Oporaba pepela biomase u cementnim materijalima

Žagar, Danijel

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:149:734892

Rights / Prava: In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

Download date / Datum preuzimanja: **2024-03-29**

Repository / Repozitorij:

Repository of Faculty of Chemical Engineering and Technology University of Zagreb

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU

FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE

SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Danijel Žagar

DIPLOMSKI RAD

Zagreb, srpanj 2015.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU

FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE

SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Danijel Žagar

OPORABA PEPELA BIOMASE U CEMENTNIM MATERIJALIMA

DIPLOMSKI RAD

Voditelj rada: Izv.prof.dr.sc. Nevenka Vrbos

Članovi ispitnog povjerenstva: Izv.prof.dr.sc. Nevenka Vrbos

Izv.prof.dr.sc. Juraj Šipušić

Prof.dr.sc. Emi Govorčin Bajsić

Zagreb, srpanj 2015.

Zahvala

Zahvaljujem svojoj mentorici, prof.dr.sc. Nevenki Vrbos na zalaganju,

stručnoj pomoći i strpljenju prilikom izrade diplomskog rada,

dr.sc. Nevenu Ukrainczyku na velikoj pomoći pri izradi ovog diplomskog rada,

te svima na Zavodu za anorgansku kemijsku tehnologiju i nemetale.

Puno hvala mojim roditeljima na potpori i strpljenju tijekom mog školovanja,

bratu i sestri, Magdaleni (najviše na strpljenju), kolegama sa faksa i prijateljima koji su bili uz mene.

Ovaj rad je izrađen na Zavodu za anorgansku kemijsku tehnologiju i nemetale Fakulteta kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu, pod mentorstvom izv.prof.dr.sc.Nevenke Vrbos.

SAŽETAK

U ovome radu istražena je zamjena cementa i pijeska s otpadnim letećim pepelom od spaljivanja drvnog otpada u Hrvatskoj. Ovaj pepeo ima relativno veliki udio slobodnog CaO i MgO, ali i povoljne minerale Ca_2SiO_4, Ca_2AlFeO_5 i $Ca_2Al_2SiO_7$, karakteristične za cement, čime je opravdana njegova primjena u svrhu zamjene dijela cementa. Već i sam leteći pepeo, te u smjesi sa cementom, pokazuje znatnu hidratnu i pucolansku aktivnost. Glavni utjecaj na kemiju hidratacije cementa je u nastanku C_4AHx. Dodatak pepela do 20% smanjuje: gustoću slagaline čestica, kapilarno upijanje, tlačnu i savojnu čvrstoću (10-15% nakon 28. dana), ali povećava ekspanziju (unutar norme) i poroznost. Optimalni sastav novih cementnih materijala je 15-20%-tni dodatak letećeg pepela biomase (po masi cementa) za zamjenu cementa i pijeska pri čemu se čestice koje su veće od 80 μm uzimaju za zamjenu pijeska, a manje čestice za zamjenu cementa.

Ključne riječi: Biomasa, Održiva gradnja, Ekološki cementni materijali, Oporaba otpada.

ABSTRACT

This work investigates replacement of cement and sand with fly ash waste generated from combustion of wood waste in Croatia. The ash has a relatively high fraction of CaO and MgO, but also Ca_2SiO_4, Ca_2AlFeO_5, $Ca_2Al_2SiO_7$ minerals characteristic to cement thus justifying it's application as cement replacement. Even the hydration of the ash alone, as well as blended with cement, exhibits large hydraulic and pucolanic activity. The main effect on cement hydration chemistry is in formation of C_4AHx product. Addition of up to 20% (per cement mass) decreases: particle packing density, capillary absorption, compressive and flexural strength (10-15% at 28 days), and increases volume expansion (within norm limit), and porosity. Optimal mixture design of the novel cementitious materials would be a 15-20% of biomass fly ash loading (per cement mass) for both cement and sand replacement, in which the particles larger than 80 μm are considered as replacement of sand, while smaller of cement.

Keywords: Biomass, Sustainability, Ecological cement based materials, Waste.

SADRŽAJ

1 UVOD 1

2 TEORIJSKI DIO 2

2.1 BIOMASA 2

2.1.1 Podjela biomase 2

2.1.2 Svojstva biomase 3

2.1.3 Izgaranje biomase 4

2.2 LETEĆI PEPELI 6

2.2.1 Pepeo dobiven izgaranjem drvnog otpada 6

2.3 PORTLAND CEMENT 7

2.3.1 Proizvodnja portland cementa 8

2.4 SVOJSTVA CEMENTNIH MATERIJALA 13

2.4.1 Osnovna svojstva cementnih materijala 13

2.4.2 Reološka svojstva cementnih materijala 13

2.4.3 Metode mjerenja reoloških svojstava 13

2.4.3.1 Test razlijevanja 13

2.4.3.2 Binghamov model 14

2.5 ČVRSTOĆA BETONA 15

2.5.1 Čvrstoća betona, vrijeme slijeganja i vrijeme stvrdnjavanja 15

2.5.2 Mjerenje čvrstoće betona 15

2.5.3 Čimbenici koji utječu na čvrstoću betona 17

2.5.4 Voda u građevnim materijalima 18

2.5.4.1 Vodoupojnost i kapilarna elevacija 18

3 EKSPERIMENTALNI DIO 20

3.1 KORIŠTENI MATERIJALI 20

3.2 PLAN EKSPERIMENTA 20

3.3 PRIPREMA MORTA 21

3.4 EKSPERIMENTALNE METODE 22
3.4.1 Određivanje volumne mase cementa u rastresitom stanju 22
3.4.2 Određivanje volumne mase u zbijenom stanju 23
3.4.3 Konzistencija 24
3.4.4 Volumna postojanost 24
3.4.5 Savojna i tlačna čvrstoća 25
3.4.6 Otvorena poroznost 26
3.4.7 Rendgenska difrakcijska analiza, XRD 27
3.4.8 Vodoupojnost otvrdnulog morta 27
4 REZULTATI 28
4.1 Volumna masa i gustoća slagalina 28
4.2 Rendgenska difrakcijska analiza, XRD 31
4.3 Konzistencija svježeg morta 33
4.4 Volumna postojanost 33
4.5 Savojna i tlačna čvrstoća 34
4.6 Otvorena poroznost 37
4.7 Vodoupojnost otvrdnuloga morta 38
5 RASPRAVA 40
6 ZAKLJUČAK 44
7 POPIS SIMBOLA KORIŠTENIH U RADU 45
8 LITERATURA 46
9 ŽIVOTOPIS 49

1 UVOD

Cementna industrija proizvodi 5-7% od ukupnih antropogenih emisija CO_2, a trenutna svjetska proizvodnja iznosi više od 2 milijardi t/god. Inovativni sastavi cementnih materijala sa smanjenim udjelom cementnog klinkera, ali dobrim primjenskim svojstvima, znatno doprinose smanjenju štetnih emisija i uštedi energije i prirodnih resursa. Dodavanje pucolanskih materijala (npr. u obliku industrijskih nus-produkata kao što su leteći pepeli) u klinker poboljšava primjenska svojstva ugrađenog materijala, ekološku i ekonomsku računicu, te predstavlja glavnu smjernicu prema održivoj proizvodnji cementnih materijala. U ovom radu to se odnosi na pepeo iz biomase koji ima veliki potencijal korištenja u građevinarstvu, bilo kao sirovina, dodatak ili punilo.

U Hrvatskoj, drvni pepeo generira se u pilanama, prerađivačkoj drvnoj industriji, spaljivanjem drvnog otpada (iz šuma i drvnih industrija), poput kore, grančica itd. 48% površine Hrvatske zauzimaju šume što predstavlja veliki potencijal za korištenje biomase kao goriva. Trenutno postoje tri vrste (rešetkaste peći) kogeneracijskih postrojenja električne i toplinske energije na biomasu u Hrvatskoj, koji su dio drvne industrije, što rezultira količinom pepela u iznosu od 2,100 tona godišnje.

Cilj ovoga istraživanja je pronaći način kako zbrinuti otpadni pepeo iz spalionica drvne biomase u Hrvatskoj. Zamisao je istražiti sastav i svojstva industrijskog pepela i pokušati ga upotrijebiti kao zamjenu za cement i pijesak.

2 TEORIJSKI DIO

2.1 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 dijelovi komunalnog i industrijskog otpada čije je energetsko korištenje dopušteno[1].

2.1.1 PODJELA BIOMASE

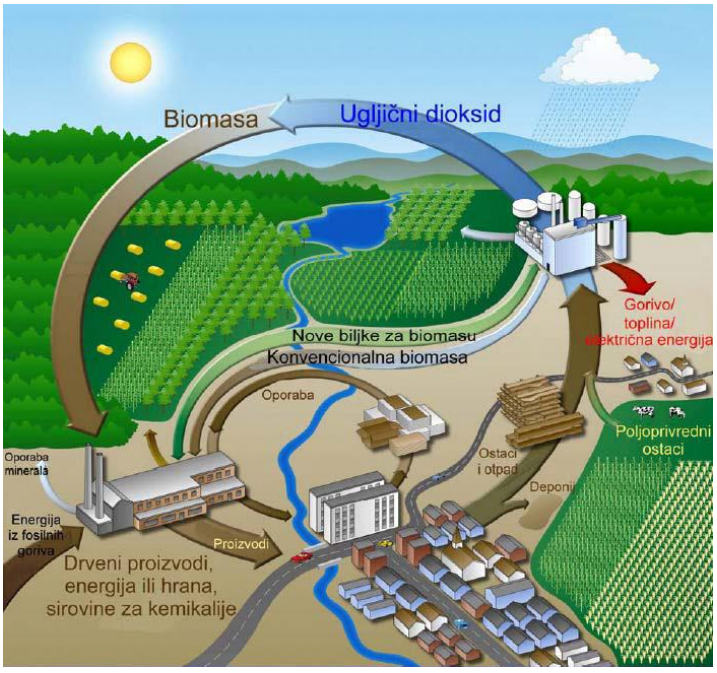
1. Prema porijeklu[1]:
    a) Šumska ili drvna biomasa:
        - Ostaci i otpaci iz šumarstva i drvno-prerađivačke industrije
        - Proizvodi ciljanog uzgoja (energetski nasadi)
    b) Ne drvna biomasa:
        - Proizvodi ciljanog uzgoja (brzo rastuće alge i trave)
        - Ostaci i otpaci iz poljoprivrede
    c) Biomasa životinjskog podrijetla:
        - Životinjski otpad i ostaci
2. Prema konačnom pojavnom obliku:
    a) Kruta biomasa
    b) Bioplinovi
    c) Kapljevita biogoriva (alkohol, biodiesel)

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.

2.1.2 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 izgaranjem. 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 1.



Slika 1. Biomasa i okoliš[2]

Fizikalna svojstva biomase su:

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

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.

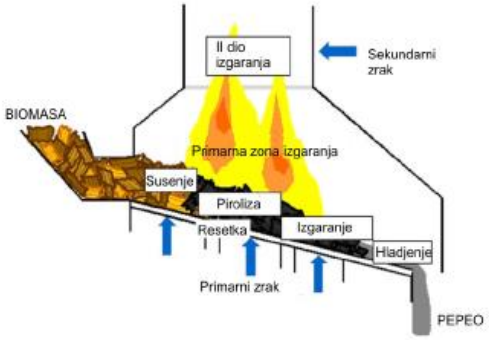
Pored atoma ugljika, vodika, kisika i dušika u sastavu su također sumpor, željezo, kalcij, kalij, klor i metali u tragovima. U sastavu biomase su često prisutni alkalni kalij, natrij i spojevi klora u značajnim količinama. Analize kojima se definiraju kemijska svojstva krutih goriva su analiza sastava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

2.1.3 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. 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)

a)



b)



Slika 2. Prikaz izgaranja biomase u a) ložištima s pomičnom rešetkom i b) mjehurićastom fluidiziranom sloju[9]

Pepeo koji nastaje izgaranjem može se podijeliti u dvije kategorije:

- Ne sagorena 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 3. Ložišni pepeo[9]

- 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/m^3



Slika 4. Leteći pepeo[9]

2.2 LETEĆI PEPELI

Leteći pepeli su ostaci nastali spaljivanjem mljevenog ugljena, a često se označuju i kao mineralni dodaci za beton. Mogu se dodavati u beton u relativno visokim udjelima s obzirom na masu cementa kao fino zrnato 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.

2.2.1 PEPEO DOBIVEN IZGARANJEM DRVNOG OTPADA

Leteći pepeo je ostatak nastao izgaranjem organskog materijala (najčešće drveta ili ugljena), a sastoji se od finih čestica, koje se dižu zajedno s plinovima nastalim izgaranjem. Fine čestice pepela se u industrijskim postrojenjima skupljaju uz pomoć elektrostatskih taložnika i

čestičnih filtera, izdvajaju se i skladište zajedno s pepelom s dna, te koriste kao pucolanski materijali, pa se tako čak 43% svog otpadnog pepela reciklira na ovaj način.

Sastav letećeg pepela ovisi o sastavu ugljena, što znači da nije moguće dati neke opće udjele, iako se može reći se svaki leteći pepeo većinom sastoji od silicijeva dioksida i kalcijeva oksida. Od ostalih, za zdravlje ljudi i sama svojstva konačnog proizvoda štetnih sastojaka, valja izdvojiti tragove arsena, berilija, bora, kroma, kobalta, olova, mangana, molibdena, selena, stroncija i vanadija. Ovi elementi su i glavni argument ekoloških društava i društava za zaštitu potrošača protiv uporabe letećeg pepela u građevinske ili neke druge svrhe, ali njihove su koncentracije toliko malene, da jednostavno ne predstavljaju značajnu prijetnju živim organizmima.

Uporaba letećeg pepela je uistinu široka, pa ga se tako osim građevine upotrebljava i u stabilizaciji otpada, stabilizaciji nestabilnog tla, poljoprivredi (gnojivo, hrana za stoku), smanjenju temperature ledišta vodenih površina i svakodnevnim proizvodima (kozmetika, dijelovi automobila, pasta za zube i slično). Ipak, daleko najviše letećeg pepela upotrebljava se u industriji cementa, i to kao punilo i zamjena za portland cement, s kojim dijeli neka svojstva, a daleko je jeftiniji. Osim toga, leteći pepeo pospješuje obradivost samog cementnog materijala uz smanjenje potrebe za vodom, a njegova je proizvodnja daleko ekološki prihvatljivija od proizvodnje portland cementa. 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.

2.3 PORTLAND CEMENT

Riječ cement dolazi od latinskih riječi caedare = lomiti i lapidem = kamen. Cement je relativno novo vezivo, koje svoje korijene vuče iz doba antičke Grčke i velikog egipatskog carstva, ali se u obliku sličnom onom današnjem počinje proizvoditi tek sredinom 19. stoljeća. David Saylor je 1871. godine patentirao još uvijek najraširenij u vrstu cementa, portland cement, a tek 1877. godine dobivamo prvu standardnu specifikaciju, koja je u sebi objedinila sve sastojke, proizvodne procese i svojstva tog materijala. Što se tiče samog imena, portland cement ga je dobio po fizičkoj i fizikalnoj sličnosti sa tzv. „portlandskim vapnencem", koji se vadio iz kamenoloma u Dorsetu.

Obični se portland cement prema američkoj normatizacijskoj specifikaciji ASTM C 150-94 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."

Europske norme za cement, koje i mi u Hrvatskoj slijedimo, naznačene su specifikacijom EN 197-1, a portland cement svrstavaju u istu kategoriju kao i druge vrste cemenata, te ih zajedno definiraju na sljedeći način: „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."

Prema svojem mineralnom sastavu cementi se dijele na[30]:

- Silikatni cementi
    - Čist portland cement
    - Portland cement sa dodacima
    - Pucolanski cement
    - Metalurški cement
    - Miješani cement
    - Bijeli cement
- Aluminatni cementi

2.3.1 PROIZVODNJA PORTLAND CEMENTA

Za proizvodnju cementa upotrebljava se više vrsta mineralnih sirovina, od kojih su primarni vapnenac i lapor, zatim glina, pijesak, tufovi, boksit, rude željeza, gips i dr. Također se koristi industrijski otpad poput talioničke troske i letećeg pepela. Bitno je da sirovine budu izvor minerala potrebnih za formiranje klinkera ili pak izvor potrebnih aditiva koji se dodaju pri meljavi klinkera, a koje sirovine će se upotrijebiti ovisi o dostupnosti ovih sirovina na nekom području te o vrsti i svojstvima cementa koji se proizvodi. Proizvodnja portland cementa je vrlo složen proces (Slika 5), koji se odvija u nekoliko različitih stupnjeva te započinje pretvorbom početne sirovine u portland cementni klinker, a završava nastankom cementne paste.

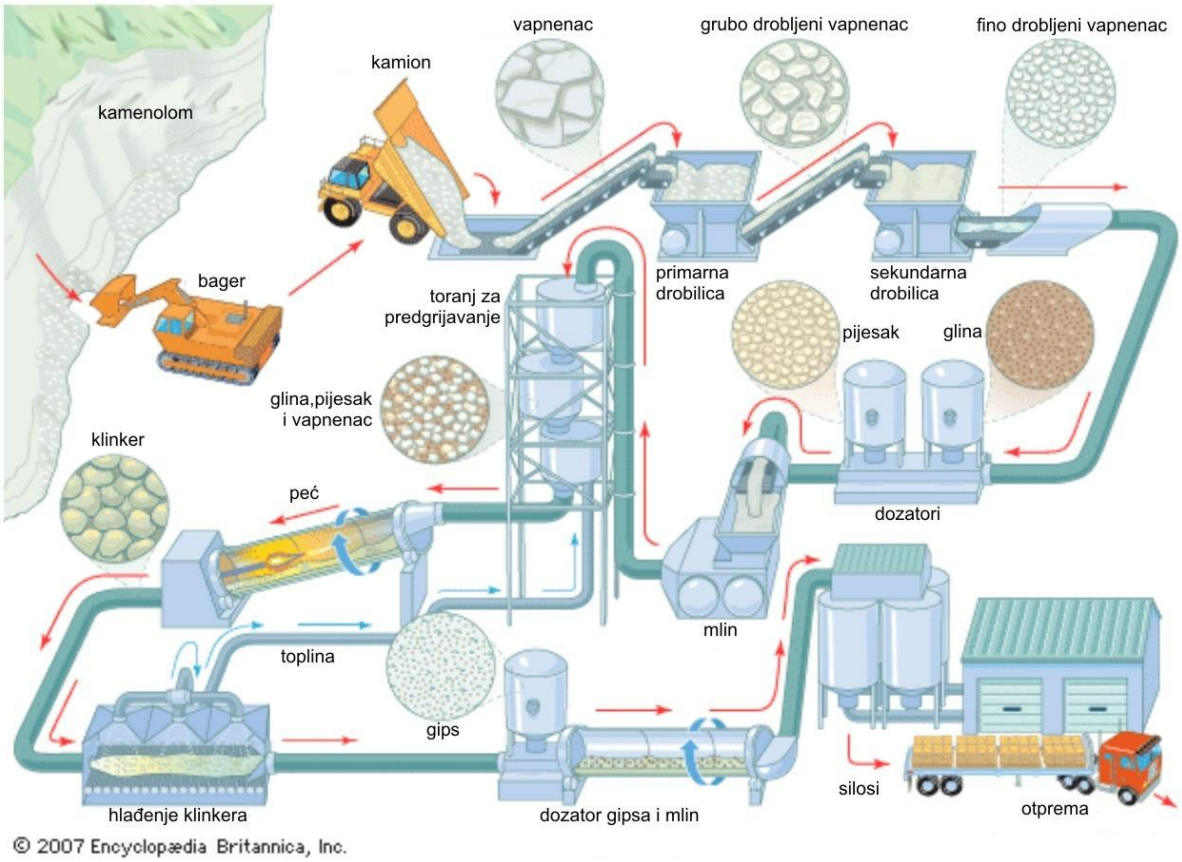
Portland cementni klinker se dobiva pečenjem homogeniziranih sirovina koje uglavnom sadrže CaO, SiO_2 te u manjoj količini Al_2O_3 i Fe_2O_3 dok se kao prateći sastojci javljaju MgO, K_2O, N_2O, FeO i SO_3. Kemijske reakcije do kojih dolazi u procesu proizvodnje portland cementa, djelomično se odvijaju 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.

Glavne mineralne faze:

- **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 jeste 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 5. Proces proizvodnje portland cementa[30]

Glavni mineral potreban za proizvodnju klinkera je kalcijev karbonat ($CaCO_3$) koji je visoko zastupljen u vapnencima i nekim laporima. To je razlog zašto su ove sirovine važne za proizvodnju cementa. Osnovna reakcija u proizvodnji klinkera je kalcinacija kalcijevog karbonata u kojoj se on, pri temperaturi iznad 900 °C u peći, razlaže na ugljični dioksid i kalcijev oksid ili živo vapno (CaO) prema jednažbi:

$$CaCO_3 + \text{toplina} \rightarrow CaO + CO_2 \qquad (1)$$



Slika 6. Vapnene stijene[29]

Izvor ostalih glavnih oksida su već spomenute sirovine. Lapori su sedimentne stijene koje sadrže glinovite minerale (20-80%) i kalcit (80-20%), stoga su dobar izvor $CaCO_3$, SiO_2 i ostalih oksida. Postoje ležišta kvalitetnog lapora koji već prirodno sadrže optimalan omjer kalcita i ostalih minerala, te se iz takvih lapora klinker portland cementa (silikatni cement) proizvodi bez dodatnih sirovina. Lapor je po svom sastavu također vrlo sličan običnom vapnencu, ali značajniji udio glinenih komponenti smanjuje količinu kalcijeva karbonata, te time znatno utječe na neka obradljiva i primjenska svojstva. Upravo se zbog toga lapor uglavnom koristi kao dodatak vapnencu, sa značajnijim udjelom silicijeva dioksida, aluminijeva oksida i željezova oksida. Gdje su primarne sirovine nedovoljne kvalitete ili se proizvode cementi posebnih svojstava (miješani portland cement, aluminatni cement…), potrebno je kombinirati sirovine da bi se postigao željeni sastav. Gline i pijesci sadrže visoki udio SiO_2, boksit Al_2O_3, a rude željeza Fe_2O_3. Same gline se dijele u nekoliko skupina, od kojih su najbitnije kaolinske gline, montmorilonitske gline, alkalijske gline i glinasti tinjci. Svima je zajedničko da kao glavni sastojak sadrže alumo-silikate s ugrađenim OH^- skupinama i molekulama vode, te značajnim količinama željezovog oksida, željeznog sulfida, kvarca, kalcijeva karbonata i raznih bitnih alkalija. Upravo je zbog te raznovrsnosti sastojaka, uz bitnu ulogu glavnog izvora silicijeva dioksida, glina teško zamjenjiv sastojak u proizvodnji cementa. U tablici 1 je primjer kemijskog sastava triju sirovina čijim se miješanjem u određenim omjerima dobiva tipičan sastav sirovine za klinker portland cementa.

Tablica 1. Prikaz sastava za portlandski klinker

Mineral	**Vapnenac**	**Lapor**	**Boksit**	**Udio u miješanoj sirovini, [%]**
SiO2	0,77	30,51	14,61	13,58
Al2O3	0,26	3,60	50,81	3,87
Fe2O3	0,3	2,24	20,04	1,83
CaO	54,09	32,00	0,35	42,45(76,5 CaCO3)
MgO	0,91	1,08	-	1,27
TiO2	-	-	2,10	0,18

Gips je također česta sirovina u proizvodnji cementa, međutim ne sudjeluje u reakcijama tvorbe klinkera u peći, već se dodaje pri mljevenju klinkera, a za svrhu ima reguliranje vremena vezivanja cementa, tj. usporenje (retardant). U tipičnom portland cementu njegov udio je 2-4 %. Gips se dobiva rudarenjem iz prirodnih ležišta ili kao produkt čišćenja dimnih plinova termoelektrana (odsumporavanje). Uz gips, česti dodaci pri mljevenju klinkera su pucolani (industrijski - leteći pepeo i silicijska prašina, prirodni – tufovi), zatim talionička troska i vapnenac koji pridonose svojstvima poput vodo nepropusnosti i otpornosti na agresivne uvjete, sulfate i alkalije, zatim topline hidratacije i visoke rane čvrstoće betona. Talionička troska, leteći pepeo i silicijska prašina čine industrijski otpad kojim je moguće regulirati svojstva cementa, ali njihova primjena ima i jednu veliku prednost sa stajališta očuvanja okoliša. Naime, svjetska proizvodnja cementa je u porastu, a u proizvodnji klinkera se koriste velike količine energije i pri tome se CO_2 dobiven kalcinacijom otpušta u atmosferu. Ovi materijali, svojstvima slični klinkeru, služe kao zamjena za klinker te se njihovim dodatkom proizvode cementi i sa manje od 40 % klinkera u svome sastavu. Na taj način se postiže ušteda energije i sirovina te manje emisije štetnih plinova.

2.4 SVOJSTVA CEMENTNIH MATERIJALA

2.4.1 Osnovna svojstva cementnih materijala

Iako se cement upotrebljavao još od vremena Rimljana, koji su bili svjesni utjecaja omjera vode, cementa, šljunka i pijeska na konačna svojstva samog veziva, tek je 20-ih godina 20. stoljeća američki istraživač Duff Abrams definirao taj odnos, te postavio jedan od najbitnijih zakona u tehnologiji proizvodnje cementa: čvrstoća stvrdnutog cementa proporcionalna je omjeru vode i cementa[15]. To znači da ako cementnoj smjesi dodamo više vode, kako bismo postigli veću protočnost i lakšu obradu, moramo računati na proporcionalni negativni utjecaj na čvrstoću konačnog materijala. Rezultat toga su pore zaostale nakon potrošnje vode hidratacijom raznih komponenti cementa.

2.4.2 Reološka svojstva cementnih materijala

Cement je i u svom nestvrdnutom stanju naizgled čvrst i krut materijal, ali ako se na njega primjenjuje neka vanjska sila, ponaša se sličnije tekućini, mijenjajući svoj oblik kako bi odgovarao u određeni kalup. Upravo zbog toga, cement možemo smatrati krutinom i tekućinom, te ga svrstavamo u materijale koje nazivamo fluidima koji popuštaju pod pritiskom.

Reološka se svojstva ovakvih materijala obično opisuju popuštanjem pod pritiskom i viskoznošću. Popuštanje pod pritiskom u tom slučaju označava pritisak koji uzrokuje fluidizaciju krutog ili polu krutog cementnog materijala, a viskoznost opisuje otpor tečenju, koji je definiran omjerom pritiska i brzine smicanja.

2.4.3 Metode mjerenja reoloških svojstava

2.4.3.1 Test razlijevanja

Tijekom posljednjih 100.-njak godina razvijeno je nekoliko vrlo uspješnih metoda za mjerenje reoloških svojstava cementa i njegovu obradivost. Jedna od najstarijih, najjednostavnijih i najčešće upotrebljavanih metoda je test razlijevanja (Slika 7), koji se koristi kada želimo na brz i efikasan način prikazati koja je konzistencija neke cementne mješavine, odnosno koliki je stupanj njegove mokrine. Sam se test najčešće provodi uz pomoć stožastog metalnog

okvira, u koji se ulijeva cementa smjesa, nakon čega se metalni okvir uklanja te se mjeri visina smjese ili radijus u kojem se razlijeva[16].



Slika 7. Test razlijevanja[32]

2.4.3.2 Binghamov model

S razvojem novih, znatno kompleksnijih vrsta cemenata, pojavila se potreba za mjerodavnijim i točnijim modelima i metodama mjerenja reoloških svojstava, pa je G.H. Tattersall predložio dvoparametarski pristup rješavanju te problematike[17].

Jedan od najpouzdanijih primjera korištenja dvoparametarskog pristupa je Binghamov model, u kojem smično popuštanje pod pritiskom neizravno mjeri trenje između čestica, a viskoznost ovisi o reologiji smjese i volumnim udjelima agregata. Na sličnom principu djeluje i još nekoliko drugih modela, poput Herschel-Bulkleyevog[18], a njihove konačne krivulje mogu varirati od spomenute Binghamove (nisko smično popuštanje pod pritiskom i iznimno varijabilna viskoznost), pa sve do krivulje smičnog stanjivanja i zadebljavanja (stopa povećanja smičnog pritiska usporava s povećanjem stope smičnog naprezanja, odnosno obrnuto).

2.5 ČVRSTOĆA BETONA

2.5.1 Čvrstoća betona, vrijeme slijeganja i vrijeme stvrdnjavanja

Kao jedna od osnovnih primjenskih značajki cementnih materijala, čvrstoća zahtijeva nešto veću pažnju, prvenstveno iz razloga što na nju utječe mnoštvo faktora. Čvrstoća se općenito definira kao sposobnost materijala da izdrži primijenjenu silu bez pucanja[19], a među ostalim ovisi i o dva karakteristična procesa: vremenu slijeganja i vremenu stvrdnjavanja.

Vrijeme slijeganja je vrijeme neposredno nakon izlijevanja betona, u kojem on prestaje biti fluid, ali je još uvijek previše slab da izdrži ikakvu značajniju vanjsku silu. Ovaj je proces definiran početkom i krajem slijeganja, a uzrokovan je hidratima kalcijeva silikata i tvorevinama etringita.

Neovisno o vremenu slijeganja provodi se i proces stvrdnjavanja, definiran vremenom stvrdnjavanja, koje može trajati od nekoliko dana, pa sve do nekoliko mjeseci ili čak i godina.

Vrijeme stvrdnjavanja označava period u kojem raste čvrstoća cementnog materijala, a uzrokovano je hidratacijom kalcijeva silikata, to jest, tvorevinama koje nastaju kao posljedica te hidratacije[20].

2.5.2 Mjerenje čvrstoće betona

Za mjerenje čvrstoće betona tradicionalno se koristi jedna metoda u dvije varijante: pripravljanje betonskih kockica i mort prizmi, njihovo stvrdnjavanje kroz određeni vremenski period do konačnog drobljenja u velikim hidrauličnim prešama (Slika 8), te mjerenja potrebne sile da se to i postigne. Kockice i/ili prizme obično se ostavljaju da stvrdnu 2, 7, 28 i 90 dana, a njihova se čvrstoća mjeri izdržanom silom, koja se pak izražava kao mega paskal (MPa) ili kao newton po milimetru kvadratnom (N/mm^2).



Slika 8. Hidraulična preša i uzorak betona[33]

Iako je mjerenje metodom betonskih kockica i dalje dominantno u svijetu, europski standardi nalažu da se takva mjerenja obavljaju standardiziranim mort prizmama. Po zakonskoj regulativi EN 197-1 CEM I xy.zN (gdje xy.zN označava najmanju čvrstoću materijala izraženu u N koja zadovoljava primjenske zahtjeve) koriste se na taj način pripremljeni uzorci, koji definiraju značajke samog cementa. Vrijednosti dobivene testiranjem metodom mort prizmi mogu se razlikovati od onih dobivenih metodom betonskih kockica, pošto potonje uvelike ovise o vanjskim uvjetima i intrinzičkim svojstvima samog cementa[21].

2.5.3 Čimbenici koji utječu na čvrstoću betona

Mnoštvo je čimbenika koji utječu na čvrstoću betona, a među glavnima se ističu poroznost betona, omjer vode i cementa, čvrstoća agregata, veza agregata i cementne paste te svojstva pojedinih cementnih komponenti.

Poroznost betona se odnosi na praznine unutar same strukture betona, koje mogu biti ispunjene zrakom i/ili vodom, a najčešće su vidljive i golim okom. Općenito govoreći, što je više praznina u betonu, to je on slabiji, a one se najčešće javljaju zbog nepovoljnog omjera vode i cementa.

Omjer vode i cementa definira se kao masa vode podijeljena s masom cementa u cementnoj mješavini. Omjer vode i cementa najčešće se označava američkim oznakama w/c ratio ili jednostavno w/c, a općenito se smatra da on mora biti veći od 0.4 kako bi cement mogao reagirati s vodom i tvoriti cementne hidratacijske produkte.

Čvrstoća agregata, koji se dodaju mješavini cementa i vode, također je vrlo bitna za samu čvrstoću betona, tako da će agregati slabije čvrstoće tvoriti i beton slabije čvrstoće. Stijene malene intrinzičke čvrstoće, poput krede, primjer su agregata nepogodnih za primjenu na betonima. Ista je stvar i s vezom agregata i cementne paste, koja mora biti čvrsta i postojana ukoliko se želi izbjeći stvaranje praznina unutar same strukture cementa.

Osim ovih poopćenih čimbenika, svoju ulogu u konačnoj čvrstoći cementa imaju i svojstva pojedinih cementnih komponenti, poput udjela alita, reaktivnosti alita i belita, te udjela cementnih sulfata.

Kao najreaktivniji mineral u cementu, alit uvelike pridonosi konačnoj čvrstoći samog materijala, a veći udio ovog minerala trebao bi značiti i veću čvrstoću unutar prvih 7 dana nakon izlijevanja.

Posebno je važan udio cementnih sulfata, koji mora biti unutar određenih okvira i samo se tada može zvati „optimalnim". Ovi sastojci usporavaju hidrataciju aluminatne faze, tako da njihov manjak ili suvišak može uzrokovati neravnomjerno i nepravilno slijeganje. Stoga je potrebna vrlo precizna ravnoteža između sposobnosti aluminatne faze da u ranim stupnjevima slijeganja cementa reagira sa sulfatima, te sposobnosti cementa da prinosi spomenute sulfate. Optimalni će udio cementnih sulfata na kraju također ovisiti o mnoštvu čimbenika, među kojima su i udio aluminata, veličina aluminatnih kristala, reaktivnost aluminata, topljivost

raznih izvora sulfata, veličina čestica sulfata i udio dodataka, a uz sve to treba obratiti pažnju i da udio cementnih sulfata utječe na neke druge karakteristike samog betona, poput smanjivanja volumena uslijed sušenja.

2.5.4 Voda u građevnim materijalima

Voda može biti najveći neprijatelj građevina. Ona ulazi u elemente kao građevinska vlaga, prodire direktno kroz pore, pukotine i fuge sa ili bez pritiska. Prodiranje vode u građevinu ili materijal mora se spriječiti izborom konstruktivnih detalja i izborom materijala. Za to je potrebno dobro poznavanje građevnih materijala, kao i mogućih procesa transporta vlage kroz njih. Ulazak vlage u materijal može biti posljedica kapilarne elevacije, difuzije i tečenja pod tlakom ili kondenzacije vodene pare. Vlaga izaziva oštećenja uslijed vlaženja i otapanja veziva, smrzavanja i korozije, a pogoršava toplinska izolacijska svojstva.

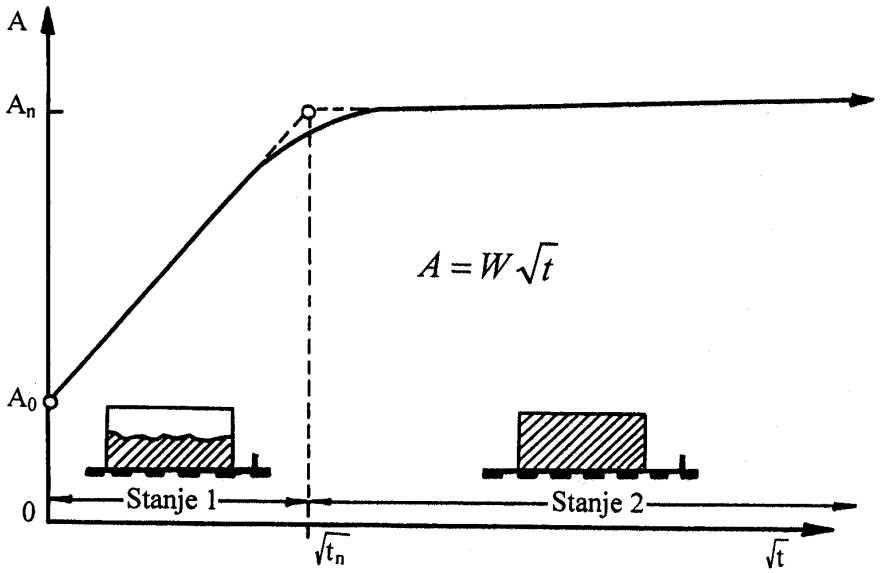
2.5.4.1 Vodoupojnost i kapilarna elevacija

Vodoupojnost je posljedica kapilarne elevacije, tj. zbog kuta močenja dolazi do penjanja tekućine u kapilarnim porama. Do toga dolazi zato što je sila adhezije tekućine na stijenku kapilare veća od sile kohezije unutar tekućine. Zbog djelovanja kapilara voda iz terena se diže kroz zidove visoko iznad površine podzemne vode. Na taj način voda ulazi u zidove i može donositi otopljene agresivne tvari. Nasuprot takvom štetnom djelovanju, kapilaritet djeluje povoljno kod nanašanja zaštitnih sredstava. Sposobnost upijanja vode izražava se u postocima mase ili volumnim postocima ili u visini stupca vode koji upije probni uzorak kada je donjom bazom plitko uronjen u vodu (Slika 1). Liniju penjanja na površini prizme treba pažljivo ocijeniti, jer se na osnovu toga tek ocjenjuje koliko se voda popela u unutrašnjosti prizme.

Kapilarno upijanje vode u uzorak materijala postepeno je sve sporije, kako raste kapilarna elevacija, dok se na nekoj visini potpuno ne zaustavi. Količina upijene vode tijekom mjerenja vodoupojnosti približno je obrnuto proporcionalna drugom korijenu iz vremena. Zato je prikladno rezultate o ispitivanju prikazati u dijagramu kojemu je mjerilo apscise $\sqrt{t}$, (Slika 9). Koeficijenti vodoupojnosti (w) se računa prema:

$$A = w\sqrt{t} \qquad (2)$$

gdje je *A* količina absorbirane vode po jediničnoj površini poprečnog presjeka koji je bio u kontaktu s vodom (g m^{-2}); *t* je vrijeme (h), a *w* je koeficijent kapilarnog upijanja vode u porozni materijal (g m^2 $h^{-1/2}$).



Slika 9. Prikaz mjerenja vodoupojnosti.

3 EKSPERIMENTALNI DIO

3.1 KORIŠTENI MATERIJALI

U ovom radu 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 (95% klinker) , tvrtka „Nexe“, Našice
- Standardni silikatni pijesak, DIN EN 196-1

3.2 PLAN EKSPERIMENTA

Cilj ovoga rada je naći potencijalnu primjenu letećeg pepela dobivenog izgaranjem drvnog otpada. Prema karakteristikama i samim svojstvima pepela nađenima u literaturi, uočili smo potencijalnu primjenu u građevinarstvu, tj. djelomičnu zamjenu jednog dijela cementa i jednog dijela pijeska sa pepelom.

Na temelju toga smo umiješali pijesak, cement, pepeo i vodu u određenim omjerima, te dobiveni mort ispitivali nakon 3, 7 i 28 dana.

Korištene metode u ovom radu su:

- Rendgenska difrakcijska analiza, XRD
- Mjerenje gustoće slagalina
- Konzistencija
- Volumna postojanost
- Savojna i tlačna čvrstoća
- Otvorena poroznost

- Vodoupojnost

3.3 PRIPREMA MORTA

U svrhu istraživanja svježeg i otvrdnulog morta pripravljeni su uzorci morta miješanjem cementa, letećeg pepela, pijeska i vode, i to u omjerima 1:2 za vodu i cement, odnosno 3:1 za pijesak i cement, kako je prikazano u Tablici 2. Mort je pripremljen tako da je zamijenjen dio cementa (od 2,7% do 6.4%) i dio pijeska (od 2,4% do 4.9%) letećim pepelom, a pri tome je uzeto u obzir da leteći pepeo sadrži 27 masenih postotaka vezivne komponente, dok preostalo čini pijesak. Taj podatak je temeljen na mjerenju veličine čestica, koje je prosijavanjem pokazalo da je 27 masenih postotaka čestica manje od 63 μ.

Tablica 2. Plan eksperimenta za pripravu morta

UZORAK	**Standardni pijesak, g**	**Cem I, g**	**FA, g**	**Udio FA, %**	**Zamjena pijeska, %**	**Zamjena cementa, %**	**Konzistencija, mm**
PC	2700	900	0	0	0	0	155±5
10FA	2634	876	90	10	2,43	2,7	
15FA	2601	864	135	15	3,65	4,1	
20FA	2569	852	180	20	4,87	6,4	

Za ispitivanje fizikalnih svojstava očvrslog morta, svježe pripremljeni mort (prema ASTM C305-80) se ugrađuje u kalupe 40 x 40 x 160 mm. Za pripravu morta korišten je standardni silikatni pijesak (DIN EN 196-1) te voda. Kalupi sa pripremljenim mortom stavljeni se u vlažnu komoru relativne vlažnosti 95 % i temperature 22°C 24 sata. Nakon 24 sata uzorci su izvađeni iz kalupa i čuvaju se u komori u vodi pod standardnim uvjetima temperature i vlažnosti do dana mjerenja a to je 3, 7 i 28 dana.

3.4 EKSPERIMENTALNE METODE

3.4.1 Određivanje volumne mase cementa u rastresitom stanju

Aparatura za mjerenje volumne mase cementa prikazana je na slici 10. Uzorak cementa sipan je kroz lijevak u posudu valjkastog oblika i volumena 1 L. Prethodno je izmjerena masa prazne posude. U lijevak je, 80 mm od gornjeg ruba, postavljeno sito s otvorima od 2 mm. Posuda je centrirana ispod lijevka. Cement koji je sipan u lijevak na situ je miješan s drvenom lopaticom te je pušten da se sakuplja u posudi. Posuda je punjena do stvaranja kupe koja je zatim skinuta s metalnim ravnalom. Punjenje posude je izvršeno bez najmanjeg potresa/udarca. Izmjerena je masa pune posude, a volumna masa je izračunata prema jednadžbi:

$$M_{vr} = \frac{G_1 - G}{V} \tag{3}$$

gdje je:

Mvr - volumna masa cementa u rastresitom stanju u kg/m^3

G - masa prazne posude u kg

G1 - masa pune posude u kg

V - volumen posude u m^3



Slika 10. Aparatura za mjerenje volumne mase cementa[34]

3.4.2 Određivanje volumne mase u zbijenom stanju

Volumna masa u zbijenom stanju, *Mvz*, dobiva se tako da je na kupasto napunjenu posudu, kao u prethodnoj metodi. Stavljen je nastavak da se cement ne bi rasipao preko rubova. Tada se napunjena posuda (zajedno s nastavkom) puštena da pada na tvrdu podlogu s visine od 1 cm brzinom od 120 padova u minuti. Za to je vrijeme u posudu kroz lijevak povremeno dosipavano toliko cementa da površina cementa bude iznad gornjeg ruba posude. Kada više nije primijećeno slijeganje cementa, nastavak je skinut s posude, višak cementa je odstranjen s metalnim ravnalom, kao i kod prethodne metode, te je izmjerena masa pune posude, *G*2. Nakon toga kroz lijevak je ponovo dosipavan cement do stvaranja kupe. Tako napunjena posuda puštena je da tri puta pada s visine od 1 cm, poslije čega je odstranjen višak cementa te je ponovno izmjerena masa, *G*2. Budući da je između dvaju mjerenja razlika manja od 0,01 kg, uzima se da je cement zbijen. Volumna masa cementa u zbijenom stanju dobivena je iz jednadžbe 2.

3.4.3 Konzistencija

Konzistencija svježeg morta ispitivana je kalupom u obliku krnjeg stošca (rasprostriranje na potresnom stoliću, slika 11) , položenom na pokretnu ploču s označenim radijusima za svaki centimetar, kako je to i naloženo normom EN 1015-3. U kalup se nanosi svježi mort 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.



Slika 11. Potresni stolić[35]

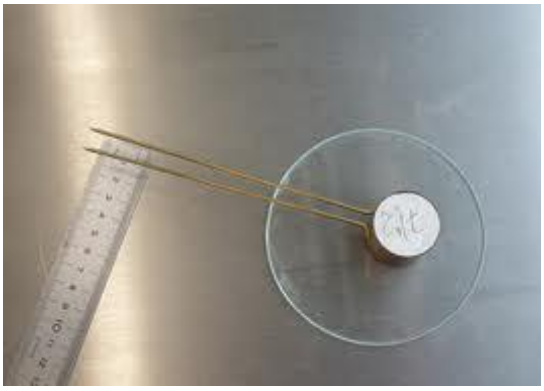
Završni je stupanj mjerenje radijusa razlivenog morta u dva okomita smjera, a dobivene vrijednosti ukazuju na konzistenciju i obradivost morta.

3.4.4 Volumna postojanost

Volumna postojanost je ispitivana La Chatelierovim prstenom (H=D=30), prikazanog na slici 12., rasječenim komadom mesinganog lima s dvije kazaljke. Prstenovi za uzorke postavljeni su na nauljeni komadić laboratorijskog satnog stakla, te je u njih usuta svježa pasta. Ključno je da pasta unutar prstena bude maksimalno zbijen, što se postiže lupkanjem i miješanjem pomoću žličice ili štapića. Kada se 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 se prstenova nakon 24 sata uklanjaju 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 12. Le Chatelierov prsten[36]

3.4.5 Savojna i tlačna čvrstoća

Čvrstoća na savijanje ispitana je uporabom Mihaelisove vage prema EN 1015-11. Izmjerene čvrstoće na savijanje (R_s) izražavaju se u MPa, a rezultat se prikazuje kao aritmetička sredina tri mjerenja.

Savojna čvrstoća se izračunava prema izrazu:

$$\delta_S = \frac{6M}{h^3} \text{ (N/mm}^2 \text{ ili MPa)} \qquad (4)$$

gdje je: δ_s – savojna čvrstoća (N/mm^2)

M – moment savijanja (N)

h – stranica poprečnog presjeka prizme (cm)

Tlačna čvrstoća uzoraka dobiva se ispitivanjem polovica prizmi (prema EN 1015-11), koje ostaju nakon ispitivanja čvrstoće na savijanje.

Čvrstoća se izračuna iz formule:

$$R = \frac{F}{A} \quad \text{(MPa)} \tag{5}$$

gdje je

R - tlačna čvrstoća (MPa)

F - najveće opterećenje pri lomu (N)

A - površina djelovanja sile (mm^2)

Rezultat je definiran kao aritmetička sredina šest određivanja čvrstoća i izražava se u MPa.

3.4.6 Otvorena poroznost

Mjerenje otvorene poroznosti obavlja se na polovicama prizmi zaostalih nakon mjerenja savojne čvrstoće. Uzorci se uranjaju u vodu i ostavljaju tako 24 sata, nakon čega se vade, brišu krpom i važu. Potom se stavljaju na sušenje u spremnik s vakuum pumpom (0,5 mbar) na dodatna 24 sata, te se naposljetku važe i masa osušenih prizmi.

Otvorena poroznost izračunava se prema formuli:

$$P = \frac{V_h}{V_s} \times 100 \ (\%) \tag{6}$$

gdje je: P – otvorena poroznost (%)

V_H - volumen vode u otvorenim porama (mL)

V_S- volumen zasićenog uzorka (mL)

Volumen vode u otvorenim porama izračunava se prema formuli:

$$V_H = \frac{m_{zas} - m_{osuš}}{\rho_H} \quad \text{(mL)} \tag{7}$$

gdje je: m_{zas} – masa zasićenog uzorka (g)

$m_{osuš}$ – masa osušenog uzorka (g)

ρ_H – gustoća vode (g/mL)

Volumen zasićenog uzorka izračunava se prema Arhimedovom zakonu:

$$V_S = \frac{m_{Arhim}}{\rho_H} \quad \text{(mL)} \qquad (8)$$

gdje je: m_{Arhim} – masa istisnute vode nakon uranjanja uzorka (g)

3.4.7 Rendgenska difrakcijska analiza, XRD

Rendgenska difrakcijska analiza praha provedena je na instrumentu Shimadzu XRD-6000, kako bi se dobio uvid u kvalitativni mineraloški sastav uzorka. Rendgenska difrakcijska analiza se kao metoda za analizu upotrebljava na kristaličnim uzorcima, i to tako da se uzorak pomoću goniometra rotira unutar aparata mijenjajući tako upadni kut zračenja, a intenzitet difraktiranog zračenja mjeri se detektorom, koji radi na principu ionizacijske komore. Dobiveni se električni signali pretvaraju u digitalni oblik i šalju na računalo, koje stvara difraktogram, iliti grafički prikaz ovisnosti intenziteta difraktiranog zračenja o difrakcijskom kutu.

Za analizu su se koristili smrvljeni uzorci cementne paste, koji su snimani u području od 5 do 55 2θ, s odmakom od 0.02°, te vremenom zadržavanja od 0.6 sekundi (40kV, 30mA).

3.4.8 Vodoupojnost otvrdnulog morta

Nakon priprave u standardnim kalupima, prizme su u vodenoj kupelji 7 i 28 dana nakon čega se vade iz vode i određuje savojna čvrstoća. Preostale polovice nakon određivanja savojne čvrstoće se prosuše na 105°C. Pripremljeni uzorci se važu tijekom upijanja vode. Prikazati rezultate mjerenja u dijagram u kojemu je mjerilo apscise korijen vremena $\sqrt{t}$, te odrediti koeficijent vodoupojnosti materijala (w).

4 REZULTATI

4.1 VOLUMNA MASA I GUSTOĆA SLAGALINA

Rezultati mjerenja volumne mase prikazani su u tablicama 3, 4, 5 i 6. Rezultatima su pridružene i izračunate vrijednosti gustoće slagaline za svaku komponentu. Za izračun korištena su dva koeficijenta zbijenosti,: za rastresito (K=4,1) i za zbijeno stanje, *K* = 4,75. Dobivene su vrijednosti gustoće slagaline za cement u rastresitom stanju (*K* = 4,1) 0,463, za cement u zbijenom stanju (K = 4,75) 0,587. Za mješavine cementa i letećeg pepela, PC10FA u rastresitom stanju (*K* = 4,1) 0,477, u zbijenom stanju (*K* = 4,75) 0,616, za mješavinu PC15FA u rastresitom stanju (*K* = 4,1) 0,487, u zbijenom stanju (*K* = 4,75) 0,616, te za mješavinu PC20FA u rastresitom stanju (K = 4,1) 0,489, te u zbijenom stanju (K = 4,75) 0,615.

Tablica 3. Rezultati mjerenja volumne mase i gustoće slagaline za cement

Cement	
Rastresito stanje	Zbijeno stanje
Volumen posude (cm^3) V 1000	Volumen posude (cm^3) V 1000
Posuda (g) G 265,4	Posuda (g) G 265,4
Posuda + uzorak (g) $G_1$1722,19	Posuda + uzorak (g) $G_1$2116,51
Volumna masa (g/cm^3) M_{vr} 1,46	Volumna masa (g/cm^3) M_{vz}1,86
Gustoća (g/cm^3) ρ 3,15	Gustoća (g/cm^3) ρ 3,15
β K = 4,1 0,463	β K = 4,75 0,587

Tablica 4. Rezultati mjerenja volumne mase i gustoće slagaline za mješavinu PC10FA

PC10FA					
Rastresito stanje			Zbijeno stanje		
Volumen posude (cm^3)	V	1000	Volumen posude (cm^3)	V	1000
Posuda (g)	G	265,4	Posuda (g)	G	265,4
Posuda + uzorak (g)	G_1	1730,51	Posuda + uzorak (g)	G_1	2115,65
Volumna masa (g/cm^3)	M_{vr}	1,46	Volumna masa (g/cm^3)	M_{vz}	1,89
Gustoća (g/cm^3)	ρ	3,07	Gustoća (g/cm^3)	ρ	3,07
β	K = 4,1	0,477	β	K = 4,75	0,616

Tablica 5. Rezultati mjerenja volumne mase i gustoće slagaline za mješavinu PC15FA

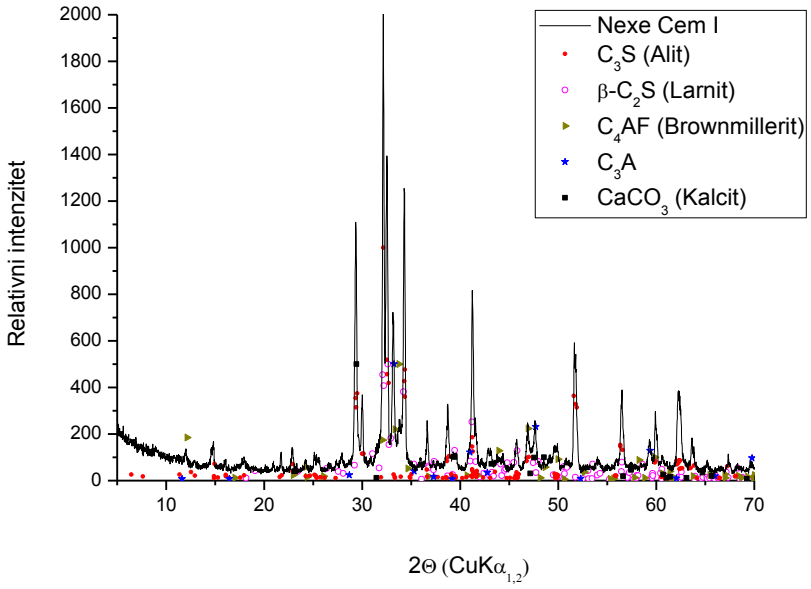
PC15FA					
Rastresito stanje			Zbijeno stanje		
Volumen posude (cm^3)	V	1000	Volumen posude (cm^3)	V	1000
Posuda (g)	G	265,4	Posuda (g)	G	265,4
Posuda + uzorak (g)	G_1	1746,52	Posuda + uzorak (g)	G_1	2140,08
Volumna masa (g/cm^3)	M_{vr}	1,48	Volumna masa (g/cm^3)	M_{vz}	1,87
Gustoća (g/cm^3)	ρ	3,04	Gustoća (g/cm^3)	ρ	3,04
β	K = 4,1	0,487	β	K = 4,75	0,616

Tablica 6. Rezultati mjerenja volumne mase i gustoće slagaline za mješavinu PC20FA

PC20FA					
Rastresito stanje			Zbijeno stanje		
Volumen posude (cm^3)	V	1000	Volumen posude (cm^3)	V	1000
Posuda (g)	G	265,4	Posuda (g)	G	265,4
Posuda + uzorak (g)	G_1	1746,52	Posuda + uzorak (g)	G_1	2140,08
Volumna masa (g/cm^3)	M_{vr}	1,47	Volumna masa (g/cm^3)	M_{vz}	1,84
Gustoća (g/cm^3)	ρ	3,00	Gustoća (g/cm^3)	ρ	3,00
β	K = 4,1	0,489	β	K = 4,75	0,615

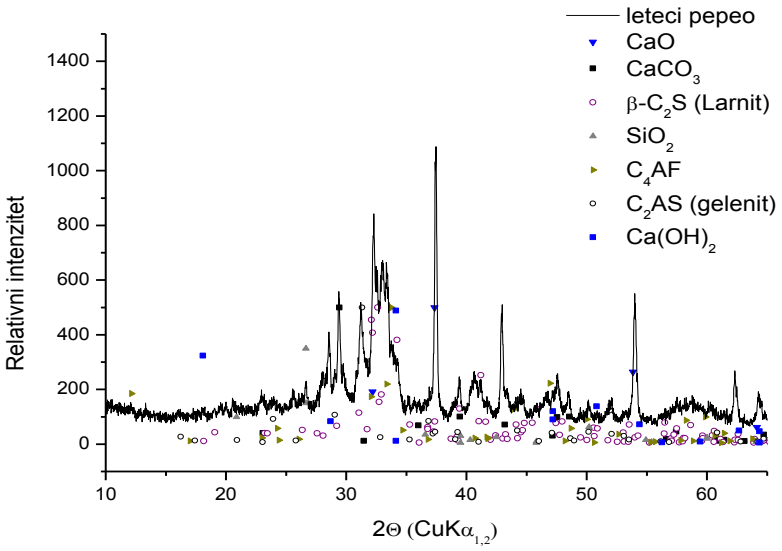
Na temelju dobivenih rezultata gustoće slagaline svake komponente vidi se različit utjecaj indeksa kompresibilnosti na slaganje određenog materijala. U slučaju cementa, ta razlika je nešto manja dok je za mješavine ta razlika nešto veća u odnosu na cement.

4.2 RENDGENSKA DIFRAKCIJSKA ANALIZA, XRD



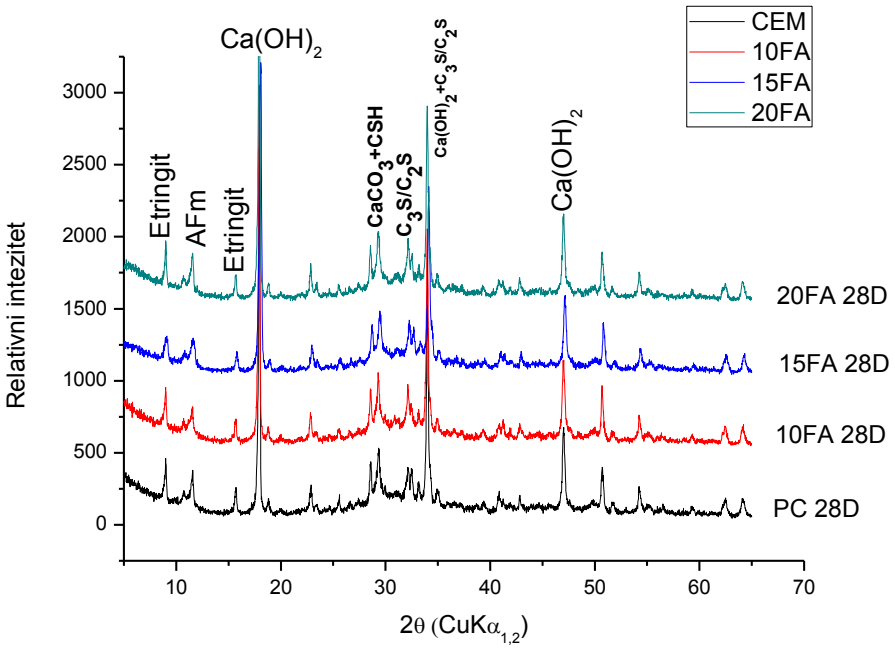
Slika 13. Difraktogram uzorka cementa

Na slici 13. prikazan je difraktogram cementa (CEM I). Kvalitativnom analizom utvrđene su glavne mineralne faze uzorka koje su alit (C_3S), kalcij silikat (C_2S, larnit), Brownmillerit (C_4AF) i C_3A te kalcit ($CaCO_3$).



Slika 14. Rezultati analize rendgenske difrakcije praha uzorka letećeg pepela

Na slici 14. prikazan je difraktogram letećeg pepela. Kvalitativnom analizom utvrđene su glavne mineralne faze uzorka koje su kalcijev oksid (CaO), 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 minerala portland cementa. Rezultati ove mineralne analize potvrđuju primjenu ovog letećeg pepela u svrhu zamjene cementa.



Slika 15. Difraktogram uzorka cementa hidratiziranog 28 dana: utjecaj dodatka letećeg pepela

Slika 15. prikazuje difraktogram uzoraka cementa hidratiziranog 28 dana. Kvalitativnom analizom utvrđene su, osim glavnih mineralnih i dodatni produkti hidratacije kao što su Etringit ($C_3A{\times}3CaSO_4{\times}32H_2O$), AFm (anionske gline) faze tipa ($C_3A{\times}CaOH\ {\times}XH_2O$) i Monosulfat ($C_3A{\times}CaSO_4{\times}13H_2O$). Uočava se relativni porast difrakcijskih maksimuma produkata hidratacije, ponajviše $Ca(OH)_2$, $CaCO_3$ i CSH gela, i Friedl-ove soli te Etringita. Hidratacijom čistog pepela nastaje uglavnom C_4AHx, bez etringita i monosulfata. Glavna promjena u produktima hidratacije cementa uslijed dodatka letećeg pepela je u nastanku C_4AHx. Udio te soli raste s porastom dodatka letećeg pepela, te s vremenom hidratacije.

4.3 KONZISTENCIJA SVJEŽEG MORTA

Tablica 7. Rezultati količine dodane vode i mjerenja standardne konzistencije morta

UZORAK	voda (dest), g	omjer voda:cement	omjer voda:vezivo	konzistencija, mm
PC	450	0,500	0,500	160
PC10FA	450	0,500	0,500	160
PC20FA	458	0,530	0,509	145
PC30FA	467	0,548	0,519	140

Rezultati mjerenja rasprostiranja (konzistencije) pripravljenih mortova, Tablica 7., pokazuju da s dodatkom letećeg pepela dolazi do značajnog smanjenja obradljivosti, te koliko je vode potrebno dodati da bi se konzistencija održala konstantnom (155 ± 5 mm). Iz rezultata za konzistenciju vidimo da dodatkom pepela 20 – 30 % u odnosu na cement, trebala veća količina vode za istu obradljivost.

4.4 VOLUMNA POSTOJANOST

Tablica 8. Rezultati mjerenja volumne postojanosti cementne paste

Broj prstena	Uzorak	Cem I/g	FA/g	Voda/g	v/b	dL/mm (<10)	Čvrstoća, Mpa
1	**PC**	80	0	24,8	**0,31**	**0**	**10**
3	**10FA**	72	8	24,8	**0,31**	**0**	**8,7**
5	**15FA**	68	12	24,8	**0,31**	**2**	**3**
7	**20FA**	64	16	24,8	**0,31**	**3**	**1,3**
9	**FA**	0	80	24,8	**0,31**	**mrvi se**	**0**

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 razaranje mikrostrukture očvrslog materijala.

Rezultati mjerenja volumne postojanosti, Tablica 3., pokazuju da dodatak od 10% FA karakterizira ista ekspanzija kao i sam cement. Dodatak 15 i 20% FA karakterizira malo veća postojanost ekspanzije, međutim ona je i dalje u granicama normale, tj. manja od 10mm.

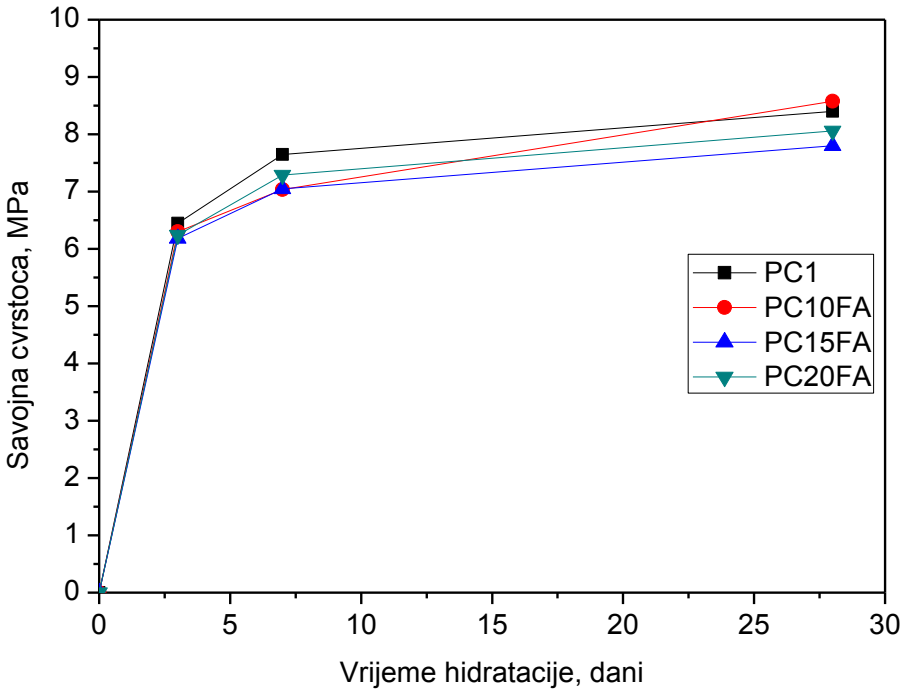
Nakon jednog dana stajanja na zraku, smjesa FA i same vode pokazala je malo stvrdnjavanje, ali tokom kuhanja uzorak se razmrvio.

Nadalje,ispitivana je tlačna čvrstoća cementnih pasta te je iz rezultata vidljivo da s dodatkom FA čvrstoće smanjuju

4.5 SAVOJNA I TLAČNA ČVRSTOĆA

Tablica 9. Rezultati mjerenja savojne čvrstoće nakon 3, 7, 28 dana

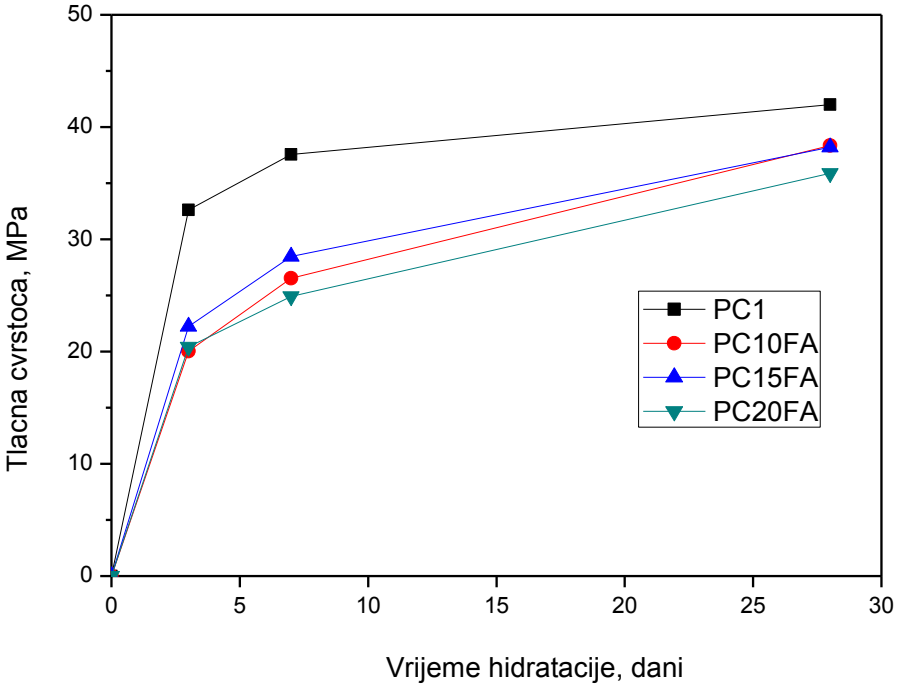
UZORAK	**Savojna čvrstoća, MPa**		
	3 dana	**7 dana**	**28 dana**
PC	6,5	7,6	8,4
PC10FA	6,3	7,1	8,6
PC15FA	6,2	7,05	7,8
PC20FA	6,2	7,3	8,1



Slika 16. Savojna čvrstoća pripravljenih mortova

Tablica 10. Rezultati mjerenja tlačne čvrstoće nakon 3, 7, 28 dana

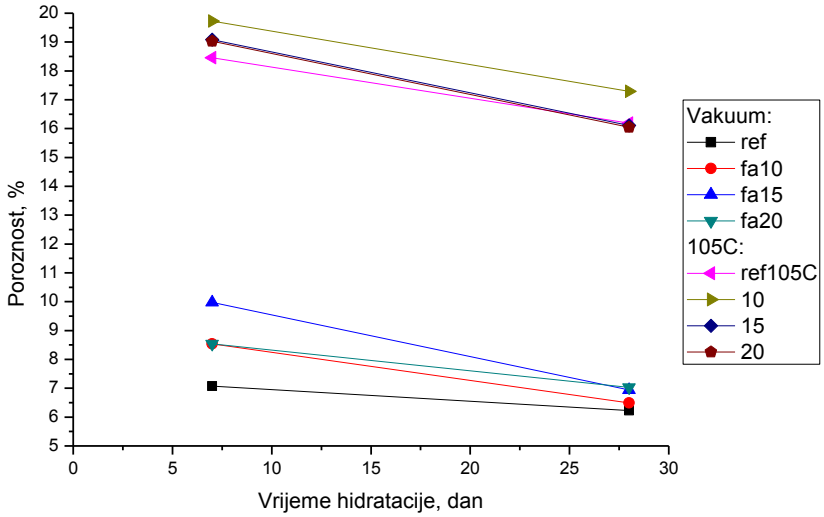
UZORAK	**Tlačna čvrstoća, MPa**		
	3 dana	**7 dana**	**28 dana**
PC	32,6	37,6	42,0
PC10FA	20,0	26,5	38,4
PC15FA	22,2	28,5	38,2
PC20FA	20,4	24,9	35,9



Slika 17. Tlačna čvrstoća pripravljenih mortova

Rezultati mjerenja savojne i tlačne čvrstoće prikazani u tablicama 9 i 10 te na slikama 16 i 17. Iz rezultata je vidljivo da s dodatkom FA dolazi do smanjenja tlačne i savojne čvrstoće. Međutim čvrstoće se znatno povećavaju tokom vremena hidratacije. Tako uočavamo veliku razliku između mješavina i referetnog uzorka nakon 3 i 7 dana, ali nakon 28.-og dana čvrstoće su se dosta približile onom referetnom materijalu.

4.6 OTVORENA POROZNOST



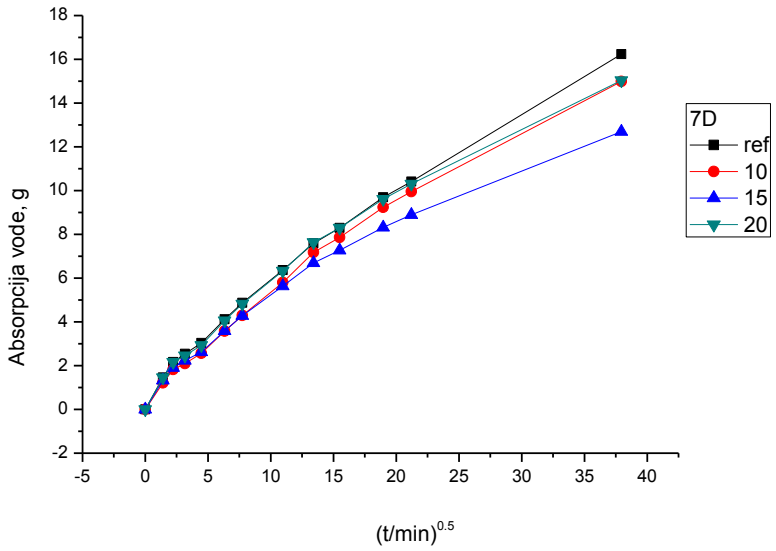
Slika 18. Poroznost mortova

Na slici 18. prikazan je graf koji prikazuje otvorenu poroznost, ustanovljenu vakuum sušenjem i sušenjem u sušioniku na 105°C. Metodom vakum sušenja nije došlo do značajne dehidriratacije produkata. Metodom sušenja u sušioniku na 105°C je više destruktivna metoda, i pokazuje veću poroznost koja nastaje zbog gubitka kristalne vode u produktima kao etringit, CSH gel, C_4AHx, monosulfat-aluminat. Utjecaj pepela na poroznost je manje izražena pri mjerenu uz sušenje na 105°C, nego primjenom sušenja pod vakumom.

4.7 VODOUPOJNOST OTVRDNULOG MORTA

Tablica 11. Prikaz izračunatih vrijednosti koeficijenta vodoupojnosti, w, nakon 7 dana

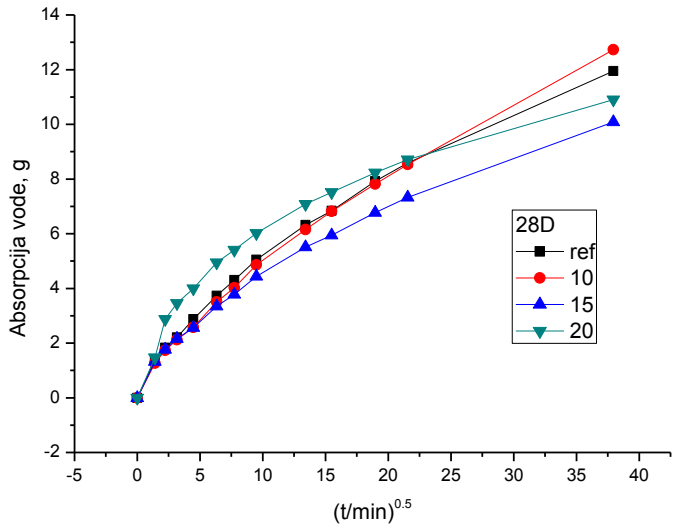
UZORCI	**A, gm^{-2}**	$\sqrt{t}$ **, min^{0,5}**	**gm^{-2}min$^{-0,5}$**
PC	0,001623	37,94733	0,0000427
PC10FA	0,001499	37,94733	0,0000395
PC15FA	0,001269	37,94733	0,0000334
PC20FA	0,001503	37,94733	0,0000396



Slika 19. Prikaz vodoupojnosti nakon 7 dana

Tablica 12. Prikaz izračunatih vrijednosi koeficijenta vodoupojnosti, w, nakon 28 dana

UZORCI	**A, gm^{-2}**	$\sqrt{t}$ **, $min^{0,5}$**	**w, $gm^{-2}min^{-0,5}$**
PC	11,95	37,94733	0,315
PC10FA	12,73	37,94733	0,335
PC15FA	10,08	37,94733	0,265
PC20FA	10,9	37,94733	0,287



Slika 20. Prikaz vodoupojnosti nakon 28 dana

Rezultati vodoupojnosti morta prikazana su na slikama 19 i 20, a rezultati se odnose na 7. i 28. dan. Iz grafičkih prikaza uočavamo da dolazi do smanjenja upijanja vode nakon 7 i 28 dana, uslijed hidratacije koja smanjuje poroznost, promjer i povezanost pora. Također, pomoću izračunatih vrijednosti za koeficijente vodoupojnosti koji se smanjuju, uočavamo da dolazi do smanjenja upijanja vode nakon 7 i 28 dana.

S dodatkom FA dolazi do smanjenja kapilarnog upijanja, zbog povoljnog utjecaja FA na razvoj mikrostrukture materijala

5 RASPRAVA

Cilj ovog znanstvenog rada je istražiti kako zbrinuti otpadni pepeo iz spalionica drvne biomase u Hrvatskoj, njegovom primjenom u cementnim materijalima. Zamisao je istražiti sastav i svojstva industrijskog pepela i pokušati ga upotrijebiti kao zamjenu za cement i pijesak u cementnima materijalima. Istraživanja utjecaja dodatka pepela na kemiju hidratacije i svojstva novih ekoloških cementnih materijala, odrediti će se optimalni udio zamjene cementa i pijeska.

Na slikama 13 i 14 prikazani su difraktogrami cementa (CEM I) i letećeg pepela. Kvalitativnom analizom uzorka cementa (slika 13) utvrđene su glavne mineralne faze uzorka, a to su alit (C_3S), kalcij silikat (C_2S, larnit), Brownmillerit (C_4AF) i C_3A te kalcit ($CaCO_3$). Kako CEM I karakterizira sadržaj minimalno 95% klinkera i par postotaka gibsa, bez značajnih drugi dodataka poput zgura, pepela. Kvalitativnom analizom letećeg pepela (slika 14) nastalog spaljivanjem drvnog otpada utvrđene su glavne mineralne faze uzorka koje su kalcijev oksid (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 minerala portland cementa. Rezultati ove mineralne analize potvrđuju primjenu ovog letećeg pepela u svrhu zamjene cementa.

Slika 15 prikazuje difraktogram uzoraka cementa hidratiziranog 28 dana. Kvalitativnom analizom utvrđene su, osim glavnih mineralnih i dodatni produkti hidratacije kao što su Etringit ($C_3A{\times}3CaSO_4{\times}32H_2O$), AFm (anionske gline) faze ($C_3A{\times}CaOH\ {\times}XH_2O$) i Monosulfat ($C_3A{\times}CaSO_4{\times}13H_2O$). Uočava se relativni porast difrakcijskih maksimuma produkata hidratacije, ponajviše $Ca(OH)_2$, $CaCO_3$ i CSH gela, i Friedl-ove soli te Etringita. Hidratacijom čistog pepela nastaje uglavnom C_4AHx, bez etringita i monosulfata. C_4AHx nastaje hidratacijom reaktivnih mineralnih faza CaO, C_2S i kalcij-alumino-ferati (C_4AF, C_2AS), koje se nalaze u letećem pepelu . Glavna promjena u produktima hidratacije cementa uslijed dodatka letećeg pepela je u nastanku C_4AHx. Udio te soli raste s porastom dodatka letećeg pepela.

Iz dobivenih rezultata u tablicama 3, 4, 5 i 6 svake komponente vidi se utjecaj metode zbijanja (indeksa kompresibilnosti) i sastava smjese (zamjene cementa s FA) na gustoću slaganje materijala.

Gustoća slagaline smjese predstavlja volumen zauzet krutinom unutar nekog određenog prostora. Postizanjem maksimalne gustoće slagaline smanjuje se udio slobodnih šupljina (pora) koje mogu imati različite utjecaje na svojstva cementnih materijala, npr.negativan utjecaj na mehanička i reološka svojstva. Pri dizajniranju sastava cementne smjese stoga je vrlo važna mogućnost određivanja/predviđanja gustoće pakiranja s ciljem da se kombiniranjem različitih ulaznih materijala (različite raspodjele veličine čestica) maksimira gustoća slagaline smjese, kako bi se smanjila poroznost, a poboljšala reološka i mehanička svojstva i trajnost.

U slučaju cementa, utjecaj zbijanja je manji:u rastresitom stanju (K = 4,1) 0,463, u zbijenom stanju (K = 4,75) 0,587; dok je za smjese taj utjecaj nešto veći u odnosu na cement, tako je ta razlika najveća za mješavinu PC10FA, u rastresitom stanju (K = 4,1) 0,477, u zbijenom stanju (K = 4,75) 0,616. Prema tome, može se zaključiti da dodatak pepela u maloj mjeri smanjuje gustoću slagaline smjese čestica. Za daljnja istraživanja preporuča se uključiti i utjecaj pijeska na određivanje gustoće slagaline ukupne (više-komponentne) smjese.

Rezultati mjerenja rasprostiranja (konzistencije) pripravljenih mortova, Tablica 7., pokazuju da s dodatakom letećeg pepela dolazi do značajnog smanjenja obradljivosti, te koliko je vode potrebno dodati da bi se konzistencija održala konstantnom (155 ± 5 mm). Razlog smanjenju obradljivosti je morfologija (poroznost i obliki veličina)čestica pepela, te kemijski sastav (brza početna reakcija hidratacija slobodnog CaO i MgO) .

Rezultati mjerenja volumne postojanosti, Tablica 8., pokazuju da dodatak od 10% FA karakterizira ista ekspanzija kao i sam cement. Dodatak 15 i 20% FA karakterizira malo veća ekspanzija, međutim ona je i dalje znatno niža od propisa norme, tj. manja od 10mm. Zanimljivo je naglasiti da je sama smjesa FA i vode pokazala malo stvrdnjavanje, ali koje se tokom kuhanja se razmrvilo, zbog velike ekspanzije oksida CaO i MgO, odnosno došlo je do unutarnjeg naprezanja u materijalu i njegovog pucanja. Uzrok volumne nepostojanosti je CaO i MgO koji su mrtvo pečeni, i njihovom odgođenom sporom hidratacijom dolazi do razaranje mikrostrukture očvrsnutog materijala (poznato kao '*kokice*'). Naime, uslijed velike volumne ekspanzije čestica CaO i MgO uslijed njihove hidratacije, ali nakon što je mikrostruktura već

umrežena, dolazi do unutarnjeg naprezanja u materijalu i njegovog pucanja. Cementni materijali imaju vrlo male vlačne čvrstoće, zbog čega se i koristi armiranje čelikom. Ovaj tip degradacije je sličan djelovanju sulfata, koji stvaranjem voluminoznog etringita također dovodi do unutarnjih naprezanja (engl. *Delayed ettringite formation*). Kad bi sav CaO /MgO izreagirao prije stvaranja skeleta cementne paste značajne čvrstoće, ne bi došlo do neželjene ekspanzije uzorka. Karbonatizacija i prehidratacija pepela smanjuje rizik od naknadne volumne nestabilnosti očvrslih materijala.

Iz rezultata dobivenih ispitivanjem tlačne čvrstoće cementnih pasta, Tablica 8., nakon kuhanja, vidljivo je da dodatak FA smanjuje čvrstoće Smanjenje čvrstoće jednim dijelom možemo pripisati manjoj aktivnosti FA od cementa ali i morfologiji i naknadnoj ekspanziji čestica.

Rezultati ispitivanja čvrstoće pokazuju da s dodatkom FA dolazi do smanjenja tlačne i savojne čvrstoće (Tablicama 9. i 10., te na slikama 16. i 17.), posebice u ranom razdoblju hidratacije (1-7dan). Međutim, negativan utjecaj pepela na čvrstoće se smanjuje s vremenom hidratacije. Tako uočavamo veliku razliku između mješavina i referentnog uzorka nakon 3 i 7 dana, ali nakon 28.-og dana čvrstoće iznose 10-15% referentne vrijednosti (bez pepela). Smanjenje čvrstoće možemo pripisati manjoj aktivnosti FA od cementa ali i morfologiji i naknadnoj ekspanziji čestica.

Na slici 18., prikazan je graf koji prikazuje otvorenu poroznost, ustanovljenu vakuum sušenjem i sušenjem u sušioniku na 105°C. Prednost metode vakuum sušenja je reprezentativnija vrijednost poroznosti, jer tijekom sušenja nije došlo do značajnije dehidratacije kristalne vode u produktima. Metodom sušenja u sušioniku na 105°C je destruktivnija metoda, i pokazuje znatno veću poroznost zbog gubitka kristalne vode hidratacijskih produkata, kao što su etringit, CSH gel i Afm faze (monosulfat i C_4AHx). Graf poroznosti, posebice sušenog pod vakuumom inverzno prati pad čvrstoće (referetni materijal pokazuje najmanju poroznost, a najveću čvrstoću). Dodatkom pepela, poroznosti 7.-og dana su znatno više od referentnog uzorka (što je u skladu s rezultatima smanjenja čvrstoća), dok se nakon 28.-og dana ta razlika smanjuje zbog naknadne hidratacije (koja je na početku usporena dodatkom pepela). Utjecaj pepela na poroznost je manje izražena pri mjerenu uz sušenje na 105°C, nego primjenom sušenja pod vakuumom.

Rezultati vodoupojnosti morta prikazani su na slikama 19., (7 dana) i 20., (28 dana). Iz grafičkih prikaza generalno uočavamo, (za sve smjese) da dolazi do smanjenja upijanja vode s s vremenom hidratacije, uslijed reakcije hidratacije koja smanjuje ukupnu poroznost, promjer i povezanost pora. Također, pomoću izračunatih vrijednosti za koeficijente vodoupojnosti koji se smanjuju, uočavamo da dolazi do smanjenja upijanja vode nakon 7 i 28 dana.

Također s dodatkom FA dolazi do smanjenja kapilarnog upijanja, zbog povoljnog utjecaja FA na razvoj mikrostrukture materijala, npr bolja raspodjela veličina pora. Iako se dodatkom FA smanjuju mehanička svojstva, svojstvo transporta agresivnih tvari kroz porozni materijal, a time i trajnost materijala se poboljšava.

6 ZAKLJUČAK

U ovome radu istražena je zamjena cementa s otpadnim letećim pepelom od spaljivanja drvnog otpada u Hrvatskoj. 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).
- Hidratacijom čistog pepela nastaje uglavnom C_4AHx.
- Glavna promjena u produktima hidratacije cementa uslijed dodatka letećeg pepela je u nastanku C_4AHx, čiji udio raste s porastom dodatka letećeg pepela.
- Dodatak pepela do 20% u maloj mjeri smanjuje gustoću slagaline čestica smjese cementa i pepela, i neznatno povećava ekspanziju (unutar norme),
- Sama smjesa pepela i vode pokazuje malo stvrdnjavanje, ali i volumnu nepostojanost;ekspanzija veća od granice norme.
- Dodatkom pepela dolazi do smanjenja tlačne i savojne čvrstoće, posebice u ranom razdoblju hidratacije (1-7dan), ali 28 dan taj pad iznosi samo 10-15%. Rezultati smanjenja čvrstoća su u skladu s inverznim trendom utjecaja pepela na poroznost.

Iskorištavanje pepela biomase u cementnim materijalima omogućiti će konverziju otpada (pepela biomase) u ekonomski koristan izvor za proizvodnju cementa i građevnih materijala, redukciju troškova uklanjanja pepela biomase, zamjenu prirodnih sirovina sa industrijskim nusproduktima, poboljšanje ekološke prihvatljivosti građevinarske industrije te povezivanje energetske i građevinarske industrije zbog povećanja ekoloških i ekonomskih segmenata.

7 POPIS SIMBOLA KORIŠTENIH U RADU

PC – portland cement

FA – leteći pepeo (fly ash)

PC10FA - 10%-tni dodatak FA u PC

PC15FA – 15%-tni dodatak FA u PC

PC20FA – 20%-tni dodatak FA u PC

BFBC – ložište s izgaranjem u mjehurićastom fluidiziranom sloju

CFB – ložište s izgaranjem u cirkulirajućem sloju

C_2S – larnit ili dikalcij – silikat (2Cao×SiO2)

C_3S – alit ili trikalcij - silikat (3Cao×SiO2)

C_3A – trikalcij – aluminat (3Cao×Al2O3)

CSH – kalcij, silikat, hidrat

C_4AF – Brownmillerit, tetrakalcij – alumoferit (4CaO×Al2O3×Fe2O3)

C_2AS – dikalcij – alumosilikat (2CaO× Al2O3× SiO2)

AFm faza – faza aluminija, željezo oksida i monosulfata

XRD – rendgenska difrakcijska analiza

8 LITERATURA

1. Labudović B.: Osnove primjene biomase, Energetika marketing, Zagreb, veljača 2012.
2. Šegon, V., Domac, J., Biomasa kao izvor energije, Energetski institut Hrvoje Požar. http://www.eihp.hr/hrvatski/projekti/revetis/pdf/REVETIS-BIOMASA.pd (pristup 12.veljače 2015.)
3. Directive 2009/28/EC "Promotion of the use of energy from renewable resources".
4. 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.
5. European committee for standardization, „Cement - Part 1: Composition, specifications and conformity criteria for common cements", EN 197-1 (2000) 7-8
6. Đureković A., „Cement - Cementni kompozit i dodaci za beton", Školska knjiga (1996)
7. Obernberger I., Supancic, K., "Possibilities of ash utilization from biomass combustion plants," in Proceedings of the 17th European biomass conference & exhibition, Hamburg, Germany, 2009.
8. 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.
9. Đureković A.:Cement, cement composite and concrete admixtures (in Croatian). Školska knjiga, Zagreb, 1996.
10. V.S. Ramachandran, Termochim. Acta, Vol 3 (1972), 343
11. R.H. Bouge, The Chemistry od Portland Cement, 2.nd ed., Reinhold Publ. Comp., New York, 1955
12. Viktor Dragičević, doktorska disertacija, Optimizacija ložišta za izgaranje biomase, Rijeka 2011.
13. Niko Sučić, diplomski rad, Optimalnim pakiranjem čestica do ekoloških cementnih materijala
14. Neville, A.M., „Properties of Concrete, Fifth Edition", Prentice Hall (2012)
15. Abrams, D.A, „Water-cement ratio as a basis of Concrete Quality", Journal Proceedings, Vol 23 (1927), 452-457

16. Gambhir, M.L., „Concrete Technology“, Tata McGraw-Hill (2004), 127-134
17. Tattersall, G.H., „Workability and quality control of concrete“, E&FN Spoon (1991)
18. Ferraris, C.F., De Larrard, F., „Testing and modeling of fresh concrete rheology“, NISTIR 6094 (1998)
19. Beer, F., Johnston, E., „Mechanics of Materials“, 5. edicija, McGraw Hill (2006.)
20. Winter, B.N., „Understanding cement“, WHD Microanalysis Consultants Ltd (2012)
21. https://www.concretecentre.com/codes__standards/eurocodes/eurocode_2/european_concrete_standards/cement,_aggregates,_admixtures.aspx 10.4.2015
22. Bilić, Š., Utjecaj granulometrijskog sastava agregata i cementa na svojstva cementnog kompozita, Završni rad, Fakultet kem. inž. i tehn., Zavod za anorg. kem. tehn. i nemetale, Rujan 2014
23. Matusinović, T., Vrbos N., „Vježbe iz predmeta Inženjerstvo mineralnih veziva“, FKIT (2001.)
24. Dr.sc. Lončar, D. dipl.ing, Krajačić, G., dipl.ing, Vujanović, M., dipl.ing., Support to the developers – Best practices in biomass combined heat and power (CHP) in wood industry and forest sector, Renewable Energy Resources Project, Zagreb, veljača 2009.
25. Cheah Chee Ban, Mahyuddin Ramli, 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.
26. R.C.E. Modolo i sur., Mortar formulations with bottom ash from biomass combustion, Construction and Building Materials 45 (2013) 275-281
27. Kinni, J., Solutions for bioenergy – Fluidized bed boilers, The Finnish-Estonian seminar on Biomass technology and total chain solutions, September 2005, http://www.greennetfinland.fi/en/clusters/energy/current-activities/biomass-seminar-12-sep-2005.html
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. https://mim510.wordpress.com/2012/11/19/bijele-i-samarske-stijene/ 13.04.2015
30. http://rudar.rgn.hr/~mklanfar/nids_mklanfar/TEHNOLOGIJA%20NEMETALA/Cementne%20sirovine.pdf 20.04.2015
31. Turk Z., Žagar D., „ Oporaba otpada nastalog spaljivanjem biomase za pripravu ekoloških građevnih materijala“, Zagreb, 2014

32. http://www.selfconsolidatingconcrete.org/testing.html 10.05.2015
33. http://www.beton-lab.hr/galerija.html 10.05.2015
34. (www.labulk.com) 11.05.2015
35. http://info.grad.hr/gf/index.asp?pid=1410 20.05.2015
36. https://www.bauwesen.hs-magdeburg.de/baustofflabor/pages/bindemitteluntersuchung.php 21.05.2015

9 ŽIVOTOPIS

OSOBNI PODACI

Ime i prezime	Danijel Žagar
Datum i mjesto rođenja	01.01.1990., Vinkovci
Adresa	Bana Jelačića 134, 32252 Otok
Telefon	099/788-2324
E – mail	danijel.zagar19@gmail.com

OBRAZOVANJE

2013. – 2015.	„Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije“ Kemija i inženjerstvo materijala(diplomski studij), Zagreb
2008. – 2013.	„Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije“ Kemija i inženjerstvo materijala(preddiplomski studij), Zagreb
2004. – 2008.	„Zdravstveno učilište“, Farmaceutski tehničar, Zagreb
1996. – 2004.	Osnovna škola „Josip Lovretić“, Otok

NAGRADE I RADOVI

2015. Znanstveni rad:

„Valorizacija otpada industrijske proizvodnje šećera za pripravu biorazgradivog polimernog materijala“

2014. Dekanova nagrada za znanstveni rad:

„Oporaba otpada nastalog spaljivanjem biomase za pripravu ekoloških građevnih materijala“

VJEŠTINE

Strani jezik	Engleski
Vozačka dozvola	B – kategorija
Rad na računalu	Aktivno svakodnevno korištenje MS Office alata (Word, Excel, Power Point), Internet