



INŽENJERSTVO MINERALNIH VEZIVA

Sveučilište u Zagrebu
Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije
Zavod za anorgansku kemijsku tehnologiju i nemetale

Vilko Mandić
Ivana Panžić
Marko Rukavina

Zagreb, 2023.

Građevinski materijali obuhvaćaju sve materijale koji se koriste u građevinarstvu. Poznavanje raznolikih i mnogobrojnih građevnih materijala je ključno za njihovu uspješnu upotrebu u procesima projektiranja, gradnje i održavanja građevinskih objekata. Razumijevanje građevnih materijala uključuje poznavanje tehnoloških postupaka za njihovu proizvodnju i obradu, poznavanje kemijskog sastava, kao i razumijevanje njihovih svojstava prije, tijekom ugradnje i nakon ugradnje, te svih bitnih promjena koje se mogu pojaviti tijekom vremena na ugrađenom građevnom materijalu. Skripta "Inženjerstvo mineralnih veziva" izrađena je sukladno odobrenom izvedbenom programu kolegija na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilišta u Zagrebu.

Nastavni materijali dijelom su temeljeni na nastavnim materijalima Inženjerstvo mineralnih veziva prof. dr. sc. Tomislava Matusinovića iz 2001. godine.

Posvećeno kolegi prof. dr. sc. Juraju Šipušiću,
prerano preminulom u kolovozu 2023.

Sadržaj

1. GRAĐEVINSKI MATERIJALI	1
1.1. Podjela građevinskih materijala	1
1.1.1. Veziva	1
1.1.2. Konstrukcijski (nosivi) materijali	1
1.1.3. Izolacijski materijali	1
1.1.4. Materijali za oblaganje	2
1.2. Povijesni dio	3
2. MINERALNA VEZIVA	4
2.1. Vapno	4
2.1.1. Živo vapno	4
2.1.2. Gašeno vapno	9
2.1.3. Hidratizirano vapno	10
2.1.4. Hidraulično vapno	10
2.2. Gips (Sadra)	11
2.2.1. Dobivanje različitih sustava $\text{CaSO}_4 \times \text{H}_2\text{O}$ u laboratorijskim uvjetima	12
2.2.2. Industrijsko dobivanje sadre / gipsa	12
2.2.3. Upotreba sadre	15
2.3. Cement	16
2.3.1. Značajni moduli	17
2.3.2. Kemijski sastav cementa	18
2.3.3. Mineralni sastav klinkera	20
2.3.4. Hidratacija cementa	22
2.3.5. Fizičko-kemijske osobine cementa	24
2.3.6. Posebna svojstva cementa	30
2.4. Proizvodnja portland-cementa	32
2.4.1. Suhi postupak	32
2.4.2. Mokri postupak	33
3. Zaštita okoliša u industriji cementa	39
4. Vrste cementa	41
4.1. Oznake cementa	41
4.1.1. Osnovne oznake	41
4.1.2. Oznake mineralnih dodataka	41
4.1.3. Oznake količine dodataka	41
4.1.4. Oznake klase cementa	41
4.1.5. Oznake brzine prirasta čvrstoće	41
4.1.6. Tumačenje normaliziranog označavanja	41
4.2. Cement opće namjene	42
4.3. Cement opće namjene niske topline hidratacije	42
4.4. Sulfatnootporni cement	42
4.5. Bijeli cement	42
4.6. Aluminatni cement	43
4.6.1. Hidratacija aluminatnog cementa	43
4.7. Nestandardni cementi	43
4.8. Alternativna mineralna veziva	44
4.9. Geopolimeri	44
4.9.1. Geopolimerizacija	44
4.9.2. Sirovine	45
4.9.3. Geopolimerni cement	46
4.10. Kalcij-sulfoaluminatni cement	48
5. Proizvodnja i potrošnja cementa u svijetu	48
6. Literatura	49

1. GRAĐEVINSKI MATERIJALI

Industrija mineralnih veziva i građevinskih materijala predstavlja važan sektor u opsežnoj kemijskoj industriji, koristeći znanje iz područja kemije, fizike i kemijskog inženjstva u svojem djelovanju. Ova industrija koristi raznovrsne sirovine kako bi proizvela proizvode koji su neophodni na tržištu. Građevinski materijali obuhvaćaju sve materijale koji se koriste u građevinarstvu. U dalekoj prošlosti, ljudi su koristili isključivo prirodne materijale koje su mogli pronaći u svojoj okolini. Kroz evoluciju ljudskog stvaralaštva, ne samo da se razvijala prerada i obrada postojećih materijala, već i stvaranje novih građevinskih materijala. Danas postoji obilje građevinskih materijala, a razumijevanje njihovih karakteristika je od suštinske važnosti za uspješnu primjenu u projektiranju i izgradnji građevinskih objekata. Poznavanje građevinskih materijala uključuje razumijevanje tehnoloških procesa za njihovo dobivanje i obradu, poznavanje kemijskih sastava prije upotrebe i za vrijeme ugradnje, kao i svih značajnih promjena koje se mogu dogoditi na ugrađenom građevinskom materijalu.

1.1. Podjela građevinskih materijala

Građevinski materijali mogu se razvrstati na razne načine. Jedna od mogućih podjela građevinskih materijala je podjela prema njihovoj namjeni, prema kojoj se dijele na:

- veziva
- konstrukcijski materijali
- izolacijski materijali
- materijali za oblaganje.

1.1.1. Veziva

Pod pojmom veziva podrazumijevaju se materijali koji služe za spajanje različitog građevinskog materijala. Veziva posjeduju svojstvo da u određenom trenutku, pod utjecajem sredine, određenim kemijskim procesima otvrdnu. Prema načinu otvrdnjavanja veziva se dijele na:

- nehidraulična ili zračna veziva
- hidraulična veziva

Zračna veziva su ona veziva koja, pomiješana s vodom stvrdnjavaju na zraku, a nisu otporna prema djelovanju vode. Tu spadaju ilovača, nekarbonatizirano vapno, sadra (gips), vodeno staklo itd.

Hidraulična veziva su ona veziva koja stvrdnjavaju na zraku i u vodi, a nakon otvrdnjavanja su otporna prema vodi. Tu spadaju hidraulična vapna, roman cement, aluminatni cement, portland cement, portland cement s dodacima itd. Neka važnija mineralna veziva predočena su u Tablici 1.

Tablica 1. Podjela veziva

Vrsta veziva	Naziv materijala
Zračna veziva	Gašeno vapno (hidratizirano vapno u prahu); sadra/gips (alabaster sadra, estrih sadra); glina (obična, ilovača)
Hidraulična veziva	Cementi (portland cement (PC), PC s dodacima); hidraulično vapno; prirodno hidraulično vapno (santorinska zemlja; pucolanska zemlja)
Vatrostalna veziva	Glina (vatrostalna glina)

1.1.2. Konstrukcijski (nosivi) materijali

Konstrukcijski materijali su primarni materijali u građevinarstvu i upotrebljavaju se u izradi raznih konstrukcijskih elemenata u niskogradnji i visokogradnji. Opća značajka konstrukcijskih materijala je da njihova dobra mehanička svojstva omogućavaju da građevinski elementi i konstrukcije od tih materijala mogu preuzeti statička i dinamička opterećenja. Glavni konstrukcijski materijali su beton i armirani beton, čelik, kamen, opeka, drvo itd.

1.1.3. Izolacijski materijali

Izolacijski materijali su zaštitni materijali koji štite ili odvajaju neki građevinski element odnosno konstrukciju od utjecaja vode (hidroizolacije), topline (termoizolacije), buke (akustične izolacije) itd.

Hidroizolacijama se zaštićuju ili čitavi objekti ili samo neki njegovi dijelovi od štetnog utjecaja oborinske ili podzemne vode koje uzrokuju propadanje građevinskog materijala. Postoji više vrsta hidroizolacijskog materijala; bitumenski

proizvodi, katranski proizvodi, emulzije, plastomeri itd. U ovom kolegiju obraditi ćemo samo hidroizolacijske sustave koji se dodaju u žbuke i mortove te stvaraju vodonepropusne materijale i sustave koji se dodaju u beton kod njegove izrade i time stvaraju vodonepropusni beton. Neki hidroizolacijski materijali predloženi su u Tablici 2.

Tablica 2. Podjela hidroizolacijskih materijala

Vrsta materijala	Naziv materijala
Beton	Aditivi za vodonepropusnost betona (Aquarex Direct)
Žbuke i mortovi	Aditivi za vodonepropusne žbuke (Aquarex)
Premazna sredstva	Premazi koji stvaraju film (boje i lakovi); premazi za natapanje i impregnaciju (silikonski premazi, Chromosil)

Termoizolacijski materijali se upotrebljavaju u građevinarstvu za sprečavanje odnosno smanjenje prijelaza topline, iz jedne prostorije u drugu odnosno iz unutrašnjih prostorija kroz zidove zgrada u okoliš. Za toplinske izolacije upotrebljavaju se lagani građevinski materijali s malim koeficijentom toplinske vodljivosti. Neki od termoizolacijskih materijala predloženi su u Tablici 3.

Tablica 3. Podjela termoizolacijskih materijala

Vrsta materijala	Naziv materijala
Lagani beton	Porobeton (Plino i pjeno beton (Siporex))
Anorganski materijali	Staklena vuna, kamena vuna (Tervol)
Organski materijali	Pluto
Staklo	Pjeno staklo (Foam Glass)
Plastomeri	Tvrđi poliuretani; tvrda fenolform-aldehidna pjena (Okipor; Porofen)
Drvo	Lesonit, iverica (Duripanel ili Betonyp), OSB ploča

Zvučne se izolacije primjenjuju u građevini za smanjenje razine buke u prostorijama s vlastitim izvorom buke ili za zaštitu od vanjskog izvora buke. Upotrebljavaju se materijali i elementi koji apsorbiraju zvuk tj. smanjuju refleksiju zvuka od površina u prostoriji (zidovi, stropovi i podovi). U te svrhe upotrebljavaju se, uz pogodni način ugrade, različiti materijali, elementi i obloge, najčešće u obliku ploča s odgovarajućom obradom vanjskih površina (reljefi i perforacije) te različiti meki materijali šupljikaste ili vlaknaste strukture. Neki materijali za zvučnu izolaciju predloženi su u Tablici 4.

Tablica 4. Podjela materijala za zvučnu izolaciju

Vrsta materijala	Naziv materijala
Sadra	Sadra za modeliranje (Dephon)
Anorganski materijali	Kamena vuna, staklena vuna (Tervol)
Kovine	Aluminijski perforirani lim (Dekaterm)
Drvo	Lesonit, iverica (Dephon L), Drvolit
Plastomeri	Poliuretanska pjena (Iskapen)

1.1.4. Materijali za oblaganje

Materijali za oblaganje upotrebljavaju se prvenstveno za zaštitu ugrađenih konstrukcijskih i izolacijskih materijala, odnosno čitavih objekata.

Dijele se na:

- izolacijske
- habajuće
- ukrasne. (dekorativne)

Izolacijski materijali za oblaganje upotrebljavaju se za zaštitu građevinskih materijala od atmosferskog utjecaja npr. žbuke i mortovi, premazna sredstva te proizvodi od kamena, mramora, drva, kovina, stakla, građevinske keramike itd.

Habajuće obloge su neprekidno izložene djelovanju mehaničkog opterećenja i moraju zaštititi nosivu podlogu od

intenzivnog trošenja. Za te svrhe upotrebljavaju se kamen, beton, asfalt, čelični limovi, plastomeri itd. Ukrasne podloge upotrebljavaju se za postizanje važnih estetskih efekata ali se rjeđe izvode zbog visoke cijene materijala (bakar, mramor, mesing, pleksiglas, itd.)

1.2. Povijesni dio

Povijest građevinskih materijala seže unatrag koliko i razvoj ljudske civilizacije. Koliko su materijali općenito važni za čovječanstvo konstatira se kroz nazivlje ranijih povijesnih epoha prema materijalima koji su tada bili najviše korišteni; Kameno doba, Brončano doba, Željezno doba. Prvo vezivo koje je čovjek poznavao i koristio bilo je blato od ilovače, a najstariji građevinski objekti bili su izrađeni od zemlje i kamena. U početku se kamen koristio bez dodatka vezivnog materijala, jednostavno postavljanjem kamenih blokova jedan na drugi. Vapno i sadra su kao građevni materijal bili u upotrebi kod drevnih civilizacija, primjerice Egipćana prilikom gradnje piramida. Vapno je koristila i židovska zajednica još za vrijeme gradnje velikog hrama. Grčki narodi, kao i stanovnici Krete, poznavali su proizvodnju pečenog vapna i koristili ga u izradi svojih objekata. Konkretno, Grci su kao dodatak vapnu koristili vulkanski pepeo s otoka Tera (danas Santorini). Mongoli su miješali pustinjski pijesak s vapnom za izradu veziva za svoje građevine. Umijeće izrade hidrauličnih veziva nije bilo poznato starim civilizacijama. Međutim, Židovi su već tada znali da dodatak mljevene opeke vapnu uzrokuje neke hidraulične osobine i da vapno postaje otporno na djelovanje vode u određenoj mjeri. Rimljani su preuzeli ovo znanje i dodavali fino mljevenu vulkansku zemlju u vapno, stvarajući vezivni materijal s izvrsnim hidrauličnim svojstvima. Mnoge značajne rimske građevine, poput Koloseuma i rimskog vodovoda, izrađene su upravo od takvog materijala. Očuvana postojanost materijala, čak i u jakim korozivskim uvjetima poput morske vode, svjedoči o trajnosti ovih građevina. U kasnijem razdoblju, tehnike pripreme hidrauličnih dodataka su pale u zaborav s padom Zapadnog Rimskog Carstva. Srednjovjekovno razdoblje karakteriziralo se gotovo potpunim zaboravom vještine pečenja vapna. Za zidanje su se koristili materijali poput zemlje, ilovače i loše vapnene žbuke. Očuvane građevine iz srednjeg vijeka su rijetke u usporedbi s rimskim građevinama. Tek u 15. stoljeću počinje ponovno razvijati proizvodnja mortova i žbuka. Mineralna veziva, kao što su vapno i pucolanska zemlja, bila su u upotrebi do pojave hidrauličnog vapna i proizvodnje Portland cementa u 18. stoljeću. Engleski inženjer J. Smeathon je 1756. godine stvorio prvo hidraulično vezivo od pečenog vapnenca s dodatkom gline i pucolane. Joseph Parker je nastavio njegov rad i 1796. godine dobio patent za proizvodnju novog hidrauličnog veziva dobivenog pečenjem glinastog vapnenca, nazvanog Roman cement zbog sličnosti s bojom žbuka i mortova koji su se koristili za izradu starih rimskih objekata. Taj pronalazak Roman cementa se smatra prvim industrijskim hidrauličnim vezivom. U 1813. godini, Vicat u Francuskoj i Prost u Engleskoj 1822. godine proizveli su hidraulično vapno dobiveno pečenjem vapnenca i gline, te mljevenjem ove smjese u mokrim uvjetima. Ovi postupci predstavljaju preteču industrijske proizvodnje Portland cementa, temeljeći se na kojima se gradi današnja proizvodnja cementa. Joseph Aspdin je 1824. godine osigurao patent za dobivanje hidrauličnog veziva, pečenjem smjese vapnenca i gline na visokoj temperaturi. Dobiveni proizvod je nazvao Portland cement prema otoku Portlandu, gdje je pronađen poznati građevinski kamen. Unatoč nepotpunom poznavanju odnosa osnovnih komponenata, Aspdinov proizvod je bio prvi korak prema modernom Portland cementu. Isaac Charles je 1844. godine precizirao pravilan omjer vapnenca i gline, kao i važnost visokih temperatura peći. Iako su Aspdin i Johnson čuvali tajnu svog postupka, tehnologija proizvodnje Portland cementa se brzo proširila iz Engleske u Francusku i Njemačku, te dalje diljem svijeta. Prve tvornice cementa na području današnje Hrvatske izgrađene su već 1854. godine u Rovinju i Kamniku, a 1905. godine u Podsusedu-Zagrebu. Portland cement je označio početak nove ere u građevinarstvu jer se, miješajući ga sa šljunkom i vodom, stvara beton najvažniji konstrukcijski materijal. Iako je u početku njegova primjena bila skromnija, nakon otkrića armiranog betona 1867. godine od strane Moniera, primjena ovog materijala je eksponencijalno porasla.

Jedan od glavnih zadataka kemičara u građevinarstvu je proučavanje interakcija materijal-materijal koje mogu uzrokovati neželjenu koroziju. Borba protiv korozije nije počela u novije vrijeme, jer postoje dokazi da su se čak i u drevnom Egiptu koristile smole za zaštitu kovinskih konstrukcija. Dijelovi Salamonovog hrama bili su zaštićeni asfaltom protiv korozije. Iako koncept vodonepropusnosti građevinskih materijala nije bio poznat, Rimljani su dodavali alge u materijal za gradnju vodovoda, doprinoseći time vodonepropusnosti materijala. Tijekom 7. i 8. stoljeća, pri gradnji džamija u Bunaru i Samarkandu, u masu su dodavali pamučno ulje i životinjsku krv. U 12. stoljeću, ruski majstori su dodavali kravlje mlijeko i ječmene mekinje u žbuku, a žbuka pripremljena na taj način i dalje ima hidrofobna svojstva. Karlov most u Krakovu, izgrađen od betona u 16. stoljeću, imao je dodatak kokošnjih jaja. Štete od korozije su enormne, procjenjuje se da su u SAD-u 1966. godine iznosile 10 milijardi dolara, a 1973. godine čak 70 milijardi dolara. Pretpostavlja se da u srednje razvijenim zemljama poput Hrvatske, ovi gubici iznose 100-150 dolara godišnje po stanovniku, a primjenom suvremene zaštitne tehnologije mogli bi se smanjiti za oko 4-10%. Procjenjuje

se da bi na taj način Hrvatska godišnje mogla uštedjeti 1,2 milijarde dolara.

2. MINERALNA VEZIVA

2.1. Vapno

Vapno je najvažnije i najčešće upotrebljavano zračno vezivo. Dobiva se pečenjem dovoljno čistog vapnenca na temperaturama ispod točke sinteriranja. U građevinarstvu se upotrebljava kao živo vapno i gašeno vapno.

2.1.1. Živo vapno

Živo vapno (CaO) dobiva se prženjem vapnenca, CaCO₃, najrasprostranjenije karbonatne stijene u prirodi, koja se nalazi u raznim oblicima kao kalcit, kreda, mramor, itd. U praksi se upotrebljava što je moguće čišći vapnenac, bijele boje jer mu razne primjese oksidi silicija, željeza i aluminije daju različita obojenja. Vapnenac se dobiva u kamenolomima, usitni se i žari prema reakciji:



Proces ovisi o temperaturi i tlaku, a početak procesa je na 600 °C. Napon disocijacije je na toj temperaturi nizak i pri 894,4 °C iznosi 1 bar. To je najniža temperatura pečenja uz uvjet da se nastali CO₂ odvođi. Radna temperatura reakcije je 1000-1200 °C. Konstanta ravnoteže reakcije :

$$K_p = \frac{p_{\text{CaO}} p_{\text{CO}_2}}{p_{\text{CaCO}_3}}$$

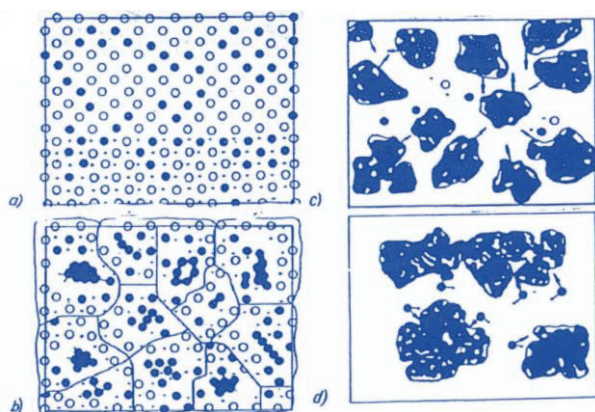
Budući da su parcijalni tlakovi krutih faza konstantni u odnosu na parcijalni tlak CO₂, parcijalna konstanta ravnoteže glasi:

$$K'_p = k \cdot p_{\text{CO}_2}$$

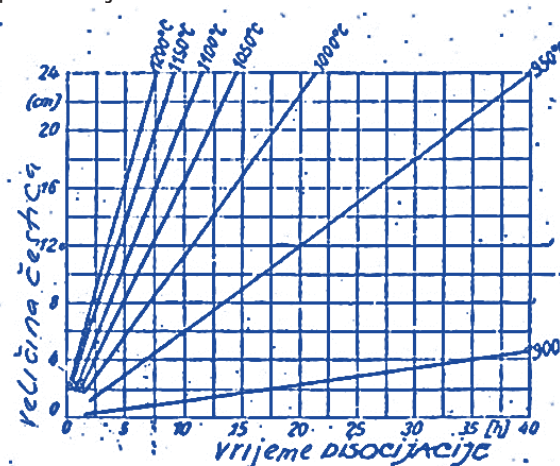
Prema Gibbsovom pravilu faza takav mono-sustav je određen samo jednim stupnjem slobode pa je parcijalni tlak CO₂ funkcija temperature:

$$p_{\text{CO}_2} = f(T)$$

Ako vapnenac sadrži nečistoće (SiO₂, Fe₂O₃, MgO, Al₂O₃) tada tijekom procesa pečenja dolazi do reakcija između ovih oksida i nastalog CaO te nastaje niz novih spojeva koji smanjuju aktivnu komponentu (CaO) i utječu na kakvoću vapna. Utjecaj temperature na kristale CaO tijekom procesa kalciniranja prikazan je na slici 1.



Slika 1. Utjecaj temperature na CaO.



Slika 2. Utjecaj veličine čestica na vrijeme disocijacije

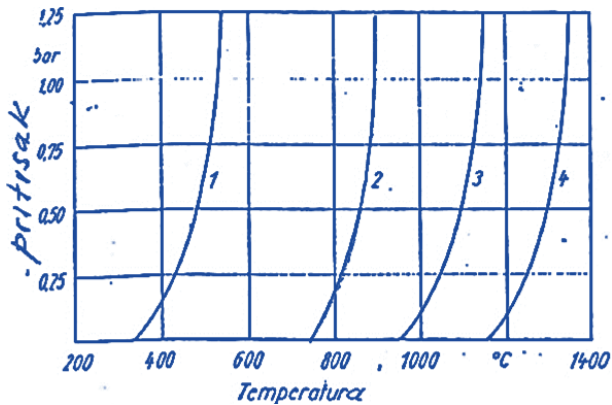
Gdje je a=900 °C(početak kalciniranja)

b= 900 °C (rast CaO kristala 0.1 µm)

c = 1000 °C (rast CaO kristala ≈1 µm)

d=1100 °C (nastala kristalna masa CaO)

Kod zemnoalkalijskih karbonata temperatura disocijacije raste s porastom atomske mase. Najniža temperatura potrebna je za magnezijev karbonat a najviša za barijev karbonat. Ovisnost temperature disocijacije zemnoalkalijskih karbonata o tlaku predočena je na slijedećem dijagramu.



1. $MgCO_3$

2. $CaCO_3$

3. $SrCO_3$

4. $BaCO_3$

Zbog kakvoće procesa sirovina se u peć dodaje jednakomjerno prilikom čega se temperatura održava konstantnom. Preniske temperature daju slabo pečeni i djelomice raspadnut produkt, a previsoke temperature daju "mrtvo pečeni" produkt koji se slabo gasi. Veličina čestica mora biti stalna jer veći komadi produljuju proces, a i temperatura mora biti viša. Utjecaj veličine čestica na vrijeme disocijacije prikazan je na Slici 2.

Brzinu heterogene reakcije dobivanja vapnenca određuje površina između čvrste i plinovite faze koja se mljevenjem ne može razvijati beskonačno. Zato se u modernim tipovima peći primjenjuju konstrukcijska rješenja koja omogućuju pečenje u fluidiziranom stanju jer je kontakt u tom slučaju intenziviran. Teorijski se iz 100 kg vapnenca dobije 56 kg CaO. Gubitak mase je 44 %, a gubitak volumena 10-20 % pa je dobiveno vapno zapravo porozan materijal. Proces je jako endoterman: za 100 kg vapna teorijski je potrebno 11 kg kamenog ugljena dok je u praksi potrebno 16-18 kg. Za bilancu topline peći (za 1 kg vapna) uzimaju se uzorci raznih materijala koji ulaze u peć (vapnenac, gorivo, zrak) i materijala koji izlaze iz peći (živo vapno, troska, dimni plinovi, razni otpadni materijali). Termodinamička bilanca izračuna se iz:

1. Potrošnja goriva: 1 kg proizvedenog vapna pomnožen s kalorijskom vrijednošću goriva daje ukupno dovedenu toplinu.

2. Korisno potrošena toplina od ukupno dovedene topline je toplina potrebna za kalciniranje tj. žarenje (3182 kJ/kg živog vapna).

3. Razlika topline se potroši na sušenje vapnenca, toplinu koju posjeduje šljaka na izlasku iz peći, toplinu neizgorenih tvari u šljaci, toplinu otpadnih plinova, toplinu CO u otpadnim plinovima i toplinu koja se gubi zračenjem kroz zidove peći.

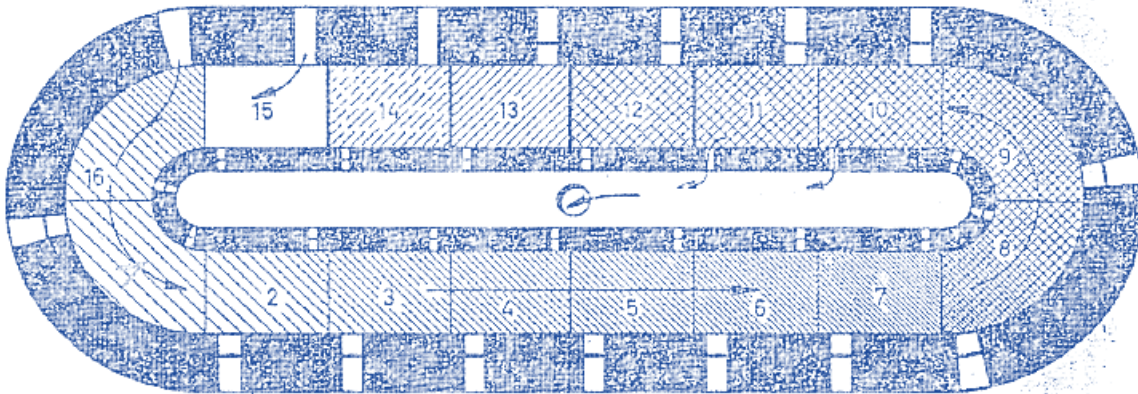
4. Na temelju podataka o bilanci peći izračunava se:

- specifična proizvodnja
- specifični potrošak topline
- iskorištenje topline, itd.

Svi parametri izračunaju se na površinu ložišta od 1 m². Za pečenje vapnenca upotrebljavaju se razne vrste peći, primjerice kružne peći, jamaste peći, rotacijske peći, peći s fluidiziranim slojem, itd.

Kružne peći

Najstarije kružne peći, primjerice Hofmann-ove peći rade na principu kružnog kretanja vatre pri čemu topli otpadni plinovi predgrijavaju sirovine koje se nalaze u još nezagrijanim komorama. Ove peći se upotrebljavaju još i danas. Sama peć ima eliptičan oblik te se sastoji od zasvođenog, u krug spojenog, kanala koji s vanjske strane ima čitav niz otvora (vrata) kroz koja se unosi vapnenac, odnosno iznosi živo vapno. Prostor u kanalu, omeđen vrata do vrata, predstavlja jednu komoru, koje zapravo nisu međusobno odijeljene pregradnim zidom. Svaka je komora za sebe pomoću dimnog kanala spojena s dimnjakom koji se obično nalazi u središtu peći. Dimni kanali se pomoću zasuna ili pomičnih ventila mogu zatvoriti. Shematski prikaz Hofmann-ove peći prikazan je na slici 3. Peć se sastoji od 16 komora. Skoro sve komore se pune materijalom osim komore 15 koja je potpuno prazna, komore 16 iz koje se iznosi živo vapno i komore 14 u koju se slaže vapnenac za pečenje. Sva pristupna vrata osim na tim komorama su zatvorena. Dimni kanali na komorama 10 i 11 su otvoreni, a svi drugi zatvoreni. Kad se komora 14 napuni odijeli se od komore 15 pomoću pregrade (pregrade označene na slici debljom linijom te se nalaze između komora 11, 12, 13 i 14). Komore 7, 8 i 9 koje su smještene dijametralno suprotno od tih komora nalaze se pod vatrom i kroz otvore na stropu u njih se ubacuje ugljen.



Slika 3. Hoffmann-ova kružna peć

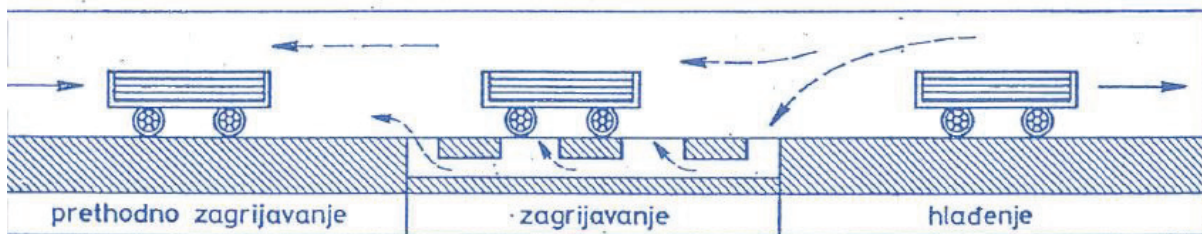
Komora 9 označava početak loženja, gdje se ugljen ubacuje. U komori 8, loženje je u punom zamahu, dok je komora 7 u fazi najjačeg žara. Komora 6 sadrži materijal u usijanom stanju, ali više se ne loži. Komore prije komore 6 prolaze kroz proces hlađenja. U komori 16, materijal je dovoljno ohlađen da se može izvaditi iz peći. Zrak potreban za izgaranje dolazi kroz otvorena vrata komora 15 i 16, prolazi kroz peć prema smjeru strelice. Na svom putu hladi pečeni materijal i sam se zagrijava. U komore koje su pod vatrom dolazi topli zrak, podržava gorenje i kao vrući sagorijevni plin prolazi kroz komore u kojima je još sirovi vapnenac. Predgrijava ga predajući mu vlastitu toplinu i konačno odlazi kroz otvorene dimne kanale u dimnjak. Kad se pečenje u komori s najvećim žarom (komora 7) završi, prestaje se s dodavanjem goriva u tu komoru, a najjače loženje prelazi se na iduću komoru (8). Istodobno se pomoću zapornih ventila premješta izlaz dimnih plinova u dimnjak za jednu komoru unaprijed. U tom procesu, papirnata pregrada u komori izgara. Kruženje vatre nastavlja se tim tokom, a sve ostale komore prelaze u odgovarajuće faze procesa. Vrata svježe ispečene komore (kod nas 14) zazidaju se, dok se iduća odgovarajuća vrata otvaraju. Dakle, vatra neprestano kruži kroz kanal, ostavljajući pečeni materijal iza sebe. S obzirom na to, iskorištenje goriva je iznimno učinkovito. Toplina sadržana u pečenom materijalu koristi se za predgrijavanje zraka, dok toplina dimnih plinova služi za predgrijavanje sirovog materijala.

Tunelske peći

Tunelske peći rade na potpuno drugačijem principu. Sastavljene su od dugih ravnih kanala, obično duljine između 50 i 120 metara. U suprotnosti s kružnim pećima, u tunelskim pećima vatra ostaje na jednom mjestu dok se vapnenac polako pomiče na vagonetima duž kanala kroz vruće sagorijevne plinove.

Proces počinje loženjem vatre u sredini tunela. Vapnenac ulazi u peć u hladnom stanju, prolazi kroz zonu najvećeg žara i na suprotnom kraju izlazi djelomično ohlađen. Zrak ulazi na mjestu gdje pečeni materijal izlazi iz peći i prethodno se predgrijava na njemu.

Važno je napomenuti da se zidovi tunela nikada ne ohlađuju tijekom procesa, što dovodi do još boljeg iskorištenja topline u usporedbi s kružnim pećima. Shematski prikaz tunelske peći dat je na slici 4.



Slika 4. Shematski prikaz tunelske peći

Prednost kružnih peći i tunelskih je što proizvode komadno vapno većih dimenzija, rade kontinuirano i imaju visok stupanj iskorištenja topline.

Jamaste peći

Obzirom na način zagrijavanja postoje peći s unutarnjim i s vanjskim izgaranjem. Kod peći s unutarnjim izgaranjem

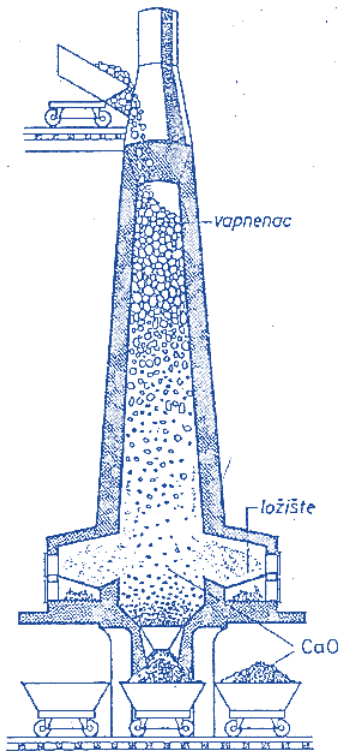
punjenje se obavlja u slojevima, sloj kratkoplamenog ugljena (kameni ugljen ili antracit) ili koksa te sloj vapnenca. Kod peći s vanjskim izgaranjem peć se puni samo vapnencem, a plamen i plinovi dolaze izvana i ulaze u peć. Peći s vanjskim izgorijevanjem imaju prednost jer mogu upotrebljavati i slabije vrste goriva (različite frakcije loživog ulja). Kvalitetna kruta goriva moraju imati malo pepela (pepeo onečišćuje i sljepljuje dobivene komade vapna).

Tipovi jamastih peći:

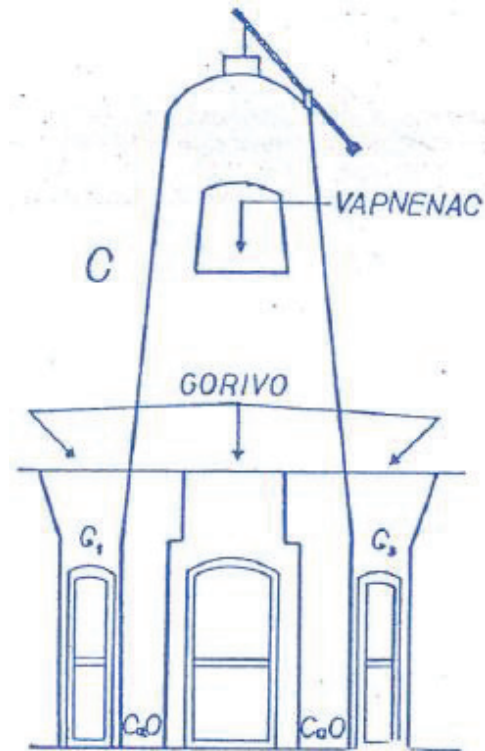
a) obične jamaste peći na kruta goriva

b) peći koje se lože generatorskim plinom ili zemnim plinom ili propan-butan plinom.

Jamasta peć ima željezni plašt te unutrašnjost obloženu vatrostalnom opekom. Promjer peći je 2,5-4 m, a visina 10-15 m (novije peći su više, preko 20 m). Kapacitet peći je 7-25 t na dan. Zbog gubitka topline kroz stijenke, krupniji komadi se stavljaju u sredinu peći, a sitniji uz stijenke što daje jednoličnije pečenje materijala i jednoličniju raspodjelu zraka za sagorijevanje. Na slici 5. prikazana je jamasta peć na kruto gorivo, a na slici 6. jamasta peć na generatorski plin.



Slika 5. Jamasta peć na kruta goriva



Slika 6. Jamasta peć na generatorski plin

Kapacitet peći se povećava ugradnjom odvoda za CO_2 što povećava kapaciteta i do 30 % uz istodobno smanjenje potrošnje goriva. Nusprodukt CO_2 zapravo je vrlo vrijedna sirovina za druge industrije pa se sve više primjenjuju zatvorene peći u kojima se i hvata. Na slici 7. je prikazana moderna peć za dobivanje živoskog vapna kapaciteta 150 t/dan. Vapnenac se dovodi iz kamenoloma gdje je prerađen drobljenjem, usitnjavanjem i separacijom do tražene granulacije (70-150 mm). Uz peć je postavljen silos iz kojeg se transporterom dovodi vapnenac na vrh peći. Doziranje vapnenca obavlja se automatski vaganjem, a mehanizam za punjenje peći ima dvostruko zatvaranje.

Unutrašnjost peći je šuplji valjak (bez zidova ili mostova). Vanjski cilindrični plašt omogućava raspoređivanje komora za sagorijevanje oko samog plašta peći. Komore su postavljene na dvije razine i rade s iskorištavanjem povratnih dimnih plinova. Postoje četiri gornje i četiri donje komore. Tehnološki peć se dijeli na tri zone:

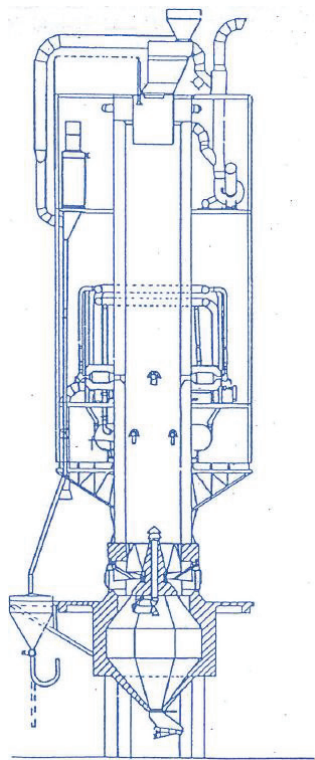
A-gornja zona, zona predgrijavanja

B-srednja zona, zona paljenja

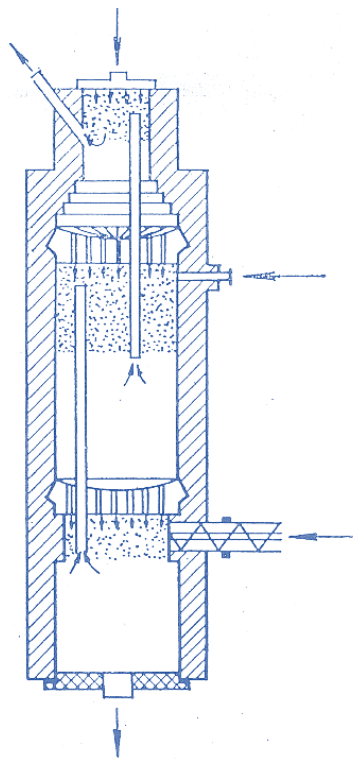
C-donja zona, zona hlađenja.

U gornjem dijelu zone A iznad gornjih komora obavlja se naknadno sagorijevanje plinova koji na vrhu peći izlaze iz komora. U tom dijelu je predgrijavanje vapnenca prilično jako ali još nije postignuto paljenje. To se postiže u donjem dijelu zone paljenja. U donjim komorama se obavlja plinifikacija goriva (mazuta tj. teškog loživog ulja) s viškom zraka. Miješanje povratnih plinova omogućava takvu regulaciju temperature, da se dovedena toplota upotrebi za disocijanje

karbonata iako nije dovoljna za potpuno pečenje vapnenca. Višak zraka s donje razine se upotrebljava za izgorijevanje u gornjoj razini. U gornjim razinama vapnenac se predgrije na 850-950 °C, pada u zonu paljenja iz koje se dižu dimni plinovi zagrijani na tu temperaturu, zagriju vapnenac i napuštaju peć s temperaturom 250-500 °C. Zona paljenja obuhvaća dio peći između dvije razine komora u kojoj se završava predgrijavanje i počinje paljenje vapnenca. Drugi dio zone paljenja omogućava jako paljenje vapnenca kod temperature 1050-1250 °C. U donjem dijelu zone paljenja obavi se potpuno pečenje vapnenca kod temperature 1000-1150 °C. Sustav loženja je tako podešen da dovodi gorivo na svih osam komora ravnomojno. Budući da se izgaranje goriva obavlja u komorama izvan peći, a i svi cjevovodi se nalaze na vanjskom djelu peći, habanje obloge peći je minimalno. U komore se dovodi zrak, gorivo i povratni plinovi. Temperatura u komorama se održava ispod 1150 °C, a u peći između 1150-1250 °C. Komore se ponašaju zapravo kao plinski generator u kojima mazut izgara u atmosferi povratnih plinova. Pri tome se stvaraju CO₂ i CO. CO₂ stvara redukcijsku atmosferu i smanjuje izgaranje goriva u komorama, veže toplinu i time snižava temperaturu (zbog toga plinovi izlaze iz komore s temperaturom 800-1000 °C). Nastali CO izgara u peći i pri tome se razvija dodatna toplina pa je temperatura u peći viša (1130-1250 °C). U zoni hlađenja obavlja se obrnuti proces od procesa u zoni predgrijavanja. Vapno koje pada iz zone paljenja hladi se s 1000 °C na 50-150 °C i s tom temperaturom izlazi iz peći. Hladni zrak potreban za izgaranje u zoni paljenja dolazi u peć s dna, hladi živo vapno, zagrijava se na 850 °C prije nego dostiže u zonu paljenja. Vrijeme hlađenja odnosno predgrijavanja za komade vapnenca veličine oko 100 mm prosječno iznosi 4,3 sata, a za komade veličine 250 mm iznosi 11,5 sati.



Slika 7. Moderna jamasta peć za CaO.



Slika 8. Reaktor klapljevina krutina

Reaktor klapljevina-krutina

Najintenzivniji doticaj između čvrste i plinovite faze kod pečenja vapnenca postiže se u peći za pečenje vapnenca u fluidiziranom stanju tzv. "fluid solid reactor". Peć se sastoji od više komora složenih u vertikalnom rasporedu. Svaka komora ima porozni pod na kojem je sloj sirovine određene debljine. Kroz ove slojeve sirovine, provodi se zrak potreban za izgaranje, čime se masa vapnenca dovodi u vrtložno kretanje. Proces počinje u gornjoj komori, gdje se sirovina dovodi, predgrijava, uzburkava i spušta u nižu komoru kroz perforirane cijevi. U isto vrijeme, u nižu komoru se ubacuje gorivo. Nakon komore za kalciniranje, tvari se premještaju u komoru za hlađenje, gdje živo vapno predaje svoju toplinu zraku stvarajući vrtlog. Sirovine koje prolaze kroz ovaj postupak su fino mljevene, omogućujući brzo postizanje fluidiziranog stanja, što osigurava ubrzanje predgrijavanja i pečenja vapna.

Rotacijske peći

Rotacijske peći najčešće su upotrebljavane peći za proizvodnju živog vapna u SAD-u. Peći po konstrukciji i

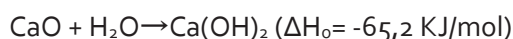
dimenzijama potpuno slične pećima za dobivanje cementa. Sirovina koja ulazi u peć melje se na veličinu 5-50 mm, te se zbog rotacije peći materijal još više drobi i dimenzija mu se smanjuje. Nedostatak rotacijskih peći je nemogućnost dobivanja komadnog vapna. Dobiveni sitni produkt predstavlja pogodnu sirovinu za proizvodnju hidratiziranog vapna. Kapacitet rotacijskih peći je 50-600 t/dan. Kakvoća dobivenog vapna ovisi o čistoći samog vapnenca. Vapnenac s manje od 4 % nečistoća daje bijelu, voluminoznu masu nepravilno građenih cjelovitih komada vapna. Vapnenac sa sadržajem 5-6 % gline daje vapno čijim se gašenjem dobije mršavije vapno. Vapnenac s dodatkom 6-22 % gline daje hidraulično vapno koje ima sposobnost da veže vodu. U tablici 5 predočen je potrošak energije u kJ po kilogramu vapna prilikom korištenja različitih peći za dobivanje vapna.

Tablica 5. Utrošak energije po kg vapna za različite peći

Vrsta peći	Utrošak energije (kJ)
Kružne peći	3558,8
Peći ložene plinom dobivenim plinofikacijom	3977,5
Peći ložene ugljenom	5442,8-5861,5
Rotacijske peći	5024,2-5442,8

2.1.2. Gašeno vapno

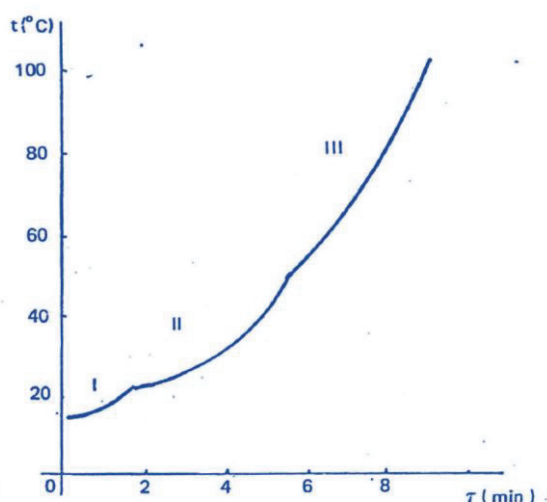
Reakcijom vode i živog vapna uz oslobađanje velike količine topline nastaje gašeno ili hidratizirano vapno (Ca(OH)_2). Ako se vapno gasi s teorijski izračunatom količinom vode:



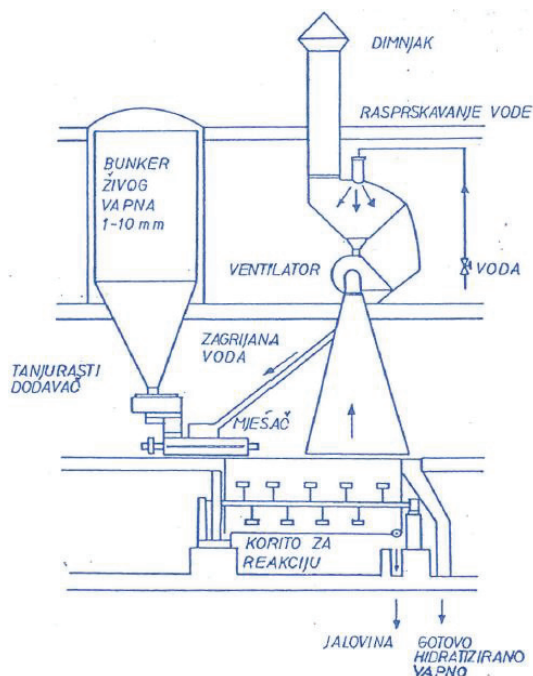
temperatura nastalog vapnenog mlijeka ili kaše može doseći čak 400 °C. Gašenjem živog vapna malim količinama vode (samo vlaženje) dobivaju se lijepi rahli komadi vapna. Ispitivanjem procesa hidratacije vapna (praćenjem promjene temperature u ovisnosti o vremenu te određivanjem strukture produkata reakcije) dokazalo se da se proces odvija u tri faze:

- otapanje CaO: vezanje vode
- nastanak intermedijarnog spoja: $\text{CaO} \times 2\text{H}_2\text{O}$
- reakcija raspada dihidrata: $\text{CaO} \times 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ca(OH)}_2 + \text{H}_2\text{O}$

Proces je prikazan na slici 9.



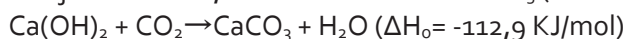
Slika 9. Praćenje reakcije gašenja vapna



Slika 10. Shematski prikaz proizvodnje hidratiziranog vapna.

Najveći skok temperature je u fazi III. Prilikom čega nastala vodena para napušta masu i raspršuje je. Za gašenje vapna potrebna je količina vode 32,13 % u odnosu na masu CaO. Praktički je količina vode 2-3 puta veća (što ovisi i o sastavu vapna, temperaturi pečenja, itd.) budući da zbog visoke temperature voda brzo isparava. Daljnji dodatak vode (višak od 230-325 %) daje bijelu glatku vapnenu kašu. Za potpuno gašenje vapna vapno ostaje u jamama neko vrijeme (jame

vapnenice) čim se homogenizira te povećava kakvoću i izdašnost. Izdašnost vapna je broj koji pokazuje koliko se dm³ gašenog vapna dobije iz 1 kg živog vapna. Kvalitetno vapno gašenjem poveća svoj volumen za 2,5 puta. Vapno koje nije čisto ima manju izdašnost jer SiO₂ i Al₂O₃ ne povećavaju svoj volumen prilikom gašenja. Čvrstoća mortova i žbuka napravljenih od svježije ugašenog živog vapna je vrlo mala u usporedbi s cementnim žbukama. Po čvrstoći te žbuke spadaju na posljednje mjesto hidrauličnih i nehidrauličnih veziva. Što je vapno čistije to je i čvrstoća niža (SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃ stvaraju spojeve s vapnom koji povećavaju čvrstoće žbuke). Vapno se upotrebljava u industriji cementa, kod proizvodnje opeka, za dobivanje klornog vapna, za dobivanje amonijaka, za industrijsko mekšanje vode, u industriji kože, u metalurgiji, u šećeranama, u plinarama i koksarama, u industriji premaznih sredstava, za briketiranje željezne rudače, kod proizvodnje umjetnih masa, za proizvodnju karbida, kao umjetno gnojivo, itd. Najznačajnija upotreba vapna u građevinarstvu je za pravljenje vapnene žbuke s pijeskom i vodom. Pijesak pri tome ne sudjeluje u kemijskoj reakciji ali je neophodan jer se bez njega žbuka kod sušenja jako steže i puca te je zbog zbijenosti nastale mase otežan pristup CO₂. Vapnena žbuka se priprema iz jednog dijela kvalitetnog („masnog“) vapna i 3 dijela pijeska (kod „mršavog“ vapna uzima se manje pijeska). Voda se dodaje u količini koja omogućava dobru plastičnost. Vapnena žbuka gubi na zraku procesom sušenja višak vode, a CO₂ ulazi i stvara CaCO₃ (čvrst i netopiv materijal):



Reakcija je egzotermna ali male brzine te oslobađanje topline je minorno jer sam proces može trajati godinama. Proces se ubrzava dovođenjem CO₂, paljenjem koksa.

Produžni mort je smjesa vapnenog i cementnog morta, a upotrebljava se za gradnju debelih zidova kod kojih bi u slučaju upotrebe vapnene žbuke proces vezivanja trajao desetljećima. Gašenje živog vapna učestalo izaziva na modernim gradilištima puno problema što se rješava proizvodnjom i upotrebom hidratiziranog vapna.

2.1.3. Hidratizirano vapno

Hidratizirano vapno je u principu prašak koji se može upotrijebiti za dobivanje žbuke.

Razlika između hidratiziranog i gašenog vapna je u:

- načinu hidratacije (industrijska / privatna)
- mjestu hidratacije (tvornica / gradilište)
- dodanoj količini vode (minimalna količina / višak vode)
- obliku proizvoda (prah / vapnena kaša)

Proizvodnja hidratiziranog vapna radi na principu proizvodnje gašenog vapna. Živo vapno se prethodno drobi, gasi u uređaju za hidrataciju, a stvoreni Ca(OH)₂ kao lakši materijal izlazi na površinu i preko posebnih odvoda odlazi na hlađenje, dok se jalovina i dijelovi koji se teže hidratiziraju odvođe na separaciju. Proces hidratacije je na prvi pogled jednostavan proces, međutim u fizikalno-kemijskom smislu prilično je kompleksan proizvodni proces jer se sastoji iz niza faza koje su usko povezane sa strukturnim promjenama spojeva koji sudjeluju u procesu. Prosječni kemijski sastav hidratiziranog vapna je: CaO 60-90%; SiO₂ 4-23%; Al₂O₃ 1-15%; MgO 0-6%; SO₄ 0,1-3,5%; netopivi ostatak 0-7%.

2.1.4. Hidraulično vapno

Hidraulično vapno dobiva se pečenjem vapnenca s 6-22 % gline. Gašenje je sporo te ne povećava svoj volumen značajno. Daje kašu koja otvrdne i bez nazočnosti CO₂ i pod vodom. Hidraulično vapno se kao vezivo nalazi po kakvoći između vapna i cementa te veže sporije i daje žbuke manje čvrstoće od cementnih žbuka. Kao i kod cementa očvršćivanje ovog veziva temelji se djelomično na procesu hidratacije hidrauličnih sastojaka. Hidraulično vapno se razlikuje od građevinskog vapna po udjelu bazične komponente (CaO) i kiselih skomponenti (SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃), a karakterizirano je hidrauličnom modulom:

$$\text{Hidraulični modul} = \frac{\text{CaO}}{\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3}$$

Za čisto vapno udio kiselih komponenti je zanemarivo, a vrijednost hidrauličnog modula je preko 9. Hidraulično vapno, zbog dodavanja gline u procesu pečenja, ima veći udio kiselih komponenti pa je njegov hidraulični modul manji od 9. Vezivanje hidrauličnog vapna se odvija reakcijom CO₂ iz zraka i vapna te stvaranjem čvrstog CaCO₃. Hidratizirani silikati, aluminati i feriti, stupaju u reakciju stvarajući gel, koji kasnije gubitkom vode očvrstne. Te promjene nisu tako intenzivne kao kod cementa ali su ipak izražene i zbog toga hidraulične vapnene žbuke imaju daleko veće čvrstoće od žbuka napravljenih od građevinskog vapna.

Hidraulično vapno dobiva se:

- sporim pečenjem lapora ili sličnih mješavina ispod temperature sinteriranja (600-800 °C)

- miješanjem hidratiziranog vapna s dodacima, primjerice prirodne ili talioničke šljake.

Postupak dobivanja pečenjem

Lapori s 85-95 % CaCO_3 se melju i homogeniziraju u tzv. sirovinsko brašno koji se zatim peče. Peći potpuno odgovaraju pećima za proizvodnju vapna, a i sama tehnologija se neznatno razlikuje. Međutim dobiveni produkt ima sasvim drugačije osobine. Proces pečenja počinje gubitkom vode kod glinenih sastojaka. Kaolinit gubi kemijski vezanu vodu kod temperatura 450-600 °C. Montmorilonit gubi vodu u dva temperaturna intervala 100-200 i 600-700 °C, a gline ilitskog tipa od 100-200 i 500-600 °C. Na temperaturama nižim od 900 °C dolazi do stvaranja spojeva reakcijom CaO s kiselim komponentama iz gline. Na temperaturama iznad 900 °C dolazi do raspada CaCO_3 . Kod temperatura oko 1000 °C dolazi do zasićenja vapna glinenim komponentama, a što je temperatura veća to je i zasićenje vapna veće. Rezultat toga su novi hidraulični spojevi **C_3A , C_4AF , C_2S** .

- C_3A ($3\text{CaO Al}_2\text{O}_3$) trikalcij-aluminat
- C_2S (2CaO SiO_2) dikalcij-silikat
- C_4AF ($4\text{CaO Al}_2\text{O}_3 \text{Fe}_2\text{O}_3$) tetrakalcij-aluminat-ferit

Sastav spojeva u hidrauličnom vapnu značajno se razlikuje u usporedbi s cementom, pri čemu je glavna komponenta nehidratizirani CaO . Proces pečenja zahtijeva pažnju kako bi se izbjeglo stvaranje staklaste mase. Nakon pečenja, hidraulično vapno se podvrgava mrvljenju i djelomičnom gašenju na sličan način kao i hidratizirano vapno. Odabir tehnike proizvodnje ovisi o kriterijima kvalitete hidrauličnog vapna. Hidraulično vapno visoke otpornosti ne podnosi djelomično gašenje, te se stoga proizvodi posebnim postupkom fino mljevenja. S druge strane, slabije vrste hidrauličnog vapna mogu se lakše gasiti, pa se često isporučuju u već gašenom stanju.

Postupak miješanja

Prilikom proizvodnje hidrauličnog vapna miješanjem ne upotrebljavaju se uređaji za pečenje. Osnovne su sirovine hidratizirano vapno i dodaci pucolanskog porijekla ili talioničke šljake. Proizvodnja se svodi na homogeniziranje mljevenog materijala koji se dodaje hidratiziranom vapnu. U novije vrijeme upotrebljavaju se leteći pepeli (do 30%). Hidraulično vapno upotrebljava se za izradu žbuka i mortova u vlažnim uvjetima, pri radovima pod vodom, za betonske konstrukcije bez armatura, itd.

Približni kemijski sastav: CaO 58-60%; SiO_2 3-20%; Al_2O_3 2-7%; Fe_2O_3 1-3%; gubitak žarenjem 6-22%.

Vrijednosti hidrauličnih modula raznih vrsti vapna predočeni su u tablici 6.

Tablica 6. Vrijednosti hidrauličnih modula.

Vrsta	Hidraulični modul
Vapno obično	6-10
Hidraulično vapno	3-6
Hidraulično vapno visoke otpornosti	2-3

2.2. Gips (Sadra)

Gips se kao mineralno vezivo upotrebljavao u davnoj prošlosti, a sadrena žbuka nađena je u spomenicima asirske, feničanske i egipatske kulture. Primjena gipsa u građevinarstvu je neko vrijeme bila smanjena ali danas se zbog izvanrednih svojstava sve više upotrebljava kao glavni materijal za različite elemente, cijele konstrukcije ili kao pomoćni materijal. Tehnička sadra (gips) je mješavina različitih faza sustava CaSO_4 - $\text{CaSO}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$, a o nazočnosti pojedinih faza ovisna je upotrebljivost samog gipsa.

Faze sustava gips su:

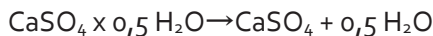
- kalcij-sulfat dihidrat
- kalcij-sulfat polihidrati (modifikacija α i β)
- anhidrit III (γ -kalcij-sulfat u α modifikaciji i dvije dodatne modifikacije)
- anhidrit II (β -kalcij-sulfat)
- anhidrit I (α -kalcij-sulfat)

Kod standardnih okolnosti postoje četiri faze kalcij-sulfata. Dihidrat, sadrenac ili gipsani kamen $\text{CaSO}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$. Sadrenac se obzirom na strukturu u prirodi javlja u više oblika, najčešće u velikim, prozirnim pločama (Marijino staklo, Gospino staklo), vlaknasto lisnate strukture (vlaknasta i listasta sadra), zbijene sitno zrnaste strukture pod imenom alabaster. Sadrenac kristalizira u monoklinastom sustavu, gustoće 2,31 g/cm^3 i kemijskog sastava (Sadrenac iz Debra):

32,56% CaO, 46,51% SO₃ i 20,93% kristalne vode. Vezano uz porijeklo sadrenca postoje dvije pretpostavke: sedimentacijsko porijeklo vapnenca i metasomatsko porijeklo (transformacija vapnenca u sadrenac djelovanjem kristalne vode). Sadrenac nema nikakvih hidrauličnih svojstava, pa se kao takav ne upotrebljava u građevinarstvu te se koristi samo kao dodatak prilikom proizvodnje cementa. Djelomice pečeni ili potpuno pečen sadrenac dobiva hidraulična svojstva pa s vodom očvrstne:



a daljnjim zagrijavanjem poluhidrat prelazi u anhidrit:

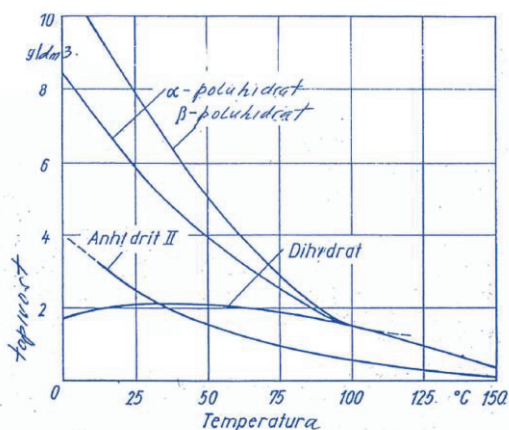


Poluhidrat kristalizira u romboedarskom sustavu gustoće α modifikacije 2,757 g/cm³ i β modifikacije 2,619-2,637 g/cm³. Sadržaj vode iznosi 6,21%. Anhidrit III kristalizira u heksagonskom sustavu, gustoće 2,58 g/cm³ i ne sadrži vodu. Anhidrit II kristalizira u romboedarskom sustavu, gustoće 2,93-2,97 g/cm³. Anhidrit I je postojan samo kod temperatura iznad 1200 °C. Poluhidrat, anhidrit III i anhidrit II ispod 40 °C su nestabilni i s vodom prelaze u dihidrat.

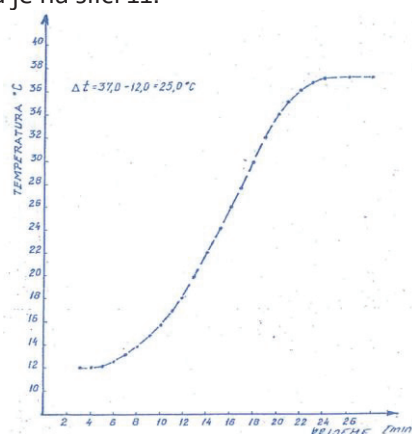
2.2.1. Dobivanje različitih sustava CaSO₄ x H₂O u laboratorijskim uvjetima

Poluhidrat nastaje zagrijavanjem dihidrata kod niskog parcijalnog tlaka vodene pare (u suhom zraku ili vakuumu između 45-200 °C). Opreznim i sporim zagrijavanjem na 50 °C u vakuumu ili do 200 °C kod atmosferskog pritiska nastaje β anhidrit III. α poluhidrat nastaje iz dihidrata kod visokog parcijalnog tlaka vodene pare pri temperaturama iznad 45 °C u kiselim otopinama ili otopinama soli, ili preko 97 °C pod tlakom u prisustvu vodi. Prilikom zagrijavanja iznad 50 °C u vakuumu ili kod 100 °C pri atmosferskom tlaku nastaje anhidrit III. Anhidrit III se teško dobiva u čistoj modifikaciji jer se već pri temperaturi preko 150 °C počinje stvarati anhidrit II, te reagira s vodenom parom iz zraka i nastaje dihidrat. Anhidrat II nastaje u području temperatura 200 i 1180 °C. Anhidrit I nastaje pri temperaturi iznad 180 °C, ispod te temperature prelazi opet u anhidrit II.

Topivost sustava CaSO₄ x H₂O u vodi je mala. Topivost dihidrata je praktički konstantna dok topivost ostalih faza pada porastom temperature. Ovisnost topivosti o temperaturi predočena je na slici 11.



Slika 11. Ovisnost topivosti o temperaturi gipsa.



Slika 12. Dijagram T-t prilikom očvršćivanja gipsa

Topline hidratacije sustava CaSO₄ x H₂O dane su u tablici 7.

Tablica 7. Toplina hidratacije sustava CaSO₄ x H₂O

Faza	Toplina hidratacije / kJ mol ⁻¹
β poluhidrat	19,3
α poluhidrat	17,2
β anhidrit III	30,2
α anhidrit III	25,7
anhidrit II	16,9

2.2.2. Industrijsko dobivanje sadre / gipsa

Tehnička dehidratacija sadrenca obavlja se kod viših temperatura nego kod laboratorijskog dobivanja pri čemu se uvijek dobiva mješavina različitih sustava CaSO₄ x H₂O:

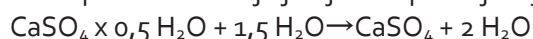
- 120-180 °C dobiva se β-poluhidrat CaSO₄x 0,5 H₂O zvan sadra ili građevinski gips, štukaturna sadra, itd. Topivost mu je 4-5 puta veća od dihidrata. Vrlo brzo se veže i već nakon 0,5 h potpuno otvrdne. Proces

vezivanja je egzoterman i pri tome se volumen povećava oko jedan posto. Istim postupkom dobiva se modelarska i alabaster sadra (izrazito bijele boje). Za štukaturne radove i brojne druge radove u arhitekturi obično se miješa s raznim dodacima s ciljem produljenja i povećavanja čvrstoće.

- 190-200 °C dobiva se CaSO₄ tzv. topivi anhidrit čija je topivost veća od poluhidrata i vrlo brzo veže.
- 200-500 °C dobiva se mrtvo pečena sadra, netopivi anhidrit, koji nema svojstva vezanja pa se ne upotrebljava kao građevinski materijal.
- 650-1200 °C dobiva se estrih sadra koja ima veću čvrstoću od ostalih vrsta sadri pa se upotrebljava za izradu podova kao i podloga za postavljanje linoleuma. Estrih sadra veže sporije od obične sadre, za vezanje treba manju količine vode te 18-24 sata za očvršćivanje dok zapravo punu čvrstoću postigne tek nakon 28 dana. Po kemijskom sastavu estrih sadra se sastoji uglavnom od dehidriranog CaSO₄ i oko 3 % živog vapna koje nastaje djelomičnim raspadom sulfata na visokoj temperaturi. Djelovanjem vode kod vezivanja zato nastaje i Ca(OH)₂ koji kasnije prelazi u CaCO₃ te je zbog toga estrih sadra otporna na vodu pa se može upotrebljavati i za vanjske građevinske radove.

Osobine raznih sadri ovise o tehnološkom procesu dobivanja. Primjerice pri temperaturama od: 50 – 150 °C se po mokrom i suhom postupku, pri tlaku u autoklavu ili bez tlaka, u razrijeđenim otopinama kiselina i soli dobiva poluhidrat. Pri 300-900° C u rotacijskim pećima dobiva se anhidritna višefazna sadra koja se sastoji iz anhidrita II, β-poluhidrata, β-anhidrata II u određenim odnosima. Sadra visoke otpornosti dobiva se isto kao i obična sadra pečenjem istih sirovina ali se to obavlja u posebnim kotlovima na povišenoj temperaturi. Alaun sadra je vrsta građevinske sadre koja se odlikuje visokim čvrstoćama i otpornošću a upotrebljava se za izradu dekorativnih zidova i stropova. Kod proizvodnje alaun sadre vrući pečeni produkt prelje se s 2% otopinom alauna KAl(SO₄)₂ x 12 H₂O. Nakon hlađenja se drobi, melje te se ponovo peče na temperaturama preko 80 °C, te melje i pakira.

Hidratacija sadre temelji se na činjenici da prima vodu koju je tijekom pečenja izgubila:



Ovaj proces prelaska poluhidrata u dihidrat nije jednostavan već se sastoji iz nekoliko faza. Prva faza je proces otapanja poluhidrata u vodi koji prati proces stvaranja dihidrata CaSO₄ x 2 H₂O koji se taloži iz prezasićenih otopina u obliku malih kristala, time stvarajući gel. Druga faza je promjena gela. Čestice gela su malih dimenzija, ali relativno velike površinske energije (vidljivo u obliku električnog polja). Kada rezultanta sila dostigne određenu vrijednost viskozitet mase se poveća i masa počinje vezati. Treća faza predstavlja orijentaciju kristala čije se sile električnog polja orijentiraju prema polju rezultante sile. Orijentacijom kristala povećava se kompaktnost mase koja time dobiva na čvrstoći. Taj proces orijentiranja predstavlja u stvari proces očvršćivanja te je ubrzan vezanjem vode s novim količinama poluhidrata. Posljedica toga vezivanja vode je prijelaz vodene suspenzije u suhu masu. Pojava vezivanja i očvršćivanja gipsa uvijek je praćena razvijanjem topline. Dijagram temperatura-vrijeme predložen na slici 12 pokazuje da su temperature u početku vrlo male a da pred sam kraj vezanja naglo rastu.

$$\Delta t = t_n - t_i$$

t_n najveća temperatura, t_i početna temperatura.

Količina, razvijene topline prilikom vezivanja sadrenog tijesta ovisi o vrsti gipsa i jako dobro služi kao kontrolno ispitivanje u proizvodnji i primjeni sadre.

Svojstva raznih vrsta sadre ovise o tehnološkom procesu dobivanja koji utječe na vodosadreni faktor potreban za proizvodnju sadre standardne konzistencije. Posljedica toga su različite volumne mase i čvrstoće sadrenih proizvoda. Ta svojstva ovise i o obliku i o razdiobi čestica koja također utječu na potrebni dodatak vode. Potrebnu količinu vode može se korigirati različitim dodacima s kojima se također može utjecati na brzinu vezanja. Čvrstoće raznih vrsta sadre predložene su u tablici 8.

Tablica 8. Čvrstoće sadre.

Faza	Čvrstoća na savijanje / MPa	Čvrstoća na tlak / MPa
β-poluhidrat	4,8	11,2
višefazni gips	5,1	15,5
α-poluhidrat	12,3	40,4

Predložene vrijednosti mogu kod pojedinih vrsta znatno odstupati s obzirom na upotrjebljenu sirovinu i tehnološki postupak. α-poluhidrat ima visoku čvrstoću ali je krhak pa se mora miješati s drugim vrstama sadre. Čvrstoća β-poluhidrata se također može poboljšati raznim dodacima. Ako je sadržaj vlage iznad 3 % čvrstoća se smanjuje na polovinu.

Proizvodnja sadre

Ako je sirovina za proizvodnju sadre dovoljno čista, nije nužno provoditi postupak separacije sadrovca. Sirovina se priprema za daljnju obradu drobljenjem i mljevenjem u odgovarajućim uređajima. Za grubo drobljenje često se koriste čeljusti i konusne drobilice s valjcima. Finoća čestica na koju se melje sirovina ovisi o vrsti peći koja se koristi za pečenje sadrovca. U slučaju rotacijske peći, sirovina za proizvodnju sadre melje se na čestice veličine 10-20 mm, dok se za proizvodnju u kotlu za pečenje gipsa melje na veličinu do 2 mm.

Proizvodnja sadre se obavlja: suhim postupkom
mokrim postupkom.

Kod proizvodnje suhim postupkom upotrebljavaju se peći s direktnim loženjem ili indirektnim loženjem. Kod mokrog postupka proizvodnja se obavlja: u autoklavima u atmosferi zasićenoj vodenom parom pri 110-150 °C ili u autoklavima u vodenoj otopini neke soli ili kiseline. Sadra dobivena mokrim postupkom je skuplja pa se upotrebljava za posebne svrhe.

Pri proizvodnji sadre po suhom postupku upotrebljavaju se:

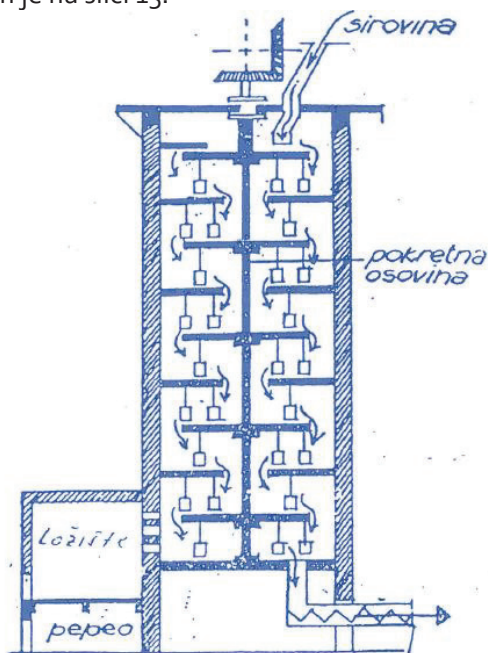
- vertikalne peći
- etažne peći
- mlinovi sušare
- rotacijske peći – tj. kotlovi s perforiranim dnom.

Vertikalne peći

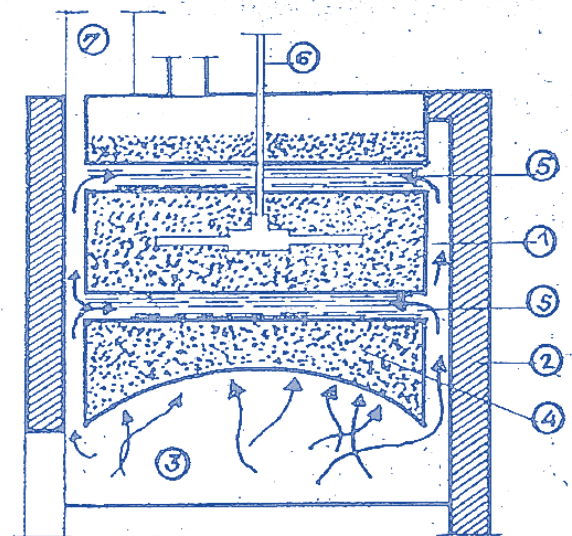
U vertikalnim pećima upotrebljava se gorivo s kratkim plamenom a proizvod bude dobro pečen. Nedostatak ove proizvodnje je onečišćenje produkata pepelom. Novije peći imaju poboljšanja u konstrukciji tako da imaju odvojena ložišta ili upotrebljavaju plin čime se smanjuje onečišćenje pepelom.

Etažne peći

Etažne peći u proizvodnji gipsa su iste kao i peći u metalurgiji za pečenje sulfatne rude. Shematski prikaz etažne peći predložen je na slici 13.



Slika 13. Etažna peć



Slika 14. Kotao za proizvodnju sadre.

Sirovina se dovodi na gornju etažu i pomoću lopatica se pokreće i pada na nižu etažu dok topli plinovi iz ložišta odlaze na višu razinu. Na dnu peći se nalazi pužni transporter za odvođenje pečene sadre u silose na hlađenje.

Mlinovi sušare

Kod vertikalnih mlinova sušara upotrebljavaju se mlinovi u kojima se prethodno usitnjeni sadrovac melje i dehidrira u struji toplih plinova. Ne koriste se često u industriji ali u usporedbi s kotlovima za pečenje troše dva puta manje topline.

Rotacijske peći

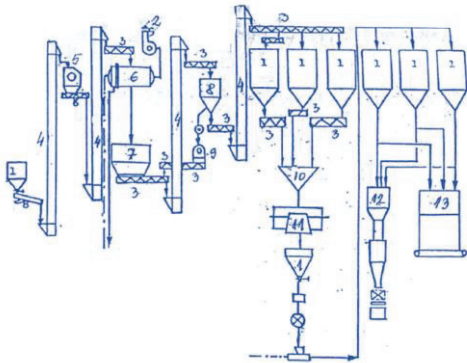
U današnje vrijeme najrasprostranjenije peći na području Francuske i Njemačke. Rade kontinuiranim postupkom. Kod nas se sadra proizvodi na taj način u blizini Knina.

Kotlovi za proizvodnju sadre

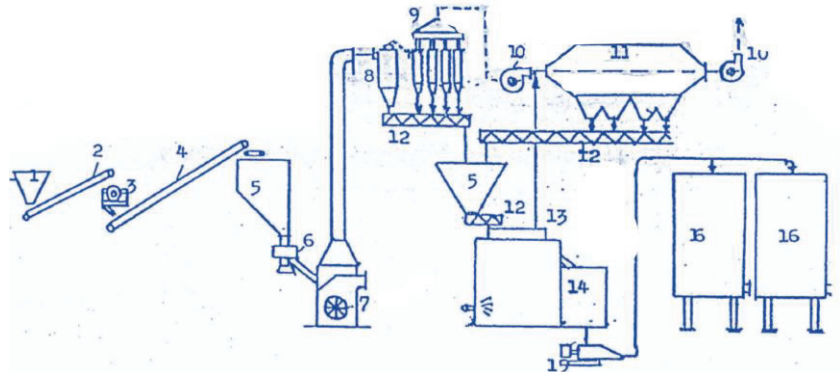
Konstrukcija kotlova za proizvodnju sadre je takva da vrući plinovi s kojima se obavlja pečenje ulaze u prostor za kroz perforirano dno i održavaju sadru u letećem stanju. To indirektno pečenje gipsa predstavlja najviše rasprostranjen postupak proizvodnje štukaturnog gipsa bez obzira na činjenicu da takvi kotlovi rade diskontinuirano. Kotlovi se izrađuju od željeznog lima ili lijevanog željeza. Promjer kotlova je 1,8-3 m, visina 1-3,6 m, kapacitet je 20 tona/dan. Shematski prikaz kotla za proizvodnju sadre predočen je na slici 14.

Kotao je opremljen živinim ili električnim pirometrom koji omogućava stalno praćenje temperature. Te je ugrađen u peć tako da vatra direktno djeluje na dno kotla. U SAD-u su napravljene kotlovi kod kojih je poboljšana proces pečenja. Bolje i ravnomjernije zagrijavanje gipsane mase postiže se ugradnjom cijevi za grijanje u samoj unutrašnjosti kotla. Kotao se napuni mljevenim sadrovcom i temperatura u kotlu padne ispod 100 °C. Masa zbog izlaska vodene pare počne kipjeti (izdiže se fini prah gipsanog kamena). Nakon odlaska vodene pare iz kotla masa se smiri. U tom trenutku je veći dio dihidrata prešao u poluhidrat. Daljnjim dizanjem temperature gipsana masa ponovo počne kipjeti i kod 170 °C proces je završava, prestaje se zagrijavati i masa se prebacuje u posudu za hlađenje. Shematski prikaz američkog kotla za proizvodnju sadre predočen je na slici 14.

Tehnološka shema proizvodnje sadre i posebnih vrsta sadre predočena je na slici 15. Tehnološka shema proizvodnje alabaster sadre predočena je na slici 16.



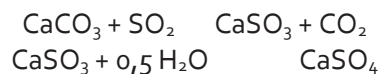
Slika 15. Tehnološka shema proizvodnje sadre.



Slika 16. Tehnološka shema proizvodnje alabaster sadre.

Sadra se može proizvoditi i kao nusprodukt prilikom rada termoelektrane (primjerice Plomin I od 150 MW i Plomin II od 400 MW). Budući da raški ugljen ima 8-11 % SO₂ spaljivanjem ugljena nastaju velike količine sumpornih spojeva. Kod obaveznog odsumporavanja dimni plinovi se uvode u suspenzije vapnenca uz nastajanje sadre.

Sumarna jednačba predočena je:



Međutim proces je vrlo složen i sastoji se od petnaest međureakcija.

Predviđena proizvodnja je 1000-1500 tona na dan odnosno 150 000-260 000 tona godišnje a ovisi o vrsti ugljena i granici odsumporavanja.

2.2.3. Upotreba sadre

Upotreba sadre je višestruka i raznolika:

1) upotreba u građevinarstvu

- izrada građevinskih elemenata (zidne, plafonske i kombinirane ploče, blokovi, itd.)
- za različite zidarske radove
- sadrene žbuke za ručno i strojno nanošenje
- industrija cementa
- podovi

Vrsta sadre za ovu upotrebu: β-poluhidrat, α-poluhidrat, štukaturna i alabaster sadra, Estrih sadra, anhidrit.

2) upotreba u keramičkoj industriji

- izrada kalupa
- α -i β -poluhidrati
- 3) upotreba u medicini (kirurgija i stomatologija)
- α -i β -poluhidrati
- 4) upotreba u rudarstvu
 - izrada pregrada
 - sadra anhidrit, višefazna sadra
- 5) upotreba u poljoprivredi
 - gnojivo (za poboljšanje kakvoće tla)
 - Sadrenac
- 6) upotreba u kemijskoj industriji:
 - dobivanje sumporne kiseline
 - dobivanje amonij-sulfata
 - Anhidrit, fosfatni gips

Upotreba sadre je raširena upravo zbog njene male mase, dobrih toplinskih i zvučnih izolacijskih svojstava, vrlo dobre otpornosti na vatru, te mogućnosti brzog primanja i otpuštanja vlage zbog kojeg svojstva djeluje kao regulator klime za ugodan boravak u prostorima.

2.3 Cement

Pojam cement zajedničko je ime za sva veziva s izrazitim hidrauličnim svojstvima. U engleskom jeziku ima šire značenje, ne označava samo cement u užem smislu već sva druga veziva (čak ljepila i kitove). Riječ cement dolazi od latinskih izraza koji su za vrijeme Rimskog carstva označavali pojam veziva ili žbuke: *caedere* = lomiti, *lapidem* = kamen. S obzirom na različita svojstva koje se danas u graditeljstvu traže od veziva, postoji čitav niz različitih vrsta cementa. Najvažniji je portland-cement koji danas u obliku betona sve više istiskuje kamen i ciglu te zapravo kad se u praksi kaže cement bez ikakvih drugih oznaka misli se upravo na portland cement.

Portland-cement je proizvod koji se dobiva finim mljevenjem portland-cementnog klinkera, koji se uglavnom sastoji od hidrauličnih kalcij-silikata, kojima se se prilikom mljevenja doda određena količina sadrovca ili sadre radi reguliranja vremena vezanja. Portland-cementni klinker dobiva se pečenjem homogeniziranih sirovina koje uglavnom sadrže CaO , SiO_2 te u manjoj količini Al_2O_3 i Fe_2O_3 .

Temeljni sastojci:

- CaO bazični
- SiO_2 kiseli
- Al_2O_3 kiseli
- Fe_2O_3 kiseli

Prateći sastojci:

- MgO bazični
- K_2O bazični
- Na_2O bazični
- FeO bazični
- SO_3 kiseli

Temeljni sastojci predstavljaju 90-95% oksida u analizi cementa. MgO koji ostaje nevezan za vrijeme procesa pečenja obično je prisutan u količini 2-3% dok su FeO , Na_2O i K_2O prisutni 1-2%. Ostatak je vlaga, gubitak žarenjem, netopivi ostatak, SO_3 i eventualno sumpor vezan u obliku sulfida. Ovo objašnjava zašto kod procesa pečenja u trenutku sinteriranja dolazi do reagiranja i vezanja CaO s oksidima Si, Al, Fe, prilikom čega nastaju slijedeći spojevi:

- Talitelji: $4 \text{CaO} \times \text{Al}_2\text{O}_3 \times \text{Fe}_2\text{O}_3$; $3 \text{CaO} \times \text{Al}_2\text{O}_3$
- Hidraulični silikati: $2 \text{CaO} \times \text{SiO}_2$; $3 \text{CaO} \times \text{SiO}_2$

Prva dva spoja koja nastaju kod procesa pečenja su sastojci koji se mogu identificirati u tekućoj fazi kada je temeljna masa klinkera dovedena do točke sinteriranja. Ta dva novonastala spoja nazivaju se **talitelji** jer njihovi temeljni sastojci (oksidi Al i Fe) snižavaju točku sinteriranja. Kod daljnjeg procesa pečenja SiO_2 reagira s vapnom stvarajući di - i tri - kalcij-silikate. Do stvaranja trikalcij - silikata dolazi samo pod uvjetom kada je prije toga stvorena tekuća faza od dva sastojka talitelja (Al_2O_3 i Fe_2O_3) odnosno određena količina dikalcij-silikata. Di - i tri – kalcij silikati su nosioci

očvršćivanja portland-cementa dok talitelje ne doprinose čvrstoći cementa, već su u mnogim slučajevima razlog smanjenja čvrstoća cementa tijekom vremena, u biti razlog razaranja cementa odnosno betona.

2.3.1. Značajni moduli

Portland-cement je karakteriziran manje više empirijskim odnosima koji opisuju kakvoću nekog cementa, te se nazivaju modulima. U kemiji i tehnologiji cementa za ocjenu kakvoće jednog cementa upotrebljavaju se:

- hidraulični modul
- silikatni modul
- aluminatni modul
- vapneno-silikatni modul.

Hidraulični modul (HM)

Hidraulični modul dat je prema Michaelis-u:

$$HM = \frac{CaO}{SiO_2 + Al_2O_3 + Fe_2O_3}$$

te služi za izračunavanje bazičnosti portland-cementa. Naziva se hidrauličnim jer daje najtočniju sliku o hidrauličnosti portland-cementa, ali ovaj odnos ne daje nikakvu informaciju o stupnju kombinacija kalcij-oksida s ostalim kiselim sastojcima. Hidraulični modul ne bi trebao biti manji od 1,7. Iako standardi ne govore o gornjoj granici tog modula iz prakse se zna da kvalitetan portland-cement nema hidraulični modul iznad 2,2.

Silikatni modul (SM)

Budući da se SiO_2 po svojoj funkciji razlikuje od oksida Al i Fe jer u reakciji s vapnom daje hidraulične spojeve, $2 CaO \times SiO_2$ i $3 CaO \times SiO_2$, dok oksidi Fe i Al daju spojeve koji nisu hidraulični, potrebno je znati i silikatni modul koji je definirao Kuhl:

$$SM = \frac{SiO_2}{Al_2O_3 + Fe_2O_3}$$

Povećanje silikatnog modula ukazuje na povećanje sadržaj kalcij-silikata u klinkeru odnosno hidrauličnosti samog cementa. Silikatni modul varira u intervalima od 1,8 – 2,5 ili 0,4 – 4,5 ali optimalni je između 2,0-2,4.

Aluminatni modul (AM)

AM uveden dosta kasnije u kemiju hidrauličnih veziva te se često naziva i željezni modul:

$$AM = \frac{Al_2O_3}{Fe_2O_3}$$

Vrijednost aluminatnog modula je obično 1,5 – 2,5 dok kod bijelih cemenata zna biti i 10. Ako je manji od 0,64 to više nije portland-cement već ferrari-cement čiji aluminatni modul iznosi 0,4.

Vapneno-silikatni modul (VSM)

Vapneno silikatni modul je kompletniji modul od tri dosad spomenuta te omogućava određivanje odnosa dva najvažnija sastojka: vapna i silicija koji daju hidraulične kalcij-silikate.

$$VSM = \frac{CaO - [(1.65Al_2O_3 - 0.64Fe_2O_3) + 1.4Fe_2O_3]}{SiO_2}$$

U praksi su vrijednosti od 1,87 – 2,8 ali vrijednosti > 2,6 izazivaju poteškoće kod pečenja klinkera dok vrijednosti ispod 2,3 daju portland-cemente niske hidrauličnosti.

Stupanj zasićenja (SM)

Stupanj zasićenja (*lime saturation ili kalksattigung*) se danas sve više upotrebljava te je predložen izrazom:

$$SM = \frac{CaO}{2.8SiO_2 + 0.35Fe_2O_3 + 1.65Al_2O_3}$$

Ovaj modul pokazuje koji je maksimalni sadržaj vapna koji se može kemijski vezati s kiselim oksidima (oksidi Si, Al, Fe). Stupanj zasićenja istodobno pokazuje i gornju granicu vapna u smjesi. Vapno tu granicu ne smije preći jer se ne bi imalo čime vezati te bi ostalo u nevezanom stanju. Vidljivo je da ako je silikatni modul < 1 količina vapna se može povećati a ako je > 1 onda će dio vapna ostati nevezan.

2.3.2. Kemijski sastav cementa

Sastojci cementa dijele se na sastojke koji daju hidraulično vezivo i sastojke koji se nazivaju primjesama.

U sastojke koji daju hidraulično vezivo spadaju **CaO, SiO₂, Al₂O₃ i Fe₂O₃** koji u procesu pečenja daju:

- 3 CaO x SiO₂
- 3 CaO x Al₂O₃
- 2 CaO x SiO₂
- 4 CaO x Al₂O₃ x Fe₂O₃

U primjese spadaju:

Netopivi ostatak

- Gubitak žarenjem
- Slobodni CaO
- CaO vezan i CaCO₃
- CaSO₄
- CaS
- MgO
- FeO
- alkalije

Primjer kemijskog sastav jednog **portland-cementa**:

Hidraulično vezivo

- SiO₂ 20,15%
- Al₂O₃ 4,36%
- Fe₂O₃ 2,69%
- CaO 63,04%
- Ukupno 90,24

Primjese

- CaCO₃ 0,39%
 - Gubitak žarenjem do 150 °C 0,22%
 - Gubitak žarenjem do 1000 °C 0,25%
 - Netopivi ostatak 0,50%
 - CO₂ vezan u CaCO₃ 0,64%
 - Slobodni CaO 0,46
 - CaO vezan u CaCO₃ 0,68%
 - CaO vezan u CaSO₄ 1,18
 - SO₃ vezan u CaSO₄ 2,87
 - CaS 0,22
 - MgO 2,95
 - FeO 0,37
 - Alkalije (Na₂O i K₂O) 1,23
 - Ukupno 9,46
- Ukupno hidraulično vezivo + primjese = 99,70%.

CaO

CaO hidraulični potječe od CaCO₃. Budući da se cement proizvodi iz smjese 3 dijela vapnenca i jednog dijela gline CaO je kvantitativno najzastupljeniji sastojak cementa.

Oksidi (Al₂O₃, SiO₂, Fe₂O₃)

Oksidi potječu iz gline, lapora, laporastih glina, kvarca i drugih sirovina kiselog karaktera.

Netopivi ostatak

Netopivi ostatak su uglavnom teško topivi silikati.

Gubitak žarenjem

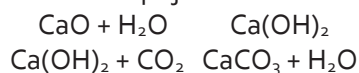
Kod pečenja sirovine gubitak žarenjem predstavljaju tri sastojaka koji izlaze iz mase ovim redoslijedom: vlaga, kristalna voda, CO₂. Vlaga i kristalna voda ulaze, u minimalnim količinama u sastav cementa. CO₂ može biti i u znatnijim količinama a uzrok je u lošem vođenom tehnološkom procesu koji daje vapno koje hidrolizira, veže CO₂ iz atmosfere i stvara karbonat. Sam proces nema nekih loših posljedica za beton ali kao inertan materijal snižava hidrauličnu vrijednost cementa.

Slobodni CaO

Slobodni CaO je najnepoželjniji sastojak cementa a nastaje kod slabo vođenog tehnološkog procesa:

- -ako odnos kiselih oksida nije pravilno određen pa dio vapna ostaje .kao višak koji se nije vezao,
- -proces pečenja nije doveden do temperature sinteriranja, dio vapna nije reagirao s kiselim oksidima.

Slobodno vapno u cementu je uzrok nestabilnih volumena cementa što je posljedica naknadne hidratacije slobodnog vapna. Slobodno vapno u cementu i njegove neželjene posljedice se uklanjaju duljim odležavanjem klinkera, čime dolazi prvo do hidratacije slobodnog vapna a zatim do prijelaza hidrata u karbonat:



CaO vezan u CaCO₃

CaO vezan u CaCO₃ je posljednja faza transformacije CaO slobodni u CaCO₃ pa je kao takav bezopasan.

CaSO₄

CaSO₄ potječe od sadrenca CaSO₄ x H₂O koji se dodaje klinkeru radi reguliranja vremena vezivanja cementa. CaSO₄ je također nepoželjan sastojak jer u suvišku može biti uzrok destrukcije očvrsnule cementne mase uslijed stvaranja 3 CaO x Al₂O₃ x CaSO₄ x 31 H₂O.

MgO

MgO potječe iz vapnenca, koji mogu biti čisti CaCO₃ ali i dolomit CaCO₃ i MgCO₃. MgO je još opasniji od CaO jer njegova hidratacija može trajati godinama, a promjene volumena su velike.

FeO

FeO potječe iz gline a uzrok njegovom stvaranju su reduksijske zone u peći za vrijeme pečenja odnosno manjak kisika za stvaranje Fe₂O₃.

Alkalije

Alkalije potječu iz glinenih sirovina. Smanjuju, stupanj zasićenja vapna jer smetaju reakciji vapna s kiselim oksidima. S nekim silikatima daju alkalne reakcije koje razaraju očvrsnulu cementnu masu.

Određivanje CaO u cementu obavlja se uobičajenim kemijskim postupcima koji se primjenjuju kod analiza silikata. Dobivena vrijednost za CaO predstavlja cjelokupni CaO u cementu i izračunavanje hidrauličnog modula iz tih podataka nije točno, jer je CaO u klinkeru vezan na razne kemijske sastojke u obliku raznih spojeva. Osim hidrauličnog CaO vezanog u obliku silikata, aluminata, alumoferita postoji i nehidraulični CaO vezan u obliku slijedećih spojeva:

- CaO vezan na CO₂ u CaCO₃
- CaO vezan na SO₃ u CaSO₄
- CaO vezan na S u CaS
- CaO kao slobodno vapno.

Da se dobije točna vrijednost za hidraulični CaO koji je vezan u obliku dikalcij-aluminata, trikalcij-silikata, tri-kalcij-aluminata i trikalcij-alumo-ferita od analitički dobivene vrijednosti CaO treba oduzeti CaO vezan u obliku CaCO₃; CaSO₄; CaS kao i CaO slobodni. Tek tada se dobije stvarna vrijednost hidrauličnog CaO te se može izračunati

hidraulični modul.

Skraćeno obilježavanje sastojaka cementa

Kako bi se izbjeglo pisanje glomaznih jednadžbi pri iskazivanju mineralnog sastava cementa u kemiji cementa su uvedene slijedeće kratice:

- C = CaO
- M = MgO
- A = Al₂O₃
- F = Fe₂O₃
- S = SiO₂
- H = H₂O
- Š = SO₃

Na temelju ovih skraćenih simbola kemijski sastav pojedinih osnovnih sastojaka i hidrata se piše:

3 CaO x Al₂O₃ = C₃A – trikalcij-aluminat

3 CaO x SiO₂ = C₃S – trikalcij-silikat

2 CaO x Al₂O₃ = C₂A – dikalcij-aluminat

CaO x Al₂O₃ = CA – (mono)kalcij-aluminat

4 CaO x Al₂O₃ x Fe₂O₃ = C₄AF – tetrakalcij-aluminat-ferit

CaO x Fe₂O₃ = C₂F – dikalcij-ferit

CaSO₄ x 2 H₂O = CŠH – kalcij-sulfat-hidrat

2.3.3. Mineralni sastav klinkera

Klinker portland cementa možemo s mineralnog stajališta smatrat umjetnim kamenom nastalim termičkom obradom osnovnih sirovina. Na visokoj temperaturi u čvrstoj fazi dolazi do stvaranja eutektikuma te nastajanja netopivih kristalnih spojeva točno definiranog sastava i strukture. Tada uslijed nastavka termičke obrade dolazi do stvaranja tekuće faze koja u ovisnosti o brzini hlađenja daje različite produkte. Ako se hlađenje provode polako tekuća faza ima dovoljno vremena da pređe u kristalni oblik ali ako se hlađenje provede brzo jedan dio tekuće faze ostaje u obliku amorfne staklaste mase. Pioniri proučavanja mineralnog sastava klinkera portland cementa bili su Le Chatelier, koji je 1887. god. objavio rad u kome je izložio principe metoda za identifikaciju temeljnih minerala portland cementa. 1896. potpuno nezavisno Tornebohm je objavio studiju o mineralnom sastavu portland cementa u kojem se prvi put spominju termini "alit", "belit", "celit" i "eelit" i ta prva nomenklatura se uglavnom održala sve do danas. Kemijski sastav tih faza tada nije bio poznat no danas je poznato da su **glavni sastojci cementnog klinkera: C₃S, C₂S, C₃A i C₄AF.**

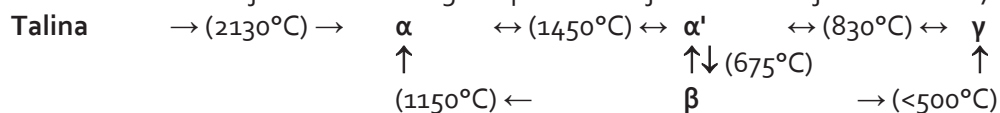
C₃S (3 CaO x SiO₂) Trikalcij-silikat

Trikalcij-silikat u čijoj su se rešetki na temperaturi stvaranja otopile male količine primjesa (Al₂O₃, MgO, Fe₂O₃, K₂O, Na₂O) naziva se **alit**.

Alit je najzastupljeniji mineral u Portland cementnom klinkeru (40-80%) a poznato je čak šest njegovih modifikacija. Stabilan je na temperaturama između 1200-1900 °C. Tijekom hidratacije razvija toplinu te daje slobodno vapno te su stoga alitni cementi osjetljivi na štetno djelovanje kiselina. Za alit je karakteristično da brzo stvrdnjava, najveći dio čvrstoće postiže već nakon sedam dana a maksimalnu čvrstoću postiže za oko mjesec dana. Alit je reaktivniji od C₃S a njegovu strukturu se može izvesti iz strukture trikalcij-silikata djelomičnom zamjenom atoma silicija atomima aluminijsa, uz dodatak magnezija da bi se izjednačio naboj s ionima kalcija. Aliti u Portland cementnom klinkeru obično kristaliziraju u monoklinskom sustavu, ali se mogu pojaviti i kao romboedarski ili trikliniski kristali.

C₂S (2CaO x SiO₂) dikalcij-silikat

Dikalcij-silikat se pojavljuje u četiri modifikacije: α-C₂S, α'-C₂S, β-C₂S i γ-C₂S. Rastaljena masa silicij i kalcij-oksida u određenom odnosu kristalizira u α-modifikaciji. Postupnim hlađenjem prelazi pri 1450 °C u α'-oblik koji pri 675 °C prelazi u β-oblik. Te su transformacije reverzne i mogu se prikazati slijedećim relacijama na slici 17.



Slika 17. Transformacije C₂S.

α -C₂S se pojavljuje pri visokoj temperaturi i postojan je iznad 1450 °C. Ne može se pripremiti kao čista faza na sobnoj temperaturi ali je identificiran u Portland cementnom klinkeru koji je proizveden kontroliranim procesom hlađenja. Pri hidrataciji je reaktivniji od β -C₂S. Kristalizira u heksagonalnom sustavu. α '-C₂S u prirodi se pronalazi kao mineral bredigit a može se dobiti i u metastabilnom stanju u kojem je pripremljen sintetski uz dodatak kalijevih iona kao stabilizatora. α '-C₂S je stabilan od 830-1450 °C. Zapravo postoje dva oblika α'_H (visoko-temperaturni) i α'_L (niskotemperaturni) čija su temperaturna područja stabilnosti 1450-1160 °C odnosno 1160-675 °C. Jedino je β -C₂S uobičajeni sastojak Portland cementnog klinkera i naziva se **belit**. Budući da ga je znatno manje od alita (4 do 30%) time je i manje značajan sastojak. Stabilan je između 1130-673 °C. Prilikom hidratacije razvija relativno malo topline. Vežanje i otvrdnjavanje mu je polagano. Nakon mjesec dana postigne deseti dio konačne čvrstoće, a tek nakon godinu dana čvrstoću kao i alitni cementi. Kristalizira u monoklinskom sustavu. B-C₂S je metastabilna faza na sobnoj temperaturi a dobiva se hlađenjem α '-modifikacije pri 673 °C. Pri nižim temperaturama prelazi u γ oblik koji ponovnim zagrijavanjem ne može više prijeći u β -C₂S. Struktura odgovara strukturi minerala bredigita. γ -C₂S nema nikakve vezivne vrijednosti. Prilikom polaganog hlađenja klinkera on „iscvjeta“ na površini klinkera. Klinker treba stoga naglo hladiti da dikalcij-silikat ne kristalizira u bezvrijednu γ -modifikaciju.

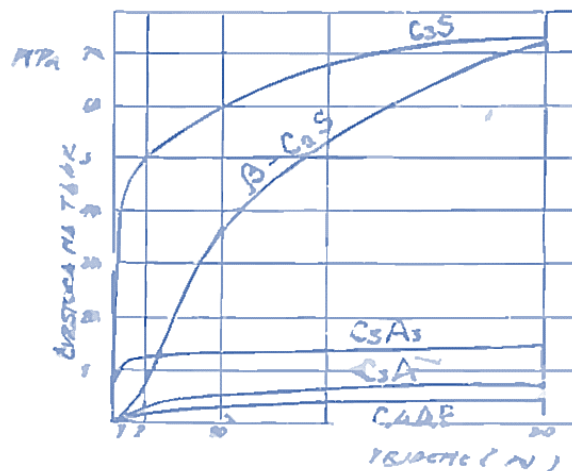
C₄AF (4 CaO x Al₂O₃ x Fe₂O₃) tetrakalcij-aluminat-ferit

Tetrakalcij-aluminat-ferit ima ulogu topitelja / talitelja. Tali se pri 1410 °C. Kod hidratacije razvija toplinu, reagira brzo ali ne tako kao C₃A. Korigira loša svojstva alita.

C₃A (3 CaO x Al₂O₃) triklacij-aluminat

Trikalcij-aluminat brzo veže i razvija puno topline .Odgovoran je za stvaranje cementnoj bacila (uzrok destrukcije cementa).

Brzine očvršćivanja pojedinih sastojaka predložene su na slici 18.



Slika 18 Brzine očvršćivanja pojedinih sastojaka cementa

Mineralni sastav cementnog klinkera može se odrediti na više načina. Jedna od najpouzdanijih metoda je rendgenska difrakcija. Prema položaju i intenzitetu difrakcijskih maksimuma može se kvalitativno i kvantitativno odrediti mineralni sastav klinkera.

Rendgenska difrakcija je tehnika koja se koristi za analizu strukture kristalnih materijala. Temelji se na načelu da kada rendgenski zraci prolaze kroz kristalnu rešetku, dolazi do njihove difrakcije (promjene smjera) zbog interakcije rendgenskih zraka s atomima u kristalu. Osnovni elementi rendgenske difrakcije uključuju:

- Izvor rendgenskih zraka: Rendgenski zraci se obično generiraju prolaskom elektrona kroz rendgensku cijev, stvarajući rendgensko zračenje koje se koristi za difrakciju.
- Interakcija s kristalom: Rendgenski zraci prolaze kroz kristalnu rešetku i interagiraju s elektronima u atomima. Ovi interakcijski procesi dovode do difrakcije rendgenskih zraka.
- Detektori: Detektori se koriste za mjerenje intenziteta difraktiranih rendgenskih zraka pod različitim kutovima, što pomaže u dobivanju difrakcijskog uzorka.

- Analiza difrakcijskog uzorka: Difrakcijski uzorak je obrazac intenziteta rendgenskih zraka difundiranih od kristala. Analiza ovog uzorka omogućuje određivanje strukturnih svojstava kristala, uključujući razmak između atomskih ravnina i orijentaciju kristalne rešetke.

Rendgenska difrakcija omogućuje određivanje kristalne strukture, identifikaciju kristalnih faza, procjenu veličine kristalita i detektiranje eventualnih deformacija u kristalnoj rešetki. Ovo je od velikog značaja u mnogim znanstvenim područjima, uključujući kemiju, fiziku materijala, geologiju, biologiju, farmaceutsku industriju i mnoge druge.

Pojave koje se zbivaju prilikom obasjavanja preparata rendgenskim zrakama

Kad na krutu kristaliziranu tvar padne snop rendgenskih zraka njihov dio će proći kroz uzorak bez bitnih fizikalnih promjena, jedino će intenzitet propuštenih rendgenskih zraka biti manji od intenziteta primarnog rendgenskog snopa. Odnos tih intenziteta izražen je Beer-ovim zakonom, koji vrijedi i za vidljivi spektar:

$$I = I_0 \times e^{-\mu s}$$

gdje je I intenzitet propuštenih rendgenskih zraka, I_0 intenzitet primarnih rendgenskih zraka, s debljina uzorka, a μ linearni apsorpcijski koeficijent koji je funkcija valne duljine upotrijebljenog rendgenskog svjetla i rednog broja elementa koji je ozračeni rendgenskim zrakama.

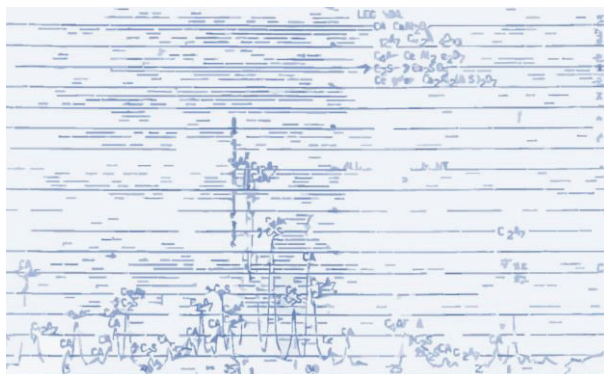
$$\mu = f(R, z)$$

Rendgenske zrake koje padnu na kristalični materijal mogu se difraktirati. Iz difrakcije moguće je saznati raspored atoma unutar kristalne rešetke ispitivanog uzorka i prema tome uočiti strukturne osobine. Ako je energija rendgenskih zraka koje padaju na uzorak tolika da dolazi do preskakivanja elektrona iz jednog energetskog nivoa u drugi ozračeni materijal će fluorescirati, tj. sam će (re)emitirati rendgenske zrake.

Rendgenska analiza spada u univerzalnu i izrazito prikladnu metodu ispitivanja sastava materijala u odnosu na druge postojeće metode ispitivanja. Kada monokromatska X-zraka padne na niz paralelnih kristalografskih ploha ona bude odbijena tako da upadni kut bude jednak odbijenom. Do interferencije zraka odbijenih od ravnine će doći onda kada je razlika u putu poslije odbijanja bilo koje zrake ravna cijelom broju valne duljine ($\mu\lambda$). Razlika u putu zrake koja se odbija o dvije susjedne plohe je $2d \sin \theta$. Znači do interferencije snopa doći će ako je zadovoljena Bragg-ova jednadžba:

$$\mu\lambda = 2d \times \sin \theta$$

Kristal svakog kemijskog spoja daje karakterističan difraktogram s određenim vrijednostima međuplošnih razmaka d i određenim intenzitetom odbijenih zraka. Na slici 19 predložen je difraktogram aluminatnog cementa M-75.



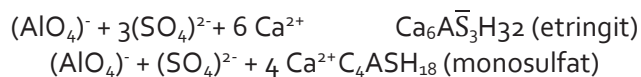
Slika 19 Difraktogram aluminatnog cementa M-75.

2.3.4. Hidratacija cementa

Kada hidraulično vezivo dođe u dodir s vodom, prolazi kroz određene faze koje utječu na njegovo ponašanje. U početku zadržava svoja svojstva neko vrijeme, očitujući stabilnost. Nakon toga, nastupa naglo povećanje viskoznosti, što označava početak vezivanja. Ovaj trenutak može biti praćen oslobađanjem topline. Na kraju, primjećuje se stabilizacija oblika mase, označena pojavom čvrste strukture. Stabilizacija oblika ne događa se trenutačno, a razvoj čvrstoće materijala nastavlja se tijekom vremena. Fenomen vezivanja može se objasniti različitim teorijama. Zna se da portland-cement prolazi kroz faze hidrolize, stvaranja gela i kristalizacije kada dođe u kontakt s vodom. Međutim, detalji tih procesa još uvijek nisu potpuno razjašnjeni. Reakcija cementa s vodom uključuje reakcije pojedinih komponenata, a cijeli sustav se mora promatrati kao da se odvija hidratacija svake komponente pojedinačno.

C_3A reagira s vodom odmah. Nastali kristalični hidrati kao C_3H_6 , C_4AH_{19} i C_2AH_8 se stvaraju brzo uz oslobađanje velike količine topline. Ako se brza reakcija hidratacije C_3A ne uspori pomoću dodataka portland-cement će zbog svoje velike brzine vezanja biti neupotrebljiv kao konstrukcijski materijal. Zbog toga se klinkeru prilikom mljevenja dodaje

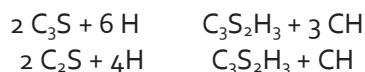
sadra. Za objašnjavanje procesa hidratacije praktički je važna samo reakcija hidratacije C_3A uz nazočnost sadre. Sa stajališta reakcije portland-cementa uputno je je promatrati hidrataciju C_3A i C_4AF zajedno jer njihov produkt hidratacije u nazočnosti sulfata je slične strukture kao i produkt koji se stvara iz samog C_3A . U ovisnosti o koncentraciji sulfata hidratacija C_4AF može dati $C_6A(F)\bar{S}_3H_{32}$ ili $C_4A(F)\bar{S}H_{18}$ ($\bar{S}=\text{SO}_3$, $H=\text{H}_2\text{O}$), koji imaju različiti kemijski sastav ali sličnu strukturu kao etringit i monosulfat. Reaktivnost C_4AF je slabija od C_3A ali ona raste s porastom sadržaja C_3A . Ta reaktivnost ovisi i o temperaturi njegovog stvaranja prilikom proizvodnje cementa i ona također raste sa sniženjem te temperature. Jednostavnosti radi promatrat ćemo samo reakciju hidratacije C_3A ali su ista razmatranja primjenjiva i za hidrataciju C_4AF . Postavljeno je nekoliko teorija za objašnjenje mehanizma retardacije reakcije hidratacije C_3A sa sadrom. Prema jednoj teoriji u nazočnost hidrosil-iona, alkalija i sulfat-iona topivost C_3A je smanjena. U ovisnosti o koncentraciji aluminata i sulfat-iona precipitirani kristalični produkt je kalcij-aluminat-trisulfat-hidrat ili kalcij-aluminat-mono sulfat-hidrat. U otopini zasićenoj s kalcij i hidrosil ionima trisulfat kristalizira u obliku prizmatskih iglica i naziva se etringit dok monosulfat kristalizira u tankim heksagonskim pločicama. Odogovarajuće kemijske reakcije se mogu izraziti na slijedeći način:



Prvo kristalizira etringit. U portland-cementu s dodanom sadrom precipitacija etringita doprinosi smanjenju konzistencije, stvrdnjavanju paste i ranoj čvrstoći paste. Kasnije poslije trošenja sulfata iz otopine kada koncentracija aluminata raste zbog obnovljene hidratacije C_3A i C_4AF etringit postaje nestabilan i postupno prelazi u monosulfat koji je konačan produkt hidratacije portland-cementa:



Paralelno s tim reakcijama dolazi do stvaranja kalcij-silikat-hidrata najvažnijeg produkta hidratiziranog cementa. U nazočnosti vode dikalcij-silikat i trikalcij-silikat hidratiziraju dajući monokalcij-silikat prilikom čega se oslobađa hidratizirano vapno:



Iz tih jednadžbi je vidljivo da su produkti hidratacije vrlo slični. Međutim, potrebno je naglasiti da stehiometrijska računanja pokazuju da hidratacijom C_3S nastaje 61 % $C_3S_2H_3$ i 39 % $\text{Ca}(\text{OH})_2$, dok hidratacijom C_2S nastaje 82 % $C_3S_2H_3$ i 18 % $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Iz toga možemo očekivati da će konačna čvrstoća cementa s visokim udjelom C_3S biti niža od čvrstoće cementa s visokim udjelom C_2S što je i eksperimentalno potvrđeno mnogim istraživanjima. Budući da u spomenutim reakcijama hidratacije nastaju različite količine $\text{Ca}(\text{OH})_2$ očekuje se da će trajnost cementnih pasti na kiselinsko djelovanje i djelovanje sulfatnih voda biti znatno viša kod cementa s višim sadržajima C_2S što je također potvrđeno u laboratorijskim i primjenskim istraživanjima.

Postoji više teorija o pojavama vezanja i očvršćivanja:

Le Chatelierova kristalizacijska teorija: Teoriju koju je postavio Le Chatelier 1887. god. kemičari su nazvali kristalnom teorijom očvršćivanja hidrauličnih veziva. Do očvršćivanja cementne paste dolazi nakon otapanja klinkera u vodi zbog hidrolize i hidratacije, kod čega ubrzo dolazi do stvaranja prezasićenih otopina, budući da su hidrati manje topivi od nehidratiziranih sastojaka. Zbog presićene otopine hidrata dolazi do kristalizacije novonastalih hidratnih spojeva koji nastaju u određenim stehiometrijskim odnosima. Pri tome cijela masa najprije prolazi kroz koloidan oblik da bi na kraju prešla u kristalni oblik.

Michaelisova koloidna teorija: Ova teorija nastala je u periodu između 1892. i 1900. godine i naziva se koloidna teorija. Teorija pretpostavlja da kod hidratacije hidrauličnih sastojaka dolazi do stvaranja sastojaka osnovne koloidne mase koju sačinjavaju hidrati kalcij silikata, aluminata i alumo-ferita. Očvršćivanje mase nastaje zbog gubitka vode hidratiziranog gela. Nastali gel gubi vodu od tvari koje još nisu hidratizirale. Po ovoj teoriji do očvršćivanja dolazi uglavnom zbog gubitka vode iz gela tijekom čega nastaju i manje količine kristalnih tvorevina. Objasnjavajući koloidnu teoriju Kuhl je pretpostavio da do očvršćivanja dolazi djelomice uslijed djelovanja kapilarnih sila prilikom čega su presudan čimbenik očvršćivanja površinske sile koje nastaju uslijed razlike potencijala koji nastaju uslijed uzajamnog djelovanja amorfnih i kristalnih dijelova hidratizirane gel materije. Te sile u početku procesa u nazočnosti vode, povećavaju međusobnu koheziju dijelova, da bi na kraju procesa dovele do potpunog očvršćivanja hidratnih dijelova u krutu masu.

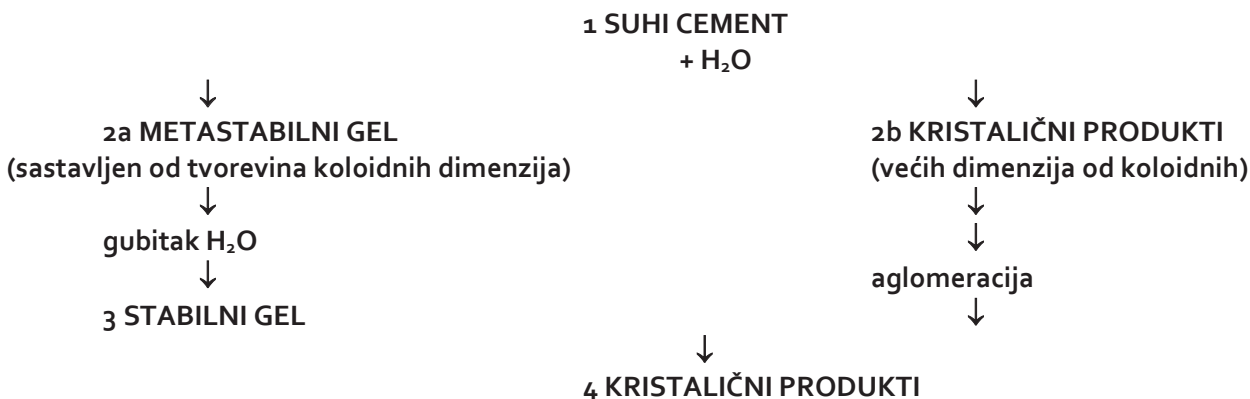
Bajkowljeva koloidno-kristalizacijska teorija: Bajkow je 1930.god. povezo te dvije suprotne teorije. Proces hidratacije odnosno očvršćivanja hidrauličnih sastojaka odvija se u tri slijedeće faze:

-u pripreмноj fazi dolazi do otapanja i hidratacije sastojaka odnosno do stvaranja prezasićene otopine.

-u drugoj fazi, fazi koloidizacije, dolazi do stvaranja amorfnih produkata koji nastaju transformacijom koloidnih tvorevina,

-u trećoj fazi, fazi kristalizacije, dolazi do kristalizacije amorfnih tvorevina.

Proces hidratacije portland-cementa primjenom tih teorija može se shematski prikazati na slijedeći način.



Slika 20 Shematski prikaz hidratacije PC-a

2.3.5. Fizičko-kemijske osobine cementa

Osim navedenih kemijskih i fizičkih osobina portland-cementa postoje i fizičko-kemijske osobine samog cementa koje su tijesno vezane uz kemijski fenomen hidratacije, a manifestiraju se pojavama koje se opažaju metodama koje ne spadaju u kemijske metode ispitivanja.

Svojstva cementne paste u svježem stanju

Prilikom rukovanja s cementom bitno je poznavati njegova svojstva u svježem stanju. Glavna svojstva cementne paste u svježem stanju su: konzistencija, obradivost i vrijeme početka/kraja vezivanja.

Prilikom mljevenja cementa, dodavanje gipsa je bitno jer bi inače cement postao neupotrebljiv nakon dodavanja vode, očvrstnuvši prije ugradnje. Ovakav cement poznat je kao brzovezajući cement. Vrijeme vezanja označava interval od dodavanja vode cementu do postizanja određene čvrstoće cementne paste pri okolnoj temperaturi od 20 ± 2 °C i relativnoj vlažnosti zraka od najmanje 50%. Vicatov aparat koristi se za mjerenje vremena vezanja cementne paste koja ima standardnu ili normalnu konzistenciju. Standardna konzistencija odnosi se na količinu vode potrebne za hidrataciju cementa i izražava se postotkom ili decimalnim zapisom u rasponu od 0 do 1. Potrebna količina vode obično se označava vodocementnim omjerom v/c , gdje se v i c odnose na masu vode i cementa.

Kvalitetniji cementi trebaju manje vode za dobivanje standardne konzistencije, dok je kod slabijih cementa vodocementni omjer veći. Obično se kreće od 23 do 32%. Kod portland-cementa s dodatkom zgure je 30%, a kod pucolanskih portland-cemenata iznosi oko 32% .

Standardna konzistencija

Standardna konzistencija također se mjeri aparatom po Vicat-u. Za određivanje standardne konzistencije upotrebljavaju se svi dijelovi Vicat aparata osim igle i utega, koji se upotrebljavaju za određivanje vremena vezanja. Aparat je pripremljen za ispitivanje standardne konzistencije kad se na pokretnu sondu pričvrsti kovinski valjak promjera 10 mm. Na podlogu aparata postavi se staklena ploča premazana tankim slojem ulja na koju se postavi konusni prsten. Valjak se podesi tako da se u trenutku kada valjak nalegne na staklenu ploču, kazaljka (pričvršćena na pokretnu sondu) se zaustavi na posljednjoj oznaci skale. Skala ima milimetarsku podjelu od 0 do 10 mm, što odgovara ukupnoj visini konusnog prstena. Nakon toga pokretna sonda se s valjkom podigne u krajnji gornji položaj gdje se učvrsti. Sonda s valjkom se spusti uz pridržavanje da bez pritiska nalegne na gornju površinu ispitivane paste i pusti se da vlastitom masom od 300 ± 2 g prodire kroz cementnu pastu. Poslije 30 sekundi očita se položaj oznake na skali. Smatra se da cementna pasta ima standardnu konzistenciju ako se valjak zaustavi na 5 do 7 mm iznad ploče. Ako se gornji valjak kod ispitivanja zadrži iznad 7 mm ili pređe 5 mm mora se napraviti nova cementna pasta s povećanom ili smanjenom količinom vode i ponoviti ispitivanje.

Nakon što se odredi standardna konzistencija pristupa se ispitivanju vremena vezivanja.

Početak i kraj vezanja određuje se s cementnom pastom s kojom je određena i standardna konzistencija. Na Vicat aparatu valjak se zamijeni iglom i dodatnim utegom tako da igla i sonda imaju masu 300 g. Igla se uz pridržavanje

spušta do gornje površine paste u prstenu, a zatim se pusti da slobodno pada vlastitom težinom. Početak vezanja smatra se trenutak kad se igla prolazeći kroz pastu zaustavi 3 do 5 mm iznad staklene podloge. Ako se igla prolazeći kroz pastu ne zaustavi na visini 3 do 5 mm iznad staklene podloge znači da još nije nastupio početak vezanja. U tom slučaju igla se izvuče, očisti i poslije par minuta ponovo pusti kroz pastu. To se ponavlja sve dok se igla ne zaustavi 3 do 5 mm iznad staklene podloge, što se mora ustanoviti na najmanje 2 proizvoljno odabrana mjesta, ali ne na krajevima ispitivane paste u prstenu. Taj trenutak se smatra kao početak vezanja, a vrijeme proteklo od dodavanja vode cementu do početka vezanja je vrijeme početka vezanja. Nakon što je određeno vrijeme vezanja prsten s pastom se pažljivo skine sa staklene ploče i preokrene. Određivanje završetka vezanja obavlja se na isti način kao i određivanje početka vezanja, a završetak vezanja predstavlja trenutak kad igla prodre u pastu najviše 1 mm. Dozvoljene razlike rezultata u pogledu vremena vezivanja jednog cementa iznose ± 10 minuta za početak vezivanja i ± 30 minuta za završetak vezivanja.

Stalnost volumena

Hidratacija cementa nije kratkotrajna ni brza pojava već proces koji traje godinama a očvršćivanje cementa ponekad prati i promjena volumena. Ta pojava je posljedica djelovanja dvije grupe čimbenika:

1. vanjski, mehanički čimbenici koji ovise o kemijskoj prirodi cementa (povišena temperatura, vlažnost, tlak)
2. zbog nekih kemijskih sastojaka cementa, CaO slobodni, MgO slobodni, C_3A , $CaSO_4$ itd.

Promjenjivost volumena zbog djelovanja CaO slobodnog, MgO slobodnog i C_3A : Do pojave promjenjivosti uslijed djelovanja ovih sastojaka dolazi zbog promjena koje se dešavaju prilikom njihove hidratacije. Budući da njihova hidratacija traje dulje vrijeme i nestalnost volumena se pokazuje tijekom vremena pa čak i nakon nekoliko godina. (Pečenjem na visokoj temperaturi CaO i MgO postaju kemijski neaktivni pa ne reagiraju odmah s vodom već je njihova hidratacija postupna i javlja se nakon izvjesnog vremena). Brzina hidratacije uvjetovana je temperaturom i duljinom pečenja. Slabo pečen klinker sadrži CaO slobodni u obliku-fino dispergiranog praha koji lako hidratizira. Ako je pečenje dugo trajalo te na višoj temperaturi od uobičajene, zrnca vapna će biti otporna na djelovanje vode. Problem kasnije hidratacije tih neželjenih sastojaka se još više komplicira stanjem u kojem se oni nalaze, a to je stanje ovisno o načinu i brzini hlađenju klinkera. O brzini hlađenja ovisi da li će klinker biti u kristalnom stanju ili će djelomice biti i u staklastom stanju. Ako se klinker hladi polako tada će tekuća i kruta faza imati dovoljno vremena za reakciju pa će u trenutku očvršćivanja biti postignuta potpuna kristalizacija. Ako se klinker hladi brzo, tekuća će faza očvršćiti bez prethodne kristalizacije, tako da će klinker ostati dijelom u staklastom stanju. Kod proizvodnje klinkera obično hlađenje nije tako naglo da cijela tekuća faza ostane u staklastom stanju ali ni brzina hlađenja nije dovoljno polagana da bi došlo do potpune kristalizacije, te se klinker nalazi negdje u fazi prijelaza između kristalne i staklaste faze. Prema tome ukoliko se CaO slobodni, MgO slobodni i C_3A nalaze u kristalnoj fazi lako reagiraju s vodom, što izaziva intenzivnu hidrataciju te promjenjivost volumena. Ako se oni nalaze u čvrstoj staklastoj fazi, tada teško stupaju u reakciju s vodom, polagano hidratiziraju pa na taj način nema pojave promjenjivosti volumena. Stalnost volumena ispituje se pomoću Le Chatelier prstena.

Toplina hidratacije

Kod djelovanja vode na cement, dolazi do pojave vezanja i očvršćivanja hidratiziranog cementa i oslobađanja znatne količine topline. Razvijena toplina naziva se **toplina hidratacije cementa**. Toplina hidratacije cementa kod običnih betonskih objekata je neznatna. Međutim, kod izgradnje betonskih objekata velike mase, primjerice brane hidrocentrala, količine topline u tako velikoj masi mogu dostići izuzetno visoke vrijednosti. One su potencirane slabom vodljivošću betona, jer je time spriječeno zračenje topline, što dovodi do visokih temperatura u samoj betonskoj masi, što dovodi do stvaranja pukotina.

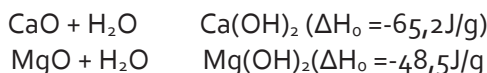
U betonskoj mješavini je cement jedini aktivni termički čimbenik koji s vodom razvija toplinu (šljunak i voda imaju pasivnu ulogu), pa određivanje topline hidratacije daje sliku o količini topline, odnosno o temperaturi koja će vladati u betonskoj masi. Ugrađivanje cementa nepoznatih termičkih osobina može dovesti do razvijanja velike količine topline i razvijanja visokih temperatura, što uzrokuje veliko skupljanje betona uz stvaranje brojnih pukotina u betonskoj masi. Time je oslabljena kompaktnost betona a istodobno otvoren put u raznim korozivnim agensima.. S obzirom da hidrataciju cementa predstavlja u stvari reakcija pojedinih hidrauličnih sastojaka cementa s vodom to znači da su nosioci hidrauličnih osobina u portland-cementu C_3S C_2S , C_3A i C_4AF istodobno i nosioci termičkih svojstava. Osim njih uzroci fenomena topline hidratacije mogu biti i CaO slobodni, MgO slobodni, sulfati, itd.

Toplina hidratacije pojedinih sastojaka cementa predočene su u tablici 9.

Tablica 9. Toplina hidratacije sastojaka cementa

Faza	Toplina hidratacije / J g ⁻¹			
	2	3	7	28
C ₃ S	23,4	23,9	26,3	27,2
C ₂ S	-	4,3	4,5	10,5
C ₃ A	35,9	40,6	44,9	48,3
C ₄ AF	7,1	9,6	10,3	11,5

Hidratacija oksida



Reakcije stvaranja sulfo-aluminata



Ispitivanja su pokazala da toplina hidratacije ne zavisi samo o kemijskom sastavu cementa (C₃S, C₂S, C₃A, C₄AF) i nehidrauličnih sastojaka (CaO slobodni, MgO slobodni, sulfati, gubitak žarenjem) već i o nekim fizičkim čimbenicima primjerice odnosu kristalne i staklaste faze klinkera, načinu tretiranja klinkera po izlasku iz peći, granulometrijskom sastavu, specifičnoj površini, itd.

Metode određivanja topline hidratacije

Toplina hidratacije se može odrediti računski i eksperimentalno. Kod eksperimentalnog određivanja postoje:

- direktna metoda
- indirektna metode.

Metoda otapanja je indirektna metoda, koja se temelji na mjerenju topline otapanja hidratiziranog i nehidratiziranog cementa u smjesi dušične i fluorovodične kiseline. Prednost metode je u tome što je moguće odrediti toplinu hidratacije za bilo koji vremenski period, a nedostatak je diskontinuirani rad i nepoznavanje toka toplinskog zbivanja između dva eksperimenta. Toplina otapanja mjeri se različitim tipovima kalorimetara. Toplinski kapacitet kalorimetra određuje se mjerenjem porasta temperature prilikom otapanja ZnO u smjesi HNO₃ i HF u istim uvjetima kao kod određivanja topline hidratacije cementa.

Toplina hidratacije za određeni vremenski period izračunava se iz razlike:

$$H = H_n - H_h$$

gdje je:

H - toplina hidratacije cementa u J/g

H_n - toplina otapanja nehidratiziranog uzorka u J/g

H_h -toplina otapanja hidratiziranog uzorka u J/g

$$H_n = \frac{R \times C}{m_n} - 0,84 (T - t_n)$$

$$H_h = \frac{R \times C}{m_h} - 1,67(T - t_h)$$

gdje je:

R korigirani rast temperature u °C

C toplinski kapacitet kalorimetra u J/g

T temperatura prostorije u °C, u trenutku sipanja uzorka u kalorimetar

t_n temperatura u °C, koju pokazuje kalorimetar u trenutku završetka pokusa s nehidratiziranim cementom

t_h temperatura u °C, koju pokazuje kalorimetar u trenutku završetka pokusa s hidratiziranim cementom

m_n masa nehidratiziranog uzorka korigirana na gubitak žarenjem u g

m_h masa hidratiziranog uzorka korigirana na gubitak žarenjem u g

$$R = (\theta_{30} - \theta_{10}) + 2K (\theta_{30} - \theta_{10}) - (\theta_{10} - \theta_0)$$

gdje su značajne vrijednosti K, θ₃₀, θ₁₀ i θ opisane kod određivanja toplinskog kapaciteta kalorimetra. Član 0,84(T - t_n) služi za korigiranje vrijednosti topline otapanja u slučaju da se temperatura uzorka u kalorimetru (t_n) na kraju razlikuje od temperature u trenutku sipanja uzorka u kiselinu. Istu ulogu ima i član 1,67(T - t_h). Veličina 0,84 je specifični toplinski kapacitet hidratiziranog cementa.

Zapremninska masa

Zapremninska masa materijala predstavlja masu koja se odnosi na jedinicu zapremine suhog materijala u svom prirodnom stanju, uključujući pore i šupljine. Veličina tih pora i šupljina varira ovisno o prirodi i vrsti materijala, veličini i obliku čestica, stupnju zbijenosti te drugim specifičnim uvjetima, posebno temperaturi i vlažnosti okoline. Cementi se prirodno pojavljuju kao praškasti i nekohenzivni materijal čija zapremninska masa varira u širokom rasponu, ovisno o njihovoj poroznosti i stupnju zbijenosti. Zapremninska masa cementa mjeri se u dva stanja - rastresitom i zbijenom. Uzorak cementa osuši se na 105-110 °C do konstantne mase, nakon čega se prosijava kroz lijevak u spremnik radi mjerenja zapremninske mase u rastresitom stanju. Izraz za izračun zapremninske mase u rastresitom stanju glasi:

$$\gamma_{VR} = \frac{G_1 - G}{V}$$

Gdje je:

γ_{VR} zapremninska masa u rastresitom stanju kg/dm³

G masa prazne posude u kg

G_1 masa pune posude u kg

V zapremnina posude u dm³

Volumna masa u zbijenom stanju (γ_{VZ}) dobiva se na način da se na napunjenu posudu stavi nastavak, da se cement ne bi rasipao preko rubova posude. Tada se napunjena posuda zajedno s nastavkom pusti padati na tvrdu podlogu s visine od 1 cm, brzinom od 120 padova u minuti. Zapremninska masa u zbijenom stanju izračuna se prema slijedećem izrazu:

$$\gamma_{VZ} = \frac{G_2 - G}{V}$$

gdje je:

γ_{VZ} zapremninska masa u zbijenom stanju i kg/dm³

G masa prazne posude u kg

G_2 masa pune posude u kg

V zapremnina posude u dm³

Gustoća cementa

Gustoća cementa određena je masom efektivne jedinice zapremnine materijala, tj. bez šupljina i pora. Gustoća cementa izražava se u g/cm³. Gustoće se razlikuju za različite vrste cementa. Za portland-cemente bez dodataka gustoća iznosi najmanje 3,00 g/cm³, za aluminatni cement najmanje 3,10 g/cm³, a za bijeli cement 2,90 g/cm³.

Gustoća cementa određuje se piknometrom i računa se slijedeći način:

$$\gamma_s = \frac{T_1 - T}{z - \frac{T_2 - T_1}{\gamma_t}}$$

U navedenom izrazu veličina $T_2 - T_1 / \gamma_t$ predstavlja odnos mase i gustoće, tj. čitav taj izraz predstavlja ukupnu gustoću u piknometru.

Pored postupka piknometra, koji je kod nas standardiziran, postoje i drugi postupci za određivanje gustoće kao što su postupak Le Chatelier, postupak pomoću birete i piknometra, postupak Schumann, itd.

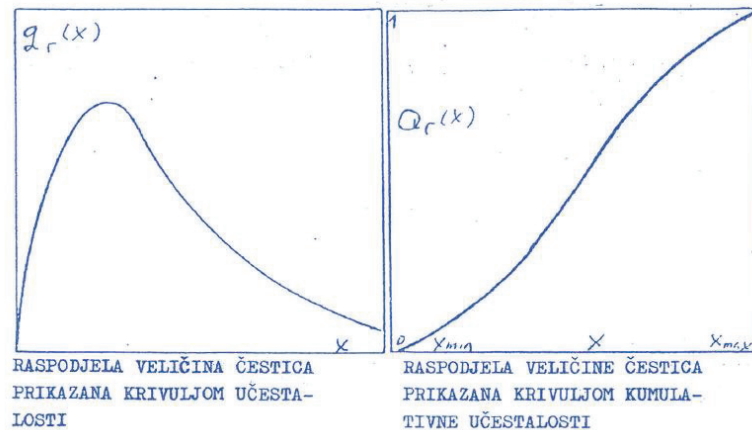
Veličina čestica

Pečeni klinker ne posjeduje nikakva hidraulična svojstva dok se ne usitni na potrebnu finoću. Hidratacija cementa javlja se isključivo na površinama zrnaca, pa veća površina zrnaca ubrzava reakciju. Analiza veličine i distribucije čestica ima iznimnu važnost u industriji mineralnih veziva. Brzina otapanja veziva, kapacitet adsorpcije, tempo vezivanja, vodootpornost, otpornost na mraz, čvrstoća i druge ključne karakteristike mineralnih veziva ovise o veličini čestica i njihovoj raspodjeli. Određivanje veličine čestica u građevinskim materijalima obavlja se različitim granulometrijskim analizama, a rezultati se prikazuju u obliku tablica i grafova. Krivulje raspodjele vizualno prikazuju učestalost pojedine veličine čestica u uzorku.

Na slici 21 su prikazane krivulje učestalosti raspodjele i krivulje kumulativne učestalosti, od kojih se posljednja lakše konstruira i nacrtava na temelju podataka mjerenja.

Postoje četiri načina izražavanja raspodjele veličine čestica:

- raspodjela veličina izražavanja raspodjele po broju ($r=0$)
- raspodjela veličina čestica po duljini ($r=1$)
- raspodjela veličina čestica po površini ($r=2$)
- raspodjela veličina čestica-po masi (ili po vremenu) ($r=3$)



Slika 21

Raspodjele su međusobno povezane, ali se jedna u drugu mogu pretvoriti samo u slučaju kada je oblik čestice neovisan o njenoj veličini, tj. ako je faktor oblika konstantan. U principu se smatra da su čestice jednakog oblika, ali različite veličine.

Funkcija raspodjele veličina čestica

Za matematičke opise grubo disperziranih sustava primjenjuju se slijedeće funkcije:

- Rosin-Ramler-Sperling-Benriettova (RRSB funkcija)
- Logaritam-normalna funkcija.

RRSB funkcija najčešće se piše u ovom obliku:

$$Q_3(X) = 1 - e^{-x/x_{63}^n}$$

A može se izraziti u postocima na slijedeći način:

$$x \quad Q_3(X) = 100 - (1 - e^{-x/x_{63}^n})$$

ako je $x=x_{63}$ dobiva se vrijednost udjela čestica u području veličina većih od x :

$$Q_3(X_{63}) = 1 - \frac{1}{e} = 0,632 (63,2\%)$$

gdje X_{63} predstavlja oznaku finoće ispod koje je 63,2 % materijala.

Oblik RRSB, koji se najčešće upotrebljava u praksi, dobiva se njenim dvostrukim logaritmiranjem:

$$\log(\log \frac{1}{1 - Q_3(X)}) = n \log(X) + e$$

Parametri n i x_{63} određuju se ili primjenom odgovarajućih predložaka ili računski.

Logaritam-normalna funkcija se također primjenjuje za opisivanje raspodjele veličine čestica i može se izraziti u slijedećem obliku:

$$Q_3(X) = \frac{100}{\delta_L \sqrt{2\pi}} \int_{\log x_{min}}^{\log x} e^{-\frac{(\log x - \log x_{50})^2}{2\delta_L^2}} d(\log x)$$

Kada se uvede supstitucija da je

$$t = \frac{\log x - \log x_{50}}{\delta_L}$$

tada se logaritam-normalna funkcija može napisati u slijedećem obliku:

$$Q_3(X) = \frac{100}{\delta L \sqrt{2\pi}} \int_{t_{min}}^t e^{-(t^e/2)} dt$$

Za analizu veličine čestica i njihove distribucije koriste se dva osnovna principa. Prvi princip se oslanja na separaciju određene količine čestica unutar granica najmanje i najveće čestice. Najčešće se koristi analiza pomoću sita za određivanje veličine i distribucije čestica koristeći ovaj princip. Drugi princip se temelji na neposrednom određivanju bez fizičke separacije. Uobičajene metode koje se koriste prema ovom principu su sedimentacijska analiza i impulsna tehnika (metoda osjetljivog električnog polja). Analiza pomoću sita predstavlja najjednostavniju i najprikladniju metodu za određivanje čestica unutar uskih granica veličina.

Analiza pomoću sita

Analiza pomoću sita je najstarija i najjednostavnija metoda određivanja veličine raspodjele čestica. Područje veličina; čestica vrlo je široko i kreće se u granicama .od 20 μm do 125 μm uz upotrebu standardnih sita od žičanog tkanja. Danas postoje sita veličinom otvora od 5 μm (mikro-sita). Zbog nemogućnosti primjene uobičajenih metoda prosijavanja za čestice manje od 45 μm (ručno sijanje, vibrator), uvedene su i nove tehnike sijanja kao što su zračno-strujno sijanje te mokro sijanje uz upotrebu ultrazvučnih kupelji ili elektromagnetskog vibratora. Time je omogućena velika brzina odjeljivanja čestica ispod, odnosno iznad, određene veličine otvora sita i izbjegnuto je i subjektivni faktor, koji se neminovno javlja kod ručnog prosijavanja. Kod svih spomenutih tehnika prosijavanja, postoji karakteristična pogreška koja proizlazi iz nepravilnog oblika čestica. Nepravilan oblik čestica stvara vjerojatnost da će čestica, koja nije sfernog oblika, proći kroz otvor sita u određenom položaju koji olakšava prolazak. S druge strane, također postoji vjerojatnost da ta čestica neće proći kroz otvor na sitima. Točno odrediti veličinu te pogreške izuzetno je teško jer ne postoji još uvijek metoda koja bi bila potpuno pouzdana za točno mjerenje veličine čestica. Istraživanja su pokazala da čak i kada se koriste sita iste veličine otvora, mjerenja na istom uzorku materijala mogu pokazati varijacije. Sito se sastoji od otvorene cilindrične posude s otvorima na dnu, koji mogu biti četvrtasti kada se koristi žičana mreža ili okrugli kada se koristi perforirana kovinska ploča. Danas se najčešće upotrebljavaju sita slijedećih, standarda:

V. Britanija BS-410-1969 - sito od pletene žice

SAD ASTM E-11-70 - sito od pletene žice

ASTM E-161607 - mikromesh sita

Francuska AFNOR NF X/1-50/ - sito od pletene žice

Međunarodna ISO 565 - sito od pletene žice i perforirane ploče

Uslijed neprecizne izrade žičane mreže otvori na situ se razlikuju od propisane vrijednosti i po veličini i po obliku. Kako je kontrola dozvoljenih odstupanja mukotrpana, sita se obično uzimaju takva kakva jesu, ukoliko proizvođač tvrdi da su izrađena po određenom standardu. Kod većine testiranih sita ustanovljena su odstupanja od 3-5% kod sita s većim otvorom i oko 10% kod sita s malim otvorom. Mreža sita s veličinom otvora manjom od 100 μm su vrlo osjetljiva i lako se oštećuju u procesu čišćenja. Zbog toga se čišćenje sita mora izvoditi s velikom pažnjom. Treba izbjegavati čišćenje sita ispod 200 μm četkanjem. Takva sita treba čistiti u specijalnim ultrazvučnim kupkama. Ova metoda čišćenja je pogodna kod upotrebe elektroformiranih sita i mikromesh sita. Elektroformirana i mikro-mesh sita obuhvaćaju područje od 5 do 149 μm. Izrađena su od nikla dobivenog elektrolitskim putem s četvrtastim ili okruglim otvorima na mrežici. Kod određivanja finoće čestica cementa prema standardu ISO 565 dozvoljeni ostatak na situ veličine otvora 0,09 mm ne smije biti do 15% za aluminatni cement, 8% za bijeli cement.

Ukupna efikasnost odvajanja na situ može se izraziti jednadžbom:

$$E_t = \frac{m_g}{m} \times 100$$

odnosno omjerom mase (m_g) svih odijeljenih čestica i mase ulaznih čvrstih čestica (m).

Specifična površina

Razumijevanje specifične površine, odnosno površine koja dolazi na jedinicu mase materijala, ima značajne implikacije iz više perspektiva. Mjerenje specifične površine omogućuje praćenje procesa kao što su hidratacija, sinteriranje i reakcije u čvrstoj fazi tijekom pečenja. Također je ključno za kontrolu različitih tehnoloških procesa, uključujući ionsku razmjenu, sušenje, procese pečenja i druge. Postoje direktni i indirektni načini određivanja specifične površine. Indirektna metode su u većini slučajeva češće jer mnoge eksperimentalno mjerljive osobine ovise o specifičnoj površini. Direktna određivanja obično uključuju analizu raspodjele veličine čestica kroz optičke ili

elektronske mikroskope te izračunavanje specifične površine na temelju tih podataka.

Specifična površina cementa određuje se najčešće Blaine-ovim permeabilimetrom a temelji se na mjerenjem vremena potrebnog za prolaz određene količine zraka kroz epruvetu od praškastog materijala. Volumen sabijenog sloja cementa izračuna se prema izrazu:

$$V = \frac{m_1 - m_2}{\rho_2}$$

ρ_2 gustoća žive g/cm³

Da bi se odredila konstanta uzima se cement poznate gustoće ρ_c (g/cm³) i specifične površine S (cm²/g). Na osnovi izmjerenog vremena t u sekundama izračuna se konstanta K :

$$K = \frac{s \times \rho_c (1 - \varepsilon) \sqrt{\eta}}{\sqrt{\varepsilon^3} \times \sqrt{t}}$$

gdje je :

ε poroznost sabijenog cementa

η viskozitet zraka (Pa s)

Vrijednost za K je aritmetička sredina iz tri probe istog cementa. Potrebna masa cementa za određivanje konstante K dobije se iz:

$$m = \rho_c \times V(1 - \varepsilon)$$

Specifična površina izračuna se prema izrazu:

$$S = K \frac{\sqrt{\varepsilon^3} \sqrt{t}}{\rho_c (1 - \varepsilon) \sqrt{\eta}}$$

Specifična površina cementa iznosi 2000-4500 cm²/g. Specifična površina portland-cementa srednje kakvoće je 2400 cm²/g, portland-cementa visoke mehaničke otpornosti je 3200 cm²/g portland-cementa niske kakvoće je 4300 cm²/g.

2.3.6. Posebna svojstva cementa

Današnje građevinarstvo zahtijeva visokokvalitetne materijale, što je potaknulo kemijsku industriju na razvoj i proizvodnju različitih aditiva. Ovi aditivi, dodani u minimalnim količinama, imaju značajan utjecaj na karakteristike cementa.

2.3.6.1. Aditivi

Aditivi u građevinarstvu se svrstavaju prema njihovom glavnom djelovanju na svojstva betona u slijedeće grupe:

- plastifikatori
- aeranti
- ubrzivači vezanja
- usporivači vezanja
- zaštitna sredstva protiv smrzavanja
- sredstva za povećanje vodonepropusnosti
- sredstva za povećanje naglog sušenja betona
- emulzijska sredstva za odvajanje oplata od betona
- ubrzivači porasta čvrstoće
- ostala pomoćna sredstva

2.3.6.1.1. Plastifikatori

Najveću upotrebu u odnosu na druge dodatke imaju plastifikatori, bilo da se upotrebljavaju samostalno ili u kombinaciji s drugim aditivima.

U grupu plastifikatora spadaju:

- fino mljeveni mineralni dodaci,
- sredstva za ugušćivanje i dispergiranje
- sredstva za aeriranje
- sredstva za plastificiranje

Fino usitnjeni mineralni dodaci djeluju kao mazivo u svježem betonu, poboljšavajući njegovu obradivost. Često korišteni dodaci su pucolani, kameno brašno, bentonit i slični materijali.

Sredstva za zgušnjavanje i disperziju daju betonu tiksotropna svojstva, zadržavajući masu u čvrstom i kompaktnom

stanju dok je mirovanje, sprječavajući segregaciju. Miješanjem, betonska masa postaje glatka i lako oblikovana. Aeracijska i plastifikacijska sredstva služe kao plastifikatori i aeratori betona. Ovi aditivi su površinski aktivne tvari, podijeljene u kategorije kationičkih, anionskih i amfoteričnih.

Plastifikatori poboljšavaju fluidnost svježeg betona i smanjuju vodocementni omjer, čime se poboljšava plastičnost betona. Smanjuju međusobnu privlačnost vode, čestica cementa i agregata, omogućujući bolje miješanje i veću plastičnost. Hidratacija cementa se ravnomjernije i potpunije odvija.

Plastifikacijska sredstva unapređuju obradivost betona s manje vode, rezultirajući betonom veće čvrstoće na tlak i savijanje. Smanjuje se skupljanje betona. Gustoća betonske smjese se povećava, poboljšavajući otpornost na nepropusnost, vremenske uvjete i kemikalije. Kemijski sastav plastifikatora može uključivati soli lignosulfonskih kiselina (poput kalcij-ligninsulfonata), sintetski dobivene spojeve ili anorganske soli (nitrati, fosfati, kloridi itd.), kao i produkte razgradnje bjelančevina. Važno je prilagoditi dodavanje plastifikatora prema vrsti korištenog cementa jer ovisi o kemijskom sastavu tog cementa.

2.3.6.1.2. Aeranti

Dodajući sredstva za pjenjenje tijekom miješanja svježeg betonske smjese, stvaraju se zračni mjehurići koji tvore zračne pore u očvrslom betonu. Ove pore sprječavaju prodor vode i smanjuju eroziju betona tijekom zimskih uvjeta. Vlaga ulazi u prošireni dio pore kroz kapilarne vode, prekidajući kapilarne tokove. Hidrostatski tlak u kapilarama naglo opada kada voda ulazi u prošireni dio pore, djelomično je ispunjavajući.

Pri djelovanju mraza na beton, kapilarna voda se smrzava izvana prema unutra, stvarajući značajno povećanje volumena leda. Kad su kapilare potpuno ispunjene vodom, nastaju veliki unutarnji naponi u betonu koji ga mogu oštetiti. U slučaju djelomičnog ispunjavanja kapilara vodom (kao u slučaju aeriranog betona), nema erozije betona jer se voda može slobodno širiti tijekom smrzavanja.

Zračne pore u svježem betonu olakšavaju obradivost betona, omogućujući smanjenje dodatka vode za 2 do 8%. Djelovanje sredstava za pjenjenje je fizikalne prirode i ne utječe na hidrataciju betona. Količina dodanog sredstva za pjenjenje ovisi o vrsti cementa, a optimalna količina se određuje mjerenjem.

2.3.6.1.3. Usporivači vezanja

Usporivači vezanja predstavljaju jedno od ključnih pomoćnih sredstava u građevinskoj industriji, odmah uz plastifikatore. Postoje dvije osnovne vrste usporivača: anorganski i organski. Njihova uloga je spriječiti brzu hidrataciju cementa stvaranjem međuprodukata s cementom, koji djeluju kao prepreka kemijskoj reakciji između cementa i vode. Anorganski usporivači uključuju fosfate, borate, silikate, kalij-hidrokside, oksikarbonske kiseline i njihove soli. S druge strane, organski usporivači uključuju ketone, sulfonate, glukonate i slične spojeve. Praktično, često se koriste smjese usporivača. Odabir određenog usporivača i optimalna količina ovisi o kemijskom sastavu cementa. Usporivači vezanja igraju ključnu ulogu u prilagodbi brzine hidratacije cementa prema potrebama i uvjetima građevinske primjene.

2.3.6.1.4. Zaštitna sredstva protiv smrzavanja

Sredstva protiv smrzavanja omogućuju betoniranje kod niskih temperatura. Djeluju na ubrzanje očvršćivanja betona, te povećavaju temperaturu za vrijeme hidratacije. Različitog su kemijskog sastava, uglavnom anorganske soli CaCl_2 , CaOCl_2 , NaCl , K_2CO_3 , itd.

2.3.6.1.5. Sredstva za povećanje vodonepropusnosti

Dodaci koji poboljšavaju vodonepropusnost betona imaju sposobnost smanjenja potrebne količine vode za pripremu betonske smjese u usporedbi s betonom bez dodataka. Ovaj efekt omogućuje stvaranje gustoće betona, što rezultira povećanjem čvrstoće. Aditivi dopuštaju ulazak zraka u svježju betonsku smjesu, stvarajući ravnomjerno raspoređene mikro-pore koje prekidaju kapilarni sustav, time poboljšavajući vodonepropusnost betona. Kemijski sastojci uključuju ligninsulfonate, stearate, oleate, razgradne proizvode bjelančevina, silikofluoride i slično.

2.3.6.1.6. Ubrzivači vezanja

Ubrzivači vezanja su dodaci koji kemijskim putem utječu na vezanje i očvršćivanje betona. Mogu se klasificirati na više načina:

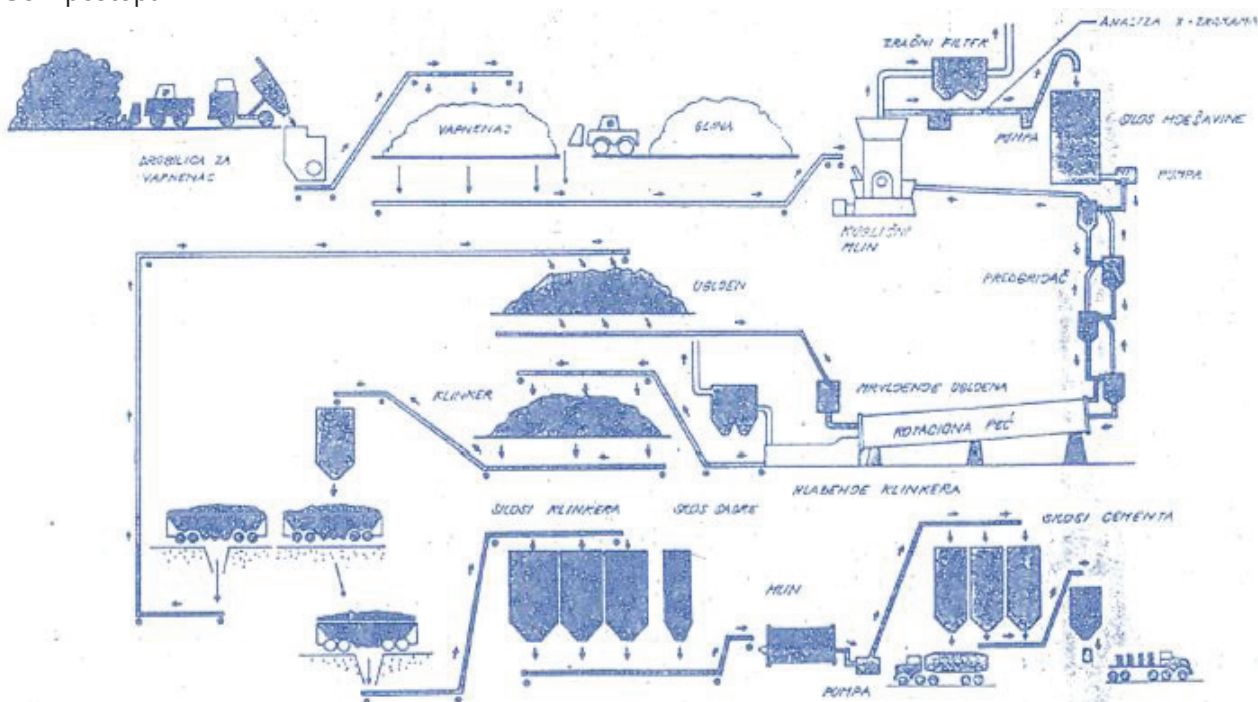
- ubrzivači sa sadržajem klorida
- alkalni ubrzivači bez sadržaja klorida
- nealkalni ubrzivači bez sadržaja klorida

Ubrzivači s kloridima mogu uključivati tvari poput kalcij-klorida, aluminij-klorida, željezo-klorida, natrij-klorida i slično. Oni djeluju na proces vezanja i otvrdnjavanja. Međutim, treba napomenuti da ubrzivači s kloridima mogu uzrokovati korozijski učinak na čelik, i zbog toga su zabranjeni u mnogim državama. Postoje preporuke koje navode da cementna pasta ne bi trebala sadržavati više od 2% kalcij-klorida ako se koristi obična armatura. Osim toga, armatura mora biti dovoljno pokrivena betonom i mora biti otporna na vodu. Usporivači vezanja su proizvodi koji usporavaju proces hidratacije cementa, stvarajući tako međuprodukte s cementom koji ometaju kemijsku reakciju. Ovi usporivači mogu uključivati fosfate, borate, silikate, kalij-hidrokside, oksikarbonske kiseline i njihove soli, kao i organske materijale poput ketona, sulfonata i glukonata. Usporivači su korisni za kontroliranje vremena vezanja betona i često se koriste kako bi se postigle rane čvrstoće. Alkalni ubrzivači, sastavljeni od tvari poput natrij-hidroksida, natrije aluminata, sode, natrij-kalij-silikata, itd., usmjeravaju se na ubrzanje vezanja. Oni su posebno korisni za pripremu štrcanog betona u tunelima i rudarskim rovovima, jer omogućuju vrlo brza vremena vezanja. Međutim, koriste se u manjoj mjeri u normalnoj betonskoj gradnji jer mogu značajno smanjiti završne čvrstoće betona. Dodaci koji nisu alkalni i ne sadrže kloride uključuju tvari poput nitrita, nitrata, tri-etanol-amina, formijata, acetata i drugih. Ovi dodaci ne značajno ubrzavaju proces vezanja, već često povećavaju završne čvrstoće betona. Vrijedno je napomenuti da pružaju povišenje čvrstoće nekoliko sati nakon ugradnje betona.

2.4. Proizvodnja portland-cementa

Proizvodnja standardnog portland-cementa, uključujući i onaj visoke mehaničke otpornosti, temelji se na preciznom uspostavljanju odnosa između kiselih i baznih komponenata sirovina. To uključuje pažljivo fino mljevenje, miješanje sirovina i pečenje smjese do faze sinteriranja, tj. početka taljenja pri temperaturi od 1400 do 1450 °C. Tijekom ovog procesa, sva vapna u sirovini kemijski reagiraju s oksidima Si, Al i Fe, stvarajući tvrdi, kameno-sličan produkt - portland-cementni klinker. Osnovna komponenta sirovinke mješavine za proizvodnju portland-cementa je vapnenac, dok je kisela komponenta glina ili kvarcni pijesak. Lapor ili tupina, prirodne smjese vapnenca i gline s različitim sadržajem CaCO_3 , predstavljaju odlične sirovine za proizvodnju portland-cementa. Također, danas se sve više koriste i neki industrijski otpadni materijali, poput troske ili zgure iz metalurških peći i ložišta parnih kotlova, elektrofilterski pepeo, CaCO_3 koji nastaje kod proizvodnje sode i slično. Sirovine za proizvodnju portland-cementa se dobivaju bušenjem, miniranjem ili otkopavanjem u otvorenim kamenolomima ili gliništima. Dobiveni materijal se prije prerade drobi u odgovarajućim drobilicama do maksimalne veličine čestica od 25 mm. To omogućava mehaničko rukovanje materijalom, homogenizaciju i grubo doziranje sirovinke mješavine. Postoje dva glavna postupka za dobivanje cementa: suhi i mokri postupak, ovisno o načinu prerade sirovine.

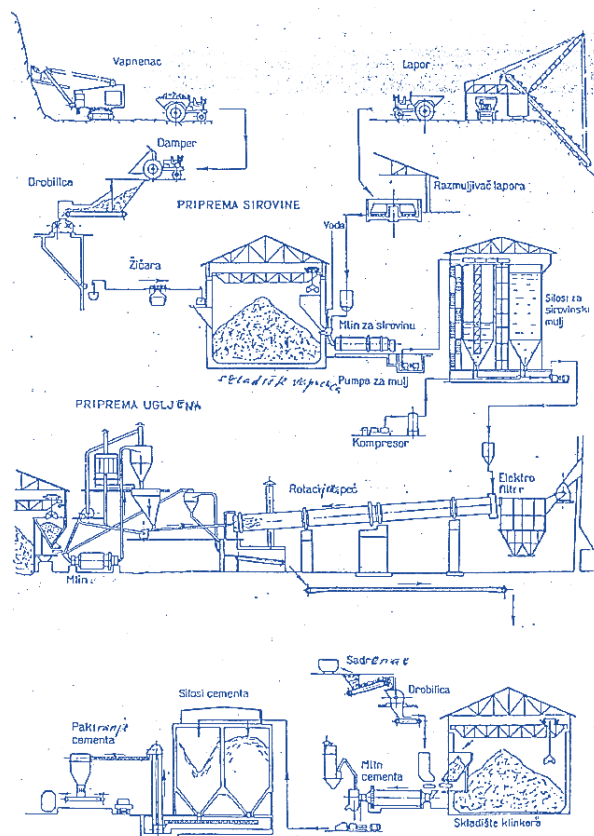
2.4.1. Suhi postupak



Slika 22. Shema suhog postupka dobivanja cementa.

Za proizvodnju portland-cementa po suhom postupku, sirovina se prvo suši nakon drobljenja i prije mljevenja koristeći vruće plinove dobivene u ložištima. Ako je sirovina manje vlažna, suši se i melje u istom procesu, pri čemu se vrući zrak ili plinovi sagorijevanja uvode u mlin. Sirovina se dodaje u mlin preciznim dozatorima kako bi se kemijski sastav sirovinske smjese što više približio željenom sastavu portland-cementa. Mlinovi za mljevenje sirovina mogu biti cijevni, jednokomorni ili višekomorni. Sastoje se od horizontalne rotirajuće cijevi duljine 6-14 m i promjera 1,5-2,5 m, obložene čeličnim oklopom iznutra. Cijev mlina može biti podijeljena čeličnim rešetkama na 2-4 komore. Komore su djelomično ispunjene tijelima za mljevenje, obično čeličnim kuglama različitih promjera, te čeličnim valjcima u zadnjoj komori za fino mljevenje. Rotacijom mlina, tijela za mljevenje udaraju i treniraju materijal, usitnjavajući ga dok smjesa sirovina koja ulazi u mlin na jednom kraju izlazi kao fino sirovinsko brašno na drugom kraju. Nedavno su se razvile modernije tvornice koje koriste zatvoreni krug za usitnjavanje sirovina. Djelomično samljevani materijal prolazi u separator gdje se strujom zraka odvajaju sitne čestice od krupnih. Sitne čestice idu u silos za gotovo sirovinsko brašno, dok se krupnije čestice vraćaju u mlin na dodatno mljevenje. Budući da je teško dobiti sirovinu konstantnog kemijskog sastava, moderni pristupi uključuju analizu i korekciju sirovinskog brašna kako bi se osigurao željeni i stabilni kemijski sastav. Homogenizacija sirovinskog brašna obavlja se pneumatski u posebnim silosima kroz koje prolazi fino raspršen komprimirani zrak, fluidizirajući sirovinsko brašno. Shematski prikaz suhog postupka dobivanja cementa predložen je na slici 22.

2.4.2. Mokri postupak



Slika 23 Shema mokrog postupka dobivanja cementa.

U mokrom postupku proizvodnje cementa, sirovini se dodaje dovoljno vode (35-45%) tijekom mljevenja kako bi se stvorio mulj koji se može pumpati. Mlinovi za mljevenje sirovinskog mulja su slični onima u suhom postupku. U zatvorenom krugu, sitne čestice se odvajaju pomoću klasifikatora ili hidroseparatora. Mulj, koji sadrži dovoljno usitnjenu sirovinsku smjesu, sprema se u bazene ili silose, a miješanje se obavlja pomoću komprimiranog zraka i okretne miješalice. U mokrom postupku, potrebna je manja energija po jedinici produkta u usporedbi s suhim postupkom. Uređaji za transport, miješanje i homogenizaciju mulja predstavljaju manje investicije od uređaja za homogenizaciju brašna. Međutim, mokri postupak zahtijeva znatno više goriva za pečenje jer je potrebno ispariti veliku količinu vode iz sirovine. Odluka između suhog i mokrog postupka ovisi o sadržaju prirodne vlage u sirovini te koja će metoda biti ekonomičnija. Slično vrijedi i za učinkovitost oba postupka. Shematski prikaz dobivanja cementa po mokrom postupku prikazan je na slici 23.

Tijekom faze pečenja, sirovinsko brašno ili mulj, nakon homogenizacije i prilagodbe kemijskog sastava, podvrgava se visokim temperaturama plinova izgaranja. Ovaj proces je ključan i iznimno osjetljiv u tehnološkom i ekonomskom smislu tijekom proizvodnje cementa. Pečenjem se postiže sinteriranje sirovinske smjese uz visoke temperature, stvarajući polutekuću materiju u kojoj komponente sirovine mogu reagirati međusobno, tvoreći nove kemijske spojeve koji cementu daju hidraulična svojstva. Kemijske transformacije se postupno odvijaju u različitim dijelovima peći, ovisno o temperaturama koje vladaju u tim područjima. Na temperaturama 100-200 °C smjesa gubi vlagu. Iznad tih temperatura gubi se voda kemijski vezana u glini. Te promjene se događaju u gornjem dijelu peći gdje sirovina ulazi u zoni sušenja. Nakon što se sirovina spusta niže u peć, i zagrije na 500-1000 °C, raspada se prvo magnezij-karbonat,



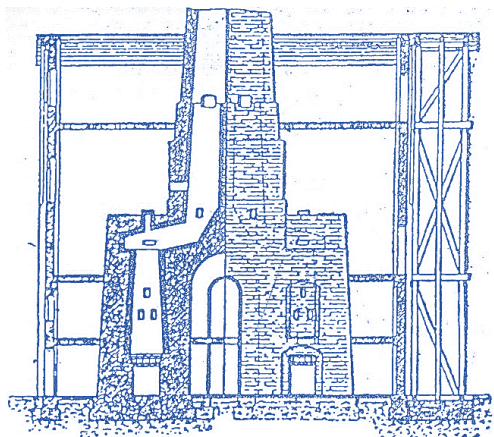
a zatim kalcijev-karbonat



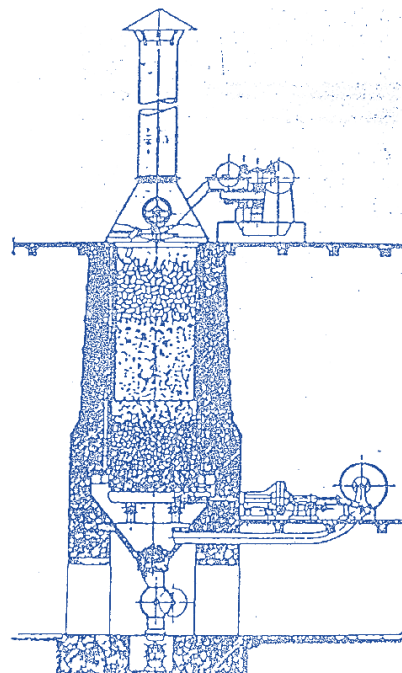
što se događa u zoni kalciniranja. Stvaranjem CaO slobodnog stvoren je prvi uvjet za stvaranje klinkera, jer se bazni CaO na visokoj temperaturi ≈ 1450 °C u navedenoj nižoj zoni sinteriranja u razmekšanoj masi spaja s kiselim SiO₂, Al₂O₃ i Fe₂O₃ stvaraju minerale koji su sastavni dijelovi cementa. Procesi sušenja sirovina i raspada oksida CaO i MgO su endotermni procesi dok su procesi spajanja CaO s kiselim oksidima egzotermni procesi koji oslobađanjem energije podižu temperaturu mase u peći. Danas se za pečenje klinkera upotrebljavaju uglavnom dvije vrste peći:

- jamaste ili vertikalne peći
- rotacijske peći

Jamaste ili vertikalne peći

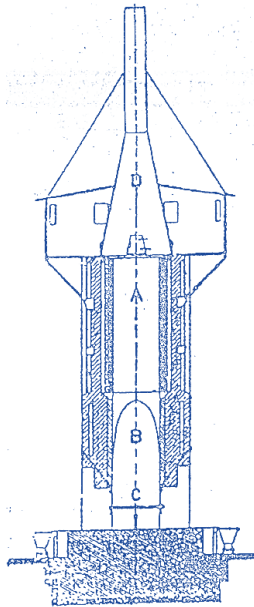


Slika 24 Vertikalna peć " Dietzsch "

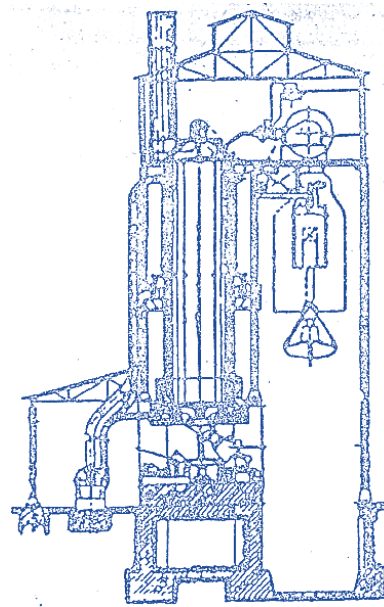


Slika 25. Vertikalna peć „Thiele“

U početku proizvodnje portland-cementnog klinkera, koristile su se jamaste ili vertikalne peći, a gorivo se uglavnom sastojalo od ugljena. Postojale su različite varijante vertikalnih peći koje su nosile imena po svojim tvorcima. Ove peći su bile duboke 8-10 m i imale promjer od 2,5-3 m. Proces proizvodnje uključivao je miješanje ugljena s vapnencem te ubacivanje takve smjese u peć s vrha u kontinuiranom postupku. Peći su bile obložene vatrostalnim materijalom, a na dnu peći nalazili su se okretni roštilj za drobljenje i izbacivanje klinkera, kao i ventilator za ubacivanje zraka radi izgaranja ugljena. Tijekom vremena, vertikalne peći su se unaprjeđivale kako bi se povećala učinkovitost i smanjila specifična potrošnja goriva. Najmodernije vertikalne peći su postizale maksimalni dnevni učinak od 170 tona uz specifičnu toplinsku potrošnju od 4,5 MJ/kg klinkera. Međutim, u današnjim tvornicama, vertikalne peći se više ne koriste. Na slikama 24—27 su prikazane shematske reprezentacije nekih od vertikalnih peći. Potreba za većim kapacitetom proizvodnje i povećana potražnja za cementom potaknula je inženjere da razvijaju koncepte horizontalnih rotacijskih peći za proizvodnju klinkera.



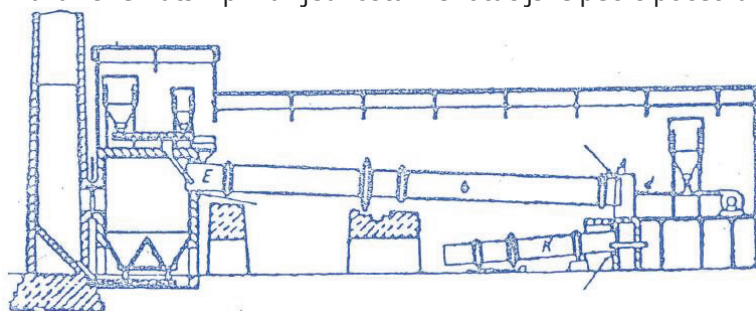
Slika 26. Vertikalna peć „Schneider“



Slika 27. Vertikalna peć „Gruber“

Rotacijske peći

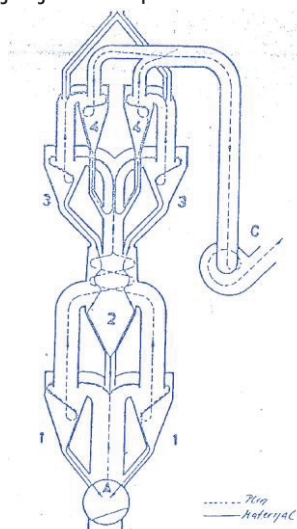
Godine 1885., engleski inženjer Ransome razvio je prvu rotacijsku peć duljine 25 m koja je instalirana u SAD-u. U našim krajevima, prva rotacijska peć uvezena je iz Njemačke 1908. godine i postavljena u Zagrebu. Primjena rotacijskih peći značajno je povećala proizvodnju cementa i smanjila broj utrošenih sati po jedinici proizvoda. Tijekom vremena, dimenzije peći su značajno narasle, dosežući duljinu od 30 do 200 m i promjer od 2 do 5 m. Peći su izrađene od čeličnog lima, obložene vatrostalnim materijalom iznutra i postavljene pod blagim nagibom. Peć se polako okreće (1-1,5 okretaja/min), omogućujući jednolično kretanje sadržaja peći od gornjeg do donjeg kraja, gdje se izvlači klinker. Vrući plinovi koji nastaju sagorijevanjem goriva u plameniku na donjem kraju peći struje nasuprot sirovini. Temperatura u peći raste od gornjeg ulaznog kraja prema dolje, zagrijavajući sirovinu. Međutim, ranije generacije rotacijskih peći imale su značajan utrošak energije, više od 9 MJ/kg klinkera za mokri postupak s visokim udjelom vlage u sirovini. Osim toga, visoka temperatura dimnih plinova koji napuštaju peć doprinijela je gubicima toplinske energije. Kasnije su rotacijske peći postajale sve dulje, čak i do 200 m, kako bi se smanjili ti gubici i dimni plinovi što više ohladili prije nego što prenesu toplinu dolazećem sirovinom. Gorivo u rotacijskim pećima uključuje fino samljeveni prah ugljena, ulje, mazut ili zemni plin. U slučaju ugljena, potrebno ga je osušiti i samljeti, baš kao i sirovinu za proizvodnju portland-cementa. Ventilator na donjem kraju peći ubacuje ugljeni prah, koji je pomiješan sa zrakom, u peć kroz sapnicu plamenika. Na slici 28 je prikazan shematski prikaz jednostavne rotacijske peći s početka 20. stoljeća.



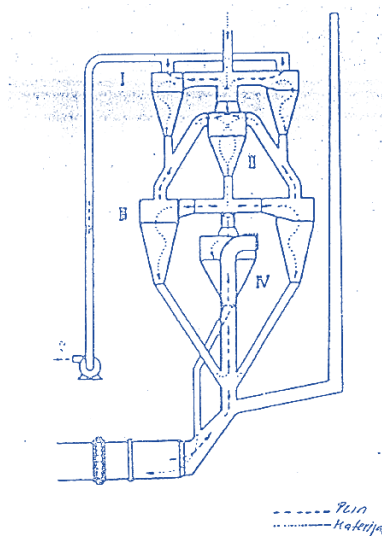
Slika 28. Rotacijska peć.

Nakon Drugog svjetskog rata, rotacijske peći su nadograđene dodavanjem izmjenjivača topline. Postupno se odustaje od mokrog postupka te se razvija nova generacija rotacijskih peći s definiranim tehnološkim postupkom nazvanim suhi postupak s izmjenjivačem topline. Izmjenjivači topline su u osnovi ciklonskog tipa, omogućujući izuzetno intenzivnu izmjenu topline. Toplina se prenosi s vrućih dimnih plinova na sirovinsko brašno koje putuje u suprotnom smjeru. Na taj način sirovinsko brašno se predgrijava u izmjenjivaču topline do temperature od 800-900 °C, djelomično dekarbonizira, te tek tada ulazi u rotacijsku peć za daljnji proces sinteriranja. Ovo unaprijeđenje procesa, uključivanjem ciklonskog izmjenjivača topline, rezultiralo je smanjenjem specifične potrošnje toplinske energije na oko 3,3 MJ/kg klinkera. Svaka rotacijska peć, bez obzira na generaciju, opremljena je hladnjakom koji

može imati različite tehničke izvedbe - roštiljni, rotacijski ili vertikalni. Njegova osnovna funkcija je hlađenje klinkera s jedne strane i zagrijavanje sekundarnog zraka za izgaranje goriva s druge strane. Na slikama 29 i 30 možete vidjeti dvije izvedbe izmjenjivača topline.



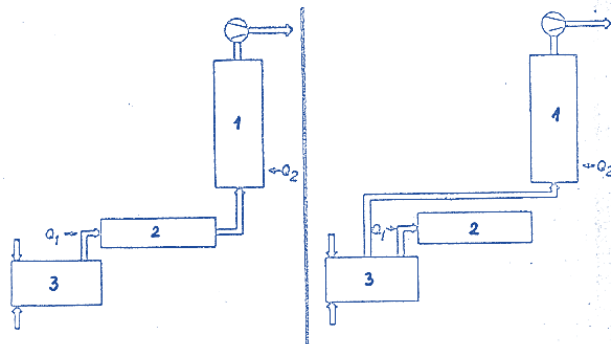
Slika 29. Izmjenjivač topline Polysius Depol.



Slika 30. Izmjenjivač topline Wedag.

Najnovija generacija rotacijskih peći obuhvaća peći s pretkalciniranjem. Potrebna toplina za proces kalciniranja unosi se u donji dio vertikalnog izmjenjivača topline, u posebnu komoru za izgaranje poznatu kao pretkalcinator (Clash, Calciner, Piroklon, itd.). Gorivo izgaraju u pretkalcinatoru u suspenziji sirovinske prašine, pružajući maksimalnu toplinu tamo gdje je potrebna za pečenje sirovine. To dovodi do povećanja temperature tamo gdje se odvijaju endotermni procesi pečenja sirovine, što je povoljno s aspekta prijenosa topline. Toplina koja se unosi u pretkalcinator nije dodatna toplina sustavu, već je toplina koja se redistribuira iz glavnog gorionika na ulazu u peć. Prema današnjim iskustvima, dio topline koji se unosi u pretkalcinator iznosi između 25% i 50%. Rezultat izgaranja dijela goriva u pretkalcinatoru je postizanje stupnja završetka procesa dekarbonizacije karbonata u sirovini do 95% prije ulaska u rotacijski dio peći. Rotacijska peć u izvedbi s pretkalcinatorom je znatno kraća i manjeg promjera od klasičnih izvedbi, omogućujući konstruktorima velike prednosti pri konstrukciji: smanjenje duljine rotacijskih peći, smanjenje promjera rotacijskih peći, smanjenje prostora potrebnog za izgradnju tvornice cementa, povećanje specifičnog učinka peći (t/m³ po danu) pri istom promjeru peći, smanjenje specifičnog toplinskog opterećenja zone sinteriranja (MJ/m²), povećanje mogućnosti izgradnje većih jediničnih kapaciteta čak i do 8000 tona klinkera na dan, smanjenje ovalnosti rotacijske peći, produljenje vijeka vatrostalnog ozida peći, povećanje mogućnosti upotrebe sirovina s povećanim sadržajem alkalija te upotreba manje vrijednih ili nekonvencionalnih goriva koja mogu izgarati u pretkalcinatoru.

Postoje dva različita sustava s obzirom na način dovoda potrebnog sekundarnog zraka za izgaranje goriva u pretkalcinatoru kod rotacijskih peći s pretkalciniranjem. Jedan način uključuje poseban dovod zraka kroz vodu iz hladnjaka, dok se drugi odnosi na dodatni zrak koji se dovodi kroz samu rotacijsku peć. Shematski prikaz ovih sustava predložen je na slici 31.



Slika 31.

Kapacitet rotacijskih peći varira ovisno o njihovoj veličini i kreće se u rasponu od 100 do 33 000 tona na dan. Klinker,

rezultat procesa u rotacijskoj peći, transportira se u halu klinkera gdje odležava i stvara se potreban proizvodni inventar. Proces mljevenja klinkera, sličan usitnjavanju sirovine, podijeljen je u tri faze: drobljenje, mljevenje i fino završno mljevenje. U postupku mljevenja, klinkeru se dodaje oko 2% sadrenca kako bi se usporilo vezivanje, a mogu se dodati i drugi aditivi kao što su zgure, pucolani, elektrofilterski pepeo, i slično. Obični portland cement melje se do postignuća finoće od 8-12% ostatka na sitima veličine 4900 ok/cm², dok se portland cement visoke početne čvrstoće melje do 1-3% ostatka na istom sitnom materijalu. Nakon mljevenja, cement se skladišti u silosima, odakle se izvlači za pakiranje i otpremu.

Bilanca energije pri proizvodnji portland-cementnog klinkera

Tijekom pečenja sirovina pri proizvodnji portland-cementnog klinkera odigravaju se brojni endotermni i egzotermni procesi.

Endotermni procesi pri pečenju klinkera (u kJ/kg klinkera):

○ zagrijavanje sirovine od 20 do 450 °C	752
○ dehidratacija glinenih minerala	167
○ zagrijavanje sirovine od 450 do 900 °C	815
○ disocijacija kalcij i magnezij-karbonata	1985
○ zagrijavanje kalciniranog produkta s 900 na 1400 °C	922
○ potrebna toplina taljenja	104

Ukupno potrebna toplina za endotermne procese: **4345 kJ/kg** klinkera.

Od ukupno 4345 kJ/kg klinkera dio topline se oslobađa i istodobno se upotrebljava pri procesu u egzotermnim procesima.

Egzotermni procesi pri pečenju klinkera (u kJ/kg klinkera):

○ egzotermna kristalizacija dehidratiziranih minerala u glini	42
○ egzotermna toplina formiranja minerala klinkera	418
○ hlađenje klinkera od 1400 na 20 °C	1505
○ hlađenje ugljičnog dioksida s 900 na 20 °C	502
○ hlađenje nastale vodene pare s 500 na 20 °C	84

Ukupno oslobođena toplina **2551 kJ/kg** klinkera.

Razlika dovedene i oslobođene topline pri pečenju cementnog klinkera iznosi 1794 kJ/kg klinkera a to je količina topline potrebna za pečenje 1,6 kg sirovine uz nastajanje 1 kg klinkera.

Bilanca topline rotacijske peći s izmjenjivačem topline:

A: Dovedena toplina (u kJ/kg)

○ izgaranje goriva	240 (97,5%)
○ toplina goriva	20 (0,6%)
○ primarnim zrakom	59 (1,8%)
○ sirovinama	2 (0,1%)

ukupno dovedena toplina **3321 (100%)**

B: Odvedena toplina (u kJ/kg)

○ za pečenje klinkera	1754 (52,8%)
○ za isparavanje vode	13 (0,4%)
○ s klinkerom	124 (3,7%)
○ dimnim plinovima	686 (20,6%)
○ zrakom za hlađenje	474 (14,3%)
○ prašinom iz elektrooptprašivača	2 (0,1%)
○ isijavanjem peći	124 (3,7%)
○ isijavanjem hladnjaka	17 (0,5%)
○ isijavanjem izmjenjivača topline	79,70 (2,4%)
○ ostali gubici (neutvrđeni)	47 (1,5%)

Ukupno odvedena toplina **3321 (100%)**

Iz tih podataka izračuna se toplinska efikasnost rotacijske peći, a to je odnos teorijske potrebne topline za pečenje klinkera i ukupno dovedene topline $1754/3321 \times 100 = 52,8\%$. Iz bilance topline je vidljivo da su u sustavu proizvodnje najveći gubici topline u otpadnim dimnim plinovima pa se zbog toga u proizvodnji toj činjenici posvećuje maksimalna pozornost.

Bilanca topline hladnjaka (u kJ/kg)

A: Dovedena toplina

- vrućim klinkerom **1483 (99,1%)**
- zrakom za hlađenje **13 (0,9%)**

Ukupno dovedena toplina

1496 (100%)

B: Odvedena toplina

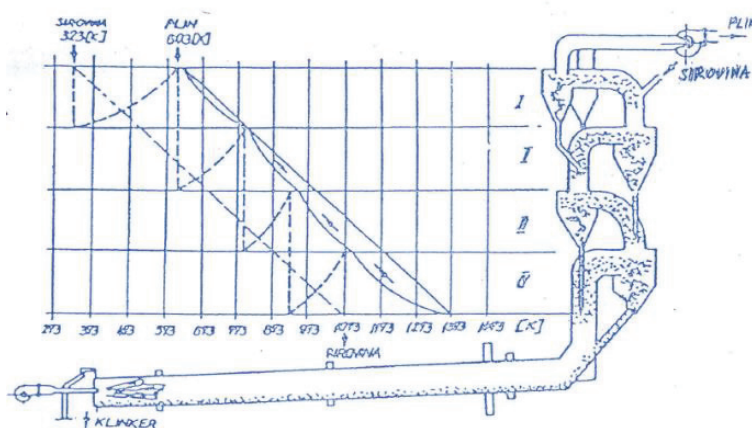
- gubitak topline klinkerom **70 (4,8%)**
- gubitak topline zračenjem i konvekcijom **17 (1,1%)**
- otpadnim zrakom iz hladnjaka **498 (4,0%)**
- sekundarnim zrakom **883 (60,1%)**

Ukupno odvedena toplina

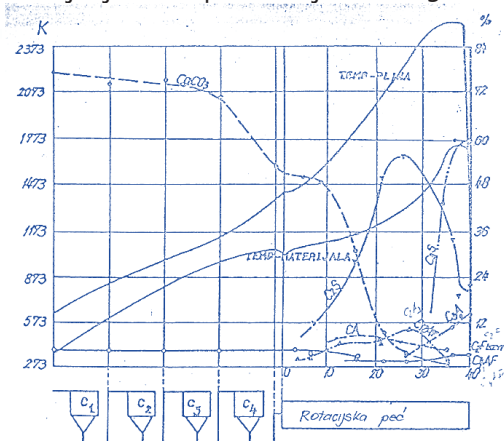
1468 (100%)

Iz toplinske bilance hladnjaka izračunava se stupanj djelovanja hladnjaka. Stupanj djelovanja hladnjaka je količina topline vraćena natrag u peć preko sekundarnog zraka za izgaranje goriva u odnosu na ukupno dovedenu toplinu u hladnjak vrućim klinkerom. U prethodnom slučaju iznosi $883/1468 \times 100 = 60\%$.

Dijagram temperatura sirovina i plinova u rotacijskoj peći s ciklonskim izmjenjivačem prikazan je na slici 32.



Slika 32. Dijagram temperatura sirovina i plinova u rotacijskoj peći.



Slika 33. Nastajanje minerala klinkera u rotacijskoj peći.

Pređočeni izmjenjivač topline sastoji se iz četiri stupnja ciklona od kojih je gornji dvostruki radi efikasnije izmjene topline.

Nastajanje minerala klinkera u rotacijskoj peći s izmjenjivačem topline u ovisnosti o promjeni temperature prikazan je na slici 33.

Proces pečenja, kao prikazan na slici 33, podložan je promjeni temperature. Sirovina prolazi kroz protustruju vrućih dimnih plinova, prolazi sušenje i kalcinaciju do $900\text{ }^{\circ}\text{C}$. Tijekom ovog procesa nastaju minerali klinkera do temperature od $1350\text{ }^{\circ}\text{C}$, pri čemu se djelomice formira topiva faza koja će ponovno kristalizirati tijekom hlađenja na temperaturi od oko $1250\text{ }^{\circ}\text{C}$. Industrija cementa u Hrvatskoj je razvijana na temelju uvozne opreme i tehnologije jer domaći proizvođači elektrostrojne opreme nisu značajno razvijali ovu djelatnost. Proizvođači cementa su uložili maksimalne napore kako bi povećali produktivnost proizvodnih linija, smanjili utrošak energije i razvili proizvodnju različitih kvaliteta cementa u skladu s zahtjevima domaćeg i stranog tržišta. Na slici 34 je prikazano kretanje utroška različitih vrsta goriva, specifičnog utroška topline, specifičnog utroška električne energije i proizvodnje klinkera u razdoblju od 1975. do 1985. godine u cementnoj industriji.

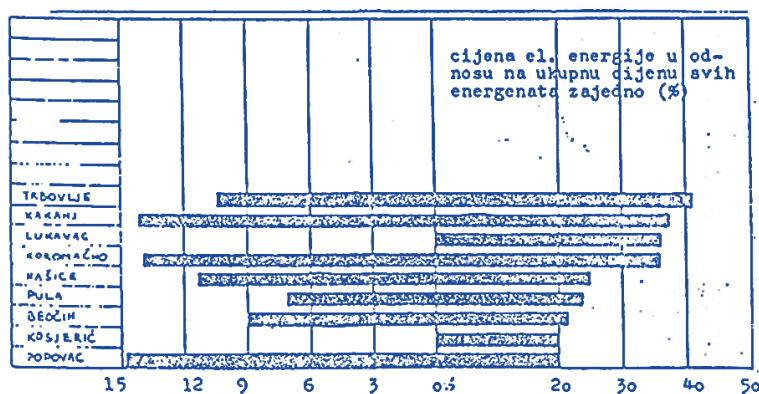
Proizvodnja klinkera je dosegla svoj vrhunac 1983. godine s impresivnih 7,820,000 tona, ali nakon toga bilježi pad. Specifični utrošak toplinske energije po jedinici proizvoda pokazuje pad od 1975. godine i doseže minimum baš u 1983. godini. Udio ugljena kao izvora toplinske energije u 1975. godini iznosio je 26.24%, ali ta vrijednost pada do 1981. godine na 11.11%, što je razdoblje kada su se vertikalne peći za proizvodnju postupno zatvarale. Nakon toga, udio toplinske energije iz ugljena polako raste, zahvaljujući djelomičnom uvođenju ugljena i u rotacijske peći, te 1985. godine doseže vrijednost od 26.01%. Specifični utrošak energije u tim posljednjim godinama pokazuje samo blagi porast, što ukazuje na to da uvođenje ugljena nije poremetilo racionalnost proizvodnje, odnosno da je proces pripreme i loženja ugljena proveden na tehnički ispravan način. Utrošak elektroenergije kontinuirano raste tijekom promatranog razdoblja, što ukazuje na to da se naša cementna industrija oslanja na suvremeno koncipirana tehnička

rješenja. Dosadašnje iskustvo u upotrebi antracita kao nisko reaktivnog goriva pokazalo se vrlo uspješnim s tehnološkog, sigurnosnog i gospodarskog stajališta. Antracit se koristi u kombinaciji s mazutom na glavnom gorioniku ili u mješavini s sirovinskim brašnom po istosmjernom postupku. Važan čimbenik u značajnom smanjenju potrošnje topline od 1955. godine bio je prestanak rada vertikalnih peći i uvođenje modernih postrojenja za proizvodnju klinkera u rotacijskim pećima s učinkovitim izmjenjivačima topline.

U tablici 10 prikazana je specifična potrošnja toplinske energije od 1935. do 1985. godine.

Tablica 10

Godina	KJ/kg klinkera
1955	6,721
1965	6,048
1970	5,405
1975	4,185
1980	4,276
1985	4,042



Slika 34. Kretanje cijena.

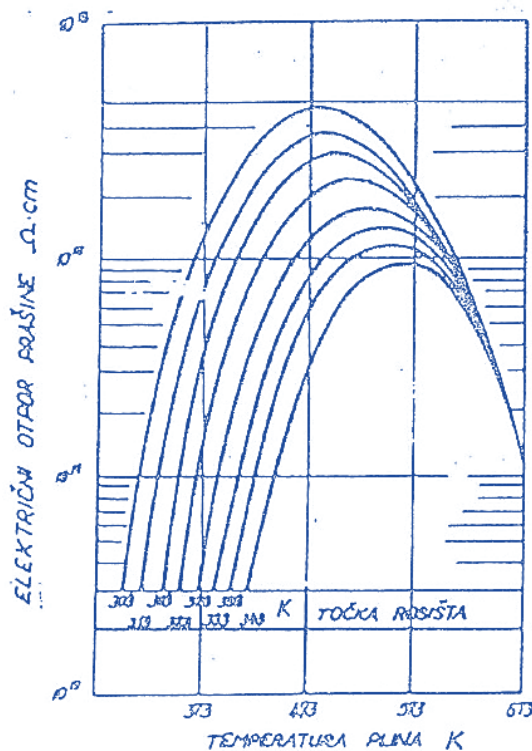
3. Zaštita okoliša u industriji cementa

Industrija cementa ima značajan utjecaj na okoliš zbog emisije stakleničkih plinova, prašine, onečišćenja zraka i voda te korištenja prirodnih resursa. Međutim, postoje razni načini zaštite okoliša koji se primjenjuju kako bi se smanjili negativni utjecaji ove industrije. Nekoliko ključnih strategija zaštite okoliša u industriji cementa:

1. Poboljšanje energetske učinkovitosti: Uvođenje energetski učinkovitijih tehnologija i procesa može značajno smanjiti potrošnju energije i emisije stakleničkih plinova.
2. Korištenje alternativnih goriva i sirovina: Integracija alternativnih goriva poput otpada, biomase ili otpada iz drugih industrijskih procesa pomaže smanjiti potrošnju fosilnih goriva i smanjiti emisije CO₂.
3. Korištenje obnovljivih izvora energije: Implementacija solarnih, vjetrovih ili drugih obnovljivih izvora energije za napajanje dijelova postrojenja može značajno smanjiti emisije CO₂.
4. Recikliranje i ponovna uporaba materijala: Poticanje recikliranja otpada iz proizvodnje cementa i korištenje recikliranih materijala u proizvodnji smanjuje količinu otpada i potrebu za iskorištavanjem prirodnih resursa.
5. Smanjenje emisija prašine: Implementacija mjera kontrole emisija prašine, kao što su visokoučinkoviti filtri i sustavi za praćenje emisija, pomaže u očuvanju zrak kvalitete.
6. Održivo upravljanje otpadom: Razvoj održivih metoda upravljanja otpadom, poput stabilizacije otpada i deponiranja, minimizira negativne utjecaje na okoliš.
7. Ekološki prihvatljiva proizvodnja: Poticanje na proizvodnju ekološki prihvatljivih tipova cementa koji emitiraju manje CO₂ tijekom proizvodnje i koji su energetski učinkovitiji.
8. Edukacija i osviještenost: Edukacija zaposlenika i širenje svijesti o važnosti zaštite okoliša mogu potaknuti promjene u ponašanju i praksama koje su usmjerene prema očuvanju okoliša.

9. Sudjelovanje lokalne zajednice: Uključivanje lokalne zajednice u planiranje i provedbu mjera zaštite okoliša omogućuje bolje razumijevanje njihovih potreba i doprinosi prihvatljivim rješenjima.
10. Redovito praćenje i izvješćivanje: Redovito praćenje emisija i drugih ekoloških parametara te transparentno izvješćivanje o rezultatima omogućuje kontinuiranu evaluaciju i unaprjeđenje okolišnih performansi.

Tehnološki proces proizvodnje cementa prati nastajanje značajnih količina otpadne prašine koja ima negativan utjecaj na okoliš. Svaka faza proizvodnje generira prašinu, koja, na sreću, nije izrazito štetna za zdravlje radnika ili ljudi u blizini. Međutim, ta prašina ozbiljno šteti prirodnom okolišu i uzrokuje zagađenje velikih područja. Mnoge zemlje su uvele standarde koji ograničavaju emisiju prašine u svakoj fazi proizvodnje u cementnim tvornicama. Obično je potrebno filtrirati 25 m³ zraka ili plina po kilogramu cementa kako bi se ispunili vanjski standardi. Za kontrolu prašine u cementnim tvornicama, otprilike četvrtina ukupnih investicijskih ulaganja u opremu tvornice se troši na uklanjanje prašine, pri čemu troškovi otprašivanja čine 5-7% ukupnih proizvodnih troškova. Standardna oprema u cementnoj industriji uključuje elektrofiltre zbog njihove visoke učinkovitosti u kontroli prašine, relativno jednostavne izvedbe, jednostavnog rukovanja i drugih prednosti. Elektrofilter se sastoji od kovinskog kućišta s paralelno postavljenim prolazima za plin koji nosi čestice prašine. Ti prolazi sadrže emisijske i taložne elektrode, između kojih se primjenjuje električni napon od 60 000 do 70 000 V. Pod utjecajem električnog napona, čestice prašine se ioniziraju i hvataju na taložne elektrode svaki put kad prolaze između elektroda, nakon čega se mehanički uklanjaju u dno kućišta i transportiraju u silos sirovinskog brašna. Učinkovitost elektrofiltera ovisi o brzini otprašivanja plina, površini taložnih elektroda, količini plina i električnom otporu prašine. Vlažnost i temperatura plina igraju zajedničku ulogu u formiranju rosišta plina, što utječe na stupanj otprašivanja elektrofiltera. Na dijagramu u slici 35 prikazana je ovisnost električnog otpora prašine o temperaturi plina pri različitim točkama rosišta.



Slika 35

Iz dijagrama je jasno da snižavanje temperature plina dovodi do pada rosišta i električnog otpora prašine, omogućavajući efikasno djelovanje elektrootprašivača. Ovi uvjeti se relativno lako postižu u "direktnom" pogonu tehnološkog procesa, gdje vrući dimni plinovi izlazeći iz izmjenjivača topline peći prolaze kroz mlin sirovina. Ovaj proces obuhvaća sušenje sirovine dok se istovremeno hladi i vlaži vodenom parom. Ako "direktni" pogon nije izvediv u praksi, preporučuje se ugradnja tornja za kondicioniranje plinova kako bi se osigurala efikasna filtracija prašine elektrootprašivačem. Unatoč tehničkoj jednostavnosti uređaja za kontrolu prašine, često se suočavamo s problemima zagađivanja okoliša u našim cementnim tvornicama. Glavni uzrok ovih problema leži u nedovoljnom poštivanju tehnološke discipline. Zbog ozbiljnih problema zagađivanja okoliša, zaustavljena je proizvodnja u dvije relativno nove tvornice cementa u Zagrebu 1988. godine i u Plevljima 1988. godine.

4. Vrste cementa

Prema Tehničkom propisu za betonske konstrukcije vrste cementa mogu se podijeliti na:

- cement opće namjene
- cement opće namjene niskih početnih čvrstoća
- cement sa zgurom niskih početnih čvrstoća
- posebni cement vrlo niske topline hidratacije
- bijeli cement
- sulfatno otporni cement
- aluminatni cement

4.1. Oznake cementa

4.1.1. Osnovne oznake

- CEM I – portland cement
- CEM II – portland cement s miješanim dodatkom
- CEM III – cement sa zgurom visokih peći (metalurški cement)
- CEM IV – pucolanski cement
- CEM V – miješani cement

4.1.2. Oznake mineralnih dodataka

- S – granulirana zgura visokih peći
- D – silikatna prašina (mikrosilika)
- P – prirodni pucolan (npr. kaolin, bentonit)
- Q – prirodni pucolan termički obrađen (npr. metakaolin)
- V – leteći pepeo pucolanskih svojstava (silicijski)
- W – leteći pepeo pucolanskih i hidrauličnih svojstava (kalcijski)
- T – pečeni škriljevac (na cca. 800 °C)
- L i LL – vapnenac s najviše 0.50% odnosno 0.20% ugljika organskog porijekla
- M – mješavina dodataka

4.1.3. Oznake količine dodataka

- A – portland cement s 6 – 20% dodatka
- B – portland cement s 21 – 35% dodatka

4.1.4. Oznake klase cementa

Oznake klase cementa s obzirom na minimalnu čvrstoću nakon 28 dana starost:

- 32,5 N/mm² (MPa)
- 42,5 N/mm² (MPa)
- 52,5 N/mm² (MPa)

4.1.5. Oznake brzine prirasta čvrstoće

- L – niska rana čvrstoća (samo kod cementa sa zgurom malih početnih čvrstoća)
- N – normalna čvrstoća
- R – visoka rana čvrstoća

4.1.6. Tumačenje normaliziranog označavanja

Tablica 11. Primjer tumačenja normaliziranog označavanja

CEM II/B-M (V-L) 32,5R						
CEM	II	B	M	(V-L)	32,5	R
Cement prema normi HRN EN 197-1	Portland miješani cement	Dodatak 21–35%	Miješani dodatak	Dodatak: Silicijski leteći pepeo i vapnenac s TOC ≤ 0,50%	Razred čvrstoće 32,5	Visoka rana čvrstoća

CEM II/B-M (S-LL) 42,5N						
CEM	II	B	M	(S-LL)	42,5	N
Cement prema normi HRN EN 197-1	Portland miješani cement	Dodatak 21–35%	Miješani dodatak	Dodatak: Granulirana zgura visoke peći i vapnenac s TOC ≤ 0,20%	Razred čvrstoće 42,5	Normalna čvrstoća

CEM III/B 32,5N SR-LH						
CEM	III	B	32,5	N	SR	-LH
Cement prema normi HRN EN 197-1	Metalurški cement	Dodatak 21–35%	Razred čvrstoće 32,5	Normalna čvrstoća	Sulfatnootporan	Niska toplina hidratacije

4.2. Cement opće namjene

Ovisno o međusobnom omjeru klinkera i drugih mineralnih dodataka u portlandskom cementu, razlikuju se 5 glavnih vrsta cementa prema podjeli danoj u podpoglavljju 4.1.1. Portlandski cement, CEM I najčišći je oblik portland-cementa. Sastoji se od 95 do 100% portlandcementnog klinkera te 5-0% sporednog dodatnog sastojka, i kao takav nema drugih podvrsta unutar CEM I kategorije.

Preostale 4 glavne vrste cementa opće namjene (CEM II – CEM V) dijele se na još nekoliko različitih podvrsta koje se razlikuju ovisno o udjelu jednog i/ili više mineralnih dodataka iz podpoglavlja 4.1.2 i 4.1.3.

4.3. Cement opće namjene niske topline hidratacije

Cementi opće namjene s niskom toplinom hidratacije označavaju se kao cementi opće namjene uz sufiks -LH. Ovom cementu se zamjenjuje klinker s <35% zgure i/ili pucolana (uz dodatak regulatora vezivanja – prirodnog gipsa) te posjeduje svojstva običnog portland-cementa. Kako zgura i pucolan imaju sporu hidrataciju i nisku toplinu hidratacije posljedično se smanjuje mogućnost toplinskih pukotina u betonskim elementima većih presjeka zbog čega se upotrebljavaju u hidrograđevinskim radovima te kod masivnih betonskih elemenata prometnih građevina.

4.4. Sulfatnootporni cement

Sulfatnootporni cementi su zbog svog sastava (nizak udio C₃A) otporni na djelovanje agresivnih sulfatnih voda. Dobivaju se mljevenjem portland-cementnog klinkera koji sadrži malo C₃A uz dodatak regulatora vezivanja (prirodni gips). Sulfatnootporni cementi označavaju se kao cementi opće namjene uz sufiks SR (*engl.* sulphate-resisting) Veliki udio aluminatne faze u cementu dovodi do ekspanzivne reakcije produkata hidratacije aluminatne faze s otopljenim sulfatima pri čemu nastaje etringit (kalcijev aluminosulfat); koji u slučaju prevelikog unutarnjeg naprezanja može prouzročiti pukotine, odlamanja i smanjenje čvrstoće u relativno krhkoj hidratiziranoj cementnoj pasti. Valja napomenuti kako se entrigit pojavljuje i u ranoj fazi hidratacije, ali tada nema učinak ekspanzije (bubrenja) jer je u toj fazi cementna pasta još uvijek u (polu)tekućem stanju.

4.5. Bijeli cement

Bijeli cement dobiva se mljevenjem bijelog portland-cementanog klinkera uz dodatak regulatora vezivanja. Bijeli portland cementni klinker napravljen je od probranih i ne obojanih sirovina. Siva boja portlandskog cementa uglavnom proizlazi iz feritne faze, C₄AF koja nastaje upotrebom glina koje u sebi sadrže Fe-vrste u proizvodnji klinkera. Smanjenje udjela željeza u glini rezultirat će malim udjelom C₄AF u cementu (≈0) što će posljedično cementu dati bijelu boju. Ova vrsta cementa uglavnom služi za dekorativne svrhe, ali i za nosive konstrukcijske elemente (grede, stupove, zidove itd.).

4.6. Aluminatni cement

Aluminatni cement predstavlja hidraulično vezivo koje se dobiva mljevenjem aluminatnog cementnog klinkera i vapnene sirovine. Ova vrsta cementa pokazuje visok stupanj razvoja topline tijekom hidratacije; što je rezultat ubrzanog hidratacijskog procesa monokalcij-aluminata. Većina ove topline otpušta se u početnim trenucima dodavanja vode cementu zbog čega ova vrsta cementa omogućava betoniranje u uvjetima niskih temperatura gdje postoji opasnost od smrzavanja vode u betonu i oštećenja strukture. Usporedbe radi za primjenu portlandskog cementa pri uvjetima niske temperature bilo bi potrebno poduzeti dodatne zaštitne mjere, što značajno poskupljuje proces.

Brza prekrystalizira monokalcij-aluminata tijekom hidratacije uzrokuje brzo stvrdnjavanje cementa zbog čega je druga prednost aluminatnog cementa postizanje velikih ranih čvrstoća – i do 80 % konačne čvrstoće već nakon 12 do 24 sata. Također, ovaj proces također pridonosi povećanoj otpornosti aluminatnog cementa na djelovanje mineralnih voda, jer nema izdvajanja $\text{Ca}(\text{OH})_2$ tijekom hidratacije. Ipak, unatoč toj otpornosti, betoni s aluminatnim cementom nisu otporni na vode koje sadrže slobodne kiseline te mu je primjena poprilično ograničena zbog brzog oslobađanja velike količine topline hidratacije koja u masivnim betonskim elementima mogu uzrokovati pojavu prekomjernih temperaturnih naprezanja i pucanje betona.

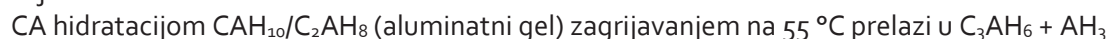
Boja aluminatnog cementnog klinkera varira između svijetlo smeđe, svijetlo sive i sivkasto crne nijanse. U aluminatnom cementu prevladavaju kalcij-aluminati ($\text{CaO Al}_2\text{O}_3$). Približni kemijski sastav aluminatnog cementa:

- Al_2O_3 – od 40 do 45%
- CaO – od 35 do 40%
- SiO_2 – od 4 do 10%
- Fe_2O_3 – od 5 do 15%

U Hrvatskoj se ova vrsta cementa proizvodi u Istri.

4.6.1. Hidratacija aluminatnog cementa

Najvažniji hidraulični spoj u aluminatnom cementu je mono-kalcij-aluminat i njegov proces hidratacije se obično prikazuje na slijedeći način:



Za razliku od portland-cementa, koji formira glavni hidratacijski produkt u obliku koloidnog C-S-H gela (oko 60% volumena) uz manje količine kristaliničnog kalcij-hidroksida i aluminatnog hidrata, stvrdnjavanje aluminatnog cementa prati stvaranje blokirajuće strukture kristaliničnog aluminatnog hidrata, uglavnom CAH_{10} , ali i C_2AH_8 . Odnosi tih hidrata ovise o temperaturi hidratacije. Aluminatni gel koji se formira doprinosi mikrostrukturnom razvoju i, hlađenjem, prelazi u kristalnu formu. Hidrati CAH_{10} i C_2AH_8 imaju heksagonalnu kristalnu strukturu i metastabilni su, prelazeći u hidrat C_3AH_6 koji ima kubičnu kristalnu strukturu. Ovaj prijelaz ubrzan je u uvjetima povećane vlage i temperature. Promjene mikrostrukture koje prate ovu konverziju uključuju ne samo promjene u kristalnoj strukturi i morfologiji, već i promjene u volumenu krute faze, uz povećanje poroznosti tijekom stvrdnjavanja. To može značajno smanjiti čvrstoću i postojanost betona proizvedenog s aluminatnim cementom. Zbog ovih praktičnih problema, neke zemlje imaju ograničenja u upotrebi aluminatnog cementa kao konstrukcijskog materijala. Međutim, aluminatni cement ima široku primjenu u pripremi vatrostalnih betona, žbuke ili za projekte koji zahtijevaju brzo stvrdnjavanje.

4.7. Nestandardni cementi

- Tras cement
- Željezno-portlandski cement
- Cement visokih peći
- Supersulfatni cementi
- Miješani cement od vapna i zgure
- Rudni cement
- Ferrari cement
- Cement nepropustan za vodu
- Aerrirani cement
- Ekspanzivni cement
- Lossier cement

- Chemcomp cement
- Hidrofobni cement
- Roman cement
- Popravljeni cement

4.8. Alternativna mineralna veziva

Potreba za razvojem novih, alternativnih mineralnih veziva javila se prvenstveno zbog sve strožih Temeljnih zahtjeva za građevinu:

1. mehanička otpornost i stabilnost
2. sigurnost u slučaju požara
3. higijena, zdravlje i okoliš
4. sigurnost i pristupačnost tijekom uporabe
5. zaštita od buke
6. gospodarenje energijom i očuvanje topline
7. održiva uporaba prirodnih izvora.

Alternativna mineralna veziva predstavljaju novu generaciju građevinskih materijala koji omogućavaju održiviju proizvodnju iz ekološkog i ekonomskog pogleda od običnog portlandskog cementa.

Posljednjih godina najveći doprinos u području istraživanja i razvoja alternativnih mineralnih veziva dan je u sljedećim sustavima:

- Aluminosilikatna veziva – alkalno aktivirani materijali i/ili geopolimer
- Cement s visokim udjelom vapna i kalcinirane gline (LCC)
- Kalcij sulfoaluminatni cement (CSA)

4.9. Geopolimeri

U drugoj polovici prošlog stoljeća pojavljuju se alternativna aluminosilikatna veziva kao što su alkalno aktivirani materijali te geopolimeri. Ova alternativna veziva, unatoč velikom početnom interesu znanosti i industrije, ubrzo bivaju napuštena zbog nemogućnosti konkuriranja komercijalnom Portland cementu. Danas je cement odnosno beton najčešće korišteni građevinski materijal. Sukladno tome, svjetska potražnja za cementom, iz godine u godinu, postaje sve veća. Nakon fosilnih goriva i prenamjene zelenih površina (npr. sječa šuma), proizvodnja cementa smatra se trećim najvećim izvorom antropogenih emisija ugljikovog dioksida s udjelom od 5-8%. U početku se potreba za razvojem novih alternativnih mineralnih veziva javila zbog činjenice da je trajnost portlandskog cementa smanjena pri izlaganju agresivnom okolišu - što ograničava njegovu primjenu. Danas se, zbog Temeljnih zahtjeva za građevinu, znanost i industrija nanovo sve više okreću alternativnim vezivima s ciljem smanjenja količina CO₂ pri proizvodnji cementa te zbog čežnje za oporabom velikih količina otpadnog anorganskog materijala. Obzirom na to da je cementni sustav visoko alkalni sustav ($pH \approx 12,5$) bogat kalcijem, logičan slijed istraživanja i razvoja novih alternativnih mineralnih veziva išao je upravo u tom smjeru. Tako su se pojavili i prvi alkalno aktivirani aluminosilikatni sustavi bogati kalcijem poznatiji pod nazivom alkalno aktivirani materijali, a nešto kasnije alkalno aktivirani aluminosilikatni sustavi siromašni kalcijem poznatiji pod nazivom geopolimeri.

Geopolimerna tehnologija kao alternativa Portland cementnoj tehnologiji privlači sve veću svjetsku pozornost zbog svojih prednosti; jednostavnog proizvodnog procesa, male potrošnje energije, učinkovitog iskorištavanja industrijskih nusproizvoda i smanjenja emisije stakleničkih plinova. Međutim, velika raznolikost u kemijsko-mineraloškom sastavu industrijskog aluminosilikatnog otpada zbog njihovih različitih proizvodnih tehnologija značajno otežava kontrolu kvalitete geopolimernih proizvoda.

Geopolimeri su amorfni ili polukristalni alkalno-aluminosilikatni materijali s polimernom strukturom dobiveni kemijskom reakcijom aluminosilikatne sirovine pomiješane s alkalnom otopinom pri blagim reakcijskim uvjetima:

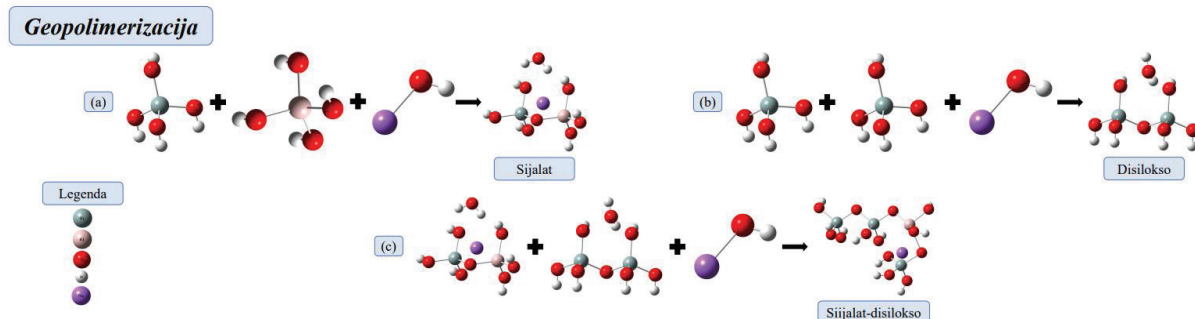
- atmosferski tlak,
- temperatura njegovanja ispod 100 °C - najčešće 40 – 80 °C i
- mala količina vode.

4.9.1. Geopolimerizacija

Kako bi se mogle prepoznati potencijalne mogućnosti i izazovi geopolimerne tehnologije vezane uz trajnost građevinskih materijala. Potrebno je razumjeti proces nastajanja geopolimernih materijala odnosno geopolimerizaciju. Kao i kod svakog materijala tako i kod geopolimera, struktura određuje svojstva te samim time i

konačnu primjenu. Stoga, u nastavku je ukratko objašnjena geopolimerizacija.

Iz samog naziva ove vrste materijala, geopolimeri, da se naslutiti kako se radi o lančanim molekulama čiji su osnovne gradivne jedinice tj. merovi anorganskog podrijetla. Geopolimeri nastaju kemijskom reakcijom polimerizacijom odnosno spajanjem hidratiziranih tetraedarskih merova $[\text{AlO}_4]^-$ i $[\text{SiO}_4]$ u lančane strukture uslijed alkalnog napada alkalijskih kationa (Li^+ , Na^+ , K^+ ili Cs^+) na početnu aluminosilikatnu sirovinu prilikom čega se oslobađa voda. Vrsta polimerizacije prilikom koje se oslobađa voda naziva se polikondenzacija odnosno u ovom slučaju geopolimerizacija te je prikazana na slici 36.

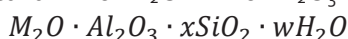


Slika 36. Pojednostavljeni prikaz geopolimerizacije iz osnovnih tetraedarskih gradivnih jedinica $[\text{SiO}_4]$ i $[\text{AlO}_4]^-$ u alkalnom mediju; (a) stvaranje sijalata, (b) stvaranje disiloksoa i (c) stvaranje sijalat-disilokso strukture.

Iako znanstvenici imaju različita mišljenja o mehanizmu reakcije koji se događa tijekom geopolimerizacije, većina se ipak slaže da se geopolimerizacija može podijeliti u tri glavne faze:

1. **Otapanje** – u ovom koraku dolazi do alkalnog napada odnosno otapanja aluminosilikatnog materijala u koncentriranim lužnatim otopinama te se stvaraju slobodne, hidratizirane, gradivne jedinice sastavljene od $[\text{SiO}_4]$ i $[\text{AlO}_4]^-$ struktura.
2. **Prijenos tvari** – dolazi do skrućivanja/geliranja materijala odnosno odvija se reakcija kondenzacije hidratiziranih $[\text{SiO}_4]$ i $[\text{AlO}_4]^-$ struktura prilikom čega nastaje tzv. geopolimerna gel faza. U ovoj fazi voda izlazi van iz strukture.
3. **Skrućivanje** - kako se gel faza stvrdnjava, stvara trodimenzionalnu mrežu aluminosilikata koja tvori geopolimer.

Sukladno gore spomenutom može se reći kako se geopolimeri sastoje od oksida Al_2O_3 , SiO_2 i oksida alkalnih metala (najčešće Na_2O i K_2O). Premda se geopolimeri mogu sintetizirati u širokom području kemijskog sastava, najčešće su centrirani oko molarnog omjera 1:1:4 koji označava 1 mol M_2O : 1 mol Al_2O_3 : 4 mola SiO_2 :



gdje je:

M – kation alkalijskog metala (Na^+ , K^+ , Cs^+ , ...)

x – opisuje omjer Si/Al , $x \geq 2$

w – količina vode u šuplinama tzv. intersticijska voda, $w = 10 - 25$

4.9.2. Sirovine

Zbog veće reaktivnosti čestica, aluminosilikatna sirovina najčešće je u finom praškastom obliku, a s obzirom na porijeklo same sirovine dijeli se na:

1. Prirodna sirovina – gline (kaolin/metakaolin) i zeoliti itd.
2. Industrijski nusprodukti – najčešće leteći pepeo, troska, crveni mulj i mikrosilika.
3. Sintetski aluminosilikat – sol-gel sinteza.

Danas se ipak u geopolimernoj tehnologiji zbog zabrinutosti za okoliš i zbog ekonomskih razloga, najčešće koriste gore navedeni industrijski nusproizvodi, a ne prirodne ili sintetske sirovine.

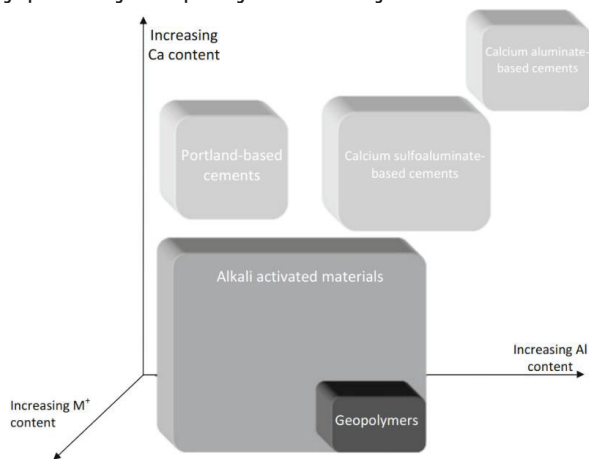
S druge strane. Alkalne otopine potrebne za kemijsku reakciju često se nazivaju i alkalnim aktivatorima. Premda se mogu koristiti i alkalne otopine drugih alkalijskih metala (npr. K^+ i Cs^+). Kao i kod izbora aluminosilikatne sirovine tako se i kod izbora alkalne otopine iz ekonomskih razloga najčešće koriste natrijevi spojevi; natrijev hidroksid, NaOH , natrijev silikat, Na_2SiO_3 te kombinacija NaOH i Na_2SiO_3 . Stoga, ovisno o njihovom sastavu, alkalne otopine mogu biti izvor alkalijskih kationa ili alkalijskih kationa i silikata.

Kao i svaka tehnologija, tako i geopolimerna tehnologija ima svoju ograničenost. Glavni nedostatak ove tehnologije

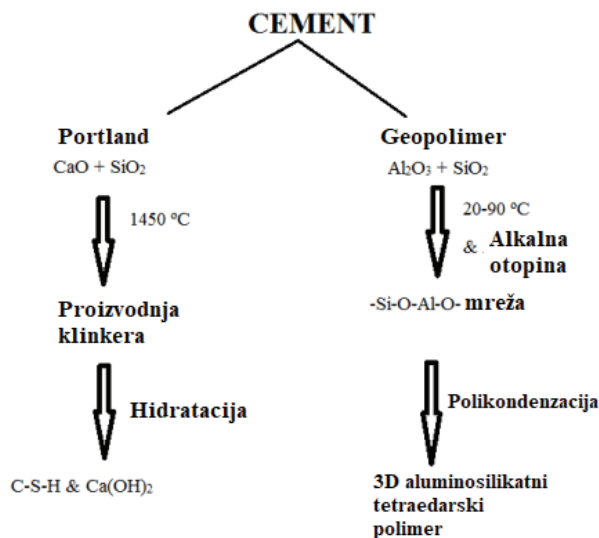
je ovisnost o industrijskim postrojenjima koja proizvode aluminosilikatni otpad/sirovinu uz koji se onda veže problem njihove kontrole kvalitete. Naime, industrijska postrojenja nisu napravljena (optimirana) za dobivanje visoko kvalitetnog otpada već njima od interesa visoko kvalitetnog produkta. Stoga, geopolimerna tehnologija nikako ne može i ne smije biti „univerzalno“ rješenje, već jedna od mogućih alternativa Portland cementnoj tehnologiji.

4.9.3. Geopolimerni cement

Geopolimerni cement načelno daje jednaka ili poboljšana svojstva u usporedbi s Portland cementom. Razlog tome je različiti kemijski sastav ulaznih sirovina, slika 37 kao i sama kemijska reakcija – polikondenzacija u odnosu na hidrataciju, slika 38. Spomenute razlike posljedično daju značajno različite produkte odnosno konačne kemijske strukture koje određuju funkciju tj. potencijalnu primjenu materijala.



Slika 37. Klasifikacija alkalno aktiviranih materijala prema Provisu i van Deventeru. Usporedba različitih vezivnih materijala s obzirom na omjer $M^+ - Al^{3+} - Ca^{2+}$ (M^+ = alkalijski kation). (Doi: <https://doi.org/10.1007/978-94-007-7672-2>)

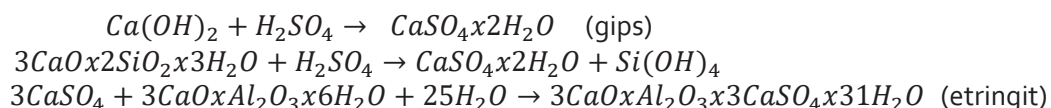


Slika 38. Ilustrativni prikaz dobivanja OPC i geopolimernog betona.

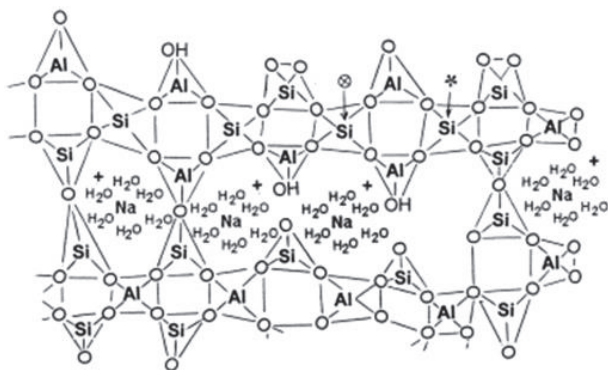
Ispravno formulirani sastavi geopolimernih cementata pokazuju poboljšana funkcionalna svojstva, kao što su visoka čvrstoća, visoka otpornost na kiseline i/ili otpornost na visoke temperature u odnosu na obični Portland cement, OPC

Otpornost na kiseline:

OPC je visoko alkalni materijal ($pH \geq 12,5$) s visokim udjelom kalcija, Ca^{2+} zbog čega ga lako napadaju kiseline. S druge pak strane smanjeni udio kalcija, Ca^{2+} odnosno kalcijevog hidroksida, $Ca(OH)_2$ i C-S-H faze, u geopolimernoj tehnologiji glavni je razlog povećane otpornosti geopolimernih materijala na kiseline. Konačni produkti kiselinskog napada na portland cementi beton su odgovarajuće kalcijeve soli kiseline kao i hidrogelovi silicija, aluminijska i željezna oksida:



Geopolimerni beton ima bolju vatrootpornost u usporedbi s Portland cementnim betonom zbog svojih svojstava sličnih keramici. Drugim riječima geopolimero vezivo nije hidrauličkog vezivo kao Portland cement čiji konačni produkti (kristalni hidrati) sadrže kemijski (strukturno) vezanu vodu $Ca(OH)_2$, C-S-H itd. Već je produkt geopolimerizacije dobro umrežena amorfnu aluminosilikatna struktura koja u teoriji ne sadrži kemijski vezanu vodu već slobodnu vodu (fizikalno vezanu) te vodu zadržanu u porama materijala tzv. intersticijsku vodu, slika 39.



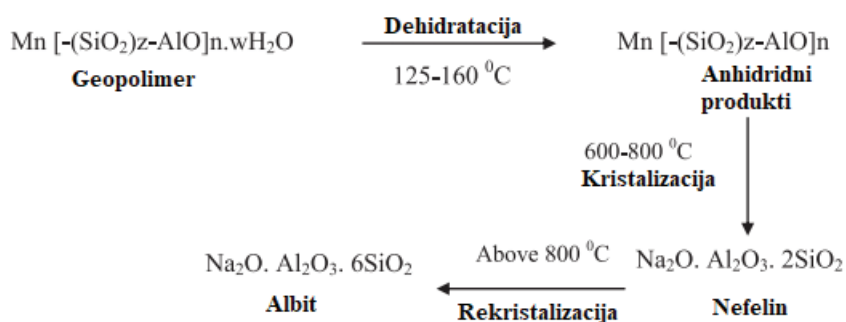
Slika 39. Geopolimerna struktura. (Doi: <https://doi.org/10.1016/j.cscm.2021.e00812>)

Vatrootpornost

Kao što je spomenuto, geopolimeri posjeduju dobru otpornost na povišenu temperaturu do 800 °C zbog postojanja dobro raspoređenih nano-pora u „keramičkoj“ mikrostrukтури koja omogućuje fizički (i kemijski) vezanoj vodi da migrira i isparava bez oštećenja aluminosilikatne mreže. Tijekom izlaganja geopolimernih materijala visokoj temperaturi (npr. požar) općenito se može opaziti nekoliko promjena u sustavu:

1. isparavanje adsorbirane vode,
2. stvaranje bezvodnih produkata,
3. kristalizacija stabilnih bezvodnih faza i
4. taljenje (sinteriranje) – što dovodi do uništenja materijala zbog velikog naprezanja

U nastavku je prikazan pojednostavljeni fazni prijelaz geopolimera tijekom žarenja materijala (npr. požar), slika 40.



Slika 40. Pojednostavljeni prikaz faznog prijelaza geopolimera tijekom žarenja (požara). (Doi: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2015.03.036>)

Tlačna čvrstoća smatra se glavnim inženjerskim svojstvom građevinskih materijala. Stoga ne iznenađuje činjenica kako se upravo ovo svojstvo najviše proučava tj. uspoređuje se s OPC sustavima i uzima se kao glavni pokazatelj uspješnosti geopolimerizacije. Ipak, zbog razlika u kemijskom sastavu i vrsti kemijske reakcije, teško je jednoznačno uspoređivati OPC i geopolimerne sustave. Ali mnogi znanstvenici ističu kako ispravno formulirani sastavi geopolimernih cementa pokazuju jednaku ili bolju tlačnu čvrstoću u odnosu na OPC sustav.

Također, zbog nedostatka konsenzusa oko terminologije u geopolimernoj tehnologiji često može doći pogrešnog tumačenja pojedinih parametara – što posljedično dovodi do krivog postavljanja parametara mješavina. Na primjer

omjer tekućine i krutine (engl. *liquid to solid ratio*), omjer vode i krutine (engl. *water to solid ratio*) i omjer alkalnog aktivatora i krutine (engl. *alkali activator to solid ratio*) za alkalno aktivirane i/ili geopolimerne mješavine koriste se naizmjenično ili kao sinonimi. Spomenuti parametri također se koriste kao analogija za vodocementni omjer kod OPC mješavine, a dobro poznati obrnuti odnos između vodocementnog omjera i tlačne čvrstoće OPC-a pogrešno se koristi za usmjerenje razvoja omjera geopolimernih mješavina.

4.10. Kalcij-sulfoaluminatni cement

Kalcijev sulfoaluminatni cement (CSA cement) posebna je vrsta hidrauličkog cementa koji se, slično kao i kalcij-aluminatni cement, u usporedbi s portlandskim cementom značajno razlikuje u kemijskom sastavu, a shodno tomu i u konačnim inženjerskim primjenama. Njegovo brzo stvrdnjavanje, nisko skupljanje i otpornost na sulfatni napad neke su od ključnih značajki koje ga čine prikladnim odabirom u raznim građevinskim projektima, posebno onima koji zahtijevaju kratko vrijeme obrade kao što su popravci prometnica, mostova, vijadukata itd. CSA nalazi potencijalnu primjenu u okruženjima s visokim koncentracijama sulfata, kao što su postrojenja za pročišćavanje otpadnih voda tzv. UPOV-i.

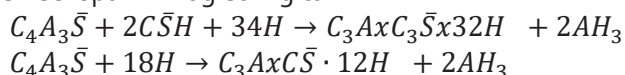
Proizvodnja CSA cementa obično emitira manje CO₂ emisija u usporedbi s tradicionalnim portlandskim cementom, što ga čini ekološki prihvatljivijim. Iako CSA cement nudi mnoge prednosti, kao i bilo koja druga vrsta (alternativnog) cementa, on nije izravna zamjena za Portland cement u svim primjenama. Njegovo brzo stvrdnjavanje može biti nedostatak u nekim slučajevima i možda neće biti prikladno za dugotrajne građevinske radove ili velike projekte.

CSA cement proizvodi se pečenjem mješavine sirovina koje obično sadrže vapnenac, boksit, gips i druge dodatke, na visokoj temperaturi u rotacionoj peći. Ovaj proces rezultira stvaranjem različitih faza od kojih su tri glavne faze/komponente:

- C₄A₃S̄ (ye'elimit) – glavna faza odgovorna za rani razvoj čvrstoće i brzo stvrdnjavanje te za otpornost na sulfate i druga jedinstvena svojstva.
- C₄AF (ferit) – doprinosi kasnijem razvoju čvrstoće.
- C₂S (belit) – doprinosi kasnijem razvoju čvrstoće.

Formiranje i reaktivnost ye'elimita te opseg reakcija pri hidrataciji definiraju svojstva CSA cementa. Sam ye'elimit sporo reagira, dok se kinetika hidratacije ubrzava dodavanjem gipsa u klinker tijekom proizvodnje cementa. Glavni hidratacijski produkt CSA cementa je etringit, koji se u početku precipitira zajedno s amorfnim Al(OH)₃, dok se nakon 24-48 h Al(OH)₃ precipitira zajedno s monosulfatom.

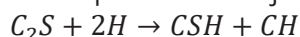
Hidratacija CSA cementa; nastajanje neekspanzivnog etringita:



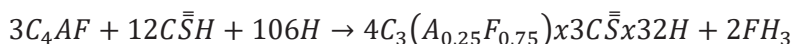
Uz prisustvo manje zastupljene (minorne) komponente belita, nastali AH₃ može reagirati pri čemu nastaje stratlingit kao dodatni produkt hidratacije:



Također, sam belit može reagirati isključivo s vodom pri čemu nastaju uobičajene cementne faze; CSH i portlandit:

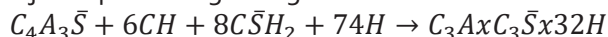


U prisustvu druge minorne komponente tetrakalcijevog aluminat ferita moguća je njegova reakcija sa gipsom i vodom:



Tijekom hidratacije CSA cementa može doći i do nastanka ekspanzivnog etringita. Ovaj slučaj javlja se kada je u sustavu prisutno dovoljno vapnenca; što može biti slučaj kada imamo belit ili kada se CSA cement miješa sa portland cementom.

Hidratacija CSA cementa; nastajanje ekspanzivnog etringita:



5. Proizvodnja i potrošnja cementa u svijetu

U razdoblju od 1990 do 1993. godine ukupna potrošnja cementa u svijetu porasla je s 1.131 mil.t na 1.290 mil. tona. Potrošnja cementa u istom razdoblju je rasla uz prosječnu godišnju stopu od 4.4 % čime je nastavljena tendencija ujednačenog rasta ukupne svjetske proizvodnje iz razdoblja 1975-1990. Najveći porast potrošnje cementa zabilježen

je u jugoistočnoj Aziji dok je u Europi došlo do smanjenja potrošnje i proizvodnje cementa. U svijetu, bez Kine postoji danas oko 150 tvornica cementa s kapacitetom oko 1.4 milijardi tona. U Kini postoji oko 6000 proizvodnih jedinica pa se sveukupni broj tvornica cementa u svijetu procjenjuje na oko 7400 a sveukupni kapacitet preko 1.8 milijardi tona. Najveći proizvođači cementa u svijetu su: Kina, Japan, USA, Indija, Rusija, J. Koreja, Italija, Njemačka. Najveća svjetska kompanija u industriji cementa su China National Building Material Co Ltd, Holcim Ltd, CRH Plc, Anhui Conch Cement Co Ltd, i HeidelbergCement AG. Prvih 10 kompanija ima godišnju profit od 223 053 milijuna dolara, uz prosječni godišnji rast od 9%

Proizvodnja i potrošnja cementa u Europi

Tijekom razdoblja od 2000. do 2020. godine, proizvodnja i potrošnja cementa u Europi varirala je iz godine u godinu zbog različitih čimbenika kao što su gospodarski uvjeti, građevinski projekti, politike održivosti i druge promjenjive okolnosti. Prosječna godišnja proizvodnja cementa u Europi (2000-2020) varirala je, ali je prosječno iznosila između 200 i 300 milijuna tona godišnje tijekom tog razdoblja.

Glavne zemlje proizvođači cementa u Europskoj uniji (EU) rujnu 2021. godine bile su:

Njemačka: Njemačka je bila jedna od vodećih zemalja u proizvodnji cementa u EU. Imala je značajnu cementnu industriju zbog razvoja infrastrukture i građevinskih projekata.

Francuska: Francuska je također bila važan proizvođač cementa u Europi. Cementna industrija je igrala ključnu ulogu u podršci graditeljskim projektima u zemlji.

Italija: Italija je također bila značajan proizvođač cementa u EU. Građevinska aktivnost u Italiji doprinijela je potražnji za cementom.

Španjolska: Španjolska je imala znatnu proizvodnju cementa, potaknutu urbanizacijom i razvojem infrastrukture.

Poljska: Poljska je također bila jedna od glavnih zemalja proizvođača cementa u EU, zbog dinamičnog gospodarskog rasta i izgradnje.

Osim ovih, druge zemlje poput Austrije, Belgije, Nizozemske, Švedske i drugih također su imale značajnu proizvodnju cementa.

Proizvodnja i potrošnja cementa u Hrvatskoj

Proizvodnja cementa u Hrvatskoj stara je više od 130 godina. Većina tvornica oduvijek je bila locirana na jadranskoj obali, djelomice zbog tehničkih razloga a djelomice i zbog izvozne orijentacije hrvatske industrije cementa. Danas u Hrvatskoj postoje pet društva s ukupno 7 tvornica cementa, a ukupni godišnji kapacitet hrvatske industrije premašuje 3.2 mil. tona cementa. Najveće kompanije prisutne na HR tržištu su: Cementara Cemex, Cementara Našice, Cementara Koromačno, sve u stranom vlasništvu.

Kapaciteti hrvatske industrije cementa brzo su se razvijali do početka osamdesetih godina nakon čega dolazi do stagnacije pa i smanjenja kapaciteta uslijed gašenja nerentabilnih i zastarjelih peći. Proizvodnja cementa u Hrvatskoj rasla je do 1985.god. nakon čega nastupa razdoblje stalnog pada. Pri usporedbi sa susjednim zemljama Hrvatska ima relativno veliki proizvodnju i proizvodne kapacitete ali i nerazmjerno nisku specifičnu potrošnju cementa.

6. Literatura

- [1] M.E. Diamant, The Chemistry of Building Materials, Business. Book Ltd., Lodon, 1979
- [2] 2: O. Henning, D. Knofel, Baustoffchemie, Bouverlag GmbH, Wiesbaden, 1982.
- [3] D. Knofel, Corosion of Building Materials, Van Nostrand Reinhard Company, New York, 1978.
- [4] W. Scholz, Baustoffkenntnis, Werner-Verlag, Dusseldorf, 1965.
- [5] D.T. Adams, The Complete Concrete, Masonary and Brick Hanbook, ARCO Publishing Inc., New York, 1979.
- [6] W. Czernin, Cement Chemistry and Physics for Civil Engineers, Bouverlag GmbH, Wiesbaden Berlin, 1980.
- [7] H. Kohl, Zement Chemie, VEB Verlag Tehnik, Berlin, 1958.
- [8] P.K. Mehta, Concrete Strukture, Properties and Materials, Prentice Hall, INC. Engelwood Cliffs, New Jersey, 1986.
- [9] A. Durekovic, Cement, cementni kompozit i dodaci za beton, Školska knjiga, Zagreb, 1996.
- [10] Alkali Activated Materials State-of-the-Art Report, RILEM TC 224-AAM, Editors John L. Provis, Jannie S. J. van Deventer

- [11] T. Srividya, P.R. Kannan Rajkumar, M. Sivasakthi, A. Sujitha, R. Jeyalakshmi, A state-of-the-art on development of geopolymer concrete and its field applications, *Case Studies in Construction Materials*, Volume 16, June 2022, e00812
- [12] B. Singh, G. Ishwarya, M. Gupta, S.K. Bhattacharyya, Geopolymer concrete: A review of some recent developments, *Construction and Building Materials*, Volume 85, 15 June 2015, Pages 78-90