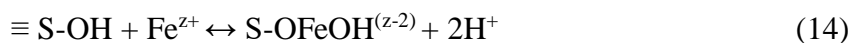
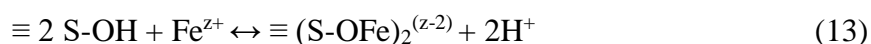
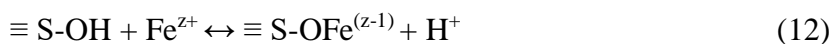
Pérez-Ramírez i suradnici pretpostavljaju mjesta vezanja željeza, kao što se vidi na slici 9, različiti oblici željeza nalaze na različitim pozicijama unutar zeolitne strukture:

- strukturna mjesta zeolita (izomorfna supstitucija),
- kationička mjesta u zeolitnim kanalima (izmjena željeza s izmjenjivim kationima unutar zeolitne strukture),
- površina zeolita, gdje se stvaraju binuklearni i općenito oligonuklearni kompleksi,
- kanali zeolitne strukture, gdje dolazi do sorpcije nanočestica željezovih oksida (< 2 nm) i
- površina zeolita, na kojoj se nakupljaju veće čestice Fe₂O₃ (do 25 nm).



Slika 9. Shema vezivanja iona željeza na zeolitnu strukturu¹⁰

Doušová i suradnici sumiraju saznanja različitih autora koji su sustavno istraživali mehanizam vezivanja Fe spektra u pore, kanale i na površinu zeolitne strukture. Mehanizam vezivanja željezovih iona opisan je kroz sljedeće reakcije:



gdje je:

S - atomi Si ili Al

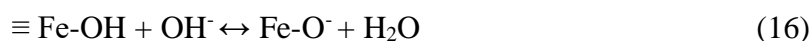
z – naboj željeza.

Može se pretpostaviti da dolazi do izmjene H^+ iona iz hidroksilnih (OH^-) skupina povezanih sa strukturnim kationima s željezovim ionima iz otopine. Ograničeni prostor na većini aktivnih mjesta unutar kanala zeolita, onemogućava čisti ionoizmjenjivački proces. Naime, polumjer hidratiziranog Fe^{3+} iona relativno je velik, iznosi 4,57 Å. Stoga se Fe specije najčešće vezuju pri površini zeolita na ionoizmjenjivim mjestima putem jednog ili dva kisikova atoma, kompenzirajući jedan ili dva negativna naboja strukture zeolita, ovisno o broju OH^- skupina koje koordiniraju željezovi ioni. Prema El-Malkiju i suradnicima, ovaj proces rezultira nastajanjem binuklearnih klastera $[HO-Fe-O-Fe-OH]^{2+}$, koji predstavljaju potencijalna sorpcijska mjesta pod utjecajem pH otopine. Ako željezo nije strukturno hidroksilirano, hidroksilira se na površini prilikom reakcije s vodom. U stvaranju binuklearnih klastera prvi korak je hidroliza Fe^{3+} specija tijekom modifikacije. Dalje, Yokomichi i suradnici sugeriraju kako se na vanjskoj površini zeolitnih čestica određeni dio Fe iona može zadržati na izmjenjivim mjestima prilikom modifikacije zeolita željezo (III) solima. Gervasini navodi da na vanjskoj i unutarnjoj zeolitnoj površini mogu biti prisutni amorfni željezovi kationi. Doula i Dimirkou zaključuju da modificiranjem zeolita sa željezo (III) solima mogu nastati različiti Fe-oblici koji ne neutraliziraju negativni naboj strukture zeolita, nego su aktivne specije ($-Fe-OH$) koje stvaraju potencijalna sorpcijska mjesta pod utjecajem pH otopine. Stvaranjem različitih Fe-specija na zeolitu, više je aktivnih mjesta zbog prisutnosti $-Fe-OH$ grupa na vanjskoj i unutarnjoj površini zeolita. Na kationska mjesta može biti smještena mala količina Fe^{3+} iona, dok dodatni Fe^{3+} ioni tvore okso ili hidroksokatione uslijed složenih kemijskih transformacija u vodi. Kemisorpcijom vode dolazi do potpune hidroksilacije površine, a ovisno o vrsti Fe-oksida, hidroksilirani oksidi mogu adsorbirati još molekula vode putem vodikovih veza. Također objašnjavaju veći kapacitet modificiranog zeolita za ione teških metala zbog hidroksilirane oksidne površine zeolita, kao i povećanje specifične površine i broja površinskih negativnih naboja. Njihova istraživanja utvrđuju da aktivne specije $-SiO^-$, $-AlO^-$ i $-FeO^-$ dominiraju na površini zeolita, stvarajući negativan naboj koji uzrokuje sorpcijska svojstva.

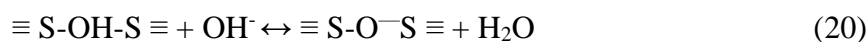
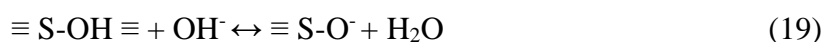
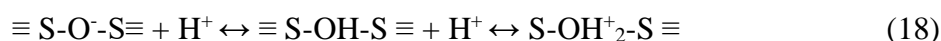
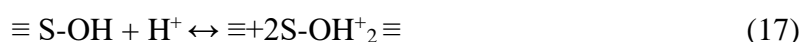
Različiti znanstvenici pokušali su odrediti strukturu Fe-specija modificiranog zeolita kako bi analizirali njihovu aktivnost. Općenito, kemija željeza u otopini je složena i određena raznim sustavnim čimbenicima (oksidoredukcijski uvjeti, koncentracija

željeza, pH, itd.), a u isto vrijeme formiraju se različite strukture željezovih specija na površini, unutar pora i kanala. Budući da Fe-specije imaju različite sastave, ovisno o načinu na koji se modificiraju, njihova struktura je vrlo promjenjiva i nije jasno definirana. Tako unutar modificirane zeolitne strukture mogu istovremeno biti prisutni jedno-, dvo- i trovalentni ioni željeza, okso- i hidrokso-kompleksi, polimerne oksidne specije te specije amorfnih željezovih oksida (FeO_x), odnosno Fe-kompleksi. Ipak, nevezano za vrstu željezovih specija prisutnih u zeolitnoj strukturi, zajednička karakteristika svih željezo(III)-modificiranih zeolita je znatno povećanje kapaciteta za vezivanje kationa i aniona.

Elizalde-González i suradnici odredili su način vezivanja i ionskih izmjena u Fe-modificiranom zeolitu, pretpostavivši, ovisno o pH vrijednosti, prijašnju protonaciju ili deprotonaciju željeznih specija u vodenom mediju. Kada se reakcija odvija u kiselom okruženju površina je pozitivna uslijed protoniranja, a u lužnatim uvjetima je negativna uslijed deprotoniranja.

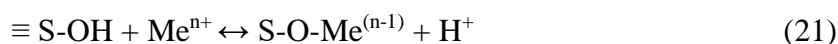


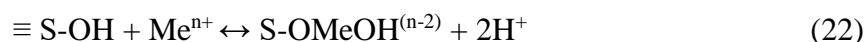
Skupine zeolitnih čestica koje su površinski aktivne mogu se protonirati ili deprotonirati ovisno o vrsti medija (kiselu ili lužnati):



ako je: S - atomi Si ili Al.

Površinske grupe poput $\equiv\text{Si-OH-Al} \equiv$, $\equiv\text{Al-OH}$, $\equiv\text{Si-OH}$ i $\equiv\text{Fe-OH}$ postala su aktivna mjesta zeolita kada su izložene različitim pH vrijednostima. Ove grupe sudjeluju u ionskoj izmjeni i površinskom kompleksiranju, koji se događaju kroz dodavanje ili uklanjanje H^+ iona. Najčešće se adsorpcija događa na površini zeolita stvaranjem unutar sferičnih kompleksa. Tijekom procesa kompleksiranja, oslobađanjem H^+ iona dolazi do smanjenja pH otopine prema sljedećoj reakciji:

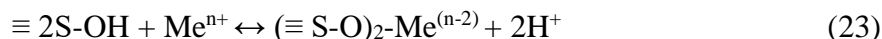




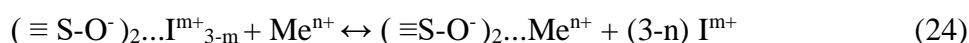
pritom S označava atome Si, Al ili Fe

Me^{n+} - metalni kation koji ima naboj n.

Također se mogu stvoriti i bidentantni kompleksi:



Dolazi do izmjene metalnih iona s protuionima (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+}) kroz reakciju ionske izmjene, te može doći do procesa kompleksiranja na vanjskoj površini čestice:



Ako su:

I^{m+} - kation koji neutralizira naboj zeolitne čestice (m=1 ili 2).

U ovakvim reakcijama, pH je kontrolirajući faktor koji ima utjecaj na stupanj ionizacije površinski aktivnih grupa kao i na vrste metalnih vrsta.

Prilikom ionske izmjene na zeolitu dolazi do zamjene izmjenjivih kationa unutar zeolita s kationima iz otopine u stehiometrijskom odnosu. Koristeći zakon o djelovanju masa, termodinamička konstanta ravnoteže za reakciju ionske izmjene može se opisati formulom prikazanom na slici 10.

$$K_a = \frac{(\text{Me}^{n+})_Z^m (\text{I}^{m+})_{\text{aq}}^n}{(\text{I}^{m+})_Z^n (\text{Me}^{n+})_{\text{aq}}^m}$$

gdje je:

K_a - termodinamička konstanta ravnoteže

$(\text{Me}^{n+})_Z^m$ - aktivitet Me^{n+} u zeolitu

$(\text{I}^{m+})_Z^n$ - aktivitet I^{m+} u zeolitu

$(\text{Me}^{n+})_{\text{aq}}^m$ - aktivitet Me^{n+} u otopini

$(\text{I}^{m+})_{\text{aq}}^n$ - aktivitet I^{m+} u otopini.

Slika 10. Formula termodinamičke konstante ravnoteže za ionsku izmjenu na zeolitu

Adsorpcija metalnih iona iz vodenih otopina na zeolitnim česticama složen je proces koji se može objasniti poroznom strukturom zeolita, mineraloškom heterogenosti i nepravilnostima samih čestica. Zato su istraživanja brzine vezivanja metalnih iona na

zeolitu ključna, dok uspješan dizajn procesa zahtijeva dobro poznavanje i razumijevanje otpornosti na prijenos tvari. Kada dođe do interakcije između zeolita i otopine metalnih iona, izmjenjivi ioni unutar strukture zeolita izmjenjuju se s kationima iz otopine. U tom se procesu odvijaju sljedeći koraci:

- prijenosi metalnih iona iz mase otopine do laminarnog filma,
- difuzije metalnih iona kroz laminarni film,
- difuzije metalnih iona kroz makro i mikropore,
- ionske izmjene metalnih iona s izmjenjivim ionima iz zeolita,
- difuzije izmjenjivog iona iz zeolita do površine čestice,
- difuzije izmjenjivog iona iz zeolita kroz laminarni film i
- prijenosi izmjenjivog iona iz zeolita u masu otopine.

Prirodni zeoliti imaju primjenu kao mineralni dodatci u proizvodnji cementa. Postojanje visokog sadržaja silicija u zeolitu pomaže u neutralizaciji viška vapna, čime se povećava čvrstoća betona, smanjuje se propusnost očvrsllog betona te dolazi do poboljšanja kemijske otpornosti.¹⁰

1.5. METODE ODREĐIVANJA TOPLINE HIDRATACIJE

Više je faktora koji utječu na toplinu hidratacije – kemijski sastav cementa i konstitucijsko stanje klinkera tj. odnos kristalne i staklaste faze, način na koji se klinker obrađuje nakon pečenja, specifična površina cementnog praha (finoća mljevenja), prethodna hidratacija, vodocementni faktor i temperatura.

Dva su glavna cilja određivanja topline hidratacije cementa:

- utvrđivanje termokemijskih svojstava cementa, tj. određivanje je li cement karakteriziran visokom ili niskom toplinom hidratacije, što omogućuje razradu tehnologije za niskotermičke cementi
- omogućavanje predviđanja mogućih termičkih naprezanja u građevinskom objektu (betonu) uzrokovanih toplinom oslobođenom tijekom hidratacije.

Metode za određivanje topline hidratacije mogu biti računске metode i eksperimentalne metode. Eksperimentalne metode koriste dvije vrste kalorimetra, ovisno o vrsti i namjeni: one s konstantnom temperaturom i one s promjenjivom temperaturom.

Dva su načina eksperimentalnog određivanja topline hidratacije: direktna i indirektna metoda.

Direktne metode mjerenja uključuju adijabatsku metodu i metodu termos boce, dok je u indirektno metode mjerenja uključena metoda otapanja. U adijabatskoj metodi ne dolazi do razmjene topline između uzorka i okoline, jer se toplina razvijena u uzorku akumulira unutar kalorimetra. U metodi termos boce, dio razvijene topline zadržava se u kalorimetru, dok drugi dio prelazi u vodu u koju je uronjena termos boca.

Da bi se odredila toplina hidratacije cementa metodom otapanja dolazi do primjene Hessovog zakona koji kaže da promjena toplinskog sadržaja sustava na prijelazu iz jednog u drugo stanje ovisi isključivo o početnom i konačnom stanju sustava.⁷

1.5.1. Određivanje topline hidratacije diferencijalnim kalorimetrom

Mikrokalorimetrija je suvremena istraživačka metoda i koristi se kao termodinamička i analitička tehnika. Entalpija je konstantna i karakteristična za neku tvar, poput njezine molekulske mase. Ako se dodatno utvrdi pokretačka sila reakcije uz izračun promjene entropije, kompletira se termodinamička sila reakcije. Mikrokalorimetrija omogućuje precizno kvantitativno mjerenje topline od 4×10^{-4} J nadalje, te bilježi temperaturne promjene u rasponu od 10^{-7} do 10^{-8} °C, uz male količine reakcijskih komponenti, u radnom volumenu od 10 cm³. To je kontinuirana i izravna metoda zanemarivih subjektivnih i sustavnih pogrešaka. Tijekom mjerenja nema potrebe za prekidanjem reakcije niti uzimanja uzoraka za analizu. Fizikalno-kemijske promjene mogu se pratiti mikrokalorimetrima, a po vrsti razlikujemo:

- izoperibolne ,
- izotermne,
- adijabatske i
- kondukcijske.

Kalorimetri mogu biti zatvorenog ili otvorenog tipa. U zatvorenim kalorimetrima mjerenje se obavlja pri stalnom volumenu, što izmjerenu toplinu čini jednaku promjeni unutrašnje energije sustava (ΔU). U otvorenim kalorimetrima mjerenje se izvodi kod stalnog tlaka, pa izmjerena toplina odgovara entalpijskoj promjeni (ΔH). Razlika između ΔU i ΔH postaje važna u procesima stvaranja ili apsorpcije plinova.

Diferencijalni kalorimetri koriste sustav s dvije kalorimetrijske jedinice koje moraju imati visoku osjetljivost. Ovi uređaji rade na principu diferencijalnog signala između dviju serija termoparova. Mikrokalorimetrija se događa u jednoj jedinici, s drugom referentnom jedinicom. Time se smanjuju ili eliminiraju greške uzrokovane vanjskim utjecajima.⁵

2. EKSPERIMENTALNI DIO

2.1. CILJ RADA

Provedeno je određivanje topline hidratacije kako bi se ispitalo je utjecaj dodatka prirodnog zeolita modificiranog željezovim ionima, usitnjenog u mlinu na veličinu čestica portland cementa, pri stalnoj temperaturi $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$ i s omjerom voda/kruto $V/K=0,5$ uz dodatak 5, 10, 20, 30 mas. %. modificiranog zeolita.

Usporedbom dobivenih rezultata (toplina, brzina oslobađanja topline, stupanj hidratacije) bez dodatka i s dodatkom modificiranog zeolita, dolazi se do zaključaka o utjecaju modificiranog zeolita na procese hidratacije cementnog kompozita.

2.2. MATERIJALI

2.2.1. Portland cement, CEM I 42,5 R

Pri eksperimentalnom dijelu rada koristio se portland cement, prikazan na *slici 11*, prema normi (HRN EN 197-1, HR EN) CEM I 42,5 R. Riječ je o komercijalnom proizvodu cementare CEMEX Hrvatska (Kaštel Sućurac). Ova vrsta cementa ima sljedeća svojstva: kratak period vezivanja, izuzetno visoka i rana čvrstoća, optimalna podložnost obradi i znatan razvoj topline hidratacije.¹² Cement je osušen je do stalne mase pri $T = 105 \text{ }^\circ\text{C}$.



Slika 11. Izgled portland cementa 42,5 R¹³

2.2.2. Zeolit modificiran željezovim ionima

Modificirani zeolit samljeven je, prosijan mehaničkim sitima, opran i osušen, ponovno samljeven i sušen pri temperaturi $T = 60\text{ °C}$ do konstantne mase (*slika 12*).



Slika 12. Usitnjeni zeolit

2.3. PRIPREMA UZORAKA

Uzorci su za mikrokolorimetriju pripremljeni homogeniziranjem i portland cementa CEM I 42,5 R, modificiranog zeolita ukupne mase 4g. Za hidrataciju korištena je ultračista voda provodnosti $2,32\ \mu\text{S}/\text{cm}$ (2 mL). Voda/kruto (V/K), odnosno vodocementni (V/C) omjer za sve uzorke iznosi 0,5. Mjerenja su obavljena pri temperaturi $T = 20\text{ °C}$ koristeći diferencijalni mikrokolorimetar. *Tablica 2* prikazuje količine modificiranog zeolita i cementa upotrijebljene u uzorku mase 4,0 g.

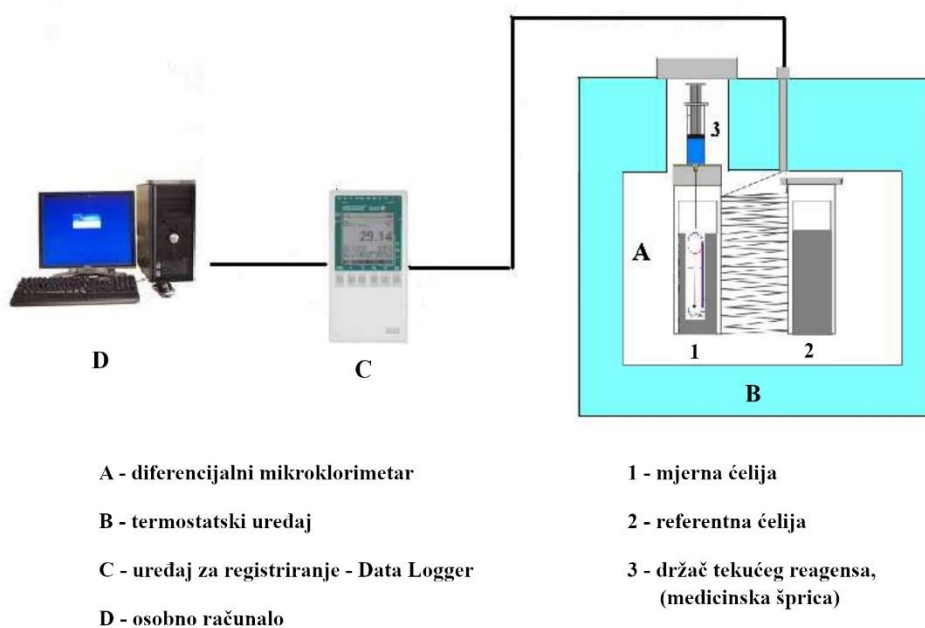
Tablica 2. Mase modificiranog zeolita i portland cementa u masi uzorka od 4,0 g

Uzorak	Masa cementa, g	Masa modificiranog zeolita, g
C	4,0	0,0
C5	3,8	0,2
C10	3,6	0,4
C20	3,2	0,8
C30	2,8	1,2

2.4. APARATURA

2.4.1. Diferencijalna mikroklorimetrija

Nekoliko je ključnih komponenti koje omogućuju praćenje i određivanje toplinskih učinaka procesa i reakcija unutar sustava cement-dodatak-voda unutar aparature (*slika 13*). Osnovni dijelovi uključuju: diferencijalni mikroklorimetar (DMK) s termostatskim uređajem, DATA Logger ALMEMO 2390-8 i osobno računalo.



Slika 13. Aparatura za određivanje toplinskih učinaka procesa hidratacije cementa⁵

Analitičkom vagom precizno se određuje masa uzorka, koji se zatim postavlja u držač uzorka i u ćeliju za mjerenje u kalorimetru. Držač uzorka sastavljen je od vanjskog dijela izrađenog od aluminijske folije i unutrašnjeg dijela od polietilenske folije. Polietilenska vrećica, tanka je i nije podložna agresivnosti reakcijske smjese (cement i voda), a vanjska aluminijska folija osigurava brz i učinkovit prijenos topline na stjenke mjerne ćelije mikrokalorimetra. Držač ima dimenzije koje su prilagođene dimenzijama reakcijske ćelije.

Medicinska šprica s precizno definiranim volumenom predstavlja držač tekuće faze. U uzorku cementa napravljena je rupa kako bi se osigurala ujednačena debljina sloja u svim smjerovima, čime se omogućuje ravnomjeran kontakt između cementa i vode. Nakon zatvaranja mikrokalorimetrijske ćelije čepom, unutar kojeg je šprica napunjena vodom, uzorak je spreman za mjerenje.

Slijedi aktiviranje Data Loggera, uređaja kojim se prati izjednačavanje temperature u mjernoj i referentnoj ćeliji. Zatim slijedi termostatiranje uzorka sve dok se ne dogode promjene u naponskoj veličini, koje registrira Data Logger, odnosno dok ne budu manje od $\pm 1,0 \mu\text{V h}^{-1}$. To se postiže nakon 24 h, kada može započeti mjerenje ispuštanjem 2 mL vode iz šprice. Ostvarivanje kontakta između cementa i vode označava početak hidratacije.

Izmjereni podaci o oslobođenoj toplini hidratacije tijekom vremena, $\Delta U = f(t)$, obrađuju se na računalu, što rezultira grafičkim prikazom rezultata u obliku diferencijalne mikrokalorimetrijske krivulje tj. DMK-krivulje. Rezultati se obrađuju u računalnom programu „Hidratacija cementa“. Program omogućuje izračunavanje sljedećih veličina:

- topline hidratacije,
- brzine oslobađanja topline, i
- stupanja proreagiranoosti u odnosu na vrijeme hidratacije.

Računalo radi prema funkciji $\Delta(t) = f(t)$, uz očitavanje parova bilježenih vrijednosti za svako određeno vrijeme i prati jednadžbu:

$$Q(t) = Q_1(t) + Q_2(t) \quad (25)$$

Gdje je:

$Q(t)$ – ukupno oslobođena toplina tijekom hidratacije,

$Q_1(t)$ – toplina, oslobođena u mjernoj ćeliji, koja uzrokuje promjene temperature te

$Q_2(t)$ – toplina izmijenjena s okolinom.

Toplina oslobođena u mjernoj ćeliji Q_1 :

$$Q_1(t) = (C_p / g^0) \cdot \Delta(t) \quad (26)$$

Toplina izmijenjena s okolinom, prikazana je izrazom:

$$Q_2(t) = (C_p / g^0) \cdot \beta \cdot S \cdot P(t) \quad (27)$$

Uvrštavanjem gornjih izraza u jednadžbu daje:

$$Q(t) = (C_p / g^0) \cdot \Delta(t) + (C_p / g^0) \cdot \beta \cdot S \cdot P(t) \quad (28)$$

gdje su:

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

C_p (cem), C_p (H_2O), C_p (PE), C_p (Al) – toplinski kapaciteti cementa, vode, PE i Al, unešeni u kalorimetar tijekom mjerenja:

$$C_p(\text{cem}) = m_{\text{cem}} \cdot c_p(\text{cem}) \quad c_p(\text{cem}) = 0,8372 \text{ J g}^{-1} \text{ }^\circ\text{C}^{-1} \quad (29)$$

$$C_p(H_2O) = m_{H_2O} \cdot c_p(H_2O) \quad c_p(H_2O) = 4,1860 \text{ J g}^{-1} \text{ }^\circ\text{C}^{-1} \quad (30)$$

$$C_p(\text{PE}) = m_{\text{PE}} \cdot c_p(\text{PE}) \quad c_p(\text{PE}) = 2,0930 \text{ J g}^{-1} \text{ }^\circ\text{C}^{-1} \quad (31)$$

$$C_p(\text{Al}) = m_{\text{Al}} \cdot c_p(\text{Al}) \quad c_p(\text{Al}) = 0,8958 \text{ J g}^{-1} \text{ }^\circ\text{C}^{-1} \quad (32)$$

g_e – faktor proporcionalnosti, $\mu V^\circ C^{-1}$

β – konstanta hlađenja, min^{-1}

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

Toplina koju jedinica mase cementa oslobađa može se odrediti kvocijentom ukupno oslobođene topline s masom uzorka, prema jednadžbi:

$$q(t) = Q(t)/m \quad (33)$$

ako je:

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

m – masa uzorka (cement + modificirani zeolit).

Mikrokalorimetrija je opća analitička metoda koja se koristi u svrhu određivanja stupnja proreagiraniosti tijekom odvijanja različitih procesa. Stupanj proreagiraniosti definiran je kao omjer topline koja je oslobođena u određenom vremenu $Q(t)$ i ukupne oslobođene topline Q_{uk} :

$$\alpha(t) = Q(t)/Q_{uk} \quad (34)$$

Hidrationski proces odvija se nekim intenzitetom i brzinom, te se smatra da se sav oslobođeni toplinski učinak događa u prvih 72 h hidratacije, nakon čega se toplina hidratacije može smatrati jednakom ukupno oslobođenoj toplini, pri čemu vrijedi:

$$Q_{72} = Q_{uk} \quad (35)$$

Dok je stupanj proreagiranosti α :

$$\alpha(t) = Q(t)/Q_{72} \quad (36)$$

Stupanj proreagiranosti može se odrediti i metodom otapanja. Ove metode nisu izravne i pomoću njih nije moguće kontinuirano pratiti toplinu hidratacije, odnosno proces se mora zaustaviti u određenom trenutku hidratacije što može dovesti do određenih poteškoća u ponovljivosti rezultata.

3. REZULTATI I RASPRAVA

Diferencijalnom mikrokalorimetrijom došlo se do rezultata koji pokazuju kako diferencijalni naponski signal ΔU ovisi o vremenu hidratacije portland cementa CEM I 42,5 R, kako bez dodatka, tako i s dodatkom modificiranog zeolita u količinama od 5, 10, 20 i 30 mas. %. Hidratacija je provedena pri temperaturi 20 °C. Termonaponski rezultati prikazani su DMK krivuljom na *slici 14*. Iznosi termonapona te izračunate vrijednosti topline i brzine hidratacije te stupnja proreagiranosti određeni pomoću diferencijalne mikrokalorimetrije, za uzorke cementa bez i s različitim dodatcima modificiranog zeolita, prikazani su u *tablicama 3 - 7*. Pri procesu hidratacije dolazi do pojave vremenskih pikova, maksimuma i minimuma u različitim vremenskim točkama. Neposredno nakon prvog kontakta cementnog kompozita i vode javljaju se prvi pikovi, traju nekoliko minuta. Tijekom razdoblja prvog pika događaju se reakcije otapanja, kvašenja, i hidrolize. Izmjena iona između čvrste i tekuće faze započinje neposredno nakon što cement dođe u kontakt s vodom. Veličina i položaj maksimuma prvog pika ovisni su o količini dodatka modificiranog zeolita u cementnom kompozitu. U uzorku bez dodatka modificiranog zeolita javlja se naglašeni glavni maksimum, a s većim udjelom modificiranog zeolita maksimum postaje sve manje izražen. Kako se povećava udio modificiranog zeolita, u uzorcima s 5, 10, 20 i 30 % modificiranog zeolita maksimumi imaju sve niže vrijednosti i pomaknuti su u lijevo, što bi ukazivalo na brže vrijeme hidratacije.

Korišten je računalni program, zajedno s podacima o toplinskim kapacitetima i karakteristikama mjernog uređaja kako bi se odredila brzina oslobađanja topline, toplina hidratacije i stupanj proreagiranosti. Vrijednosti tih parametara za cement bez dodatka i s dodatkom modificiranog zeolita prikazane su u *tablicama 3-7*, a grafički na *slikama 15-17*.

Tablica 3. Izmjerene vrijednosti termonapona te izračunate vrijednosti topline hidratacije, brzine oslobađanja topline i stupnja proreagiraniosti u odnosu na vrijeme hidratacije za uzorak CEM I

Vrijeme	Termonapon	Toplina hidratacije	Brzina oslobađanja topline	Stupanj proreagiraniosti
h	μV	Jg^{-1}	$\text{Jg}^{-1}\text{h}^{-1}$	α
0	0	0,0000	0,0000	0,0000
1	74	4,4172	4,4172	0,0158
2	32	5,4226	1,0054	0,0194
3	19	6,1655	0,7429	0,0220
4	2	6,0526	0,1129	0,0216
5	31	7,8785	1,8260	0,0281
6	47	10,3050	2,4265	0,0368
7	69	13,8491	3,5441	0,0495
8	88	18,2584	4,4093	0,0652
9	110	23,7485	5,4902	0,0848
10	126	29,9248	6,1763	0,1069
11	138	36,6217	6,6969	0,1308
12	146	43,6495	7,0278	0,1559
13	150	50,8182	7,1687	0,1815
14	152	58,0574	7,2392	0,2073
15	154	65,3916	7,3341	0,2335
16	151	72,5222	7,1306	0,2590
17	145	79,3313	6,8091	0,2833
18	136	85,6766	6,3453	0,3060
19	126	91,5349	5,8584	0,3269
20	115	96,8590	5,3240	0,3459
21	103	101,6012	4,7422	0,3629
22	95	106,0126	4,4114	0,3786
23	86	109,9846	3,9720	0,3928
24	79	113,6488	3,6642	0,4059
25	72	116,9807	3,3319	0,4178
26	64	119,9207	2,9400	0,4283
27	60	122,7197	2,7990	0,4383
28	56	125,3289	2,6092	0,4476
29	51	127,6885	2,3596	0,4560
30	48	129,9302	2,2417	0,4640
31	44	131,9697	2,0396	0,4713
32	43	133,9985	2,0288	0,4786
33	39	135,8008	1,8023	0,4850
34	37	137,5325	1,7318	0,4912
35	35	139,1694	1,6368	0,4970
36	34	140,7710	1,6016	0,5028
37	31	142,2057	1,4347	0,5079
38	30	143,6175	1,4117	0,5129
39	29	144,9818	1,3643	0,5178
40	27	146,2389	1,2571	0,5223
41	27	147,5204	1,2816	0,5269
42	26	148,7423	1,2218	0,5312
43	25	149,9167	1,1744	0,5354
44	25	151,1033	1,1866	0,5397
45	23	152,1706	1,0673	0,5435
46	21	153,1429	0,9723	0,5469
47	20	154,0800	0,9371	0,5503
48	15	154,7308	0,6508	0,5526

Tablica 4. *Izmjerene vrijednosti termonapona te izračunate vrijednosti topline hidratacije, brzine oslobađanja topline i stupnja proreagiraniosti u odnosu na vrijeme hidratacije za uzorak cementa s dodatkom 5 % modificiranog zeolita*

Vrijeme	Termonapon	Toplina hidratacije	Brzina oslobađanja topline	Stupanj proreagiraniosti
h	μV	Jg^{-1}	$\text{Jg}^{-1}\text{h}^{-1}$	α
0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
1,0000	72,0000	4,2978	4,2978	0,0153
2,0000	36,0000	5,5664	1,2686	0,0199
3,0000	23,0000	6,4992	0,9328	0,0232
4,0000	27,0000	7,8296	1,3305	0,0280
5,0000	39,0000	9,8275	1,9979	0,0351
6,0000	56,0000	12,6934	2,8659	0,0453
7,0000	76,0000	16,5453	3,8519	0,0591
8,0000	92,0000	21,1077	4,5624	0,0754
9,0000	109,0000	26,4893	5,3816	0,0946
10,0000	122,0000	32,4390	5,9497	0,1159
11,0000	132,0000	38,8267	6,3877	0,1387
12,0000	139,0000	45,5100	6,6833	0,1625
13,0000	142,0000	52,2868	6,7768	0,1867
14,0000	142,0000	59,0269	6,7401	0,2108
15,0000	139,0000	65,5879	6,5610	0,2342
16,0000	138,0000	72,1259	6,5380	0,2576
17,0000	131,0000	78,2583	6,1324	0,2795
18,0000	123,0000	83,9987	5,7404	0,3000
19,0000	115,0000	89,3594	5,3607	0,3191
20,0000	105,0000	94,2210	4,8616	0,3365
21,0000	95,0000	98,6080	4,3870	0,3522
22,0000	88,0000	102,6994	4,0914	0,3668
23,0000	79,0000	106,3391	3,6397	0,3798
24,0000	72,0000	109,6711	3,3319	0,3917
25,0000	65,0000	112,6707	2,9997	0,4024
26,0000	60,0000	115,4575	2,7868	0,4123
27,0000	54,0000	117,9473	2,4898	0,4212
28,0000	50,0000	120,2717	2,3244	0,4295
29,0000	45,0000	122,3465	2,0748	0,4370
30,0000	43,0000	124,3630	2,0166	0,4442
31,0000	39,0000	126,1653	1,8023	0,4506
32,0000	36,0000	127,8374	1,6721	0,4566
33,0000	34,0000	129,4267	1,5894	0,4622
34,0000	32,0000	130,9212	1,4944	0,4676
35,0000	30,0000	132,3207	1,3995	0,4726
36,0000	28,0000	133,6253	1,3046	0,4772
37,0000	26,0000	134,8349	1,2096	0,4816
38,0000	24,0000	135,9497	1,1147	0,4855
39,0000	23,0000	137,0291	1,0795	0,4894
40,0000	23,0000	138,1208	1,0917	0,4933
41,0000	19,0000	138,9738	0,8530	0,4963
42,0000	18,0000	139,8159	0,8421	0,4993
43,0000	15,0000	140,4912	0,6753	0,5018
44,0000	16,0000	141,2629	0,7717	0,5045
45,0000	14,0000	141,9030	0,6401	0,5068
46,0000	14,0000	142,5675	0,6645	0,5092
47,0000	12,0000	143,1126	0,5451	0,5111
48,0000	12,0000	143,6822	0,5696	0,5132

Tablica 5. *Izmjerene vrijednosti termonapona te izračunate vrijednosti topline hidratacije, brzine oslobađanja topline i stupnja proreagiranosti u odnosu na vrijeme hidratacije za uzorak cementa uz dodatak 10 % modificiranog zeolita*

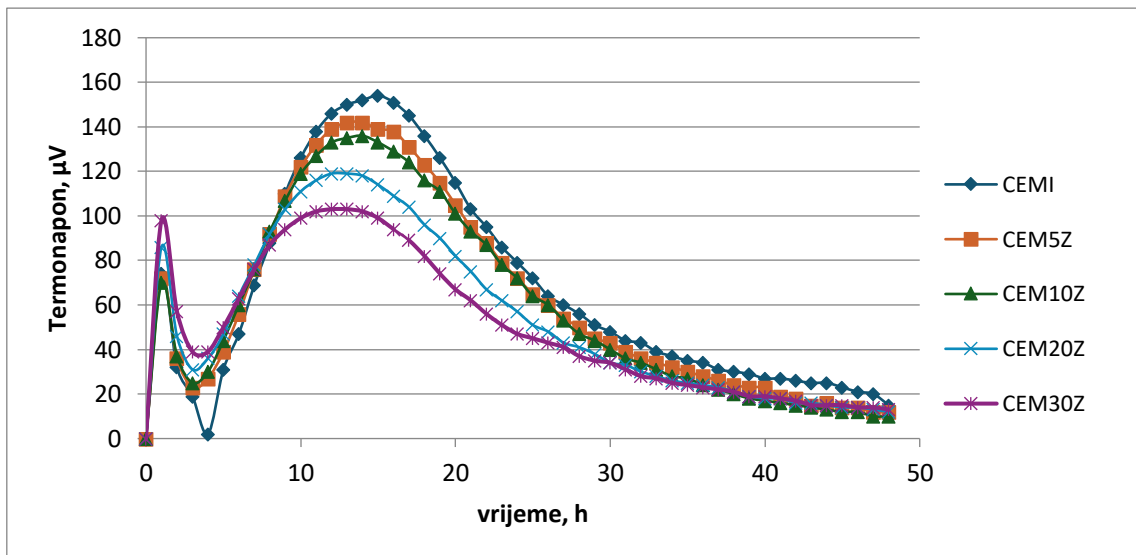
Vrijeme	Termonapon	Toplina hidratacije	Brzina oslobađanja topline	Stupanj proreagiranosti
h	μV	Jg^{-1}	$\text{Jg}^{-1}\text{h}^{-1}$	α
0	0	0,0000	0,0000	0,0000
1	70	4,1784	4,1784	0,0149
2	37	5,5312	1,3528	0,0198
3	25	6,5711	1,0399	0,0235
4	30	8,0562	1,4851	0,0288
5	44	10,3158	2,2596	0,0368
6	60	13,3594	3,0435	0,0477
7	76	17,1624	3,8030	0,0613
8	93	21,7845	4,6221	0,0778
9	107	27,0344	5,2500	0,0966
10	119	32,8295	5,7951	0,1172
11	127	38,9555	6,1259	0,1391
12	133	45,3417	6,3863	0,1619
13	135	51,7740	6,4323	0,1849
14	136	58,2415	6,4675	0,2080
15	133	64,5178	6,2762	0,2304
16	129	70,5919	6,0741	0,2521
17	124	76,4165	5,8246	0,2729
18	116	81,8247	5,4082	0,2922
19	111	87,0322	5,2075	0,3108
20	101	91,7039	4,6717	0,3275
21	93	96,0204	4,3165	0,3429
22	87	100,0766	4,0561	0,3574
23	78	103,6688	3,5923	0,3702
24	72	107,0130	3,3442	0,3822
25	64	109,9530	2,9400	0,3927
26	60	112,7520	2,7990	0,4027
27	53	115,1821	2,4301	0,4114
28	47	117,3396	2,1575	0,4191
29	44	119,3914	2,0518	0,4264
30	40	121,2411	1,8497	0,4330
31	36	122,9010	1,6599	0,4389
32	34	124,4903	1,5894	0,4446
33	31	125,9251	1,4348	0,4497
34	28	127,2174	1,2924	0,4543
35	27	128,4868	1,2693	0,4589
36	24	129,5893	1,1025	0,4628
37	22	130,6091	1,0198	0,4665
38	20	131,5339	0,9249	0,4698
39	18	132,3639	0,8299	0,4727
40	17	133,1585	0,7947	0,4756
41	16	133,9058	0,7472	0,4782
42	15	134,6055	0,6997	0,4807
43	14	135,2578	0,6523	0,4831
44	13	135,8626	0,6048	0,4852
45	12	136,4200	0,5574	0,4872
46	12	136,9896	0,5696	0,4892
47	10	137,4398	0,4502	0,4909
48	10	137,9144	0,4747	0,4926

Tablica 6. *Izmjerene vrijednosti termonapona te izračunate vrijednosti topline hidratacije, brzine oslobađanja topline i stupnja proreagiranosti u odnosu na vrijeme hidratacije za uzorak cementa uz dodatak 20 % modificiranog zeolita*

Vrijeme	Termonapon	Toplina hidratacije	Brzina oslobađanja topline	Stupanj proreagiranosti
h	μV	Jg^{-1}	$\text{Jg}^{-1}\text{h}^{-1}$	α
0	0	0,0000	0,0000	0,0000
1	86	5,1335	5,1335	0,0183
2	46	6,8278	1,6944	0,0244
3	31	8,1159	1,2880	0,0290
4	36	9,8858	1,7699	0,0353
5	47	12,2511	2,3654	0,0438
6	64	15,4967	3,2456	0,0553
7	78	19,3702	3,8735	0,0692
8	92	23,9082	4,5380	0,0854
9	103	28,9316	5,0234	0,1033
10	111	34,2981	5,3665	0,1225
11	116	39,8652	5,5671	0,1424
12	119	45,5503	5,6851	0,1627
13	119	51,1987	5,6484	0,1829
14	118	56,7874	5,5887	0,2028
15	114	62,1495	5,3622	0,2220
16	109	67,2621	5,1126	0,2402
17	104	72,1374	4,8753	0,2576
18	96	76,5963	4,4589	0,2736
19	90	80,7948	4,1985	0,2886
20	82	84,5892	3,7944	0,3021
21	75	88,0635	3,4743	0,3145
22	67	91,1459	3,0824	0,3255
23	62	94,0276	2,8817	0,3358
24	57	96,6720	2,6444	0,3453
25	51	99,0194	2,3474	0,3536
26	48	101,2610	2,2417	0,3616
27	43	103,2409	1,9799	0,3687
28	41	105,1626	1,9216	0,3756
29	38	106,9296	1,7670	0,3819
30	34	108,4945	1,5649	0,3875
31	33	110,0486	1,5541	0,3930
32	30	111,4359	1,3873	0,3980
33	28	112,7405	1,3046	0,4026
34	26	113,9501	1,2097	0,4070
35	25	115,1245	1,1744	0,4112
36	24	116,2515	1,1269	0,4152
37	23	117,3310	1,0795	0,4190
38	21	118,3033	0,9723	0,4225
39	19	119,1807	0,8774	0,4256
40	18	120,0228	0,8421	0,4287
41	18	120,8772	0,8544	0,4317
42	16	121,6122	0,7350	0,4343
43	16	122,3717	0,7595	0,4370
44	15	123,0714	0,6998	0,4395
45	14	123,7237	0,6523	0,4419
46	14	124,3882	0,6645	0,4442
47	13	124,9930	0,6048	0,4464
48	12	125,5504	0,5574	0,4484

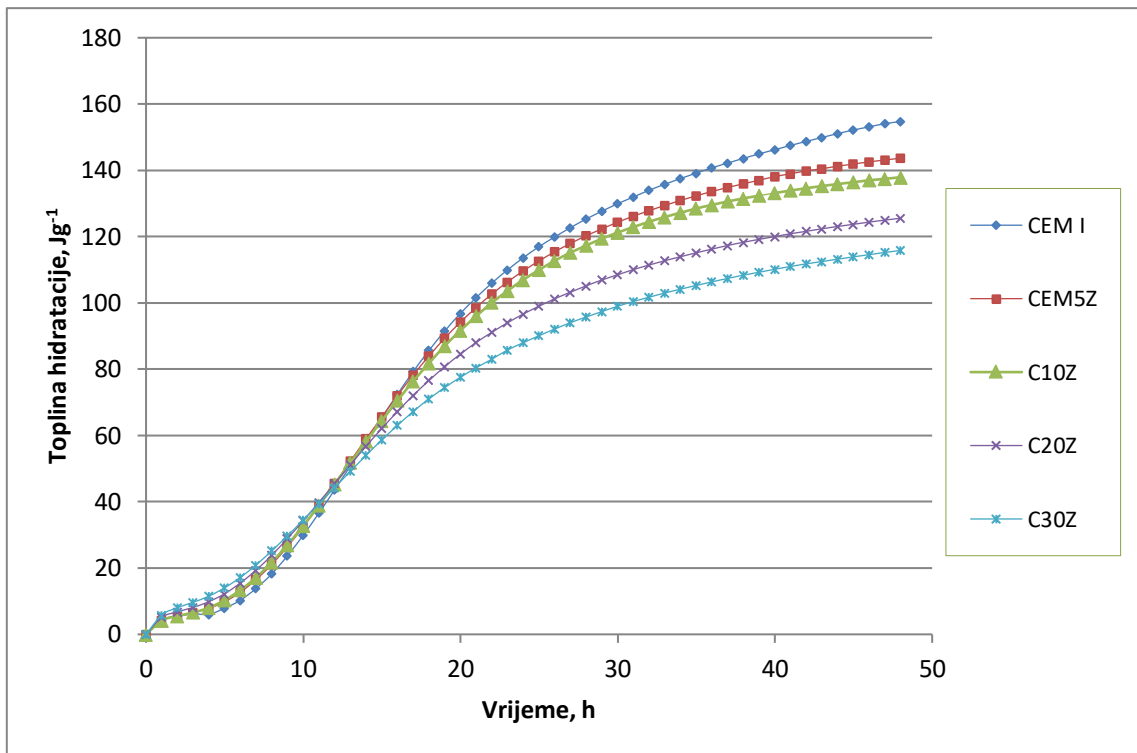
Tablica 7. Izmjerene vrijednosti termonapona te izračunate vrijednosti topline hidratacije, brzine oslobađanja topline i stupnja proreagiraniosti u odnosu na vrijeme hidratacije za uzorak cementa uz dodatak 30 % modificiranog zeolita

Vrijeme	Termonapon	Toplina hidratacije	Brzina oslobađanja topline	Stupanj proreagiraniosti
h	μV	Jg^{-1}	$\text{Jg}^{-1}\text{h}^{-1}$	α
0	0	0,0000	0,0000	0,0000
1	98	5,8498	5,8498	0,0209
2	57	8,0540	2,2043	0,0288
3	39	9,6851	1,6311	0,0346
4	39	11,5363	1,8512	0,0412
5	50	14,0440	2,5078	0,0502
6	63	17,1933	3,1493	0,0614
7	76	20,9596	3,7663	0,0749
8	87	25,2236	4,2640	0,0901
9	94	29,7709	4,5473	0,1063
10	99	34,5311	4,7602	0,1233
11	102	39,4093	4,8782	0,1407
12	103	44,3104	4,9012	0,1583
13	103	49,1994	4,8889	0,1757
14	102	54,0286	4,8292	0,1930
15	99	58,6910	4,6624	0,2096
16	94	63,0916	4,4006	0,2253
17	89	67,2549	4,1633	0,2402
18	82	71,0615	3,8066	0,2538
19	74	74,4762	3,4146	0,2660
20	67	77,5708	3,0946	0,2770
21	62	80,4525	2,8817	0,2873
22	56	83,0372	2,5847	0,2966
23	51	85,8240	2,2496	0,3065
24	47	88,0060	2,1820	0,3143
25	45	90,1175	2,1115	0,3218
26	43	92,1340	2,0166	0,3291
27	41	94,0556	1,9216	0,3359
28	37	95,7630	1,7073	0,3420
29	35	97,3998	1,6368	0,3479
30	34	99,0014	1,6016	0,3536
31	31	100,4361	1,4347	0,3587
32	28	101,7285	1,2924	0,3633
33	27	102,9978	1,2693	0,3678
34	25	104,1600	1,1622	0,3720
35	24	105,2870	1,1269	0,3760
36	23	106,3665	1,0795	0,3799
37	22	107,3985	1,0320	0,3836
38	21	108,3830	0,9846	0,3871
39	19	109,2604	0,8774	0,3902
40	19	110,1623	0,9018	0,3934
41	18	111,0044	0,8421	0,3964
42	17	111,7991	0,7947	0,3993
43	15	112,4866	0,6875	0,4017
44	15	113,1986	0,7120	0,4043
45	15	113,9106	0,7120	0,4068
46	14	114,5629	0,6523	0,4092
47	14	115,2274	0,6645	0,4115
48	13	115,8322	0,6048	0,4137



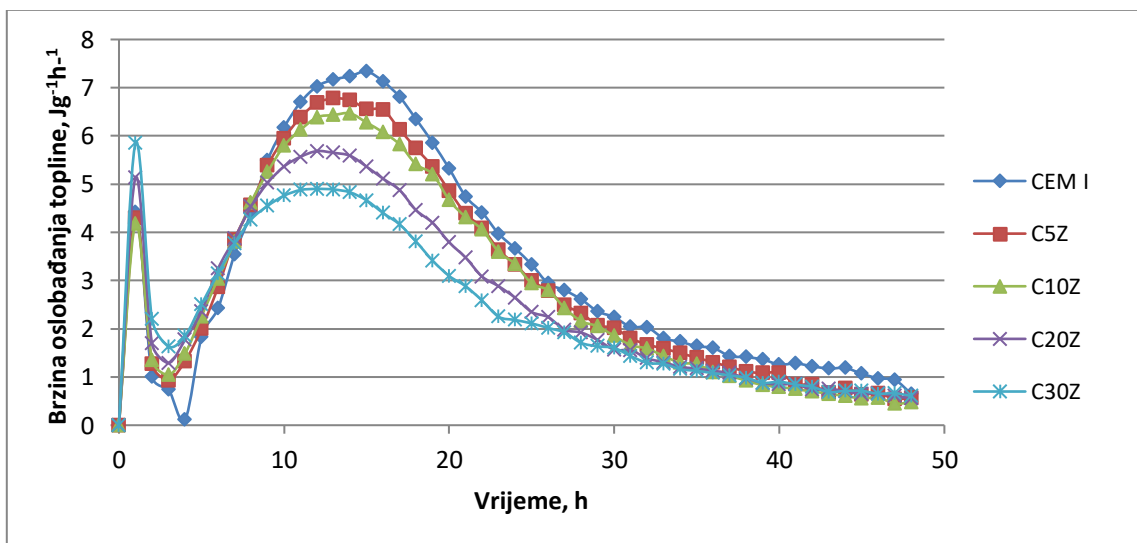
Slika 14. Ovisnost termonapona o vremenu hidratacije s različitim dodacima modificiranog zeolita cementnim uzorcima

Prikazani rezultati ukazuju na utjecaj modificiranog zeolita na toplinu hidratacije. Iznos topline hidratacije, nakon provedenog mjerenja od 48 sati, za uzorak bez dodatka modificiranog zeolita iznosi $154,7308 \text{ Jg}^{-1}$. Za uzorak s dodatkom 5 % modificiranog zeolita iznosi $143,6822 \text{ Jg}^{-1}$, dok za uzorak s dodatkom od 10 % iznosi $137,9144 \text{ Jg}^{-1}$. Uzorak s dodatkom modificiranog zeolita od 20 % razvija toplinu hidratacije u iznosu od $125,5504 \text{ Jg}^{-1}$, a uzorak s dodatkom 30 % razvija toplinu hidratacije u iznosu od $115,8332 \text{ Jg}^{-1}$. Iz ovoga je vidljivo da se dodatkom modificiranog zeolita smanjuje toplina hidratacije cementa za sve uzorke s protokom vremena, kako se povećava udio zeolita. Dodatak modificiranog zeolita utječe na povećanje vrijednosti topline hidratacije u predindukcijskom periodu (do 10 sati hidratacije), dok su te vrijednosti manje u kasnijim vremenima hidratacije (slika 15).



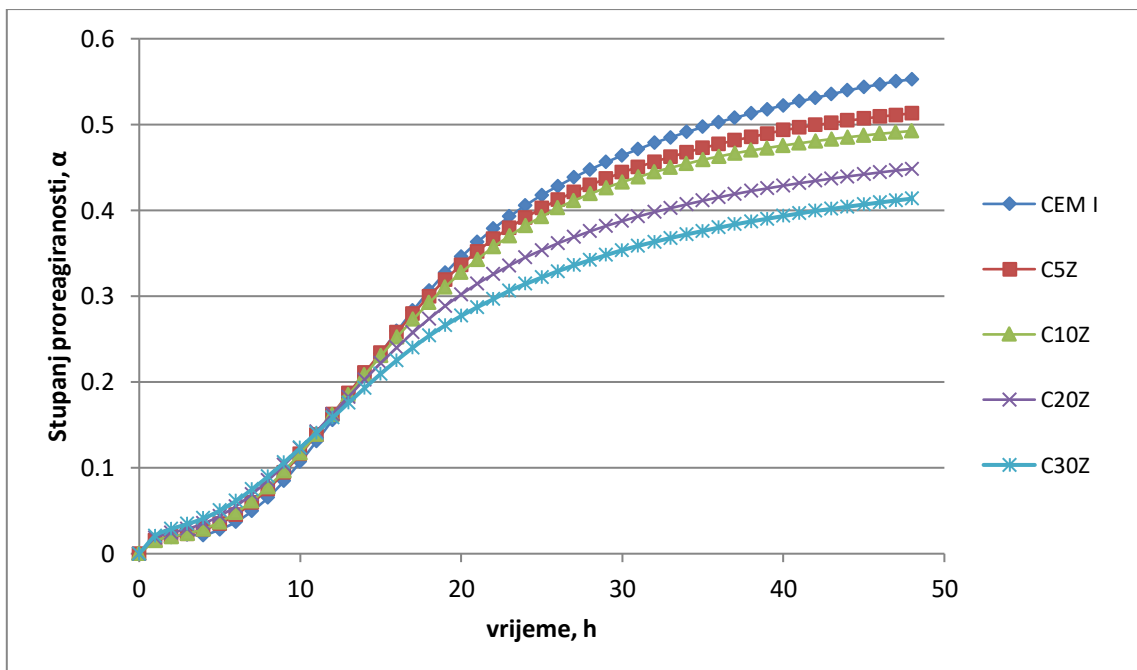
Slika 15. Ovisnost topline hidratacije i vremena hidratacije za cementne uzorke s različitim udjelima modificiranog zeolita

Nadalje je prikazan graf brzine oslobađanja topline za uzorke cementa s različitim udjelima zeolita. Uzorak bez dodatka i uzorci s dodatcima od 5 do 30 mas % pokazuju sličan trend naglog povećanja brzine oslobađanja topline na početku, nakon čega slijedi polagani pad. Brzina oslobađanja topline za uzorke s dodatkom je manja, a postizanje maksimalne brzine je pomaknuta prema ranijim vremenima hidratacije (slika 16).



Slika 16. Promjena brzine oslobađanja topline u odnosu na vrijeme hidratacije za cementne uzorke s različitim dodacima modificiranog zeolita

Kod grafa koji prikazuje stupanj proreagiranosti, vidi se da se u početku povećava hidratacija i stupanj proreagiranosti s vremenom za sve uzorke, a poslije različiti uzorci reagiraju drugačije. Dakle, stupanj proreagiranosti za uzorak bez dodatka zeolita iznosi $\alpha=0,5526$. Kod uzorka s dodatkom modificiranog zeolita u iznosu od 5 % stupanj proreagiranosti je $\alpha=0,5132$. Uzorak s 10 mas % dodatka zeolita ima stupanj proreagiranosti $\alpha=0,4926$, a uzorak s dodatkom od 20 mas % ima $\alpha=0,4484$. Za cementni uzorak s dodatkom zeolita od 30%, stupanj proreagiranosti iznosi $\alpha=0,4137$. Kod svih uzoraka dodatak zeolita s vremenom smanjuje stupanj proreagiranosti s povećanjem udjela zeolita.



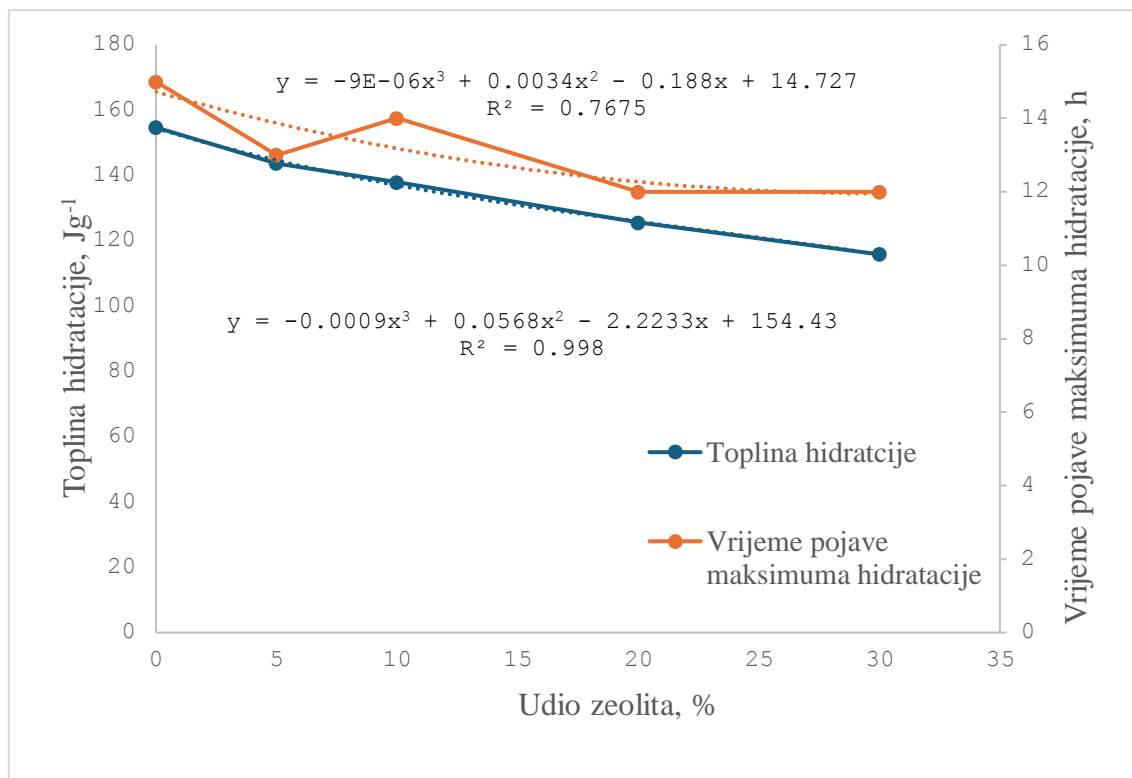
Slika 17. Promjena stupnja proreagiranosti u odnosu na vrijeme hidratacije za cementne uzorke s različitim dodacima modificiranog zeolita

Rezultati prikazani u *tablicama 3-7* korišteni su za izradu *tablice 8*, koja prikazuje vrijednosti ukupno oslobođene topline i vremena pojave maksimuma na krivulji brzine hidratacije.

Tablica 8. Prikaz rezultata ukupne oslobođene topline nakon 48 h i vremena pojave maksimuma na krivulji brzine hidratacije u odnosu na udio modificiranog zeolita u uzorcima portland cementa

Uzorak	Ukupno oslobođena toplina, Jg⁻¹	Vrijeme pojave maksimalne brzine hidratacije, h
C	154,7308	15
C5	143,6822	13
C10	137,9144	14
C20	125,5504	12
C30	115,8332	12

Kako se povećava udio zeolita, smanjuje se ukupna količina oslobođene topline. Ovo može biti korisno u konstrukcijama gdje prekomjerna toplina može izazvati termičke napetosti, osobito kod velikih betonskih elemenata. Veći udio zeolita uzrokuje kasniju pojavu maksimuma hidratacije, što znači da reakcija traje dulje i sporije dostiže svoju maksimalnu brzinu. Ovo može biti korisno za kontrolu brzine očvršćivanja betona, osobito u toplijim klimama ili kod sporijeg razvoja čvrstoće. Dakle, graf na *slici 18* jasno pokazuje da veći udio zeolita usporava reakciju hidratacije i smanjuje toplinu koja se oslobađa tijekom tog procesa, što može imati pozitivan učinak na dugoročnu izdržljivost i kontrolu temperaturnih efekata kod betoniranja.



Slika 18. Promjena topline hidratacije i vremena pojave pika brzine hidratacije u odnosu na udio zeolita te prikaz određenih matematičkih funkcija

Graf prikazan na slici 18 prikazuje utjecaj povećanja postotka masenog udjela modificiranog zeolita na toplinu hidratacije i vrijeme pojave maksimuma hidratacije. Modeli prikazani na slici 18 mogu se koristiti za procjenu iznosa topline hidratacije i vremena pojave pika hidratacije za različite dodatke (0-30 mas. %) modificiranog zeolita cementnim uzorcima.

Ovisnost topline hidratacije o udjelu modificiranog zeolita izražena je funkcijom:

$$y = -0,0009x^3 + 0,0568x^2 - 2,2233x + 154,43 \quad (37)$$

Ovisnost vremena pojave pika brzine hidratacije o udjelu modificiranog zeolita može se izraziti funkcijom:

$$z = -9E-06x^3 + 0,0034x^2 - 0,188x + 14,727 \quad (38)$$

gdje je:

x – količina dodanog modificiranog zeolita

y – oslobođena toplina, Jg⁻¹

z – vrijeme pojave maksimuma brzine hidratacije, h.

Primjer proračuna oslobođene topline i vremena nastanka pika brzine hidratacije, koristeći gore navedene funkcije, za dodatak modificiranog zeolita u iznosu od 9 mas. % cementnom uzorku:

$$y = -0,0009x^3 + 0,0568x^2 - 2,2233x + 154,43$$

$$y = -0,0009 \cdot 9^3 + 0,0568 \cdot 9^2 - 2,2233 \cdot 9 + 154,43$$

$$y = 138,365 \text{ Jg}^{-1}$$

$$z = -9\text{E-}06x^3 + 0,0034x^2 - 0,188x + 14,727$$

$$z = -9\text{E-}06 \cdot 9^3 + 0,003 \cdot 9^2 - 0,188 \cdot 9 + 14,727$$

$$z = 13,2714 \text{ h}$$

4. ZAKLJUČAK

Nakon provedenog eksperimenta i analize rezultata, može se doći do sljedećih zaključaka:

- Mikrokalorimetrijska metoda pogodna je za praćenje procesa hidratacije portland cementa uz dodatak modificiranog zeolita
- Prilikom dodavanja modificiranog zeolita u reakcijski sustav cementa i vode, mijenja se izmjerena vrijednost termonapona tijekom procesa hidratacije
- Što je veći postotak zeolita u cementnom uzorku, brži je proces hidratacije cementa
- Toplina hidratacije smanjuje se s dodatkom zeolita cementu
- Dodatkom zeolita, smanjuje se brzina oslobađanja topline u cementnim uzorcima
- Što je veći postotak zeolita u cementnom uzorku, smanjuje se s stupanj proreagiranosti s vremenom za sve uzorke
- Maksimalne vrijednosti mjerenih veličina opadaju što je postotak zeolita veći
- Koristeći dobivene modele mogu se izvršiti točne procjene vrijednosti za oslobođenu toplinu i vremena javljanja maksimuma hidratacijske brzine za uzorke s različitim masenim udjelom zeolita (0-30 mas. %).

5. LITERATURA

1. M. Nageeb Rashed, P. N. Palanisamy (ur.), *Zeolites and Their Applications*, IntechOpen, London, 2018.
2. J. Zelić, Z. Osmanović, *Čvrstoća i trajnost cementnih kompozita*, Kemijsko-tehnološki fakultet Sveučilišta u Splitu, Split, 2014.
3. URL: <https://www.cemex.hr/cement> (18.3.2024.)
4. F. Ridi, Hydration of cement: Still a lot to be understood, *La Chimica & l'Industria* 3, (2010), str. 110.-117.
5. D. Barbir, *Studija utjecaja štetnih otpada na procese hidratacije i fizikalno-kemijska te mehanička svojstva cementnih kompozita*, disertacija, Kemijsko-tehnološki fakultet Sveučilišta u Splitu, Split, 2013.
6. A. Đureković, *Cement, cementni kompoziti i dodatci za beton*, IGH i Školska knjiga, Zagreb, 1996.
7. P. Krolo, *Tehnologija veziva i kompozitnih materijala* (interna skripta), Kemijsko-tehnološki fakultet Sveučilišta u Splitu, Split, 1999.
8. N. Vrbos, *Dodatci za cementne kompozite*, Fakultet kemijsko inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2017.
9. URL: <https://www.iza-structure.org/databases/> (18.6.2024.)
10. M. Ugrina, *Kemijska modifikacija prirodnog zeolita klinoptilolita – analiza ravnoteže i kinetike vezivanja kadmija i cinka iz vodenih otopina*, disertacija, Kemijsko-tehnološki Fakultet u Splitu, Split, 2014.
11. *Zeolit za vrt*, URL: <https://homeogarden.com/hr/savjeti/dodatak-vrtnom-tlu-prednosti-zeolita-u-vrtu/> (15.6.2024.)
12. URL: <https://www.cemex.hr/cement/rasuti-cement> (25.6.2024.)
13. URL: <https://medcemglobal.com.tr/urun/cem-i-425-r-portland-cimento-70> (13.8.2024.)