

**INDUSTRIJSKI OTPADNI MATERIJALI U CEMENTNIM KOMPOZITIMA POVEĆANE
ČVRSTOĆE I TRAJNOSTI**

**INDUSTRIAL WASTE MATERIALS IN CEMENT COMPOSITES INCREASED
STRENGTH AND DURABILITY**

Jelica Zelić

Kemijsko-tehnološki fakultet, Teslina 10/V, 21000 Split, Croatia

SAŽETAK

Moderno hidrauličko vezivo — portlandski cement (PC) je bio ranije, a ostao je i danas, jedan od najpopularnijih i široko primjenjivih građevinskih materijala, koji je po količini proizvodnje prvi u svijetu među industrijskim proizvodima. Štednja prirodnih resursa i zaštita okoliša navela su industriju cementa da postane jedan od najvećih korisnika sekundarnih sirovina. Najprije se kao zamjena za dio skupog portlandskog cementnog klinkera uvodi dodavanje prirodnih latentni i hidraulično aktivnih dodataka cementu, tzv. "pućolana", koji pri hidrataciji uz cement tvore očvršle proizvode slične onima koje tvori i sam cement. S istim ciljem upotrebljavaju se i industrijski otpadni materijali ili nusproizvodi, kao što su: filtarska prašina iz proizvodnje ferosilicija (engl. Silica Fume), troska iz proizvodnje sirovog željeza (engl. Granulated Blastfurnace Slag) te lebdeći pepeli iz termoelektrana loženih ugljenom (engl. Fly Ashes) koji se aktiviraju pri hidrataciji cementa ali i neki drugi, primjerice, fino mljeveni vapnenac (engl. fine ground limestone). Zamjenom dijela cementa s tim dodacima rješava se problem industrijskog otpada, a istovremeno se smanjuje i potrebna količina cementa, što znatno snižava cijenu proizvodnje cementnog veziva. S druge strane, ti zamjenski dodaci cementu (engl. Supplementary Cementing Materials), pozitivno utječu na otpornost i stabilnost cementnog kompozita prema kemijskoj agresiji tijekom njegove eksploatacije u prirodnom okolišu.

Otpornost i stabilnost cementnog kompozita poboljšava se i pri tipu agresije izlučivanjem (engl. leaching), primjerice, agresiji razrijeđenim i slabim kiselinama te mekim vodama, i pri agresiji bubrenjem, kakav je primjer sulfatna agresija (engl. sulphate attack).

U ovom je radu prikazan učinak filtarske prašine iz proizvodnje ferosilicija i fino mljevenog vapnenca kao zamjenskih dodataka cementu/betonu, kao i učinak metalurške troske iz proizvodnje visokougljičnog ferokroma kao agregata u betonu, a u cilju pripreme cementnih kompozita poboljšane čvrstoće i trajnosti.

Ključne riječi: filtarska SiO₂ prašina, fino mljeveni vapnenac, troska iz proizvodnje ferokroma, cementni kompoziti, mehanička čvrstoća, trajnost.

ABSTRACT

Modern hydraulic binder Portland cement (PC) was before, and it remains today one of the most popular and widely applicable building materials, that is, considering the amount of production, the first in the world among industrial products. Conserving natural resources and environmental protection have led the cement industry to become one of the biggest beneficiaries of secondary raw materials. At first, natural latent and active hydraulic cement additives, so-called "pozzolana" (which in hydration with cement form hardened products similar to those forming the cement itself) has been introduced as a substitute for the part of the expensive Portland cement clinker. With the same objective industrial waste materials or by-products, such as filter dust from production of ferrosilicon (Silica Fume), slag from the production of pig iron (Blast furnace Granulated Slag) and fly ashes from coal fired power plants (Fly Ashes) that are activated during the hydration of cement as well as some other, such as finely ground limestone (Fine Ground Limestone) have also been used. Replacing a part of the cement with additives solves the problem of industrial waste, and at same time reduces the required amount of cement, which significantly lowers the cost of production of

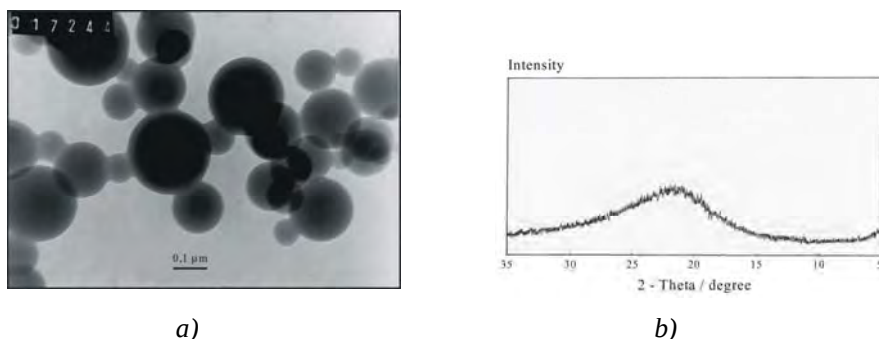
cement binders. On the other hand, these supplementary cementing materials positively affect the resistance and stability of cement composites due to chemical aggression during its exploitation in the natural environment. Resistance and stability of cement composites are improved with respect to both aggression, i.e., due to leaching (for example, aggression of dilute and weak acids and soft water), as well as due to expansion, such as sulphate aggression.

The effect of silica fume and fine ground limestone as supplementary cementing materials as well as the effect of metallurgical slag from the production of the high-carbon ferrochromium metal as aggregate in concrete on the mechanical strength and durability of the cement composites are present in this work.

Keywords: silica fume, fine ground limestone, ferrochromium slag, cement composites, mechanical strength, durability.

1. UVOD

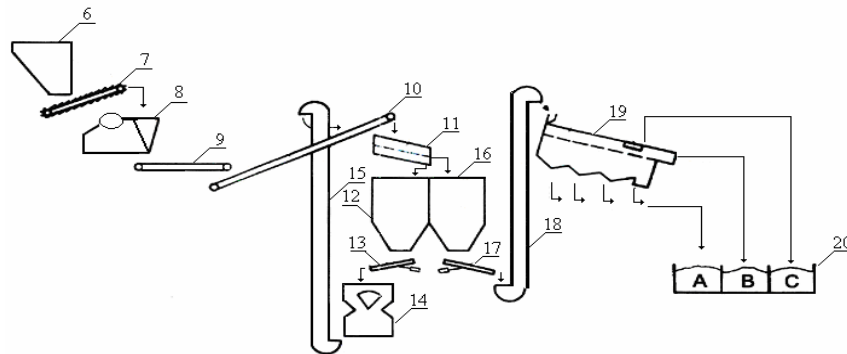
Na isti način kako je vulkanski pepeo (lat. pulvis puteolanus) stvorio temelje za proizvodnju prvog cementa u povijesti, "Opus caementicum", tako je filtarska SiO_2 prašina (SF), kao pucolan i/ili punilo, u naše vrijeme, dala betonu novi razvojni potencijal. SiO_2 prašina, dobivena iz filtarskog postrojenja u proizvodnji ferosilicija ili metalnog silicija, odlikuje se visokim sadržajem SiO_2 komponente (90–98 mas. %), visokom finoćom ($18\text{--}20\text{ m}^2/\text{g}$) i amorfnom strukturom (slika 1). Ove kemijsko - fizičke karakteristike čine SiO_2 prašinu visokovrijednim pucolanom. Rezultatima ispitivanja nepobitno je dokazana pucolanska aktivnost filtarske SiO_2 prašine iz proizvodnje ferosilicija, a smanjenje količine hidratacijom nastalog Ca(OH)_2 utvrđeno je već poslije 2 dana hidratacije [1–3].



Slika 1. (a) Snimka transmisijske elektronske mikroskopije (TEM) i (b) rendgenska difrakcijska analiza filtarske SiO_2 prašine.

Pucolanskom reakcijom, između hidratacijom cementa nastalog Ca(OH)_2 (CH) i amorfnog SiO_2 (SF), u hidratizirajućem PC-SF kompozitu uklanja se, prevođenjem u C-S-H produkt, slobodni CH što odgađa uspostavljanje ravnoteže kemijske reakcije odnosno pospješuje hidrataciju alita i belita. Analogna pucolanska reakcija vrši se i u PC kompozitima s dodatkom letećeg pepela [4] ili nekog drugog prirodnog ili industrijskog pucolana, tj. tvari koje sadrže reaktivni SiO_2 . Povećani sadržaj C-S-H produkata uvjetuje i znatne promjene u strukturi pornog sustava takvih kompozita; povećava se udio sitnih pora, tj. diskontinuitet pora, a posljedično tome, smanjuje se propusnost (engl. *permeability*). Smanjenjem sadržaja slobodnog CH povećava se otpornost cementnog kompozita na kemijsku agresiju izluživanjem, ali i pri sulfatnoj agresiji u reakciji nastajanja ekspanzivnog etringita u kojoj također sudjeluje CH [5]. Kada se SF upotrebljava kao zamjena za portlandski cement, tri dijela cementa mogu se zamijeniti jednim dijelom SF-a i da se pri tome zadrži ista čvrstoća [6,7].

U građevinskoj operativi kao agregat u betonu se, najčešće, upotrebljava vapnenac. Iako vapnenac isključivo predstavlja inertnu komponentu betonske mješavine tijekom hidratacije cementa, ipakprilikom doziranja i pripreme betona nastaje oko 15 mas. % fine prašine vapnenca koja kemijski reagira s aluminatom, C₃A ili feritnom, C₄AF fazom iz cementa uz nastajanje kalcijevakarboaluminata hidrata, (C₄A·H₁₂)⁸. Prisutnost kalcijeva karboaluminat hidrata uvjetuje odsutnost monosulfat hidrata i smanjenje CH, što utječe na povećanje otpornosti cementnog kompozita prema koroziji izluživanjem i sulfatnoj koroziji⁹. Troska ferokroma nastaje pri proizvodnji visokougljičnog ferokroma (legura željeza koja sadrži 65 mas. % kroma i (6 – 8) mas. % ugljika) redukcijom kromita (FeOCr₂O₃) ugljikom iz koksa u otporno-lučnim električnim pećima. Troska, koja nastaje kao talina pri temperaturi od (1600 – 1700) °C, hlađenjem na zraku kristalizira u stabilan produkt s mehaničkim svojstvima sličnim bazaltu, tj. eruptivnoj stijeni. Sastoji se od SiO₂, MgO, Al₂O₃, CaO, ali sadrži i određenu količinu metala ferokroma u obliku kapi ili uklopaka. Postupkom drobljenja u drobilišnom postrojenju te postupkom izdvajanja metala ferokroma iz troske metodom gravitacijske koncentracije na plakalici (engl. *jig*), slika 2., naknadno se iskorištava dio metala te se konačno dobiva neseparirana troska ferokroma granulacije 0/16 mm (slika 3.).



Slika 2. Shematski prikaz drobljenja i izdvajanja metala iz troske ferokroma.

Oznake na slici 2: 6-silos troske iz proizvodnje ferokroma, 7-člankasta pokretna traka (transporter), 8- čeljusna drobilica, 9,10-pokretne trake, 11-vibracijsko sito, 12, 16-silos, 13, 17-vibracijski dodavači, 14-konusna drobilica, 15, 18-podizači (elevatori), 19-plakalica (engl. "*jig*"), 20A-skladište ferokrom- metala, frakcija (4/16 mm), 20B-skladište ferokrom- metala, frakcija (0/4 mm), 20C-skladište troske ferokroma, frakcija (0/16 mm).



Slika 3. (a)Foto i (b) SEM snimke troske iz proizvodnje visokougljičnog ferokroma (veličina zrna 0/16 mm).

X Naučno-stručni simpozij sa međunarodnim učesnicima "METALNI I NEMETALNI MATERIJALI" Bugojno
kristalizirane troske iz proizvodnje visokougljičnog ferokroma iz tvornice ferolegura u
Dugom Ratu potvrdila su primjenjivost troske iz ferokroma u asfaltnim mješavinama u
slojevima kolničke konstrukcije; visokopećna troska zadovoljava propise za ceste s lakim
prometnim opterećenjem, dok troska iz proizvodnje ferokroma odgovara za ceste s teškim
prometnim opterećenjem 10, 11, 12. U ovom je radu prikazan učinak filtarske prašine iz
proizvodnje ferosilicija i fino mljevenog vapnenca kao zamjenskih dodataka cementu/betonu,
kao i učinak metalurške troske iz proizvodnje visokougljičnog ferokroma kao agregata u
betonu, a u cilju pripreme cementnih kompozita poboljšane čvrstoće i trajnosti.

2. EKSPERIMENTALNI DIO

2.1. Materijali

2.1.1. SF-kompoziti

Za pripremu cementnih mortova korišteni su: komercijalni portlandski cement s dodatkom troske visoke peći (CEM II/B-S 42,5), proizvod "Dalmacijacementa", K. Sućurac, Hrvatska; filtarska SiO₂ prašina (89 mas. % SiO₂, BET- specifična površina = 18 m²/g) iz proizvodnje ferosilicija u tvornici ferolegura u Dugom Ratu, Hrvatska; fino mljeveni vapnenac (90,00 mas. % CaCO₃, BET-specifična površina = 1,30 m²/g) iz kamenoloma Srijane, Hrvatska. Pripremljene su dvije serije mortova; prva serija (oznaka P) sa zamjenskim dodatkom SF-a od 0, 2, 5, 8, 11 i 15 mas. % (oznaka uzoraka: P0, P2, P5, P8, P11 i P15). U drugoj seriji (oznaka PK) 15 mas. % cementa zamijenjeno je s fino mljevenim vapnencem, i SF je dodan na isti način kao u seriji P (oznaka uzoraka: PK-0, PK-2, PK-5, PK-8, PK-11 i PK-15). Cementni mort kod obje serije uzoraka pripremljen je prema standardu HRN EN 196-1:2005. Količina potrebne vode za pripremu standardnih mortova u serijama P i PK, a time i vodocementni omjer, v/c nije bio isti već je varirao, a uzorci su izrađeni tako da imaju iste konzistencije mjerenjem razastiranja morta na potresnom stolu u granicama (12,6 – 13,1) cm. Za pripravu otopina Na- i Mg-sulfata korištene su soli Na₂SO₄ 10H₂O p.a. i MgSO₄ 7H₂O p.a.

Koncentracija (SO₄)²⁻ iona u obje otopine je bila 0,26 mola/L i održavana je konstantnom tijekom ispitivanja. Kao referentni uzorak poslužio je sulfatno-otporni cement (proizvod "Dalmacija cementa", K. Sućurac, Hrvatska), oznake SPC-45. Poroznost uzoraka morta starosti 28 dana određena je metodom utiskivanja žive (živin porozimetar, Carlo Erba). Razvoj i tijek korozije praćen je mjerenjem dilatacije uzoraka zbog bubrenja prema ASTM C 452-68. Strukturne promjene uzoraka morta zbog agresivnog djelovanja sulfata praćene su diferencijalno-termičkom analizom, DTA-TG (Derivatograph-Mom-Budapest), a neki od uzoraka podvrgnuti su rendgenskoj difrakcijskoj analizi (Philips PW 1010), transmisivskoj elektronskoj mikroskopiji, TEM (Philips EM 301) i pretražnoj elektronskoj mikroskopiji, SEM (Leitz AMR 1600 T).

2.1.2. Beton s troskom visokougljičnog ferokroma kao agregatom

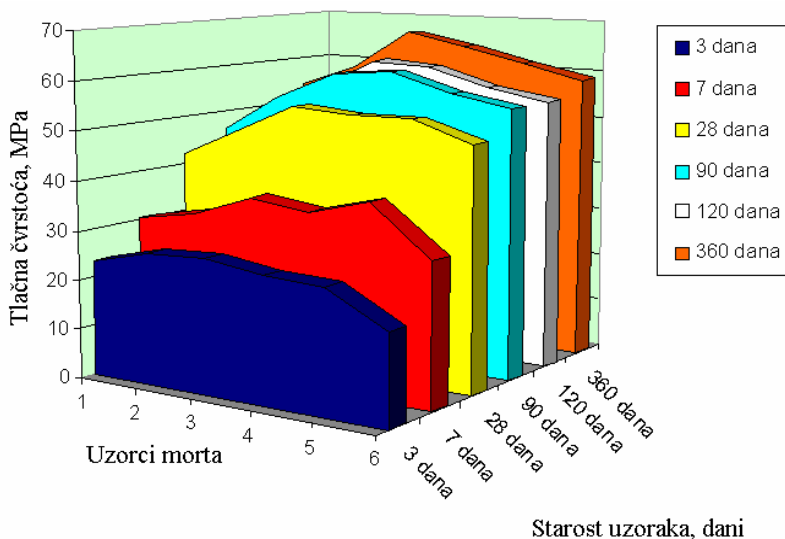
Za pripravu betona korišteni su: komercijalni portlandski cement s dodatkom troske visoke peći (CEM II/B-S 42,5), proizvod "Dalmacija cementa", K. Sućurac, Hrvatska; troska iz proizvodnje visokougljičnog ferokroma (frakcija 0/16 mm sa sadržajem Cr od 3,55 mas. %) iz tvornice ferolegura u Dugom Ratu, Hrvatska; drobljeni i separirani vapnenac (udjel pojedinačnih frakcija: (0/4 mm):(4/8 mm):(8/16 mm) = 52:18:30) iz kamenoloma Srijane, Hrvatska; aerant za beton, proizvod KGK- Karlovac, Hrvatska. Pripravljeno je 5 mješavina betona (350 kg/m³ cement, v/c = 0,64) s različitim agregatom: uzorak A- neseparirana troska (0/16 mm); uzorak B- kombinacija troske (0/16 mm) i drobljenog

vapnenca (0/4 mm); uzorak C- uzorak B i dodatak aeranta ($0,525 \text{ kg/m}^3$); uzorak D- frakcionirana troska: (0/4 mm):(4/8 mm):(8/16 mm) = 52:18:30; uzorak E- frakcionirani drobljeni vapnenac: (0/4 mm):(4/8 mm):(8/16 mm) = 52:18:30 (referentni uzorak). Za analizu svojstava i podobnosti troske iz proizvodnje ferokroma za cestogradnju korišteni su važeći standardi koji se odnose na troske iz visokih peći i oni standardi koji propisuju svojstva kamenog mineralnog materijala za kolničke konstrukcije i asfaltne slojeve, budući da za troske iz proizvodnje ferolegura ne postoje slični standardi.

3. REZULTATI I RASPRAVA

3.1. SF-kompoziti povećane čvrstoće i trajnosti

Na slici 4. prikazan razvoj tlačne za uzorke cementnog morta bez i s različitim zamjenskim dodatkom SiO_2 prašine (2, 5, 8, 11 i 15 mas.%). Iz rezultata je vidljivo da je optimalna količina SF-a između (5 –8) mas.%. S većim zamjenskim dodatkom SF-a znatno se povećava vodocementni (v/c) omjer i smanjuju rane čvrstoće mortova, što se može objasniti smanjenjem udjela cementa (koji je zamijenjen SF-om) i smanjenom brzinom pucolanske reakcije. Produljenjem vremena hidratacije, čvrstoća uzoraka morta s povećanim dodatkom SF-a raste i veća je nego kod cementa bez dodatka (uzorak 1), jer se uz povećani dodatak SF-a pucolanskom reakcijom stvara veća količina C-S-H produkata koja zgušnjava strukturu cementnog kamena i doprinosi povećanju mehaničkih čvrstoća. Slično ponašanje uzoraka cementnog morta sa zamjenskim dodatkom SF-a je uočeno i za razvoj čvrstoća na savijanje 1.



Slika 4. Razvoj tlačnih čvrstoća uzoraka cementnog morta bez (oznaka uzorka 1) i sa zamjenskim dodatkom SF-a od 2, 5, 8, 11 i 15 mas.% (oznaka uzorka 2, 3, 4, 5 i 6) ovisno o vremenu hidratacije (od 3 do 360 dana).

Usporedbom promjene dimenzija uzoraka serije P zbog bubrenja u otopini Na_2SO_4 , $\text{c}(\text{SO}_4)^{2-} = 0,26 \text{ mola/L}$, u odnosu na istu seriju uzoraka istovremeno tretiranih u vodovodnoj vodi uočeno je da najveću početnu deformaciju (nakon 28 dana hidratacije) i najbrži trend degradacije pokazuje uzorak cementnog morta bez dodatka SF-a 5. Ovaj se uzorak raspao već nakon 60 dana boravka u otopini sulfata, a prisutnost dobro razvijenih kristala gipsa i malih štapičastih kristala etringita, kao produkata sulfatne korozije, potvrđena je TEM analizom, slika 5.

Usporedna ispitivanja fizičko-kemijskih svojstva kristalizirane troske iz željezare u Zenici i kristalizirane troske iz proizvodnje visokougljičnog ferokroma iz tvornice ferolegura u Dugom Ratu potvrdila su primjenjivost troske iz ferokroma u asfaltnim mješavinama u slojevima kolničke konstrukcije; visokopečna troska zadovoljava propise za ceste s lakim prometnim opterećenjem, dok troska iz proizvodnje ferokroma odgovara za ceste s teškim prometnim opterećenjem 10, 11, 12. U ovom je radu prikazan učinak filtarske prašine iz proizvodnje ferosilicija i fino mljevenog vapnenca kao zamjenskih dodataka cementu/betonu, kao i učinak metalurške troske iz proizvodnje visokougljičnog ferokroma kao agregata u betonu, a u cilju pripreme cementnih kompozita poboljšane čvrstoće i trajnosti.

2. EKSPERIMENTALNI DIO

2.1. Materijali

2.1.1. SF-kompoziti

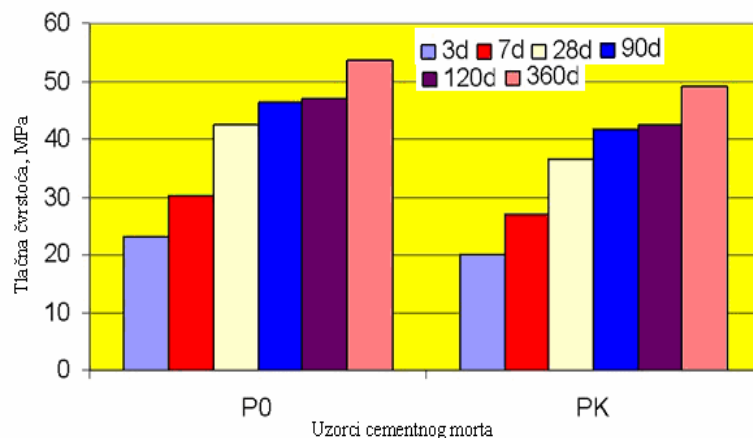
Za pripremu cementnih mortova korišteni su: komercijalni portlandski cement s dodatkom troske visoke peći (CEM II/B-S 42,5), proizvod "Dalmacijacementa", K. Sućurac, Hrvatska; filtarska SiO₂ prašina (89 mas. % SiO₂, BET- specifična površina = 18 m²/g) iz proizvodnje ferosilicija u tvornici ferolegura u Dugom Ratu, Hrvatska; fino mljeveni vapnenac (90,00 mas. % CaCO₃, BET-specifična površina = 1,30 m²/g) iz kamenoloma Srijane, Hrvatska. Pripremljene su dvije serije mortova; prva serija (oznaka P) sa zamjenskim dodatkom SF-a od 0, 2, 5, 8, 11 i 15 mas. % (oznaka uzoraka: P0, P2, P5, P8, P11 i P15). U drugoj seriji (oznaka PK) 15 mas. % cementa zamijenjeno je s fino mljevenim vapnencem, i SF je dodan na isti način kao u seriji P (oznaka uzoraka: PK-0, PK-2, PK-5, PK-8, PK-11 i PK-15). Cementni mort kod obje serije uzoraka pripremljen je prema standardu HRN EN 196-1:2005. Količina potrebne vode za pripremu standardnih mortova u serijama P i PK, a time i vodocementni omjer, v/c nije bio isti već je varirao, a uzorci su izrađeni tako da imaju iste konzistencije mjerenjem razastiranja morta na potresnom stolu u granicama (12,6 – 13,1) cm. Za pripravu otopina Na- i Mg-sulfata korištene su soli Na₂SO₄ 10H₂O p.a. i MgSO₄ 7H₂O p.a.

Koncentracija (SO₄)²⁻ iona u obje otopine je bila 0,26 mola/L i održavana je konstantnom tijekom ispitivanja. Kao referentni uzorak poslužio je sulfatno-otporni cement (proizvod "Dalmacija cementa", K. Sućurac, Hrvatska), oznake SPC-45. Poroznost uzoraka morta starosti 28 dana određena je metodom utiskivanja žive (živin porozimetar, Carlo Erba). Razvoj i tijek korozije praćen je mjerenjem dilatacije uzoraka zbog bubrenja prema ASTM C 452-68. Strukturne promjene uzoraka morta zbog agresivnog djelovanja sulfata praćene su diferencijalno-termičkom analizom, DTA-TG (Derivatograph-Mom-Budapest), a neki od uzoraka podvrgnuti su rendgenskoj difrakcijskoj analizi (Philips PW 1010), transmisijskoj elektronskoj mikroskopiji, TEM (Philips EM 301) i pretražnoj elektronskoj mikroskopiji, SEM (Leitz AMR 1600 T).

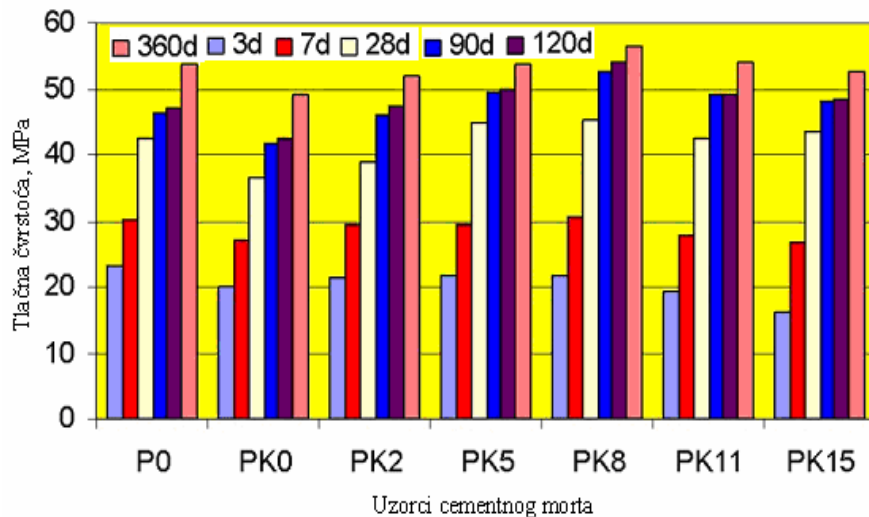
2.1.2. Beton s troskom visokougljičnog ferokroma kao agregatom

Za pripravu betona korišteni su: komercijalni portlandski cement s dodatkom troske visoke peći (CEM II/B-S 42,5), proizvod "Dalmacija cementa", K. Sućurac, Hrvatska; troska iz proizvodnje visokougljičnog ferokroma (frakcija 0/16 mm sa sadržajem Cr od 3,55 mas. %) iz tvornice ferolegura u Dugom Ratu, Hrvatska; drobljeni i separirani vapnenac (udjel pojedinačnih frakcija: (0/4 mm):(4/8 mm):(8/16 mm) = 52:18:30) iz kamenoloma Srijane, Hrvatska; aerant za beton, proizvod KGK- Karlovac, Hrvatska. Pripravljeno je 5 mješavina betona (350 kg/m³ cement, v/c = 0,64) s različitim agregatom: uzorak A- neseparirana troska (0/16 mm); uzorak B- kombinacija troske (0/16 mm) i drobljenog

odsutnost monosulfat hidrata 8. Uočeno je, također, da kemijska aktivnost vapnenca ovisi o udjelu SF-a; povećanjem udjela SF-a (2-15 mas. %) u uzorcima opada sadržaj kemijski vezanog vapnenca. To se objašnjava smanjenjem i količine cementa i slobodnog CH, raspoloživih za kemijsku reakciju vapnenca i sastojaka cementa. Rezultati ukazuju da oba zamjenska dodatka, SF i vapnenac, mogu djelovati i kao punila i aktivni dodaci. Omjer njihova djelovanja se mijenja ovisno o njihovom udjelu i vremenu hidratacije 8, 15.

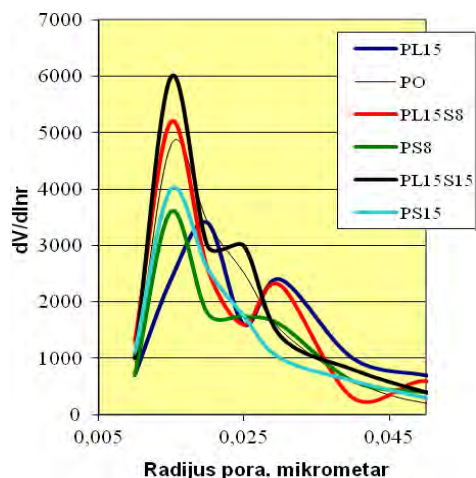


Slika 7. Razvoj tlačnih čvrstoća uzoraka cementnog morta bez (oznaka uzoraka P0) i s 15 mas. % fino mljevenog vapnenca, kao zamjenskog dodatka cementu (oznaka uzoraka PK)



Slika 8. Razvoj tlačnih čvrstoća uzoraka cementnog morta s dodatkom fino mljevenog vapnenca od 15 mas. % i zamjenskim dodatkom SF-a (2-15 mas. %).

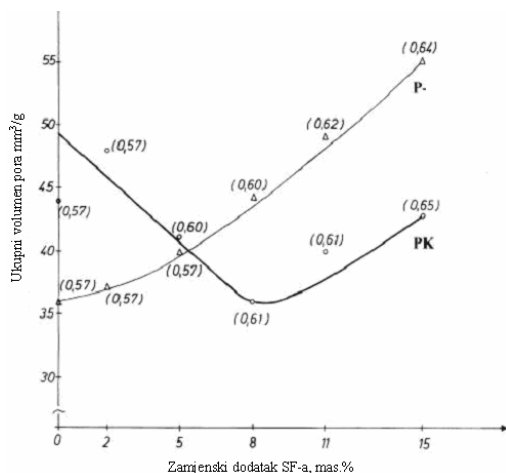
Oznake na slici 8: P0-referentni uzorak (cement bez zamjenskih dodataka), PK0- (cement + 15 mas. % vapnenca), PK2-PK15-kombinirani dodatak 15 mas. % vapnenca i (2-15 mas. % SF-a). Na slici 9. prikazane su krivulje učestalosti veličine pora, $dV/dlnr$ (utvrđene metodom utiskivanja žive) za uzorke cementnog morta s dodatkom 15 mas. % fino mljevenog vapnenca bez (uzorak PL15) i s dodatkom 8 i 15 mas. % SF-a (uzorci PL15S8, PL15S15) poslije 28-dnevne hidratacije.



Slika 9. Krivulja učestalosti veličine pora u sustavu PC fino mljeveni vapnenac SF, gdje je: P0-kontrolni uzorak, cementni mort bez dodataka.

Analizom krivulja učestalosti (slika 9.) uočava se da mort s 15 mas. % fino mljevenog vapnenca (uzorak PL15) pokazuje jače izraženu pojavu višemodalne (bimodalne) raspodjele veličine pora s dva difrakcijska maksimuma (prvim, za veličinu pora 0,02 m i drugim, između (0,025 0,030) m) u odnosu na uzorke cementnog morta s dodatkom 8 i 15 mas. % silica fume (uzorci PS8 i PS15). Međutim, dodatak 8 i 15 mas. % silica fume u sustav PC fino mljeveni vapnenac (uzorci PL15S8 i PL15S15) pomiče prvi maksimum prema nižim vrijednostima veličine pora (0,015 m) i povećava udio finijih pora u sustavu PC- fino mljeveni vapnenac SF. Kod kontrolnog uzorka P0 (cementni mort bez dodataka) nije uočena pojava bimodalnog karaktera krivulje. Prema Feldmanu 16 višemodalna raspodjela veličine pora smanjuje propusnost a time i difuziju iona i čini materijal otpornijim na djelovanje korozivnih agensa.

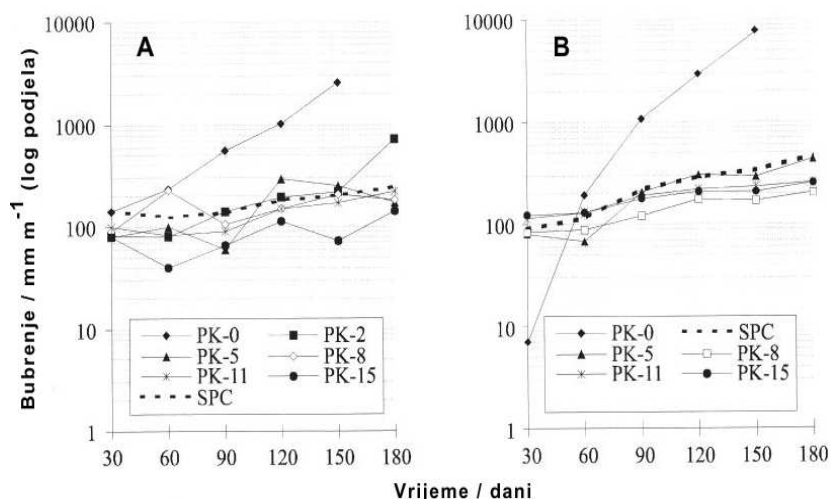
Ovisnost ukupnog volumena pora o sadržaju SF-a i vodocementnom omjeru (v/c) u uzorcima cementnog morta bez (oznaka P) i s 15 mas. % fino mljevenog vapnenca (oznaka PK) hidratiziranim 28 dana prikazana je na slici 10.



Slika 10. Ovisnost ukupnog volumena pora cementnog morta hidratiziranog 28 dana o sadržaju SF-a i v/c omjeru (u zagradama) za uzorke bez (oznaka P) i s dodatkom fino mljevenog vapnenca (oznaka PK).

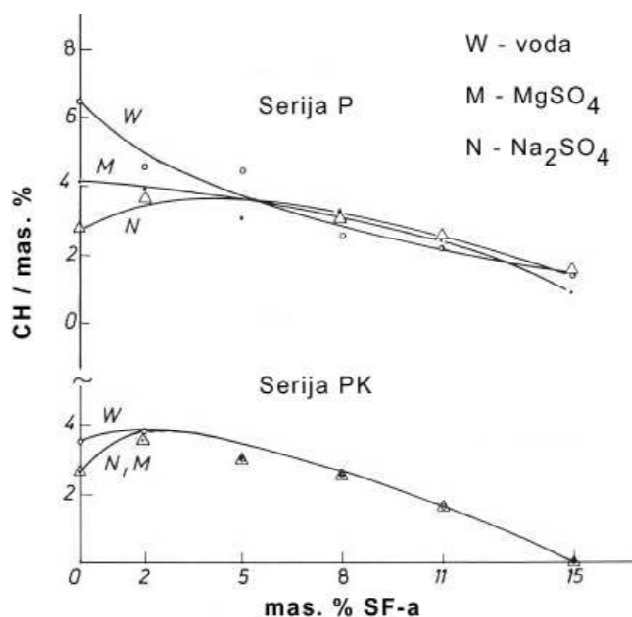
Iz slike 10. je vidljivo da kod uzorka P ukupni volumen pora raste gotovo linearno s povećanjem sadržaja SF-a, a time i s povećanjem vodocementnog omjera (v/c). Uspoređujući ukupni volumen pora uzorka PK0 može se ustvrditi da je dodatak vapnenca (15 mas. %) povećao ukupnu poroznost u odnosu na cement bez dodatka vapnenca (uzorak P0). Kada se, međutim, uz vapnenac u cementni mort doda i SF, tada u nizu uzoraka PK ukupni volumen pora najprije pada i postiže svoju minimalnu vrijednost kod 8 mas. % SF-a, a novim povećanjem dodatka SF-a (iznad 8 mas. %) poroznost raste.

Na slici 11. prikazana je promjena dimenzije zbog bubrenja za uzorke cementnog morta koji uz zamjenski dodatak SF-a sadrže i 15 mas. % fino mljevenog vapnenca (serija PK) ovisno vremenu izlaganja u otopinama Na_2SO_4 i MgSO_4 ($c(\text{SO}_4^{2-}) = 0,26 \text{ mol dm}^{-3}$). Uočava se pozitivni učinak dodatka vapnenca, što se manifestira polaganijim prirastom bubrenja u otopini Na_2SO_4 s povećanjem dodatka SF-a (slika 11A). Najbrži prirast bubrenja u seriji PK pokazuje uzorak bez dodatka SF-a (uzorak PK-0). Međutim, u odnosu na uzorak bez dodatka vapnenca (uzorak P-0) ovaj ima veću otpornost prema sulfatima s obzirom da se uzorak P-0 raspao već poslije 60 dana, a uzorak PK-0 tek nakon 150 dana tretiranja u otopini Na_2SO_4 . Ostali uzorci serije PK pokazuju slično ili čak bolje ponašanje od referentnog uzorka, SPC-a. Analogno se ponašaju uzorci serije PK u otopini MgSO_4 (slika 11B). Uzorci sa sadržajem SF-a većim od 2 mas. % SF-a (uzorci PK-5, PK-8, PK-11 i PK-15) pokazuju manju promjenu dimenzija zbog korozije nego referentni uzorak sulfatno-otpornog cementa, SPC. Rezultati promjene dimenzije uzoraka serije PK ukazuju na bolju otpornost ovih uzoraka od uzoraka cementnog morta bez dodatka vapnenca (serija P) bez obzira na tip sulfatne otopine. Očito je da prisutnost vapnenca potiskuje stvaranje monosulfat hidrata i snižava sadržaj CH što rezultira povećanjem otpornosti uzoraka na sulfatnu koroziju.

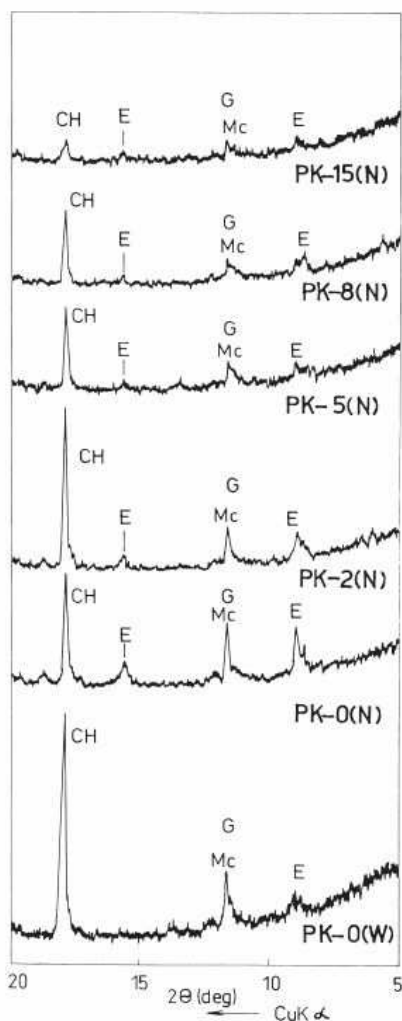


Slika 11. Promjena dimenzije uzoraka cementnog morta serije PK ovisno o dodatku SF-a i vremenu izlaganja otopinama Na_2SO_4 (A) i MgSO_4 (B), koncentracija sulfatnih iona, $c(\text{SO}_4^{2-}) = 0,26 \text{ mol dm}^{-3}$.

Na slici 12. prikazana je ovisnost promjene sadržaja "neizluženog" CH o dodatku SF-a u uzorcima serije P i PK izloženih u otopinama Na_2SO_4 (N) i MgSO_4 (M). Otopine su imale jednaku koncentraciju sulfatnih iona, $c(\text{SO}_4^{2-}) = 0,26 \text{ mol dm}^{-3}$. Na istom dijagramu ucrtana je promjena sadržaja "neizluženog" CH istih uzoraka hidratiziranih 120 dana u vodovodnoj vodi (oznaka W). Iz slike je vidljivo da se povećanjem dodatka SF-a do 8 mas. %, za seriju P, smanjuje sadržaj CH koji se izlučuje tijekom korozijskog djelovanja otopina sulfata. Kod uzoraka s većim dodatkom SF-a (iznad 8 mas. %) ne dolazi više do smanjenja CH zbog reakcije sulfatnog iona s CH, jer se krivulja promjene koncentracije CH u ovisnosti dodatka SF-a za uzorke njegove vane u vodovodnoj vodi potpuno podudara s krivuljom koncentracije CH uzoraka koji su bili izloženi otopinama sulfata (N, M).



Slika 12. Promjena sadržaja "neizluženog" CH u uzorcima serije P i PK u ovisnosti o mas. % SF-a za uzorke njegovane 120 dana u vodovodnoj vodi (oznaka W), otopini Na_2SO_4 (oznaka N) i otopini MgSO_4 (oznaka M)



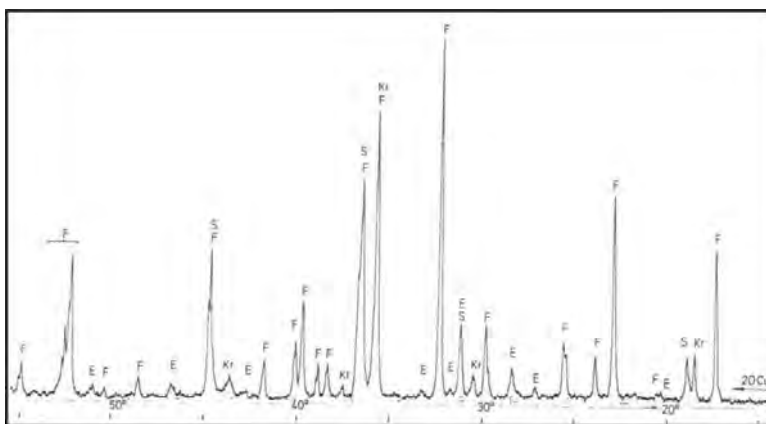
Kod serije PK korozivno djelovanje, tj. izluživanje CH primijećeno je samo kod uzoraka bez i s dodatkom od 2 mas. % SF-a (slika 12.). Kod uzoraka s većim sadržajem SF-a od 2 mas. % izluživanje CH opće nije primijećeno. Uočava se ponovno da uzorci s više od 8 mas. % SF-a ne podliježu sulfatnoj koroziji. Kako nije praćena promjena koncentracije C-S-H faze s dodatkom SF-a ne može se tvrditi da li postoji razaranje C-S-H gela utjecajem Mg^{2+} - iona.

Na slici 13. prikazani su difraktogrami uzoraka serije PK poslije 120 dana izlaganja otopini Na_2SO_4 . Radi usporedbe promjena zbog agresivnog napada sulfata prikazan je difraktogram uzorka PK-0 nakon 120- dnevnog boravka u vodovodnoj vodi, uzorak PK-0(W). Povećanje intenziteta etringita vidljivo je samo za uzorke PK-0 i PK-2. Dakle, dodatak SF-a poboljšava otpornost cementnog kompozita jer je zbog pucolanske reakcije između CH i SF-a sadržaj slobodnog vapna u uzorcima morta manji te je spriječeno veće izluživanje i razaranje CH, pa tako i nastajanje velike količine gipsa i etringita tijekom sulfatne korozije.

Slika 13. Difraktogram u području 2θ od $(5-20)^\circ$ za uzorke serije PK, poslije 120 dana izlaganja u otopini Na_2SO_4 , $c(\text{SO}_4^{2-}) = 0,26 \text{ mol dm}^{-3}$, (oznaka N), i referentnog uzorka PK-0 istovremeno tretiranog u vodovodnoj vodi, oznaka PK-0(W).

3.3. Troska ferokroma kao agregat u cementnim kompozitima

Difraktogram troske iz proizvodnje visokougličnog ferokroma prikazan je na slici 14. Uočeno je da je troska oko 90 % kristalizirana, a kao kristalne faze se pojavljuju: čvrsta otopina forsterita, $(\text{Mg, Fe})_2\text{SiO}_4$, gdje je dio magnezija izomorfno zamijenjen sa željezom; spinel, MgAl_2O_4 ; krom-spinel, $(\text{Mg, Fe})(\text{Cr, Al})_2\text{O}_4$, kao neizreagirana kromova ruda te male količine enstatita, MgSiO_3 . Prisutnost forsterita se očekivala, ali prisutnost enstatita je nešto neočekivano. Iako se enstatit ne može predvidjeti iz kemijske analize troske, njegova prisutnost u troski može se objasniti učinkom kašnjenja peritektičke reakcije.



Slika 14. Difraktogram troske iz proizvodnje visokougličnog ferokroma.

Oznake na slici 14: F-forsterit, $(\text{Mg, Fe})_2\text{SiO}_4$, S-spinel, MgAl_2O_4 , Kr-neizreagirana kromova ruda (krom-spinel, $(\text{Mg, Fe})(\text{Cr, Al})_2\text{O}_4$), E-enstatit, MgSiO_3 .

U tablici 1. dat je usporedni prikaz fizičko-mehaničkih svojstava troske iz proizvodnje visokougličnog ferokroma i vapnenca, kao standardnog agregata u betonima i cementnim kompozitima, te Tehnički uvjeti za agregat u betonu, prema HRN B.B2.009:1984, HRN B. B2.

010:1986. Iz rezultata ispitivanja troske je vidljivo da troska zadovoljava kriterije za proizvodnju agregata za sva prometna opterećenja i autoceste. Potrebno je naglasiti da se spomenuti standardi odnose na prirodni i drobljeni kameni agregat, te da slični standardi i iskustva koji se odnose na trosku iz proizvodnje ferokroma ne postoje.

Slika 15. prikazuje razvoj tlačnih čvrstoća betona spravljenog s nesepariranom troskom ferokroma (uzorak A), s nesepariranom troskom čiji je granulometrijski sastav poboljšán dodavanjem frakcije (0/4 mm) vapnenačkog podrijetla (uzorak B), uzorak B s dodatkom aerata (uzorak C), te sa separiranom troskom (uzorak D). Beton spravljen sa separiranim vapnenačkim agregatom upotrijebljen je kao referentni uzorak (uzorak E). Sve betonske mješavine (označene A-E) spravljene su s 350 kg cementa po m^3 betona. Analiza rezultata promjene tlačnih čvrstoća ovisno o tipu agregata (slika 15.) ukazuje da beton spravljen s troskom (uzorak A) ima daleko veću tlačnu čvrstoću u odnosu na isti takav beton spravljen s agregatom vapnenačkog podrijetla (uzorak E). Čvrstoće razvijene u uzorcima betona oznake A, B i C odgovaraju markama betona, MB-50, MB-45 i MB-40. Iznenaduju rezultati mješavine D, spravljene sa separiranom troskom. Dobivena tlačna čvrstoća odgovara betonu s vapnenačkim agregatom, iako je bilo za očekivati najveću čvrstoću. Iz tog razloga, isti ovaj uzorak je ispitan na habanje, a rezultati Los Angeles testa daju vrijednost K_{LA} od 21,7%. Ovaj rezultat se gotovo potpuno približava vrijednostima K_{LA} za vapnenac, pa je to i objašnjenje niske tlačne čvrstoće ovog uzorka betona s troskom kao agregatom.

U tablici 2. date su usporedne vrijednosti specifičnih svojstava betona spravljenog s troskom (sastav mješavine odgovara uzorku D) i s vapnenačkim agregatom (sastav mješavine odgovara uzorku E). Obje betonske mješavine spravljene su s istom količinom cementa od 450 kg/m^3 uz vodocementni omjer, $v/c = 0,5$ i odnos pojedinačnih frakcija agregata: (0/4 mm):(4/8 mm):(8/16 mm) = 52:18:30.

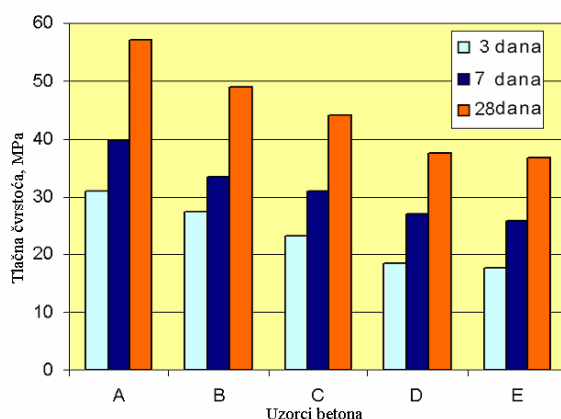
U odnosu na 28-dnevnu čvrstoću referentnog betona (s vapnencem kao agregatom), beton s troskom kao agregatom razvija veće tlačne i savojne čvrstoće. Pokazuje veću prostornu masu, manju vodopropusnost, veću otpornost prema abraziji, drobljenju, habanju i smrzavanju. Dobivene vrijednost za otpornost na habanje struganjem po Böhmeu za uzorke betona s troskom od $13,85 \text{ cm}^3/50 \text{ cm}^2$, odnosno betona s vapnencem od $27,5 \text{ cm}^3/50 \text{ cm}^2$ ukazuju na očiglednu otpornost prema habanju betona spravljenog s troskom kao agregatom. Primjera radi, vrijednost za habanje habajućeg sloja za prometnice od cementnog betona ne smije biti veća od $18 \text{ cm}^3/50 \text{ cm}^2$.

Tablica 1. Usporedni prikaz fizičko-mehaničkih svojstava troske iz proizvodnje visokougljičnog ferokroma, vapnenca kao standardnog agregata u betonima i cementnim kompozitima te tehnički uvjeti za agregat u betonu, prema HRN B.B2.009:1984, HRN B. B2. 010:1986.

Specifična svojstva	Troska ferokroma	Tehnički uvjeti	Vapnenac
Tlačna čvrstoća, MPa	88,00	80 min. ¹ 160 min. ²	136,00
Zapreminska masa zrna, kg/m^3	3250	2000 3000	2700
Upijanje vode, %	(0/4 mm) 1,05 (4/8 mm) 0,79 (8/16 mm) 0,63	1,50 max.	(0/4 mm) 0,40 (4/8 mm) 0,30 (8/16 mm) 0,20
Oblik zrna, Fouryov koeficijent, k	(4/8 mm) 0,17 (8/16 mm) 0,22	0,18 min. 0,20 min.	0,22 0,29
Otpornost na drobljenje i habanje, K _{LA} , %	17,70	30,00 max. ³ 22,00 max. ⁴ 18,00 max. ⁵	23 29
Otpornost na habanje struganjem po Böhmeu, $\text{cm}^3/50 \text{ cm}^2$	9,50	35,00 max.	26,20
Alkalnosilikatna reakcija - Sc Rc dijagram - linearne promjene, % - bubrenje u autoklavu, %	- Štetno područje - (+) 0,0035 - (+) 0,05	- Neštetno područje - (+) 0,1max. - (+) 0,5max.	-
Otpornost na smrzavanje, gubitak mase nakon 5 ciklusa, %	(4/8 mm) 0,40 (8/16 mm) 0,43	5,0 max. ⁷ 3,0 max. ⁸	(4/8 mm) 0,50 (8/16 mm) 0,50
Granulometrijski sastav, Frakcije, mas. %	(0/4 mm) 23 (4/8 mm) 27 (8/16 mm) 45	(0/4 mm) 50 (4/8 mm) 15 (8/16 mm) 35	
Radioaktivnost, A, Bq/kg	0,145 (nije radioaktivan)	A 1,0	

Specifična svojstva	Troska ferokroma	Tehnički uvjeti	Vapnenac
Sumpor, kao SO ₃ , mas. %		,00 max.	
Kloridi, kao Cl ⁻ -ion, mas. %	-	0,10 max. ⁹ 0,02 max. ¹⁰	

Oznake u Tablici 1: 1beton opće namjene; 2 habajući sloj kolničke konstrukcije; 3 niži slojevi kolničke konstrukcije; 4-5 habajući slojevi kolničke konstrukcije; 4 autoceste i ceste; 5 autoceste teškog prometnog razreda (opterećenja); 6habajući slojevi beton;7 niži slojevi kolničke konstrukcije; habajući slojevi; 9 armirani beton; 10 prenapregnuti beton



Slika 15. Razvoj tlačne čvrstoće za uzorke betona A - E. (Sastav uzoraka dat je u točki 2.1.2.).

Tablica 2. Usporedne vrijednosti specifičnih svojstava betona spravljenog s troskom i vapnencem kao agregatom.

Specifična svojstva	Beton s troskom ferokroma	Beton s vapnencem
Tlačna čvrstoća, MPa	66,30	52,70
Vlačna čvrstoća, MPa	4,80	4,25
Vlačna čvrstoća savijanjem, MPa	13,50	10,20
Vodonepropusnost, mm	16,00	24,00
Otpornost na drobljenje i habanje Postupkom Los Angeles, %	K _{LA} = 17,70	K _{LA} = 23,00
Otpornost na habanje struganjem po Böhmeu, cm ³ /50 cm ²	13,85	27,60
Otpornost na smrzavanje, gubitak mase, %	10,00	13,00
Modul elastičnosti, GPa	39,00	34,00
Prostorna masa očvrslog betona, kg/m ³	2700,00	2360,00
Upijanje vode, mas. %	0,31	0,40
Oblik zrna (Fauryeov koeficijent)	0,22	0,29

Sva provedena ispitivanja mehaničkih svojstava troske iz proizvodnje visokougličnog ferokroma i betona spravljenog s takvom troskom kao agregatom potvrdila su prednost troske nad agregatom vapnenačkog podrijetla (koji je karakterističan za područje Dalmacije) u svim slučajevima kada se na beton postavljaju zahtjevi u pogledu kvalitete veće od uobičajenih (visoke tlačne čvrstoće, otpornost prema abraziji, drobljenju, habanju i smrzavanju). Svojstva

troske iz proizvodnje visokougljičnog ferokroma su, ili se mogu u potpunosti uskladiti s zahtjevima odgovarajućih standarda koje pripisuju Tehnički uvjeti za agregat u betonu. Beton s troškom ferokroma kao agregatom ima karakteristike betona spravljenog s agregatom eruptivnog porijekla. Svoju primjenu troska ferokroma bi našla prvenstveno kod hidrotehničkih konstrukcija izloženih abraziji, cementno betonskih kolovoza, industrijskih podova i ostalih habajućih površina, objekata izrađenih s betonom marke MB-50 i više, gdje standardni drobljenac vapnenačkog porijekla ne može osigurati beton zahtjevnih karakteristika.

4. ZAKLJUČAK

Filtarska SiO_2 prašina iz proizvodnje ferosilicija (SF) odlikuje se visokim sadržajem SiO_2 od 89 mas. %, ekstremnom finoćom sa specifičnom površinom od $18 \text{ m}^2/\text{g}$, amorfnom strukturom i sferičnim oblikom čestica, što je čini visokovrijednim pucolanom. Optimalna količina dodanog SF-a u uzorcima bez vapnenca je oko 8 mas. %. S većim dodatkom SF-a znatno se povećava vodocementni omjer, a smanjuju se rane čvrstoće cementnog morta. Produljenjem vremena hidratacije čvrstoća uzoraka s povećanim dodatkom SF-a raste i veća je nego kod cementa bez dodataka SF-a, jer se uz povećani dodatak SF-a pucolanskom reakcijom stvara veća količina C-S-H faze koja zgušnjava strukturu cementnog kompozita. Iako uzorci cementnog morta s većim dodatkom SF-a iznad 8 mas. % pokazuju veći ukupni volumen pora prije njihovog izlaganja u agresivni medij sulfata, otporniji su prema korozijskom djelovanju otopina Na_2SO_4 i MgSO_4 . To se može objasniti smanjenjem koncentracije slobodnog CH zbog pucolanske reakcije između SF-a i CH nastalog tijekom hidratacije minerala klinkera. Koncentracija CH u uzorcima cementnog morta se proporcionalno smanjuje s količinom dodanog SF-a pa uzorci s većim % SF-a pokazuju veću otpornost prema izluživanju i razaranju CH, čime je spriječeno nastajanje velike količine gipsa i etringita tijekom sulfatne korozije.

Uzorci s dodatkom vapnenca pokazuju isti trend povećanja čvrstoća s udjelom SF-a kao i uzorci bez vapnenca. Razvijene mehaničke čvrstoće u uzorcima s dodatkom vapnenca i različitim zamjenskim dodatkom SF-a međutim niže su od čvrstoća odgovarajućih uzoraka bez vapnenca što se tumači smanjenjem količine veziva u cementnoj mješavini. Vapnenac je povećao ukupnu poroznost u odnosu na cement bez dodatka vapnenca, međutim, u kombinaciji sa SF-om ukupni volumen pora najprije pada i postiže minimum s dodatkom od 8 mas. % SF-a, a novim povećanjem dodatka SF-a poroznost raste. Što se tiče raspodjele veličine pora primijećeno je da uzorci s dodatkom vapnenca pokazuju jače izraženu pojavu višemodalne raspodjele veličine pora. Prisutnost vapnenca uvjetuje stvaranje kalcijsva karboalumnat hidrata ($\text{C}_4\text{ACH}_{12}$) odsutnost monosulfat hidrata i smanjenje koncentraciju CH. Svi ovi čimbenici djeluju na povećanje otpornosti cementnog morta na sulfatnu koroziju. Primijećena je manja promjena dimenzija uzoraka zbog bubrenja nego kod referentnog uzorka sulfatno- otpornog cementa: što je veći dodatak SF-a prisutan u uzorku, to je otpornost na korozijsko djelovanje veća. Međutim, zbog znatnijeg smanjenja čvrstoće upravo u uzorcima s većim dodatkom SF-a, optimalna količina SF-a i u uzorcima s dodatkom vapnenca je 8 mas. %.

Mehanička svojstva troske iz proizvodnje visokougljičnog ferokroma i betona spravljenog s takvom troškom kao agregatom potvrdila su prednost troske nad agregatom vapnenačkog podrijetla u svim slučajevima kada se na beton postavljaju zahtjevi u pogledu kvalitete veće od uobičajenih (visoke tlačne čvrstoće, otpornost prema abraziji, drobljenju, habanju i smrzavanju).

Svojstva troske iz proizvodnje visokougljičnog ferokroma su, ili se mogu u potpunosti uskladiti s zahtjevima odgovarajućih standarda koje pripisuju Tehnički uvjeti za agregat u

betonu. Beton s troškom ferokroma kao agregatom ima karakteristike betona spravljenog s agregatom eruptivnog porijekla.

Zahvala

Autorica zahvaljuje Ministarstvu znanosti, obrazovanja i športa Republike Hrvatske na financijskoj potpori kroz projekte 0011012 (Zbrinjavanje industrijskog otpada: Novi konstrukcijski materijali) I 011-1252970-2252 (Primjena letećeg pepela u novim anorganskim vezivnim materijalima).

5. LITERATURA

- [1] Zelić J., Djelovanje amornog SiO₂ na cementni mort s dodatkom kalcij-karbonata, Magistarski rad, Tehnološki fakultet Sveučilišta u Zagrebu, Zagreb, 1985.
- [2] Zelić J., Studij utjecaja amornog SiO₂ na ranu hidrataciju i stabilnost cementnog kamena, Doktorska disertacija, Tehnološki fakultet Sveučilišta u Splitu, Split, 1997.
- [3] Zelić J., Jozić D., Radošević J., Zbrinjavanje industrijskog otpada: Novi konstrukcijski materijali, Zbornik radova, II savjetovanje: Hrvatska normizacija i srodne djelatnosti tehničko usklađivanje na putu prema Europskoj uniji, Radić J. (ur.), Brijuni, Hrvatska, 2004, 521-529.
- [4] Zelić J., Jozić D., Fly ash as an active mineral addition to Portland cement and concrete, in Book: Enviromental Management; Contribution to Solution, Koprivanac N. (ed.), Faculty of Chemical Engineering and Technology, University of Zagreb (Publ.), Zagreb, 2005., 191-198.
- [5] Tkalčec E., Zelić J., Influence of amorphous silica (silica dust) on the properties of PC mortars, Zement-Kalk-Gips, 11 (1987) 574-579.
- [6] Zelić J., Rušić D., Krstulović R., Efficiency of silica in concrete, Proceedings of the 14th Ibausil, F.A. Finger-Institut für Baustoffkunde der Bauhaus-Universität Weimar, Weimar, Germany, 2000, 659- 668.
- [7] Zelić J., Zelić D., Vodanović A., Krpan-Lisica D., Efficiency of pozzolans in Portland cement composites, International Conference MATRIB 2007, Proceedings, Vela Luka, Croatia, 2007, CD-ROM, 263-268.
- [8] Zelić J., Krstulović R., Tkalčec E., Krolo P., The properties of Portland cement limestone silica fume mortars, Cement and Concrete Research, 30 (2000) 145-152.
- [9] Zelić J., Krstulović R., Tkalčec E., Krolo P., Durability of the hydrated limestone silica fume Portland cement mortars under sulphate attack, Cement and Concrete Research, 29 (1999) 819-829.
- [10] Studija mogućnosti primjene ferokrom-troske u slojevima kolničke konstrukcije, Građevinski institut, Fakultet građevinskih znanosti Sveučilišta u Splitu, Split, 1986.
- [11] Punda D., Gusić R., Mogućnost primjene troske ferokroma u asfaltnim mješavinama, 4. simpozij o bitumenu i asfaltnim mješavinama, Dubrovnik, Hrvatska, 1990., 173-184.
- [12] Zelić J., Properties of concrete pavements prepared with ferrochromium slag as concrete aggregate, Cement and Concrete Research, 35 (2005) 2340-2349.
- [13] Zelić J., Radovanović I., Jozić D., Effect of silica fume on the durability of Portland cement mortars exposed to magnesium sulphate attack, Materials & Technology, 41 (2007) 91-95.
- [14] Mehta P. K., Mechanism of sulfate attack on Portland cement Another look, Cement and Concrete Research, 13 (1983) 401-406.
- [15] Zelić J., Jozić D., Krpan-Lisica D., Synergistic action of ternary system of Portland cement limestone silica fume in concrete, in Book: Nanotechnology in Construction 3, Springer-Verlage (Publ.), Berlin, 2009, 425-434.