

UTICAJ DODATKA KALCIJSKOG ELEKTROFILTERSKOG PEPELA NA TOPLOTU HIDRATACIJE PORTLAND CEMENTA

THE INFLUENCE OF CALCIUM FLY ASH ADDITION ON THE HYDRATION HEAT OF PORTLAND CEMENT

Prof. dr. sc. Ilhan Bušatlić
V.a. mr. sc. Nevzet Merdić
V.a. mr. sc. Nadira Bušatlić

Doc. dr. Asim Ibrahimagić
As. Azra Smajić, dipl. ing. hem.
Univerzitet u Zenici, Fakultet za metalurgiju i materijale

Kategorizacija rada: Originalni naučni rad

SAŽETAK

Glavna osobina hidrotehničkog cementa, koji se koristi za izgradnju masivnih objekata, je niska toplota hidratacije. U radu je ispitan uticaj dodatka elektrofilterskog pepela sa visokim sadržajem kalcijum-oksida na toplotu hidratacije Portland cementa. Korišteni su uzorci cementa koji su sadržavali od 0% do 50% elektrofilterskog pepela iz TE Kakanj. Urađena je fizikalno-hemijska karakterizacija elektrofilterskog pepela TE Kakanj, kao i hemijska analiza pripremljenih uzoraka cementa. Na kraju je urađeno ispitivanje oslobođene toplote hidratacije cementa nakon 7 dana hidratacije.

Ključne riječi: Portland cement, elektrofilterski pepeo, toplota hidratacije

ABSTRACT

The main characteristic of hydrotechnical cement, which is used to build massive structures, is the low heat of hydration. In this work is examined the effect of the electrofilter ash with a high content of calcium oxide addition on the hydration heat of Portland cement. The cement samples containing 0% to 50 % fly ash from TPP „Kakanj“ were used in this examination. Physical and chemical characterization of electrofilter ash from TPP „Kakanj“ was performed, as well as chemical analysis of the prepared cement samples. The examination of cement hydration released heat after seven days of hydration was performed at the end.

Keywords: Portland cement, fly ash, heat of hydration

1. UVOD

Cement (lat. Cementus – zidani kamen) je skupno ime za hidraulična građevinska veziva, tj. veziva koja samostalno otvrdnu i na zraku i pod vodom. Obično se pod tim imenom podrazumijeva portland cement koji se najviše upotrebljava. Dobiva se termičkom obradom smjese krečnjaka i gline (odnos 3:1), do temperature sinterovanja (1450 °C) i mljevenjem dobivenog produkta, klinkera, u fini prah. Stoga su glavni sastojci cementa iskazani kao oksidi:

kalcijum-oksidi, CaO, i kiseli oksidi, silicijev(IV)-oksidi, SiO₂, aluminijum(III)-oksidi, Al₂O₃, i željezo(III)-oksidi, Fe₂O₃. Sastav cementa zavisi od vrste i klase, pa se prema tome određuje i sastav sirovinске smjese. U finalnoj fazi proizvodnje cementa vrši se mljevenje klinkera uz dodatak 3–5 % prirodnog gipsa ili anhidrita, koji ima ulogu regulatora brzine vezivanja. Osim gipsa, pri mljevenju klinkera dodaju se i aktivni mineralni dodaci (vještački i prirodni pucolani) u iznosu od 15 do 30 %, čija je uloga da poboljšaju određene osobine cementa: čvrstoću, hemijsku rezistentnost i dr.

Svjetska godišnja proizvodnja cementa daleko je veća od svih ostalih građevinskih materijala. U tabeli 1 dati su podaci za svjetsku proizvodnju cementa i klinkera za 2009. i 2010. godinu, kao i godišnje proizvodnje cementa i klinkera za pojedine zemlje svijeta. Iz tabele se vidi da je 2010. godine svjetska proizvodnja cementa iznosila 3 300 000 000 tona, da je od toga samo u Kini proizvedeno 1 800 000 000 tona, što predstavlja više od polovine svjetske proizvodnje cementa. Druga zemlja po godišnjoj proizvodnji cementa je Indija sa 220 000 000 tona cementa godišnje, dok se od evropskih zemalja na prvim mjestima po proizvodnji cementa nalaze Turska, sa godišnjom proizvodnjom od 60 000 000 tona i Španija, sa 50 000 000 tona [1].

Tabela 1. Svjetska proizvodnja klinkera i cementa

| | Proizvodnja cementa (x 1000 tona) | | Proizvodnja klinkera (x 1000 tona) | |
|------------------------------------|--------------------------------------|------------------|---------------------------------------|------------------|
| | 2009 | 2010 | 2009 | 2010 |
| SAD | 64,900 | 63,500 | 114,000 | 109,000 |
| Brazil | 51,700 | 59,000 | 50,000 | 55,000 |
| Kina | 1,629,000 | 1,800,000 | 1,300,000 | 1,500,000 |
| Egipat | 46,500 | 48,000 | 45,000 | 46,000 |
| Njemačka | 30,400 | 31,000 | 31,000 | 31,000 |
| Indija | 205,000 | 220,000 | 250,000 | 260,000 |
| Indonezija | 40,000 | 42,000 | 42,000 | 42,000 |
| Iran | 50,000 | 55,000 | 50,000 | 57,000 |
| Italija | 36,300 | 35,000 | 46,000 | 46,000 |
| Japan | 54,800 | 56,000 | 63,000 | 63,000 |
| Republika Koreja | 50,100 | 46,000 | 50,000 | 50,000 |
| Meksiko | 35,200 | 34,000 | 42,000 | 42,000 |
| Pakistan | 32,000 | 30,000 | 42,000 | 45,000 |
| Rusija | 44,300 | 49,000 | 65,000 | 65,000 |
| Saudijska Arabija | 40,000 | 45,000 | 40,000 | 50,000 |
| Španija | 50,000 | 50,000 | 42,000 | 42,000 |
| Tajland | 31,200 | 31,000 | 50,000 | 50,000 |
| Turska | 54,000 | 60,000 | 63,000 | 65,000 |
| Vijetnam | 47,900 | 50,000 | 50,000 | 55,000 |
| Druge države | 466,000 | 520,000 | 460,000 | 470,000 |
| Ukupna svjetska proizvodnja | 3,060,000 | 3,300,000 | 2,900,000 | 3,100,000 |

Hemijski sastav Portland-cementnog klinkera, odnosno učešća oksida, dat je u tabeli 2.

Tabela 2. Hemijski sastav Portland-cementnog klinkera [3]

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

U pogledu mineralnog sastava, u cementu postoje slijedeći odnosi (tabela 3):

Tabela 3. Mineralni sastav portland cementa [4]

| Faza | Sadržaj (mas. %) |
|--------------------------|------------------|
| C ₃ S (alit) | 50 – 70 |
| C ₂ S (belit) | 4 – 25 |
| C ₃ A | 1 – 13 |
| C ₄ AF | 1 – 16 |

Kao što se vidi iz tabele 3, silikatne faze učestvuju sa oko 75-80 % u ukupnoj masi i njihove osobine uglavnom određuju tehničke karakteristike portland cementa. Međutim, i ostale faze nisu bez značaja.

2. DODACI CEMENTU

Postoje materijali koji se koriste kao dodaci klinkeru pri proizvodnji cementa u fazi mljevenja, a koji imaju pucolanska svojstva kao i materijali koji imaju latentna hidraulička svojstva. Ovi fino mljeveni materijali se dodaju cementu kako bi se unaprijedile njegove karakteristike ili da bi se zamijenio dio klinkera. Tu grupu materijala čine: elektrofilterski pepeli (leteći pepeo), troske visokih peći, silikatna prašina (mikrosilika), metakaolin, krečnjak, itd.

U cijelom svijetu postoji problem sa čvrstim otpadnim materijalom, kao i sa deponijama čvrstog otpada, uslijed čega se javlja potreba za njegovim iskorištenjem. Jedan od takvih problema je i elektrofilterski pepeo iz termoelektrana. Tokom sagorijevanja samljevenog uglja u kotlovima termoelektrana, čestice pepela koje izlaze zajedno sa dimnim gasovima, sakupljaju se na elektrofilterima.

Elektrofilterski pepeo (leteći pepeo) koji se dobija sagorijevanjem uglja u termoelektranama može se koristiti kao zamjena za klinker i do 60 % po masi. Karakteristike elektrofilterskog pepela zavise od vrste uglja koji sagorijeva i režima sagorijevanja. Generalno, elektrofilterski pepeo sa većim udjelom silicijuma je pucolan, a ako preovladava kalcijum, tada ima latentna hidraulična svojstva. Elektrofilterski pepeo se kao mineralni dodatak cementu koristi od 1930-ih i može se upotrijebiti kao zamjenski materijal u cementu u svrhu zaštite okoline. U tabeli 4 je dat prikaz osnovne podjele letećih pepela prema EN 197-1 i ASTM C618 [5].

Tabela 4. Elektrofilterski pepeli prema EN 197-1 i ASTM C618 [5]

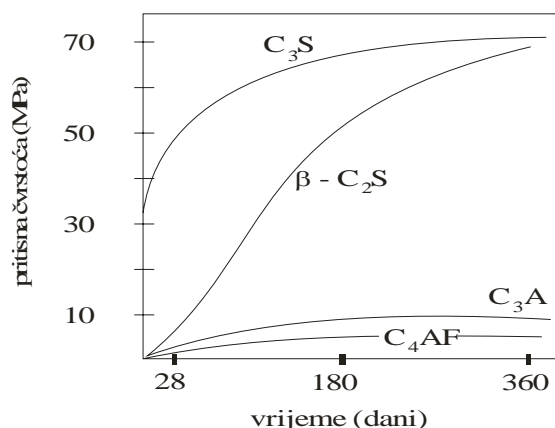
| | Niskokalcijski elektrofilterski pepeo | Visokokalcijski elektrofilterski pepeo |
|------------------------------------|---|--|
| Porijeklo elektrofilterskog pepela | Bituminozni ugalj i antracit | Sub-bituminozni ugalj i lignit |
| Princip reakcije | Pucolanska | Pucolanska i hidraulična |
| Definicija prema EN 197-1 | Silicijski elektrofilterski pepeo, oznaka V | Kalcijski elektrofilterski pepeo, oznaka W |
| Reaktivni CaO | < 10 % | ≥ 10 % |
| Definicija prema ASTM C618 | Klasa F | Klasa C |
| $SiO_2+Al_2O_3+Fe_2O_3$ | ≥ 70% | ≥ 50 % |

Dugotrajno iskustvo korištenja elektrofilterskog pepela pokazuje da je moguće dobiti trajnu i visoku čvrstoću kompozita na bazi cementa koji sadrži elektrofilterski pepeo uz istovremenu ekonomsku prednost. Zbog svoje sporije pucolanske reakcije, betoni od cementa koji sadrže leteći pepeo se odlikuju nižom ranom pritisnom čvrstoćom.

3. HIDRATACIJA CEMENTA

Silikati i aluminati prisutni u cementu reaguju sa vodom pri čemu se formiraju odgovarajući hidrati, koji s vremenom očvršćavaju u čvrstu masu. Nastala jedinjenja očvršćavaju različitim brzinama, što se vidi na slici 1. C_3S hidratizira vrlo brzo i odgovoran je za početne čvrstoće cementa. Sa druge strane, $\beta-C_2S$ očvršćava daleko sporije.

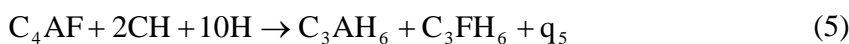
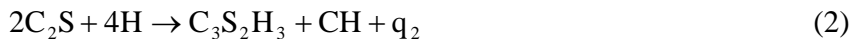
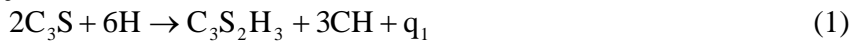
Hidratacija cementa je složen proces koji je vrlo težak za izučavanje zbog karaktera nastalih produkata. Naime, rezultat hidratacije nisu kristalinični produkti, već, ili želatinozni - amorfni produkti ili slabo kristalinični produkti, koje je teško pratiti i definisati uobičajenim metodama (difrakcija X-zraka). Glavni produkt, koji je veoma važan s obzirom da je nosilac čvrstoće, je slabo kristalinični hidratirani kalcijum silikat (CSH), koga često nazivamo *tobermoritni gel*. Sastav ovog produkta je neizvjestan, jer varira u pogledu stehiometrijskih odnosa CaO/SiO_2 i SiO_2/H_2O . Uz to, može sadržavati i ione, kao što su : Al^{3+} , Fe^{3+} i SO_4^{2-} , kao i hidrate neizreagiranih oksida kalcijuma i aluminijuma, zatim alumosulfatne hidrate i vodu.



Slika 1. Razvijanje čvrstoće na pritisak hidratacijom minerala cementa [6]

Hidratacija industrijski dobijenog portland cementa se ponekad odvija drugačije u odnosu na hidrataciju pojedinih minerala klinkera. Reakcije hidratacije pojedinih konstituenata utječu jedna na drugu i kao rezultat toga uspostavlja se nova hemijska ravnoteža u tečnoj fazi, a sve to znatno utječe na formiranje produkata hidratacije.

Glavne hemijske procese koji se odigravaju nakon miješanja portland cementa i vode mogu se prikazati na slijedeći način, koristeći skraćene oznake za jedinjenja koja participiraju u reakcijama:



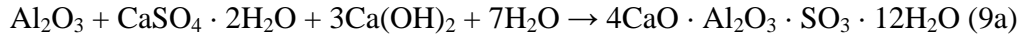
Prema tome, tokom hidratacije portland cementa, minerali C_3S i C_2S stvaraju hidrosilikate (reakcije 1 i 2), dok se hidratacijom C_3A i C_4AF dobivaju trikalcijumaluminatni hidrat i trikalcijumferitni hidrat (reakcije 3 i 4). Pored toga, može se uočiti da hidratacijom C_3S i C_2S nastaje i kalcijum hidroksid, $Ca(OH)_2$, ili skraćeno CH (reakcije 1 i 2). Navedene reakcije su egzotermnog karaktera; odvijaju se uz izdvajanje toplote [1].

3.1. Uticaj elektrofilterskog pepela na hidrataciju cementa

Uticaj elektrofilterskog pepela na hidrataciju portland cementa zavisi o doziranju i vrsti elektrofilterskog pepela, odnosno o njegovoj reaktivnosti. Prije spomenute velike varijacije u karakteristikama elektrofilterskih pepela, najvjerojatniji su razlog što su rezultati i zaključci istraživanja utjecaja elektrofilterskih pepela na hidrataciju cementa također neujednačeni, a ponekad i potpuno suprotni [1]. Općenito je hidratacija portland cementa s dodatkom elektrofilterskih pepela u toku prvih dana usporena. Samo inicijalna hidratacija može biti pospješena ako elektrofilterski pepeli imaju znatan udio finih čestica. Te fine čestice pepela pomažu dispergiraju čestica cementa u vodi, a mogu djelovati i kao nukleacijske jezgre. Hidratne faze formirane u pasti portland cementa s elektrofilterskim pepelom u osnovi su iste kao kod običnog portland cementa, znači C-S-H, CH, AFm i hidrogranat faze (C_3AH_6). Samo AFm može ponekad izostatati, a može se pojaviti vaterit ($CaCO_3$). Prilikom hidratacije cementa nastaje oko 20 % kalcijum hidroksida koji ulazi u reakciju sa oksidima silicijuma i aluminijuma iz elektrofilterskih pepela. Posljedica ove reakcije je stvaranje u vodi nerastvorljivih kalcijumovih silikata i aluminata čime se povećava ukupan bilans vezivnih komponenti u cementu. Step en proreagiranosti elektrofilterskog pepela u pucolanskim reakcijama zavisi od vrste cementa i raspoloživim $Ca(OH)_2$ oslobođenim za vrijeme hidratacije cementa, te od vrste upotrijebljenog elektrofilterskog pepela i njegovih fizikalno-hemijskih karakteristika [1].

Pucolanska reakcija između elektrofilterskog pepela i cementa može se prikazati slijedećim hemijskim reakcijama [7,8]:





C-S-H faza nastala pucolanskom reakcijom ima mikroskopsku morfologiju, sličnu C-S-H fazi nastaloj hidratacijom C₃S i C₂S iz portland cementa, dok tačna struktura i hemijski sastav zavisi od prirode reaktanta.

4. LABORATORIJSKA ISPITIVANJA

4.1. Priprema uzoraka

Od klinkera, elektrofilterskog pepela i gipsa mljevenjem u laboratorijskom kugličnom mlinu (analogno stvarnom postupku proizvodnje cementa) pripremljeni su uzorci cemenata, koji se razlikuju po sadržaju elektrofilterskog pepela. Sastav tih uzoraka cementa prikazan je u tabeli 5.

Tabela 5. Sastav uzoraka cementa s različitim udjelom elektrofilterskog pepela[2]

| Oznaka cementa | Maseni udio pojedinih komponenti, (%) | | |
|----------------|---------------------------------------|------|------------------------|
| | Klinker | Gips | Elektrofilterski pepeo |
| PC0 | 96 | 4 | 0 |
| PC30 | 66 | 4 | 30 |
| PC40 | 56 | 4 | 40 |
| PC50 | 46 | 4 | 50 |

Iz tabele 5 vidi se da su cementi obilježeni sa PC (portland cement) i brojem koji predstavlja maseni procenat pepela u cementu. Svi cementi su mljeveni do specifične površine cca 3000 cm²/g. Sve četiri vrste cementa imaju isti sadržaj regulatora vezivanja tj. gipsa. Svi uzorci, sirovine i pripremljeni cement su detaljno ispitani na fizikalno-hemijske osobine. Za hemijsku analizu, polaznih sirovina i pripremljenih uzoraka cementa, korištena je metoda fluorescencijske spektrofotometrije (XRF).

4.2. Fizikalno-hemijske osobine elektrofilterskog pepela

Prije pripreme cementa izvršena je detaljna analiza elektrofilterskog pepela Termoelektrane Kakanj, kako u fizikalnom, tako i u hemijskom pogledu. Urađena je hemijska analiza pepela koja je prikazana u tabeli 6. U istoj tabeli su prikazane vrijednosti specifične površine i specifične gustine korištenog pepela.

U tabeli 7 su prikazani rezultati granulometrijske analize pepela, kao i raspodjela veličine čestica pepela.

Tabela 6. Fizikalno-hemijske osobine elektrofilterskog pepela i zahtjevi koje propisuje ASTM C618 za pepele klase C [2]

| Komponenta | Mas. % | ASTM C618 |
|--------------------------------|--------|-------------------------|
| G.Ž. | 0,95 | max. 6,0 % |
| SiO ₂ | 39,8 | S + F + A = min 50 % |
| Fe ₂ O ₃ | 7,15 | |

| | | |
|--------------------------------|-------------------------|------------|
| Al ₂ O ₃ | 20,48 | |
| TiO ₂ | 0,66 | |
| CaO | 25,6 | |
| CaO(slobodni) | 0,96 | |
| MgO | 1,64 | |
| MnO | 0,01 | |
| BaO | 0,11 | |
| K ₂ O | 1,69 | |
| Na ₂ O | 0,32 | |
| Cl ⁻ | 0,04 | |
| SO ₃ | 1,57 | max. 5,0 % |
| Specifična površina | 2490 cm ² /g | |
| Specifična gustina | 2,70 g/cm ³ | |

Tabela 7. Granulometrijski sastav elektrofilterskog pepela [2]

| dS ¹ 50% | < 1μ (%) | < 3μ (%) | < 4μ (%) | < 5μ (%) | >10μ (%) | >15μ (%) | >20μ (%) | >30μ (%) |
|------------------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| 7,86 μ | 8,0 | 26,6 | 33,3 | 38,7 | 42,8 | 27,9 | 15,3 | 2,4 |

4.3. Hemijski sastav pripremljenih uzoraka cementa

Kao što je pomenuto u poglavlju 4.1. (tabela 5) za ispitivanje su pripremljena četiri uzorka cementa (PC0, PC30, PC40 i PC50) koji su se razlikovali u sadržaju elektrofilterskog pepela, koji je iznosio od 0 do 50 mas. %. Rezultati hemijske analize četiri uzorka cementa su prikazani u tabeli 8.

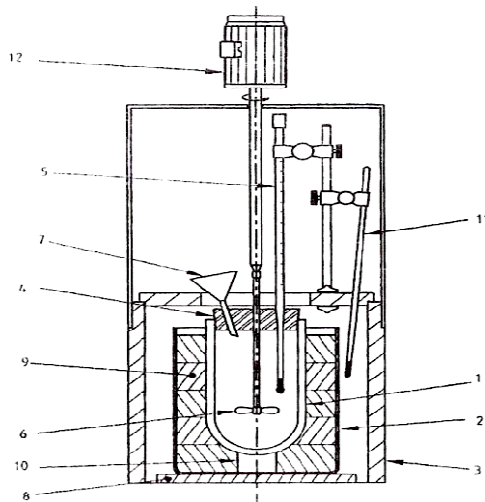
Tabela 8. Hemijski sastav uzoraka cementa i pepela [2]

| | C E M E N T | | | | Pepeo |
|--------------------------------|-------------|------|-------|-------|-------|
| | PC0 | PC30 | PC40 | PC50 | |
| G.Ž. | 1,51 | 1,46 | 1,71 | 1,86 | 0,95 |
| SiO ₂ | 19,6 | 24,9 | 27,6 | 30,8 | 39,8 |
| Fe ₂ O ₃ | 3,35 | 4,43 | 4,86 | 5,45 | 7,15 |
| Al ₂ O ₃ | 6,51 | 9,93 | 11,10 | 13,14 | 20,48 |
| TiO ₂ | 0,22 | 0,34 | 0,36 | 0,44 | 0,66 |
| CaO | 65,4 | 55,1 | 50,1 | 44,0 | 25,6 |
| MgO | 1,44 | 1,54 | 1,61 | 1,64 | 1,64 |
| MnO | 0,12 | 0,08 | 0,08 | 0,07 | 0,01 |
| BaO | 0,11 | 0,11 | 0,11 | 0,11 | 0,11 |
| K ₂ O | 0,59 | 0,67 | 0,73 | 0,84 | 1,69 |
| Na ₂ O | 0,08 | 0,15 | 0,17 | 0,19 | 0,32 |
| Cl ⁻ | 0,04 | 0,04 | 0,04 | 0,04 | 0,04 |
| SO ₃ | 0,82 | 1,00 | 1,21 | 1,23 | 1,57 |

¹ dS = srednja veličina čestica

4.4. Toplota hidratacije cementa

Za određivanje toplote hidratacije korištena je metoda otapanja prema standardu EN 196-8. Određivana je nakon 7 dana hidratacije, a uobičajeni kalorimetar za mjerenje toplote hidratacije metodom otapanja je prikazan na slici 2.



Slika 2. Šema kalorimetara za određivanje toplote hidratacije
(Oznake: 1-tikvica, 2-posuda, 3-kutija, 4-zatvarač, 5-termometar, 6-mješalica, 7-lijevak, 8-postolje, 9-izolacioni materijal, 10-držać tikvice, 11-termometar okoline, 12-motor mješalice.)

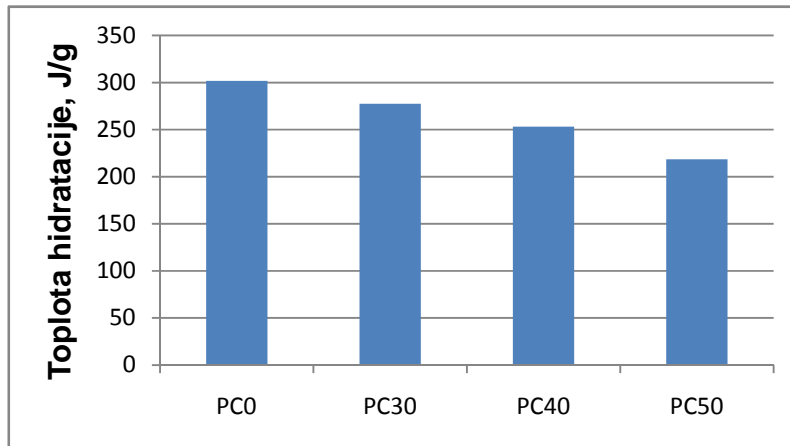
Prije pristupanja određivanju toplote hidratacije cementa moraju se odrediti parametri kalorimetra i to: koeficijent toplinske promjene (K) i toplinski kapacitet kalorimetra (C). Za određivanje pomenutih karakteristika kalorimetra koristi se cink-oksidi koji se otapa u smjesi fluorovodonične (HF) kiseline i nitratne kiseline (HNO_3). Smjesa kiselina se priprema tako što se na svakih 100 ml nitratne kiseline doda 2,6 ml fluorovodonične kiseline. Poslije toga vrši se određivanje toplote otapanja nehidratiziranog cementa (Q_a) i toplote otapanja hidratiziranog cementa (Q_i). Toplota hidratacije cementa (H_i) izračunava se kao razlika između toplote otapanja nehidratiziranog i hidratiziranog cementa (jednačina 10).

$$H_i = Q_a - Q_i \quad (10)$$

Metoda je zasnovana na Hess-ovom zakonu o konstantnosti toplote, prema kome promjena u toplotnom sadržaju jednog sistema, pri prelasku iz jednog u drugo stanje ne zavisi od puta kojim se vrši prelaz. Toplota hidratacije cementa je ispitivana standardnom metodom po EN 196-8, tj. metodom otapanja, nakon 7 dana hidratacije. Rezultati ispitivanja toplote hidratacije su prikazani tabelarno i grafički (tabela 9 i slika 3).

Tabela 9. Toplota hidratacije cementa nakon 7 dana [2]

| Uzorak | Toplota otapanja nehidratiziranog cementa, (J/g) | Toplota otapanja hidratiziranog cementa, (J/g) | Toplota hidratacije (J/g) |
|--------|--|--|---------------------------|
| PC0 | 2526,7 | 2224,9 | 301,8 |
| PC30 | 2453,0 | 2175,5 | 277,5 |
| PC40 | 2426,7 | 2173,5 | 253,2 |
| PC50 | 2398,1 | 2179,7 | 218,4 |



Slika 3. Toplota hidratacije cementa nakon 7 dana hidratacije

5. ZAKLJUČAK

Iz hemijske analize elektrofilterskog pepela, tabela 6, vidi se da, prema BAS EN 197-1, elektrofilterski pepeo termoelektre Kakanj spada u kalcijске pepele, jer mu je sadržaj CaO veći od 5 %. Iz iste tabele se vidi da je $\text{SiO}_2 + \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3 = 67,43$, a da je sadržaj CaO 25,6 % te da prema američkom standardu ASTM C 618 pripada u pepele klase C, tj. pepele sa visokim sadržajem CaO koji nastaju izgaranjem ugljeva slabijeg kvaliteta (mrkog uglja i lignita). Specifična površina pepela iznosi $2490 \text{ cm}^2/\text{g}$, a specifična gustina $2,70 \text{ g/cm}^3$ što je u granicama vrijednosti pepela klase C, koja se kreće od 2,6 do $2,7 \text{ g/cm}^3$ [4,22]. Gubitak žarenja pepela iznosi 0,95 što je u granicama koje propisuju standardi BAS EN 197-1 (max. 5%) i ASTM C618 (max. 6,0 %). Sadržaj SO_3 u pepelu iznosi 1,57 % i on je u dozvoljenim granicama ispod 5,0 % (ASTM C618). Povoljno je što pepeo ima nizak sadržaj slobodnog CaO (0,96 %) koji je štetan za cement, jer izaziva naknadno širenje i pucanje cementnih kompozita.

Granulometrijska analiza (tabela 7) pokazuje da se elektrofilterski pepeo sastoji od čestica veoma malih dimenzija Također iz tabele 7 vidi se da 50 % čestica ima promjer manji od $7,86 \mu\text{m}$, a da 90 % čestica ima promjer manji od $22,3 \mu\text{m}$.

Hemijski sastav pripremljenih uzoraka cementa prikazan je u tabeli 8. Standard BAS EN 197-1 propisuje određene uslove u pogledu hemijskog sastava cementa. Iz tabele se vidi da se gubitak žarenjem u pripremljenim cementima kreće od 1,29 do 1,86 % što je u dozvoljenim granicama (max. 5,0 % BAS EN 197-1).

Sadržaj hloridnih jona (Cl^-) je pomenutim standardom ograničen na max. 0,10 %. Iz tabele 8 vidi se da sadržaj hlorida u našim cementima iznosi od 0,04 do 0,05 %.

Sadržaj sulfata izražen kao SO_3 u pripremljenim cementima se kreće od 0,82 do 1,23 %, a standardom BAS EN 197-1 je ograničen na maksimalno 3,5 %.

Američki standard ASTM C 150 u pogledu hemijskog sastava ograničava i sadržaj MgO u cementu koji ne smije biti veći od 6,0 %. Sadržaj MgO u pripremljenim cementima je ispod te vrijednosti i kreće se u granicama od 1,44 do 1,64 % (tabela 8).

Prema tome, što se tiče hemijskog sastava pripremljeni uzorci cementa koji sadrže od 0 do 50 % elektrofilterskog pepela zadovoljavaju standardima (BAS EN 197-1 i ASTM C150) propisane sastave.

U cilju praćenja uticaja sadržaja elektrofilterskog pepela u cementu na proces hidratacije (reaktivnost cementa) izvršeno je ispitivanje toplote hidratacije za cemente koji su se razlikovali u sadržaju pepela (PC0 do PC50), a rezultati su prikazani u tabeli 9 i na slici 3. Rezultati ispitivanja toplote hidratacije nakon 7 dana hidratacije pokazuju da se toplota hidratacije kreće u intervalu od 301,8 J/g (PC0) do 218,4 J/g (PC50). Najvišu toplotu hidratacije ima cement bez dodatka pepela (PC0), dok cementi sa dodatkom 30 % i više imaju znatno manju toplotu hidratacije.

Može se zaključiti da se toplota hidratacije smanjuje sa sadržajem kalcijevog elektrofilterskog pepela u cementu, tako da cement sa dodatkom 50 % oslobodi 27,6 % manje energije u prvih 7 dana hidratacije od cementa bez dodatka pepela. Ova osobina je jako bitna kod tzv. hidrotehničkih cementa, koji se koriste pri izgradnji brana na hidrocentralama, gdje je poželjno da se oslobodi što manje toplote u toku procesa hidratacije, a da mehaničke osobine cementnog kompozita (betona) ostanu zadovoljavajuće.

6. LITERATURA

- [1] I. Bušatlić, Dodaci cement, Hijatus, Zenica, 2013.
- [2] I. Bušatlić, Prilog proučavanju promjena reaktivnosti i osobina cementa sa dodatkom elektrofilterskog pepela Termoelektrane Kakanj, Doktorska disertacija, Fakultet za metalurgiju i materijale, 2008.
- [3] A. Đureković, Cement, cementni kompozit i dodaci za beton, Institut građevinarstva Hrvatske i Školska knjiga, Zagreb, 1996.
- [4] Z. Baščarević, M. Komljenović, Lj. Petrašinović-Stojkanović, N. Jovanović, A. Rosić, M. Ršumović, Ispitivanje svojstava elektrofilterskog pepela termoelektrana u cilju njegove upotrebe kao sekundarne sirovine za proizvodnju portland cementnog klinkera, Hemijska industrija, No 9-10/2006, Beograd, 245-252.
- [5] Heidelberg Technology Center, Fly ash in composite cement, Material Technology letter 02/2008.
- [6] G. West, Solid state chemistry, John Wiley and sons inc., New York, 1985.
- [7] D. Jozić, Studija utjecaja letećeg pepela iz termoelektrane na fizikalno-kemijska svojstva i ponašanje cementnog kompozita, Doktorska disertacija, Kemijsko-tehnološki fakultet, Split, Srpanj 2007.
- [8] G. Stefanović, Ž. Sekulić, Lj. Čojbašić, V. Jovanović, Hydration of mechanically activated mixtures of portland cement and fly ash, Ceramics – Silikaty, 51 (2007) 160-167.