

Utjecaj dodatka MgO na specifičnu provodnost portland cementne paste

Topalović, Renata

Master's thesis / Diplomski rad

2021

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:167:236599>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-12-22**

Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE U SPLITU
KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET

**UTJECAJ DODATKA MgO NA SPECIFIČNU PROVODNOST PORTLAND
CEMENTNE PASTE**

DIPLOMSKI RAD

Renata Topalović

Matični broj: 284

Split, rujan 2021.

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

**UTJECAJ DODATKA MgO NA SPECIFIČNU PROVODNOST PORTLAND
CEMENTNE PASTE**

DIPLOMSKI RAD

Renata Topalović

Matični broj: 284

Split, rujan 2021.

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

**EFFECT OF MgO ADDITIVE ON THE SPECIFIC CONDUCTIVITY OF PORTLAND
CEMENT PASTE**

DIPLOMA THESIS

Renata Topalović

Parent number: 284

Split, September 2021.

TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

DIPLOMSKI RAD

Sveučilište u Splitu

Kemijsko-tehnološki fakultet u Splitu

Diplomski studij Kemijske tehnologije

Znanstveno područje: Tehničke znanosti

Znanstveno polje: Kemijsko inženjerstvo

Tema rada je prihvaćena na 6. elektroničkoj sjednici Fakultetskog vijeća Kemijsko-tehnološkog fakulteta dana 16. prosinca 2020. godine.

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

UTJECAJ DODATKA MgO NA SPECIFIČNU PROVODNOST PORTLAND CEMENTNE PASTE

Renata Topalović, 284

Sažetak: U ovom radu provedeno je određivanje specifične električne provodnosti cementnih pasti bez dodatka, te uz dodatak 5 mas. % i 10 mas. % MgO. Ispitivan je utjecaj dodatka MgO na pojavu maksimuma specifične električne provodnosti cementnih pasti. Mjerenja su provedena u termostatu pri 20 °C i pri vodocementnom $V/C = 0,5$ i voda/kruto omjeru, $V/K = 0,5$. Sve dobivene krivulje ovisnosti specifične električne provodnosti o vremenu hidratacije pokazuju sličan oblik s naglašenim maksimumom specifične električne provodnosti. Iz rezultata se može zaključiti da čisti portland cement ima najveću vrijednost specifične električne provodnosti koja iznosi $18,22 \text{ mS cm}^{-1}$, dok dodatak prirodnog i sintetskog MgO uzrokuje pad specifične električne provodnosti.

Ključne riječi: Portland cement, MgO, specifična električna provodnost, konduktometar, hidratacija.

Rad sadrži: 42 stranice, 13 slika, 5 tablica, 24 literaturnih referenci

Jezik izvornika: hrvatski

Sastav Povjerenstva za obranu:

1. prof. dr. sc. Pero Dabić – predsjednik
2. dr.sc. Jelena Jakić, znanstveni suradnik – član
3. izv.prof.dr.sc. Damir Barbir – član-mentor

Datum obrane: 20. rujna 2021.

Rad je u tiskanom i elektroničkom (pdf format) 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: Chemical technology, Materials

Scientific area: Technical Sciences

Scientific field: Chemical Engineering

Thesis subject was approved by Faculty Council of Faculty of Chemistry and Technology, session no. 6 from December 16th 2020.

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

EFFECT OF MgO ADDITIVE ON THE SPECIFIC CONDUCTIVITY OF PORTLAND CEMENT PASTE

Renata Topalović, 284

Abstract: In this paper, the determination of the specific electrical conductivity of the cement pastes was carried out without the addition and with addition of 5 wt. % and 10 wt. % MgO. The effect of MgO addition on the appearance of the maximum specific electrical conductivity of cement pastes was examined. The measurements were carried out in the thermostat at 20 °C and at the water/cement ratio, $W/C = 0.5$ and water/solid ratio, $W/S = 0.5$. All obtained curves of specific electrical conductivity dependence on the hydration time of the cement paste show a similar shape with a pronounced maximum of the specific electrical conductivity. From the results it can be concluded that pure portland cement has the highest value of specific electrical conductivity which is 18.22 mS cm^{-1} , while the addition of natural and synthetic MgO causes a decrease of specific electrical conductivity. Samples with the addition of MgO have the appearance of a maximum of specific electrical conductivity in earlier hydration times.

Keywords: Portland cement, MgO, specific electrical conductivity, conductivity meter, hydration.

Thesis contains: 42 pages, 13 figures, 5 tables, 24 references

Original in: Croatia

Defence committee:

1. Ph.D. Pero Dabić, Full prof. – chair person
2. Ph.D. Jelena Jakić, Scientific associate – member
3. Ph.D. Damir Barbir, Assistant prof. - supervisor

Defence date: September 20 2021.

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

Diplomski rad je izrađen u Zavodu za anorgansku tehnologiju, Kemijsko-tehnološkog fakulteta u Splitu pod mentorstvom izv. prof. dr. sc. Damira Barbira, u razdoblju od ožujka do rujna 2021. godine.

Zahvaljujem mentoru izv.prof.dr.sc. Damiru Barbiru na savjetima i pomoći pri izradi ovog diplomskog rada.

Veliko hvala mojim roditeljima što su mi omogućili školovanje, te cijeloj mojoj obitelji na pruženoj podršci tijekom studija.

ZADATAK DIPLOMSKOG RADA

- Komercijalni MgO i $\text{Mg}(\text{OH})_2$ dobiven iz morske vode žariti 5 sati pri temperaturi od 800 °C.
- Portland cement CEM I 42,5 R sušiti pri 105 °C do konstantne mase.
- Odrediti kemijski sastav portland cementa CEM I.
- Pripraviti portland cementne paste uz dodatak 5 i 10 mas.% komercijalnog MgO i MgO dobivenog iz morske vode. Mjerenja provesti u termostatu pri 20 °C i pri vodocementnom, $V/C = 0,5$ i voda/kruto omjeru, $V/K = 0,5$.
- Nakon provedenih mjerenja rezultate obraditi u Microsoft Excelu te grafički prikazati ovisnosti specifične električne provodnosti o vremenu hidratacije cementnih pasti.

SAŽETAK

U ovom radu provedeno je određivanje specifične električne provodnosti cementnih pasti bez dodatka, te uz dodatak 5 mas. % i 10 mas. % MgO. Ispitivan je utjecaj dodatka MgO na pojavu maksimuma specifične električne provodnosti cementnih pasti. Mjerenja su provedena u termostatu pri 20 °C i pri vodocementnom $V/C = 0,5$ i voda/kruto omjeru, $V/K = 0,5$.

Sve dobivene krivulje ovisnosti specifične električne provodnosti o vremenu hidratacije pokazuju sličan oblik s naglašenim maksimumom specifične električne provodnosti.

Iz rezultata se može zaključiti da čisti portland cement ima najveću vrijednost specifične električne provodnosti koja iznosi $18,22 \text{ mS cm}^{-1}$, dok dodatak prirodnog i sintetskog MgO uzrokuje pad specifične električne provodnosti.

Uzorci s dodatkom MgO imaju pojavu maksimuma specifične električne provodnosti u ranijim vremenima hidratacije. To je i za očekivati budući da dodatak praha MgO djeluje na upijanje vode, stoga i na ranije vezivanje (brže postizanje maksimalne provodnosti).

Ključne riječi: Portland cement, MgO, specifična električna provodnost, konduktometar, hidratacija.

SUMMARY

In this paper, the determination of the specific electrical conductivity of the cement pastes was carried out without the addition and with addition of 5 wt. % and 10 wt. % MgO. The effect of MgO addition on the appearance of the maximum specific electrical conductivity of cement pastes was examined. The measurements were carried out in the thermostat at 20 °C and at the water/cement ratio, $W/C = 0.5$ and water/solid ratio, $W/S = 0.5$.

All obtained curves of specific electrical conductivity dependence on the hydration time of the cement paste show a similar shape with a pronounced maximum of the specific electrical conductivity.

From the results it can be concluded that pure portland cement has the highest value of specific electrical conductivity which is 18.22 mS cm^{-1} , while the addition of natural and synthetic MgO causes a decrease of specific electrical conductivity.

Keywords: Portland cement, MgO, specific electrical conductivity, conductivity meter, hydration.

SADRŽAJ

| | |
|---|----|
| UVOD | 1 |
| 1. OPĆI DIO | 2 |
| 1.1. Cementna industrija | 3 |
| 1.2. Cement | 3 |
| 1.2.1. Fizikalna svojstva cementa | 5 |
| 1.2.2. Portland cement | 6 |
| 1.2.3. Hidratacija portland cementa | 10 |
| 1.2.4. Produkti hidratacije i struktura očvrsele cementne paste | 13 |
| 1.3. Proizvodnja MgO..... | 15 |
| 1.4. Svojstva MgO | 16 |
| 1.5. Svojstva cementnih materijala s dodanim MgO | 18 |
| 1.6. Primjena „Mg betona“ za izgradnju brana | 22 |
| 1.7. Konduktometrija | 24 |
| 1.7.1. Instrumenti za mjerenje električne provodnosti | 25 |
| 1.7.2. Specifična električna provodnost cementnih pasti | 25 |
| 2. EKSPERIMENTALNI DIO | 27 |
| 2.1. Cilj rada..... | 28 |
| 2.2. Karakterizacija uzoraka..... | 28 |
| 2.3. Priprema uzoraka | 30 |
| 2.4. Opis aparature i postupak mjerenja..... | 31 |
| 2.5. Određivanje konstante mjerne elektrode konduktometra..... | 32 |
| 3. REZULTATI I RASPRAVA | 33 |
| 4. ZAKLJUČCI | 40 |
| 5. LITERATURA | 41 |

UVOD

Cement je hidraulično vezivo, tj. fino mljeven anorganski materijal koji pomiješan s vodom tvori cementnu pastu, koja reakcijama hidratacije očvršćuje, te zadržava stabilnost i čvrstoću i pod vodom. Naziv cement u graditeljskoj praksi, koristi se kao skupno ime za sva veziva koja imaju izrazito hidraulična svojstva.

Ova hidraulička svojstva su posljedica reakcija hidratacije cementnih sastojaka. Proces hidratacije podrazumijeva reakciju između fino usitnjenog cementnog veziva i vode, pri čemu nastaju produkti hidratacije i u vodi netopljivi ili vrlo slabo topljivi spojevi. Reakcije hidratacije teku dok ne ponestane reaktanata ili prostora za formiranje produkata hidratacije.

Mjerenjem specifične električne provodnosti pripremljenih cementnih pasti, bez dodatka i uz dodatak 5 i 10 mas.% MgO može se zaključiti o utjecaju dodatka MgO na hidratacijske procese portland cementa. Pojava maksimalne vrijednosti specifične električne provodnosti ukazuje na početak vezivanja cementnog kompozita.

1. OPĆI DIO

1.1. Cementna industrija

Industrija cementa danas je jedna od najvećih zagađivača, doprinoseći 5-7 % ukupnoj globalnoj emisiji CO₂.¹ Potražnja za cementom i prirodnim agregatima eksponencijalno se povećava zbog ubrzanog razvoja građevinarstva.² Za proizvodnju 1 tone cementa potrebno je potrošiti 125 kW električne energije i emitirati 0,89 tona CO₂ u atmosferu.³ Stoga se veliki značaj predaje potražnji za novim rješenjima koja bi omogućila smanjenje štetnog utjecaja cementne industrije na okoliš.

Neka od rješenja uključuju poboljšanje procesa kalcinacije uz korištenje alternativnih goriva i početnih sirovina,¹ dok je djelomično rješenje pronađeno u primjeni održivih materijala, kao što su: leteći pepeo, silica fume, troska, metakaolin i reciklirani agregati u betonu. Međutim, najučinkovitije rješenje s gledišta smanjenja utjecaja na okoliš je izravna zamjena dijela cementa sa sastojcima koji sudjeluju u hidrataciji, osobito ako takvi sastojci potječu iz industrijskog otpada (leteći pepeo, granulirana troska iz peći i pepeo od goriva porijeklom iz palminog ulja).⁴ Jedan od pristupa za postizanje održivih betona je dodatak MgO. Magnezijev oksid se najčešće koristi kao dodatak za proizvodnju cementa. Velika važnost MgO u cementnoj industriji pripisuje se smanjenju troškova i bržoj izgradnji, te bržem postizanju konačne čvrstoće cementnih pasta.³

1.2. Cement

Cement je građevni, kompozitni materijal dobiven usitnjavanjem gipsa i pečenog klinkera u fini prah. Primjenjuje se za pripremu mortova, žbuka i betona miješanjem s određenim punilima i vodom. Prema prijedlogu europske norme za cement EN 197-1 definicija cementa glasi: „Cement je hidraulično vezivo, tj. fino mljeveni anorganski materijal koji pomiješan s vodom daje cementno vezivo koje procesom hidratacije veže i otvrdnjava pri čemu nastaju produkti hidratacije s vezivnim svojstvima, a nakon otvrdnjavanja ima postojani volumen.“⁵

U procesu transformacije osnovnih sirovina do cementne paste postoje dvije faze kemijskih promjena, pri čemu se u prvoj fazi, sirovine sinteriraju, te dolazi do nastajanja minerala klinkera, a u drugoj fazi, hidrataciji, cement hidratizira i nastaje očvrsla cementna pasta.

Cement (Slika 1.) se dijeli na dvije osnovne skupine prema oksidima koji dominiraju u njegovom faznom sustavu:

- Aluminatni cement;
- Silikatni cement.

Aluminatni cement nastaje mljevenjem aluminatnog cementnog klinkera, koji se dobiva pečenjem boksita i vapnenca. Koristi se pri izradi vatrostalnih betona, te pri betoniranju pri niskim temperaturama.

Silikatni cement se dobiva pečenjem vapnenca i lapora. Najznačajniji predstavnik ove skupine je portland cement, koji služi kao osnova za proizvodnju pucolanskih, metalurških i supersulfatnih cementa.

Prema namjeni cementi se dijele na:

- cimente opće namjene gdje spada većina silikatnih cementa i
- cimente posebne namjene ili specijalne cimente gdje spadaju:
- cementi niske topline hidratacije,
- bijeli cementi,
- sulfatno otporni cementi i
- aluminatni cementi.

Ovisno o međusobnom omjeru klinkera i drugih dodataka, cementi opće namjene su podijeljeni u 5 glavnih vrsta:

- CEM I – portlandski cementi
- CEM II – portlandski cement s miješanim dodatkom
- CEM III – metalurški cement
- CEM IV – pucolanski cement
- CEM V – miješani cement.

Navedene vrste cementa se dijele na podvrste, ovisno o udjelu klinkera i upotrebi jednog ili više dodataka. Cement CEM I ima jednu podvrstu, koja se sastoji od 95-100% portland cementa i 0-5% gipsa kao regulatora vezanja. Ostale vrste cementa (CEM II do CEM V) osim klinkera sadrže više dodataka (leteći pepeo, pucolan, SiO₂ prašina, pečeni škriljevac, granulirana troska visoke peći i vapnenac) zbog postizanja željenih hidratacijskih svojstava koja poboljšavaju svojstva cementa i smanjuju troškove njegove proizvodnje.⁶



Slika 1. Cement.⁷

1.2.1. Fizikalna svojstva cementa

Veličina čestica cementa ovisi o procesu mljevenja i može biti različita ovisno o postavljenim zahtjevima za cement. Veličina čestica cementa se uglavnom kreće od 2 do 80 μm , a takvo svojstvo se naziva finoća mliva. Finoća mliva utječe na razvoj čvrstoće i reaktivnost cementa, te će stoga cement veće finoće mliva brže reagirati. Finoća mliva se može odrediti prosijavanjem cementa kroz sita 45 μm i 75 μm , uz pretpostavku da će čestice cementa veće od 45 μm sporo hidratizirati, a čestice cementa veće od 75 μm možda neće uopće do kraja hidratizirati. Kako bi se utvrdila točnost navedenih pretpostavki potrebno je odrediti granulometrijski sastav, odnosno raspodjelu veličine čestica. U industriji se najčešće određuje relativna mjera raspodjele veličine čestica iz analize specifične površine po jedinici mase. Za

obični cement se dobivaju vrijednosti od 300 do 500 m² kg⁻¹. Smanjenjem veličine čestica cementa povećava se specifična površina.

1.2.2. Portland cement

Silikatni ili portland cement je mineralno hidraulično vezivo koje se proizvodi složenim tehnološkim procesom. Prema hrvatskom standardu, HRN EN 197-1 portland cementom se definira svaki cement koji je proizveden od portland cementnog klinkera i regulatora vezanja (prirodne sadre ili gipsa).⁸

Proizvodnja portland cementa je složen tehnološki proces u kojemu se iz osnovne sirovine dobiva portland cementni klinker čiji je sastav prikazan u tablici 1., te potom cementno vezivo. Cjeloviti tehnološki proces se sastoji od četiri osnovna koraka: proizvodnja sirovine, proizvodnja portlandskog klinkera, proizvodnja portlandskog cementa, te pakiranje i prijevoz.

Najčešće se kao osnovne sirovine koriste glina i vapnenac ili glina i lapor, te nastaje cementni klinker, koji se nakon hlađenja i uklanjanja slobodnog vapna, CaO_{sl}, melje s odgovarajućim iznosom 2-4 mas.% prirodnog gipsa ili sadre, CaSO₄ • 2H₂O, što predstavlja krajnji proizvod. Treba napomenuti da prirodni gips služi kao regulator vremena vezanja i utječe na obradljivost pripremljenih cementnih kompozita. Polaznu smjesu za proizvodnju portland cementa čine vapnena i glinena komponenta u omjeru 3:1.

Tablica 1. Kemijski sastav portland cementnog klinkera⁹

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

Slobodni kalcijev oksid (CaO) u portland cementu je najnepoželjniji sastojak jer kao takav može uzrokovati pukotine u očvrsluloj cementnoj pasti, a nastaje kod nepravilnog omjera sirovina, nedovoljnog vremena i nedovoljne temperature u peći, te kod nepravilnog miješanja. Magnezijev oksid (MgO) u portland cementnom klinkeru dijelom može difundirati u očvrslu otopinu s raznim mineralima, dok se preostali dio javlja kao kristalizirani MgO, koji se još naziva i periklas. Hidratacija periklasa u magnezijev hidroksid (Mg(OH)₂) je ekspanzivan i spor proces koji može uzrokovati pukotine u očvrsluloj cementnoj pasti pod određenim uvjetima. Kalcijev oksid i magnezijev oksid formiraju kubičnu strukturu s magnezijevim, odnosno kalcijevim ionom okruženim sa šest iona kisika u pravilni tetraedar. Veličina Mg²⁺ iona je takva da su ioni kisika u strukturi MgO u bliskom kontaktu i ioni Mg²⁺ su stoga gusto složeni u međuprostoru. Kod strukture CaO, veličina Ca²⁺ iona je veća, a ioni kisika su razdvojeni tako da Ca²⁺ ioni nisu dobro složeni. Posljedica toga je da je kristalizirani MgO manje reaktivan u kontaktu s vodom, nego kristalizirani CaO nastao u istim temperaturnim uvjetima u peći. Upravo zbog toga veća količina kristaliziranog CaO može uzrokovati pukotine, dok ista količina kristaliziranog MgO neće biti štetna. Ova pojava se naziva nepostojanost volumena.⁶

Proizvodnja portland cementa zahtijeva velike količine sirovina, tako da su tvornice za proizvodnju najčešće smještene u blizini izvora jedne od dvije osnovne komponente (vapnenac i glinena komponenta). Sirovine sadržavaju i druge važne sastojke. Glina npr. sadržava okside magnezija, aluminijske, željezne, natrijske i kalijevske. Oksidi aluminijske i željezne utječu na sastav i proizvodnju cementa, te omogućavaju formiranje kalcijevih silikata na manjim temperaturama nego što bi inače bilo potrebno. Ako u sirovini nema dovoljno minerala željezne i aluminijske, oni se onda dodaju sirovini tijekom proizvodnje u obliku sekundarnih materijala kao što su željezna rudača i boksit.

Proces proizvodnje portland cementa sastoji se od nekoliko faza:

- prvo se osnovne sirovine, vapnenac i glina dobro usitne i homogeniziraju,
- homogenizirana mješavina se uvodi u predkalcinatore, a nakon toga u rotacijsku peć uz postepeno zagrijavanje, pri čemu voda ishlapi, te dolazi do razlaganja karbonata prema sljedećoj reakciji:



Nastali CO₂ se otplini iz peći.

- zatim slijedi proces sinteriranja pri temperaturi 1350-1450 °C, pri čemu mješavina prelazi u kalcij aluminat i kalcij silikate, dok manji dio mješavine prelazi u druge spojeve,
- nastali cementni klinker se hladi nakon izlaska iz rotacijske peći, te se uklanja slobodno vapno
- ohlađeni klinker se uz dodatak gipsa melje i homogenizira u finu prašinu koja predstavlja konačni proizvod, portland cement čiji je mineraloški sastav prikazan u tablici 2.¹⁰

- **Tablica 2.** Mineraloški sastav portland cementa⁹

| Naziv | Kemijska formula | Oznaka |
|-----------------------------|---|-------------------|
| Trikalcijev silikat | 3CaO·SiO ₂ | C ₃ S |
| Dikalcijski silikat | 2CaO·SiO ₂ | C ₂ S |
| Trikalcijev aluminat | 3CaO·Al ₂ O ₃ | C ₃ A |
| Tetrakalcijevaluminat ferit | 4CaO·AlO ₃ ·Fe ₂ O ₃ | C ₄ AF |
| Gips | CaSO ₄ ·2H ₂ O | CSH ₂ |

C₃S - alit

Trikalcijev silikat, C₃S ili alit je glavni mineral običnog portland cementnog klinkera, s masenim udjelom višim od 50%, koji vrlo brzo hidratizira i očvršćava. Pri hidrataciji oslobađa toplinu od oko 502 J/g i daje slobodno vapno pa su zato alitni cementi osjetljiviji na štetno djelovanje kiselina. Doprinosi ranoj čvrstoći već nakon sedam dana, a maksimalnu čvrstoću postiže nakon 28 dana. C₃S nastaje reakcijom C₂S i CaO iznad 1250 °C, jer ispod te temperature dolazi do raspada na C₂S i CaO. Stabilan je na temperaturama između 1200-1900 °C.

β-C₂S – belit

Dikalcijski silikat, belit je uobičajeni sastojak portland cementnog klinkera s udjelom do 30%. Stabilan je između 675 i 1150 °C. Sporo hidratizira i očvršćava. Belit daje čvrstoću cementu u

vremenskom periodu od jedne godine i kasnije. Toplina hidratacije iznosi oko 251 J/g. Za cemente niske topline hidratacije potrebno je povećati količinu C_2S .

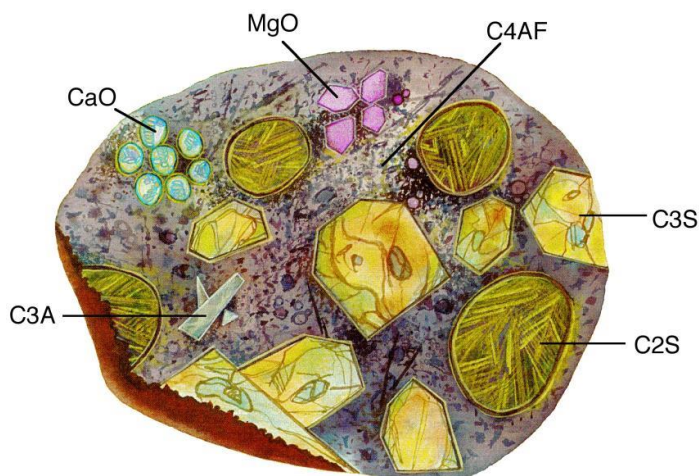
C_3A – aluminatna faza

Trikalcijev aluminat vrlo brzo reagira s vodom, ali nema posebno izražene hidrauličke karakteristike. Koristan je za postizanje ranih čvrstoća cementa (velika toplina hidratacije), te već u prvom danu daje početnu čvrstoću cementnom vezivu. Reakcijom sa sulfatima stvara ekspanzivni etringit, što je nepoželjno zbog povećanja volumena i stvaranja pukotina unutar očvrslje cementne paste.

C_4AF – aluminat-feritna faza

C_4AF je čvrsta otopina koja kristalizira rompski. Ova faza neznatno utječe na čvrstoću cementnog veziva i kristalizira kao posljednji mineral klinkera prizmatičnog oblika. Nema značajnijeg utjecaja na svojstva, odnosno utječe jedino na boju cementa (više C_4AF – sivi cement; manje C_4AF – svjetliji cement). C_4AF ima ulogu topitelja i tali se pri temperaturi od 1410 °C. Tijekom hidratacije razvija toplinu i reagira brzo, ali sporije u odnosu na C_3A .¹¹

Slikovni prikaz minerala portland cementa prikazan je na slici 2.

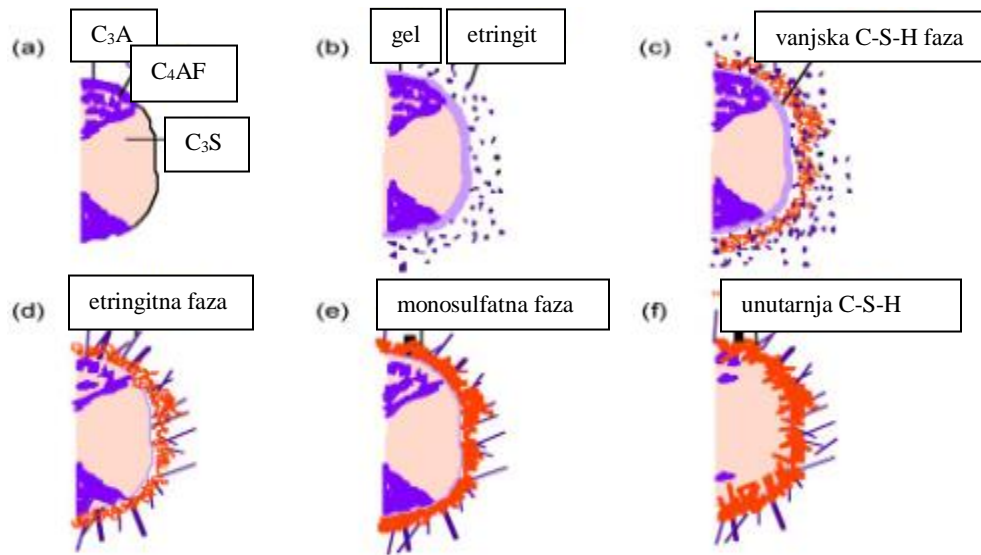


Slika 2. Minerali portland cementa.¹²

1.2.3. Hidratacija portland cementa

Hidratacija je vrlo složen fizikalno-kemijski proces do kojeg dolazi prilikom miješanja cementa kao veziva s vodom. Reakcije hidratacije se odvijaju istodobno utječući jedna na drugu. To su dugotrajne reakcije koje teku u smjeru uspostave ravnoteže. Proces hidratacije je egzoterman proces što znači da pri tom procesu dolazi do oslobađanja topline. To je svojstvo nepoželjno kod izrade betonskih blokova gdje temperatura u unutrašnjosti bloka raste, dok temperatura na površini bloka pada jer se toplina predaje okolini, što uzrokuje nastajanje pukotina u betonu.

Hidratacija portland cementa (Slika 3.) je slijed kemijskih reakcija koje se odvijaju između sastojaka portland cementnog klinkera, kalcijevog sulfata i vode. Na početku procesa hidratacije mješavina anhidridnog cementnog praha i vode se počinje ugušćivati, što označava početak vezivanja. Taj proces je praćen porastom viskoznosti sustava i smanjenjem poroznosti. Kemijska reakcija između cementa i vode odvija se na granici faza čestica cementa i vode, pri čemu dolazi do nastajanja kalcijevog hidroksida i cementnog gela, te nešto etringita. Procesom hidratacije, molekule vode obavijaju ione čestica cementa te omogućavaju njihovo sređivanje u novonastale gel i kristalne strukture. Očvršćavanje cementne paste predstavlja završetak vezanja, te određuje konačna mehanička svojstva. Kao jedna od posljedica kemijskih reakcija između vode i sastojaka cementa je pretvorba, odnosno transformacija fluidne i obradive cementne suspenzije u pastu koja više ne pokazuje svojstva plastičnosti i fluidnosti, odnosno u čvrstu tvorevinu nalik kamenu (cementni kamen). Taj prijelaz iz fluidnog i plastičnog stanja u stanje slično kamenu naziva se stvrdnjavanje, tj. solidifikacija cementnog veziva, a posljedica je formiranja međusobno isprepletenih komponenti hidratacije.



Slika 3. Shema hidratacije cementa: a) nehidratizirani cement, b) hidratizirani cement nakon 10 minuta, c) nakon 10 sati, d) nakon 18 sati, e) nakon 1 – 3 dana, f) nakon dva tjedna.¹³

Proces hidratacije portland cementa zbog njegove složenosti nastoji se prikazati pojednostavljenim reakcijama pojedinih sastojaka cementnog klinkera.

Hidratacija C₃S ili alita

Trikalcijev silikat, odnosno alit je glavni sastojak portland cementa, te određuje većinu svojstava portland cementnog kompozita.

Alit hidratizira prema jednadžbi:



Hidratacijom dolazi do povećanja topline (egzotermna reakcija), nastaje Ca(OH)₂ koji se još naziva portlandit jer ima istu strukturu kao i prirodni mineral i formira se slabo kristalični produkt, C₃S₂H₄, koji se označava kao C-S-H produkt. Kemijski sastav kalcijevih silikat hidrata (C-S-H) se razlikuje ovisno o temperaturi, vodocementnom omjeru i stupnju hidratacije.

Hidratacija C₂S ili belita

Hidratacija dikalcijevog silikata ili belita prikazana je sljedećom jednačbom:



Usporedbom reakcija hidratacije alita i belita vidi se da alit daje znatno veću količinu CH, dok belit sadrži veći udio C-S-H produkta. Prema tome se može očekivati da će konačna čvrstoća belitnih cementnih kompozita biti veća u odnosu na alitne. Proces je egzoterman, ali se oslobađa manje topline u usporedbi sa reakcijom alita sa vodom, te je manja i brzina hidratacije, odnosno reakcije belita su 10-30 puta sporije.

Hidratacija C₃A

Trikalcijev aluminat odmah reagira s vodom. U čistom portlandskom cementu hidratacija C₃A se uvijek odvija uz prisutnost gipsa (sulfata), ali osnovna reakcija aluminata i vode može teći i bez prisutnosti gipsa ili sulfata.¹¹

Čista aluminatna faza hidratizira prema jednačbi:



Za hidrataciju C₃A karakteristična je visoka toplina hidratacije, što uzrokuje prijelaz heksagonskih hidrata u kubične hidrate. Proces je prikazan jednačbom:



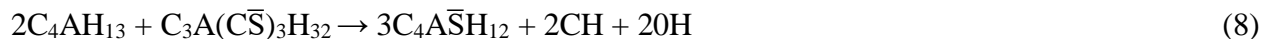
U prisutnosti vapna C₃A reagira s vodom prema jednačbi:



Prilikom dodatka gipsa cementnom klinkeru tijekom mljevenja aluminatna faza hidratizira, te nastaje etringit. Etringit je prvi hidrat koji kristalizira zbog velikog omjera sulfata i aluminata u otopini tijekom prvih 60 minuta hidratacije. Kod običnih cementa koji sadrže oko 5% gipsa, nastanak etringita uzrokuje gubitak obradljivosti, vezivanje i rani razvoj čvrstoće.



Nakon što se gips potroši, etringit reagira s C_4AH_{13} pri čemu nastaje monosulfat aluminat hidrat prema jednadžbi:



Kao konačan produkt nastaje čvrsta otopina C_4ASH_{12} i C_4AH_{13} .

Hidratacija C_4AF

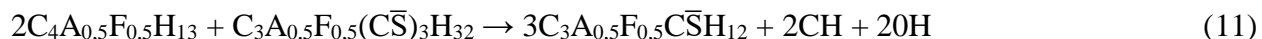
U prisutnosti vapna hidratacija feritne faze može se prikazati jednadžbom:



U prisutnosti vapna i gipsa hidratacijom feritne faze nastaje etringitna faza ili AF_t faza prema jednadžbi:



Kada se utroši sav gips, $C_4A_{0,5}F_{0,5}H_{13}$ reagira s etringitnom fazom dajući monosulfatnu ili AF_m fazu¹¹:



1.2.4. Produkti hidratacije i struktura očvrsele cementne paste

Prvi produkti hidratacije u ranoj fazi formiraju površinski sloj na česticama cementa koji sprječavaju daljnje reakcije za vrijeme mirovanja. Vrijeme mirovanja završava u trenutku kada se raskine površinski sloj zbog nastanka unutrašnjeg tlaka osmoze ili zbog kristala kalcijevog hidroksida ($Ca(OH)_2$), što omogućava brži nastavak hidratacije.

Očvrsla portland cementna pasta koja nije u potpunosti hidratizirana sastavljena je od:

- nehidratiziranih dijelova čestica cementa
- kapilarnih pora – neispunjenih dijelova između zrna cementa
- amorfne mase, pretežito C-S-H faze, s malim nepravilnim vlaknastim česticama (od kojih su neke šuplje, neke plosnate, a neke su čvrste), obično duljine od 0,5 do 2 μm i promjera

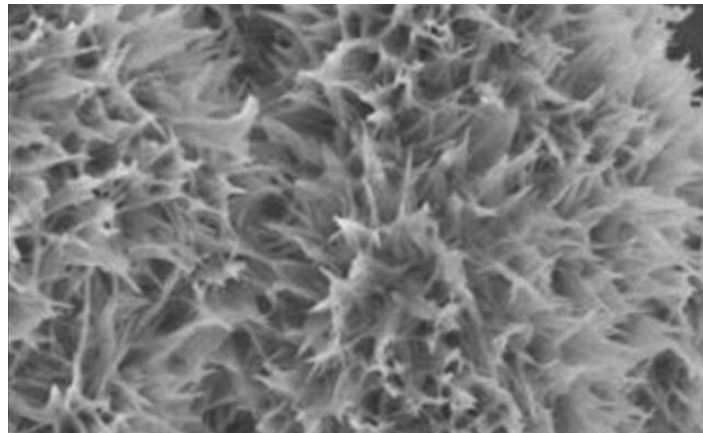
manjeg od 0,2 μm , s vrlo velikom specifičnom površinom ($\sim 200\,000\text{ m}^2/\text{kg}$) koja je tisuću puta veća od čestica cementa koje su ušle u reakciju

- velikih heksagonskih kristala kalcijevog hidroksida ($\text{Ca}(\text{OH})_2$)
- AF_t i AF_m produkata i
- vodene otopine.

Potpuno hidratizirana čvrsta portland cementna pasta sadrži dijelom nehidratizirane dijelove cementa, kao i vodenu fazu jer se smatra da je vodena faza uključena u produkte hidratacije.

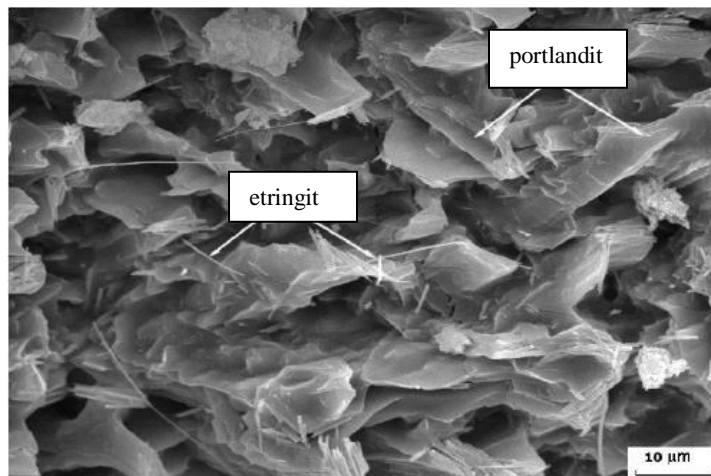
C-S-H produkt (Slika 4.) sadrži značajne količine nečistoća, tj. drugih oksida koji s C-S-H tvore krute otopine. Poznato je i da se sulfati ugrađuju u strukturu C-S-H, čime se smanjuje količina sulfata raspoloživa za druge reakcije, te je stoga sastav C-S-H produkta dosta varijabilan.

Razlog variranja sadržaja vode u C-S-H produktu je taj što ne postoji oštra razlika između vode koja je sastavni dio C-S-H strukture i vode koja je prisutna u mikroporama. Stalna interakcija između C-S-H i vode uzrokuje poteškoće pri određivanju specifične površine, gustoće i veličinske raspodjele pora. Uklanjanjem vode u tijeku procesa sušenja može se promijeniti mikrostruktura C-S-H produkta. Također je moguć postupak zamjene vode s organskim otapalom.⁵



Slika 4. SEM prikaz C-S-H gela.¹⁴

Kalcijev hidroksid (Slika 5.) u hidratiziranoj portland cementnoj pasti je prisutan najvećim dijelom kao kristalična faza. Kristali $\text{Ca}(\text{OH})_2$ su heksagonske pločice, koje su za dva ili tri reda veličine veće od C-S-H čestica. Ovi kristali rastu unutar pora ispunjenih otopinom, a u nekim slučajevima su potpuno urasli u djelomično hidratizirana zrnca. Na rast i morfologiju kristala utječu temperatura i prisutnost dodataka za beton.⁵



Slika 5. SEM prikaz $\text{Ca}(\text{OH})_2$ i etringita.¹⁴

1.3. Proizvodnja MgO

MgO se danas uglavnom proizvodi kalciniranjem magnezita u procesima sličnim proizvodnji vapna iz vapnenca. Manji dio svjetske proizvodnje MgO potječe iz morske vode ili drugih izvora.

Najčešće primjenjivana metoda za proizvodnju MgO je kalciniranje magnezita:



U navedenom postupku se koristi peć s promjenjivom temperaturom, ovisno o zahtjevanoj reaktivnosti MgO. Općenito se proizvode četiri vrste MgO: lagano pečeni ili kaustično kalcinirani MgO (700-1000 °C) s najvećom reaktivnošću i najvećom specifičnom površinom; teško pečeni MgO (1000-1500 °C) s nižom reaktivnošću i specifičnom površinom; mrtvo pečeni MgO (1400-

2000 °C) s najmanjom specifičnom površinom, što ga čini gotovo nereaktivnim i topljeni MgO s najmanjom reaktivnošću.³

Kalciniranje magnezijevog hidroksida podrazumijeva zagrijavanje filtarskog kolača koji sadrži 50-72% čvrstog magnezijevog hidroksida.



Postupak je sličan proizvodnji MgO iz morske vode ili salamure. Nakon postavljanja filterskog kolača u peć, reakcije razgradnje započinju pri 350 °C uz brzi porast na veće temperature. Tijekom kalciniranja događa se nekoliko procesa, uključujući dehidraciju filterskog kolača, dekompoziciju suhog magnezijevog hidroksida i sinteriranje MgO. Uklanjanje kemijski vezane vode iz magnezijevog hidroksida je težak proces bez povišenja temperature iznad 1000 °C.¹⁵

MgO se može dobiti i alkalnim taloženjem brucita (Mg(OH)_2) ili iz salamure bogate magnezijem. U navedenom postupku koncentracija Mg^{2+} je oko 1,4 g/L. Morska voda je prethodno tretirana sa sumpornom kiselinom radi snižavanja pH na 4 zbog uklanjanja karbonata. Zatim se dodaje vapno ili natrijev hidroksid zbog povišenja pH iznad točke taloženja brucita (pH 10,5). Natrijev hidroksid se upotrebljava za dobivanje MgO s malim udjelom kalcija. Vapno iz dolomitnog vapnenca se koristi za smanjenje zahtijevane količine aditiva. Nakon filtracije brucitne kaše, dobiveni filterski kolač se razgrađuje pri temperaturama iznad 350 °C, trošeći više energije u odnosu na metodu kalciniranja magnezita.¹⁶

1.4. Svojstva MgO

Fizička svojstva

MgO se obično koristi kao dodatak sirovini za proizvodnju portland cementa. Dobiva se procesom kalciniranja MgCO_3 pri temperaturama 1400-2000 °C. Ovako visoke temperature omogućavaju formiranje kristalne strukture, sa smanjenom reaktivnošću i brzinom hidratacije. Ovo ponašanje uzrokuje usporenu ekspanziju, što dovodi do naknadnog pucanja cementne paste.¹⁷ Zbog navedenog ponašanja, standard EN 197 ukazuje da sadržaj MgO u cementu ne smije prelaziti

5%. Međutim, ovisno o promjenjivoj temperaturi kalcinacije, može se dobiti MgO potpuno različitih fizikalno-kemijskih svojstava.

Toplinska vodljivost MgO pokazuje vrijednosti između 0,03 i 0,10 cal s⁻¹ cm⁻² °C⁻¹ cm. Također je utvrđeno da je električni otpor MgO vrlo visok, što ga čini izvrsnim visokotemperaturnim električnim izolatorom. Odnos između specifičnog otpora (ρ) MgO i temperature može se izraziti relacijom: $\rho = Ae^{B/t}$, gdje su A i B specifične konstante.

Toplinska ekspanzija MgO najveća je u odnosu na sve ostale čiste vatrostalne okside. Ekspanzijska mjerenja provedena su na pojedinačnim kristalima MgO i sinteriranom MgO visoke čistoće.

Što se tiče strukturnih svojstava MgO ima tlačnu čvrstoću u rasponu 0,83-1,44 GPa, vlačnu čvrstoću 96 MPa, modul elastičnosti između 210-317 GPa i snagu fleksibilnosti 90 MPa.¹⁷

Reaktivnost

MgO reagira s vodom i razrijeđenim kiselinama, pri čemu njegova reaktivnost ovisi o fizikalnim svojstvima i čistoći materijala. Reaktivnost MgO se povećava sa smanjenjem veličine njegovih čestica i posljedično tome povećanjem specifične površine tih čestica.¹⁷ Veličina površine MgO čestica i sama veličina čestica ovise o uvjetima proizvodnje (vrsta i čistoća sirovine, temperatura kalcinacije i vrijeme kalcinacije).

Slično kao i ostale vrste metalnih oksida, MgO ima različite površinske nedostatke, odnosno defekte, koji značajno utječu na njegovu reaktivnost. Reaktivnost MgO također ovisi i o kemijskoj prirodi prekursora iz kojeg se proizvodi, te se procjenjuje prema brzini neutralizacije otopina slabe kiseline, uključujući limunsku kiselinu i octenu kiselinu.

Za proizvodnju MgO, MgCO₃ prolazi proces kalcinacije u peći na određenoj temperaturi (temperatura kalcinacije) i vremenu zadržavanja (vrijeme kalcinacije). Aktivnost MgO procjenjuje se mjerenjem vremena potrebnog za potpunu neutralizaciju kisele otopine (vrijeme neutralizacije). MgO s većom reaktivnošću pokazuje kraće vrijeme neutralizacije. Vrijeme neutralizacije ovisi o vremenu i temperaturi kalcinacije.¹⁸

1.5. Svojstva cementnih materijala s dodanim MgO

MgO u cementnim materijalima

Cementi s visokim sadržajem MgO stekli su značajnu popularnost u posljednjem desetljeću, najviše zbog zabrinutosti uzrokovane klimatskim promjenama, te s namjerom smanjenja emisije CO₂ što je povezano s proizvodnjom konvencionalnih portlandskih cementa.¹⁹

Upotreba MgO u nekim uvjetima kalciniranja portland cementa može smanjiti troškove i ubrzati proces izgradnje. Međutim glavna motivacija za razvoj i poboljšanje cementa na bazi MgO je ekološke prirode. Temperature potrebne za proizvodnju MgO su niže u usporedbi s temperaturama koje su potrebne za pretvorbu CaCO₃ u obični portlandski cement, što dovodi do uštede energije. Isto tako, MgO u cementima ima sposobnost apsorbirati CO₂ iz atmosfere, formirajući karbonate i hidroksikarbonate.¹⁹

Općenito se koriste dvije glavne metode za dodavanje MgO u cementne materijale. Prva metoda sastoji se od povećanja udjela minerala magnezijevog oksida u cementnom klinkeru. Ova metoda se koristi u Kini već 40 godina za izgradnju betonskih brana. Druga metoda podrazumijeva pripremu MgO iz magnezita (MgCO₃) kalcinacijom, nakon čega slijedi ugrađivanje materijala u beton. Prilikom korištenja druge metode, važno je homogeno dispergirati MgO u cementu odgovarajućim postupkom miješanja, kako bi se izbjegla heterogena ekspanzija koja bi mogla dovesti do uništenja betona.¹⁹

Konačni produkt hidratacije MgO je magnezijev hidroksid, Mg(OH)₂ prema reakciji:



Budući da nastali Mg(OH)₂ ima veći volumen od početnih reaktanata, beton koji sadrži dodatak MgO je ekspanzivan. Ekspanzija volumena ovakvog betona se događa u kasnoj dobi (nakon sedam dana). Skupljanja betona prilikom njegovog hlađenja djelomično su kompenzirana ovom ekspanzijom, što je od velikog značaja za gradnju različitih objekata i brana.

Mehanička svojstva

Dodatak MgO cementu dovodi do smanjenja čvrstoće cementnih pasta, žbuka i betona. Zapravo je ovakvo ponašanje primijećeno prilikom promatranja tlačne čvrstoće, čvrstoće savijanja i vlačne čvrstoće. Dodatkom većih količina MgO dolazi do sve većeg smanjenja čvrstoće.²⁰

Na osnovu ponašanja cementnih materijala s dodatcima MgO izvedeni su sljedeći zaključci²⁰:

- Tlačna čvrstoća općenito opada uvođenjem MgO bez obzira na brzinu uvođenja i reaktivnost MgO. Smanjenje tlačne čvrstoće iznosi oko 10% i 30% prilikom dodatka 5% i 20% MgO.
- Čvrstoća savijanja također se smanjuje upotrebom reaktivnog MgO, pri čemu su postotci smanjenja slični kao kod tlačne čvrstoće.
- Modul elastičnosti blago se smanjuje sa upotrebom reaktivnog MgO. Modul elastičnosti se smanjuje za 10% kada se MgO doda u količini od 20%.
- Općenito smanjenje mehaničkih svojstava posljedica je rjeđeg formiranja C-S-H veza.
- Dodatak MgO dovodi do bržeg postizanja konačne čvrstoće cementnih materijala, posebno ako se koristi visoko reaktivni MgO.
- Istovremeno uvođenje MgO i troske uzrokuje pojavu kemijskih reakcija koje favoriziraju čvrstoću cementnih materijala.

Trajnost cementnih materijala s dodatkom MgO

Općenito, dodatak MgO cementnim materijalima dovodi do manje apsorpcije vode, većeg koeficijenta migracije kloridnih iona i veće početne ekspanzije. Dodatak od 1% MgO je definiran kao optimalna količina za postizanje maksimalnih poboljšanja mehaničke čvrstoće i apsorpcije vode u mortovima. Dodatak MgO u količini od 20% može dovesti do smanjenja volumena pora za 32% u 28 dana, u usporedbi s referentnom cementnom pastom pri ubrzanjoj karbonizaciji. Suprotno tome, pronađeno je povećanje volumena pora za 6-10% u cementnim pastama s 10-40% MgO, u uvjetima bez karbonizacije.²⁰

Do danas dostupni rezultati u literaturi povezani s trajnošću cementnih materijala s dodatkom reaktivnog MgO donose sljedeće zaključke²⁰:

- Poroznost se općenito povećava dodatkom MgO u cementne materijale, bez obzira na omjer zamjene i njegovu reaktivnost. Povećanje poroznosti biti će veće od 10% prilikom dodatka MgO u iznosu većem od 5%. Međutim, pojedina ispitivanja poroznosti su pokazala poboljšanje ovog svojstva pri upotrebi MgO u količini manjoj od 5%.
- Dubina karbonizacije povećava se uz upotrebu MgO, pri čemu ovo povećanje može dostići i do 4x za udjel od 20% MgO.
- MgO može imati utjecaj na otpornost betona na procese smrzavanje/odmrzavanje.
- Ekspanzija cementnih materijala se kontrolira sadržajem MgO, vremenom neutralizacije, temperaturom stvrdnjavanja i razinom reaktivnosti MgO. Veći sadržaj MgO dovodi do veće početne vrijednosti ekspanzije. Također, visoko reaktivni MgO vodi ka većoj ekspanziji.
- Što se tiče skupljanja, učinak dodatka MgO ovisi o njegovoj reaktivnosti i udjelu. Skupljanje je uvijek niže uz dodatak MgO. Dodatak MgO u iznosu od 15% dovodi do značajnog smanjenja skupljanja.

Autogena ekspanzija (širenje)

Autogeno širenje betona s dodatkom MgO ovisi o vrsti MgO praha i proporcionalno je količini dodanog praha i temperaturi betona. Veličina i proces širenja ovise o temperaturi sinteriranja MgO praha, odnosno što je temperatura sinteriranja viša, to je proces širenja manji i duže je vrijeme trajanja procesa hidratacije MgO. Budući da je hidratacija MgO postupan i nepovratan proces, $Mg(OH)_2$ je stabilan i njegova ekspanzija je stabilna i nije neograničena.²¹ Slobodno vapno prisutno u cementu smanjiti će širenje betona s dodatkom MgO, stoga sadržaj slobodnog vapna treba držati na minimumu.²¹ Veličina širenja je proporcionalna temperaturi betona. Poznavajući pravilnu specifikaciju, vrstu MgO praha i temperaturu betona, moguće je kontrolirati veličinu, odnosno razmjere autogenog širenja MgO betona.

Čvrstoća i modul elastičnosti

Tlačna i vlačna čvrstoća betona s dodatkom MgO su manje u odnosu na konvencionalni beton. Povećanje čvrstoće biti će manje s obzirom na količinu dodanog MgO praha i temperaturu

stvrđnjavanja. Viša temperatura stvrđnjavanja povećava brzinu hidratacije MgO. Kao rezultat učinkovitije hidratacije, mikrostruktura postaje mnogo gušća, a kao rezultat veće ekspanzije broj mikropukotina se smanjuje. Dodatak MgO praha smanjuje vodocementni omjer u betonu, što može djelomično objasniti povećanje tlačne i vlačne čvrstoće betona.

Modul elastičnosti betona s dodatkom MgO praha je nešto veći u odnosu na konvencionalni beton, iako je njegov porast manji nego porast čvrstoće. Veći modul elastičnosti u pravilu dovodi do manjeg pucanja betona.

Vlačni kapacitet rastezanja

Slično tlačnoj čvrstoći, vlačni kapacitet rastezanja se povećava s povećanjem udjela MgO praha i temperaturom stvrđnjavanja. Na primjer, vlačni kapacitet rastezanja betona sa sadržajem MgO praha od 4,5% će se povećati na 19, 24 i 28% kako se povećava temperatura stvrđnjavanja sa 20 °C na 30, 40 i 50 °C. Porast vlačnog kapaciteta rastezanja pogodan je za povećanje otpornosti na pucanje betona.²¹

Puzanje

Ispitivanja provedena na betonu s dodatkom MgO praha pokazala su da puzanje varira u ovisnosti o vremenu i opterećenju. Međutim, puzanje ovakvog betona u rasponu od 3,5-4,5% je za 20-25% veće u odnosu na konvencionalni beton s istim udjelima dodatka smjese. Ekspanzivni učinak MgO će rezultirati povećanim puzanjem, što je povoljno za smanjenje vlačnih i tlačnih naprezanja i povećanje otpornosti betona na pucanje.²¹

Nepropusnost i otpornost na habanje

Iz istih razloga zbog kojih se povećava čvrstoća, nepropusnost se također povećava za 0,6 do 7 puta, ovisno o graničnim uvjetima. Istraživanja su pokazala da zbog povećanja čvrstoće betona, otpornost na habanje je za 7% do 10% veća u odnosu na konvencionalni beton.²¹

1.6. Primjena „Mg betona“ za izgradnju brana

Od 1980-ih MgO beton se intenzivno proučava i primjenjuje za izgradnju brana. Skupina kineskih inženjera prva je počela istraživati primjenu MgO u betonskim konstrukcijama. Neki od osnovnih razloga dodavanja MgO cementu bili su uočeno smanjenje razvoja pukotina, pojednostavljena kontrola temperature i kraće vrijeme izgradnje.

Dizajn i konstrukcija brana uz primjenu MgO betona slična je kao kod ostalih betonskih brana. Međutim, potrebno je obratiti pažnju na nekoliko aspekata:

Veličina ekspanzije

Iako se razlikuje od slučaja do slučaja, istraživanja provedena na oko 30 brana pokazala su referentne vrijednosti od 60 do 80 mikronaprezanja za valjkom zbijene gravitacijske brane (RCC), 100 do 200 mikronaprezanja za RCC lučne brane i 130 do 180 mikronaprezanja za standardne betonske lučne brane. Odgovarajući sadržaj ovisi o samom MgO prahu, te o pojedinačnoj strukturi brane. To treba utvrditi laboratorijskim ispitivanjima i numeričkom simulacijom. Uobičajeni dodatak (ne uključujući MgO sadržan u cementu) treba ograničiti na maksimalno 5% od ukupne težine cementnih materijala. Prema teoriji, maksimalni sadržaj MgO (uključujući MgO u prahu koji se dodaje i MgO sadržan u cementu) je oko 8%.²¹

Leteći pepeo

Prilikom korištenja MgO praha za postizanje kompenzacije skupljanja, cementni materijali se mogu sastojati od portland cementa uz dodatak letećeg pepela. Ukoliko je sadržaj letećeg pepela ograničen, njegova upotreba neće značajno utjecati na efekt autogene ekspanzije, ali treba napomenuti da zamjena dijela cementa letećim pepelom smanjuje toplinu hidratacije. Porast temperature cementa će se posljedično tome smanjiti. Također, dodatak letećeg pepela smanjuje koncentraciju hidroksilnih iona (OH⁻), što utječe na raspodjelu magnezijevih iona (Mg²⁺). Kao rezultat, autogena ekspanzija betona može biti neizravno potisnuta. Istraživanja u praksi su pokazala da sadržaj letećeg pepela u betonu po pravilu može biti do 30%.

Homogenost

MgO prah se obično dodaje kao dodatni materijal u tvornici za proizvodnju cementa ili tijekom miješanja MgO klinkera u cementni klinker prije njihovog zajedničkog mljevenja. U oba slučaja, prah MgO mora biti jednoliko raspoređen u betonu. Neravnomjerna raspodjela MgO u betonu može dovesti do štetnog širenja, koje može prouzročiti raspadanje ili pucanje mase betonske građevine. Miješanjem MgO praha u cementu (ili cementnom klinkeru) postiže se dobra jednolika raspodjela. Također, iskustvo je pokazalo da je pogodno miješati ga izravno u postrojenjima za doziranje. Dva važna koraka za osiguravanje ravnomjerne raspodjele su vaganje MgO praha i postupak šaržiranja betona. Elektroničke vage s visokom preciznošću, koje kontrolira računalo su najbolje za vaganje MgO praha. Sve miješalice koje se primjenjuju za miješanje konvencionalnog betona, pogodne su i za miješanje betona koji sadrži MgO prah, pri čemu posebnu pozornost treba obratiti na redosljed doziranja sastojaka i vrijeme miješanja.²

Stvrdnjavanje i površinska zaštita

Budući da ekspanzija MgO betona ovisi o temperaturi betona, površinska zaštita je važnija zimi kako bi se spriječilo brzo rasipanje topline i smanjio temperaturni gradijent u blizini površine. Tijekom ljeta, površine je potrebno održavati vlažnima vodom. Na taj se način može postići relativno ujednačena temperatura i jednoliko širenje betona. Zaštitni materijali, poput pjenastih polistirenskih ploča (debljine 25 mm) i polietilena sa zračnim mjehurićima pokazali su se pogodnim prilikom izgradnje brana. Izolacija koju pružaju ovi materijali je izvrsna, cijena im je relativno dobra i lako ih je instalirati na betonske površine.²¹

Prednosti betona s dodanim MgO

- Troškovi izgradnje brane su znatno smanjeni. Lučne brane mogu biti izgrađene bez poprečnih i uzdužnih konstrukcijskih spojeva, uz značajnu štednju oplata i toplinske zaštite površine. Naknadno hlađenje betona, pomoću sustava za cirkulaciju hladne vode kroz ugrađene zavojnice je nepotrebno, te se i na taj način ostvaruje ušteda sredstava. Međutim,

sam MgO prah predstavlja dodatni trošak i vrijeme miješanja betona se povećava zbog potrebne jednolike raspodjele praha u cementu.

- Kraće vrijeme izgradnje će značajno smanjiti troškove upravljanja projektom. Vrijeme izgradnje brana se može smanjiti čak za oko 50%, što su dokazali eksperimentalni poduhvati izgradnje u Kini, pri čemu je pet lučnih brana izgrađeno u vremenu kraćem za 50% vremena nego što je potrebno za izgradnju brana od konvencionalnog betona, što jasno pokazuje prednosti upotrebe MgO praha u betonu.²⁰

1.7. Konduktometrija

Elektroanalitička metoda kojom se mjeri električna vodljivost naziva se konduktometrija. Primjenjuje se pri praćenju procesa hidratacije cementa. Zasniva se na brzini prijenosa električnog naboja kroz tvar, koja je uvjetovana prisutstvom slobodnih nositelja električnih naboja. Nositelji električnih naboja u elektrolitnim otopinama, kao što su otopine u sustavu cement – voda su ioni. Jedinica električne provodnosti je $S\ m^{-1}$, a često i $S\ cm^{-1}$ ili $mS\ cm^{-1}$. Ukupna koncentracija iona u elektrolitnoj otopini može se odrediti mjerenjem električne vodljivosti, pri čemu se mjerenja vrše u konduktometrijskim ćelijama.

Ioni putuju različitim brzinama između elektroda konduktometrijske ćelije pod utjecajem električnog polja. Pozitivni ioni putuju prema negativnoj elektrodi, a negativni ioni prema pozitivnoj elektrodi. Takvo usmjereno gibanje iona predstavlja električnu struju.

Upotrebom konduktometrijske ćelije s poznatom konstantom ćelije može se odrediti električna provodnost ispitivane otopine, prema relaciji:

$$\kappa = G \cdot C \quad (15)$$

gdje je:

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

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

G – električna vodljivost, S .

Električna vodljivost otopine u ćelije ovisi o koncentraciji iona, njihovoj električnoj pokretljivosti, te o presjeku stupca otopine između elektroda kroz što se odvija tok električne struje i o razmaku između elektroda ćelije, prema relaciji:

$$G = \kappa \frac{A}{l} \quad (16)$$

gdje κ predstavlja električnu provodnost otopine, A je površina presjeka otopine kroz koji se odvija tok struje, a l je razmak između elektroda ćelije. Omjer A/l predstavlja konstantu konduktometrijske ćelije koja se određuje eksperimentalnim putem na način da se vrši mjerenje vodljivosti otopine u kojoj konstanta ima poznatu vrijednost.

1.7.1. Instrumenti za mjerenje električne provodnosti

Za mjerenje električne provodnosti mogu se koristiti različiti mjerni instrumenti. Pri mjerenju provodnosti elektrolita upotrebljava se izmjenična struja. Upotrebom istosmjerne struje došlo bi do elektrolize koja bi uzrokovala polarizaciju elektroda i izmijenila sastav elektrolita u njihovoj blizini.

Frekvencija izmjeničnog napona odabire se ovisno o električnoj provodnosti ispitivane otopine. Ukoliko je provodnost otopine niska, može se odrediti mjerenjem istosmjerne struje kroz ćeliju. Kod većih provodnosti koriste se frekvencije u rasponu od 50 do 1000 Hz. Točnost mjerenja je veća što je veća frekvencija.

Danas se za mjerenje provodnosti upotrebljavaju isključivo vrlo precizni, digitalni instrumenti s izravnim očitanjem vodljivosti, te mikroprocesorima za obradu mjernih podataka.

1.7.2. Specifična električna provodnost cementnih pasti

Praćenje električne provodnosti tijekom procesa hidratacije mogu se dobiti informacije o dinamici sustava, te o reakcijama koje se odvijaju tijekom stvaranja očvrslje cementne paste. Specifična električna provodnost cementne paste ovisi o koncentraciji prisutnih iona i o njihovoj pokretljivosti pod utjecajem električnog polja. Vrijeme pojave maksimuma specifične električne

provodnosti predstavlja vrijeme početka vezivanja. Ukupni tijek hidratacije može se podijeliti na nekoliko perioda.

U početnom periodu hidratacije uslijed brzog otapanja slobodnog vapna, CaO (Na_2O) i gipsa ioni prelaze u otopinu, te dolazi do povećanja specifične električne provodnosti zbog povišenja koncentracije kalcijevih i aluminatnih iona, sulfata i alkalija u tekućoj fazi. Nakon nekoliko minuta otopina postaje prezasićena i počinje taloženje C-H što usporava hidrataciju.

Nakon toga slijedi period mirovanja koji traje nekoliko sati. Tijekom tog perioda raste koncentracija Ca^{2+} iona, te se povećava specifična provodnost otopine. U ovom periodu dolazi do pojave maksimalne vrijednosti specifične električne provodnosti, nakon čega otopina postaje prezasićena kalcijevim ionima zbog čega počinje taloženje $\text{Ca}(\text{OH})_2$ što uzrokuje smanjenje provodnosti i označava početak perioda akceleracije.

Tijekom procesa akceleracije razvija se velika toplina hidratacije, a provodnost opada. Gips se troši uslijed nastajanja etringita, te dolazi do ubrzanih reakcija zbog razvoja topline.

Nakon toga slijedi period usporavanja gdje se postepeno ugušćuje hidratacijski produkt što sprječava prodiranje vode, te se reakcije usporavaju. Smanjuje se poroznost i prijelaz iona na granici čvrsto-tekuće.

Posljednji period tijekom kojeg se usporava prijelaz iona, te opada specifična električna provodnost naziva se period difuzije (proces je potpuno kontroliran difuzijom iona).²²

2. EKSPERIMENTALNI DIO

2.1. Cilj rada

U eksperimentalnom dijelu rada ispitan je utjecaj dodatka MgO na pojavu maksimuma specifične električne provodnosti pripremljenih cementnih pasti. Mjerenja su provedena uz dodatak MgO u iznosu od 5 i 10 mas.% pri temperaturi od 20 °C i vodocementnom omjeru, V/C=0,5. Usporedbom rezultata mjerenja može se zaključiti o utjecaju dodatka MgO na hidrataciju cementnog kompozita.

2.2. Karakterizacija uzoraka

Portland cement CEM I 42,5 R

U radu je korišten portland cement CEM I 42,5 R kao komercijalni proizvod cementare CEMEX Hrvatska iz Kaštel Sućurca koji je sušen pri temperature 105 °C do konstantne mase.²⁴ Karakteristike korištenog cementa su: vrlo visoka rana i konačna čvrstoća, kratak period početka vezivanja, optimalna obradivost i znatan razvoj topline hidratacije. Kemijski sastav i fizikalno-mehanička svojstva su prikazani u tablici 3.

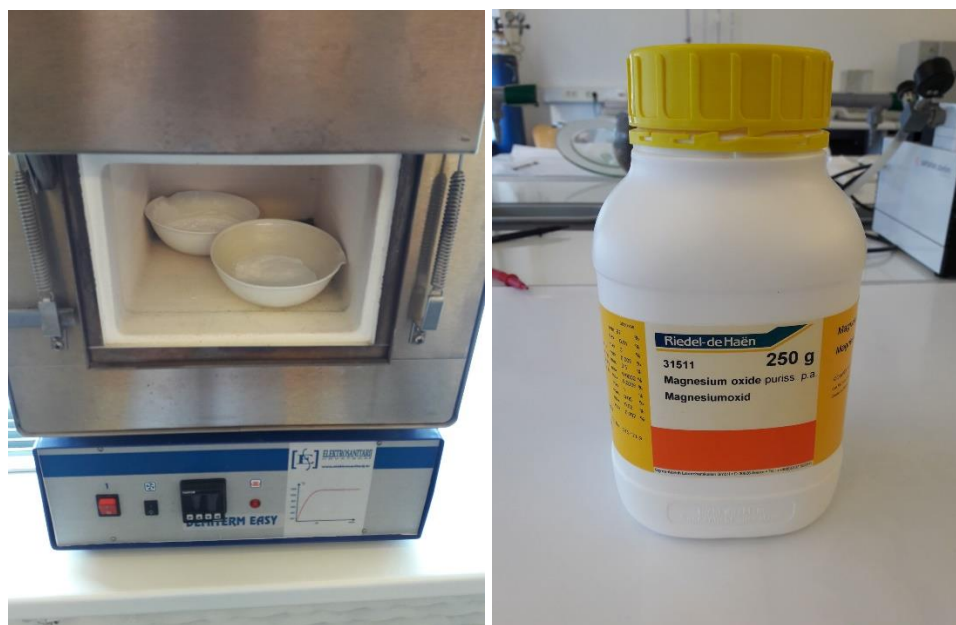
Tablica 3. Kemijski sastav i fizikalno-mehanička svojstva portland cementa CEM I 42,5 R

| Sastojak | Udjel, mas. % | Fizikalno svojstvo i mjerna veličina | Iznos |
|--------------------------------|---------------|--|-------|
| SiO ₂ | 22,85 | Specifična površina po Blaine-u, cm ² g ⁻¹ | 3300 |
| Al ₂ O ₃ | 4,81 | Standardna konzistencija, mas. % | 26 |
| Fe ₂ O 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 ₂ O | 1,89 | - na 28 dana | 8,44 |
| Ti | 0,37 | Prosječne čvrstoće na tlak, MPa | |
| Mn ₂ O ₃ | 0,12 | - na 3 dana | 33,50 |
| Cr ₂ O ₃ | 0,04 | - na 28 dana | 50,70 |
| Gubitak žar. | 0,04 | | |

Magnezijev oksid (MgO)

Za eksperimentalni dio korišten je komercijalni MgO porijeklom iz Njemačke tvrtke Riedel-de Haën i prirodni MgO iz morske vode. Oba uzorka su žarena u peći pri 800 °C pet sati. Žarenje uzoraka i komercijalni MgO prikazani su na slici 6.

Prirodni magnezijev hidroksid pripremljen je iz gorke morske vode uz dodatak zasićene vode vapnenice. Reakcija precipitacije provodila se 8 sati uz konstantno miješanje pri 25 °C, nastali talog ispire se na filter papiru 5 puta (vruća destilirana voda), a zatim suši pri 80 °C u struji zraka. Uzorku prirodnog magnezijevog hidroksida određen je sastav s obzirom na Mg i Ca izražen u obliku oksida. Dobiveni rezultati ukazuju na visoki postotak MgO (97,47 %) u uzorku, dok je sadržaj CaO (2,89 %) znatno manji.



Slika 6. Prikaz uzoraka tijekom žarenja (a) i prikaz komercijalnog MgO (b).

Voda za hidrataciju

Za pripremu cementnih pastri korištena je redestilirana voda specifične električne provodnosti 4 mS cm⁻¹.

2.3. Priprema uzoraka

Cementne paste, odnosno uzorci potrebni za provedbu mjerenja specifične električne provodnosti (Slika 7.) pripremljeni su homogenizacijom portland cementa CEM I i različitih dodataka komercijalnog i prirodnog MgO (5 i 10 mas.%) uz redestiliranu vodu. Masa uzorka je stalna i iznosi 50 g. Cementna pasta, uz vodocementni omjer, $V/C = 0,5$ se pripremi tako da se na analitičkoj vagi izmjeri točno 50 g uzorka. Udjel magnezijevog oksida iznosio je $w = 5$ i 10 mas. % u odnosu na cement. Uzorak s dodatkom MgO se pomiješa na suho radi homogenizacije uzorka, te se zatim pomoću pipete doda 25 mL redestilirane vode ($V/K=0,5$) i miješa 3 minute, do dobivanja kompaktne paste. Nakon toga, pripremljena cementna pasta se prenese u termostimirani držač uzorka pri temperaturi od 20 °C. Mjerna posuda se zatvori poklopcem, nakon čega se u uzorak uroni elektroda. U međuvremenu se pokrene računalni program koji pohranjuje rezultate mjerenja specifične električne provodnosti svake 2 minute. Konduktometrijska mjerenja su provedena na pet pripremljenih uzoraka, od toga jedan uzorak za čisti portland cement CEM I 42,5 R, dva uzorka s komercijalnim MgO i dva uzorka s prirodnim MgO.



Slika 7. Uzorci cementne paste s različitim dodatkom MgO.

2.4. Opis aparature i postupak mjerenja

Za praćenje procesa hidratacije cementa korišten je mikroprocesorski konduktometar MA 5964 – ISKRA.²⁴ Konduktometar je vrlo precizni uređaj za mjerenje specifične električne provodnosti i povezan je na osobno računalo koje pohranjuje dobivene vrijednosti mjerenja u zadanim vremenskim intervalima. Mikroprocesni konduktometar vrši mjerenja u širokom mjernom području i to od $10^{-3} \mu\text{S cm}^{-1}$ do $1,3 \cdot 10^3 \text{ mS cm}^{-1}$, te temperaturnom području od -50 do 200 °C. U svrhu dokumentiranja podataka preko osobnog računala koristi se serijski digitalni izlaz RS 232 C.

Elektroda je izrađena od nehrđajućeg čelika (prokroma) s vrijednosti konstante mjerne electrode $C = 0,2832 \text{ cm}^{-1}$. Nakon uključivanja konduktometra i računala potrebno je postaviti parametre koji moraju biti konstantni tijekom mjerenja.

Pripremljeni uzorak cementne paste prenese se u termostatiranu staklenu posudu s dvostrukim stjenkama kroz koju cirkulirana voda zadane temperature. Uzorak se zatim pokrije poklopcem i uroni elektroda. Svake 2 minute, konduktometar šalje računalu rezultate mjerenja. Mjerenje je završeno kada vrijednosti specifične električne provodnosti kontinuirano opadaju. Na slici 8. prikazan je konduktometar MA – 5964 ISKRA, ćelija za termostatiranje i elektroda od nehrđajućeg čelika.



Slika 8. Aparatura za određivanje specifične provodnosti.

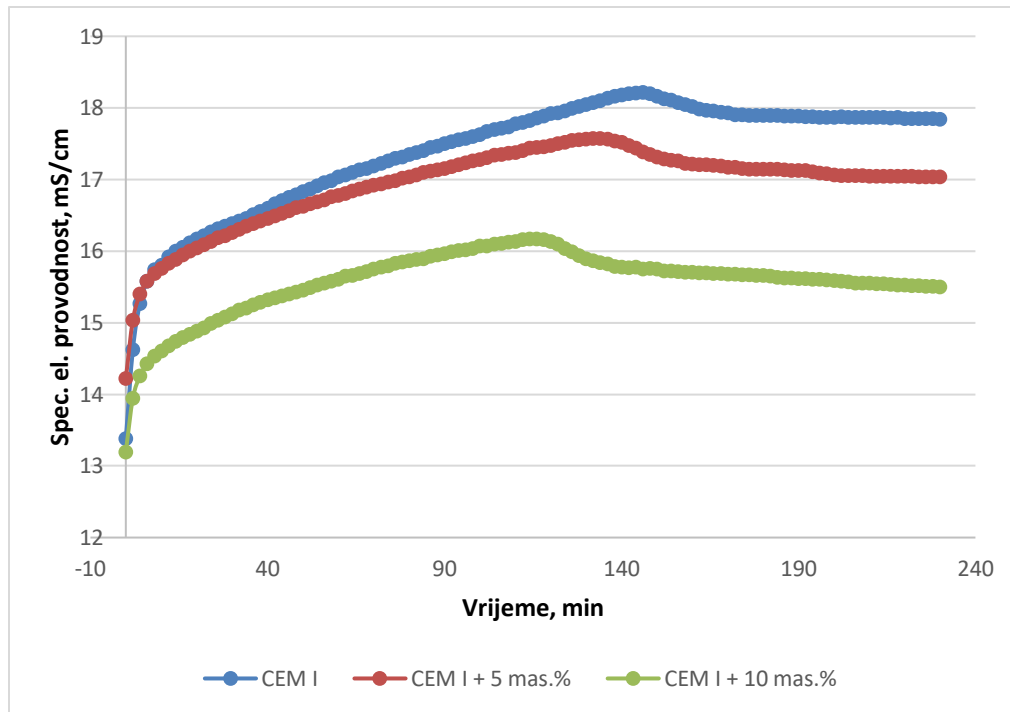
2.5. Određivanje konstante mjerne elektrode konduktometra

Za određivanje konstante mjerne elektrode, odnosno za kalibriranje ćelije koristi se otopina KCl koncentracije $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. Postupak se provodi tako da se ćelija za termostatiranje ispuni vodom i standardnom otopinom u čašici pri temperature od $20 \text{ }^{\circ}\text{C}$. Zatim se elektroda uroni, a mjerhurici zraka se uklanjaju laganom vrtnjom. Nakon uključivanja konduktometra unose se vrijednosti za trenutnu i referentnu temperature, te za konstantu mjerne elektrode.

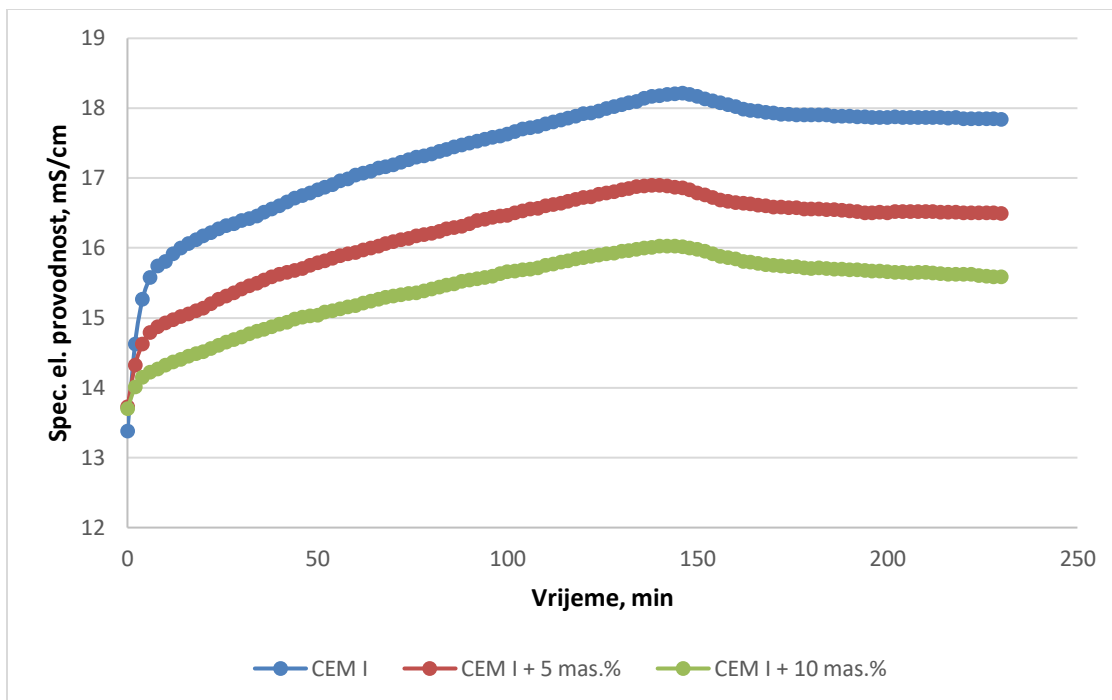
Kako bi se održala konstanta mjerne elektrode i da bi mjerenje bilo što točnije, elektrodu je potrebno isprati tri puta destiliranom vodom te jednom otopinom KCl. Nakon što se postigne konstantna temperature, vrši se očitavanje mjernih vrijednosti. Ukoliko izmjerena provodnost odstupa od očekivane mjerne vrijednosti otopine KCl, upisuje se druga vrijednost konstante dok se ne postigne zadovoljavajuća provodnost otopine. Određena vrijednost konstante mjerne elektrode iznosi $0,2832 \text{ cm}^{-1}$.

3. REZULTATI I RASPRAVA

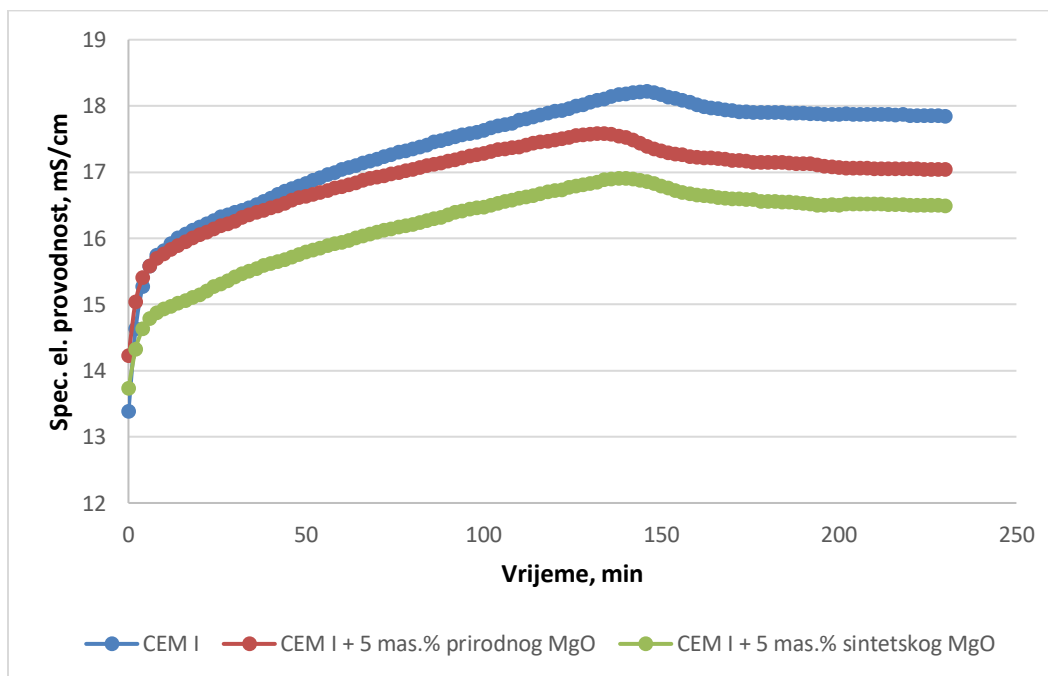
Specifična električna provodnost cementnih pasti mjerena je pri 20 °C i pri vodocementnom omjeru $V/C = 0,5$. Sve dobivene krivulje (Slike 9-12) pokazuju sličan oblik s naglašenim maksimumom specifične električne provodnosti.



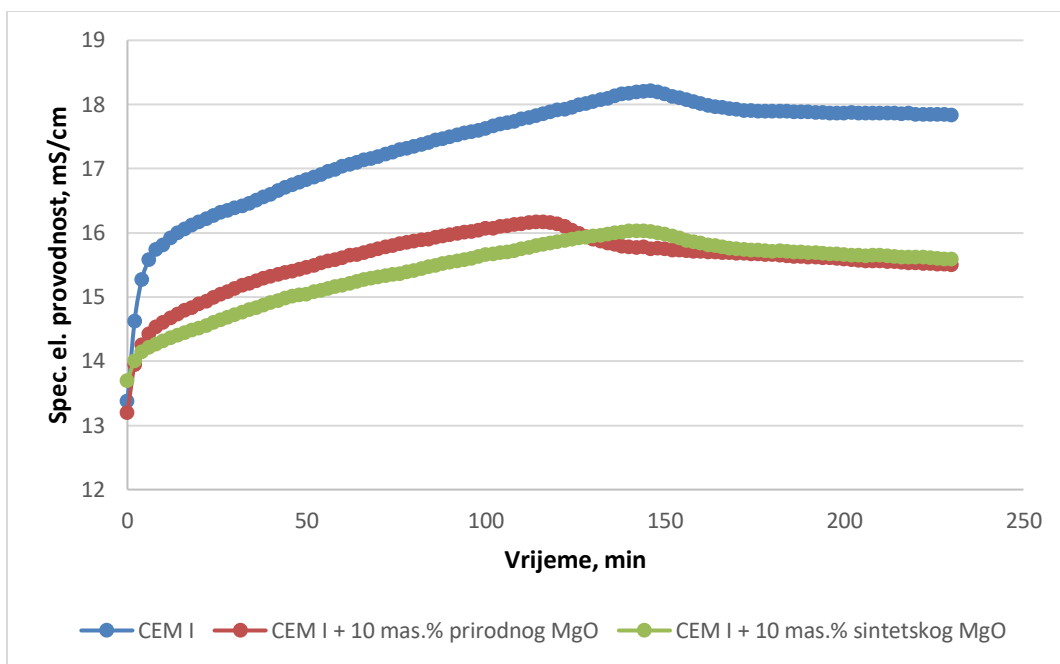
Slika 9. Ovisnost specifične električne provodnosti čistog portland cementa CEM I izmjerena pri 20 °C i $V/C = 0,5$, te uz 5 mas.% i 10 mas.% prirodnog MgO o vremenu hidratacije.



Slika 10. Ovisnost specifične električne provodnosti čistog portland cementa CEM I izmjerena pri 20 °C i V/C = 0,5, te uz 5 mas.% i 10 mas.% sintetskog MgO o vremenu hidratacije.



Slika 11. Ovisnost specifične električne provodnosti čistog portland cementa CEM I izmjerena pri 20 °C i V/C = 0,5, te uz 5 mas.% prirodnog i sintetskog MgO o vremenu hidratacije.



Slika 12. Ovisnost specifične električne provodnosti čistog portland cementa CEM I izmjerena pri 20 °C i V/C = 0,5, te uz 10 mas.% prirodnog i sintetskog MgO o vremenu hidratacije.

U tablici 4. prikazani su rezultati mjerenja specifične električne provodnosti cementnih pasta pripremljenih od portland cementa CEM I i različitog udjela prirodnog i sintetskog MgO.

Tablica 4. Rezultati mjerenja specifične električne provodnosti cementnih pasti

| | Vrijeme do pojave maks, min | Max. spec. el. provodnost, mS cm ⁻¹ |
|----------------------------|-----------------------------|--|
| CEM I | 146 | 18,22 |
| CEM I + 5 mas.% prir. MgO | 132 | 17,58 |
| CEM I + 10 mas.% prir. MgO | 114 | 16,17 |
| CEM I + 5 mas.% sint. MgO | 138 | 16,9 |
| CEM I + 10 mas.% sint. MgO | 140 | 16,03 |

Na slikama se može uočiti da dodatak magnezijevog oksida uzrokuje pad vrijednosti specifične električne provodnosti. Na krivulji čistog cementa vrijednost specifične električne provodnosti iznosi $18,22 \text{ mS cm}^{-1}$, dok je uz različit dodatak prirodnog i sintetskog MgO ta vrijednost niža. Uz dodatak 5 mas.% prirodnog MgO iznosi $17,58 \text{ mS cm}^{-1}$, dok 10 mas.% prirodnog MgO uzrokuje nešto nižu vrijednost od $16,17 \text{ mS cm}^{-1}$. Za cementnu pastu s dodatkom od 5 mas.% sintetskog MgO navedena vrijednost iznosi $16,9 \text{ mS cm}^{-1}$, a uz dodatak od 10 mas.% sintetskog MgO iznosi $16,03 \text{ mS cm}^{-1}$.

Do pada specifične električne provodnosti cementnih pasta uz dodatak MgO dolazi zbog smanjenja udjela cementa, koji predstavlja aktivnu komponentu. Ioni prisutni u cementu pridonose električnoj provodnosti i ne mogu se dovoljno nadoknaditi dodatkom MgO. Nakon postignutog maksimuma, vrijednost specifične električne provodnosti kontinuirano opada jer dolazi do početka vezivanja i stvrdnjavanja cementne paste.

Uzorci s dodatkom MgO imaju pojavu maksimuma specifične električne provodnosti u ranijim vremenima hidratacije. To je i za očekivati budući da dodatak praha MgO djeluje na upijanje vode, stoga i na ranije vezivanje (brže postizanje maksimalne provodnosti).

Proračun teorijske vrijednosti specifične električne provodnosti izračunat je s obzirom na pojedini dodatak MgO. Ukoliko je 5 % cementa zamijenjeno sa MgO, vrijednost specifične električne provodnosti bi se trebala smanjiti za isti postotak (5 %).

Primjer proračuna:

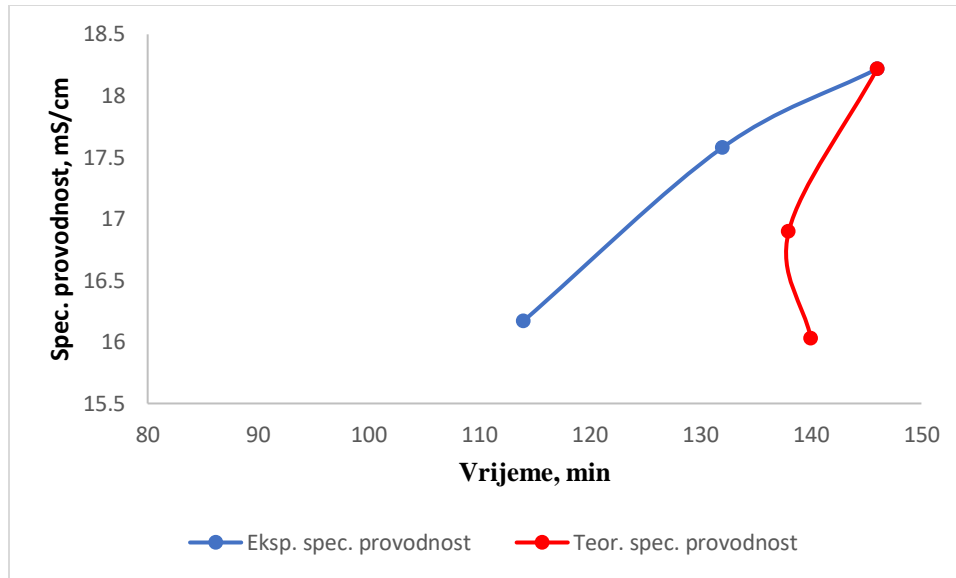
$$5 \text{ mas.\% MgO} - 18,22 \text{ mS cm}^{-1} \cdot 0,95 = 17,31 \text{ mS cm}^{-1}$$

$$10 \text{ mas.\% MgO} - 18,22 \text{ mS cm}^{-1} \cdot 0,90 = 16,40 \text{ mS cm}^{-1}$$

Tablica 5. Usporedba teorijskih i eksperimentalnih vrijednosti specifične električne provodnosti cementnih pasti

| | Teorijska vrijednost spec. el. provodnosti, mS cm ⁻¹ | Eksperimentalna vrijednost spec. el. provodnosti, mS cm ⁻¹ |
|----------------------------|---|---|
| CEM I | 18,22 | 18,22 |
| CEM I + 5 mas.% prir. MgO | 17,31 | 17,58 |
| CEM I + 10 mas.% prir. MgO | 16,40 | 16,17 |
| CEM I + 5 mas.% sint. MgO | 17,31 | 16,9 |
| CEM I + 10 mas.% sint. MgO | 16,40 | 16,03 |

U tablici 5. prikazana je usporedba teorijski izračunate i maksimalne eksperimentalne vrijednosti specifične električne provodnosti cementnih pasti sa 5 mas.% i 10 mas.% prirodnog i sintetskog MgO. Na osnovi podataka iz tablice i usporedbe prikazane na slici 13. može se zaključiti da nema velikih odstupanja u rezultatima između navedenih vrijednosti, što ukazuje na činjenicu da smanjenjem udjela portland cementa koji predstavlja jednu od aktivnih komponenata koja doprinosi provodnosti dolazi do smanjenja specifične električne provodnosti za isti postotak.



Slika 13. Grafička usporedba teorijskih i eksperimentalnih vrijednosti specifične električne provodnosti u ovisnosti o vremenu hidratacije.

4. ZAKLJUČCI

Na temelju dobivenih rezultata može se zaključiti:

- Konduktometrijska metoda omogućuje praćenje procesa hidratacije cementa.
- Mjerenje specifične električne provodnosti cementnih pasta uz dodatak prirodnog i sintetskog MgO omogućuje procjenu utjecaja dodatka MgO na početak vremena vezivanja cementnog kompozita.
- Sve dobivene krivulje cementnih pasta pokazuju sličan grafički oblik s naglašenim maksimumom specifične električne provodnosti.
- Uzorak čistog portland cementa pokazuje najveću vrijednost specifične električne provodnosti u vremenu od 146 minuta koja iznosi 18,22 mS/cm.
- Dodatak prirodnog i sintetskog MgO uzrokuje pad specifične električne provodnosti.
- Uzorci s dodatkom MgO imaju pojavu maksimuma u ranijim vremenima hidratacije, odnosno u tim uzorcima ostvaruje se raniji početak vezivanja, te se brže postiže maksimalna specifična električna provodnost.
- Uočava se razlika između prirodnog i sintetskog MgO. Kod prirodnog MgO dolazi do pojave maksimuma specifične električne provodnosti u ranijim vremenima, odnosno brže se uspostavlja početak vezivanja.

5. LITERATURA

1. E. Benhelal, G. Zahedi, E. Shamsaei, and A. Bahadori, Global strategies and potentials to curb CO₂ emissions in cement industry, *J. Clean Prod.*, **51** (2013) pp. 142-161.
2. USGS. *Commodity Statistics and Information Mineral. Yearbooks*; USGS, Washington, DC, USA (2015).
3. S. Marinković, V. Radonjanin, M. Malesev, I. Ignjatovic, Comparative environmental assesment of natural and recycled aggregate concrete. *Waste Manag.* **30** (2010), 2255-2264.
4. C. A. C. D. Souza, A. T. Machado, L. R. P. D. A. Lima, and R. J. C. Cardoso, Stabilization of electric-arc furnace dust in concrete, *Materials Research*, **13** (2010) no. 4, 513-519.
5. A. Đureković, *Cement, cementni kompozit i dodaci za cement*, IGH i Školska Knjiga, Zagreb, 1996.
6. D. Bjegović, N. Štirmer, *Teorija i tehnologija betona*, Sveučilište u Zagrebu, Građevinski fakultet, Zagreb, 2015.
7. <http://www.lafargeholcim.com/cement-solutions> (pristupila 23.4.2021.)
8. D. Barbir, *Studija utjecaja štetnih otpada na procese hidratacije i fizikalno-kemijska te mehanička svojstva cementnih kompozita*, disertacija, KTF, Split, 2013.
9. F. M. Lea, *The Chemistry of Cement and Concrete*, ed. P. Hewlett, Elsevier science & technology books, New York (2004).
10. P. Krolo, *Tehnologija veziva i kompozitnih materijala*, KTF, Split, 1999, 1-25, 115-126.
11. J. Zelić, Z. Osmanović, *Čvrstoća i trajnost cementnih kompozita*, Kemijsko-tehnološki fakultet, Split, 2014.
12. <http://archive.cnx.org/contents/d6150b4e-f8a1-434c-8402-ee1dfadf72c2@9/chemical-composition-of-portland-cement> (pristupila 25.4.2021.)
13. <http://cnx.org/contents/Lbv3xcBF@11/Hydration-of-Portland-Cement> (pristupila 25.4.2021.)
14. <http://www.lafargeholcim.com/cement-solutions> (pristupila 23.4.2021.)

15. S.J. Gregg, R.K. Packer, The production of active solids by thermal decomposition. Part VI. The calcination of magnesium hydroxide. *J. Chem. Soc.* (1955), 51-55.
16. V. Ferrini, C. De-Vito, S. Mignardi, Synthesis of nesquehonite by reaction of gaseous CO₂ with Mg chloride solution: Its potential role in the sequestration of carbon dioxide. *J. Hazard. Mater.* (2009) 168, 832-837.
17. M.A. Shand, *The Chemistry Technology of Magnesia*; John Wiley & Sons, Inc.: Hoboken, NJ, USA, 2006.
18. L. Mo, M. Deng, M. Tang, Effects of calcination condition on expansion property of MgO-type expansive agent used in cement-based materials. *Cem. Concr. Res.* **40** (2010), 437–446.
19. S. Walling, J. Provis, Magnesia-based cements: A journey of 150 years, and cements for the future? *Chem. Rev.* **116** (2016), 4170-4204. 8. i 9.
20. M. Mavroulidou, T. Morrison, C. Unsworth, M. Gunn, Properties of concrete made of multicomponent mixes of low-energy demanding binders. *Constr. Build. Mater.* **101** (2015), 1122–1141.
21. X.H. Chui, Z. Liu and M.S. Tang, MgO as Expansive Constituent, *East-China Hydropower Technology*, No. 3, (1992), 28-32.
22. I. Piljac, *Elektroanalitičke metode*, RMC Zagreb, Zagreb, 1995.
23. *Tehnička uputa za rasuti cement CEM I 42,5 R*, CEMEX Hrvatska, 2014.
24. *Tehničko uputstvo za korištenje konduktometra MA 5964.*, ISKRA, 1985.