Utjecaj dodatka otpadnog hidratiziranog cementa na razvoj topline tijekom rane hidratacije industrijskog portland cementa TECNOCEM

Zelić, Doris

Undergraduate thesis / Završni rad

2019

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:167:812323

Rights / Prava: In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

Download date / Datum preuzimanja: **2024-03-19**

Repository / Repozitorij:

Repository of the Faculty of chemistry and technology - University of Split

SVEUČILIŠTE U SPLITU

KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET

UTJECAJ DODATKA OTPADNOG HIDRATIZIRANOG CEMENTA NA RAZVOJ TOPLINE TIJEKOM RANE HIDRATACIJE INDUSTRIJSKOG PORTLAND CEMENTA TECNOCEM

ZAVRŠNI RAD

DORIS ZELIĆ

Matični broj: 988

Split, rujan 2019.

SVEUČILIŠTE U SPLITU

KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET

PREDDIPLOMSKI STUDIJ KEMIJSKE TEHNOLOGIJE

SMJER KEMIJSKO INŽENJERSTVO

UTJECAJ DODATKA OTPADNOG HIDRATIZIRANOG CEMENTA NA RAZVOJ TOPLINE TIJEKOM RANE HIDRATACIJE INDUSTIJSKOG PORTLAND CEMENTA TECNOCEM

ZAVRŠNI RAD

DORIS ZELIĆ

Matični broj: 988

Split, rujan 2019.

UNIVERSITY OF SPLIT

FACULTY OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

UNDERGRADUATE STUDY OF CHEMICAL TECHNOLOGY

ORIENTATION CHEMICAL ENGINEERING

THE INFLUENCE OF ADDITION WASTE HYDRATED CEMENT IN THE DEVELOPMENT OF HEAT DURING EARLY HYDRATION OF PORTLAND CEMENT TECNOCEM

BACHELOR THESIS

DORIS ZELIĆ

Parent number: 988

Split, september 2019.

TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

ZAVRŠNI RAD

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

Znanstveno područje: Tehničke znanosti
Znanstveno polje: Kemijsko inženjerstvo
Tema rada je prihvaćena na 19. sjednici Fakultetskog vijeća Kemijsko tehnološkog fakulteta održanoj dana 23 studenog 2018. godine

Mentor: doc. dr. sc. Damir Barbir
Pomoć pri izradi:

UTJECAJ DODATKA OTPADNOG HIDRATIZIRANOG CEMENTA NA RAZVOJ TOPLINE TIJEKOM RANE HIDRATACIJE INDUSTRIJSKOG PORTLAND CEMENTA TECNOCEM

Doris Zelić, 988

Sažetak: U ovom radu provedeno je određivanje topline rane hidratacije industrijskog portland cementa TECNOCEM bez dodatka i uz dodatak otpadnog hidratiziranog cementa. Određivanje topline provedeno je korištenjem diferencijalnog mikrokalorimetra tijekom prvih 48 sati hidratacije pri 20 °C i uz vodocementni omjer, V/C=0,5, odnosno voda-kruto omjer, V/K=0,5. Udjel otpadnog hidratiziranog cementa bio je 0, 5, 10, 15, 20, 25 i 30 mas. %. Toplina hidratacije, brzina oslobađanja topline i stupanj proreagiranosti za uzorke cementnih kompozita bez dodatka i s različitim dodatkom otpadnog hidratiziranog cementa izračunati su pomoću računalnog programa „Hidratacija cementa“, a dobivene vrijednosti su prikazane grafički pomoću računalnog programa Microsoft Excel. Ukupno oslobođene topline do 48 sati hidratacije ukazuju da se povećanjem udjela hidratiziranog cementa registriraju manje vrijednosti toplina hidratacije i stupnja proreagiranosti kao i pojava krivulje maksimalne brzine hidratacije u kasnijim vremenima hidratacije.

,

Ključne riječi: Portland cement, otpadni hidratizirani cement, toplina hidratacije
Rad sadrži: 52 stranice, 17 slika, 14 tablica, 11 literaturnih referenci
Jezik izvorni: hrvatski
Sastav povjerenstva za obranu:

1. **Prof. dr. sc. Pero Dabić - predsjednik**
2. **Izv. prof. dr. sc. Miroslav Labor - član**
3. **doc. dr. sc. Damir Barbir - član - mentor**

Datum obrane: 23. rujna 2019.

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

BASIC DOCUMENTATION CARD

BACHELOR THESIS

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

Scientific area: Technical Sciences
Scientific field: Chemical Engineering
Thesis subject was approved by Faculty Council of Faculty of Chemistry and Technology, session no 19 from November 23th 2018.
Mentor: PhD. Damir Barbir, assistant professor
Technical assistance:

THE INFLUENCE OF ADDITION WASTE HYDRATED CEMENT IN THE DEVELOPMENT OF HEAT DURING EARLY HYDRATION OF PORTLAND CEMENT TECNOCEM

Doris Zelić,988

Abstract: In this study the heat of hydration of the industrial Portland cement TECNOCEM without addition and with addition of waste hydrated cement was determined. Determination was carried out using a heat differential microcalorimetry during the first 48 hours of hydration at 20 °C and with a water-cement ratio W/C=0,5, and water-solid ratio,W/S=0,5. The content of waste hydrated cement was 0, 5, 10, 15, 20, 25 i 30 wt. %. The heat of hydration and the addition of a variety of waste hydrated cement were calculated using the computer program „Hidratacija cementa“ and the values are represented graphically using the computer program Microsoft Excel. Total heat released until 48 hours hydration indicate that increasing the content of hydrated cement register lower values of heat of hydration and hydration degree as well as the occurrence of the hydration maximum in the later times of hydration.

Keywords: Portland cement, waste hydrated cement, heat of hydration
Thesis contains: 52 pages, 17 figures, 14 tables, 11 references
Original in: Croatian
Defence committee:

1. **Ph.D. Pero Dabić, Full prof. - chair person**
2. **Ph.D. Miroslav Labor - Associate prof. - member**
3. **Ph.D. Damir Barbir – Assistant prof. - supervisor**

Defence date: 23 September 2019.

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

Završni rad je izrađen u Zavodu za anorgansku tehnologiju, Kemijsko-tehnološkog fakulteta u Splitu, pod mentorstvom doc. dr. sc. Damira Barbira, u razdoblju od travnja do rujna 2019. godine.

ZAHVALA

Zahvaljujem se mentoru doc. dr. sc. Damiru Barbiru na velikoj pomoći pri izradi ovog završnog rada te na brojnim savjetima i prenesenom znanju.

Veliko hvala svim profesorima na prenesenom znanju tijekom preddiplomskog studija Kemijske tehnologije koje je pomoglo i olakšalo izradu ovog završnog rada.

Zahvaljujem se svojim roditeljima i cijeloj svojoj obitelji na velikoj pomoći, strpljenju, razumijevanju i ljubavi tijekom studiranja.

ZADATAK ZAVRŠNOG RADA

- Osušiti industrijski portland cement komercijalnog naziva TECNOCEM pri 105 °C.
- Usitniti, samljeti i osušiti hidratizirani cement pri 105 °C. Zatim ga prosijati kroz laboratorijsko sito veličine pora 125 μm.
- Izvršiti mikrokalorimetrijsko određivanje topline hidratacije portland cementa pri 20 °C i V/C=0,5.
- Odrediti toplinu hidratacije portland pastama pri 20°C i V/K=0,5 uz dodatak 0, 5, 10, 15, 20, 25 i 30 mas. % hidratiziranog cementa.
- Pomoću računalnog programa „Hidratacija cementa“ izračunati oslobođenu toplinu hidratacije, brzinu oslobađanja topline i stupanj proreagiranosti nakon 48 sati hidratacije.
- Dobivene rezultate obraditi te prikazati tabelarno i grafički.

SAŽETAK

U ovom radu provedeno je određivanje topline rane hidratacije industrijskog portland cementa TECNOCEM bez dodatka i uz dodatak otpadnog hidratiziranog cementa.

Određivanje topline provedeno je korištenjem diferencijalnog mikrokalorimetra tijekom prvih 48 sati hidratacije pri 20 °C i uz vodocementni omjer, V/C=0,5, odnosno voda-kruto omjer, V/K=0,5. Udjel otpadnog hidratiziranog cementa bio je 0, 5, 10, 15, 20, 25 i 30 mas. %.

Toplina hidratacije, brzina oslobađanja topline i stupanj proreagiranosti za uzorke cementnih kompozita bez dodatka i s različitim dodatkom otpadnog hidratiziranog cementa izračunati su pomoću računalnog programa „Hidratacija cementa“, a dobivene vrijednosti su prikazane grafički pomoću računalnog programa Microsoft Excel.

Ukupno oslobođene topline do 48 sati hidratacije ukazuju da se povećanjem udjela hidratiziranog cementa registriraju manje vrijednosti toplina hidratacije i stupnja proreagiranosti kao i pojava krivulje maksimalne brzine hidratacije u kasnijim vremenima hidratacije.

Ključne riječi: Portland cement, otpadni hidratizirani cement, toplina hidratacije

ABSTRACT

In this study the heat of hydration of the industrial Portland cement TECNOCEM without addition and with addition of waste hydrated cement was determined.

Determination was carried out using a heat differential microcalorimetry during the first 48 hours of hydration at 20 °C and with a water-cement ratio W/C=0,5, and water-solid ratio,W/S=0,5. The content of waste hydrated cement was 0, 5, 10, 15, 20, 25 i 30 wt. %.

The heat of hydration and the addition of a variety of waste hydrated cement were calculated using the computer program „Hidratacija cementa“ and the values are represented graphically using the computer program Microsoft Excel.

Total heat released until 48 hours hydration indicate that increasing the content of hydrated cement register lower values of heat of hydration and hydration degree as well as the occurrence of the hydration maximum in the later times of hydration.

Keywords: Portland cement, waste hydrated cement, heat of hydration

SADRŽAJ

UVOD 1
1. OPĆI DIO 2
1.1. CEMENTNI VEZIVNI I KOMPOZITNI MATERIJALI 3
1.2. CEMENT 3
1.2.1. Portland cement 4
1.2.2. Osnove proizvodnje portlandskog cementa 7
1.2.3. Osnovni minerali cementnog klinkera 10
1.3. HIDRATACIJA CEMENTA 11
1.3.1. Hidratacija trikalcijevog silikata -alita (C_3S) 13
1.3.2. Hidratacija dikalcijevog silikata - belita (C_2S) 13
1.3.3. Hidratacija trikalcijevog aluminata - (C_3A) 14
1.3.4. Hidratacija trikalcijevog aluminat - ferita (C_4AF) 15
1.3.5. Hidratacija portland cementa 16
1.3.5.1. Mehanizam hidratacije 17
1.3.5.2. Faze hidratacije 18
1.3.5.3. Kinetika hidratacije 20
1.3.5.4. Toplina hidratacije 21
1.3.5.5. Stupanj hidratacije 22
1.4. METODE ODREĐIVANJA TOPLINE HIDRATACIJE 23
1.4.1. Određivanje topline hidratacije diferencijalnim kalorimetrom 24
2. EKSPERIMENTALNI DIO 26
2.1. CILJ RADA 27
2.2. MATERIJALI 27
2.2.1. Portland cement TECNOCEM 27
2.3. PRIPREMA UZORAKA ZA MIKROKALORIMETRIJSKA MJERENJA 28
2.4. APARATURA 29
2.4.1. Diferencijalna mikrokalorimetrija 29
3. REZULTATI I RASPRAVA 33
4. ZAKLJUČCI 49
5. LITERATURA 51

UVOD

Cement je hidrauličko vezivo, to znači fino mljeveni anorganski materijal koji se miješa s vodom i tako daje cementno vezivo koje procesom hidratacije veže i otvrdnjava te nakon otvrdnjavanja ostaje postojanog volumena kako na zraku tako i ispod vode. Naziv cement je uobičajen naziv za vezivnu komponentu u nekom kompozitnom materijalu. Vrlo je popularan i široko primjenjiv građevinski materijal.

Cementu se dodaju različiti dodatci i to uglavnom radi utjecaja na njegova svojstva, ali i zbog povećanja ekonomičnosti proizvodnje cementa te smanjenja štetnog utjecaja na okoliš. Kemijski dodatci olakšavaju mljevenje i utječu na svojstva cementa te se dodaju u vrlo malim količinama. Mineralni dodatci se dijele na prirodne i industrijske, a dodaju se radi uštede energije.

Zadatak ovog rada je ispitivanje utjecaja dodatka otpadnog hidratiziranog cementa na toplinu hidratacije portland cementa. Uspoređivanjem dobivenih rezultata topline, brzine oslobađanja topline te stupnja proreagiranosti bez dodataka i s dodatkom otpadnog hidratiziranog cementa može se dobiti uvid o utjecaju otpadnog hidratiziranog cementa na hidratacijske procese cementnog kompozita.

1. OPĆI DIO

1.1. CEMENTNI VEZIVNI I KOMPOZITNI MATERIJALI

Veziva kao pojam obuhvaćaju sve tvari koje se koriste prilikom spajanja ili povezivanja istih ili različitih materijala u kompaktne cjeline. Pomoću njih se realizira priprava građevinskih materijala kao osnovnih komponenti građenja, a isto tako osigurava stabilnost i postojanost izgrađenih objekata. U graditeljstvu posebnu ulogu imaju anorganska mineralna veziva. Kompozitni materijali su složeni materijali za čiju se pripravu osim veziva upotrebljava još jedna ili više drugih materijalnih komponenata. Prema toj definiciji i svaka smjesa veziva i vode bila bi, vezivni kompozit, koji čini složenu cjelinu dodavanjem drugih aktivnih ili inertnih sastojaka. Anorganska mineralna veziva predstavljaju tvari anorganskog mineralnog podrijetla, koje u reakciji s vodom djelovanjem fizikalno kemijskih procesa tijekom određenog vremena stvrdnjavaju ili vežu u krutu kamenu tvorevinu. Iz toga se može zaključiti da se upotrebljavaju za pripravu jednostavnih i složenih kompozita poput maltera ili žbuke i svih vrsta betona.

1.2. CEMENT

Cement pripada skupini hidrauličkih veziva i ujedno je i najrasprostranjenije vezivo u uporabi. Hidraulična svojstva cementa posljedica su reakcija hidratacije njegovih konstituenata, pri čemu nastaju različiti stabilni hidratni i u vodi netopljivi ili vrlo slabo topljivi spojevi kao što su kalcijevi silikat hidrati, kalcijevi aluminat hidrati ili kalcijevi aluminat ferit hidrati te spojevi sa sulfatima. U nastalim hidratima voda je vezana u obliku OH grupa zbog čega su ti spojevi izrazito stabilni. Hidratacija je proces tijekom kojeg dolazi do vezivanja i stvrdnjavanja svakog veziva uključujući i cement. U tom procesu dolazi do reakcije između vrlo fino usitnjenog veziva tj. cementa (cementni klinker + gips ili cementni klinker + gips + drugi dodatci) i vode pri čemu nastaju produkti hidratacije s vezivnim svojstvima.[1]

Cement je fini prah koji se dobiva pečenjem mješavine vapnenca, gline i željezne rudače pri 1450 °C. Procesom pečenja nastaje klinker, glavni sastojak cementa,

koji se melje u fini prah s gipsom i drugim kemijskim dodatcima kako bi se dobio cement.[2] U *tablici 1* navedene su oznake komponenti u kemiji cementa.

Tablica 1. *Oznake komponenti u kemiji cementa*[3]

Formula	Oznaka	Formula	Oznaka
CaO	C	SiO_2	S
Al_2O_3	A	Fe_2O_3	F
MgO	M	K_2O	K
SO_3	$\bar{S}$	H_2O	H

S obzirom na današnju modernu i razvijenu tehnološku proizvodnju cementa omogućena je proizvodnja više vrsta različitih cementa koji su standardizirani i prema standardima može ih se različito podijeliti.

Prema tome, cemente kao izrazita hidraulična veziva može se najjednostavnije podijeliti na silikatni ili portland cement i cemente koji se izvode iz čistog portland cementa te ostale cemente. Na taj način definira se 6 vrsta cementa i to:

1. silikatni ili portland cement (PC), čisti portland cement,
2. portland cementi s dodacima troske i/ili pucolana,
3. bijeli cement,
4. metalurški cement,
a) cement visoke peći,
b) željezni portland cement,
5. pucolanski cement i
6. aluminatni cement (AC).

1.2.1. Portland cement

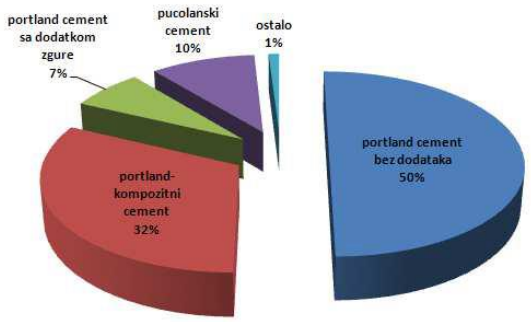
Portland cement je hidraulički cement koji se proizvodi mljevenjem u prah klinkera koji se većinom sastoji od hidrauličkih kalcijevih silikata, a obično sadrži jedan ili više oblika kalcijeva sulfata koji je dodan tijekom meljave. To je ujedno i najčešće korišteno anorgansko vezivno sredstvo. Postupak dobivanja portland cementa otkriven

je u 19. stoljeću. Na proizvodnju i razvoj samog proizvoda imali su utjecaj i graditeljski ostatci iz antičkih vremena. 1824. godine Joseph Aspdin je uz veliku upornost uspio proizvesti umjetni kamen koji je nazvao portland cement (ime je dobio po sličnosti izgleda s prirodnim kamenom iz Portlanda, Engleska). Vjeruje se da je prvi pravi portland cement proizveo I. C. Johnson 1844. godine pečenjem pri temperaturi sinteriranja. [3,4] U *tablici 2* naveden je kemijski sastav portland cementnog klinkera.

Tablica 2. *Kemijski sastav portland cementnog klinkera*[4]

Sastojak	mas. %	Sastojak	mas.%
SiO_2	16-26	CaO	58-67
Al_2O_3	4-8	MgO	1-5
Fe_2O_3	2-5	Na_2O+K_2O	0-1
Mn_2O_3	0-3	SO_3	0,1-2,5
TiO_2	0-0,5	P_2O_5	0-1,5
Gubitak žarenjem			0-0,5

Portland cement se dobiva termičkom obradom ili žarenjem odgovarajuće sirovine pri temperaturi 1350 – 1450 °C koja teorijski odgovara temperaturi sinteriranja. Tako "pečeni" proizvod predstavlja cementni klinker, koji se nakon hlađenja i uklanjanja slobodnog vapna, podvrgava procesu mljevenja zajedno s određenim iznosom 2 - 4 mas. % prirodnog gipsa ili sadre, $CaSO_4 \cdot 2H_2O$, te se dobiva portland cement. Sirovine za proizvodnju portlandskog cementa mogu biti prirodni minerali ili umjetno pripremljene sirovinske smjese.[1] Na *slici 1* prikazane su vrste portlandskog cementa.



Slika 1. *Vrste portlandskog cementa*[5]

Silikatni ili portland cement predstavlja materijal koji je vrlo važan u svakodnevnom životu i njegova upotreba je gotovo neizbježna stoga je potrebna stroga kontrola kakvoće i uporabnih svojstava, koja se sastoji od niza mjera i propisa.

Takav sustav mjera i propisa definira vrstu cementa te propisuje uvjete kakvoće za pojedine vrste. U sadašnjem okviru europska norma (ENV 197-1) definira vrste cementa potpuno različito od većine dosadašnjih definicija i specifikacija. Uzrok proizlazi iz težnje ka zajedništvu, te su zbog toga napravljeni veliki kompromisi kako bi se omogućilo lakše uključivanje svih članica CEN-a (Comite Europeen de Normalisation, Bruxelles, Belgija) u okvir ove norme. U ENV 197-1 definirani su i klasificirani cementi opće namjene. Cementi opće namjene podijeljeni su u pet glavnih vrsta (s ukupno 25 podvrsta):

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

Sukladno ENV 197-1 kao dodaci portland cementnom klinkeru najčešće se upotrebljavaju: granulirana troska visokih peći, pucolani (prirodni ili industrijski), leteći pepeli, pečeni škriljevci, vapnenac, filtarska SiO_2 prašina, punila (prirodna ili industrijska), te kalcij sulfat u obliku prirodne sadre ili gipsa kao regulator vezanja i eventualno intenzifikatori mljevenja. Prilikom uporabe pojedinih zamjenskih materijala za portland cementni klinker definirani su minimalni uvjeti za njihovu kakvoću.

Prema hrvatskom standardu ili hrvatskoj normi, HRN, tj. normativnim aktima koji su na snazi u Republici Hrvatskoj, portland cementom se definira svaki cement koji je proizveden od portland cementnog klinkera, regulatora vezanja (prirodne sadre ili gipsa), uključujući i cement u kojima je portland cementni klinker zamijenjen troskom visokih peći i/ili pucolanom do maksimalnog udjela od 30 mas. %.[1]

1.2.2. Osnove proizvodnje portlandskog cementa

Proizvodnja portland cementa složen je tehnološki postupak u kojem polazna sirovina mijenja svoj sastav i svojstva. Sirovina za proizvodnju sadrži glavne kemijske sastojke cementa tj. kalcijev oksid, silicijev dioksid, zatim komponentu s aluminijevim oksidom te željezni oksid, stoga je vrlo važno proračunati omjere za smjesu koje će sadržavati komponentu bogatu vapnom i komponentu siromašnu vapnom, ali s udjelom silicijeva dioksida, gline i željeznog oksida.

Za vapnenu komponentu se koristi vapnenac, kreda ili lapor koji po kemijskom sastavu većinom sadrže $CaCO_3$ uz manje primjese SiO_2, Al_2O_3 i $MgCO_3$. Druga sirovinska komponenta je glinena komponenta čiji je glavni sastojak alumo-silikati s ugrađenim OH^- skupinama i molekulama vode. Ukoliko u polaznoj smjesi nedostaje neki sastojak, to se nadomjesti pomoću korekcijskih sastojaka.

Dobivanje cementnog klinkera odvija se u rotacijskoj peći koja je prikazana na *slici 2*. U teoriji su prisutni mokri i suhi postupak pripreme sirovinskog brašna, međutim u praksi je zadržan suhi. Prema suhom postupku, sirovinske komponente se prvo podvrgavaju procesu sušenja, a zatim melju i miješaju u sirovinsko brašno strogo određenog kemijskog sastava. Prema mokrom postupku, sirovine se ne suše, već se doziraju u mlin prirodno vlažne dok se mljevenje sirovinske komponente vrši uz dodatak vode. Nakon opisanog postupka, iz mlina izlazi žitki mulj (suspenzija), tzv. "sirovinski mulj" u kojem su sve čvrste čestice fino samljevene. Nastali mulj se potom homogenizira u cilindričnom silosu i direktno uvodi u prostor za sušenje. Mokri postupak nije prihvatljiv iz ekonomskih razloga jer zahtjeva puno više energije nego suhi postupak radi većeg isparavanja viška vode.

Slika 2. *Rotacijska peć za proizvodnju PC klinkera* [5]

Polazna sirovina prvo odlazi u predgrijač te tamo provodi nekoliko minuta nakon čega odlazi u kalcinator gdje postiže temperaturu 850-900 °C uz stupanj kalcinacije vapnene komponente od oko 95 %.

Nakon kalcinacije, sirovina ulazi u peć gdje postiže temperaturu pečenja od 1200 °C, a toplina potrebna za pečenje osigurava se upuhivanjem goriva s donje strane peći.

Vrlo bitna faza je sinteriranje odnosno proces u kojem je dio sirovinskog materijala u rastaljenom stanju, a dio ostaje u krutom stanju. Talina je vrlo važna za klinkerizaciju, a stvara se najprije od oksida glinene komponente iz sirovine za klinker.

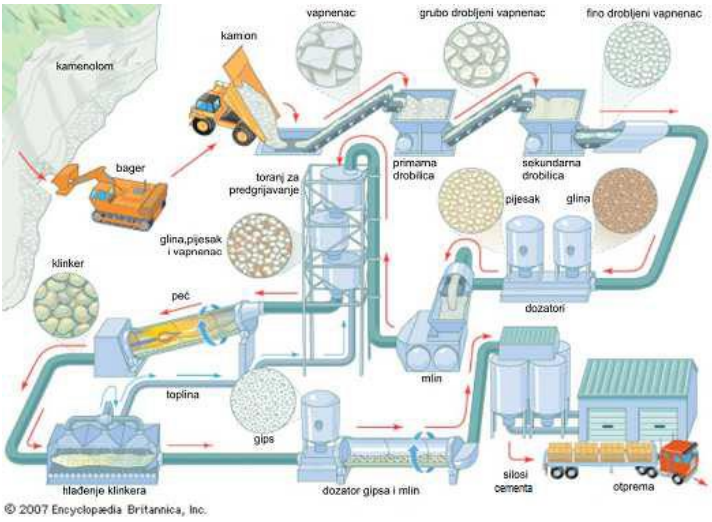
Klinkerizacija započinje iznad 1250 °C, a završava u rasponu 1400-1450 °C. S maksimalne temperature portland cementni klinker se hladi do 1250 °C te zatim ulazi u hladnjak gdje se zamrzava struktura nastala kod najviše temperature pečenja. Proces hlađenja se vrši zrakom u protustruji kroz hladnjake za klinker, gdje se zrak predgrijava i odvodi u sustav ciklonskih predgrijača.

Glavne kemijske komponente cementa određene su pomoću kemijske analize: CaO kao vrlo bazična komponenta, SiO_2 kao vrlo kisela komponenta i Al_2O_3 uz Fe_2O_3 koji predstavljaju komponente kiselog karaktera u odnosu na CaO. Glavne komponente međusobno reagiraju te u određenim uvjetima stvaraju klinker minerale koji dalje u reakcijama s vodom prilikom upotrebe cementa stvaraju konačne prudukte koje karakteriziraju izražena hidraulična svojstva. Ostale komponente javljaju se u mnogo manjim iznosima i predstavljaju sporedne komponente, kao što su: MgO, K_2O, SO_3, P_2O_5, FeO i dr.

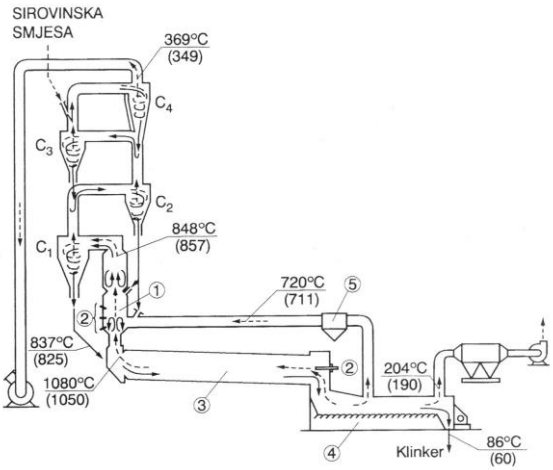
Zadnja faza u proizvodnji cementa je meljava odnosno usitnjavanje granula klinkera na određenu veličinu zajedno s gipsom pomoću cjevastog višekomornog mlina s čeličnim kuglama i separatorom za izdvajanje fino mljevenog dijela mliva. Tako samljevena smjesa naziva se cement. Gips ima veliku ulogu u vezanju cementa i čvrstoći hidratiziranog cementa.

Tijekom meljave potrebno je obratiti pozornost na temperaturu kako ne bi došlo do dehidratacije gipsa. To se postiže upuhivanjem hladnoga zraka ili isparavanjem uštrcane vode.

Gotovi se cement na kraju skladišti u vertikalnim betonskim silosima u kojima se pumpanjem homogenizira. Temperatura gotovog cementa u silosu ne smije biti viša od 70 °C. [4,5] Na *slici 3* i *slici 4* pomoću shema prikazana je proizvodnja cementa kao i uređaj za proizvodnju PC klinkera.



Slika 3. *Shema proizvodnje portlandskog cementa* [6]



Slika 4. *Shematski prikaz uređaja za proizvodnju (pečenje) PC klinkera s višestupanjskim predgrijačem, kalcinatorom, rotacijskom peći i hladnjakom za klinker*

Oznake na *slici 4:*

1-kalcinator, **2**-plamenik, **3**-rotacijska peć, **4**-hladnjak klinkera, **5**-komora za otprašivanje, **C1**-**C4**-višestupanjski predgrijač, ® (puna linija)-smjer kretanja materijala, ---® (isprekidana linija)-smjer kretanja plinova. Brojevi koji nisu u zagradi odnose se na loženje ugljenom, a brojevi u zagradama na loženje s mazutom.

1.2.3. Osnovni minerali cementnog klinkera

Alit tj. C_3S s "onečišćenjima" predstavlja glavni mineral običnog portland cementnog klinkera s masenim udjelom višim od 50 % o kojem najviše ovisi čvrstoća cementa. Odgovoran je za čvrstoću cementa na 7 i 28 dana. Kod alita se razlikuje triklinska i monoklinska forma, a što ovisi o ugrađenoj količini Al ili Mg. Ugradnja Al i Mg osigurava stabilne monoklinske polimorfe što je vrlo važno u industriji. Pri hidrataciji oslobađa toplinu od oko 502 J/g.

Belit ili dikalcijev silikat, C_2S, u usporedbi s alitom stvrdnjava sporije, ali konačne čvrstoće su jednake čvrstoćama alita. Nastaje pri pečenju klinkera pri temperaturama iznad 1420 °C. Belit daje čvrstoću cementu u vremenskom periodu od jedne godine i kasnije. Toplina hidratacije iznosi oko 251 J/g.

Aluminantna faza ili trikalcijevaluminat, C_3A, ne sadrži polimorfne modifikacije te u prvom danu daje početnu čvrstoću cementnom vezivu. Brza reakcija s vodom je vrlo burna i oslobađa 866 J/g toplinske energije.

Alumo-feritna faza ili tetrakalcijev aluminat ferit, C_4AF, je čvrsta otopina koja kristalizira rompski bez obzira na manjak utjecaja samog sastava. Ova faza neznatno utječe na čvrstoću cementnog veziva i kristalizira kao posljednji mineral klinkera prizmatičnog oblika. Reakcija s vodom je vrlo brza, ali ne kao kod aluminantne faze te pri tom oslobađa 419 J/g topline. U *tablici 3* navedene su glavne mineralne komponente portland cementa.

Tablica 3. *Glavne mineralne komponente portland cementa* [7]

Komponenta	Skraćenica	Formula	Maseni udjel, mas. %
Trikalcijev silikat, alit	C_3S	$3CaO{\cdot}SiO_2$	60-70
Dikalcijev silikat, belit	C_2S	$2CaO{\cdot}SiO_2$	10-20
Trikalcijev aluminat	C_3A	$3CaO{\cdot}Al_2O_3$	5-10
Tetrakalcijev aluminat ferit	C_4AF	$4CaO{\cdot}Al_2O_3{\cdot}Fe_2O_3$	3-8

Cement u ograničenim količinama sadrži još i slobodnog vapna, magnezijeva oksida, alkalija i sulfata što se može dokazati pomoću kemijske analize. Sam proces hidratacije cementa obuhvaća niz kemijskih reakcija i procesa koji podrazumijevaju djelovanje čestica cementa i vode, a to podrazumijeva niz događanja u sustavu kao što su fizikalno-kemijska disperzija cementa u vodi, kemijska reakcija formiranja hidrata, pojava apsorpcije, difuzija i sl. [3,4]

Slika 5. *Slikovni prikaz poprečnog presjeka zrna cementa* [5]

1.3. HIDRATACIJA CEMENTA

Miješanjem cementa kao veziva s vodom dolazi do procesa hidratacije. Proces hidratacije je vrlo složen fizikalno-kemijski proces koji obuhvaća vezanje, uguščivanje i skrućivanje cementne smjese u krutu masu nalik kamenu. Tim procesom odvija se niz kemijskih reakcija između sastojaka ili konstituenata cementnog klinkera, dodanih sulfata i vode. Te reakcije se odvijaju različitim brzinama. Reakcijski sustav se s vremenom počinje ugušćivati te dolazi do porasta viskoznosti.

Porast viskoznosti predstavlja početak vezivanja. Reakcijski sustav cement – voda je sastavljen od velikog broja anhidrida, krutih hidratiziranih spojeva (hidrata) i vodene otopine bogate različitim ionima iz čega se zaključuje da je riječ o vrlo

složenom procesu u kojem je teško definirati pojedine faze procesa, kao i uvjete uspostave pojedinih ravnotežnih stanja. Upravo iz tog razloga proces hidratacije ne može se opisati jednom jednadžbom.

Reakcija hidratacije cementa znatno ovisi o temperaturi pri kojoj se odvija. Pri višim temperaturama hidratacija je brža. Reakcije hidratacije se odvijaju u dužem vremenskom periodu, teku u smjeru uspostave ravnoteže sve dok ima reaktanata ili slobodnog prostora za formiranje hidratacijskih produkata. Produkti hidratacije portland cementa su C-S-H gel i kalcijev hidroksid.

Međusobni odnosi komponenata C-S-H gela nisu stalni, već ovise o uvjetima nastajanja portland cementa i mijenjaju se tijekom hidratacijskoga procesa. To su spojevi niske topljivosti stoga mogu nastajati i pod vodom. Proces hidratacije je egzoterman proces te je oslobođena toplina jednaka zbroju toplina hidratacije osnovnih mineralnih sastojaka cementa.[1,8] Na *slici 6* je pomoću sheme prikazan proces hidratacije cementa.

Slika 6. *Shematski prikaz procesa hidratacije cementa* [9]

*Oznake na slici 6.***:**

A *– zrno cementa,*

B *– voda,*

C *– C-S-H faze,*

D *– kalcijev hidroksid, portlandit.*

1.3.1. Hidratacija trikalcijevog silikata – alita (C_3S)

Trikalcijev silikat ili alit glavni je konstituent svih vrsta portland cementa te bitno utječe na definiciju određenih svojstava. U dodiru s vodom počinje proces hidratacije C_3S koji je ujedno i vrlo reaktivan prema vodi, a može se opisati *jednadžbom 1:*

$$2C_3S + 7H \rightarrow C_3S_2H_4 + 3CH \qquad (1)$$

Ova jednadžba predstavlja egzoterman proces, u kojem se oslobađa kalcijev hidroksid poznat kao portlandit i formira slabo kristalični, gotovo amorfni produkt koji je u jednadžbi prikazan formulom $C_3S_2H_4$. Proces hidratacije trikalcijevog silikata je vrlo složen te obuhvaća niz procesa, a određivanje kinetičkih parametara je vrlo zahtjevno.

1.3.2. Hidratacija dikalcijevog silikata - belita (C_2S)

Reakcija C_2S-a u vodi također dovodi do procesa hidratacije, a sam proces opisan je *jednadžbom 2*:

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

Reakcija je egzotermna, ali manje u usporedbi s hidratacijom C_3S. Produkti reakcije istovrsni su produktima reakcije C_3S - voda, samo što se reakcija C_2S-a s vodom odvija 10 do 30 puta polaganije prije nego što reakcije postanu kontrolirane difuzijom. Povlačeći usporednu crtu između jednadžbi reakcija za hidrataciju C_3S i C_2S, može se zaključiti da alit daje znatno veću količinu CH, dok je među produktima hidratacije C_2S prisutan razmjerno veći udio C-S-H produkta stoga se može očekivati da konačna čvrstoća belitnih cementnih kompozita bude viša od alitnih. Razvijena toplina, koja je manja kod hidratacije C_2S nego C_3S, također može biti preferirana kod određenih cementnih kompozita.

1.3.3. Hidratacija trikalcijevog aluminata - (C_3A)

Trikalcijev alumint u dodiru s vodom ima veliku ulogu u ukupnom procesu hidratacije cementa jer znatno utječe na svojstvo vezanja cementa, reologiju svježega cementnog kompozita i njegovo rano očvršćivanje.

Reakcija C_3A s vodom ovisi o postupku pripreme C_3A , temperaturi, omjeru voda-čvrsto, specifičnoj površini C_3A, postupku miješanja, veličini uzorka koji hidratizira te o prisutnosti dodataka. U normalnome portland cementu hidratacija C_3A se odvija uvijek u prisutnosti gipsa, odnosno sulfata, ali osnovna reakcija C_3A i vode može teći i bez prisutnosti gipsa ili sulfata. [9]

1) Hidratacija C_3A bez prisutnosti gipsa

Kemijska reakcija čiste faze aluminata i vode odvija se *jednadžbama 3 i 4*:

$$2C_3A + 21H \rightarrow C_4AH_{13} + C_2AH_8 \quad (3)$$

$$C_4AH_{13} + C_2AH_8 \rightarrow 2C_3AH_6 + 9H \quad (4)$$

Transformacija heksagonskih hidrata u kubične uvjetovana je karakteristikama same reakcije, a može se ubrzati dodavanjem nukleacijskih jezgara C_3AH_6 i povišenjem temperature. Konverzijom u C_3AH_6 hidrate utječe se na poroznost i narušava mikrostruktura hidratiziranog uzorka, a to snižava njegovu čvrstoću. Reakcija C_3A i vode je na početku vrlo brzi proces nakon kojeg slijedi usporeni period. [4]

2) Hidratacija C_3A uz dodatak gipsa

Reakcija C_3A i vode je vrlo nagla stoga je kao takva nepovoljna za većinu namjena cementa. Zato se brzina te reakcije usporava. Usporavanje se uobičajeno postiže dodatkom gipsa tijekom meljave klinkera. Iz toga proizlazi važnost hidratacije C_3A uz prisutnost gipsa.

Reakcije hidratacije C_3A uz prisutnost gipsa odvijaju se putem *jednadžbi 5 i 6*:

$$C_3A + 3C\bar{S}H_2 + 26H \rightarrow C_6A\bar{S}_3H_{32} \quad (5)$$

$$C_6A\bar{S}_3H_{32} + 2C_3A + 4H \rightarrow 3C_4A\bar{S}H_{12} \quad (6)$$

Prvi maksimum razvijene topline hidratacijom C_3A uspostavlja se nakon nekoliko minuta i potječe od formiranja etringita. Pojava drugog maksimuma ovisi o konverziji etringita u monosulfo-aluminat hidrat i ovisi o količini raspoloživog Ca-sulfata. Uz više gipsa u sustavu formira se više etringita i on također duže ostaje stabilan.[4]

1.3.4. Hidratacija trikalcijevog aluminat – ferita (C_4AF)

Hidratacija feritne faze nalikuje hidrataciji C_3A, ali je C_4AF znatno manje reaktivan od C_3A. Hidratacijom C_4AF bez prisustva gipsa nastaje Fe (III) supstituirana C_3AH_{13} faza prema *jednadžbi 7* :

$$C_2A_{0.5}F_{0.5} + 2CH + 11H \rightarrow C_4A_{0.5}F_{0.5}H_{13} \quad (7)$$

U prisutnosti vapna i gipsa feritna faza hidratacijom daje trisulfatnu fazu s ugrađenim Fe (III) ionima u strukturi hidrata prema *jednadžbi 8* :

$$C_2A_{0.5}F_{0.5} + CH + 3C\hat{S}H_2 + 25H \rightarrow C_3A_{0.5}F_{0.5}(C\hat{S})_3H_{32} \quad (8)$$

Ukoliko je sav gips utrošen u drugim reakcijama tada $C_4A_{0.5}F_{0.5}H_{13}$ reagira s AFt-fazom te stvara monosulfatnu hidratnu ili AFm- fazu prema *jednadžbi 9* :

$$2C_4A_{0.5}F_{0.5}H_{13} + C_3A_{0.5}F_{0.5}(C\hat{S})_3H_{32} \rightarrow 3\left(C_3A_{0.5}F_{0.5}C\hat{S}H_{12}\right) + 2CH + 20H \quad (9)$$

Mehanizam ove reakcije je sličan mehanizmu C_3A, ali nije poznato do koje mjere AFt-faza može usporiti reakciju i stvoriti prepreku hidrataciji. [9]

1.3.5. Hidratacija portland cementa

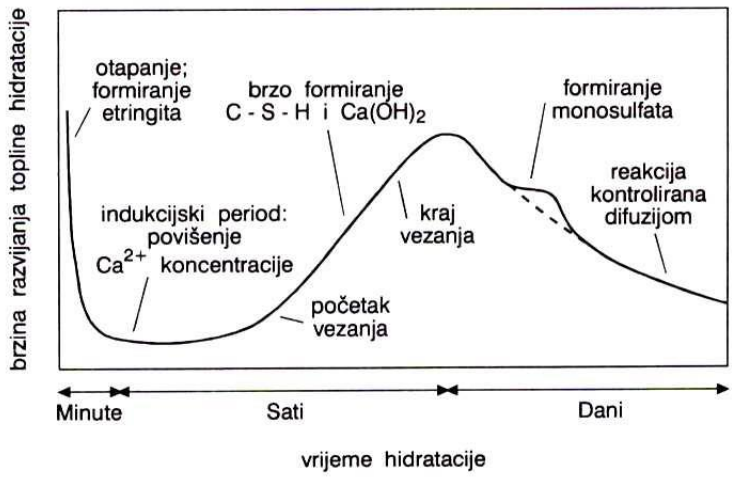
Hidratacija portland cementa podrazumijeva niz kemijskih reakcija između konstituenata portland cementnog klinkera, kalcijeva sulfata i vode. Tijekom procesa, mješavina anhidritnoga portland cementa i vode prelazi iz materijalnog sustava koncentriranog flokulama u viskozno-elastičnu čvrstu strukturu procesom skrućivanja čime se smanjuje poroznost. Ta struktura ima svojstvo, određeno kratko vrijeme, izdržati opterećenje pritiskom bez pojave deformacija. Reakcija se odvija dok ne ponestane reaktanata ili slobodnog prostora za formiranje hidratacijskih produkata.

Hidratacija portland cementa s kemijskog stajališta predstvalja kompleksan proces otapanja i precipitacije u kojem se različite hidratacijske reakcije odvijaju istovremeno utječući jedna na drugu. Procesom hidratacije molekule vode okruže ione čvrstih čestica cementa i omogućuju njihovo bolje formiranje u novonastali gel i kristalne strukture. Silikati i aluminati pri tom formiraju produkte hidratacije, dok cementna pasta prelazi u čvrstu masu.

Karakteristike paste ili betona uvjetovane su napredovanjem procesa hidratacije cementa koji definira kemijska, fizikalna, mehanička i električna svojstva. Stoga se napredovanje hidratacije može pratiti mjerenjem promjena kemijskog sastava, entalpije, brzine prolaska ultrazvuka, promjene volumena i promjene u konzistenciji i čvrstoći cementne paste.

Budući da ne postoji jednostavna ovisnost između brzine hidratacije portland cementa i pojedinog svojstva u ovisnosti o trajanju reakcije, odabiru se različiti parametri za pojedine periode hidratacije u nastojanju da njihova promjena bude jednoznačno uvjetovana hidratacijom.

Najjednostavniji, ali uobičajen način, za praćenje napredovanja reakcije hidratacije portlandskog cementa je registriranje krivulja topline. Iako te krivulje ne daju reprezentativan odgovor na pitanja koja se odnose na date pojave, one su vrlo korisne za korelaciju eksperimentalnih podataka prema pojedinačnom parametru, tj. razvoju topline, dQ/dt.[4,5] Na *slici 7* prikazan je proces hidratacije portlandskog cementa pomoću sheme.



Slika 7. *Shematski prikaz hidratacije portlandskog cementa* [5]

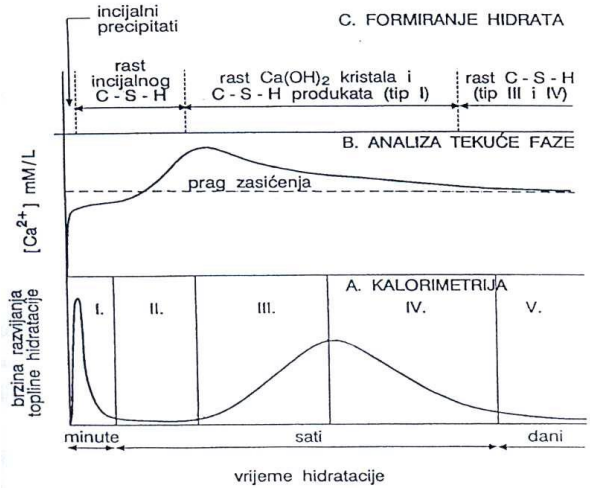
1.3.5.1. Mehanizam hidratacije

Mehanizam hidratacije je prvi put objašnjen krajem 19. stoljeća La Chatelierovom teorijom prema kojoj je hidratacija cementa zapravo kristalizacija cementnih faza iz njihove prezasićene otopine, a čvstoća i tvrdoća cementne paste pripisana je postojanju adhezijskih sila među kristalićima tih hidratiziranih faza. U isto vrijeme javlja se i Michaelisova hipoteza prema kojoj postoje takvi koloidni hidratacijski produkti u cementnoj pasti kojima se pripisuju sva karakteristična svojstva hidratiziranog cementa.

Kao model za hidrataciju cementa često se koristi hidratacija alita, a razlog tome je taj što alit i belit čine 80 % ukupne hidraulične komponente portland cementa što ih čini glavnim sastojcima te se većina C-S-H produkta formira iz alita u ranom periodu hidratacije. Takvi produkti utječu na hidraulična i mehanička svojstva samih kompozita. Aluminatna i sulfatna faza hidratiziraju ranije stoga se hidratacija alita u kasnijoj fazi poistovjećuje s hidratacijom portlandskog cementa.[9]

1.3.5.2. Faze hidratacije

Proces hidratacije se vrlo uspješno može pratiti registriranjem idealizirane kalorimetrijske krivulje kao što je shematski prikazano na *slici 8.* Ta činjenica je vrlo važna s obzirom da proces hidratacije znatno utječe na svojstva produkta.



Slika 8. *Shematski prikaz hidratacije portland cementa* [5]

Sa slike je vidljivo formiranje 5 faza koje se dijele na:

FAZA I (predindukcijski 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)

Nakon prvog kontakta cementa s vodom dolazi do vrlo brzih reakcija prelaska Ca^{2+} iona u otopinu. Te reakcije u vrlo kratkom vremenu postižu maksimalnu brzinu što je vidljivo s krivulje topline dobivene hidratacijom. Pad te krivulje na vrlo nisku vrijednost predstavlja period vrlo spore reakcije. U ovoj fazi razvija se toplina kao posljedica razvijanja prvih hidratacijskih produkata te traje samo nekoliko minuta.

Razvijene topline potječu od slobodnog vapna i vode, otapanja i hidrolize cementnih čestica, kao i reakcije aluminatne faze.

Faza II (indukcijski period)

Brzina razvijanja topline naglo pada i ostaje konstantna nekoliko sati odnosno nastupa period spore reakcije. U ovoj fazi nastavljaju se promjene iz predindukcijskog perioda, rastu koncentracije Ca^{2+} iona OH^- iona, ali ne linearno. U indukcijskom periodu dolazi do prezasićenja na $Ca(OH)_2$ dok koncentracija silikatnog iona pada. Indukcijski period u sustavu cement – voda može biti kratak. Dodatci za beton mogu znatno utjecati na trajanje indukcijskog perioda. Smatra se da je završetak indukcijskog perioda uzrokovan nukleacijom novog hidratacijskog produkta (C-S-H ili $Ca(OH)_2$).

Faza III (ubrzavajući period)

U ovom periodu dolazi do početka nukleacije i rasta nastalih C-S-H faza i $Ca(OH)_2$. Na česticama nastaju tanke ljuske C-S-H faze te manja količina štapićastih AFt produkata. Daljnjim odvijanjem hidratacije snižava se koncentracija Ca^{2+} iona u tekućoj fazi te se razvija velika količina topline. Počinju se stvarati tanke pločice $Ca(OH)_2$, a za to vrijeme C-S-H faze počinju uspostavljati vezu između zrna i kontinuiranog kostura novonastalih produkata. Faza ubrzavanja traje nekoliko sati nakon čega se uspostavlja faza usporavanja.

Faza IV i V (period usporavanja i difuzije)

Postoje tri pretpostavke za tumačenje perioda usporavanja:

1. otapanje C_3S postaje limitirajući korak za brzinu hidratacije
2. difuzija reaktanata kroz sve deblji sloj hidratacijskih produkata postaje za brzinu hidratacije također limitirajući korak
3. formiranje hidrata inhibirano je ponestajanjem slobodnog prostora u hidratizirajućem kompozitu

U ovom periodu dolazi do reakcije između najveće količine gipsa i C_3A te nastaje etringit (AFt produkt). Ukoliko nije zadovoljena određena količina sulfata, etringit se otapa i reagira s $Al(OH)_4^-$ dajući monosulfoaluminat hidrat (AFm produkt). Nakon toga

slijedi period usporavanja hidratacije kojeg karakterizira mala količina razvijene topline. Ovaj proces je kontroliran difuzijom ionskih vrsta te odlaganjem produkata u sustavu čija je poroznost smanjena. [3,4,8,10]

1.3.5.3. Kinetika hidratacije

Kinetika hidratacije obuhvaća sve reakcijske promjene koje se odvijaju između cementa i vode tijekom hidratacijskog procesa. Cjelokupan proces je dugotrajan, a započinje u reakcijskim sustavima suspenzija ili pasta te završava u čvrstoj fazi cementnom kamenu.

Najvažniji period hidratacije je period rane hidratacije koji podrazumijeva vrijeme od prvog kontakta cementa s vodom do nekoliko dana. Poznavanje kinetike u toj fazi samog procesa od velike je važnosti za dobivanje željenog proizvoda. [9]

Finoća cementa utječe na brzinu hidratacije tako što je povećava, a pri tome veliku ulogu ima veličinska raspodjela anhidritnih čestica. Tri temeljna procesa koji kontroliraju brzinu hidratacije cementa su:

- nukleacija i rast produkata hidratacije,
- interakcija na granici faza i
- difuzija kroz sloj produkata hidratacije formiran oko čestice koja hidratizira.

Početak i vrijeme trajanja ovih procesa ovisi o raspodjeli veličina anhidritnih čestica klinkera, koje reagiraju s vodom i vodenom otopinom. Na brzinu hidratacije utječu i promjene u okolišu posebice temperatura. Početna brzina hidratacije portland cementa povećava se povećanjem temperature dok u kasnijim periodima stupanj hidratacije i čvrstoće mogu biti sniženi. [4]

1.3.5.4. Toplina hidratacije

Djelovanjem vode na minerale portlandskog klinkera dolazi do stvaranja hidrata, pri čemu se oslobađa toplina koja se gubi isijavanjem u okolinu kod običnih radova, međutim kod složenijih izvedbi može doći i do vrlo visoke vrijednosti. Ta oslobođena toplina se naziva toplina hidratacije koja je posljedica egzotermne reakcije cementa s vodom i rezultat je:

- topline kvašenja cementnog praha s vodom,
- topline otapanja cementnih minerala u vodi,
- topline kemijskih reakcija,
- topline kristalizacije koja nastaje kod stvrdnjavanja cementa i
- topline apsorpcije vode u produktima hidratacije.

Toplina hidratacije se ispituje kako bi se procijenila termokemijska svojstva cementa, čime se utvrđuje je li cement niske ili visoke topline hidratacije, kako bi se na temelju tih rezultata ispitivanjem mogla razraditi tehnologija niskotoplinskih cemenata. Ispitivanje topline hidratacije ima veliku ulogu u procjeni mogućih tehničkih naprezanja u građevinarstvu kao posljedica topline nastale hidratacijom cementa.

Pojava topline hidratacije može biti vrlo nezgodna pri izgradnji masivnih betonskih objekata. Slaba toplinska vodljivost betona može uzrokovati znatne promjene i porast temperature u masi betona. U *tablici 4* navedene su topline hidratacije za pojedine minerale klinkere tijekom hidratacije cementa.

Tablica 4. *Topline hidratacije pojedinih minerala klinkera tijekom hidratacije cementa*

Minerali klinkera	Toplina hidratacije, J/g				
	2 dana	3 dana	7 dana	28 dana	360 dana
C_3S	410	418	460	477	502
C_2S	/	75	79	184	259
C_3A	627	711	786	845	866
C_4AF	125	167	18	200	418

Takvo unutarnje zagrijavanje dovodi do povećanja brzine hidratacije, što uvjetuje brzinu sušenja betonske mase te povećanje skupljanja i pojave lokalnih naprezanja. Na taj način stvaraju se uvjeti za nastajanje brojnih šupljina i pukotina u betonu koji stvrdnjava te se narušava kompaktnost betona i istovremeno omogućuje ulaz agresivnih voda u betonsku masu koja ga razara. Zbog toga je vrlo važno poznavati toplinu hidratacije cementa. [9]

Toplina hidratacije cementa ovisi o kemijskom i mineraloškom sastavu cementa kao i o fizikalnim čimbenicima. Čimbenici koji utječu na toplinu hidratacije:

- konstitucijsko stanje u kojem se klinker nalazi,
- način tretiranja klinkera po izasku iz peći,
- granulometrijski sastav,
- specifična površina cementnog praha,
- prethodna hidratacija,
- temperatura pri kojoj se odvija hidratacija i
- dodatci cementu.

1.3.5.5. Stupanj hidratacije

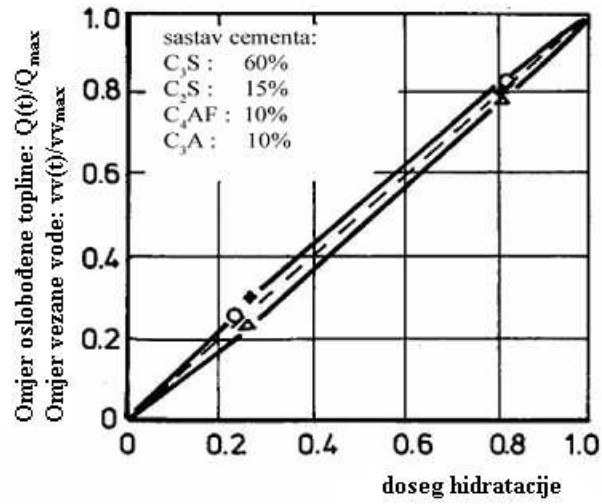
Relativni stupanj hidratacije cementnog veziva α(t) definira stanje procesa hidratacije u vremenu t. Relativni stupanj hidratacije se određuje pomoću iznosa oslobođene topline hidratacije i iznosa kemijski vezane vode u tom vremenu. Osnovni minerali klinkera hidratiziraju različitim brzinama, dok vežu različite iznose vode po jedinici mase, te oslobađaju različite iznose topline po jedinici mase. Iz praktičnih razloga, relativni stupanj hidratacije se poistovjećuje s omjerom oslobođene topline u vremenu t i oslobođene topline pri potpunoj hidrataciji po jedinici mase hidratiziranog veziva (*slika 9*). Stupanj hidratacije definiran je *jednadžbom 10*:

$$\alpha = \frac{Q_{(t)}}{Q_{max}} \tag{10}$$

gdje je

$Q_{(t)}$ – iznos topline oslobođene u vremenu t, J/g

Q_{max} – iznos topline oslobođene pri potpunoj hidrataciji (α = 1), J/g.



Slika 9. *Ovisnost omjera topline hidratacije (Δ) i kemijski vezane vode (o) o stupnju hidratacije(+)*

Iznos oslobođene topline predstavlja dobar parametar za opisivanje stvarnog stanja procesa hidratacije.[3]

1.4. METODE ODREĐIVANJA TOPLINE HIDRATACIJE

Metode određivanja topline hidratacije mogu biti računske i eksperimentalne. Eksperimentalne metode se izvode pomoću kalorimetrijskih uređaja, a razlikuju se dvije vrste: kalorimetri s konstantnom i kalorimetri s promjenjivom temperaturom. Upotrebljava se onaj koji odgovara prema karakteristikama i načinu primjene. Eksperimentalno određivanje topline hidratacije provodi se na dva načina: direktnom metodom ili indirektnom metodom.

Metodama direktnog mjerenja pripadaju adijabatska metoda i metoda termos boca, dok u metode indirektnog mjerenja spada metoda otapanja. Kod adijabatske metode nije prisutna izmjena topline između uzorka i okoline. Riječ je o kalorimetru u kojem razvijena toplina ostaje akumulirana.

Kod metode termos boca dio topline ostaje akumuliran u kalorimetru, a dio prelazi u vanjski medij, odnosno u vodu u kojoj se nalazi uronjena termos boca. Prilikom određivanja topline hidratacije pomoću metode otapanja cementa primjenjuje se Hessov zakon, prema kojem promjena u toplinskom sadržaju jednog sustava, pri prijelazu iz jednog u drugo stanje ne ovisi o putu kojim se vrši prijelaz, nego samo o početnom i konačnom stanju sustava. [1]

1.4.1. Određivanje topline hidratacije diferencijalnim kalorimetrom

Mikrokalorimetrija je suvremena istraživačka tehnika koja se primjenjuje kao analitička tehnika ili termodinamička tehnika. Toplinski sadržaj (entalpija) predstavlja veličinu koja je karakteristična i konstantna za određenu tvar, kao i njezina molekulska masa. Reakcija je upotpunjena ukoliko se još odredi i pokretačka sila reakcije, termodinamička sila te se izračuna promjena entropije. Mikrokalorimetrija predstavlja istraživačku tehniku koja omogućava kvantitativna određivanja topline u iznosu od $4 \cdot 10^{-4}$ J i više, registrira temperaturne promjene od 10^{-7} do 10^{-8} °C, uz male količine reakcijskih komponenti veličine μm u radnom volumenu uređaja od $10\ \mathrm{cm}^3$. Mikrokalorimetrija je također kontinuirana i izravna metoda kod koje su subjektivne i sustavne pogreške zanemarive. Tijekom određivanja nije potrebno prekidati reakciju i uzimati uzorke za analizu. Mikrokalorimetri omogućavaju praćenje fizikalno-kemijskih promjena, a razlikuju se :

- izoperibolni,
- izotermni (s faznim prijelazom i s termoelektričnom pumpom),
- adijabatski i
- kondukcijski .

Osnovni kalorimetrijski uređaji mogu biti izvedeni kao zatvoreni ili otvoreni kalorimetri. Kod zatvorenih uređaja mjerenje se izvodi pri konstantnom volumenu pa je izmjerena toplina jednaka promjeni unutarnje energije sustava ΔU. Kod otvorenih kalorimetara mjerenje se izvodi pri konstantnom tlaku stoga je izmjerena toplina reakcije jednaka promjeni entalpije ΔH. Razlika između ΔU i ΔH bit će uočljiva kod

procesa u kojima sudjeluju plinovi odnosno kod procesa gdje se plinovi stvaraju ili apsorbiraju.

Kalorimetrijske metode doprinose boljoj primjeni cementa, kontroli kvalitete cementa i optimiranju procesnih uvjeta pri proizvodnji, razumijevanju utjecaja dodataka, razvoja mikrostrukture i mehaničkih naprezanja u materijalu kao i predviđanju čvrstoće cementnih kompozita.

Kalorimetrijski uređaji mogu biti izvedeni s jednom ili dvije kalorimetrijske jedinice. Mikrokalorimetrijski uređaji, kod kojih se traži velika osjetljivost, primjenjuju se kao sustavi s dvije kalorimetrijske jedinice te se nazivaju diferencijalni mikrokalorimetri.

Kod diferencijalnih mikrokalorimetara se javlja razlika potencijala između dviju serija termoparova. Promatrani proces se odvija u mjernoj kalorimetrijskoj jedinici, dok druga služi kao referentna jedinica čime se uklanjaju ili smanjuju pogreške uzrokovane utjecajem okoline.

2. EKSPERIMENTALNI DIO

2.1. CILJ RADA

Cilj ovog rada je ispitati utjecaj dodatka hidratiziranog cementa na toplinu hidratacije portland cementa TECNOCEM pri temperaturi 20°C i omjeru voda-kruto V/K=0,5 uz dodatak 0, 5, 10, 15, 20, 25 i 30 mas. % hidratiziranog cementa.

Iz rezultata oslobođene topline hidratacije, brzine oslobađanja topline i stupnja proreagiranosti treba zaključiti o promjenama unutar hidratacijskih procesa uslijed dodatka različitih iznosa hidratiziranog cementa.

2.2. MATERIJALI

2.2.1. Portland cement TECNOCEM

U ovom radu je korišten portland cement prema normi (HRN EN 197-1, HRN EN197-2) CEM I 42,5 R s udjelom 95-100% klinkera koji se proizvodi u cementari CEMEX koja se nalazi u Kaštel Sućurcu, a nosi trgovački naziv TECNOCEM. Ovu vrstu cementa odlikuju različite karakteristike, a to su: vrlo visoka rana i konačna čvrstoća, kratak period početka vezivanja, optimalna obradivost te znatan razvoj topline hidratacije. Preporučuje se za primjenu svih betona koji zahtijevaju visoku početnu mehaničku otpornost, za izgradnju zahtjevnih inženjerskih konstrukcija i infrastrukturnih objekata, za izgradnju javnih i poslovnih objekata, za montažne elemente, za prednapregnute konstrukcije te za mlazni beton i injektiranje. Vrlo je učinkovit za betonske radove pri niskim temperaturama, za izgradnju objekata gdje se traži brzo skidanje oplate, za manipulaciju elementima ili opterećenje konstrukcije u ranoj dobi te za izradu vodonepropusnih betona te onih otpornih na mraz i soli za odmrzavanje.

Cement označen kao CEM 1 42,5 R, pravilno pomiješan s odgovarajućim udjelima agregata i vode, može stvoriti beton ili mort koji dovoljno dugo zadržavaju obradivost, a nakon određenih vremenskih razdoblja postižu određenu čvrstoću te zadržavaju dugotrajnu postojanost volumena. [2] Kemijski sastav i fizikalno mehanička svojstva prikazana su u *tablici 5.*

Tablica 5. *Kemijski sastav i fizikalno-mehanička svojstva portland cementa*

Sastojak	Udjel mas. %	Fizikalno svojstvo i mjerna veličina	Iznos
SiO_2	22,85	Specifična površina po Blaine-u, cm^3/g	3300
Al_2O_3	4,81	Standardna konzistencija, mas. %	26
Fe_2O_3	2,79	Početak vezanja, min	85
CaO	65,23	Kraj vezanja, min	150
MgO	1,61	Prosječne čvrstoće na savijanje, MPa	
SO_3	3,00	- na 3 dana	6,52
K_2O	1,89	- na 28 dana	8,44
TiO_2	0,37	Prosječne čvrstoće na tlak, MPa	
Mn_2O_3	0,12	- na 3 dana	33,50
Cr_2O_3	0,04	- na 28 dana	50,70
Gubitak žar.	0,04		

2.3. PRIPREMA UZORAKA ZA MIKROKALORIMETRIJSKA MJERENJA

Uzorci za mikrokalorimetrijska mjerenja pripremljeni su homogenizacijom portland cementa industrijskog naziva TECNOCEM i hidratiziranog cementa s 2 mL demineralizirane vode uz vodocementni omjer 0,5. Masa uzorka je uvijek bila ista i iznosila je 4,0 g. Udjel hidratiziranog cementa iznosio je 0, 5, 10, 15, 20, 25 i 30 % u odnosu na masu cementa. Temperatura mjerenja u diferencijalnom mikrokalorimetru bila je 20 °C.

U *tablici 6* prikazane su korištene mase hidratiziranog cementa i cementa u uzorku od 4,0 g, a na *slici 10* se mogu vidjeti dobiveni uzorci nakon mjerenja.

Slika 10. *Dobiveni uzorci nakon mjerenja*

Tablica 6. *Korištene mase hidratiziranog cementa i portland cementa u masi uzorka od 4,0 g*

Uzorak	Masa cementa , g	Masa hidratiziranog cementa, g
C	4,0	0,0
C5	3,8	0,2
C10	3,6	0,4
C15	3,4	0,6
C20	3,2	0,8
C25	3,0	1,0
C30	2,8	1,2

2.4. APARATURA

2.4.1. Diferencijalna mikrokalorimetrija

Aparatura (*slika 11)* se sastoji od nekoliko osnovnih dijelova kojima se mogu pratiti i određivati toplinski učinci procesa i reakcija koji se događaju u reakcijskom sustavu i vrlo je precizna. Osnovni dijelovi aparature su slijedeći: DMK (diferencijalni mikrokalorimetar) s termostatskim uređajem, DATA Logger ALMEMO 2390-8 i osobno računalo.

Slika 11. *Aparatura za praćenje topline hidratacije*

Masa uzorka se najprije važe pomoću analitičke vage, nakon čega se odvaga stavlja u držač uzorka, a zatim u mjernu ćeliju kalorimetra. Držač uzorka sastoji se od dva dijela, vanjskog koji je izrađen od Al-folije te unutarnjeg od polietilenske folije (PE). Tanka polietilenska vrećica otporna je na agresivnost reakcijske smjese cementa i vode. Vanjska Al- folija omogućava dobar i brz prijenos topline na stjenke mjerne ćelije mikrokalorimetra. Tekuća faza se nalazi u medicinskoj šprici točno definiranog volumena koja se postavlja na nosač iznad uzorka. Kada je uzorak zatvoren, mjerenje može započeti. Nakon toga uključi se Data Logger odnosno uređaj za registriranje mjerne veličine, kojim se prati toplinsko uravnoteženje temperature u mjernoj i referentnoj ćeliji. Uzorak se termostatira dok vrijednost promjene naponske veličine registrirane na Data Loggeru ne postignu vrijednost manje od ± 1,0 μV/h (*slika 12*). Kada se postigne ovo stanje nakon 24 sata, započinje se mjerenje pritiskom medicinske šprice, čime se ostvaruje kontakt cementa s vodom. Tim kontaktom definiran je početak hidratacije.

Izmjerene vrijednosti osobođene topline hidratacije u ovisnosti o vremenu se zatim unose u računalo te se vrši obrada podataka i dobiva grafički prikaz u obliku DMK-krivulje (diferencijalne mikrokalorimetrijske kivulje). Dobiveni rezultati se pomoću računalnog programa „Hidratacija cementa“ obrađuju i izračunavaju sljedeće veličine:

- toplina hidratacije,
- brzina oslobađanja topline i
- stupanj proreagiranosti u ovisnosti u vremenu hidratacije.

Slika 12. *Prikaz mikrokalorimetrijske ćelije koja se nalazi u termostatu*

Ovaj program prati funkciju $\Delta(t) = f(t)$ te očitava parove zabilježenih vrijednosti Data Loggera za svako određeno vrijeme i prati jednadžbu:

$$Q(t) = Q_1(t) + Q_2(t) \tag{11}$$

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 izmjeni s okolinom.

Toplina koja se oslobodi u mjernoj ćeliji ; Q_1 :

$$Q_1(t) = (C_p / g^{\theta}) \cdot \Delta(t) \tag{12}$$

Toplina koja se izmjeni s okolinom, može se prikazati izrazom:

$$Q_2(t) = (C_p / g^{\theta}) \cdot \beta \cdot S \cdot P(t) \tag{13}$$

Uvrštavanjem gornjih izraza u jednadžbu dobiva se:

$$Q(t) = (C_p / g^{\theta}) \cdot \Delta(t) + (C_p / g^{\theta}) \cdot \beta \cdot S \cdot P(t) \tag{14}$$

gdje je:

C_p - toplinski kapacitet praznog uređaja, J/°C,

C_p (cem), C_p (H_2O), C_p (PE), C_p (Al)-toplinski kapaciteti cementa, vode, PE i Al koji se unose u kalorimetar prilikom mjerenja, a iznose:

$$C_p\,(cem) = m_{cem} \cdot c_p(cem) \qquad c_p(cem) = 0{,}8372\ J\ 1/g°C \tag{15}$$

$$C_p\,(H_2O) = m_{H20} \cdot cp(H2O) \qquad c_p(H_2O) = 4{,}1860\ J\ 1/g°C \tag{16}$$

$$C_p(PE) = m_{PE} \cdot cp(PE) \qquad c_p(PE) = 2{,}0930\ J\ 1/g°C \tag{17}$$

$$C_p\,(Al) = m_{Al} \cdot c_p(Al) \qquad c_p(Al) = 0{,}8958\ J\ 1/g°C \tag{18}$$

g_e - faktor proporcionalnosti, μV/°C

β - konstanta hlađenja, 1/min

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

Toplina koju oslobađa jedinica mase cementa određuje se dijeljenjem ukupno oslobođene topline s masom uzorka, prema jednadžbi:

$$q(t) = Q(t) / m \tag{19}$$

gdje je:

Q(t) - toplina hidratacije u određenom vremenu t

m - masa ispitivanog uzorka (cement + otpadni hidratizirani cement)

Mikrokalorimetrija se smatra općenitom analitičkom metodom. Ona se može koristiti i za određivanje stupnja proreagiranosti kod praćenja procesa. Stupanj proreagiranosti je definiran kao odnos oslobođene topline u vremenu Q(t) i ukupne oslobođene topline, Q_{uk}:

$$\alpha(t) = Q(t) / Q_{uk} \tag{20}$$

Proces hidratacije se odvija određenim intenzitetom i brzinom, pa se smatra da se sva toplina osobodi u prva 72 sata hidratacije. Stoga se toplina hidratacije nakon 72 sata može zamijeniti s vrijednošću ukupno oslobođene topline gdje slijedi da je:

$$Q_{72} = Q_{uk} \tag{21}$$

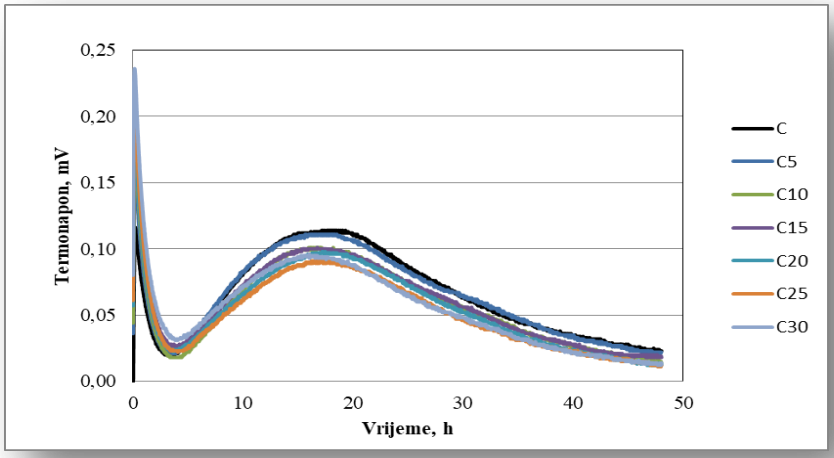
Odnosno stupanj proreagiranosti α:

$$\alpha(t) = Q(t) / Q_{72} \tag{22}$$

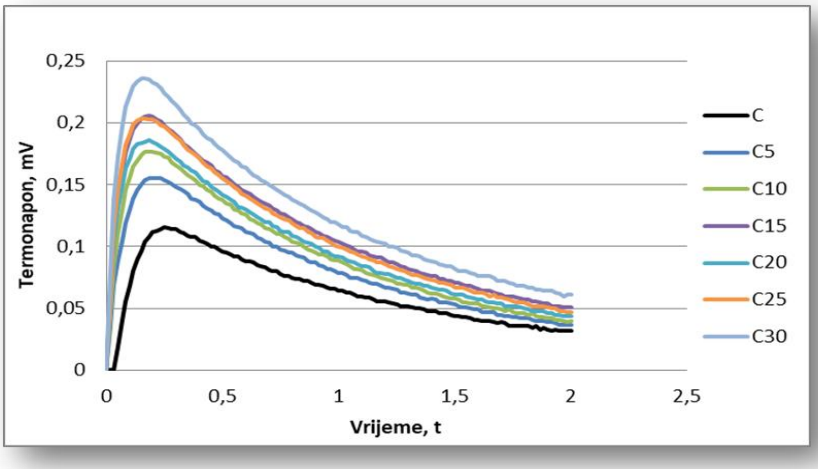
Osim pomoću diferencijalne kalorimetrije, stupanj proreagiranosti se može odrediti i drugim metodama kao npr. metodama otapanja. Ove metode nisu izravne niti omogućuju kontinuirano praćenje topline hidratacije zbog toga je potrebno zaustavljati proces u određenom vremenu hidratacije, što može prouzročiti određene poteškoće pri dobivanju rezultata. Priprava uzoraka za mikrokalorimetrijsko mjerenje razlikuje se od priprave materijala u primjeni, uporabljena količina je vrlo mala (0,1-10 g), a radi heterogenosti i anizotropnosti materijala na mikro razini reprezentativni uzorak bi trebao biti znatno većih dimenzija. Stoga je rezultate dobivene u mikrokalorimetrima teško prenijeti u primjenu. Nedostaci mikrokalorimetrije su visoka cijena i sofisticiranost opreme, umjeravanje, rad uz visoki vodocementni omjer, te segregacija uzorka.

3. REZULTATI I RASPRAVA

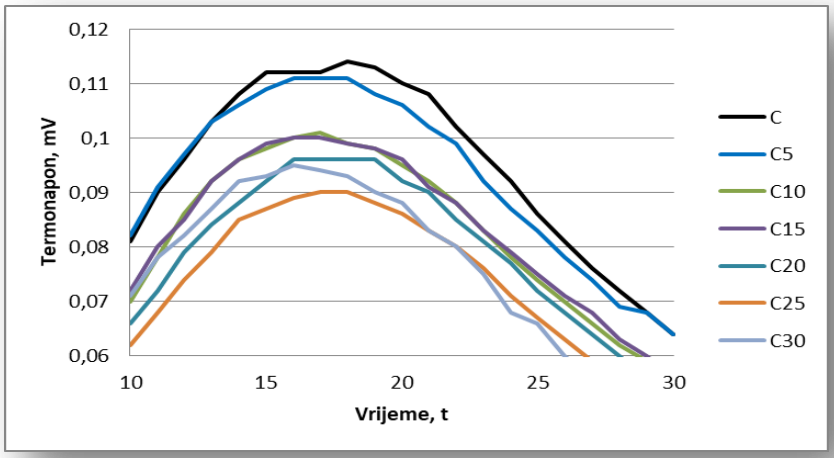
Cement je hidratno vezivo, odnosno takav materijal koji pomiješan s vodom nakon nekog vremena očvrsne, a posjeduje dobra adhezijska i kohezijska svojstva. Reakcijom cementa i vode ostvaruje se veza između čestica cementa i čestica agregata te nastaje niz produkata. Hidrataciju cementnog materijala moguće je pratiti nizom metoda, a u ovom je radu hidratacija praćena diferencijalnim mikrokalorimetrom. Primjenom diferencijalne metode dobiveni su rezultati ovisnosti diferencijalnog naponskog signala ΔU u ovisnosti o vremenu hidratacije za portland cement CEM I 42,5 R bez dodataka i uz dodatak 0, 5, 10, 15, 20, 25 i 30 mas. % hidratiziranog cementa. Rezultati termonapona su prikazani u *tablicama 7-13* te pomoću DMK krivulja (*slika 13*). Na grafovima se uočavaju maksimumi i minimumi koji nastaju uslijed kontakta cementa i vode. Prvi pikovi se javljaju odmah nakon kontakta vode i cementnog kompozita i traju vrlo kratko te predstavljaju reakcije kvašenja, otapanja i hidrolize. Slijedeća faza predstavlja izmjenu iona između čvrste i tekuće faze. Položaj i veličina maksimuma ovise o količini dodanog hidratiziranog cementa u cementnom kompozitu. Najizraženiji maksimum je registriran kod uzorka bez dodatka hidratiziranog cementa te se sve više smanjuje povećanjem udjela hidratiziranog cementa. Vrijeme početka hidratacije se povećava, a na to ukazuje pomicanje maksimuma krivulje udesno. S vremenom se količina razvijene topline smanjuje kao i ukupna brzina hidratacije a to se može uočiti na grafu gdje nakon uspostavljanja maksimuma dolazi do laganog pada vrijednosti termonapona.



Slika 13. a) *Ovisnost termonapona o vremenu hidratacije cementnih uzoraka uz različite dodatke hidratiziranog cementa*



Slika 13. b) *Prikaz prvog maksimuma ovisnosti termonapona o vremenu hidratacije cementnih uzoraka uz različite dodatke hidratiziranog cementa*



Slika 13. c) *Prikaz drugog maksimuma ovisnosti termonapona o vremenu hidratacije cementnih uzoraka uz različite dodatke hidratiziranog cementa*

Uz primjenu odgovarajućeg računalnog programa te konstantnih karakteristika mjernog uređaja i toplinskih kapaciteta (cement, voda, polietilenska vrećica i aluminijska folija) izračunate su vrijednosti topline hidratacije, brzine oslobađanja topline te stupnja proreagiranosti te prikazane u *tablicama 7-13* i grafički na *slikama 14-17*.

Tablica 7. *Vrijednost topline hidratacije, brzine oslobađanja topline te stupnja proreagiranosti u ovisnosti o vremenu hidratacije za uzorak čistog cementa bez dodataka*

Vrijeme	Termonapon	Toplina Hidratacije	Brzina oslobađanja topline	Stupanj proreagiranosti
h	μV	J/g	J/gh	α
0	0	0,0000	0,0000	0,0000
1	64	3,8202	3,8202	0,0136
2	32	4,9478	1,1276	0,0177
3	20	5,7504	0,8026	0,0205
4	22	6,8191	1,0687	0,0244
5	29	8,2812	1,4621	0,0296
6	40	10,3142	2,0331	0,0368
7	50	12,8097	2,4955	0,0457
8	61	15,8396	3,0298	0,0566
9	72	19,3915	3,5519	0,0693
10	81	23,3462	3,9547	0,0834
11	90	27,7281	4,3819	0,0990
12	96	32,3580	4,6300	0,1156
13	103	37,3325	4,9745	0,1333
14	108	42,5198	5,1873	0,1519
15	112	47,8848	5,3650	0,1710
16	112	53,2008	5,3161	0,1900
17	112	58,5169	5,3161	0,2090
18	114	63,9523	5,4354	0,2284
19	113	69,3036	5,3513	0,2475
20	110	74,4881	5,1845	0,2660
21	108	79,5898	5,1017	0,2842
22	102	84,3579	4,7681	0,3013
23	97	88,9008	4,5430	0,3175
24	92	93,2064	4,3056	0,3329
25	86	97,2151	4,0086	0,3472
26	81	100,9986	3,7835	0,3607
27	76	104,5448	3,5462	0,3734
28	72	107,9133	3,3686	0,3854
29	68	111,0920	3,1787	0,3968
30	64	114,0809	2,9888	0,4074
31	60	116,8799	2,7990	0,4174
32	56	119,4890	2,6091	0,4267
33	52	121,9083	2,4193	0,4354
34	48	124,1377	2,2294	0,4433
35	45	126,2369	2,0992	0,4508
36	43	128,2534	2,0165	0,4580
37	40	130,1153	1,8619	0,4647
38	38	131,8946	1,7792	0,4711
39	36	133,5788	1,6843	0,4771
40	34	135,1682	1,5894	0,4827
41	32	136,6626	1,4944	0,4881
42	31	138,1218	1,4592	0,4933
43	28	139,4141	1,2923	0,4979
44	28	140,7431	1,3290	0,5027
45	26	141,9528	1,2096	0,5070
46	26	143,1869	1,2341	0,5114
47	24	144,3016	1,1147	0,5154
48	23	145,3810	1,0795	0,5192

Tablica 8. *Vrijednost topline hidratacije,brzine oslobađanja topline te stupnja proreagiranosti u ovisnosti o vremenu hidratacije za uzorak cementa uz dodatak 5% hidratiziranog cementa*

Vrijeme	Termonapon	Toplina Hidratacije	Brzina oslobađanja energije	Stupanj proreagiranosti
h	µV	J/g	J/gh	α
0	0	0,0000	0,0000	0,0000
1	79	4,7156	4,7156	0,0168
2	37	5,9583	1,2427	0,0213
3	23	6,8788	0,9205	0,0246
4	22	7,9108	1,0320	0,0283
5	30	9,4325	1,5218	0,0337
6	40	11,4534	2,0208	0,0409
7	52	14,0683	2,6149	0,0502
8	63	17,1930	3,1248	0,0614
9	74	20,8399	3,6469	0,0744
10	82	24,8298	3,9899	0,0887
11	91	29,2592	4,4293	0,1045
12	97	33,9366	4,6774	0,1212
13	103	38,8988	4,9622	0,1389
14	106	43,9668	5,0679	0,1570
15	109	49,1771	5,2103	0,1756
16	111	54,4702	5,2930	0,1945
17	111	59,7387	5,2686	0,2134
18	111	65,0073	5,2686	0,2322
19	108	70,0969	5,0895	0,2503
20	106	75,1037	5,0068	0,2682
21	102	79,8962	4,7925	0,2853
22	99	84,5585	4,6623	0,3020
23	92	88,8397	4,2812	0,3173
24	87	92,9080	4,0683	0,3318
25	83	96,7987	3,8907	0,3457
26	78	100,4398	3,6411	0,3587
27	74	103,9033	3,4635	0,3711
28	69	107,1172	3,2139	0,3826
29	68	110,3326	3,2154	0,3940
30	64	113,3214	2,9888	0,4047
31	62	116,2398	2,9184	0,4151
32	59	119,0036	2,7637	0,4250
33	55	121,5652	2,5617	0,4342
34	51	123,9370	2,3718	0,4426
35	48	126,1786	2,2416	0,4506
36	43	128,1585	1,9799	0,4577
37	41	130,0801	1,9216	0,4646
38	38	131,8471	1,7670	0,4709
39	35	133,4717	1,6246	0,4767
40	33	135,0136	1,5419	0,4822
41	31	136,4605	1,4469	0,4874
42	30	137,8722	1,4117	0,4924
43	29	139,2365	1,3642	0,4973
44	27	140,4936	1,2571	0,5018
45	25	141,6558	1,1622	0,5059
46	23	142,7230	1,0672	0,5097
47	22	143,7550	1,0320	0,5134
48	22	144,7992	1,0442	0,5171

Tablica 9. *Vrijednost topline hidratacije, brzine oslobađanja topline te stupnja proreagiranosti u ovisnosti o vremenu hidratacije za uzorak cementa uz dodatak 10% hidratiziranog cementa*

Vrijeme	Termonapon	Toplina Hidratacije	Brzina oslobađanja energije	Stupanj proreagiranosti
h	µV	J/g	J/gh	α
0	0	0,0000	0,0000	0,0000
1	89	5,3125	5,3125	0,0190
2	40	6,6120	1,2995	0,0236
3	21	7,3765	0,7645	0,0263
4	18	8,1941	0,8177	0,0293
5	22	9,2873	1,0931	0,0332
6	30	10,8090	1,5217	0,0386
7	40	12,8299	2,0209	0,0458
8	50	15,3254	2,4955	0,0547
9	61	18,3552	3,0298	0,0656
10	70	21,7878	3,4326	0,0778
11	78	25,5878	3,8001	0,0914
12	86	29,7676	4,1798	0,1063
13	92	34,2077	4,4401	0,1222
14	96	38,8132	4,6055	0,1386
15	98	43,4892	4,6760	0,1553
16	100	48,2602	4,7709	0,1724
17	101	53,0663	4,8062	0,1895
18	99	57,7409	4,6746	0,2062
19	98	62,3802	4,6393	0,2228
20	95	66,8527	4,4725	0,2388
21	92	71,1828	4,3301	0,2542
22	88	75,3108	4,1280	0,2690
23	83	79,1892	3,8784	0,2828
24	78	82,8304	3,6411	0,2958
25	74	86,2938	3,4635	0,3082
26	70	89,5675	3,2736	0,3199
27	66	92,6512	3,0838	0,3309
28	62	95,5452	2,8939	0,3412
29	59	98,3089	2,7637	0,3511
30	56	100,9303	2,6213	0,3605
31	53	103,4092	2,4790	0,3693
32	50	105,7458	2,3366	0,3777
33	46	107,8803	2,1345	0,3853
34	44	109,9443	2,0640	0,3927
35	38	111,6746	1,7303	0,3988
36	36	113,3588	1,6843	0,4049
37	34	114,9482	1,5893	0,4105
38	30	116,3232	1,3750	0,4154
39	29	117,6875	1,3643	0,4203
40	27	118,9446	1,2571	0,4248
41	25	120,1067	1,1622	0,4290
42	23	121,1740	1,0672	0,4328
43	22	122,2060	1,0320	0,4364
44	20	123,1308	0,9248	0,4398
45	18	123,9607	0,8299	0,4427
46	17	124,7554	0,7947	0,4456
47	15	125,4429	0,6875	0,4480
48	14	126,0952	0,6523	0,4503

Tablica 10. *Vrijednost topline hidratacije, brzine oslobođanja topline te stupnja proreagiranosti u ovisnosti o vremenu hidratacije za uzorak cementa uz dodatak 15% hidratiziranog cementa*

Vrijeme	Termonapon	Toplina Hidratacije	Brzina oslobađanja energije	Stupanj proreagiranosti
h	µV	J/g	J/gh	α
0	0	0,0000	0,0000	0,0000
1	104	6,2078	6,2078	0,0222
2	51	7,9806	1,7727	0,0285
3	30	9,1478	1,1672	0,0327
4	26	10,3329	1,1852	0,0369
5	31	11,8655	1,5325	0,0424
6	38	13,7547	1,8892	0,0491
7	47	16,0956	2,3409	0,0575
8	56	18,8637	2,7681	0,0674
9	64	21,9992	3,1356	0,0786
10	72	25,5145	3,5153	0,0911
11	80	29,4095	3,8950	0,1050
12	85	33,5051	4,0956	0,1197
13	92	37,9574	4,4523	0,1356
14	96	42,5630	4,6055	0,1520
15	99	47,2987	4,7357	0,1689
16	100	52,0574	4,7587	0,1859
17	100	56,8038	4,7465	0,2029
18	99	61,4906	4,6868	0,2196
19	98	66,1299	4,6393	0,2362
20	96	70,6621	4,5322	0,2524
21	90	74,9203	4,2582	0,2676
22	88	79,0605	4,1402	0,2824
23	83	82,9389	3,8784	0,2962
24	79	86,6398	3,7008	0,3094
25	75	90,1507	3,5109	0,3220
26	71	93,4718	3,3211	0,3338
27	68	96,6627	3,1909	0,3452
28	63	99,5919	2,9292	0,3557
29	60	102,4031	2,8112	0,3657
30	56	105,0122	2,6091	0,3750
31	53	107,4912	2,4790	0,3839
32	49	109,7681	2,2769	0,3920
33	45	111,8551	2,0870	0,3995
34	42	113,8119	1,9568	0,4065
35	39	115,6264	1,8145	0,4130
36	36	117,2984	1,6721	0,4189
37	33	118,8281	1,5297	0,4244
38	32	120,3347	1,5066	0,4298
39	29	121,6745	1,3398	0,4346
40	27	122,9316	1,2571	0,4390
41	24	124,0341	1,1025	0,4430
42	22	125,0539	1,0198	0,4466
43	21	126,0384	0,9845	0,4501
44	20	126,9755	0,9371	0,4535
45	20	127,9248	0,9493	0,4569
46	19	128,8144	0,8896	0,4601
47	20	129,7759	0,9615	0,4635
48	18	130,6058	0,8299	0,4664

Tablica 11. *Vrijednost topline hidratacije, brzine oslobođanja topline te stupnja proreagiranosti u ovisnosti o vremenu hidratacije za uzorak cementa uz dodatak 20% hidratiziranog cementa*

Vrijeme	Termonapon	Toplina hidratacije	Brzina oslobađanja energije	Stupanj proreagiranosti
h	µV	J/g	J/gh	α
0	0	0,0000	0,0000	0,0000
1	92	5,4915	5,4915	0,0196
2	44	6,9931	1,5016	0,0250
3	27	8,0669	1,0737	0,0288
4	23	9,1096	1,0428	0,0325
5	28	10,4998	1,3901	0,0375
6	35	12,2466	1,7468	0,0437
7	43	14,3854	2,1388	0,0514
8	52	16,9636	2,5782	0,0606
9	59	19,8496	2,8860	0,0709
10	66	23,0679	3,2183	0,0824
11	72	26,5587	3,4908	0,0949
12	79	30,3940	3,8353	0,1086
13	84	34,4422	4,0482	0,1230
14	88	38,6680	4,2258	0,1381
15	92	43,0836	4,4157	0,1539
16	96	47,6892	4,6055	0,1703
17	96	52,2458	4,5566	0,1866
18	96	56,8024	4,5566	0,2029
19	96	61,3590	4,5566	0,2191
20	92	65,6769	4,3179	0,2346
21	90	69,9243	4,2474	0,2497
22	85	73,8976	3,9734	0,2639
23	81	77,6934	3,7957	0,2775
24	77	81,2993	3,6059	0,2904
25	72	84,6556	3,3563	0,3023
26	68	87,8343	3,1787	0,3137
27	64	90,8231	2,9888	0,3244
28	60	93,6221	2,7990	0,3344
29	56	96,2313	2,6091	0,3437
30	52	98,6505	2,4193	0,3523
31	50	100,9993	2,3488	0,3607
32	45	103,0741	2,0748	0,3681
33	42	105,0309	1,9569	0,3751
34	38	106,7857	1,7547	0,3814
35	35	108,4103	1,6246	0,3872
36	32	109,8925	1,4822	0,3925
37	29	111,2323	1,3398	0,3973
38	27	112,4894	1,2571	0,4017
39	25	113,6515	1,1622	0,4059
40	22	114,6591	1,0075	0,4095
41	21	115,6436	0,9845	0,4130
42	20	116,5807	0,9371	0,4164
43	18	117,4106	0,8299	0,4193
44	16	118,1456	0,7350	0,4219
45	16	118,9050	0,7594	0,4247
46	14	119,5451	0,6401	0,4269
47	13	120,1499	0,6048	0,4291
48	12	120,7073	0,5574	0,4311

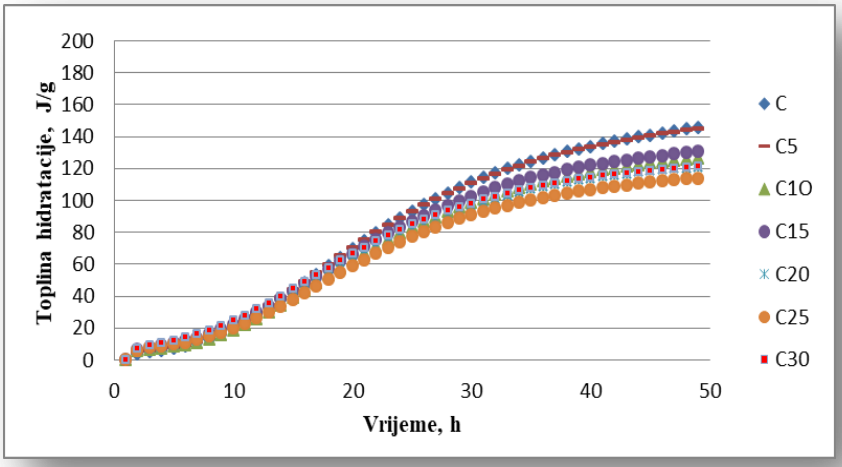
Tablica 12. *Vrijednost topline hidratacije, brzine oslobođanja topline te stupnja proreagiranosti u ovisnosti o vremenu hidratacije za uzorak cementa uz dodatak 25% hidratiziranog cementa*

Vrijeme	Termonapon	Toplina hidratacije	Brzina oslobađanja energije	Stupanj proreagiranosti
h	µV	J/g	J/gh	α
0	0	0,0000	0,0000	0,0000
1	100	5,9691	5,9691	0,0213
2	47	7,5519	1,5829	0,0270
3	27	8,5890	1,0370	0,0307
4	23	9,6318	1,0428	0,0344
5	25	10,8428	1,2111	0,0387
6	34	12,5667	1,7238	0,0449
7	40	14,5386	1,9719	0,0519
8	47	16,8550	2,3164	0,0602
9	55	19,5634	2,7084	0,0699
10	62	22,5918	3,0284	0,0807
11	68	25,8928	3,3010	0,0925
12	74	29,4785	3,5857	0,1053
13	79	33,2894	3,8109	0,1189
14	85	37,3972	4,1079	0,1336
15	87	41,5511	4,1539	0,1484
16	89	45,7999	4,2488	0,1636
17	90	50,0840	4,2841	0,1789
18	90	54,3558	4,2718	0,1941
19	88	58,5082	4,1524	0,2090
20	86	62,5658	4,0575	0,2234
21	83	66,4687	3,9029	0,2374
22	80	70,2292	3,7605	0,2508
23	76	73,7876	3,5584	0,2635
24	71	77,0965	3,3089	0,2753
25	67	80,2277	3,1312	0,2865
26	63	83,1691	2,9414	0,2970
27	59	85,9206	2,7515	0,3069
28	54	88,4226	2,5020	0,3158
29	50	90,7469	2,3243	0,3241
30	47	92,9411	2,1942	0,3319
31	43	94,9332	1,9921	0,3390
32	39	96,7354	1,8022	0,3455
33	39	98,5865	1,8511	0,3521
34	35	100,1989	1,6124	0,3579
35	31	101,6214	1,4225	0,3629
36	31	103,0928	1,4714	0,3682
37	27	104,3254	1,2327	0,3726
38	26	105,5473	1,2219	0,3770
39	24	106,6620	1,1147	0,3809
40	22	107,6818	1,0198	0,3846
41	20	108,6066	0,9248	0,3879
42	19	109,4962	0,8896	0,3911
43	17	110,2787	0,7824	0,3939
44	17	111,0856	0,8069	0,3967
45	16	111,8328	0,7472	0,3994
46	15	112,5325	0,6997	0,4019
47	13	113,1251	0,5926	0,4040
48	12	113,6825	0,5574	0,4060

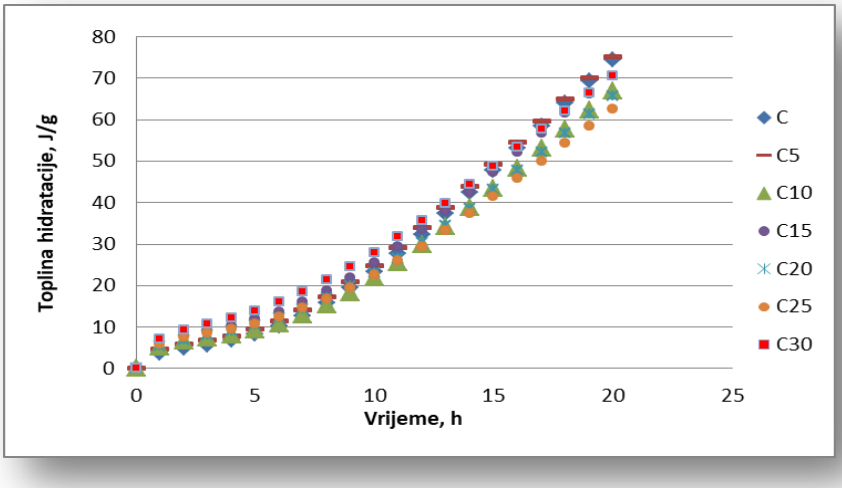
Tablica 13. *Vrijednost topline hidratacije, brzine oslobođanja topline te stupnja proreagiranosti u ovisnosti o vremenu hidratacije za uzorak cementa uz dodatak 30% hidratiziranog cementa*

Vrijeme	Termonapon	Toplina hidratacije	Brzina oslobađanja energije	Stupanj proreagiranosti
h	µV	J/g	J/gh	α
0	0	0,0000	0,0000	0,0000
1	118	7,0435	7,0435	0,0252
2	61	9,2420	2,1985	0,0330
3	39	10,8241	1,5822	0,0387
4	32	12,2574	1,4333	0,0438
5	36	14,0151	1,7576	0,0501
6	42	16,0819	2,0669	0,0574
7	50	18,5530	2,4710	0,0663
8	57	21,3440	2,7911	0,0762
9	65	24,5271	3,1830	0,0876
10	71	27,9704	3,4434	0,0999
11	78	31,7583	3,7878	0,1134
12	82	35,6993	3,9410	0,1275
13	87	39,8898	4,1906	0,1425
14	92	44,3177	4,4279	0,1583
15	93	48,7442	4,4264	0,1741
16	95	53,2778	4,5336	0,1903
17	94	57,7272	4,4495	0,2062
18	93	62,1292	4,4020	0,2219
19	90	66,3644	4,2351	0,2370
20	88	70,5168	4,1525	0,2518
21	83	74,3953	3,8784	0,2657
22	80	78,1558	3,7605	0,2791
23	75	81,6545	3,4987	0,2916
24	68	84,7966	3,1420	0,3028
25	66	87,9048	3,1082	0,3139
26	60	90,6793	2,7745	0,3239
27	56	93,2884	2,6091	0,3332
28	53	95,7674	2,4790	0,3420
29	51	98,1636	2,3963	0,3506
30	48	100,4053	2,2416	0,3586
31	44	102,4448	2,0395	0,3659
32	42	104,4139	1,9691	0,3729
33	39	106,2283	1,8144	0,3794
34	36	107,9004	1,6721	0,3854
35	32	109,3704	1,4700	0,3906
36	31	110,8296	1,4592	0,3958
37	27	112,0622	1,2326	0,4002
38	25	113,2244	1,1622	0,4044
39	23	114,2916	1,0672	0,4082
40	22	115,3236	1,0320	0,4119
41	20	116,2484	0,9248	0,4152
42	19	117,1380	0,8896	0,4184
43	18	117,9802	0,8421	0,4214
44	16	118,7152	0,7350	0,4240
45	15	119,4149	0,6998	0,4265
46	15	120,1269	0,7120	0,4290
47	14	120,7792	0,6523	0,4314
48	14	121,4437	0,6645	0,4337

Iz dobivenih rezultata vidljiv je utjecaj hidratiziranog cementa na toplinu hidratacije. Povećanjem udjela hidratiziranog cementa opada konačna vrijednost topline u prvih 48 sati hidratacije. Vrijednost topline hidratacije cementa bez dodatka iznosi 145,3810 J/g. Uzorak uz dodatak 5 mas. % hidratiziranog cementa razvija toplinu hidratacije od 144,7992 J/g, dok uzorak uz 30 mas. % hidratiziranog cementa razvija toplinu hidratacije od 121,4437 J/g. Budući da hidratizirani cement dijelom zamjenjuje aktivni dio (portland cement) i djeluje kao mikropunilo bez neke velike interakcije s česticama cementa što se može uočiti iz nižih vrijednosti termonapona za vrijeme prvih 48 sati hidratacije.

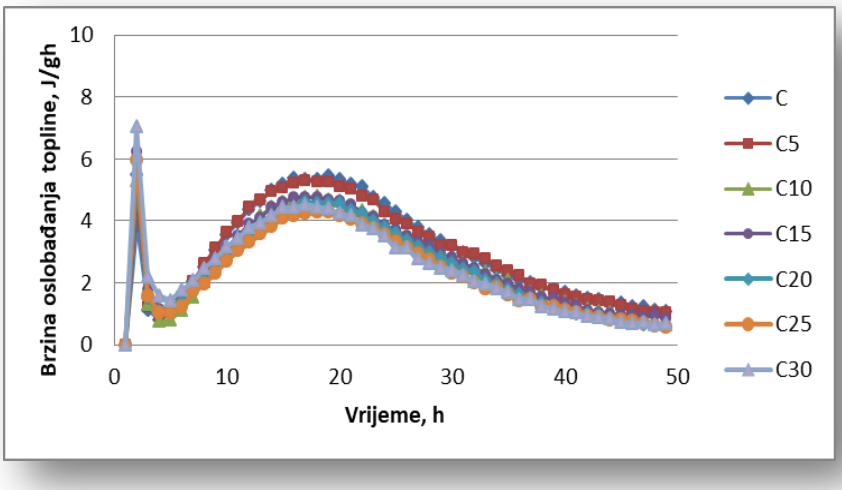


Slika 14. a) *Ovisnost topline hidratacije o vremenu hidratacije za različite dodatke hidratiziranog cementa*

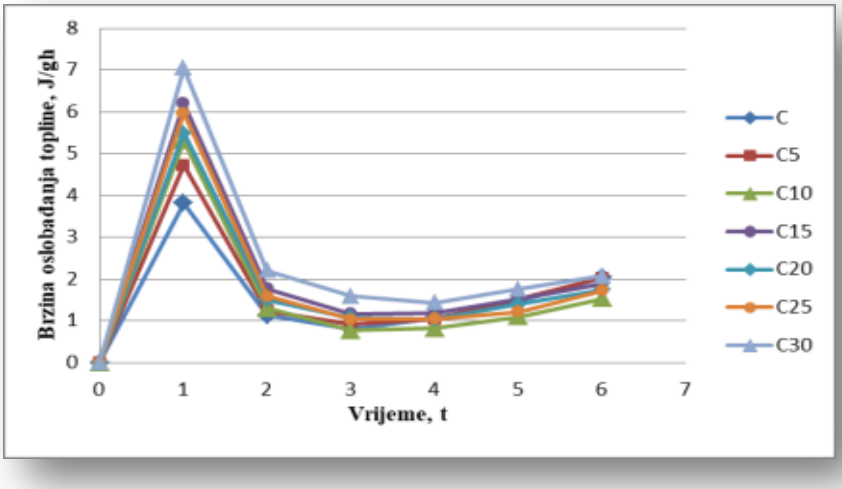


Slika 14. b) *Ovisnost topline hidratacije o vremenu hidratacije za različite dodatke hidratiziranog cementa u vremenu od 0 do 20 h*

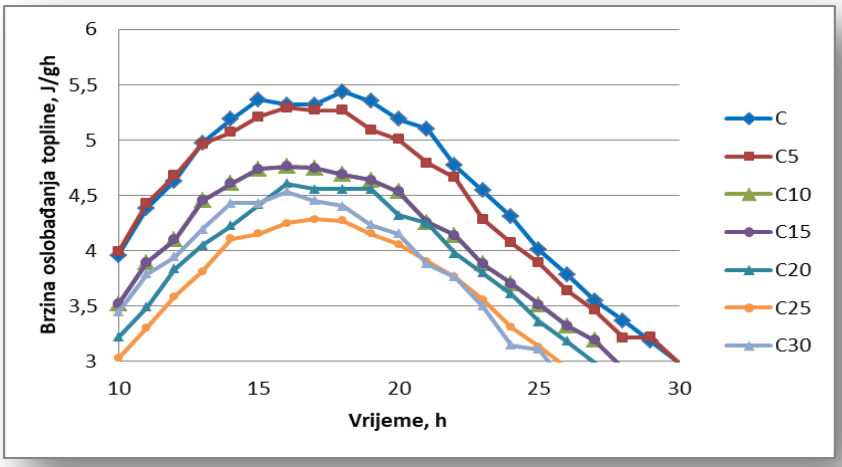
Krivulje brzine oslobađanja topline ponašaju se na isti način kao i krivulje termonapona. Udjel dodanog hidratiziranog cementa smanjuje brzinu oslobađanja topline te odgađa vrijeme pojave maksimuma oslobađanja topline. Maksimalna brzina oslobađanja topline za cementni uzorak bez dodatka iznosi 5,3650 J/gh, a vrijeme postizanja te vrijednosti je 15 h. Maksimalna brzina oslobađanja topline za dodatak 5 mas. % hidratiziranog cementa iznosi 5,2930 J/gh, a vrijeme postizanja te vrijednosti je 16 h, dok za dodatak 30 mas. % hidratiziranog cementa iznosi 4,2841 J/gh, a vrijeme postizanja je 17 h.



Slika 15. a) *Ovisnost brzine oslobađanja topline o vremenu hidratacije uz različite dodatke hidratiziranog cementa*

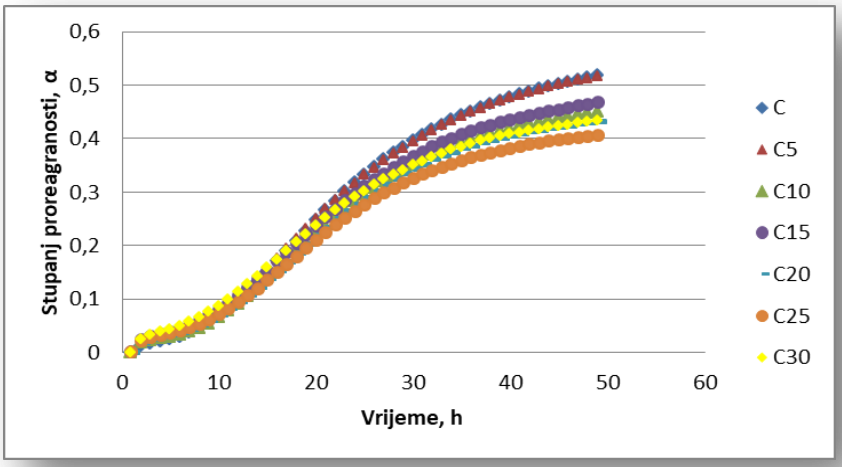


Slika 15. b) *Prikaz prvog maksimuma brzine oslobađanja topline u ovisnosti o vremenu hidratacije uz različite dodatke hidratiziranog cementa*

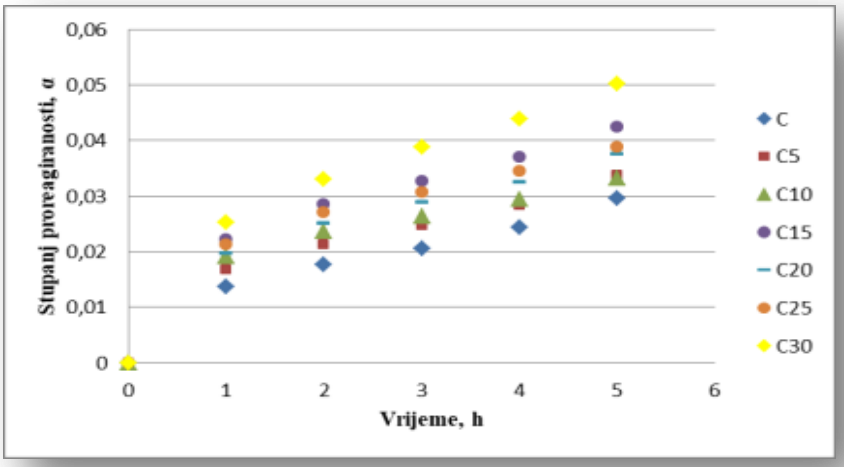


Slika 15. c) *Prikaz drugog maksimuma brzine oslobađanja topline u ovisnosti o vremenu hidratacije uz različite dodatke hidratiziranog cementa*

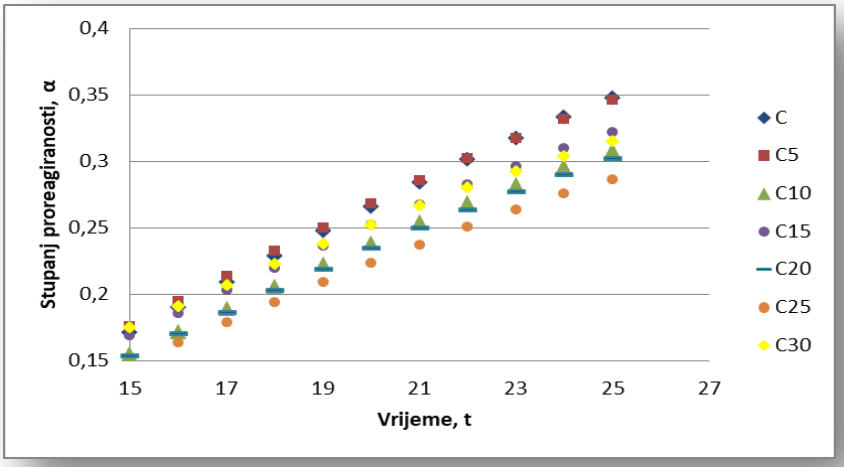
Krivulje stupnja proreagiranosti pokazuju sličnost s ponašanjem krivulja topline hidratacije. Povećanjem udjela hidratiziranog cementa smanjuju se vrijednosti stupnja proreagiranosti. Uzorak bez dodatka ima najveću vrijednost stupnja proreagiranosti te ona iznosi α = 0,5192. Vrijednost stupnja proreagiranosti za cementni kompozit uz dodatak 5 mas. % hidratiziranog cementa iznosi α = 0,5171, dok za cementni kompozit uz dodatak 30 mas. % hidratiziranog cementa iznosi α = 0,4337. Iz toga proizlazi zaključak da stupanj proreagiranosti ovisi o udjelu hidratiziranog cementa jer se smanjuje njegovim povećanjem.



Slika 16. a) *Ovisnost stupnja proreagiranosti o vremenu hidratacije za različite dodatke hidratiziranog cementa*



Slika 16. b) *Ovisnost stupnja proreagiranosti o vremenu hidratacije za različite dodatke hidratiziranog cementa u vremenu od 0 do 5 h*

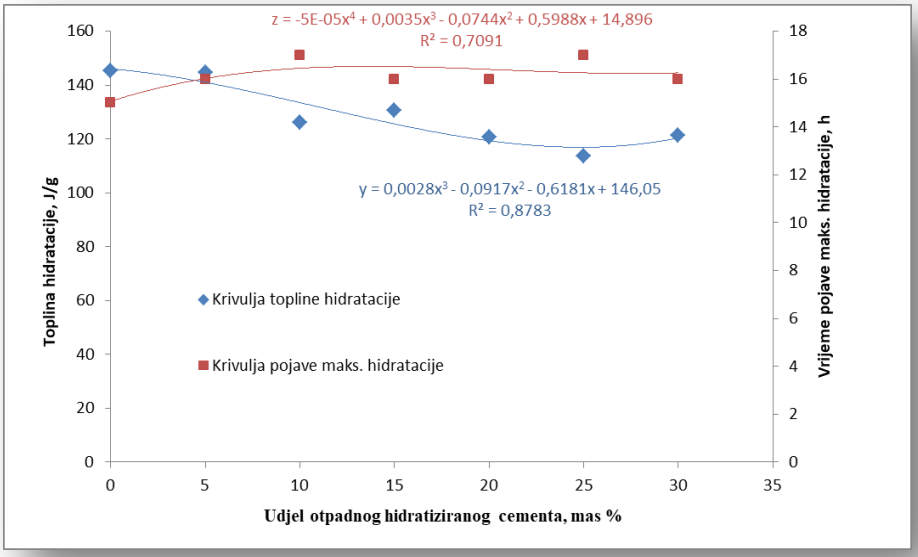


Slika 16. c) *Ovisnost stupnja proreagiranosti o vremenu hidratacije za različite dodatke hidratiziranog cementa u vremenu od 15 do 25 h*

Na temelju dobivenih rezultata prikazanih u *tablicama 7-13* ovisnost ukupno oslobođene topline za vrijeme hidratacije u prvih 48 sati i vremena pojave maksimalne brzine hidratacije o udjelu dodatka otpadnog hidratiziranog cementa prikazani su u *tablici 14* te na *slici 17*.

Tablica 14. *Prikaz rezultata ovisnosti ukupne topline hidratacije oslobođene nakon 48 sati i vremena pojave maksimuma na krivulji brzine oslobađanja hidratacije o udjelu otpadnog hidratiziranog cementa.*

Uzorak	Ukupno oslobođena toplina, J/g	Vrijeme pojave maksimuma na krivulji brzine hidratacije, h
C	145,3810	15
C5	144,7992	16
C10	126,0952	17
C15	130,6058	16
C20	120,7073	16
C25	113,6825	17
C30	121,4437	16



Slika 17. *Ovisnost topline hidratacije i vremena pojave maksimalne brzine hidratacije o udjelu otpadnog hidratiziranog cementa*

Pomoću ovog modela moguće je procijeniti vrijednosti ukupno oslobođene topline i vrijeme pojave maksimalne brzine hidratacije za uzorke cementnih kompozita uz različite dodatke otpadnog hidratiziranog cementa (0-30 mas. %).

Prema *slici 17* ovisnost oslobođene topline hidratacije o udjelu otpadnog hidratiziranog cementa opisana je funkcijom:

$$y = 0{,}0028x^3 - 0{,}0917x^2 - 0{,}6181x + 146{,}05 \quad (23)$$

a ovisnost vremena pojave maksimalne brzine oslobađanja topline o udjelu otpadnog hidratiziranog cementa opisana je funkcijom:

$$z = - 5E - 0{,}5x^4 + 0{,}0035x^3 - 0{,}0074x^2 + 0{,}5988x + 14{,}896 \quad (24)$$

gdje je:

x- količina dodanog otpadnog ambalažnog stakla

y- oslobođena toplina, J/g

z - vrijeme pojave maksimalne brzine hidratacije, h.

4. ZAKLJUČCI

Na temelju dobivenih rezultata može se zaključiti slijedeće:

- Primijenjena mikrokalorimetrijska metoda omogućuje kontinuirano praćenje promjene procesa hidratacije u portland cementnim uzorcima uz različite dodatke otpadnog hidratiziranog cementa.
- Dodatkom otpadnog hidratiziranog cementa dolazi do promjena u reakcijskom sustavu.
- Povećanjem udjela otpadnog hidratiziranog cementa smanjuju se vrijednosti oslobođenih toplina te se produljuje vrijeme pojave maksimalne brzine hidratacije.
- Povećanjem udjela otpadnog hidratiziranog cementa smanjuju se vrijednosti stupnja proreagiranosti.
- Budući da krivulje zadržavaju sličan oblik kao i krivulja uzorka portland cementa bez dodatka hidratiziranog cementa , može se zaključiti da dodatak hidratiziranog cementa ne utječe na mehanizam hidratacije već samo na kinetičke parametre hidratacijskih procesa portland cementa.
- Dobiveni su matematički modeli pomoću kojih je moguće predvidjeti pojavu maksimalne brzine hidratacije te vrijednosti ukupno oslobođene topline uz dodatak hidratiziranog cementa do iznosa od 30 mas. %.

5. LITERATURA

1. P. Krolo, Tehnologija veziva i kompozitnih materijala, KTF, Split, 1999.
2. https://www.cemex.hr/ (26.06.2019)
3. D. Barbir, Studija utjecaja štetnih otpada na procese hidratacije i fizikalno – kemijska te mehanička svojstva cementnih kompozita, disertacija, KTF, Split, 2013.
4. A. Đureković, Cement, cementni kompoziti i dodaci za beton, IGH i Školska knjiga, Zagreb, 1996.
5. J. Zelić, Praktikum iz procesa anorganske industrije, KTF, Split, 2013.
6. https://rudar.rgn.hr/~mklanfar/nids_mklanfar/TEHNOLOGIJA%20NEMETALA/Cementne%20sirovine.pdf (08.08.2019)
7. https://nzic.org.nz/app/uploads/2017/10/9B.pdf (11.08.2019)
8. J. Barbalić, Mjerenje i modeliranje tijeka topline hidratacije u betonu, Građevinski fakultet, Zagreb, 2011.
9. J. Zelić, Z.Osmanović, Čvrstoća i trajnost cementnih kompozita, KTF, Split, 2014.
10. I. Jelinić, Kemizam hidratacije portland cementa u normalnim uslovima, Cement 4 (1996) 155-170
11. J. Varešković, Utjecaj dodatka i finoće mliva otpadnog ambalažnog stakla na razvoj topline hidratacije industrijskog portland cementa CEM I, Završni rad, KTF, Split, 2016.