Hidratacija cementa s dodatkom pepela dobivenog od spaljivanja drvne biomase

Turk, Zita

Master's thesis / Diplomski rad

2015

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Chemical Engineering and Technology / Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije**

Permanent link / Trajna poveznica: https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:149:196484

Rights / Prava: In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

Download date / Datum preuzimanja: **2024-03-28**

Repository / Repozitorij:

Repository of Faculty of Chemical Engineering and Technology University of Zagreb

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

ZITA TURK

DIPLOMSKI RAD

Zagreb, srpanj 2015.

Sveučilište u Zagrebu
Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije

FKITMCMXIX

SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ KEMIJE I INŽENJERSTVA MATERIJALA

ZITA TURK

HIDRATACIJA CEMENTA S DODATKOM PEPELA DOBIVENOG OD SPALJIVANJA DRVNE BIOMASE

CEMENT HYDRATION WITH ADDITION OF ASH FROM BIOMASS COMBUSTION

DIPLOMSKI RAD

Voditelj rada: Dr.sc. Nevenka Vrbos, izv.prof.

Članovi ispitnog povjerenstva:

Dr.sc. Nevenka Vrbos, izv.prof.

Dr.sc. Juraj Šipušić, izv.prof.

Dr.sc. Emi Govorčin Bajsić, red.prof.

Zagreb, 2015.

Zahvaljujem mentorici prof. Nevenki Vrbos na nesebičnoj pomoći i podršci tijekom mog studiranja. Hvala joj na trudu, poticanju i prijateljskoj atmosferi prilikom izrade znanstvenog i diplomskog rada.

Posebno hvala prof. Šipušiću i asistentu Nevenu Ukrainczyku na pomoći i podršci prilikom izrade ovog rada, te na uspješnoj suradnji na radovima koje sam uz njihovu pomoć tijekom studija napisala.

Hvala svim djelatnicima Zavoda za anorgansku kemijsku tehnologiju i nemetale na pomoći i prijateljskoj atmosferi čime su mi olakšali izradu znanstvenih radova.

Hvala mojim prijateljima i kolegama na pomoći i podršci koju su mi pružali kada nije bilo lako. Hvala obitelji, obiteljskim prijateljima, hvala Majdi i Marini koje su mi oslonac na životnom putu.

Najveće hvala mojoj baki Giti na podršci, razumijevanju, neizmjernoj količini ljubavi koju mi daje. Tijekom studija uvijek je bila uz mene, poticala me i pomogla mi nositi se sa problemima koje studiranje nosi.

Hvala djede! Znam da iako nisi s nama uživaš u mom uspjehu.

POPIS I OBJAŠNJENJE KRATICA KORIŠTENIH U RADU

PC – portland cement

FA – leteći pepeo (fly ash)

BFBC – ložište s izgaranjem u mjehurićastom fluidiziranom sloju

CFB – ložište s izgaranjem u cirkulirajućem sloju

C_2S – larnit ili dikalcij – silikat ($2CaO \times SiO_2$)

C_3S – alit ili trikalcij - silikat ($3CaO \times SiO_2$)

C_3A – trikalcij – aluminat ($3CaO \times Al_2O_3$)

C-S-H – kalcij - silikat - hidrat

C_4AF – Brownmillerit, tetrakalcij – alumoferit ($4CaO \times Al_2O_3 \times Fe_2O_3$)

C_2AS – dikalcij – alumosilikat ($2CaO \times Al_2O_3 \times SiO_2$)

AFm faza – faza aluminij, željezo oksida i monosulfata

Sažetak

U ovom radu istražena je kemija hidratacije cementa uz dodatak letećeg pepela koji nastaje kao nusprodukt pri spaljivanju drvne biomase. Leteći pepeo sadrži relativno veliki udio slobodnog kalcij oksida (CaO), larnita (β-C_2S) i brownmillerita (C_4AF), minerala karakterističnih za portland cement. S ciljem priprave novih ekoloških veziva istražen je utjecaj dodatka letećeg pepela na hidrataciju i svojstva pripravljenih cementnih materijala metodama XRD, TGA i kalorimetrije te je ispitana konzistencija i volumna postojanost cementne paste. Utvrđeno je da hidratacijom čistog pepela nastaje uglavnom C_4AH_x, a smanjenje udjela $Ca(OH)_2$ ukazuje na hidratnu i pucolansku reaktivnost pepela. Kod hidratacije cementa maksimum udjela $Ca(OH)_2$ postiže se pri sedmom danu, dok s dodatkom pepela, dolazi do smanjenja količine $Ca(OH)_2$ nakon sedam dana hidratacije uslijed pucolanske reakcije. Rezultati ukazuju na moguću oporabu i korištenje pepela biomase u cementnim materijalima što doprinosi smanjenju uporabe prirodnih sirovina i manjem utjecaju na okoliš.

Ključne riječi: Biomasa, Ekološki cementni materijali, Oporaba otpada, Hidratacija

Abstract

This work investigates chemistry of cement hydration with addition of fly ash from biomass combustion. Fly ash contains a relatively large part of free calcium oxide (CaO), larnite (β-C_2S), and brownmillerite (C_4AF), minerals found in portland cement. Hydration and properties of new ecological cement binders prepared with fly ash addition had been investigated by X-ray diffraction (XRD), thermogravimetric analysis (TGA) and calorimetry. Consistency and volume stability of cement paste were also investigated. It was found that pure ash hydration produces mainly C_4AH_x and reduced content of $Ca(OH)_2$ indicates pozzolanic and hydraulic reactivity of the ash. In case of pure cement hydration the $Ca(OH)_2$ content reaches its maximum on the 7^{th} day. After seven days the reduction of $Ca(OH)_2$ content is a result of a chemical reaction with pozzolanic active ingredients present in already mixed cement. The results indicate to the possibility of using the ash from biomass in new ecological cement binders, which contributes to a lower use of natural raw materials and lower impact on the environment.

Keywords: Biomass, Ecological cement based materials, Waste reuse, Hydration.

SADRŽAJ

1. UVOD 1

2. TEORIJSKI DIO 3

2.1. Cement 3

2.1.1. Portland-cement 4

2.1.1.1. Proizvodnja portland-cementa 5

2.1.1.2. Hidratacija portland cementa 8

2.1.1.3. Mehanizam hidratacije portland cementa 9

2.2. Pucolanski materijali 11

2.2.1. Podjela pucolana 12

2.3. Biomasa 13

2.3.1. Podjela biomase 13

2.3.2. Osnovna svojstva biomase 14

2.3.3. Fizikalna svojstva biomase 15

2.3.4. Kemijska svojstva i sastav biomase 16

2.3.5. Izgaranje biomase 16

2.4. Leteći pepeli 17

2.4.1. Kemijski sastav pepela 18

2.4.2. Čimbenici koji utječu na količinu i kvalitetu pepela drvnog otpada 19

3. EKSPERIMENTALNI DIO 21

3.1. Materijali 21

3.2. Plan eksperimenta 21

3.2.1. Priprava cementne paste 21

3.3. Eksperimentalne metode 22

3.3.1. Rendgenska difrakcijska analiza (XRD) 22

3.3.2. Termogravimetrijska analiza (TGA) 23

3.3.3. Konzistencija svježe cementne paste 23

3.3.4. Volumna postojanost 24

3.3.5. Kalorimetrija 25

4. REZULTATI I RASPRAVA 27

4.1. Rendgenska difrakcijska analiza (XRD) 27

4.2. Termogravimetrijska analiza 31

4.3. Konzistencija i volumna postojanost cementne paste 37
4.4. Kalorimetrija 38
5. ZAKLJUČAK 39
6. LITERATURA 40
ŽIVOTOPIS 42

1. UVOD

Razvoj novih tehnologija i znanstvenih spoznaja omogućio je proizvodnju i uporabu novih materijala koji se upotrebljavaju u graditeljstvu. Uz pojavu novih materijala javili su se i popratni problemi vezani uz gomilanje otpada, nemogućnost recikliranja, oporabe kao i zagađenja okoliša. U današnje vrijeme upotreba i oporaba prirodnih materijala nije samo trend nego i nužna potreba ako se želi žaštititi i očuvati okoliš. [1]

Cementna industrija veliki je zagađivač okoliša. Samo ona proizvodi 5-7 % od ukupnih atropogenih emisija CO_2, a trenutna svjetska proizvodnja iznosi više od 2 milijardi t/god. U novije vrijeme građevinska i cementna industrija usmjerene su k tome da proizvode dovoljno cementa za građevinske potrebe stanovništva, pokušavajući smanjiti količinu goriva i sirovina te štetne emisije. Dodavanjem pucolanskih materijala (npr. u obliku industrijskih nus-produkata kao što su leteći pepeli) u cementni klinker poboljšavaju se primjenska svojstva cementnog kompozita, ekološka i ekonomska računica te se smanjuju štetne emisije što predstavlja glavnu smjernicu prema održivoj proizvodnji cementnih materijala.

U skladu s direktivom 2009/28/CE [2] poticanja korištenja energije iz obnovljivih izvora u Europi, cilj je povećati korištenje istih za 20% do 2020. što će dovesti do proizvodnje otpadnog pepela biomase u iznosu od 15,5 miljuna tona [3,4]. U skladu s tim pojavit će se razni izazovi za učinkovito upravljanje ovim nusproduktom.

Najnovija potraživanja u građevinarstvu odnose se na veliku potražnju sirovina za zamjenu cementa u proizvodnji betona. U ovom radu, to se odnosi na pepeo dobiven spaljivanjem drvne biomase koji ima velik potencijal korištenja u građevinarstvu bilo kao sirovina, dodatak ili punilo.

Leteći pepeo nastao spaljivanjem drvne biomase sadrži relativno veliki udio slobodnog kalcij-oksida, larnita i brownmillerita, minerala karakterističnih za portland cement. Budući da sam pepeo već sadrži hidratnu i pucolansku aktivnost može se koristiti kao zamjena određenog udjela cementa u proizvodnji betona.

Iskorištavanje pepela biomase u cementu i betonu omogućiti će konverziju otpada (pepela biomase) u ekonomski koristan izvor za proizvodnju cementa i građevnih materijala,

zamjenu prirodnih sirovina sa industrijskim nusproduktima, poboljšanje ekološke prihvatljivosti građevinarske industrije, oporabu i recikliranje minerala prisutnih u pepelu

biomase te promicanje ekološki održivog gospodarenja pepelom biomase i važnu uštedu iz prirodnih izvora i emisija stakleničkih plinova.

2. TEORIJSKI DIO

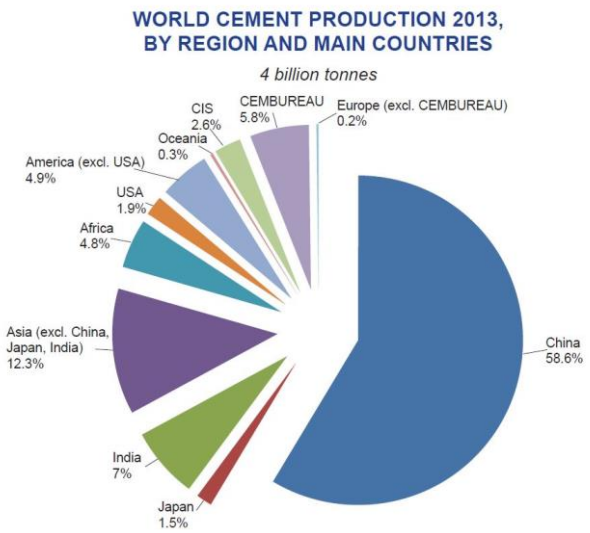
2.1. Cement

Cement je nastao prije najmanje 12 milijuna godina. Prirodni se cement stvarao dok je Zemlja prolazila kroz razdoblje intenzivnih geoloških promjena[5]. Otkako su civilizacije počele graditi tražio se materijal kojim bi se moglo vezati kamenje u čvrste, formirane mase. Asirci i Babilonci koristili su glinu za tu svrhu, dok su Egipćani za gradnju piramida koristili žbuku od gipsa i vapna. Grci su došli do značajnih otkrića, no tek su Rimljani uspjeli razviti cement izvanredne trajnosti. Velike rimske kupke, Koloseum te Konstantinova Bazilika primjeri su rane rimske arhitekture u kojem se koristi cementni mort.[6]

Danas postoje različite definicije cementa, a najčešće se koristi ona Europske norme za cement, koja se slijedi i u Republici Hrvatskoj, naznačena specifikacijom ENV 197-1[7], a cement definira: „Cement je hidrauličko vezivo, što znači fino mljeveni anorganski materijal, koji, pomiješan s vodom, daje cementno vezivo koje procesom hidratacije veže i otvrdnjava, te nakon otvrdnjavanja ostaje postojane čvrstoće i stabilnosti čak i ispod vode.“

Naziv cement uobičajeno označuje vezivnu komponentu u nekom kompozitnom materijalu. Najčešće se to odnosi na beton, kompozit sastavljen od cementne matice punjene pijeskom ili šljunkom (tj.agregatom). Cementna matica djeluje kao vezivo, a najveći volumni udio u kompozitom materijalu zauzima punilo, tj. agregat.

Portland cement najraširenija je vrsta cementa, a osim njega koriste se još i bijeli cement, aluminatni ili taljeni cement, metalurški cement, pucolanski cement, bušotinski cement, magdnezij oksokloridni cement (tzv. Sorel cement) te još neke vrste[8].



Slika 1. Prikaz proizvodnje cementa u svijetu za 2013.godinu [9]

2.1.1. Portland-cement

Prema američkoj normatizacijskoj specifikaciji ASTM C 150-94 [10] portland cement definira na sljedeći način: „Portland-cement je hidraulički cement proizveden mljevenjem u prah klinkera, koji se sastoji uglavnom od hidrauličkih silikata, a obično sadrži jedan ili više oblika kalcijeva sulfata dodanih u tijeku meljave.“

Tablica 1. Oksidni sastav portland-cementnog klinkera [11]

Sastojak	Maseni postotak, %
CaO	60,2 – 66,3
SiO_2	18,6 – 23,4
Al_2O_3	2,4 – 6,3
Fe_2O_3	1,3 – 6,1
MgO	0,6 – 4,8
P_2O_5	--
TiO_2	--
$Na_2O + K_2O$	0,05 – 1,20
SO_3	1,7 – 4,6
Gubitak žarenjem	0-0,5

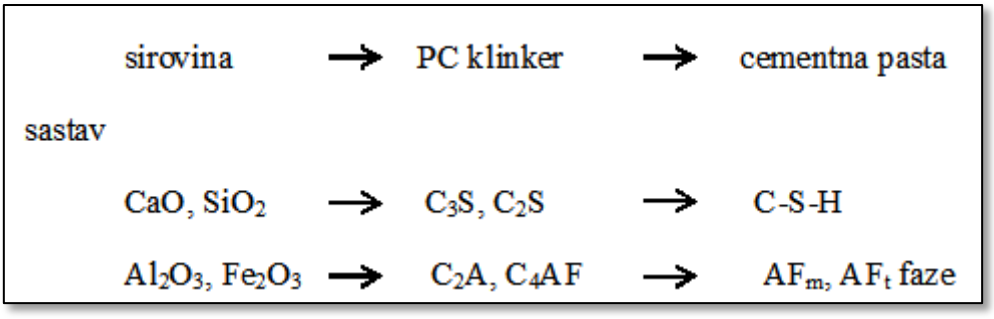
Tablica 2. Mineralni sastav portland-cementa [12]

Naziv	Kratica	Kemijska formula
Trikalcijski silikat	C_3S	$3CaOxSiO_2$
Dikalcijski silikat	C_2S	$2CaOxSiO_2$
Trikalcijski aluminati	C_3A	$3CaOxAl_2O_3$
Tetrakalcijski aluminat-ferit	C_4AF	$4CaOxAl_2O_{3x}Fe_2O_3$

2.1.1.1. Proizvodnja portland-cementa

Postupak proizvodnje portland-cementa otkriven je još u 19.stoljeću. Proizvodnja se vrlo brzo širila svijetom, čime je njegova kakvoća bila vrlo različita. Tako se razvila potreba utvrđivanja standardne specifikacije za cement. Prva takva specifikacija napravljena je 1877.godine u Njemačkoj.

Danas proizvodnja portland-cementa predstavlja složen tehnološki proces gdje polazni materijali (sirovine) bitno izmjene svoj sastav i svojstva transformirajući se u portland-cementni klinker (PC klinker). PC klinker nakon meljave s gipsom (uz dodatak vode) kao cementno vezivo (cementna pasta), ponovno mijenja svoj sastav. Taj niz promjena prikazan je na slici 2.

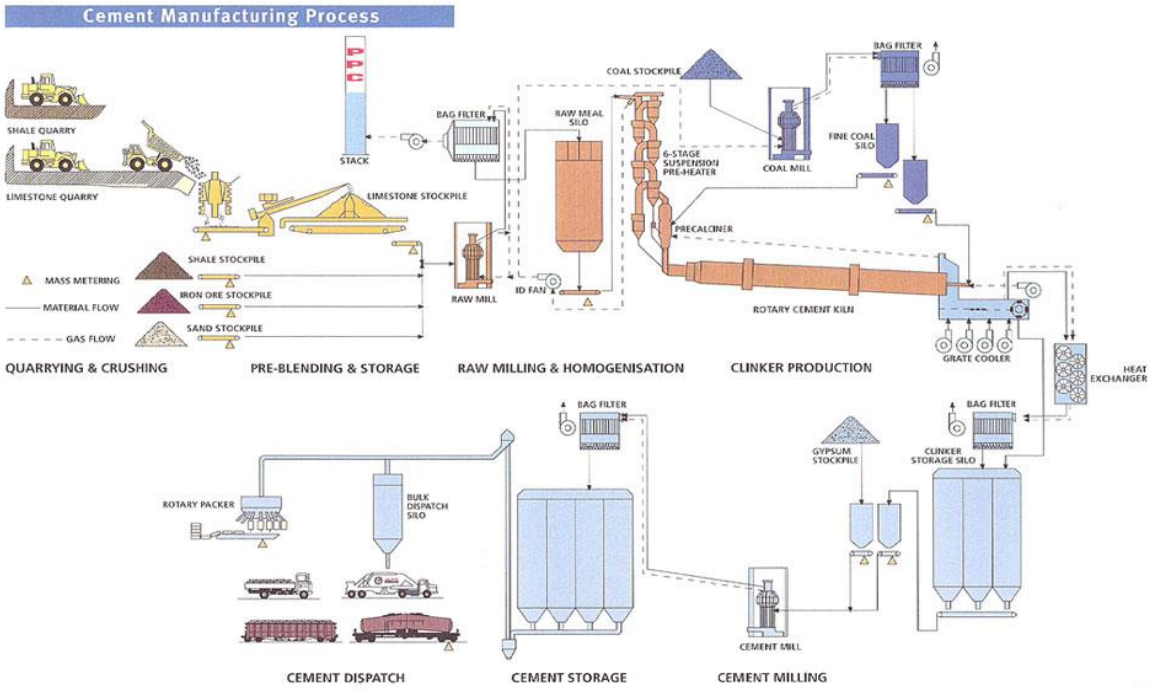


Slika 2. Shematski prikaz niz promjena u proizvodnji PC klinkera

Portland cement[8] je fino hidratno vezivo koje se proizvodi od portland cementnog klinkera uz dodatak sadre radi reguliranja vremena vezanja i pomoćnih sredstva za mljevenje. Osnovne sirovine za dobivanje portland cementa su vapnenec i glina koje se mješaju u omjeru 3:1. Portland cementni klinker se dobiva pečenjem homogeniziranih sirovina koje uglavnom sadrže CaO, SiO_2 te u manjoj količini Al_2O_3 i Fe_2O_3 dok se kao prateći sastojci javljaju MgO, K_2O, N_2O, FeO i SO_3. Kemijske reakcije do kojih dolazi u procesu proizvodnje portland cementa, djelomično se odvijaju u čvrstoj, a djelomično u tekućoj fazi klinkera. U portland cementnom klinkeru formiraju se četiri glavne mineralne faze: alit, belit, aluminatna i feritna faza. Minerali klinkera su „onečišćeni" ugradnjom stranih, izomorfnih iona tj. nisu čisti kemijski spojevi, već nastaju supstituirane faze. Da bi se istaknula razlika između čistih spojeva i minerala klinkera umjesto oznaka C_3S odnosno C_2S koriste se imena alit odnosno belit.

- **alit, C_3S** s primjesama – glavni mineral portland cementnog klinkera. Nastaje reakcijom C_2S i CaO na temperaturama višim od 1250 °C i o njemu najviše ovisi čvrstoća cementa.
- **belit, β-C_2S** – otvrdnjava znatno sporije od alita, no postiže približno jednaku konačnu čvrstoću
- **aluminatna faza, C_3A –** čisti trikalcij-aluminat nema polimorfnih modifikacija. C_3A ima hidratna svojstva, vrlo brzo reagira s vodom i važan je za postizanje ranih čvrstoća cementa.
- **alumo-feritna faza, $C_2A_xF_{1-x}$** (x=0 – 0,7) – čvrsta otopina koja neznatno utječe na porast čvrstoće.

Glavna funkcija aluminatne i alumo-feritne faze jest sniženje temperature pojave taline pa se nazivaju i talitelji. Kako bi se pospješila svojstva portland cementa dodaju se razni anorganski dodaci poput ubrzivača, usporivača, aeranata, dodataka protiv smrzavanja itd. Osim čistog portland cementa u građevinarstvu se upotrebljava i portland cement s dodacima. Kao dodaci se koriste SiO_2-prašina, leteći pepeli, punila itd.



Slika 3. Postupak proizvodnje portland-cementa[13]

Tablica 3. Energijske i ekološke značajke u proizvodnji cementa [1]

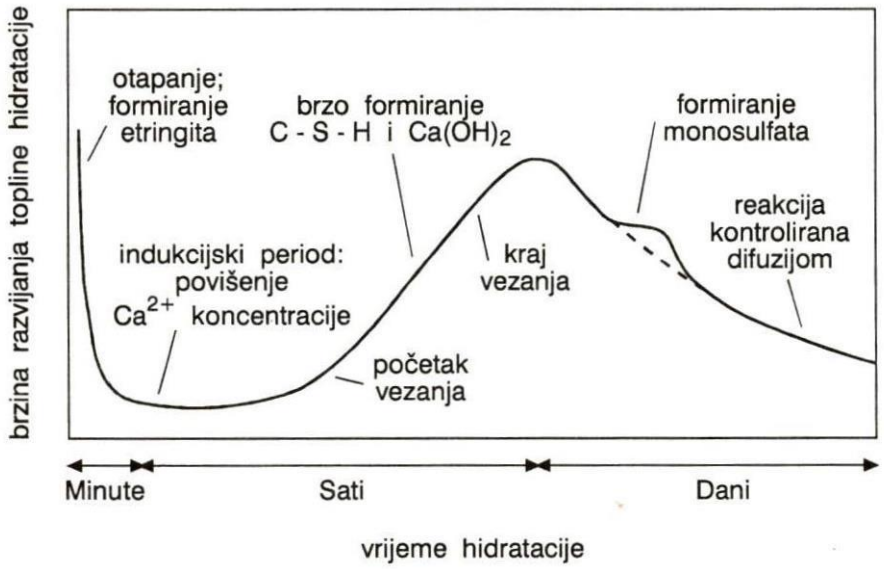
ENERGIJSKE ZNAČAJKE	
Količina energije / t cementa	Smanjenje potrošnje energije (u EU do 2030)
4 GJ	> 25 %
EKOLOŠKE ZNAČAJKE	
Emisija CO_2	Smanjenje emisije CO_2 (u EU do 2030)
50 – 55 % (pečenje vapnenca)	> 20 %
40 % (potrošnja goriva)	
do 10 % (potrošnja električne energije)	

2.1.1.2. Hidratacija portland cementa

Hidratacija portland-cementa slijed je kemijskih reakcija koje se odvijaju između sastojaka PC klinkera, kalcijeva sulfata i vode. Na početku procesa hidratacije mješavina anhidritnog portland-cementa i vode počinje se ugušćavati do konačna skrućivanja. [14] Ugušćavanje je praćeno smanjenjem poroznosti, dok očvršćavanje vodi razvoju konačnih mehaničkih svojstava. Reakcije hidratacije teku dok ne ponestane ili reaktanata ili slobodnoga prostora za formiranje hidratacijskih produkata, a to uvjetuje zaustavljanje reakcija. [8].

U kemijskom smislu hidratacija portland-cementa kompleksan je proces otopanja i precipitacije (taloženja), u kojem se reakcije hidratacije odvijaju simultano, a pri tome utječu jedna na drugu. Do precipitacije koloidnih i kristaliničnih hidrata, koji formiraju očvrslu pastu, dolazi zbog toga što otapanjem sastojaka portland-cementa nastaju spojevi manje topljivosti nego ishodišne mineralne komponente. [15]

Napredovanje hidratacije cementa utječe na razvoj kemijskih, fizikalnih, mehaničkih i električnih svojstava paste ili betona. Napredovanje hidratacije cementa može se pratiti mjerenjem promjena kemijskog sastava, entalpije, volumena, brzine proslaska ultrazvuka te promjena u konzistanciji i čvrstoći cementne paste. [16,17]



Slika 4. Shematski prikaz hidratacije portland-cementa [8]

2.1.1.3. Mehanizam hidratacije portland cementa

Kao što je već rečeno, hidratacija portland-cementa vrlo je kompleksna zbog međusobnih interakcija niza različitih reakcija koje teku simultano [8]. Mehanizam hidratacije portland-cementa može se svesti na svega nekoliko ključnih reakcija.
Među njima treba posebno istaknuti hidrataciju četiri osnovnih mineralnih klinkera: C_3S (alit), C_2S (belit), C_3A (aluminatna faza) i C_3AF (alumoferitna faza). Njihova analiza pomaže u u shvaćanju i interpretiranju mnogo većeg broja drugih, kompleksnijih reakcija. [16,18] U nekim slučajevima koristiti se samo hidratacija C_3S-a kao osnova za model cijelog sustava, budući da C_3S zajedno da dikalcijevim silikatom čini oko 75-80 mas. % aktivne mineralne komponente u portland-cementu.

- Hidratacija C_3S (alit)

Proces hidratacije C_3S-a započinje u dodiru s vodom. Hidrataciju možemo opisati jednadžbom (1) uz pojednostavljenje stehiometrijskih odnosa koji u stvarnosti nisu uvijek isti:

$$2\ C_3S\ +\ 7\ H \rightarrow C_3S_2H_4\ +\ 3\ CH \qquad \Delta H = -114\ kJ/mol \qquad (1)$$

Iz vrijednosti za promjenu entalpije vidljivo je da se radi o egzotermnom procesu gdje dolazi do oslobađanja kalcijeva hidroksida (CH) te formiranja gotovo amorfnog produkta, $C_3S_2H_4$ ($3CaO \times 2SiO_2 \times 4H_20$) [19]. $C_3S_2H_4$ u kemiji cementa se naziva još i C-S-H produkt. U simbolu C-S-H crticama se želli istaknuti da međusobni odnosi komponenanta (C/S i H/S) u tom produktu nisu konstantni, već ovise o uvjetima njegova najstajanja i mijenjaju se tijekom hidratacijskog procesa. [8]

- Hidratacija C_2S (belit)

Slično kao i hidratacija C_3S, proces hidratacija C_2S započinje u dodiru s vodom, te se pojednostavljeno može opisati jednadžbom (2):

$$2\ C_2S\ +\ 5\ H \rightarrow C_3S_2H_4\ +\ CH \qquad \Delta H = -\ 43\ kJ/mol \qquad (2)$$

Iz vrijednosti za promjenu entalpije vidljivo je da je reakcija egzotermna, ali mnogo manje u usporedbi sa C_3S. Kao što je vidljivo iz jednadžbe, produkti reakcije su jednaki produktima

reakcije hidratacije C_3S, samo što se reakcija hidratacije C_2S odvija 10 do 30 puta sporije prije nego što reakcije postanu kontrolirane difuzijom. [20] Usporedbom jednadžbi hidratacija alita i belita vidljivo je da alit daje značajno veću količinu CH, dok belit sadrži veći udio daleko bitnijeg C-S-H produkta što se odražava na konačnoj čvrstoći belitnih cementnih kompozita koja je viša od alitnih.

- Hidratacija C_3A (trikalcij aluminat)

Među svim mineralima pristunim u portland-cementu, C_3A je najaktivniji u dodiru s vodom. U ukupnom procesu hidratacije znatno utječe na svojstvo vezanja cementa, reologiju svježeg cementnog kompozita i njegovo rano očvršćivanje. U klasičnom portland cementu hidratacija C_3A odvija se uvijek u prisutnosti gipsa tj. sulfata, ali osnovna reakcija C_3A i vode može teći i bez prisutnosti gipsa tj.sulfata. [8]

Hidratacija C_3A bez prisutnosti gipsa prikazana je jednadžbama (3) i (4). Transformacija heksagonskih hidrata u kubične povećava poroznost te narušava mikrostrukturu hidratiziranog uzorka, što snižava njegovu čvrstoću. [21]

$$2\ C_3A\ +\ 27\ H\ \rightarrow\ C_4AH_{19}\ (\text{ili}\ C_4AH_{13})\ +\ C_2AH_8 \qquad (3)$$

(heksagonski hidrati)

$$C_4AH_{19}\ +\ C_2AH_8\ \rightarrow\ 2\ C_3AH_6\ +\ 15\ H \qquad (4)$$

(kubični hidrati)

Budući da nagla reakcija C_3A i vode utječe na smanjenje konačne čvrstoće kompozita, reakciju je potrebno usporiti. Usporavanje reakcije vrši se dodatkom gipsa tijekom meljave klinkera. Hidratacija C_3A uz dodatak gipsa prikaza je jednadžbama (5) i (6)

$$C_3A\ +\ 3\ C\hat{S}H_2\ +\ 26\ H\ \rightarrow\ C_6A\hat{S}_3H_{32}\ \text{(etringit)} \qquad (5)$$

$$C_6A\hat{S}_3H_{32}\ +\ 2\ C_3A\ +\ 4\ H\ \rightarrow\ 3\ C_4A\hat{S}H_{12}\ \text{(monosulfat)} \qquad (6)$$

Razumijevanje mehanizma i reakcija hidratacije C_3A uz dodatak gipsa od velikog je praktičnog značenja jer se utjecaj na te reakcije refelktira na rane čvrstoće portland-cementa-betona. [8]

- Hidratacija C_4AF

Među nadevenim glavnim sastojcima PC klinkera alumoferitna faza je najmanje istraživana. Najpoznatiji predstavnik te faze je C_4AF koji se u hidrataciji pronaša slično kao i trikalcij aluminat, ali je mnogo manje reaktivan. [15,17]

2.2. Pucolanski materijali

Prema definiciji, pucolanski materijal je silikatni i aluminatni materijal koji posjeduje malo ili nimalo cementne vrijednosti, ali koji će na mikrostrukturnoj razini uz prisutnost vlage kemijski reagirati s kalcijevim hidroksidom pri uobičajenim temperaturama i formirati spojeve koji posjeduju cementne karakteristike. [22]

Prirodni pucolani zapravo su vulkanski pepeli nastali nakon erupcije vulkana. Ime dolazi od mjesta Pozzuoli kod Napulja koji je poznat po svojoj vulkanskoj aktivnosti, a gdje se sam pucolan u starom vijeku koristio kao vezivo.

Iako su im neka svojstva slična cementu, pucolani nisu dovoljno kvalitetni kako bi se koristi za samostalno vezivo, već se dodaju cementoj matici kao punilo poboljšavajući svojstva kompozita (trajnost, čvrstoću, otpornost) i smanjuju troškove proizvodnje.[23,24,25]

Pucolanska reakcija između SiO_2 i vodene otopine $Ca(OH)_2$ može se opisati jednadžbom (7):

$Ca(OH)_2 + SiO_2 + H_2O \rightarrow$ Kalcij-silikat-hidrati

ili simbolima

$C + S + H \rightarrow C - S - H$ (7)

Ista reakcija zbiva se i u PC kompozitima s dodatkom primjerice letećih pepela, filtarske SiO_2 prašine ili bilo koje supstancije koja sadrži reaktivni SiO_2. [8]

2.2.1. Podjela pucolana

Pucolani se dijele prirodne i umjetne. U prirodne pucolane ubrajaju se:

- napuljski pucolani
- vulkanski tufovi
- santorinske zemlje
- dijatomejske zemlje
- tras
- opal i čert
- kristalični zeoliti

Umjetni pucolani mogu se dobiti ciljanom proizvodnjom (aktivirani pucolani) ili kao nusprodukti nekih industrija. Najpoznatiji umjetni pucolani koji se koriste kao minerali dodaci cementu su leteći pepeli i filtarska SiO_2 prašina. [23]



Slika 5. Prirodni i umjetni pucolani

2.3. Biomasa

Prema članku 3. Zakona o energiji (NN 68/2001, 177/2004, 76/2007, 152/2008, 127/2010), biomasa je određena kao biorazgradivi dio proizvoda, ostatka i otpadaka od poljoprivrede, šumarstva i drvne industrije, kao i biorazgradivi djelovi komunalnog i industrijskog otpada čije je energetsko korištenje dopušeno.[26]

2.3.1. Podjela biomase

1. Prema porijeklu:

a) Šumska ili drvna biomasa:
   - Ostaci i otpaci iz šumarstva i drvno-prerađivačke industriji
   - Proizvodi ciljanog uzgoja (brzo rastuće drveće, tzv. energetski nasadi)
b) Nedrvna biomasa:
   - Proizvodi ciljanog uzgoja (brzo rastuće alge i trave)
   - Ostaci i otpaci iz poljoprivrede
c) Biomasa životinjskog porijekla:
   - Životinjski otpad i ostaci

2. Prema konačnom pojavnom obliku:

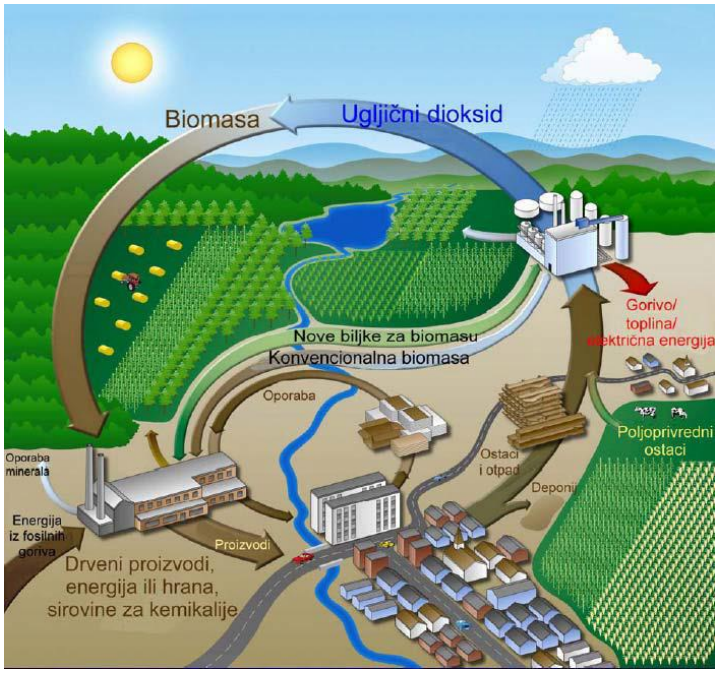
a) Kruta biomasa
b) Bioplinovi
c) Kapljevita biogoriva (alkohol, biodiesel)

Konačni pojavni oblici biomase nastaju različitim postupcima pretvorbe i obrade iz prvobitne sirovine: biljaka, ostataka iz šumarske, drvno-prerađivačke i poljoprivredne proizvodnje, otpadaka i slično. Mogućnosti za energetsko iskorištavanje biomase su brojne. Najčešće je izravno iskorištavanje pri čemu ona, bez prethodne pretvorbe u druge oblike, služi kao gorivo u ložištima raznih veličina i izvedbi: od kamina, peći i kotlova za grijanje do velikih energetskih postrojenja (energana, toplana, elektrana, kogeneracijskih postrojenja), pri čemu se proizvode toplinska i električna energija. Za razliku od tog, posredno iskorištavanje

najprije podrazumijeva pretvorbu biomase raznim biokemijskim procesima u plinovita (bioplin) i tekuća goriva (biodiesel, alkohol i slično), čijim se izgaranjem u ložištima raznih izvedbi ili u motorima s unutarnjim izgaranjem potom dobivaju toplinska i električna energija ili mehanički rad.

2.3.2. Osnovna svojstva biomase

Biomasa je obnovljivi izvor energije, te je neutralna u odnosu na ugljični dioksid. Taj isti CO_2 koji nastaje njezinim izgaranjem koristi se za rast i razvoj drugih biljaka, što znači da je cjelokupna emisija CO_2 koja nastaje izgaranjem biomase uključena u zatvoreni ciklus CO_2 na zemlji. Energija se u sirovinama (biljkama, drveću) nalazi u kemijskom obliku te se oslobađa prilikom upotrebe biomase u energetske svrhe prirodnim raspadanjem ili izgaranjanjem. Pretvorbom biomase u energetske svrhe nastaju dodatne količine CO_2 zbog upotrebe fosilnih goriva u procesima transporta, obrade i uzgoja biomase. Odnos biomase i okoliša, te kruženje CO_2 prikazano je na slici 6.



Slika 6. Biomase i okoliš [27]

2.3.3. Fizikalna svojstva biomase

Najvažnija fizikalna svojstva biomase su:

- Veličina i distribucija veličine čestica
- Oblik čestica
- Poroznost čestica

Veličina na koju se usitnjava biomasa može varirati od 10^{-6} do 10^{-2} m. Srednja veličina biomase je važan faktor kod projektiranja sustava za izgaranje biomase, ali kod transporta biomase do ložišta. Srednja veličina biomase se utvrđuje laboratorijski, pomoću nekoliko metoda. Najčešće korištena metoda je pomoću pregrada sa kalibriranim otvorima koje se nalaze poredane vertikalno, od najvećih otvora prema manjim. Vibriranjem biomase postiže se grupiranje određene mase tvari na svakoj pregradi, pomoću koje se utvrđuje distribucija veličina čestica. Iz ovako dobivenih podataka, za potrebe matematičkog modeliranja, određuje se srednji promjer čestica. Pored veličina čestica, oblik čestica je također bitan za procese izgaranja biomase na rešetki. Brzina heterogenih reakcija (plin-kruta faza), među kojim je i oksidacija i izgaranje krutog ostatka devolatilizacije, ovise o površini čestica na kojoj se odvijaju navedene reakcije. Za isti volumen čestice one s većom površinom imaju veće brzine navedenih heterogenih reakcija. Za određivanje oblika čestice koristi se parametar koji se naziva sferičnost. Poroznost čestica je bitan čimbenik jer su kruta goriva pretežno vrlo porozna. Gotovo je pola volumena čestica krutih goriva ispunjeno šupljinama (prosječno kod svih krutih goriva). Većina tih šupljina je na mikroskopskom nivou, unutar čestica. Poroznost se može definirati pomoću dvije definicije gustoće:

1. Prividna gustoća čestice – omjer mase prosječne čestice i volumena koji ona zauzima uključujući volumen šupljina unutar i između čestica – kod biomase se kreće oko 700 kg/m3.

2. Stvarna gustoća – omjer mase prosječne čestice i volumena koji zauzima bez volumena unutarnjih šupljina i pora – kod biomase ova se gustoća kreće oko 1400 kg/m3.

Poroznost je omjer volumena koji zauzimaju šupljine unutar čestice i ukupnog volumena čestica.[28]

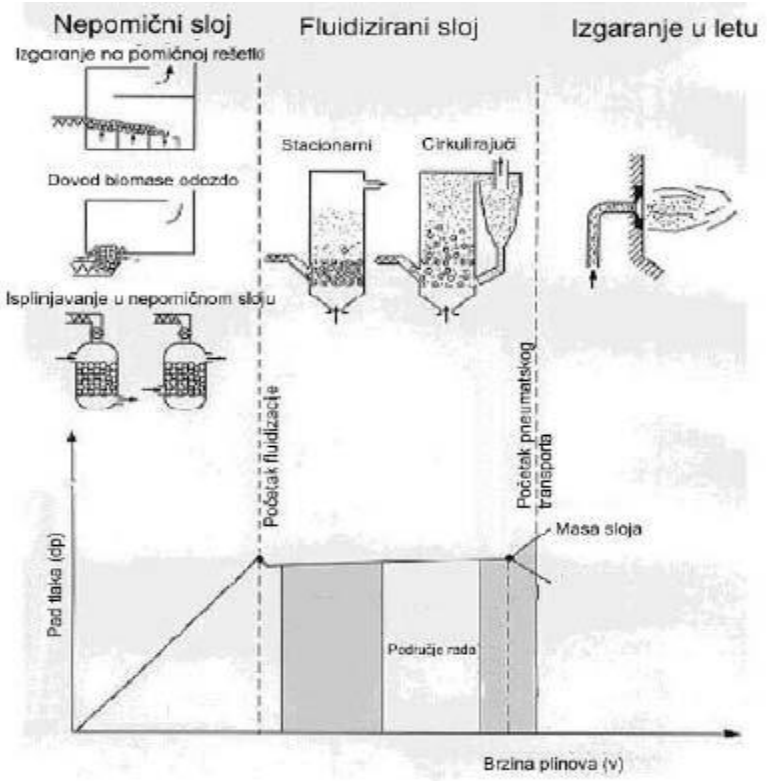
2.3.4. Kemijska svojstva i sastav biomase

Biomasa je gorivo koje je sačinjeno od skupine organskih polimera koji se pretežno sastoje od lanaca aromatskih ugljikovodika u kombinaciji s ugljikovodicima i drugim elementima. Najveći dio organskih spojeva je u obliku lanaca ugljikovodika.

Pored atoma ugljika, vodika, kisika i dušika u sastavu su također sumpor, željezo, kalcij, kalij, klor i metali u tragovima. U sastavu biomase su često prisutni alkalni kalij, natrij i spojevi klora u značajnim količinama. Analize kojima se definiraju kemijska svojstva krutih goriva su analiza sastava i elementarna analiza.[28]

2.3.5. Izgaranje biomase

Vrste izgaranja drvnog otpada odnosno tip i izvedba ložišta ima značajan utjecaj na fizikalna i kemijska svojstva pepela. Osnovna podjela ložišta se temelji na vrsti i karakteristikama biomase i strujanju zraka tj. dimnih plinova.



Slika 7. Podjela ložišta za biomasu [28]

U postrojenjima za samostalno izgaranje biomase uglavnom se koriste sljedeće tehnologije izgaranja: izgaranje u nepokretnom sloju u ložištima s rešetkom, izgaranje u mjehurićastom fluidiziranom sloju (BFBC), te izgaranje u cirkulirajućem sloju (CFB).

2.4. Leteći pepeli

Leteći pepeli su ostaci nastali spaljivanjem mljevenog ugljena, a često se označuju i kao mineralni dodaci za beton. [8] Po sastavu su identički vulkanskom pepelu sa pucolanskim svojstvima.[29] Mogu se dodavati u beton u relativno visokim udjelima s obzirom na masu cementa kao finozrnato dispergirani materijal.

Dijele se na:

- prirodne (pucolani, diatomejske zemlje, vulkanski pepeli)

- industrijske (leteći pepeli, troska visokih peći, filterska SiO2 prašina, pepel rižinih ljuski itd.)

Leteći pepeli nastaju kao nusprodukt u modernim termoelektranama s pogonom na ugljen koji je prethodno sitno smljeven. Za leteće pepele ističu se dvije karakteristike, veličina čestice te sadržaj poculanski aktivnog SiO_2, odnosno sadržaj kalcijeva oksida. Rendgenskom difrakcijom dobiven je fazni sastav letećih pepela: α-kvarc, mulit, silimanit, hematit i magnetit.

Utjecaj letećih pepela na hidrataciju portland cementa ovisi o vrsti letećeg pepela, njegovoj reaktivnosti i doziranju. Hidratacija je u tijeku prvih dana usporena, a samo inicijalna hidratacija može biti pospješena ako leteći pepeli imaju znatan udio finih čestica. Fine čestice pepela pomažu dispergiranju čestica cementa u vodi, a mogu djelovati i kao nukleacijski centri. Dodatak letećih pepela pogoduje smanjenju sadržaja cementa u cementnom kompozitu što pridonosi smanjenju troškova, smanjuje se toplina hidratacije i poboljšava obradivost cementnih kompozita u plastičnom stanju. Uporaba letećih pepela posebno povoljno djeluje na poboljšanje reoloških svojstava u „mršavim betonskim mješavinama“ koje su deficitarne s frakcijom sitnih čestica. Jedan dio dodanog letećeg pepela djeluje kao fina frakcija agregata, a jedan dio kao cementirajuća komponenta.

2.4.1. Kemijski sastav pepela

Pepeo koji nastaje izgaranjem može se podijeliti u dvije kategorije:

1. Nesagorena pepelna troska ili ložišni pepeo koji se skuplja pod rešetkom kotla te se žlijebom skuplja u spremniku. Masena gustoća takvog pepela iznosi 1,3 t/m^3



Slika 8. Ložišni pepeo[28]

2. Leteći pepeo koji nastaje čišćenjem dimnjaka koji se dodatno može podijeliti na ciklonski pepeo i fine čestice. Masena gustoća takvog pepela iznosi 0,8 – 0,9 t/m3



Slika 9. Leteći pepeo[28]

Komponente koje najviše utječu na okoliš (olovo, kadmij i cink) su one koje su najnepostojanije i koje se pretežno skupljaju u finom pepelu. Kemijski sastav bitnih oksidnih spojeva koje reguliraju prikladnost drvnog otpada pepela kao nadomjesni materijal u cementu su: SiO_2, Al_2O_3, Fe_2O_3, CaO, značajno se razlikuju s različitim vrstama drveća. Koncentracija ekološki relevantnih teških metala (Zn, Cd, Pb, Hg) i organskih zagađivača (PCDD/F, PAH) povećava se od ložišnog do letećeg pepela. Kemijski sastav pepela za različite krute biomase je prikazan na slici 10.

Elementi	m.u.	Kora	Drvna sječka	Piljevina	Slama
pH	u $CaCl_2$	12,7	12,8	12,5	11,2
C_{org}	m.u.% (s.o.)	0,8	1,3	5,9	5,2
CO_2		4	7,2	12,5	1
P_2O_5		1,7	3,6	2,5	2,7
K_2O		5,1	6,7	7,1	11,5
CaO		42,2	44,7	35,5	7,4
MgO		6,5	4,8	5,7	3,8
Na_2O		0,8	0,6	0,5	0,3
Al_2O_3		7,1	4,6	2,3	1,2
SiO_2		26,0	25,0	25,0	54,0
SO_3		0,6	1,9	2,4	1,2
Fe_2O_3		3,5	2,3	3,7	1
MnO		1,5	1,7	2,6	0,1
Cu	$mg/kg_{s.o.}$	87,8	126,8	177,8	23,2
Zn		618,6	375,7	1.429,8	234,6
Co		23,9	15,3	16,7	1,5
Mo		4,8	1,7	3,4	7,1
As		11,4	8,2	7,8	5,4
Ni		94,1	61,5	71,9	3,9
Cr		132,6	54,1	137,2	12,3
Pb		25,3	25,4	35,6	7,7
Cd		3,9	4,8	16,8	0,7
V		58,4	42,0	26,7	5,5

Slika 10. Kemijski sastav pepela za različite krute biomase

2.4.2. Čimbenici koji utječu na količinu i kvalitetu pepela drvnog otpada

Postoji nekoliko čimbenika[30] koji imaju značajan utjecaj na kvalitativne i kvantitativne aspekte pepela dobivenog spaljivanjem sirovog drvnog otpada. Ti čimbenici su:

- vrsta drveta koja se spaljuje
- temperatura toplinske obrade
- vrsta i hidrodinamika peći

S obzirom na vrstu drveta koja se spaljuje, u obzir se mora uzeti da kora utječe na stvaranje većih količina pepela, dok izgaranje drvnog otpada na višim temperaturama uglavnom rezultira nižom količinom pepela. Samo izgaranje drvnog otpada na višim temperaturama (1000°C) rezultira smanjenjem sadržaja karbonata, koji se degradira pri tim temperaturama, te pepeo postaje manje lužnat. Pri višim temperaturama spaljivanja, većim od 1000°C, koja je karakteristična za većinu kotlovnica, oksidni spojevi, npr. živo vapno CaO, postaje

dominantna faza u pepelu. Osim manjih količina karbonata na većim temperaturama izgaranja otpada, smanjuje se i količina metala kao što su Na, K i Zn.

Vrsta i hidrodinamika peći [31] ima značajan utjecaj na fizikalno – kemijska svojstva pepela. Tijekom izagranja biomase u BFBC, nastaju 2 glavna tipa pepela: ložišni i leteći pepeo. Ložišni pepeo se sastoji od čestica pijeska (uglavnom kvarca), anorganskih komponenata (soli i malo kamenje) te od neizgorenih dijelova biomase. Za razliku od peći s pomičnim rešetkama gdje ložišni pepeo predstavlja veći postotak, u BFBC-u ložišni pepeli predstavljaju nižu frakciju..

Trenutno se nusproizvodi od izgaranja drvnog otpada najčešće koriste kao dodatak za poboljšanje lužnatosti tla u poljoprivredi, te kao punila u izgradnji fleksibilnih pločnika za ceste i autoceste.

3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. Materijali

Prilikom izrade eksperimenta korišteni su sljedeći materijali:

- Leteći pepeo (FA), tvrtka „Moderator“ d.o.o., Udbina - leteći pepeo dobiven je izgaranjem u kotlu s pomičnom rešetkom i sakupljen u ciklonu.
- Portland cement (PC), cem I, tvrtka „Nexe“, Našice
- Standardni silikatni pijesak, DIN EN 196-1

3.2. Plan eksperimenta

3.2.1. Priprava cementne paste

Tablica 4. Plan eksperimenta za pripravu cementne paste

UZORAK	CEM, g	FA,g	VODA,g	Voda/vezivo	Prekid hidratacije, dan
PC	80	0	24,8	0,3 l	1, 3, 7, 28
PC10FA	72	8			
PC15FA	68	12			
PC20FA	64	16			
FA	0	80			

U svrhu istraživanja hidratacije cementnih pasti pripravljeni su uzorci miješanjem cementa, letećeg pepela i vode prema tablici 4. Uzorci za kalorimetriju te za XRD i TG analize nakon prekida hidratacije (1, 3, 7, 28 dana) su pripravljeni uz konstantni vodocementni omjer (v / c = 0,31). U drugoj seriji pripravljeni su uzorci za ispitivanje volumne postojanosti.

3.3. Eksperimentalne metode

3.3.1. Rendgenska difrakcijska analiza (XRD)

Rendgenska difrakcijska analiza[32] koristi se za analizu kristaličnih uzoraka. Pomoću nje možemo identificirati analizirani kristalični materijal, odrediti njegovu strukturu, postojanje defekata u građi te identificirati onečišćenja. Također, moguća je i kvalitativna analiza. Uzorci za XRD analizu najčešće su praškasti polikristalični materijali. Uzorak se rotira goniometrom, čime se mijenja upadni kut zračenja, tj. difrakcijski kut, θ. Intezitet difraktiranog zračenja mjeri se detektorom, brojačem koji radi na principu ionizacijske komore. Dobiveni električni signali se pojačavaju i šalju na računalo, čime nastaje difraktogram, grafički prikaz ovisnosti inteziteta difraktiranog zračenja o difrakcijskom kutu. Svaki kristalični materijal ima svojstveni difraktogram. Položaji difrakcijskih maksimuma ovise o geometriji kristalne ćelije, a njihov intezitet o broju, vrsti i položaju atoma u njoj. Dvije različite tvari ne mogu dati isti difraktogram, stoga ako su dva difraktograma identična znači da su oba uzorka identična. To je temelj kvalitativne rendgenske analize tj. identifikacije nepoznatih kristaličnih uzoraka.

Mineraloški sastav uzoraka određen je rendgenskom difrakcijskom analizom praha (*engl. Powder XRD*) na instrumentu Shimadzu XRD-6000 kako bi se u konačnici dobio kvalitativni mineraloški sastav uzoraka. Uzorci su snimljeni u području 5 do 55 °2θ s korakom od 0.02 ° te vremenom zadržavanja od 0.6 s (40kV, 30mA).



Slika 11. XRD difraktometar Shimadzu D600

3.3.2. Termogravimetrijska analiza (TGA)

Termogravimetrijska analiza[33] je analitička tehnika kojom se prati promjena mase uzorka u ovisnosti o temperaturi i /ili vremenu, tijekom programiranog zagrijavanja uzorka u uvjetima kontrolirane atmosfere (dušik, zrak). Primjenjuje se kod: karakterizacije i identifikacije materijala, određivanja organskog udjela u uzorku (otapalo), određivanja anorganskog udjela u uzorku (pepeo), određivanja sastava uzorka te udjela dodataka (aditiva).

Termogravimetrijskom analizom (NETZSCH STA 409) određen je gubitak mase povišenjem temperature. Temperaturni interval mjerenja kretao se od 25 do 1200 °C brzinom zagrijavanja 10°C / min. Komora s uzorkom je ispunjena inertnim plinom kako bi se spriječila oksidacija tijekom mjerenja.



Slika 12. Termogravimetar NETZSCH STA 409

3.3.3. Konzistencija svježe cementne paste

Konzistencija svježe cementne paste ispitivana je kalupom u obliku krnjeg stožca (rasprostiranje na potresnom stoliću, slika 13.), položenom na pokretnu ploču s označenim radijusima za svaki centimetar, kako je to i naloženo normom EN 1015-3. U kalup se nanosi svježa pasta i to tako da bude potpuno zbijen, što se postiže uporabom žlice i dodavanjem morta po potrebi. Nakon što je kalup u potpunosti ispunjen zbijenim mortom, ostavi se da se slegne još barem 30 sekundi, te se kalup uklanja, a pomična se ploča podiže i spušta u

pravilnim intervalima ukupno 15 puta. Nakon zbijanja mjeri se radijus razlivene paste u dva okomita smjera, a dobivene vrijednosti ukazuju na konzistenciju i obradljivost paste.

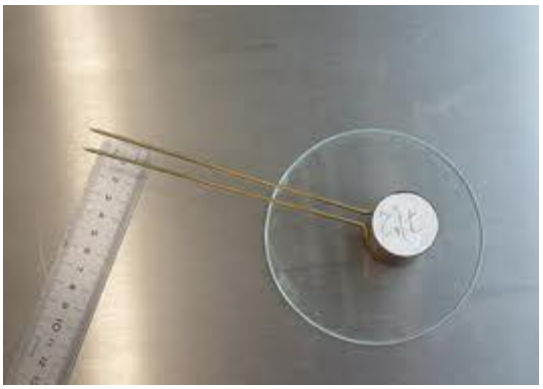


Slika 13. Potresni stolić

3.3.4. Volumna postojanost

Volumna postojanost je ispitivana La Chatelierovim prstenom (H=D=30), prikazanog na slici 14, rasječenim komadom lima s dvije kazaljke. Prstenovi za uzorke postavljeni su na nauljeni komadić laboratorijskog satnog stakla, te je u njih stavljena svježa pasta. Ključno je da pasta unutar prstena bude maksimalno zbijena, što se postiže lupkanjem i miješanjem pomoću žličice ili štapića. Kada je prsten do kraja ispunjen mortom, na njega se stavlja drugo laboratorijsko satno staklo, te se sve zajedno poklopi lakšim utegom.

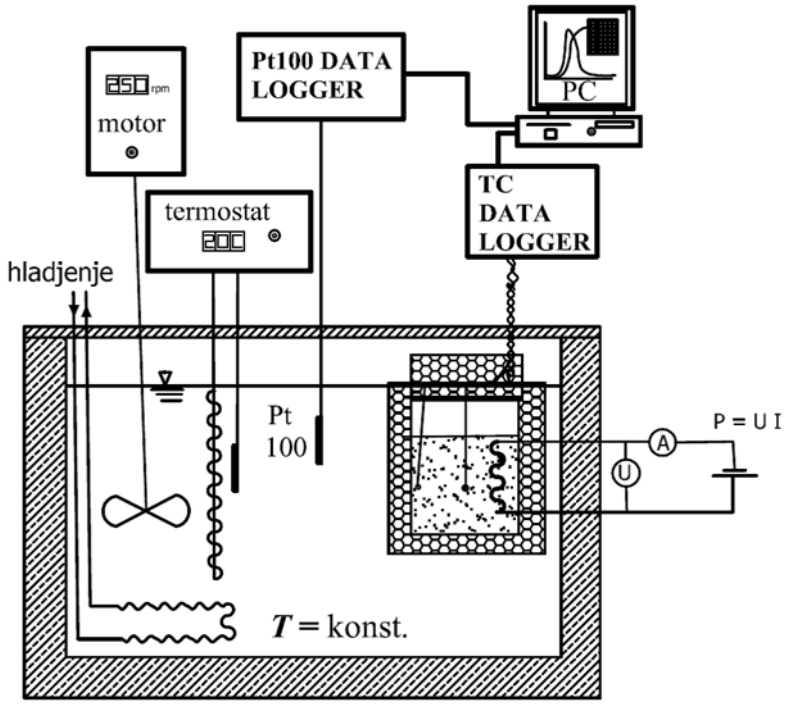
Kako eksperiment nalaže, sa La Chatelierovih prstenova nakon 24 sata uklanjaju se utezi i satna stakalca, te se mjeri udaljenosti između vrhova dvije kazaljke (d_1). Nakon toga se prstenovi stavljaju i vodu, te puste da vriju dva i pol sata, nakon čega se vade i ostavljaju 24 sata da se osuše. Jednom kad su suhi, ponovno se mjeri udaljenost između vrhova dvije kazaljke (d_2), a konačni se rezultat dobije iz razlike ova dva mjerenja ($d_2 - d_1$).



Slika 14. Le Chatelierov prsten

3.3.5. Kalorimetrija

Pojednostavljeni prikaz eksperimentalnog postava semi-adijabatskog kalorimetra [34] prikazan je na slici 12. Semi-adijabatski kalorimetar sastoji se od polistirenske izolacije, temperaturnih osjetila te termostatirane kupelji. Izolacija kalorimetra je od polistirena debljine unutarnjeg promjera $2R$ = 60 mm, visine h = 55 mm i debljine 10 mm. Kalorimetar se puni do ~ 2/3 visine s cementnom pastom odgovarajućeg v/c omjera te ostalih dodataka (pepela) uz kontinuiranu primjenu vibracija. Temperaturno mjerno osjetilo (termopar) je smješteno u središte uzorka te na unutarnju stijenku kalorimetra, kako je to prikazano na slici 15. To je ostvareno postavljanjem tankog drvenog štapića (1,3 mm) u aksijalnu os posudice. Kalorimetar se zatvara poklopcem te postavlja vertikalno u termostatiranu kupelj (±0.03°C). Uporabljen je K-tip termopara. Temperatura uzoraka tijekom hidratacije mjerena je termoparom K-tipa ((NiCr-AlCr), debljine žice od 0,2 mm) uređajem *PICO Logger* (20 bita, 8 kanala) koji je povezan s računalom pomoću programa *PicoLog for Windows* u obliku grafičkog i tabličnog prikaza. Hladno spojište termopara je spojeno na izotermni blok ulaznih konektora koji je sastavni dio mjernog uređaja *PICO Logger*.



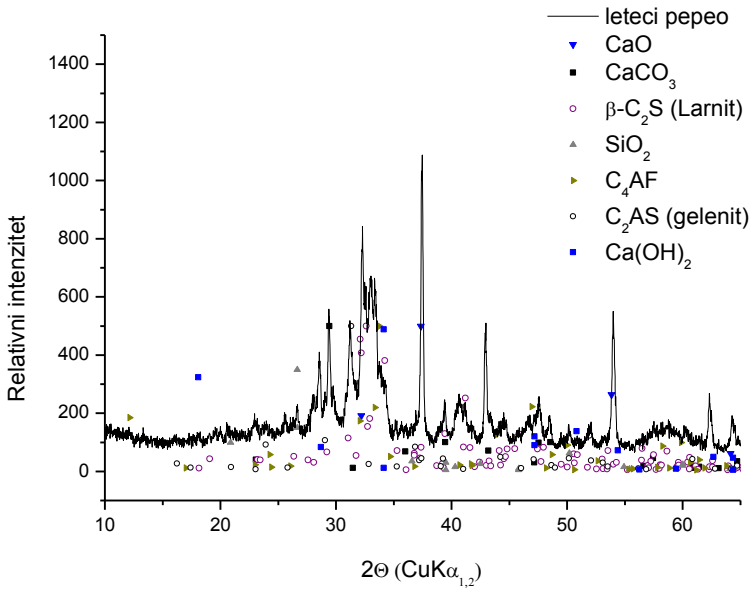
Slika 15. Pojednostavljeni prikaz eksperimentalnog postava semi-adijabatskog kalorimetra[34]

4. REZULTATI I RASPRAVA

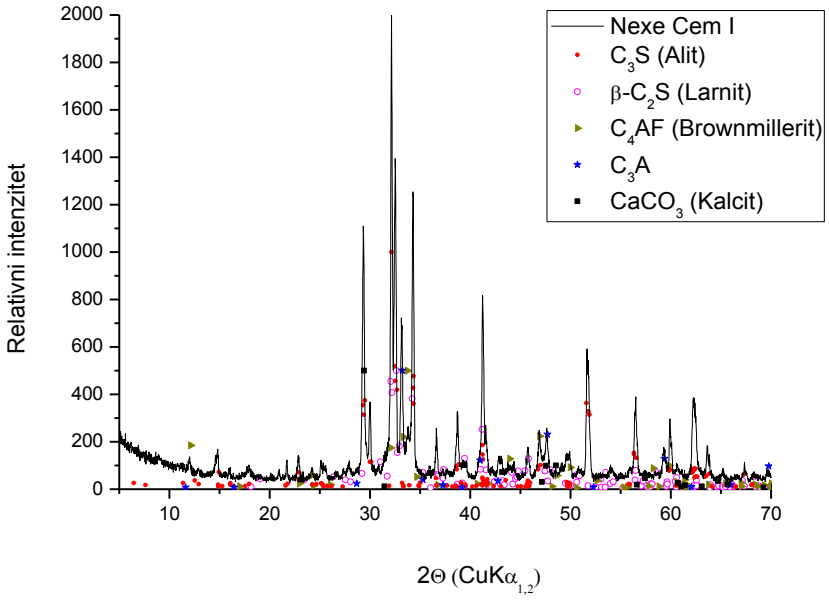
Istražen je utjecaj dodatka letećeg pepela na hidrataciju i svojstva pripravljenih cementnih kompozita pomoću rendgenske difrakcijske analize (XRD), termogravimetrijske analize (TGA) te kalorimetrije. Dobivenih rezultati i objašnjenja prikazani su u nastavku.

4.1. Rendgenska difrakcijska analiza (XRD)

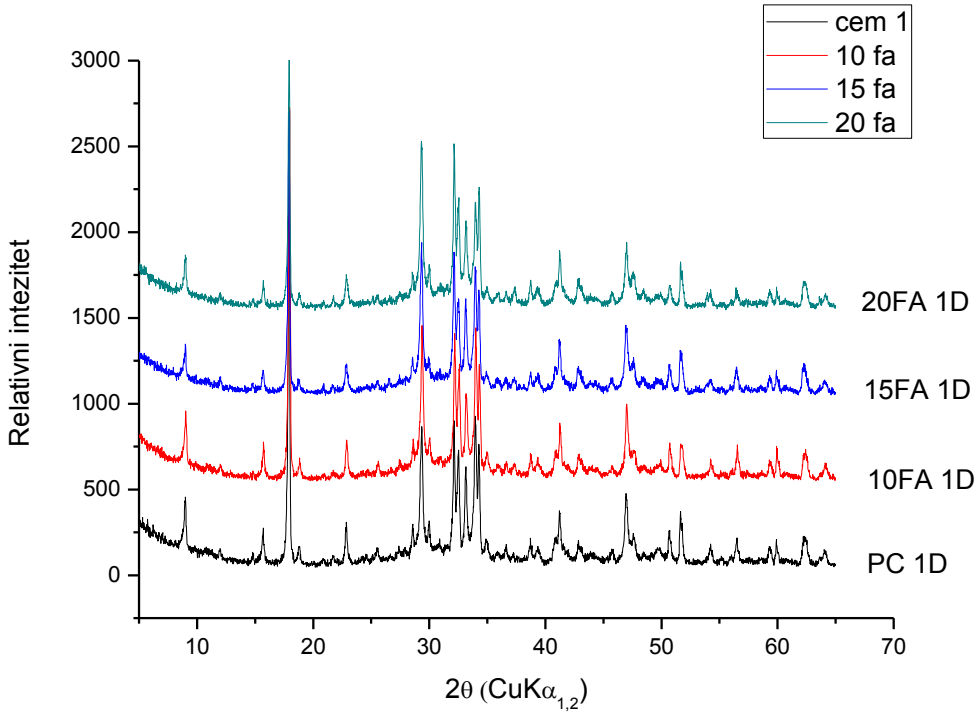
Kvalitativni mineraloški sastav cementnih kompozita određen je pomoću rendgenske difrakcijske analize. Dobiveni rezultati obrađeni su u programu OriginPro 8 i prikazani su u obliku difraktograma.



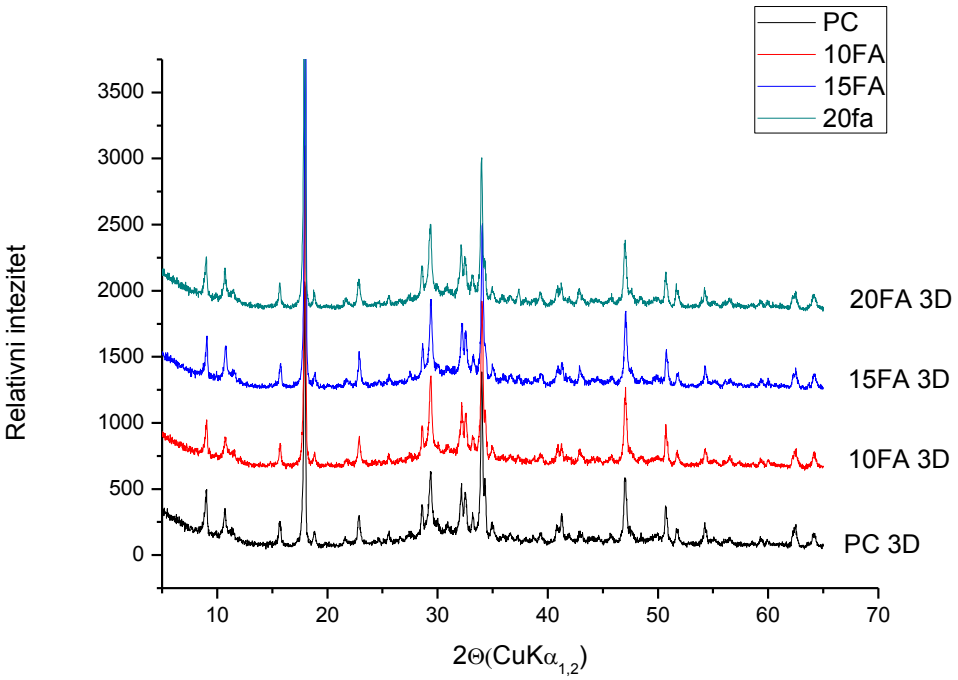
Slika 16. Difraktogram uzorka letećeg pepela (FA)



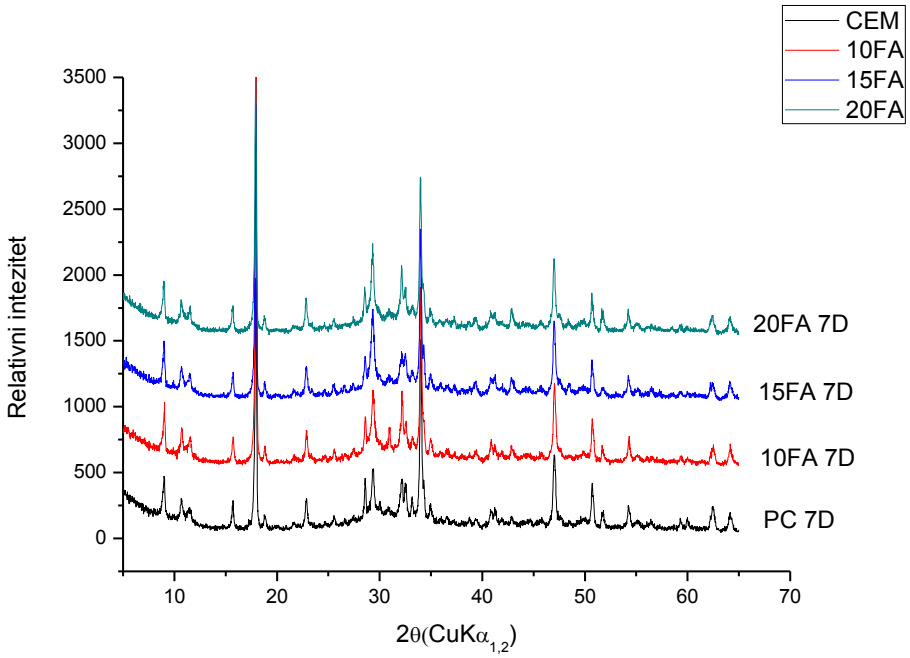
Slika 17. Difraktogram praha uzorka cementa (CEM I)



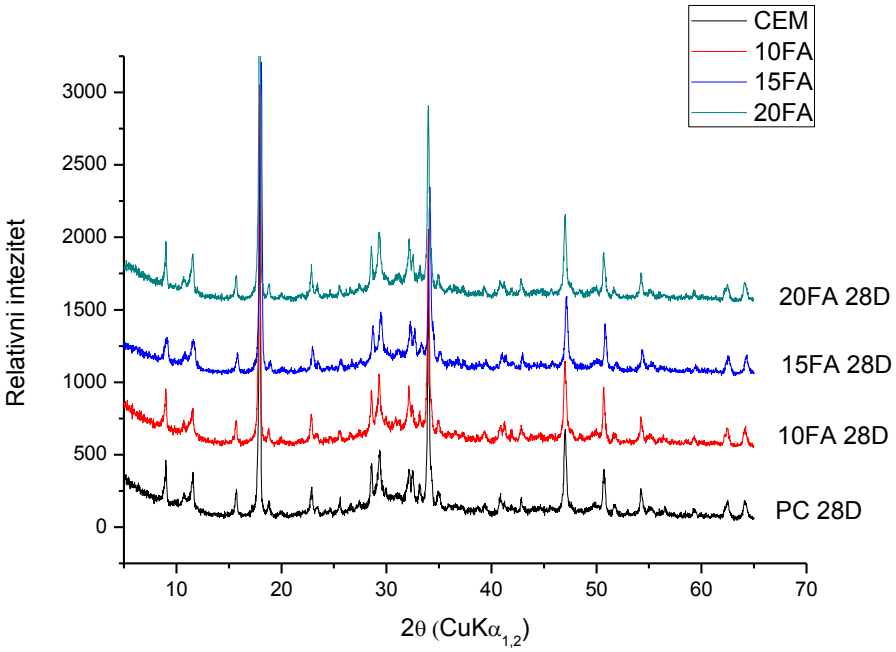
Slika 18. Difraktogram uzorka cementa hidratiziranog 1 dan: utjecaj dodatka letećeg pepela



Slika 19. Difraktogram uzorka cementa hidratiziranog 3 dana: utjecaj dodatka letećeg pepela



Slika 20. Difraktogram uzorka cementa hidratiziranog 7 dana: utjecaj dodatka letećeg pepela



Slika 21. Difraktogram uzorka cementa hidratiziranog 28 dana: utjecaj dodatka letećeg pepela

Na slici 16. prikazan je difraktogram letećeg pepela. Kvalitativnom analizom utvrđene su glavne mineralne faze uzorka: CaO, MgO, kalcit ($CaCO_3$), kalcij silikat (C_2S, larnit), kvarc (SiO_2), Brownmillerit (C_4AF), i kalcij alumosilikat (C_2AS), te su identificirane i potencijalne faze kao što su $Ca(OH)_2$. Pri 2θ kutu od 30° do 35° očitava se grupa najvećih intenziteta za larnit (C_2S) fazu, jednu od glavnih faza minerala portland cementa. Rezultati ove mineralne analize potvrđuju hidraulički potencijal i primjenu ovog letećeg pepela u svrhu zamjene cementa.

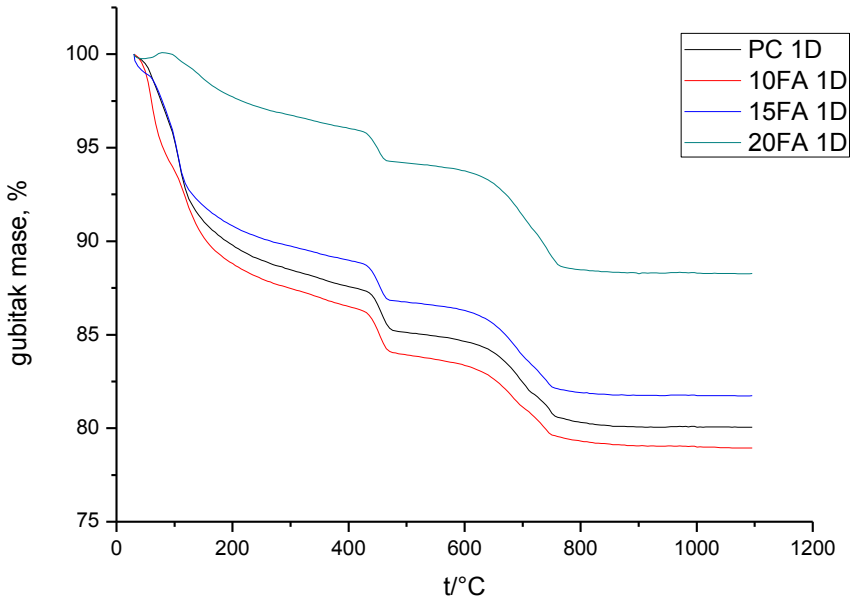
Na slici 17. prikazan je difraktogram uzorka CEM I. Kvalitativnom analizom utvrđene su glavne mineralne (Bogue) faze koje su C_3S, C_2S, Brownmillerit (C_4AF), i C_3A, te su identificirane i dodatne faze kao što su $CaCO_3$.

Slike 18-21. prikazuju difraktograme uzoraka cementa hidratiziranog 1, 3, 7 i 28 dana. Slike pojedinačno pokazuju utjecaj dodatka letećeg pepela. Kvalitativnom analizom utvrđeni su, osim glavnih mineralnih (Bogue) faza (slika 17.) i dodatni produkti hidratacije kao što su Etringit ($C_3A{\times}3CaSO_4{\times}32H_2O$), AFm (anionske gline) faze ($C_3A{\times}Ca(OH)_2{\times}xH_2O$) i Monosulfat ($C_3A{\times}CaSO_4{\times}13H_2O$) te njihovi karbonatizirani analozi. S vremenom hidratacije, vidi se relativni porast difrakcijskih maksimuma produkata hidratacije, ponajviše $Ca(OH)_2$,

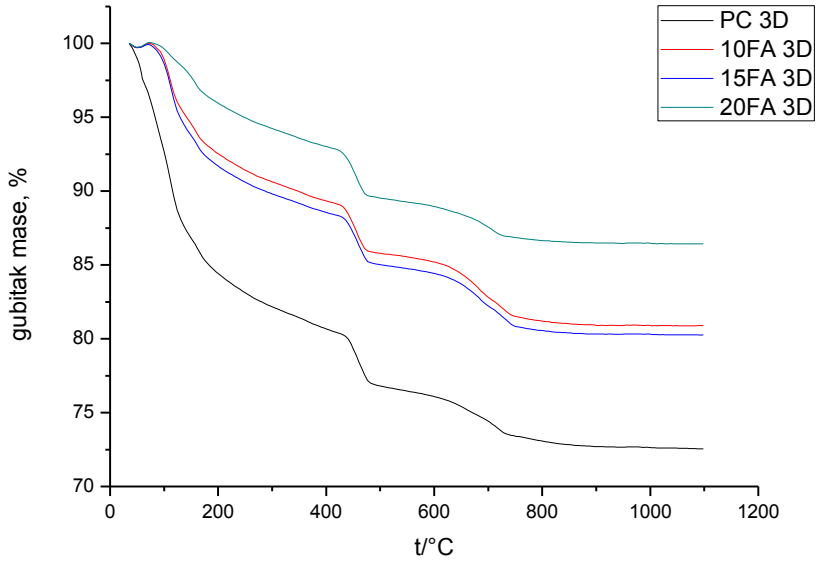
$CaCO_3$ i CSH gela, i Afm faza te Etringita. Difrakcijski maksimumi $CaCO_3$ i CSH gela se nažalost preklapaju te onemogućuju njihovu pojedinačnu semi-kvantitativnu analizu. Monosulfat se pojavljuje nakon 3 dana hidratacije, posebice pri hidrataciji miješanog cementa. Hidratacijom čistog pepela nastaje uglavnom AFm, bez etringita i monosulfata. Glavna promjena u produktima hidratacije cementa uslijed dodatka letećeg pepela je u nastanku Afm faza. Udio te soli raste s porastom dodatka letećeg pepela, te s vremenom hidratacije. Nakon 7 dana hidratacije uočeno je razdvajanje Afm faza na dvije faze, čiji razlog nije utvrđen.

4.2. Termogravimetrijska analiza

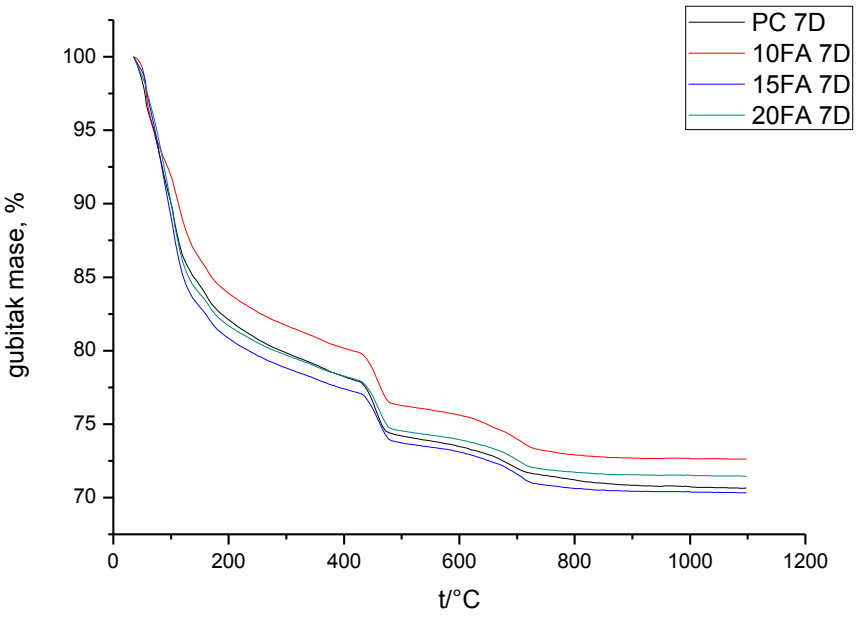
Pomoću termogravimetrijske analize (TGA) određen je gubitak mase povišenjem temperature te udio $Ca(OH)_2$ i $CaCO_3$. Rezultati su obrađeni u programu OriginPro 8 te su prikazani u obliku termogravimetrijske krivulje.



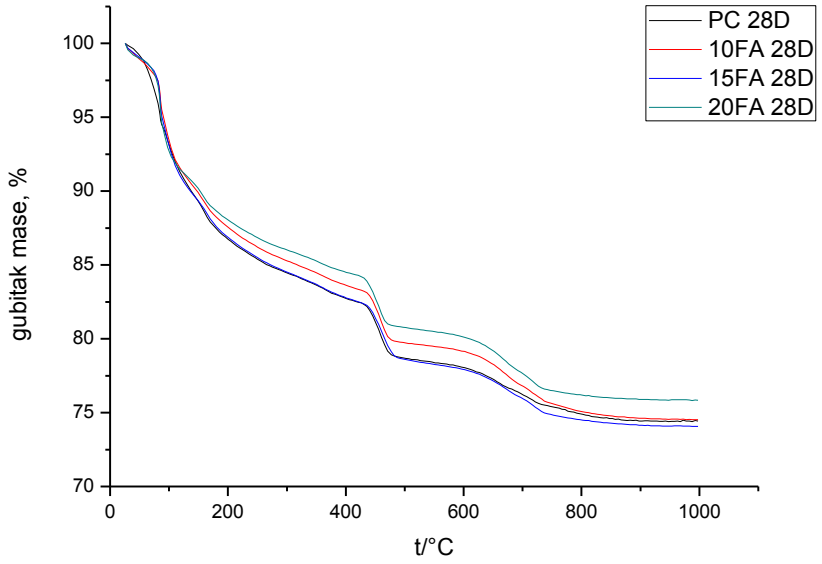
Slika 22. TGA analiza uzorka cementa hidratiziranog 1 dan



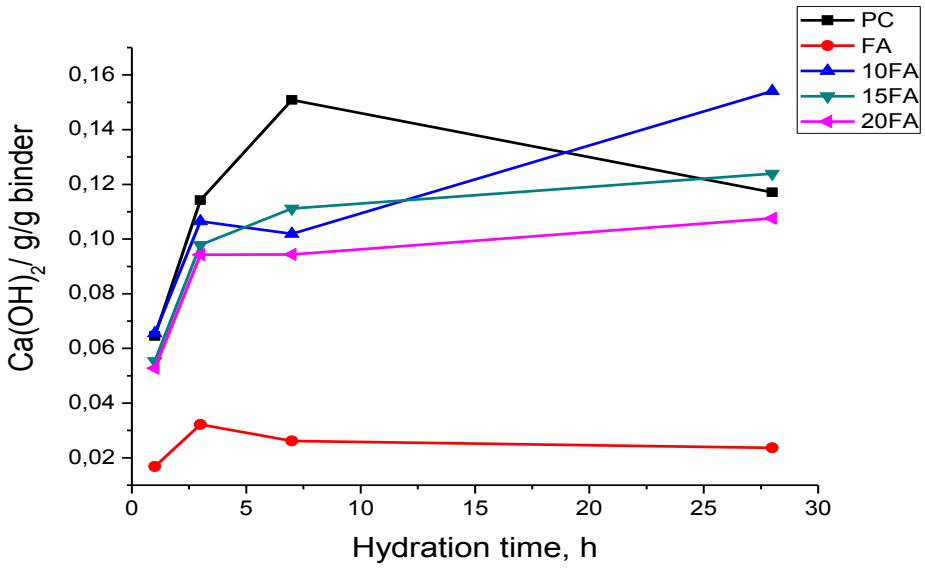
Slika 23. TGA analiza uzorka cementa hidratiziranog 3 dana



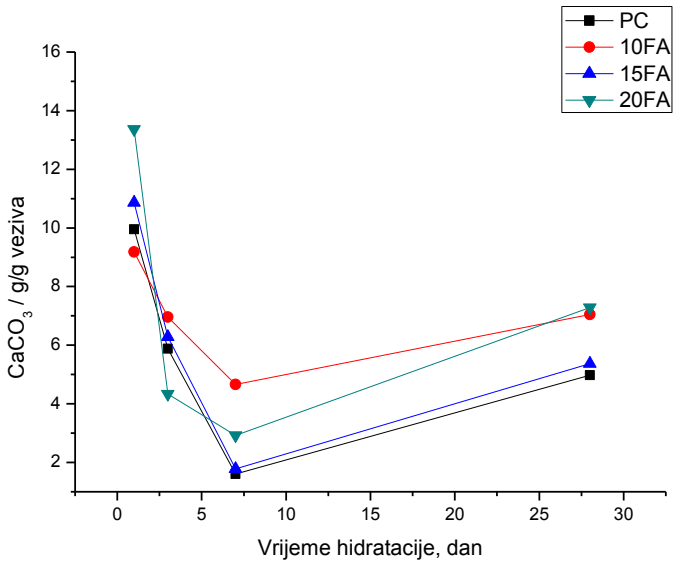
Slika 24. TGA analiza uzorka cementa hidratiziranog 7 dana



Slika 25. TGA analiza uzorka cementa hidratiziranog 28 dana



Slika 26. Grafički prikaz udjela $Ca(OH)_2$ na temelju TG analize (slike 22-25.)



Slika 27. Grafički prikaz udjela $CaCO_3$ na temelju TG analize (slike 22-25.)

Tablica 5. Rezultati određivanja udjela $Ca(OH)_2$ i $CaCO_3$ na temelju TG analize

	UZORAK	$\Delta m(Ca(OH)_2)$,%	$\Delta m(CaCO_3)$, %	Δm_{tot}, %	$Ca(OH)_2$, g/g	$CaCO_3$, g/g
1 D	PC	1,88	3,51	80,13	9,64544	9,95541
	10FA	1,93	3,19	78,97	10,04742	9,1807
	15FA	1,71	3,91	81,77	8,59729	10,86751
	20FA	1,41	5,19	88,22	6,57069	13,3705
3 D	PC	2,88	1,88	72,63	16,3018	5,88287
	10FA	2,83	2,48	80,95	14,37238	6,96277
	15FA	2,81	2,22	80,27	14,39171	6,2856
	20FA	2,74	1,65	86,54	13,01646	4,33326
7 D	PC	2,96	0,54	76,63	17,88006	1,60156
	10FA	2,96	1,49	72,62	16,75694	4,66313
	15FA	2,74	0,55	70,32	16,01883	1,77759
	20FA	2,75	0,92	71,49	15,81418	2,92476
28 D	PC	2,95	1,63	74,44	18,29202	4,97655
	10FA	3,01	2,31	74,52	16,60553	7,04509
	15FA	3,23	1,75	74,08	16,92507	5,36889
	20FA	2,90	2,43	75,82	15,72438	7,284

Iz termogravimetrijske analize (slike 22-25.) vidi se postepeno otpuštanje vode iz produkata hidratacije do oko 550°C te dekarbonatizacija iza oko 600°C. Raspad $Ca(OH)_2$ odvija se oko 430°C. Gubitak mase do 400°C je posljedica raspada CSH gela, AFm faza te Etringita. S vremenom hidratacije dolazi do porasta količine kemijski vezane vode (gubitak mase pri 1000°C je sve veći).

Na temelju gubitka mase (vode) pri 430°C, određenog tangencijalnim postupkom, te stehiometrije izračunata je količina $Ca(OH)_2$ po masi veziva (cement + leteći pepeo) i prikazana na slici 26.

Za hidrataciju cementa vidi se da udio $Ca(OH)_2$ postiže maksimum pri sedmom danu (za uzorke sastava 10FA i 20FA). Pad koncentracije $Ca(OH)_2$ nakon sedam dana posljedica je pucolanske reakcije, uslijed pucolana prisutnog u pepelu. Kod hidratacije letećeg pepela maksimum udjela $Ca(OH)_2$ postiže se pri trećem danu, što ukazuje na pucolansku aktivnost. S dodatkom pepela, dolazi do smanjenja količine $Ca(OH)_2$ što se objašnjava pucolanskom aktivnosti letećeg pepela biomase, ali i slabijom reaktivnosti cementa, tj. manjom proizvodnjom $Ca(OH)_2$.

Utjecaj karbonatizacije uzoraka je prikazan na slici 27. Do karbonatizacije dolazi tijekom hidratacije (otapanjem CO_2 iz zraka u alkalnom mediju i reakcijom s produktima hidratacije) ali i prekida hidratacije prilikom priprave praha za XRD i TG analizu.

4.3. Konzistencija i volumna postojanost cementne paste

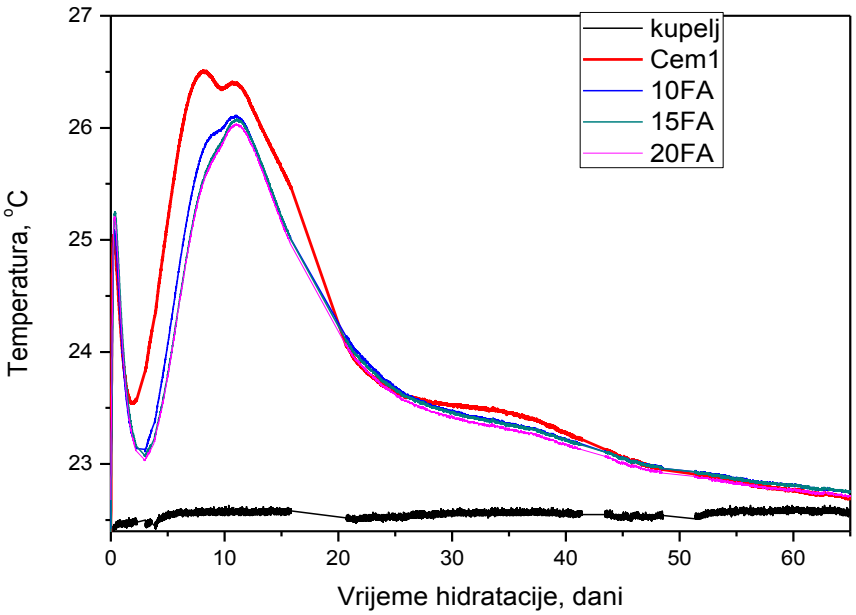
Tablica 6. Sastav uzoraka i rezultati mjerenja volumne postojanosti uz konzistenciju 150 ± 5 mm

UZORAK	CEM, g	FA, g	VODA, g	Voda/vezivo	d_1-d_2, mm
PC	80	0	24,8	0,300 l	0
PC10FA	72	8	24,8	0,308 l	0
PC15FA	68	12	24,8	0,316 l	2
PC20FA	64	16	24,8	0,324 l	3
FA	0	80	24,8	0,330 l	Mrvi se

Rezultati mjerenja volumne postojanosti cementne paste prikazani su u tablici 6. Da bi standardni test potvrdio volumnu postojanost cementne paste, rezultat mjerenja $d_2 - d_1$ mora biti manji od 10 mm. Uzrok volumne nepostojanosti je CaO i MgO koji su mrtvo pečeni, i njihovom odgođenom sporom hidratacijom dolazi do razaranja mikrostrukture očvrslog materijala. Rezultati mjerenja volumne postojanosti, tablica 6., pokazuju da dodatak od 10% FA karakterizira ista ekspanzija kao i sam cement. Dodatak 15 i 20% FA karkterizira malo veća postojanost ekspanzije, međutim ona je i dalje u granicama normale, tj. manja od 10mm.

4.4. Kalorimetrija

Razvoj topline hidratacije cementa određuje se pomoću diferencijalnog mikro-kalorimetra. Dobiveni rezultati obrađeni su u programu OriginPro te su prikazani u grafičkom obliku.



Slika 28. Promjena temperature uzorka u ovisnosti o vremenu hidratacije

Rezultati kalorimetrijskih mjerenja dani su na slici 28. koja prikazuje promjenu temperature uzorka u ovisnosti o vremenu hidratacije. Do porasta temperature uzorka dolazi zbog egzotermne reakcije hidratacije cementa koja oslobađa znatnu količinu topline. Na slici 28. vidi se početno indukcijsko razdoblje s vrlo malom brzinom oslobađanja topline, čije se trajanje produljuje s dodatkom letećeg pepela. Dodatkom pepela, usporava se brzina reakcije hidratacije. Zanimljivo je da dodatkom od 10 % dolazi do značajnog usporavanja hidratacije, ali daljnjim dodatkom od 15 i 20 % smanjenje je neznatno.

5. ZAKLJUČAK

U ovome radu istražena je kemija hidratacije cementa uz dodatak otpadnog letećeg pepela dobivenog kod spaljivanja drvne biomase. Ustanovljeno je da su glavne mineralne faze uzorka letećeg pepela: kalcijev oksid (CaO), kalcit ($CaCO_3$), kalcij silikat (C_2S, larnit), MgO, kvarc (SiO_2), Brownmillerit (C_4AF), i kalcij alumosilikat (C_2AS). Također je uočena grupa najvećih intenziteta za larnit (C_2S) fazu, jednu od glavnih faza minerala portland cementa. Rezultati ove mineralne analize potvrđuju hidraulički potencijal i primjenu ovog letećeg pepela u svrhu zamjene cementa.

Dodatkom 10 % pepela dolazi do značajnog usporavanja brzine reakcije hidratacije (i razvijanja topline), ali daljnjim dodatkom od 15 i 20 % smanjanje je neznatno. Hidratacijom čistog pepela nastaje uglavnom C_4AHx, a smanjenje udjela CH ukazuje na hidratnu i pucolansku reaktivnost pepela. Glavna promjena u produktima hidratacije cementa uslijed dodatka letećeg pepela je u nastanku C_4AHx, čiji udio raste s porastom dodatka letećeg pepela.

Kod hidratacije letećeg pepela maksimum udjela $Ca(OH)_2$ postiže se pri trećem danu, što ukazuje na hidratnu i pucolansku aktivnost. Pad koncentracije $Ca(OH)_2$ nakon sedam dana hidratacije posljedica je pucolanske reakcije, uslijed pucolana prisutnih u pepelu. S dodatkom pepela, dolazi do smanjenja količine $Ca(OH)_2$ nakon 28 dana hidratacije. To se može objasniti pucolanskom aktivnosti letećeg pepela biomase, ali i slabijom reaktivnosti cementa.

Kvalitativnom analizom utvrđeni su, osim glavnih mineralnih (Bogue) faza i dodatni produkti hidratacije kao što su Etringit ($C_3A{\times}3CaSO_4{\times}32H_2O$), AFm (anionske gline) faze tipa Friendl-ova sol ($C_3A{\times}CaCl{\times}10H_2O$) i Monosulfat ($C_3A{\times}CaSO_4{\times}13H_2O$) te njihovi karbonatizirani analozi.

Rezultati ukazuju na moguću oporabu i korištenje pepela biomase u ekološkim cementnim materijalima, što doprinosi smanjenju uporabe prirodnih sirovina, smanjenju zagađena pri proizvodnji cementa te manjem negativnom utjecaju na okoliš.

6. LITERATURA

1. Margeta, K., Farkaš, A., Glasnović, Z., "*Građevni materijali budućnosti"*, Građevinar 63 (2011) 11.
2. Directive 2009/28/EC "Promotion of the use of energy from renewable resources"
3. Carrasco-Hurtado, B., Corpas-Iglesias, F.A., Cruz-Perez, N., Terrados-Cepeda, J., Perez-Villarejo, L., "Addition of bottom ash from biomass in calcium silicate masonry units for use as construction material with termal insulating properties", Construction and Building Materials 52 (2014) 155-165.
4. Obernberger I., Supancic, K., "Possibilities of ash utilization from biomass combustion plants," in Proceedings of the 17th European biomass conference & exhibition, Hamburg, Germany, 2009.
5. http://www.cemex.hr/Povijestcementaibetona.aspx (17.06.2015)
6. http://www.rumford.com/articlemortar.html (17.06.2015)
7. European committee for standardization, „*Cement - Part 1: Composition, specifications and conformity criteria for common cements*", EN 197-1 (2000) 7-8
8. Đureković A.:*Cement, cement composite and concrete admixtures* (in Croatian). Školska knjiga, Zagreb, 1996.
9. http://www.cembureau.be/about-cement/key-facts-figures (17.06.2015)
10. ASTM C 150-94. Standard Specification for Portland Cement. In annual Book of ASTM Standards Vol. 04.01., pp. 125-129. American Society for Testing and Materials, Philadelphia, PA.
11. http://iti.northwestern.edu/cement/monograph/Monograph3_6.html (16.06.2015.)
12. Saeed, K.A., Kassim, K.A., Nur H., „Fizikalno-kemijska karakterizacija kalionske gline s dodatkom cementa", Građevinar 66 (2014)6, 513-521
13. http://www.acmp.co.za/cement_manufacturing_process.htm (07.02.2015).
14. Diamond, S., "*Cement pastes: rheology and evolution of properties and structures"*, Proc 7th ICCC, Paris, Vol IV (1980) 113-123.
15. Massazza, F., Daimon, M., "*Chemistry of hydration of cements and cementious systems",* Proc 9 th ICCC, New Delhi, Vol 1 (1992) 383-446
16. R.H. Bouge, *The Chemistry of Portland Cement,* 2.nd ed., Reinhold Publ. Comp., New York, 1955

17. Jawed, I., Skalny, J., Young, J.F., "*Hydration of portland cement*", Applied Sci. Publ., London, 1983., str. 237-317
18. http://www.understanding-cement.com/hydration.html (18.06.2015)
19. Taylor, H.F.W., "*Chemistry of cement hydration"*, Proc 8th ICCC, Rio de Janeiro, Vol I (1986) 82-110
20. Jelenić, I., Bezjak, A.," *On the hydration kinetics of alpha' – and beta – modifications od dicalcium siilcate",* Cem.Concr.Res., Vol 11 (1981) 467-471.
21. Breval, E., "C_3A *hydration",* Cem.Concr.Res., Vol 6 (1976) 129-138.
22. http://www.grad.hr/rescue/state-of-the-art/pucolanska-aktivnost/ (18.06.2015)
23. Chappex, T., Scrivener K., „Alkali fixation of C-S-H in blended cement pastes and its relation to alkali silica reaction", Cement and Concrete Research (2012), 1049–1054
24. https://www.lime.org.uk/products/mortars-and-plasters/pozzolans/ (18.06.2015)
25. http://www.concretecountertopinstitute.com/blog/2011/10/the-use-of-pozzolans-in-concrete/ (18.06.2015)
26. Labudović B.*: Osnove primjene biomase*, Energetika marketing, Zagreb, veljača 2012.
27. Šegon, V., Domac, J., *Biomasa kao izvor energije*, Energetski institut Hrvoje Požar. http://www.eihp.hr/hrvatski/projekti/revetis/pdf/REVETIS-BIOMASA.pdf
28. Francescato V., Antonini E., Bergomi L.Z., *Priručnik o gorivima iz drvne biomase*, prijevod: mr.sc. Šegon V., dipl.ing. Raić K.(REGEA), Zagreb, 2008.
29. http://www.acaa-usa.org/About-Coal-Ash/What-are-CCPs/Fly-Ash (18.06.2015)
30. Ban C.C., Ramli M., "*The implementation of wood waste ash as a partial cement replacement material in the production of structural grade concrete and mortar: An overview,*" Resources, Conservation and Recycling 55 (2011) 669–685.
31. R.C.E. Modolo i sur., *Mortar formulations with bottom ash from biomass combustion*, Construction and Building Materials 45 (2013) 275-281
32. Christopher Hammond, *The Basics of Crystallography and Diffraction*, Oxford University Press, 1997.
33. http://www.andersonmaterials.com/tga.html (10.02.2015.)
34. Ukrainczyk, N., Vrbos, N., Matusinović, T., "*Influence of transition metal-chloride salts on CAC hyrdation"* International conference on materials, tribology and recycling: MATRIB 2009, Vela Luka, Croatia, June 2009, 203-210.

ŽIVOTOPIS

OSOBNI PODACI

Ime i prezime	Zita Turk
Datum i mjesto rođenja	02.03.1991.
Adresa	Odvojak Bogumila Tonija 1, 10430 Samobor
Telefon	099/3160248
E – mail	zita.turk@yahoo.com

OBRAZOVANJE

2013. – 2015.	Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb Diplomski studij, Kemija i inženjerstvo materijala
2009. – 2013.	Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb Preddiplomski studij, Kemija i inženjerstvo materijala
2005. – 2009.	Opća gimnazija A.G. Matoš, Samobor

RADOVI

2015. Znanstveni rad:

„Valorizacija otpada industrijske proizvodnje šećera za pripravu biorazgradivog polimernog materijala“, mentor: izv. prof. Juraj Šipušić

2014. Znanstveni rad:

„Oporaba otpada nastalog spaljivanjem biomase za pripravu ekoloških građevnih materijala“, mentor: izv.prof. Nevenka Vrbos

2013. Završni rad:

„Sol-gel sinteza aluminijeva oksida“, mentor: prof. Stanislav Kurajica

NAGRADE

2014.	Dekanova nagrada

VJEŠTINE

Strani jezik	Engleski (aktivno), Talijanski i Francuski (pasivno)
Vozačka dozvola	B – kategorija
Rad na računalu	Aktivno korištenje MS Office alata (Word, Excel, Power Point), poznavanje rada u OriginPro programu