

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE  
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Marina Đopar

DIPLOMSKI RAD

Zagreb, lipanj 2011.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE  
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Marina Đopar

PRIPRAVA I SVOJSTVA SULFOALUMINATNOG CEMENTA

DIPLOMSKI RAD

Voditelj rada: Dr.sc. Juraj Šipušić, izv. prof.

Suvoditelj: Dr.sc. Neven Ukrainczyk, viši asistent

Članovi ispitnog povjerenstva:

Dr.sc. Juraj Šipušić, izv. prof.

Dr.sc. Gordana Matijašić, doc.

Dr.sc. Jelena Macan, doc.

Zagreb, lipanj 2011.

*Zahvaljujem svom mentoru prof. dr. sc. Juraju Šipušiću, i dr. sc. Nevenu Ukrainczyk na velikoj pomoći pri izradi ovog rada.*

*Također zahvaljujem svojoj obitelji, koja mi je omogućila ovaj studij, te svojim najdražim prijateljicama koje su uvijek bile uz mene.*

## SAŽETAK

U proizvodnji sulfoaluminatnog cementa mogu se, osim vapnenca, gline, boksita i gipsa, iskoristiti različiti industrijski nusprodukti, kao što su: fosfogips (pretežito  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), ložišni pepeo (75-80% sastava čine  $\text{SiO}_2$  i  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) i troska električnih peći za proizvodnju čelika, koja sadrži veliki udio oksida željeza. S ciljem istraživanja ugradnje trovalentnog željeza umjesto aluminija u strukturu sulfoaluminatne faze  $\text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}}$  (Kleinov spoj), od čistih kemikalija pripravljen je  $\text{C}_{4\text{A}_3(1-x)}\text{F}_{3x}\bar{\text{S}}$ , gdje  $x$  iznosi: 0.05, 0.07, 0.09, 0.11, 0.13, 0.15, 0.17 i 0.19. Rezultati kvalitativne rendgenske difrakcijske analize pokazali su da pri  $1100^{\circ}\text{C}$  samo dio željeza ulazi u čvrstu otopinu s aluminijem u spoju  $\text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}}$ , dok se ostatak željeza nalazi u obliku magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) i feritne faze ( $\text{C}_2(\text{A},\text{F})$ ), odnosno srebrodolskita ( $\text{C}_2\text{F}$ ).

S ciljem određivanja kvalitativnog sastava sintetiziranih sulfoaluminatnih cemenata, za čiju sintezu su uporabljeni: vapnenac, fosfogips, ložišni pepeo, troska i boksit, provedeno je selektivno otapanje cemenata u 9%-tnej octenoj kiselini. Kvantitativnom rendgenskom difrakcijskom analizom određen je udio Kleinovog spoja u pripravljenom uzorku sulfoaluminatnog cementa. Razvijen je program u Matlab-u za proračun potencijalnog faznog mineraloskog sastava cementa.

**Ključne riječi:** *specijalni cement, Kleinov spoj, čvrsta otopina, potencijalni fazni sastav*

## ABSTRACT

In addition to limestone, clay, bauxite, and gypsum, a variety of industrial by-products, such as phosphogypsum (mainly  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), bottom ash (75-80%  $\text{SiO}_2$  and  $\text{Al}_2\text{O}_3$  by mas.) and electric arc furnace slag (EAFS, contains high amounts of iron oxides) may also be employed in the manufacture of calcium sulphaaluminate cement (CSAC). In order to investigate iron-aluminum solid solution in Klein's compound ( $\text{C}_4\text{A}_3\overline{\text{S}}$ ), the following bulk compositions were made,  $\text{C}_4\text{A}_{3(1-x)}\text{F}_{3x}\overline{\text{S}}$ , where  $x$  equals: 0.05, 0.07, 0.09, 0.11, 0.13, 0.15, 0.17 and 0.19. Qualitative X-ray diffraction analysis (XRD) of samples prepared revealed only partial iron-aluminum substitution at 1100 °C, the rest of the iron giving up minerals: magnetite ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), ferrite phase ( $\text{C}_2(\text{A},\text{F})$ ) and srebrodolskite ( $\text{C}_2\text{F}$ ). Better qualitative phase composition of calcium sulphaaluminate cements prepared from: limestone, phosphogypsum, bottom ash, EAFS and bauxite was achieved by selective dissolution of highly active mineral phases in 9% acetic acid solution. Mass fraction of Klein's compound in CSAC was determined by quantitative XRD analysis. The computer code in MATLAB® had been developed for calculation of potential mineral phase composition of CSAC.

**Keywords:** *special cement, Klein compound, solid solution, potential phase composition*

## SADRŽAJ

## SAŽETAK

## ABSTRACT

1.0. UVOD.....	1
2.0. OPĆI DIO.....	2
2.1. VEZIVA .....	2
2.1.1. PODJELA ANORGANSKIH MINERALNIH VEZIVA .....	2
2.2. CEMENT.....	3
2.2.1. PODJELA CEMENTA .....	3
2.3. CEMENTI KOJI SADRŽE KALCIJEV SULFOALUMINAT .....	4
2.4. KALCIJEV SULFOALUMINAT .....	4
2.5. SULFOBELITNI CEMENT .....	6
2.6. SULFOALITNI CEMENT.....	16
2.7. PORTLAND CEMENT MODIFICIRAN S KALCIJEVIM SULFOALUMINATOM ...	17
2.8. SULFOALUMINATNI CEMENT .....	18
2.9. RENDGENSKA DIFRAKCIJSKA ANALIZA.....	18
2.9.1. KVALITATIVNA RENDGENSKA DIFRAKCIJSKA ANALIZA.....	20
2.9.2. KVANTITATIVNA RENDGENSKA DIFRAKCIJSKA ANALIZA.....	21
2.10. POLIMORFIZAM KALCIJEVOG SULFOALUMINATA ( $C_4A_3\bar{S}$ ) I NJEGOVE ČVRSTE OTOPINE.....	21
3.0. EKSPERIMENTALNI DIO .....	23
3.1. MATERIJALI.....	23
3.2. PRIPREMA I HOMOGENIZACIJA SMJESE SIROVINA CILJANOGLASTAVA....	23

3.3. SUŠENJE SMJESE SIROVINA CILJANOГ SASTAVA .....	24
3.4. PEČENJE SMJESE SIROVINA CILJANOГ SASTAVA .....	24
3.5. USITNJAVANJE UZORAKA SINTETIZIRANIХ CEMENATA .....	25
3.6. RENDGENSKA DIFRAKCIJSKA ANALIZA UZORAKA SINTETIZIRANIХ CEMENATA .....	25
3.7. SELEKTIVNO OTAPANJE UZORAKA CEMENATA U OCTENOJ KISELINI.....	25
3.8. UPORABLJENI OTPADNI MATERIJALI .....	26
4.0. REZULTATI .....	27
5.0. RASPRAVA .....	49
6.0. ZAKLJUČAK.....	53
7.0. LITERATURA .....	54
8.0. PRILOG .....	59
ŽIVOTOPIS	

## **1.0. UVOD**

Klimatske promjene su dominantni globalni problem okoliša u 21. stoljeću i jedan su od najvećih izazova s kojima se svijet danas suočava. Učinci klimatskih promjena postaju sve više vidljivi i imaju izravne posljedice na svjetsko gospodarstvo, okoliš i društvo u cjelini, te su, uz emisiju stakleničkih plinova, postali prioritetno pitanje globalnog razvoja. Kako bi se udovoljilo zahtjevima rastuće svjetske populacije, industrija mora mudrije gospodariti sirovinama, energijom i otpadom. Cementna industrija nije izuzetak.

Pri proizvodnji cementa troše se velike količine sirovina i goriva, uz popratnu veliku emisiju CO<sub>2</sub>. Ipak, tvornice cementa aktivno su uključene u pitanja industrijske ekologije na način da otpadni nusproizvodi brojnih industrija postaju korisne sirovine za proizvodnju specijalnih cemenata, te se otpad može materijalno zbrinuti u novoj proizvodnji ili se može koristiti kao gorivo. Primjer korištenja otpada za proizvodnju novog materijala, kalcij sulfoferoaluminatnog-belitnog cementa, prikazan je i obrazložen u ovom radu.

Razvojem alternativnog načina iskorištanja otpada otklanja se trošak njegova zbrinjavanja i mogućeg onečišćenja tla i vode. Zbrinjavanjem otpada dobiva se značajan izvor sekundarnih sirovina koje u mnogo slučajeva mogu zamijeniti prirodne resurse. Procjenjuje se da cementna industrija proizvodi 7% od ukupnih antropogenih emisija CO<sub>2</sub>, a trenutna svjetska proizvodnja iznosi više od 2 milijarde t/god. Kako ne postoji alternativa betonu kao konstrukcijskom materijalu, industrija cementa pokušava riješiti prioritetna pitanja globalnog razvoja: klimatske promjene, emisiju stakleničkih plinova i dr..

Dosadašnja istraživanja o sulfoaluminatnim cementima usmjerena su prema smanjenju navedenih problema globalnog razvoja. U novije vrijeme provode se ispitivanja uporabe otpadnog gipsa kao sirovine za dobivanje specijalne vrste cementa, kalcijevog sulfoaluminatnog cementa. Ta vrsta cementa je interesantna jer se u pripravi može koristiti velika količina industrijskog otpadnog gipsa, kao i drugih otpadnih materijala (ložišnjog pepela, troske iz elektropeći, fosfogipsa), a kako se sinteriranje provodi na temperaturi nižoj od 1500 °C zahtijeva manji utrošak energije nego je to slučaj pri proizvodnji cementa opće namjene, tj. Portland cementa.

## **2.0. OPĆI DIO**

### **2.1. VEZIVA**

Veziva su tvari čija je namjena da povezuju iste ili različite materijale u kompaktne cjeline. U graditeljstvu posebno značenje imaju anorganska mineralna veziva. Anorganska mineralna veziva su tvari koje, pomiješane s vodom, djelovanjem fizikalno kemijskih procesa tijekom vremena stvrdnjavaju ili vežu u krutu tvorevinu određene čvrstoće. Najviše se koriste za pripravu jednostavnih i složenih kompozita, kao što su mortovi ili žbuke i sve vrste betona.

#### **2.1.1. Podjela anorganskih mineralnih veziva**

Veziva se mogu podijeliti prema:

- a) načinu proizvodnje i temperaturi termičke obrade sirovine
- b) načinu stvrdnjavanja ili očvršćivanja
- c) kemijskom sastavu

Prema načinu proizvodnje i temperaturi termičke obrade sirovine, veziva se dijele na:

- 1) veziva pripremljena iz prirodnog oblika sirovine bez termičke obrade (glina, ilovača)
- 2) veziva pripremljena iz prirodnih sirovina termičkom obradom do temperature dehidratacije (gips ili sadra)
- 3) veziva pripremljena iz prirodnih sirovina termičkom obradom ili pečenjem do temperature kalcinacije (vapno, hidraulično vapno, magnezitno vezivo i tzv. Sorel cement)
- 4) veziva pripremljena iz prirodnih sirovina termičkom obradom do temperature sinteriranja (silikatni ili Portland cement)
- 5) veziva pripremljena iz prirodnih sirovina termičkom obradom ili pečenjem do temperature taljenja (aluminatni cement)

Prema načinu stvrdnjavanja ili očvršćivanja, veziva se dijele na:

- 1) hidraulična veziva
- 2) nehidraulična ili zračna veziva

Hidraulična veziva su ona koja vežu i stvrdnjavaju u dodiru s vodom, svejedno da li se nalaze na zraku ili pod vodom, jer reakcijom s vodom daju stabilne ili netopljive produkte.

Tu se ubrajaju sve vrste cementa i hidraulično vapno.

Nehidraulična veziva su ona koja vežu i stvrđuju vodu na zraku, a pod vodom ne mogu očvrsnuti jer su im produkti reakcije s vodom topljivi spojevi i spojevi nestabilni u vodi. Takva veziva su: glina, vapno i gips.

Prema kemijskom sastavu, veziva se mogu podijeliti na:

- 1) cement
- 2) vapno
- 3) gips
- 4) glinu

## CEMENT

Riječ cement dolazi od latinskih riječi: *caedare* = lomiti i *lapidem* = kamen. Cement je najvažnije mineralno vezivo s izrazitim hidrauličnim svojstvima. To je vezivo koje pomiješano s vodom i agregatom daje beton. Primjenjuje se najviše u građevinarstvu kao vezivo prirodnih ili umjetnih agregata za proizvodnju betona i mortova.

### Podjela cementa

Cement se prema mineralnom sastavu dijeli na:

- 1) silikatni cement
- 2) aluminatni cement

Silikatni cement je onaj kod kojeg su glavni minerali klinkera silikati dok aluminatni cement kao glavne minerale klinkera sadrži kalcijeve aluminatne.

Prema namjeni cementi se dijele na cemente opće namjene, u koje se ubraja većina silikatnih cemenata, i cemente posebne namjene ili specijalne cemente.

U kemiji cementa i kemiji silikata, radi jednostavnosti prikaza složenih mineralnih spojeva cementa, uobičajeno je da se oksidne i hidratne komponente koje tvore te mineralne spojeve označavaju dogovorenim simbolima.

**Tablica 1.** Simboli nekih oksida

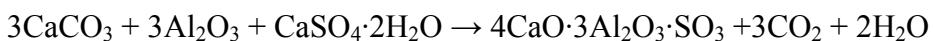
Oksid	CaO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	SO <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> O	MgO	TiO <sub>2</sub>
Simbol	C	A	S	Ā	F	H	M	T

Prema tome, npr. trikalcijev silikat ili alit, 3CaO·SiO<sub>2</sub>, u kemiji cementa označava se s C<sub>3</sub>S.

## CEMENTI KOJI SADRŽE KALCIJEV SULFOALUMINAT

### KALCIJEV SULFOALUMINAT

U sustavu C-S-A-Ā postoje dva ternarna spoja: kalcijev sulfoaluminat i kalcijev sulfosilikat. Kalcijev sulfoaluminat (tetrakalcijev trialumosulfat, 4CaO·3Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·SO<sub>3</sub> ili Ca<sub>4</sub>(Al<sub>6</sub>O<sub>12</sub>)(SO<sub>4</sub>), kraće C<sub>4</sub>A<sub>3</sub>Ā), koji se još naziva i „kleinit“ ili „Kleinov spoj“, može se proizvesti žarenjem smjese oksida odgovarajućeg sastava na temperaturi 1250-1300 °C (Santoro *et al.*, 1986; Havlica i Sahu, 1992; Zhang *et al.*, 1992; Sharp, 1999) prema jednadžbi:



Spoj je stabilan sve do temperature 1350-1400 °C.

Drugi spoj u sustavu, kalcijev sulfosilikat (5CaO·2SiO<sub>2</sub>·SO<sub>3</sub> ili Ca<sub>5</sub>(SiO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·(SO<sub>4</sub>), kraće C<sub>5</sub>S<sub>2</sub>Ā), koji se ponekad naziva i sulfospurit, stabilan je samo u uskom temperaturnom području (1100-1180 °C), i od male je važnosti u kemiji cementa.

Pri visokim temperaturama, u sustavu C-S-A-Ā reakcije se odvijaju slijedećim redoslijedom:

- 1) 800-900 °C: nastajanje C<sub>2</sub>S i C<sub>2</sub>AS;
- 2) iznad 1000 °C: nestajanje C<sub>2</sub>AS i nastajanje C<sub>4</sub>A<sub>3</sub>Ā i C<sub>5</sub>S<sub>2</sub>Ā;
- 3) iznad 1180 °C: nestajanje C<sub>5</sub>S<sub>2</sub>Ā i nastajanje α'-C<sub>2</sub>S i ĀS.

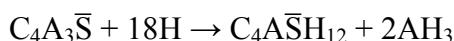
Kristalna struktura Kleinovog spoja sastoji se od trodimenzionalne mreže tetraedra s AlO<sub>4</sub> u vrhovima te s Ca<sup>2+</sup> i SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> ionima smještenim u postojećim šupljinama. Ovaj spoj pripada

tetragonalnom sustavu (Zhang *et al.*, 1992). Iznad oko 1350 °C ova faza postaje nestabilna i počinje se raspadati (Puertas *et al.*, 1995).

$\text{Al}^{3+}$  unutar strukture faze  $\text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}}$  može se djelomično zamijeniti s  $\text{Fe}^{3+}$  ionima (Muntean *et al.*, 1998). Reaktivnost ove faze opada s povećanjem udjela željeza u kristalnoj rešetci.

Hidratacija  $\text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}}$  ovisi o tome jesu li kalcijev sulfat i kalcijev hidroksid također prisutni, a odvija se na temperaturama nižim od 75 °C kako slijedi (Ogawa i Roy, 1981; Santoro *et al.*, 1986; Hanic *et al.*, 1989; Havlica i Sahu, 1992):

- 1) U čistoj vodi  $\text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}}$  prijeći će u monosulfat ( $\text{C}_4\bar{\text{A}}\text{SH}_{12}$ ) i aluminijev hidroksid ( $\text{AH}_3$ ) kao produkte hidratacije:



- 2) Ako se  $\text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}}$  i  $\text{C}\bar{\text{S}}\text{H}_2$  (gips) pomiješaju u molarnom omjeru najmanje 1:2, nastat će samo etringit, a ako se smanji količina gipsa, nastat će kombinacija etringita i monosulfata. Istovremeno kao produkt reakcije nastaje i aluminijev hidroksid:



- 3) Ako se pomiješa  $\text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}}$  s kalcijevim hidroksidom, ali bez kalcijevog sulfata, nastat će hidrogarnetna faza i AFm faza približnog sastava  $\text{C}_3\text{A} \cdot \frac{1}{2}\text{C}\bar{\text{S}} \cdot \frac{1}{2}\text{CH} \cdot x\text{H}$ :



- 4) U prisutnosti dostačne količine gipsa i kalcijevog hidroksida nastat će samo etringit kao jedini reakcijski produkt:



Istraživanjem odnosa između faza u sustavu  $\text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}}\text{-C}\bar{\text{S}}\text{H}_2\text{-CH-H}$  otkriveno je da se u sustavu javljaju tri kvartarne faze i to:  $\text{C}_3\text{A} \cdot \frac{1}{2}\text{C}\bar{\text{S}} \cdot \frac{1}{2}\text{CH} \cdot \text{H}_x$ ,  $\text{C}_4\bar{\text{A}}\text{SH}_x$  i  $\text{C}_6\bar{\text{A}}\bar{\text{S}}_3 \cdot \text{H}_{32}$ , koje koegzistiraju s  $\text{CH}$ ,  $\text{C}\bar{\text{S}}\text{H}_2$ ,  $\text{AH}_3$  i  $\text{C}_3\text{AH}_6$  u osam četverofaznih podsustava.

Stroncijevi i barijevi analozi  $\text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}}$ , u kojima je  $\text{Ca}^{2+}$  djelomično zamijenjen sa  $\text{Sr}^{2+}$  i  $\text{Ba}^{2+}$ , također su sintetizirani i proučavani (Long *et al.*, 1992; Toreanu *et al.*, 1992; Yan *et al.*, 1992), ali cementi koji sadrže ove faze nisu u upotrebi.

## SULFOBELITNI CEMENT

Sulfobelitni cement, koji se još naziva i sulfoaluminatni-belitni cement, kao dvije najvažnije faze sadrži: dikalcijev silikat ili belit ( $C_2S$ ) i tetrakalcijev trialumosulfat ( $C_4A_3\bar{S}$ ). Ne sadrži alit niti trikalcijev aluminat, ali može sadržavati različite količine kalcijevog alumofeferita. Sadrži kalcijev sulfat u većim količinama nego što je normalno u Portland cementu. Mogu biti prisutne i neke minorne faze i to: CA (kalcijev aluminat),  $C_{12}A_7$  (dodekakalcijev heptaaluminat ili majenit), M (periklas),  $C_2AS$  (dikalcijev alumosilikat ili gelenit) i  $C_5S_2\bar{S}$  (sulfospurit) (Andac i Glasser, 1995). U klinkeru napravljenom od smjese sirovina s visokim udjelom  $MgO$ , može biti prisutna i faza  $C_3MS_2$  (mervinit) (Ali *et al.*, 1997).

**Tablica 2.** Fazni sastav sulfobelitnog cementa varira u slijedećem rasponu:

Faza	w, %
$C_2S$	10-60
$C_4A_3\bar{S}$	10-55
$C\bar{S}$	0-25
C	0-25
$C_2(A,F)$	0-40
CA	0-10
$C_{12}A_7$	0-10

Sulfobelitni cementi mogu se ponašati kao ne-ekspanzivni cementi visoke rane čvrstoće, ili kao ekspanzivni cementi, ovisno o omjeru pojedinih faza u klinkeru i količini kalcijevog sulfata.

Terminologija različitih sulfobelitnih cemenata prilično je zbumujuća. Okvirno su predloženi slijedeći nazivi:

- ♣ Sulfoaluminatni-belitni cement (SAB): cement u kojem je glavni sastojak belit; sadržaj  $C_4A_3\bar{S}$  relativno je nizak
- ♣ Sulfoferoaluminatni-belitni cement (SFAB): cement po sastavu sličan SAB-u, ali sa značajnom zamjenom Al sa Fe
- ♣ Belitni-sulfoaluminatni cement (BSA): cement u kojem je sulfoaluminatna faza dominantna u odnosu na belit

- ♣ Belitni-sulfoferoaluminatni cement (BSFA): belitni-sulfoaluminatni cement s djelomičnom zamjenom Al sa Fe u sulfoaluminatnoj fazi
- ♣ Belitni-sulfoaluminatni-feritni cement (BSAF): sulfobelitni cement s naročito visokim sadržajem željeza tako da, osim sulfoaluminatne faze sa željezom, sadrži i izrazitu količinu feritne faze

Belit (dikalcijev silikat,  $C_2S$ ) obično je najzastupljenija faza u sulfobelitnim cementima. Njegova količina u sulfobelitnim klinkerima može varirati u širokom području. Najčešće je prisutan kao  $\beta\text{-}C_2S$ , ali ponekad može biti prisutna i  $\alpha$  modifikacija. Belit samo malo pridonosi čvrstoći cementa nakon kratkog vremena hidratacije, ali je najodgovorniji za krajnju čvrstoću.

Tetrakalcijev trialumosulfat (kalcijev sulfoaluminat,  $C_4A_3\bar{S}$ ) najviše doprinosi ranoj čvrstoći cementa. Ne-ekspanzivni sulfobelitni cementi imaju najbolja svojstva onda kad je udio  $C_4A_3\bar{S}$  u cementu između 30 i 40% (Beretka *et al.*, 1996). Ako je prisutan željezni oksid u smjesi sirovina, mala količina tog oksida može ući u čvrstu otopinu sa sulfoaluminatnom fazom dajući  $C_4A_{(3-x)}F_x\bar{S}$ , gdje je  $x$  oko 0.15 (Sharp *et al.*, 1999).

Feritna faza (kalcijev alumofeđerit,  $C_2(A,F)$ ) nastaje u prisutnosti  $Fe_2O_3$  u smjesi sirovina. Feritna faza prisutna u sulfoaluminatnim cementima reaktivnija je nego u običnom Portland cementu, vjerojatno zbog toga što nastaje na nižoj temperaturi (Sharp *et al.*, 1999). To pridonosi kratkoročnoj, kao i krajnjoj čvrstoći cementa.

Kalcijeve aluminatne faze, CA i  $C_{12}A_7$ , nalaze se u sulfobelitnim klinkerima sa količinom  $SO_3$  u smjesi sirovina nedovoljnom da pretvori svu količinu  $Al_2O_3$  u  $C_4A_3\bar{S}$ . Obje faze pokazuju brzu hidrataciju.

Kalcijev sulfat (anhidrit,  $CaSO_4$ ;  $C\bar{S}$ ) zaostaje u klinkeru u nevezanom obliku ako je sadržaj  $SO_3$  u smjesi sirovina veći od onog potrebnog da pretvori postojeći  $Al_2O_3$  u  $C_4A_3\bar{S}$ .

Nevezano vapno ( $CaO$ ; C) također može biti prisutno u nekim sulfobelitnim klinkerima. Zahvaljujući niskoj temperaturi pečenja u proizvodnji takvih klinkera, reaktivnije je nego nevezani  $CaO$  prisutan u Portland klinkerima, i prije hidratizira i prelazi u  $Ca(OH)_2$  kad se pomiješa s vodom.

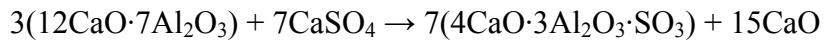
Da bi se proizveo sulfobelitni klinker, početna smjesa oksida odgovarajućeg sastava mora se žariti na maksimalnoj temperaturi 1200-1300 °C. Osim vapnenca, gline, boksita, gipsa i anhidrita, različiti industrijski nusprodukti (leteći pepeo, zgura visoke peći, pepeo bogat sa SO<sub>3</sub>, fosfogips) mogu se također iskoristiti kao početni materijali (Beretka *et al.*, 1992,1993; Santoro *et al.*, 1986; Sahu i Majling, 1994). Primijećeno je da upotreba takvih materijala, posebno fosfogipsa, omogućuje sniženje temperature i skraćenje vremena potrebnog za žarenje. Proces dobivanja klinkera i tekstura klinkera koji je dobiven mogu ovisiti o dodatku nekih minornih sastojaka, npr. kalcijevog fosfata, barijevog sulfata, ili boraksa, u smjesu sirovina (Chae i Choi,1996a, 1996b). U industrijskom mjerilu, proces žarenja može se provesti u konvencionalnim rotacijskim pećima (Mudbhatal *et al.*, 1986).

Proces nastajanja klinkera započinje dehidratacijom gipsa u anhidrit na temperaturi 100-120 °C, praćenom raspadom minerala gline na temperaturi 300-600 °C. Dekarbonatizacija prisutnog kalcijevog karbonata počinje na oko 700 °C i završi prije nego temperatura dosegne 900 °C.

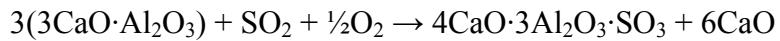
Na temperaturi 800-900 °C počinje nastajati gelenit ( $2\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2$ , kraće C<sub>2</sub>AS) kao međufaza, koja se raspada na temperaturi ispod 1200 °C.

Na 1000-1100 °C nastaje faza CA, koja dalje reagira s CaO i daje C<sub>12</sub>A<sub>7</sub>. Kako raste temperatura žarenja, C<sub>12</sub>A<sub>7</sub> reagira s kalcijevim sulfatom i nastaje C<sub>4</sub>A<sub>3</sub>S.

C<sub>4</sub>A<sub>3</sub>S nastaje na temperaturi 1000-1250 °C. Ova faza može nastati direktno iz CaO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> i CaSO<sub>4</sub> ili reakcijom nastalog međuproducta, C<sub>12</sub>A<sub>7</sub>, s anhidritom u čvrstoj fazi:



ili heterogenom reakcijom (krutina-plin) prethodno nastalog trikalcijevog aluminata sa sumporovim dioksidom nastalom toplinskom disocijacijom prisutnog kalcijevog sulfata (Strigac i Majling, 1997):



Na temperaturama iznad 1200 °C C<sub>4</sub>A<sub>3</sub>S se počinje raspadati: reagira sa nevezanim vapnom, ako ga još ima, i daje C<sub>3</sub>A i CaSO<sub>4</sub>.

Dikalcijev silikat nastaje u temperaturnom području 1000-1200 °C.

Zahvaljujući prisutnosti nevezanog kalcijevog sulfata, kao međufaza, može nastati i sulfospurit ( $\text{Ca}_5(\text{SiO}_4)_2 \cdot (\text{SO}_4)$ , kraće  $\text{C}_5\text{S}_2\bar{\text{S}}$ ) na oko  $900\text{ }^{\circ}\text{C}$  (Beretka *et al.*, 1992,1993; Takuma *et al.*, 1994). Iznad  $1200\text{-}1280\text{ }^{\circ}\text{C}$  raspada se na dikalcijev silikat i kalcijev sulfat.

Količina nevezanog  $\text{CaSO}_4$  smanjuje se tijekom žarenja jer se troši za nastanak  $\text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}}$  i  $\text{C}_5\text{S}_2\bar{\text{S}}$ . Iznad  $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$  količina  $\text{CaSO}_4$  opet se povećava kako se sulfospurit raspada. Feritna faza počinje nastajati na oko  $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$  u obliku  $\text{C}_2\text{F}$ . Na višim temperaturama uzima aluminij, i eventualno se pojavljuje u obliku  $\text{C}_6\text{AF}_2$ .

Da bi se zadržao nastali  $\text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}}$  i spriječila toplinska disocijacija kalcijevog sulfata na visokim temperaturama, temperatura žarenja u proizvodnji sulfobelitnih klinkera ne treba prekoračiti  $1300\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

Kinetika nastajanja belitnog sulfoaluminatnog klinkera može se mijenjati dodatkom nekih stranih iona originalnoj smjesi sirovina (Chae i Choi,1996a, 1996b). Kalcijev fosfat stabilizira  $\beta\text{-C}_2\text{S}$  fazu dok ima negativan utjecaj na nastanak  $\text{C}_4\text{AF}$ . Barijev sulfat snižava temperaturu formiranja  $\text{C}_2\text{S}$  i ubrzava nastajanje  $\text{C}_4\text{AF}$ . Boraks stabilizira  $\alpha'$ - i  $\beta\text{-C}_2\text{S}$  i snižava temperaturu formiranja  $\text{C}_4\text{AF}$ . Sva tri aditiva usporavaju formiranje  $\text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}}$ .

Teksturu sulfobelitnih klinkera, koja je proučavana pod optičkim mikroskopom, karakterizira prisutnost dobro razvijenih kristala sulfoaluminatne faze, veličine  $1\text{-}10\text{ }\mu\text{m}$ . Sadržaj  $\text{SO}_3$  u toj fazi obično je veći od odgovarajuće teoretske vrijednosti (Takuma *et al.*, 1994).  $\text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}}$  ugrađen je u  $\text{C}_2\text{S} + \text{C}_4\text{AF}$  matrici, gdje  $\text{C}_2\text{S}$  formira aglomeratnu mikrostrukturu od finih čestica veličine nekoliko mikrometara. U kristalnu rešetku sulfoaluminatne faze ugrađena je značajna količina  $\text{SO}_3$  (Takuma *et al.*, 1994). Feritna faza sastoji se od štapićastih kristala veličine  $2\text{-}8\text{ }\mu\text{m}$ . Ona sadrži malo  $\text{Al}_2\text{O}_3$  i njen sastav blizak je onom od  $\text{C}_6\text{AF}_2$  (Takuma *et al.*, 1994). Klinker ima veću poroznost i lako ga je usitniti (Beretka *et al.*, 1992; Ivashchenko, 1992; Andac i Glasser,1995; Takuma *et al.*, 1994; Kasselouri *et al.*, 1995).

Entalpija nastajanja sulfobelitnih klinkera niža je od one običnih Portland klinkera, a čak i od one belitnih klinkera. Najveći razlog tomu je manji ukupni sadržaj  $\text{CaO}$  u klinkeru koji se proizvodi, kao i to što se dio potrebnog  $\text{CaO}$  uvodi u obliku kalcijevog sulfata umjesto kalcijevog karbonata. Toplinski gubitci su također smanjeni zato što je potrebna niža temperatura za pečenje. Kod proizvodnje u velikom mjerilu može nastati problem zbog djelomične toplinske disocijacije  $\text{CaSO}_4$  prisutnog u smjesi sirovina, što onda zahtijeva

odgovarajuće mjere za kontrolu emisije  $\text{SO}_3$ . S druge strane, emisija  $\text{CO}_2$  i  $\text{NO}_x$  bit će značajno smanjena (Takuma *et al.*, 1994).

Da bi se dobio sulfobelitni cement, klinker koji je proizveden mora se usitniti do specifične površine slične onoj običnog Portland cementa. Gips ili anhidrit moraju se dodati samo ako količina anhidrita u klinkeru nije dovoljna. Sulfobelitni klinkeri usitnjavaju se lakše nego tipični Portland klinkeri.

Na početku hidratacije sulfobelitnog cementa dominira brzi nastanak etringita. Unutar nekoliko sati hidratacije potroši se značajan dio sulfoaluminatne faze (Mudbhatal *et al.*, 1986; Wang *et al.*, 1992a; Kasselouri *et al.*, 1995; Ali *et al.*, 1997). 60-70 % potroši se unutar prva 24 sata, a većina, ali ne sve, potroši se unutar 28 dana. Općenito, stupanj hidratacije povećava se s povećanjem količine kalcijevog sulfata u cementu (Wang *et al.*, 1992a). Početna hidratacija cementa može se ubrzati prisutnošću sulfatnih iona u tekućoj fazi. Aluminijevi i kalcijevi ioni usporavaju hidrataciju stvaranjem inhibitorskog sloja, koji se može smatrati talogom aluminijevog i kalcijevog hidroksida (Palon i Majling, 1996).

$\text{C}_2(\text{A},\text{F})$  faza također brzo hidratizira, a kao produkt reakcije nastaje  $\text{AFt}$  faza. Veliki dio feritne faze potroši se unutar prvog dana hidratacije (Kasselouri *et al.*, 1995).

U početku, hidratacija  $\text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}}$  odvija se uglavnom prema jednadžbi:



Ako brzina otapanja kalcijevog sulfata ne može držati korak s onom od  $\text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}}$ , hidratacija se može odvijati dijelom prema jednadžbi:

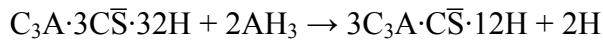


Istovremeno nastaje i aluminijev hidroksid.

Ako je nevezani kalcijev sulfat još prisutan, kad su  $\text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}}$  i  $\text{C}_2(\text{A},\text{F})$  već do kraja potrošeni, formiranje etringita može se nastaviti, premda sporije, reakcijom između  $\text{AH}_3$ , koji je nastao kao nusprodot hidratacije  $\text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}}$ , i kalcijevog sulfata te kalcijevog hidroksida, koji su nastali hidratacijom  $\text{C}_2\text{S}$ :



U cementima u kojima je udio kalcijevog sulfata premali za potpunu konverziju  $\text{Al}_2\text{O}_3$  prisutnog u cementu u etringit, do formiranja AFm faze može doći tijekom reakcije između etringita i  $\text{AH}_3$ , nakon što se iskoristi sav kalcijev sulfat:



Za optimalno nastajanje etringita, količina kalcijevog sulfata, koji je otopljen u tekućoj fazi, mora odgovarati brzini otapanja  $\text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}}$  i  $\text{C}_2(\text{A},\text{F})$ . To se može regulirati količinom kalcijevog sulfata, njegovim oblikom i stupnjem disperzije. Ako je brzina otapanja kalcijevog sulfata premala, može nastati AFm faza ili čak  $\text{C}_3\text{AH}_6$ , uz, ili umjesto, AFt (etricit), čak i u prisutnosti nevezanog kalcijevog sulfata (Mudbhatal *et al.*, 1986). Obrnuto, ako se otapanje anhidrita odvija prebrzo, on može prijeći u gips prije nego što reagira sa  $\text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}}$  (Sahu *et al.*, 1992, 1993). Nevezani gips može se naći i u zrelim pastama načinjenim od cemenata s udjelom kalcijevog sulfata većim od onog potrebnog za potpunu konverziju  $\text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}}$  i  $\text{C}_2(\text{A},\text{F})$  faza u etringit. Faze CA i  $\text{C}_{12}\text{A}_7$ , ako su prisutne u klinkeru, mogu, jednako kao i  $\text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}}$  i  $\text{C}_2(\text{A},\text{F})$ , reagirati s kalcijevim sulfatom i kalcijevim hidroksidom, pri čemu nastaje etringit.

Hidratacija belita puno je sporija u odnosu na onu  $\text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}}$  te postaje značajna tek nakon dužeg vremena. Vrlo malo belita hidratizira unutar prvih 7 dana, a između 5 i 40% hidratizira unutar 28 dana (Sudoh *et al.*, 1980; Wang *et al.*, 1992; Kasselouri *et al.*, 1995; Malami *et al.*, 1996). Brzina hidratacije općenito raste s povećanjem udjela  $\text{SO}_3$  u cementu (Wang *et al.*, 1992). C-S-H faza nastala hidratacijom najodgovornija je za krajnju čvrstoću stvrdnute cementne paste. Većina, ili sav, kalcijev hidroksid proizveden hidratacijom  $\text{C}_2\text{S}$  potroši se za formiranje etringita, baš kao i nevezani kalcijev oksid prisutan u originalnom klinkeru.

U odsutnosti nevezanog vapna, i kod malog udjela alkalija, etringit formiran unutar prvih sati i dana hidratacije pojavljuje se u obliku finog kristaliničnog materijala (kristali duljine 1-2  $\mu\text{m}$ ). Kristali se formiraju procesom u suspenziji i postepeno popunjavaju prazan prostor između čestica originalnog cementa. U kasnijim stupnjevima hidratacije može se također formirati ograničena količina ove faze u obliku većih igličastih kristala, koji se talože u većim porama koje još postoje u pasti (Kasselouri *et al.*, 1995).

U zrelim sulfobelitnim cementnim pastama C-S-H faza i AFt (etricit) dva su glavna produkta hidratacije. Tu mogu biti prisutne i različite količine AFm faze te preostalog gipsa, ovisno o količini kalcijevog sulfata u originalnom cementu. Materijal uopće ne sadrži, ili

sadrži vrlo malo, kalcijevog hidroksida, budući da je on potrošen za nastajanje etringita. Alkalitet tekućine u porama je nizak ( $\text{pH} = 9.5\text{-}10$ ) (Wang *et al.*, 1992a).

Poroznost pasta načinjenih od sulfobelitnih cemenata primjetno je manja od one običnih Portland cementnih pasta, uz jednake početne omjere voda/cement i stupnjeve hidratacije. To je posljedica vezanja veće količine vode unutar kristalne rešetke čvrstih faza formiranih hidratacijom prvotnog cementa, osobito unutar one od AFt faze.

Neki sulfobelitni cementi izrazito su skloni ekspanziji tijekom stvrdnjavanja pa se mogu okarakterizirati kao ekspanzivni cementi. Hoće li pasta ekspandirati ili ne, ovisi o načinu i vremenskom trajanju formiranja etringita tijekom hidratacije. Sve dok je većina etringita formirana prije nastanka krute skeletne strukture u pasti, pasta neće ekspandirati. Do ekspanzije će doći ako etringit nastaje topokemijskom rekcijom u kasnijem stupnju hidratacije nakon što je pasta postigla jasnu, ali ograničenu krutost.

Prepostavlja se da, kako bi se spriječila ekspanzija, etringit mora nastati u odsutnosti nevezanog kalcijevog hidroksida. U tim uvjetima  $\text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}}$  će brzo hidratizirati, ali će uzrokovati nastanak dimenzionalno stabilnog produkta (Kasselouri *et al.*, 1995; Lan i Glasser, 1996; Beretka *et al.*, 1997). Kako god, prema drugim istraživačima (Sudoh *et al.*, 1980; Sahu i Majling, 1994), ograničena količina nevezanog vapna (kalcijevog hidroksida) poželjna je kako bi se postigao brzi razvoj čvrstoće i visoka rana čvrstoća cementa.

Razvoj čvrstoće i stupanj ekspanzije ovisit će o sastavu cementa i omjerima faza koje su uključene. Unutar razumnih granica i uz odgovarajući sadržaj kalcijevog sulfata, rana čvrstoća će se povećavati s povećanjem količine sulfoaluminatne faze u cementu, dok će se s povećanjem udjela feritne faze smanjivati. Na kraјnju čvrstoću cementa najviše će utjecati belitna faza.

Postignuta čvrstoća i stupanj ekspanzije ovisit će i o udjelu sulfata u cementu. Predlaže se da za optimalni razvoj čvrstoće molarni omjer  $\text{SO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  u cementu treba biti između 1.3 i 1.9 (Sudoh *et al.*, 1980). Kod tog omjera većina, ili sav, etringit formirat će se prije skrućivanja, i glavna kalcij aluminat sulfat hidratna faza, koja se formira na kasnijem stupnju hidratacije, bit će AFm, čiji nastanak ne uzrokuje ekspanziju. Preostali nevezani gips neće biti prisutan u zreloj pasti.

Stupanj ekspanzije raste s povećanjem količine etringita nastalog poslije skrućivanja (Wang *et al.*, 1992). Zajedno s tim, čvrstoća cementa opada, što je posljedica pretjerane ekspanzije.

Dostupni podaci pokazuju da se ne-ekspanzivni cement visoke rane čvrstoće, i ekspanzivni cement, mogu proizvesti od istog klinkera samo promjenom količine kalcijevog sulfata. Kako bi se spriječila ekspanzija, cement ne smije sadržavati prekomjernu količinu aluminata, kalcijevog sulfata, ili nevezanog vapna (Lan i Glasser, 1996; Beretka *et al.*, 1997).

Sastav ne-ekspanzivnih sulfobelitnih cemenata obično je podešen tako da se mogu okarakterizirati kao veziva visoke rane čvrstoće. Takva veziva karakterizira kratko vrijeme skrućivanja (manje od 1 sat) i brzi razvoj kratkoročne čvrstoće, čemu je najveći razlog brzo formiranje etringitne faze. Mjerljive čvrstoće mogu se postići unutar 3 sata hidratacije. Nakon što se većina sulfoaluminatne faze prevede u etringit, razvoj čvrstoće se značajno usporava prije daljnog povećanja čvrstoće, što je povezano s hidratacijom belitne faze. Nakon 28 dana, čvrstoća je relativno mala jer je i nakon tog vremena značajan udio dikalcij silikata još ostao nehidratiziran. Dodatni porast čvrstoće događa se između 28 dana i jedne godine.

Tvrđilo se (Huo *et al.*, 1996) da se tlačna čvrstoća sulfobelitnog cementa može povećati sve do 35% izlaganjem vode za miješanje magnetskom polju, prije miješanja, ali ta tvrdnja nije do sada potvrđena od strane drugih izvora.

Ne-ekspanzivni sulfobelitni cementi posjeduju dobru kemijsku otpornost prema kloridnim i sulfatnim otopinama. Čuvanje u takvim otopinama (natrijev klorid: 20 g/L; natrijev sulfat: 3 g/L), čini se, ima mali utjecaj na razvoj čvrstoće (Malami *et al.*, 1996). Kloraluminat hidrati nisu nastali u uzorcima čuvanim u kloridnoj otopini 90 dana.

Oslobađanje topline tijekom hidratacije sulfobelitnih cemenata karakteriziraju dva pika unutar prva dva sata, koja se pripisuju formiranju gipsa iz anhidrita i taloženju etringita (Sudoh *et al.*, 1980; Sahu *et al.*, 1993). Unatoč brzom oslobađanju topline u početku hidratacije, uglavnom zbog formiranja etringita, ukupna količina oslobođene topline tijekom hidratacije sulfobelitnih cemenata manja je nego kod Portland cementa, a iznosi oko 200 kJ/kg (Su *et al.*, 1997). To je zbog odsutnosti  $C_3S$  i  $C_3A$  u cementu, budući da su to faze čija hidratacija je jako egzotermna. Ukupna toplina hidratacije sulfobelitnog cementa opadat će s povećanjem udjela belita.

U sulfobelitnim cementima koji su bogati željezom (nazvani i kalcijevi sulfoaluminatni-feritni cementi) povećana je količina prisutnog  $Fe_2O_3$ , i oni mogu sadržavati do 45% feritne faze (Mehta, 1980; Wang *et al.*, 1986, 1992b; Palon i Majling, 1995; Su *et al.*, 1997). Ostale prisutne faze uključuju:  $C_2S$ ,  $C_4A_3\bar{S}$  i  $C\bar{S}$ , od kojih  $C_4A_3\bar{S}$  može sadržavati izrazitu količinu

$\text{Fe}^{3+}$  u kristalnoj rešetci (Muntean *et al.*, 1998). Količina nevezanog kalcijevog sulfata u cementu može se podesiti mijenjanjem količine gipsa, ili anhidrita, dodanog i samljevenog s gotovim klinkerom. Mijenjanjem količine tog sastojka, proizvedeni cement može biti ekspanzivno ili ne-ekspanzivno vezivo (Wang *et al.*, 1986).

Tijekom hidratacije sulfobelitnog cementa bogatog željezom nastaju slijedeće faze: C-S-H, AFt i manja količina AFm, AH<sub>3</sub> i FH<sub>3</sub> (Wang, 1986). AFt faza formirana u procesu hidratacije sadrži različite količine  $\text{Fe}^{3+}$  iona, s kojima su zamijenjeni  $\text{Al}^{3+}$  ioni, a ta količina ovisi o omjeru  $\text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}}/\text{C}_4\text{AF}$  u klinkeru. AFt faza značajno doprinosi i kratkoročnoj i krajnjoj čvrstoći stvrdnute cementne paste. Razvoj čvrstoće ovih cemenata može se regulirati mijenjanjem omjera faza prisutnih u klinkeru i količine kalcijevog sulfata, koji se dodaje naknadno.

Wang *et al.* (1986) predložili su zamjenu jednog dijela gipsa, koji se melje zajedno s klinkerom, s vapnencem kako bi se eliminiralo kasnije nazadovanje savojne čvrstoće. U tim uvjetima, tijekom hidratacije nastat će i faze  $\text{C}_4\text{ACH}_{11}$  i  $\text{C}_2\text{AH}_8$ .

Wang *et al.* (1992b) kombinirali su feroaluminatni cement s mikro-silikom i letećim pepelom. Žbuke načinjene od takvih mješavina, uz dodatak superplastifikatora, postigle su visoke čvrstoće čak i uz udio letećeg pepela od 30%. Iznenadjuće, omjer savojna/tlačna čvrstoća tih žbuka bio je iznimno visok, oko 0.2.

Toreanu *et al.* (1986) proizveli su bijeli sulfobelitni cement tako što su u potpunosti izostavili  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  iz smjese sirovina, a povećali su udio  $\text{MgO}$  na 10% kako bi povećali njegovu gorljivost.

U sulfobelitnim cementima koji su bogati sa  $\text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}}$ , količina  $\text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}}$  može doseći 70%, a količina  $\text{C}_2\text{S}$  je smanjena na 10-25%. Količina feritne faze može varirati između 3 i 25% (Su *et al.*, 1997). Da bi se proizveo cement koji se brzo stvrdnjava, količina gipsa koji se melje zajedno s klinkerom treba biti između 10 i 15%, dok kod ekspanzivnih cemenata ta količina treba biti između 20 i 25%. Osim brzog skrućivanja i kratkotrajnog razvoja čvrstoće, cement također pokazuje odličnu otpornost na reakciju lužina-silika (Su *et al.*, 1997).

Predloženo je da se sulfobelitni miješani cementi mogu proizvesti kombiniranjem sulfobelitnih klinkera s granuliranom zgurom visoke peći, ili letećim pepelom, uz dodatak kalcijevog sulfata (Sudoh *et al.*, 1980; Beretka *et al.*, 1992, 1993). Ovaj pristup nema puno smisla jer je kalcijev hidroksid zapravo odsutan prilikom nastajanja hidrata, a pH otopine u

porama relativno je nizak. U tim uvjetima, dodani leteći pepeo ne može pucolanski reagirati, a hidraulička aktivacija zgure nije dovoljna.

Kod procjene trajnosti hidratiziranih sulfobelitnih cemenata, slijedeće činjenice moraju se uzeti u obzir. Etringit i preostali gips podlježu dehidrataciji na temperaturama koje su značajno niže od onih kod kojih se C-S-H raspada. Etringit gubi većinu vode i postaje amorfni pri temperaturama nižim od 120 °C, iako temeljna struktura ostaje netaknuta sve do 400 °C. Amorfni kalcijev sulfoaluminat raspada se iznad 600 °C na  $C_4A_3\bar{S}$ ,  $CaSO_4$  i  $CaO$  (Park *et al.*, 1997). Toplinski raspad stvrdnutog cementa povezan je s izrazitim gubitkom čvrstoće. Kod sulfobelitnog cementa koji je bogat sa  $C_4A_3\bar{S}$ , stvrdnuta cementna pasta gubi oko 15% svoje originalne čvrstoće prilikom zagrijavanja na 100-150 °C. Na 300 °C gubitak čvrstoće iznosi oko 45%, a na 500 °C oko 70% (Su *et al.*, 1997).

Sulfobelitni cement je osjetljiviji na karbonatizaciju nego obični Portland cement. Osim karbonizacije koja se događa u običnom Portland cementu, koja uključuje portlandit i C-S-H faze, etringit prisutan u stvrdnutoj pasti može reagirati sa  $CO_2$  iz zraka dajući kalcit, ili aragonit, gips i alminijski gel (Beretka *et al.*, 1992, 1997; Sherman *et al.*, 1995):



Proces može rezultirati smanjenjem čvrstoće, uglavnom zbog povećane poroznosti uzrokovane pretvorbom dijela vode vezane unutar kristalne rešetke etringita u tekućem obliku. Stupanj kod kojeg karbonizacija može postati bitna za izdržljivost strukturnih elemenata načinjenih sa sulfobelitnim cementom ovisit će o omjeru  $C_2S/C_4A_3\bar{S}$  u vezivu koje je upotrijebljeno. Općenito, otpornost prema karbonatizaciji povećavat će se s povećanjem udjela  $C_2S$  u cementu. Prilikom laboratorijskog ispitivanja, Beretka *et al.* (1992) opazili su gubitak čvrstoće od 30-70% na uzorcima koji su čuvani 6-12 mjeseci na zraku. Suprotno, Mudbhatal *et al.* (1986) izvjestili su da nije bilo primjetnih oštećenja na betonskoj građevini 4 godine nakon što je izgrađena, i da se tijekom tog razdoblja čvrstoća ravnomjerno povećavala. Su *et al.* (1997) primjetili su samo umjerenu karbonizaciju stvrdnutog sulfobelitnog cementa prilikom ubrzanih ispitivanja.

Podaci o pH otopine u porama stvrdnutih sulfobelitnih cemenata nisu jednolični. Prema Wang i Su (1989), sulfoaluminatni cement koji je bogat sa  $C_4A_3\bar{S}$  posjeduje nizak alkalitet, s pH ispod 11.5, u tekućini u porama. Ipak, tvrdi se da betoni načinjeni s tim cementima mogu adekvatno zaštiti čeličnu armaturu od korozije. Prema Zang *et al.* (1999), feroaluminatni

cementi s višim sadržajem  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  imaju viši pH otopine u porama i bolju sposobnost zaštite čelika od korozije nego sulfoaluminatni cementi s niskim sadržajem  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Janotka i Krajci (1999) otkrili su nedovoljan stupanj pasivacije čelika u žbuci pripremljenoj sa sulfobelitnim cementom nakon 90 dana. Kako god, prikladno povećanje pH i adekvatna zaštita čelične armature od korozije mogu se postići dodatkom najmanje 15% Portland cementa u smjesu. Zasebnim radom, Andac i Glasser (1999) otkrili su da se pH vrijednosti otopine u porama komercijalnog kineskog kalcijevog sulfoaluminatnog cementa, između 1 i 60 dana hidratacije, nalaze između 12.8 i 13.8. Glavne komponente u otopinama bile su K i Al, s maksimumom kalija nakon oko 3 dana.

Sulfobelitni cementi ne udovoljavaju zahtjevima većine specifikacija za Portland cement jer je udio  $\text{SO}_3$  u njima veći od dopuštenog. Kako god, specijalni standardi za sulfobelitne cemente izdani su u Kini, gdje se godišnje proizvede oko milijun tona te vrste cementa.

## SULFOALITNI CEMENT

Sulfoalitni cement karakterizira istodobna prisutnost faza  $\text{C}_3\text{S}$  i  $\text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}}$  u njegovom klinkeru. Ostale faze mogu uključivati:  $\text{C}_2\text{S}$ ,  $\text{C}_2(\text{A},\text{F})$  i  $\text{C}_3\text{A}$ . Mogućnost proizvodnje takvih klinkera u početku se činila neizvjesnom jer se optimalne temperature za sintezu dvije faze značajno razlikuju: dok  $\text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}}$  nastaje na oko 1250-1300 °C, a raspada se iznad 1300 °C, za sintezu  $\text{C}_3\text{S}$  prihvatljivom brzinom, temperatura treba biti najmanje 1350 °C. Povrh toga, izvješteno je da prisutnost veće količine  $\text{SO}_3$  u smjesi sirovina rezultira smanjenjem, ili potpunim sprječavanjem, nastajanja  $\text{C}_3\text{S}$  (Strunge *et al.*, 1985; Cheong *et al.*, 1992; Moranville-Regour i Boikova, 1992). Kako god, otkriveno je da se klinkeri koji sadrže obje faze mogu proizvesti žarenjem na temperaturi 1230-1300 °C ukoliko se doda mala količina fluorida ( $\text{CaF}_2$ ) u smjesu sirovina (Abdul-Maula i Odler, 1992; Odler i Zang, 1996). U isto vrijeme, fazni sastav proizvedenog klinkera može varirati u širokom području mijenjanjem sastava oksida u smjesi sirovina. Utrošak energije u proizvodnji sulfoalitnih klinkera manji je nego u proizvodnji običnog Portland klinkera, ali veći nego u proizvodnji sulfobelitnih klinkera, zahvaljujući prisutnosti trikalcij silikata. Baš kao i sulfobelitni klinkeri, sulfoalitni klinkeri lako se usitnjavaju.

Razvoj čvrstoće sulfoalitnih cemenata može se regulirati mijenjanjem faznog sastava klinkera i količine kalcijevog sulfata koji se zajedno s njim usitjava. Ta količina općenito je veća nego što je uobičajeno za obični Portland cement, ali ne smije prekoračiti optimalnu količinu kako bi se spriječila nepoželjna ekspanzija stvrdnute paste. Prednost sulfoalitnih cemenata, u usporedbi sa sulfobelitnim cementima, je u većoj sklonosti razvoju čvrstoće, osobito između 1 i 28 dana.

Za razliku od sulfobelitnih cemenata, stvrdnuta pasta sulfoalitnih cemenata sadržavat će, osim C-S-H i AFt faze, još i zamjetnu količinu kalcijevog hidroksida. Kao kod sulfobelitnih cemenata, hidratizirane sulfoalitne cementne paste bit će podložnije toplinskoj razgradnji nego paste pripravljene s običnim Portland cementom. Njihova otpornost prema karbonizaciji značajno je poboljšana u usporedbi s onom sulfobelitnih cemenata. To je zbog toga što CO<sub>2</sub> preferirano reagira s prisutnim nevezanim Ca(OH)<sub>2</sub>, dajući pri tom CaCO<sub>3</sub>, što rezultira povećanjem gustoće i smanjenjem propusnosti stvrdnute cementne paste. Sulfoalitni cementi ne zadovoljavaju specifikacije običnog Portland cementa zbog prevelikog udjela SO<sub>3</sub> u njima.

## PORLAND CEMENT MODIFICIRAN S KALCIJEVIM SULFOALUMINATOM

Portland cement modificiran s kalcijevim sulfoaluminatom može se proizvesti kombiniranjem običnog Portland klinkera s ograničenom količinom kalcijevog sulfoaluminata, proizvedenog odvojeno, i kalcijevog sulfata.

Taczuk *et al.* (1992) proučavali su cemente modificirane sa sulfoaluminatom s udjelom C<sub>4</sub>A<sub>3</sub>S između 5 i 20% i s molarnim omjerom sulfoaluminat/kalcijev sulfat 1:8. Kalcijev sulfat dodan je u obliku anhidrita, ili gipsa. Oblik prisutnog kalcijevog sulfata određuje brzinu otapanja (brzina otapanja gipsa puno je veća nego ona anhidrita), a prema tome i svojstva proizvedenog cementa. Otkriveno je da u prisutnost anhidrita postoji tendencija taloženja monosulfata na trošak etringita. Kao posljedicu, takvi cementi imaju značajno kraća vremena skrućivanja i više kratkoročne čvrstoće.

Dok Portland cementi modificirani sa sulfoaluminatom koji sadrže ograničene količine C<sub>4</sub>A<sub>3</sub>S i kalcijevog sulfata ne pokazuju ekspanziju, oni s većim količinama tih faza ekspandiraju i koriste se kao ekspanzivni cementi (tip K).

## SULFOALUMINATNI CEMENT

Beretka *et al.* (1997) proizveli su serije cemenata koji su sadržavali samo faze:  $C_4A_3\bar{S}$  (15-50%),  $C_5S_2\bar{S}$  (25-77%) i  $C\bar{S}$  (8-25%), ali ne i kalcijeve silikate. Takve cemente karakterizira vrlo brzo početno nastajanje etringita i razvoj čvrstoće, ali kasnije im se više ne povećava čvrstoća. Smjese s vodom u udjelu pre malom za potpunu konverziju  $C_4A_3\bar{S}$  u etringit pokazuju ekspanziju zbog zakašnjelog formiranja etringita, povezanog s uzimanjem vode iz okoline.

Prilikom izlaganja ugljikovom dioksidu stvrdnuta pasta gubi čvrstoću zbog karbonizacije. Takav gubitak čvrstoće može se spriječiti ako se prvotno formirani etringit odmah zatim pretvori u monosulfat. To se može postići uvođenjem  $C_4AF$  u originalni cement u prikladnom stehiometrijskom omjeru.

## RENDGENSKA DIFRAKCIJSKA ANALIZA

Rendgenske zrake su elektromagnetski valovi visoke energije i kratke valne duljine (0.01-1 nm), a nastaju u rendgenskoj cijevi. Otkrio ih je njemački fizičar Wilhelm Konrad Röntgen 1895. godine. Visoki električni napon ubrzava elektrone nastale termičkom emisijom s užarene katode prema anodi (od bakra, kroma, molibdena, i dr.) u koju udaraju velikom energijom. Kočenjem elektrona u materijalu anode nastaje kontinuirani rendgenski spektar. Anoda se jako zagrijava jer se manje od 1% energije upadnih elektrona pretvori u energiju rendgenskog zračenja te se hlađi vodom. Elektroni prelaze na više energetske nivoje, a povratkom u osnovno stanje emitiraju rendgensko zračenje karakteristično za materijal anode. Napon rendgenske cijevi i najkraća valna duljina rendgenskog zračenja povezani su jednadžbom:

$$E = h\nu = hc/\lambda = Ue$$

Preskakanjem elektrona iz L u K ljušku, emitira se  $K_{\alpha}$  linija, dok se preskakanjem iz M u K ljušku emitira  $K_{\beta}$  linija. Tako nastaje K serija. Rendgensko zračenje izlazi iz rendgenske cijevi kroz prozore od berilija, ili Lindemanova stakla, pri čemu se neznatno smanjuje

intenzitet zračenja. Difrakcijska metoda koristi karakteristični spektar rendgenskog zračenja zbog većeg intenziteta zraka i točno poznate i definirane valne duljine. Najjači intenzitet ima  $K_\alpha$  zračenje koje se sastoji od dvije vrlo bliske valne duljine,  $K_{\alpha 1}$  i  $K_{\alpha 2}$ .

Rendgenska difrakcijska analiza se temelji na međudjelovanju rendgenskih zraka i tvari, tj. elektrona atoma. Rendgenske zrake na putu kroz kristal predaju energiju elektronima u atomima koji primljenu energiju zrače u obliku elektromagnetskih valova iste valne duljine u svim smjerovima. Kada rendgenska zraka padne na ravninu atoma u kristalnoj rešetci, dio energije upadnog zračenja se rasprši i tako na svakoj ravnini kristalne rešetke dolazi do rasipanja, odnosno difrakcije rendgenskih zraka. Zrake raspršene u istom smjeru interferiraju, pri čemu dolazi do pojačanja amplitude rezultirajuće zrake ako im se duljine putova razlikuju za cijeli broj valnih duljina,  $\lambda$ , odnosno ako se vrh jednog vala poklopi s vrhom drugog vala (konstruktivna interferencija). Kada su valovi u fazi pomaknuti za  $\frac{1}{2} \lambda$ , njihovo djelovanje se poništava.

Rendgenska difrakcijska analiza je učinkovita metoda za određivanje kvalitativnog i kvantitativnog sastava kristaliziranih spojeva, te omogućuje određivanje tipa kristalne strukture odgovarajuće faze, orijentacije i veličine kristala te deformacija i onečišćenja kristalne rešetke.

Intenzitet propuštenih rendgenskih zraka manji je od intenziteta primarnih zraka koje padaju na preparat. Odnos intenziteta primarnih i propuštenih zraka dan je Beer-ovim zakonom:

$$I = I_0 \cdot e^{-\mu S}$$

gdje je:  $I$  – intenzitet propuštenih zraka

$I_0$  – intenzitet primarnih zraka

$S$  – debljina preparata

$\mu$  – linearni apsorpcijski koeficijent

Karakteristična valna duljina uz koju se naglo poveća apsorpcija zove se „apsorpcijski prag“, a predstavlja minimalnu energiju zračenja koja je potrebna da se atom pobudi i apsorbira to zračenje. Primjenjuje se za filtriranje kontinuiranog i karakterističnog rendgenskog spektra. Obasjavanjem preparata rendgenskim zrakama može doći i do fluorescencije i Comptonovog efekta.

Bragg-ova jednadžba povezuje valnu duljinu rendgenskog zračenja, međuplošni razmak kristala i „kut sjaja“, tj. kut pri kojem dolazi do konstruktivne interferencije difraktiranog rendgenskog zračenja:

$$n\lambda = 2ds\sin\theta$$

gdje je:  $n$  – cijeli broj (1,2,3,...)

$\lambda$  – valna duljina rendgenskih zraka (nm)

$d$  – udaljenost između paralelnih ravnina kristalne rešetke (nm)

$\theta$  – upadni kut pri kojem dolazi do konstruktivne interferencije rendgenskih zraka ( $^{\circ}$ )

Zrake koje se odbijaju po drugim pravcima i kutevima međusobno se gase. Metoda rendgenske analize može se provoditi kao metoda rotirajućeg kristala, koja se osniva na primjeni monokristala. Kao rezultat difrakcije rendgenskih zraka na filmu, dobije se signal u obliku zacrnjenja čiji položaj ovisi o parametrima elementarne ćelije. Umjesto monokristala koji rotira oko jedne osi, može se ozračiti praškasti uzorak koji se sastoji od velikog broja malih, različito orijentiranih kristalića, od kojih će se uvijek naći dovoljan broj onih koji zadovoljavaju Bragg-ovu jednadžbu. Dobiveni signal je niz tzv. Debyevskih prstenova, odnosno svakom refleksu pripada jedno zacrnjenje u obliku kruga. Nastanak ovih prstenova posljedica je različite orijentacije kristala prema upadnom snopu zraka. Ova metoda se zove Debye-Scheereova metoda. Za veliki broj uzoraka najpogodnija su ispitivanja rendgenskim difraktogramom s Geiger-Müller-ovim brojačem za mjerjenje intenziteta zračenja.

### Kvalitativna rendgenska difrakcijska analiza

Kvalitativna rendgenska difrakcijska analiza osniva se na Bragg-ovoј jednadžbi koja povezuje međuplošne razmake kristalne rešetke s valnom duljinom i kutevima maksimuma interferencije rendgenskih zraka difraktiranih na kristalu. Intenzitet maksimuma ovisi o vrsti i položaju atoma unutar elementarne ćelije što ga čini važnim podatkom za rendgensku analizu. Svaka kristalna rešetka daje karakteristični skup međuplošnih razmaka,  $d$ , koji ovise o tipu kristalnog sustava i parametrima elementarne ćelije ( $a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$ ). Snimanjem rendgenograma nekog spoja uz upotrebu monokromatskih rendgenskih zraka moguće je opaziti promjenu veličine elementarne ćelije, a na temelju podataka o međuplošnim razmacima kristalne rešetke moguće je identificirati i nepoznati spoj. Za identifikaciju nastalih strukturnih promjena, supstitucija, ili ugradnji novih atoma, potrebno je poznavati

rendgenograme čistih komponenata kako bismo ih mogli uspoređivati (mijenja se položaj i intenzitet difrakcijskih maksimuma uzorka). Prilikom identificiranja nastalih faza cementa koristimo se podacima koji se nalaze u JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards) karticama. Budući da se neki kutevi refleksije za različite faze mogu preklopiti, potrebno je da se na rendgenogramu nalaze najmanje tri najjače linije da identifikacija bude pouzdana. Minimalna količina faze koja se može odrediti ovom metodom ovisi o veličini kristala, uređenosti kristalne rešetke, utjecaju matrice te drugim čimbenicima.

### Kvantitativna rendgenska difrakcijska analiza

Kvantitativna rendgenska difrakcijska analiza daje informaciju o masenom udjelu komponenata u smjesi. Intenzitet difrakcijskih maksimuma u višefaznom sustavu ovisi o masenom udjelu komponenata i nije linearan te se koriste metode unutarnjeg standarda, vanjskog standarda i metoda poznatog dodatka.

## POLIMORFIZAM KALCIJEVOG SULFOALUMINATA ( $C_4A_3\bar{S}$ ) I NJEGOVE ČVRSTE OTOPINE

Kalcijev sulfoaluminat ( $C_4A_3\bar{S}$ ) sve više se koristi u komercijalne svrhe, no javlja se problem kontrole njegove reaktivnosti. Sumnja se da na reaktivnost utječe polimorfizam. Kristalokemijska istraživanja  $C_4A_3\bar{S}$  otkrila su do sada neotkrivenu faznu transformaciju na  $470 \pm 5$  °C (Andac i Glasser, 1993). Ta transformacija je brza, povratna i teško razjašnjiva na osnovi idealnog sastava minerala. Niskotemperaturni polimorf je prostorno centrirani pseudokubični s  $a \approx 18.4$  Å. Visokotemperaturna rendgenska difrakcijska analiza pokazuje da iznad temperature transformacije struktura ostaje prostorno centrirana, ali s  $a \approx 9.2$  Å. Zamjena samo željeza, ili natrija sa željezom, neznatno utječe na veličinu jedinične čelije.

Kalcij sulfoaluminat je član obitelji sodalita. Njegova idealna formula je  $M_8[T_{12}O_{24}]X_2$ , gdje su tetraedarski blokovi,  $TO_4$ , s centralnim atomom  $T = Si, Al, Be, Fe^{3+}$ , povezani s kisikom koji je raspodijeljen tako da oblikuje rešetku. Na taj način nastale šupljine sadrže katione, tipično  $Ca^{2+}$ , ali i  $Na^+, K^+$  i dr., kao i anione, tipično  $Cl^-$ ,  $S^{2-}$ , ali i  $SO_4^{2-}$  i dr. Struktura je prilično tolerantna prema supstituentima, ali član  $C_4A_3\bar{S}$  mora biti blizu granica stabilnosti

ovog tipa strukture, stoga postoji mogućnost malih promjena u simetriji i malih strukturnih deformacija. Iako deformacije mogu biti relativno male u pogledu promjena u cijelokupnoj strukturi, one mogu imati značajan utjecaj na reaktivnost. Struktura spoja određena na sobnoj temperaturi osjetljiva je na nečistoće koje se uvode tijekom pripreme.

Mineral jelimit koji se javlja u prirodi odgovara formuli  $\text{Ca}_{3.96}(\text{Al}_{5.71}\text{Fe}_{0.08})\text{S}_{1.10}\text{O}_{16.}$ , tj. ne sadrži natrij, a sadrži tek malo željeza. Struktura je kubična, s dimenzijom elementarne celije,  $a = 18.392 \text{ \AA}$ , sukladno s istraživanjima sintetskog kemijski čistog materijala. Zaključak je da se  $\text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}}$  pojavljuje u najmanje dvije polimorfne modifikacije, što je povezano s povratnom faznom transformacijom na približno  $470 \text{ }^{\circ}\text{C}$ . Transformacija je ovisna o dopiranju, tako da se polimorf kalcij sulfoaluminata dobiven u realnim šaržama u industrijskom mjerilu, gdje su nečistoće po svoj prilici prisutne, može razlikovati od onog dobivenog u laboratorijskim pripremama. Osokin i Odler otkrili su da je zamjenom 2-3%  $\text{C}_4\text{F}_3\bar{\text{S}}$  u čvrstoj otopini  $\text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}}$  povećana reaktivnost, ali nisu komentirali promjene u simetriji čvrste otopine.

### **3.0. EKSPERIMENTALNI DIO**

#### **3.1. MATERIJALI**

Smjese sirovina za sintezu cemenata ciljanog sastava, u kojima je dio aluminija zamijenjen željezom, pripremljene su od slijedećih sirovina:

- \*  $\text{CaCO}_3$ , za analizu, Kemika Zagreb
- \*  $\text{Al(OH)}_3$ , Alcoa, Ohio
- \*  $\text{Fe(NO}_3\text{)}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ , E. Merck, Darmstadt
- \*  $\text{CaSO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , za analizu, E. Merck, Darmstadt

Kao standardi za snimanje uzoraka sintetiziranog cementa na rendgenu uporabljeni su:

- \* Si (99%-tni), Shimadzu Corporation, Japan
- \*  $\text{TiO}_2$  (rutil)

Za selektivno otapanje cemenata upotrijebljena je:

- \* Octena kiselina (9%-tna), Badel d.o.o., Zagreb

#### **3.2. PRIPREMA I HOMOGENIZACIJA SMJESE SIROVINA CILJANOG SASTAVA**

Za sintezu sulfoaluminatnog cementa pripremljeno je 8 smjesa sirovina (8 uzoraka), u kojima se u sve većem udjelu aluminij zamjenjivao željezom. Kod svih 8 uzoraka, količine vapnenca ( $\text{CaCO}_3$ ) i gipsa ( $\text{CaSO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) bile su jednake, a količina  $\text{Fe(NO}_3\text{)}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$  se povećavala kako se smanjivala količina aluminijevog hidroksida ( $\text{Al(OH)}_3$ ).

**Tablica 3.** Smjese sirovina za sintezu sulfoaluminatnog cementa ciljanog sastava  $C_4A_{3(1-x)}F_{3x}\bar{S}$

Uzorak	$x$	$m (CaCO_3)$ , g	$m (Al(OH)_3)$ , g	$m (Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O)$ , g	$m (CaSO_4 \cdot 2H_2O)$ , g
1	0.05	10.0086	14.8205	4.0399	5.7390
2	0.07	10.0086	14.5085	5.6559	5.7390
3	0.09	10.0086	14.1965	7.2718	5.7390
4	0.11	10.0086	13.8845	8.8878	5.7390
5	0.13	10.0086	13.5725	10.5037	5.7390
6	0.15	10.0086	13.2605	12.1197	5.7390
7	0.17	10.0086	12.9484	13.7357	5.7390
8	0.19	10.0086	12.6364	15.3516	5.7390

Sirovine su odvagane na analitičkoj vagi. Pripremljene smjese sirovina su zatim homonizirane u planetarnom mlinu (Pulverisete 5, Fritsch GmbH, Njemačka) 5 minuta (250 okr/min) uz dodatak destilirane vode.

### 3.3. SUŠENJE SMJESE SIROVINA CILJANOGL SASTAVA

Nakon homogenizacije, gusta suspenzija smjese sirovina ciljanog sastava osušena je u sušioniku na temperaturi od 130 °C.

### 3.4. PEĆENJE SMJESE SIROVINA CILJANOGL SASTAVA

Pripravljeni uzorci pečeni su u laboratorijskoj peći pri temperaturama od 1100 °C ili 1200 °C u porculanskim lončićima za žarenje, koji su imali i odgovarajuće poklopce. Brzina zagrijavanja peći iznosi 10°C/min, trajanje pečenja iznosi od 1 do 5 sati, a brzina hlađenja odgovara brzini hlađenja peći.

### 3.5. USITNJAVA VJEZBE UZORAKA SINTETIZIRANIH CEMENATA

Uzorci sintetiziranih cemenata usitnjavani su u tarioniku s batićem. Ustanovljeno je da se svi uzorci vrlo lako usitnjavaju.

### 3.6. RENDGENSKA DIFRAKCIJSKA ANALIZA UZORAKA SINTETIZIRANIH CEMENATA

Mineraloški, tj. fazni sastav pripravljenih uzoraka određen je na uređaju za rendgensku difrakciju praha proizvođača Shimadzu, Japan. Karakteristično zračenje rendgenske cijevi je bakreno, uz valnu duljinu  $\text{CuK}_\alpha$  od 0.15418 nm.

### 3.7. SELEKTIVNO OTAPANJE UZORAKA CEMENATA U OCTENOJ KISELINI

S ciljem određivanja kvantitativnog sastava sintetiziranih sulfoaluminatnih cemenata, za čiju sintezu su upotrijebljeni: vapnenac, fosfogips, ložišni pepeo, elektropećna troska i boksit, provedeno je selektivno otapanje cemenata u 9 %-tnej octenoj kiselini.

Jedan gram uzorka cementa otapan je u 100 ml 9%-tne octene kiseline pola sata uz miješanje na magnetskoj miješalici. Nakon što je prošlo tih pola sata uzorak je ostavljen da sedimentira, a zatim je dekantirana kiselina. Talogu je dodano novih 100 ml kiseline te je ponovljen postupak otapanja još dva puta.

Nakon trokratnog selektivnog otapanja jednog grama uzorka cementa u 100 ml 9%-tne octene kiseline u trajanju od po pola sata, preostali talog je osušen u sušioniku te homogeniziran i usitnjen s acetonom u tarioniku s batićem. Na kraju je provedena rendgenska difrakcijska analiza taloga.

### 3.8. UPORABLJENI OTPADNI MATERIJALI

Za pripravu specijalnog cementa koji sadrži Kleinov spoj, uporabljeni su sljedeći materijali:

- ✿ ložišni pepeo termoelektrane na ugljen Plomin 2
- ✿ troska električnih peći za proizvodnju čelika iz Željezare u Sisku
- ✿ fosfogips koji nastaje proizvodnjom fosfatne kiseline iz apatita u Petrokemiji d.d., Kutina

Nakon pogodne korekcije kemijskog sastava dodatkom vapnenca i boksita moguće pripraviti specijalni cement koji sadrži Kleinov spoj kao glavnu hidratacijski aktivnu mineralnu fazu. U tablici 4 naveden je sastav sirovina za pripravu specijalnog cementa.

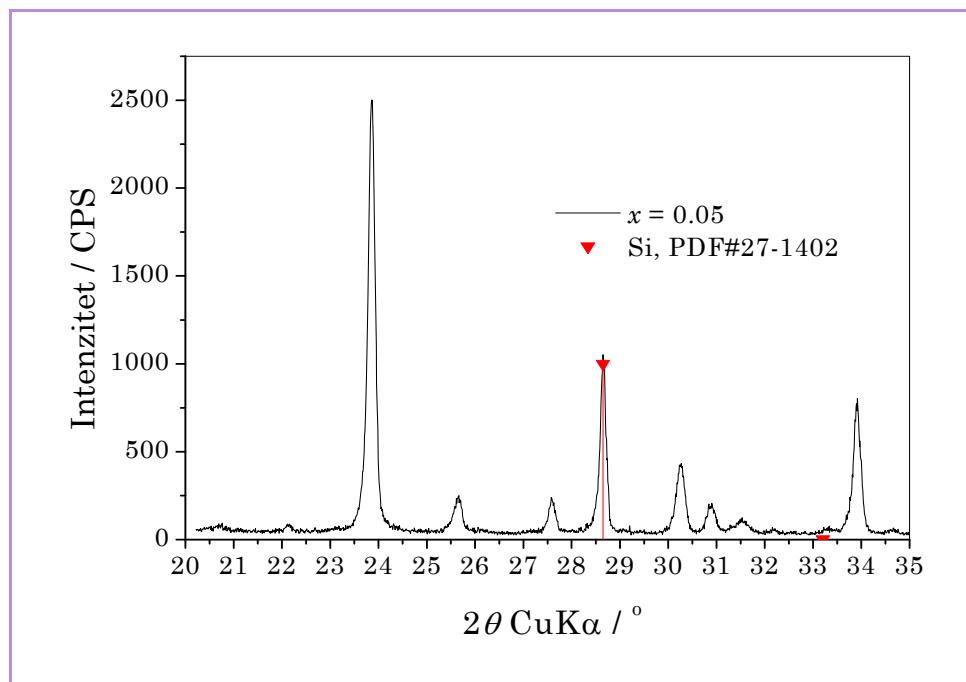
**Tablica 4.** Maseni udio pojedinih sirovina upotrijebljenih za pripravu selektivno otapanih CSAFB cemenata

Uzorak	w (vapnenac), %	w (fosfogips), %	w (bokosit), %	w (pepeo), %	w (EAFS), %
J	25	30	8	18	19
1c	25	20	23	0	32
A	25	25	8	22	20
3b	25	25	13	10	27

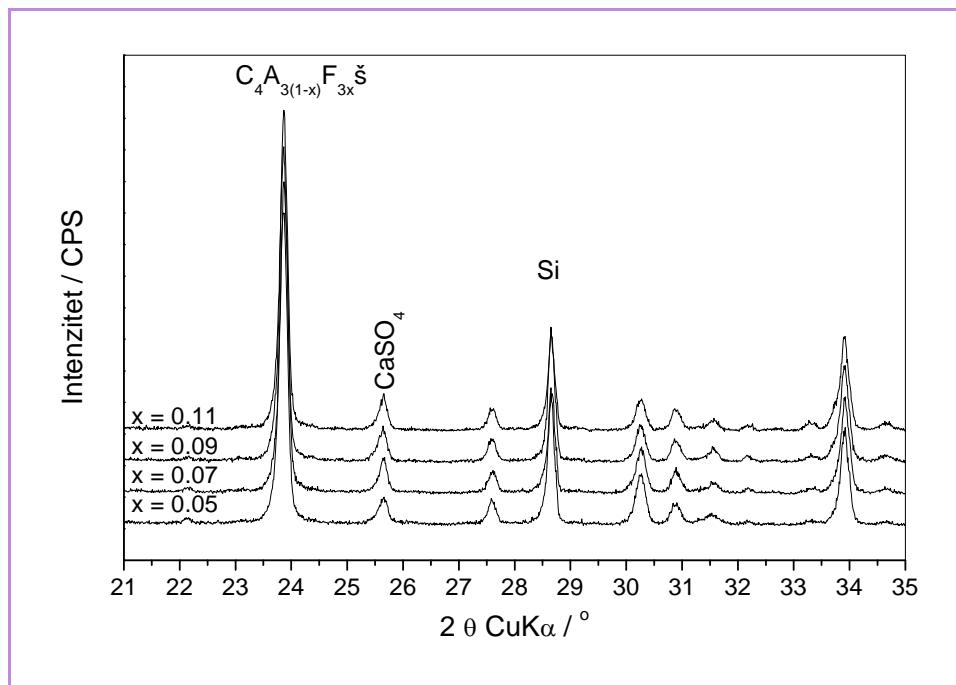
## 4.0. REZULTATI

U početnim istraživanjima posebnu pažnju obratili smo na ugradnju željeza u čisti mineral kleinit. Ovo pitanje nastanka čvrstih otopina u Kleinovom spoju posebice je važno budući da su prethodna istraživanja na aluminatnom cementu (Mijakovac, 2002) ukazala na velike razlike u izračunatim udjelima pojedinih minerala ukoliko se uzme u obzir, ili zanemari, nastanak čvrstih otopina, tj. supstitucija aluminija željezom u mineralima cementa.

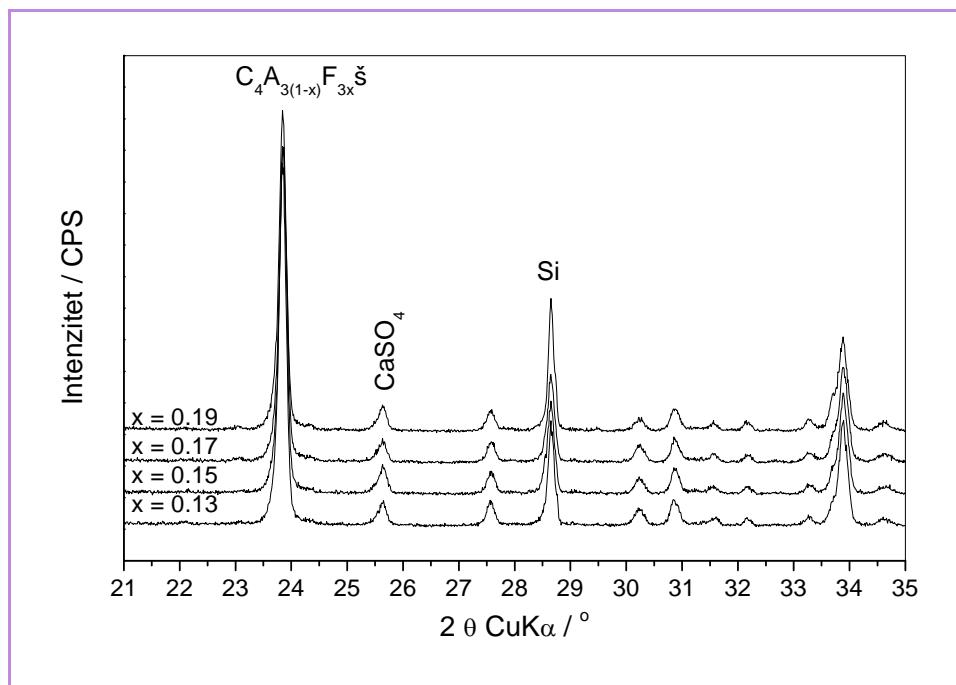
Pripravljena je smjesa čistih sirovina ( $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{Al(OH)}_3$ ,  $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$  i  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ) ciljanog sastava Kleinovog spoja ( $\text{C}_4\text{A}_{3(1-x)}\text{F}_{3x}\bar{\text{S}}$ ), gdje  $x$  poprima sljedeće vrijednosti:  $x = 0.05, 0.07, 0.09, 0.11, 0.13, 0.15, 0.17, 0.19$ . Homogeniziranjem u planetarnom mlinu, te sušenjem u sušioniku i žarenjem pri temperaturi od  $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$  pripravljeno je oko 10 g materijala boje okera (zbog prisutnog željeza). Uzorcima je dodan elementarni silicij u količini od 10%, te su analizirani difrakcijom rendgenskog zračenja, a rezultati su prikazani na slikama 1-3. Silicij je standard prema kojem je određen offset, tj. sustavni pomak cijelog difraktograma, te je nakon potrebne korekcije određen položaj difrakcijskog maksimuma Kleinovog spoja. Rezultati su pregledno prikazani u tablici 5.



**Slika 1.** Rendgenski difraktogram uzorka Kleinovog spoja pripravljenog od smjese sirovina u kojoj je ciljani molni udio željezovog (III) oksida 5 %; označen je položaj elementarnog silicija koji je uporabljen kao standard, maseni udio silicija iznosi 10%



**Slika 2.** Rendgenski difraktogram uzoraka Kleinovog spoja ( $C_4A_{3(1-x)}F_{3x}\bar{S}$ ) pripravljenih od smjese sirovina u kojoj je molni udio željezovog (III) oksida 5,7, 9, odnosno 11%



**Slika 3.** Rendgenski difraktogram uzoraka Kleinovog spoja ( $C_4A_{3(1-x)}F_{3x}\bar{S}$ ) pripravljenih od smjese sirovina u kojoj je molni udio željezovog (III) oksida 13,15, 17, odnosno 19%

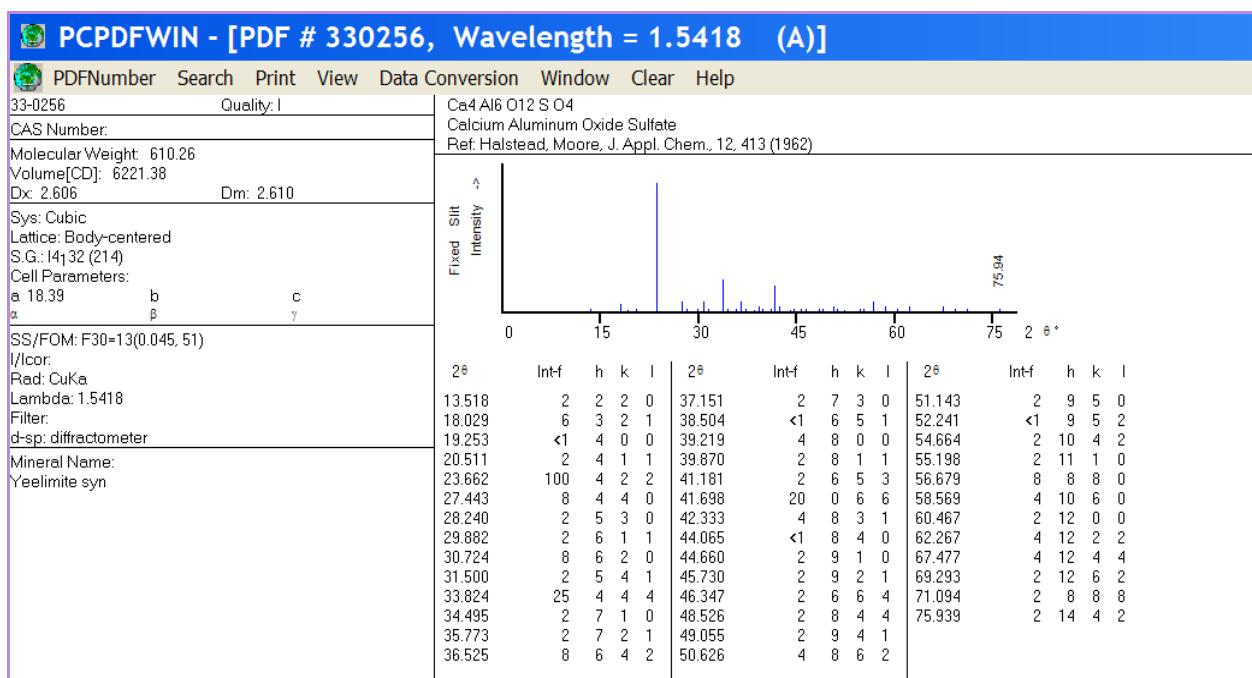
**Tablica 5.** Prikaz promjene položaja difrakcijskog maksimuma Kleinovog spoja (promjena kuta  $2\theta$ ), s promjenom molnog udjela željezovog (III) oksida u smjesi sirovina

$x(\text{Fe}_2\text{O}_3)$	jelimit, sirovi	silicij, sirovi	pomak Si	jelimit, pravi
*0	-	-	-	*23,662
$\$0,05$	-	-	-	$\$23,640$
0,05	23,858	28,653	-0,210	<b>23,648</b>
0,07	23,869	28,661	-0,218	<b>23,651</b>
0,09	23,86	28,658	-0,215	<b>23,645</b>
0,11	23,864	28,658	-0,215	<b>23,649</b>
0,13	23,842	28,656	-0,213	<b>23,629</b>
0,15	23,849	28,649	-0,206	<b>23,643</b>
0,17	23,851	28,652	-0,209	<b>23,642</b>
0,19	23,844	28,653	-0,210	<b>23,634</b>

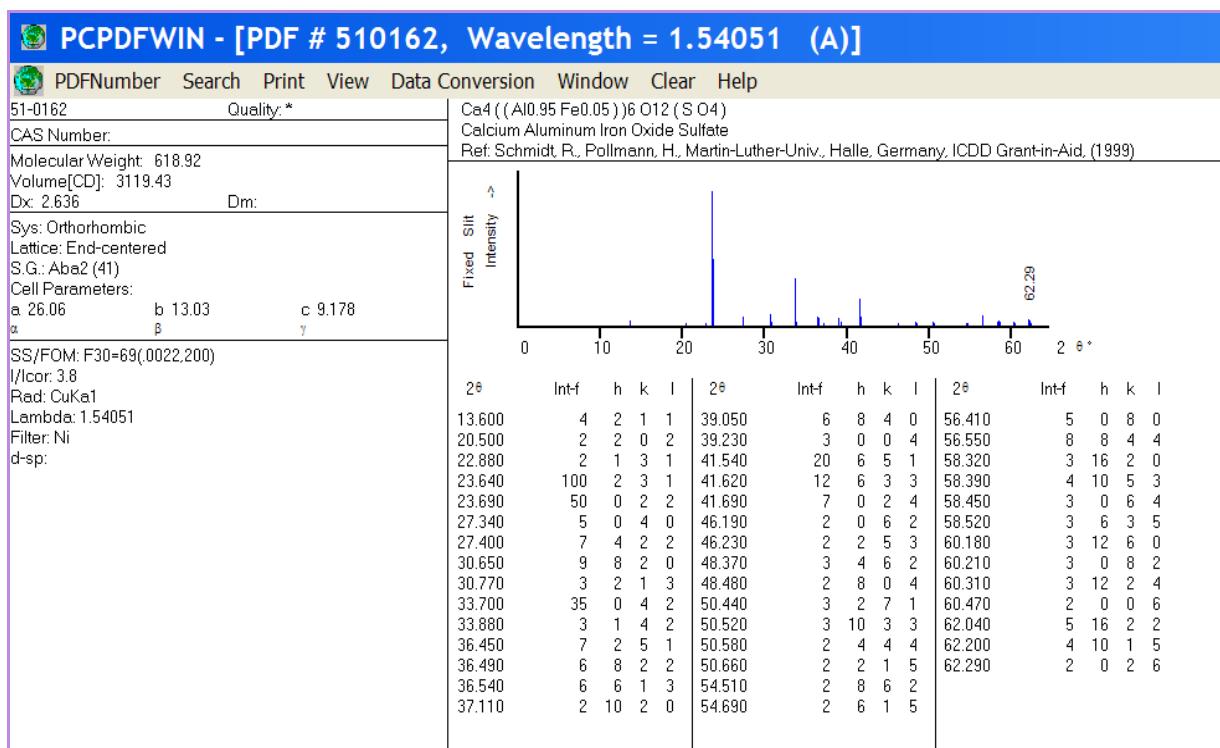
\*- literturni podatak, PDF#33-0256

\$- literturni podatak, PDF#51-0162

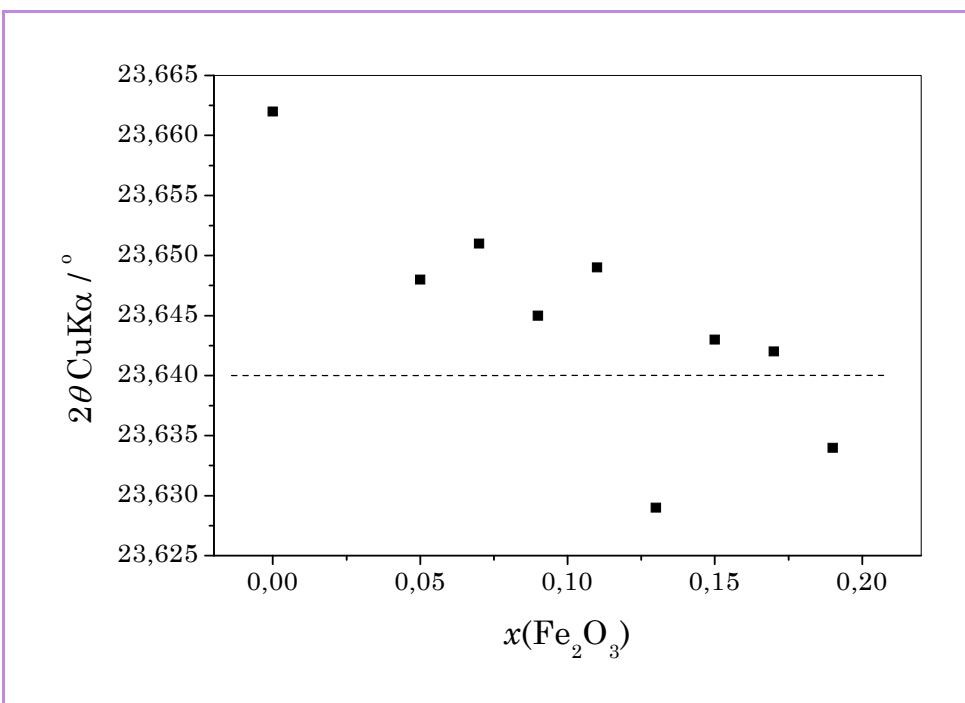
Potrebno je napomenuti da je rendgenskom difrakcijskom analizom ustanovljeno da, osim Kleinovog spoja, pripravljeni uzorci sadrže i anhidrit ( $\text{CaSO}_4$ ), te magnetit ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ). U tablici 5 nalaze se rezultati određivanja položaja difrakcijskog maksimuma pripravljenog Kleinovog spoja, te dva literaturna podatka, položaj čistog Kleinovog spoja i Kleinovog spoja sa 5%-tnom supstitucijom aluminija željezom. Rezultati su grafički prikazani na slici 6, gdje je vodoravnom isprekidanom linijom označen položaj difrakcijskog maksimuma pripravljenog Kleinovog spoja sa 5%-tnom supstitucijom aluminija željezom ( $2\theta = 23.640^\circ \text{ CuK}\alpha$ , PDF#51-0162).



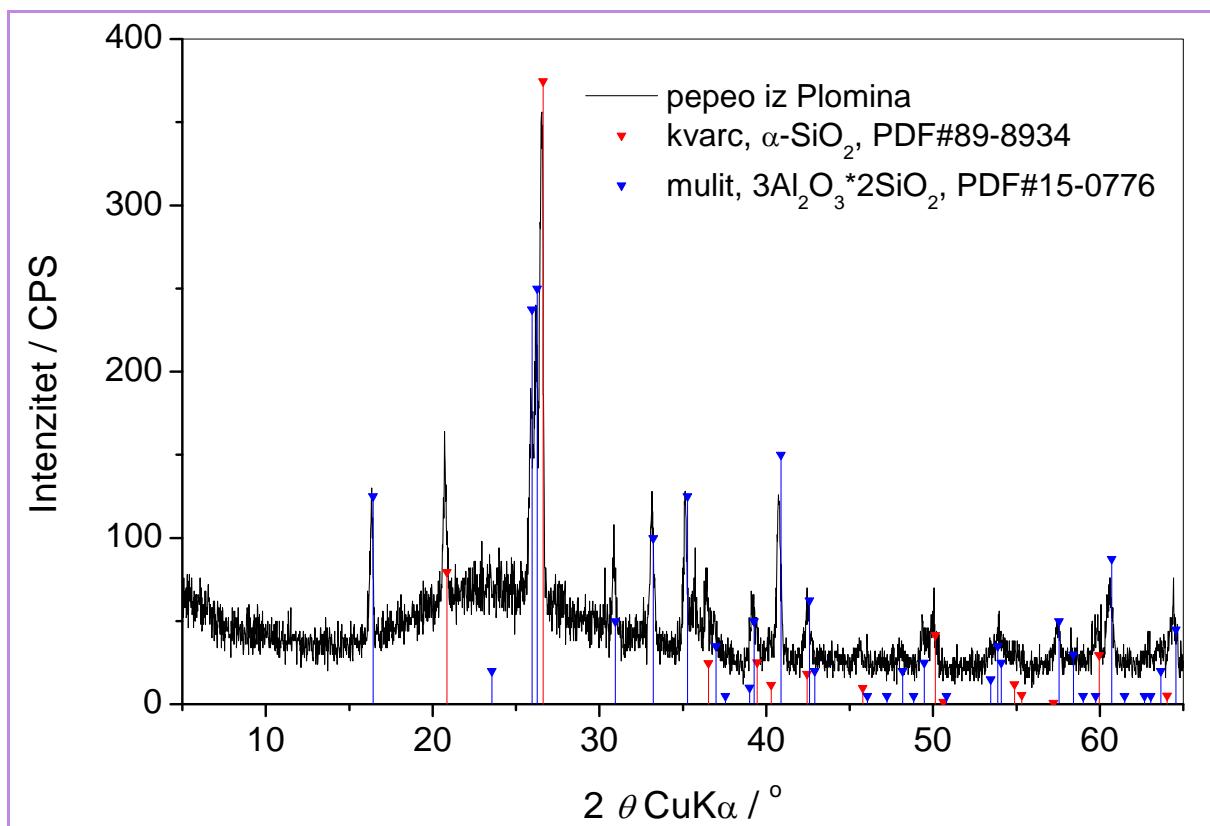
Slika 4. PDF kartica za identificiranje Kleinovog spoja



Slika 5. PDF kartica za identificiranje Kleinovog spoja sa željezom



**Slika 6.** Grafički prikaz promjene kuta difrakcijskog maksimuma s promjenom molnog udjela željezovog (III) oksida u smjesi sirovina za pripravu cementa



**Slika 7.** Rendgenski difraktogram ložišnjog pepela iz Plomina

Na slici 7 prikazan je rezultat rendgenske difrakcijske analize pepela iz Plomina koji je uporabljen kao sirovina za pripravu specijalnog cementa u ovom radu. Na temelju XRD analize slijedi da je dio uzorka amorfna (staklast), a kristalizirane faze su  $\alpha$ -kvarc i mulit, što se slaže sa kemijskim sastavom (75-80% mase uzorka čine  $\text{SiO}_2$  i  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) koji je prikazan u tablici 6.

**Tablica 6.** Analiza kotlovske šljake iz Plomina, 2010. godina

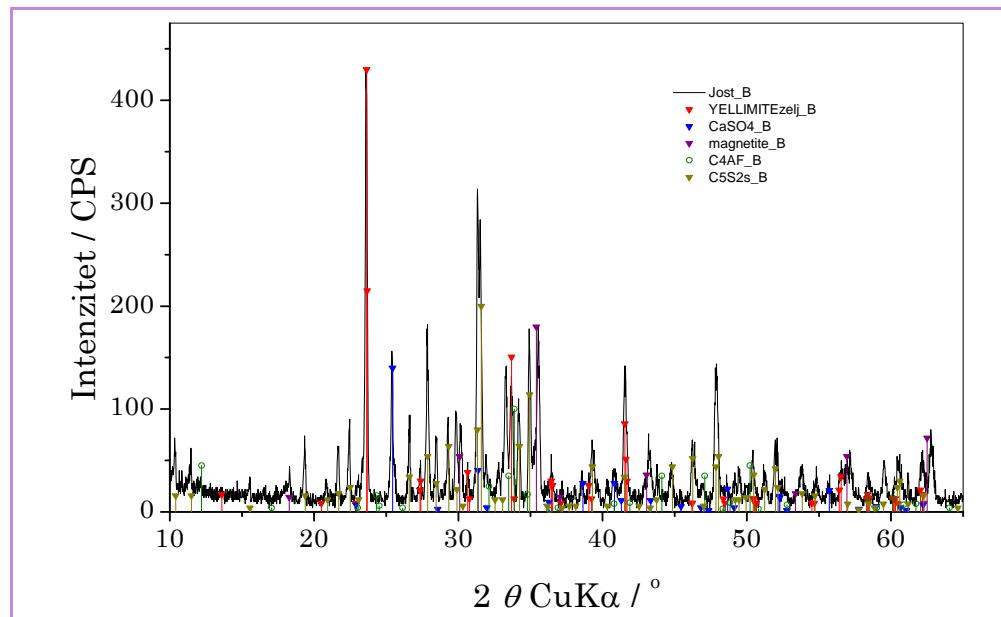
	Vлага / %	Ukupna vлага / %	G.Ž. /% (975°C)	$\text{SiO}_2$ ukupni / %	$\text{SO}_3$ / %	$\text{Fe}_2\text{O}_3$ / %	$\text{Al}_2\text{O}_3$ / %	$\text{CaO}$ ukupni / %	$\text{MgO}$ / %
<b>DATUM</b>		$\leq 30,0$		40,0-60,0	$\leq 3,0$	4-15,	20-33	$\leq 8,0$	
11.02.10.	0,40	24,41	2,02	53,26	0,50	7,47	23,62	6,03	2,17
17.03.	0,18	26,33	2,46	52,49	0,59	6,96	24,86	6,54	2,59
20.04.	1,53	21,00	2,34	50,68	0,51	6,47	24,10	8,86	1,94
30.06.	0,31	22,59	2,69	52,91	0,39	5,91	24,29	7,36	2,53
29.07.	0,32	12,60	1,77	52,09	0,54	6,72	25,83	7,47	2,50
12.08.	0,42	18,09	2,90	51,67	0,44	3,15	23,95	7,25	2,42
20.09.	0,19	24,86	3,92	56,74	0,52	7,54	21,43	0,17	5,04
27.10.	0,15	20,31	2,63	60,90	0,41	10,02	20,01	2,61	2,27
16.11.10.	0,25	20,63		56,55	0,39	8,50	21,98	4,91	1,81
<b>MIN.</b>	0,15	12,60	1,77	50,68	0,39	3,15	20,01	0,17	1,81
<b>MAX.</b>	1,53	26,33	3,92	60,90	0,59	10,02	25,83	8,86	5,04
<b>S.V.</b>	<b>0,42</b>	<b>21,20</b>	<b>2,59</b>	<b>54,14</b>	<b>0,48</b>	<b>6,97</b>	<b>23,34</b>	<b>5,69</b>	<b>2,59</b>
<b>ST.DEV.</b>	0,43	4,13	0,65	3,27	0,07	1,88	1,84	2,74	0,96
<b>No.</b>	9	9	8	9	9	9	9	9	9

U tablici 7 prikazan je prosječni kemijski sastav ostalih sirovina uporabljenih za pripravu specijalnog cementa: troske električnih peći za proizvodnju čelika iz Siska (EAFS, *engl.* electric arc furnace slag), ložišnog pepela iz Plomina, te boksita uporabljenog za korekciju kemijskog sastava smjese sirovina.

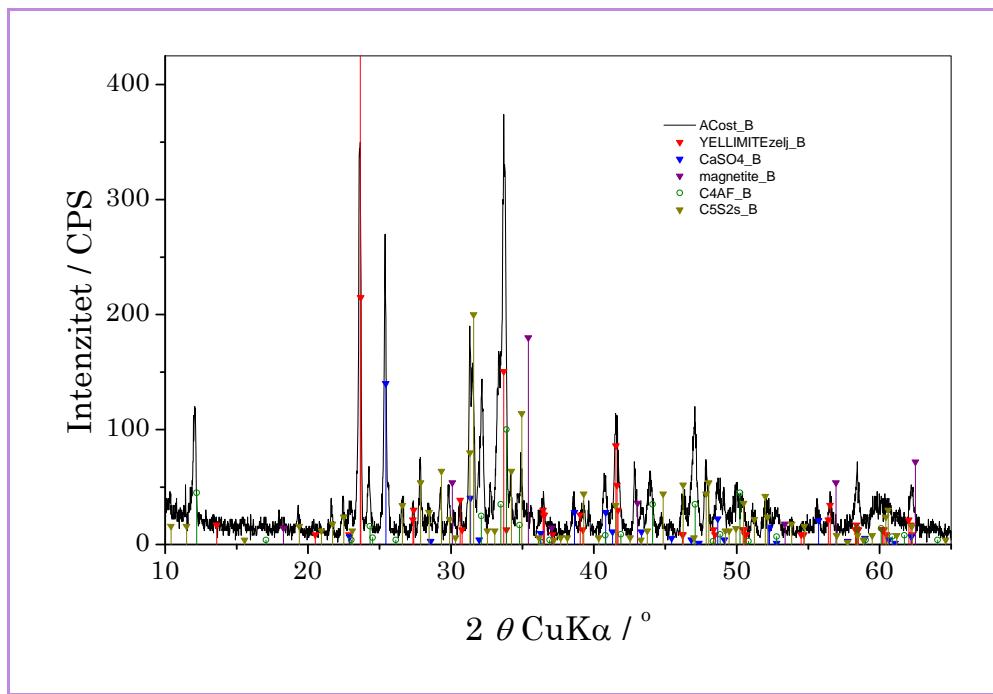
**Tablica 7.** Prosječni kemijski sastav upotrijebljenih sirovina za proizvodnju CSAFB cementa

	EAFS	Ložišni pepeo	Boksit
$w(\text{SiO}_2)$ , %	11	54	3.5
$w(\text{Al}_2\text{O}_3)$ , %	2	23	57
$w(\text{Fe}_2\text{O}_3)$ , %	30	7	22.5
$w(\text{CaO})$ , %	33	5	1
$w(\text{MgO})$ , %	13	-	0.5
$w(\text{MnO})$ , %	6	-	-
$w(\text{TiO}_2)$ , %	-	-	2.5
$w(\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O})$ , %	-	-	< 1

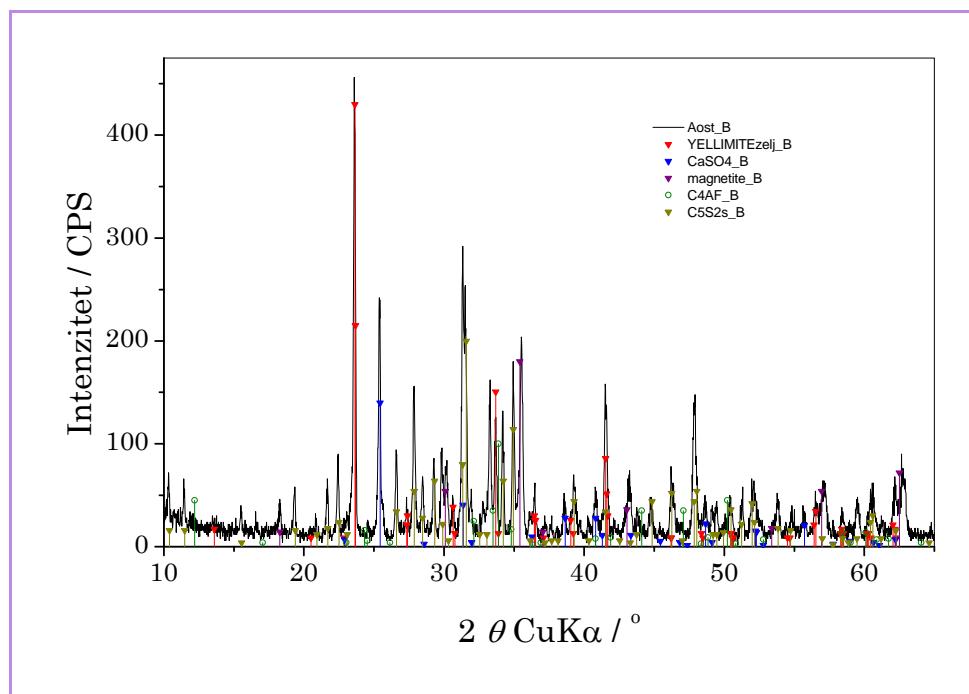
Na slikama 8-11 prikazani su rezultati rendgenske difrakcijske analize specijalnih cemenata sastava prikazanog u tablici 4.



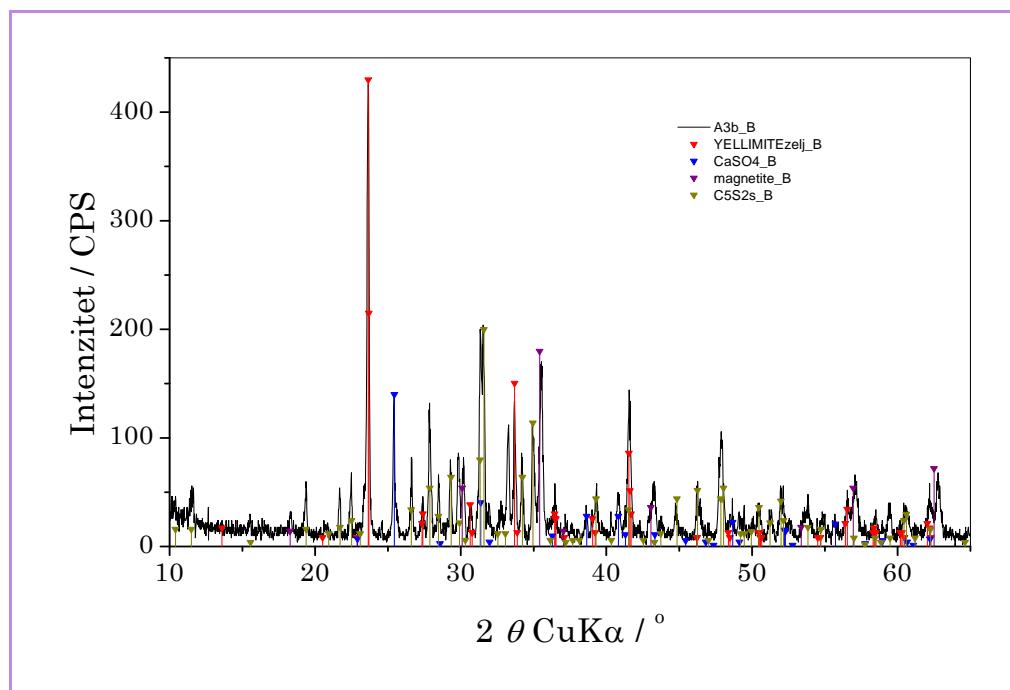
**Slika 8.** Rendgenski difraktogram CSAFB cementa (uzorak J)



**Slika 9.** Rendgenski difraktogram CSAFB cementa (uzorak 1c)

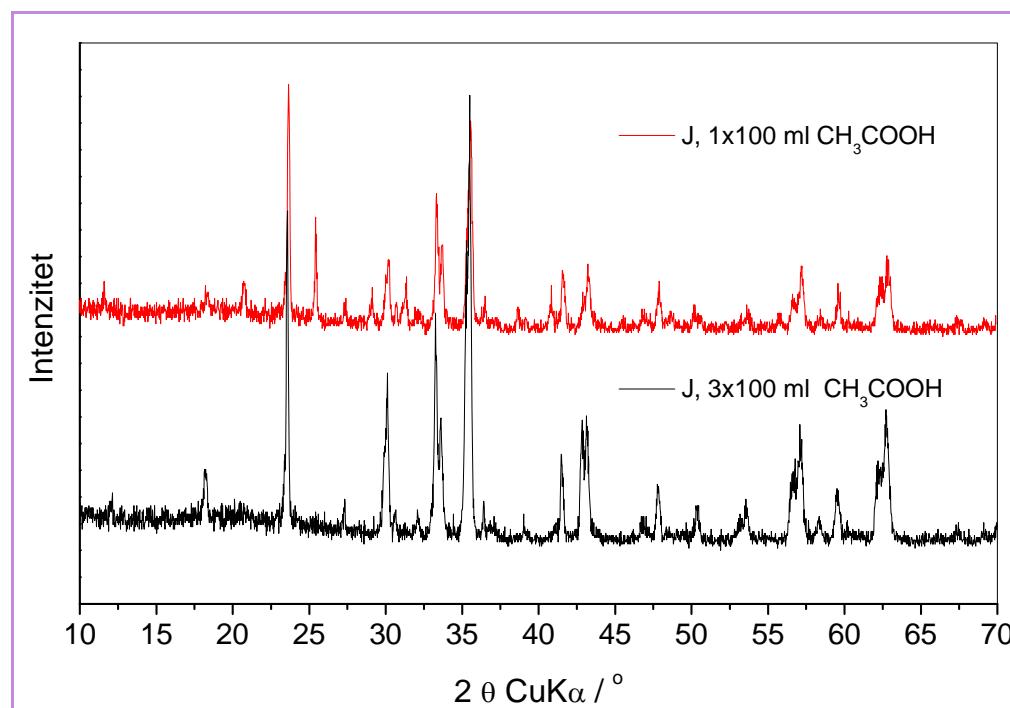


**Slika 10.** Rendgenski difraktogram CSAFB cementa (uzorak A)

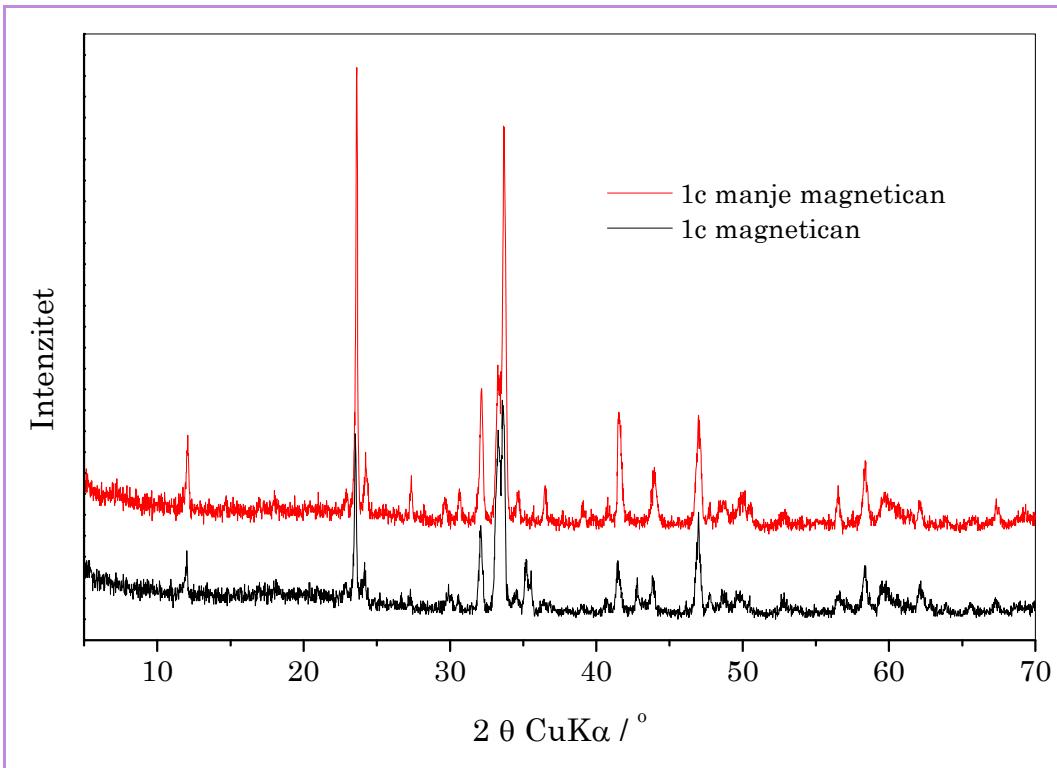


**Slika 11.** Rendgenski difraktogram CSAFB cementa (uzorak 3b)

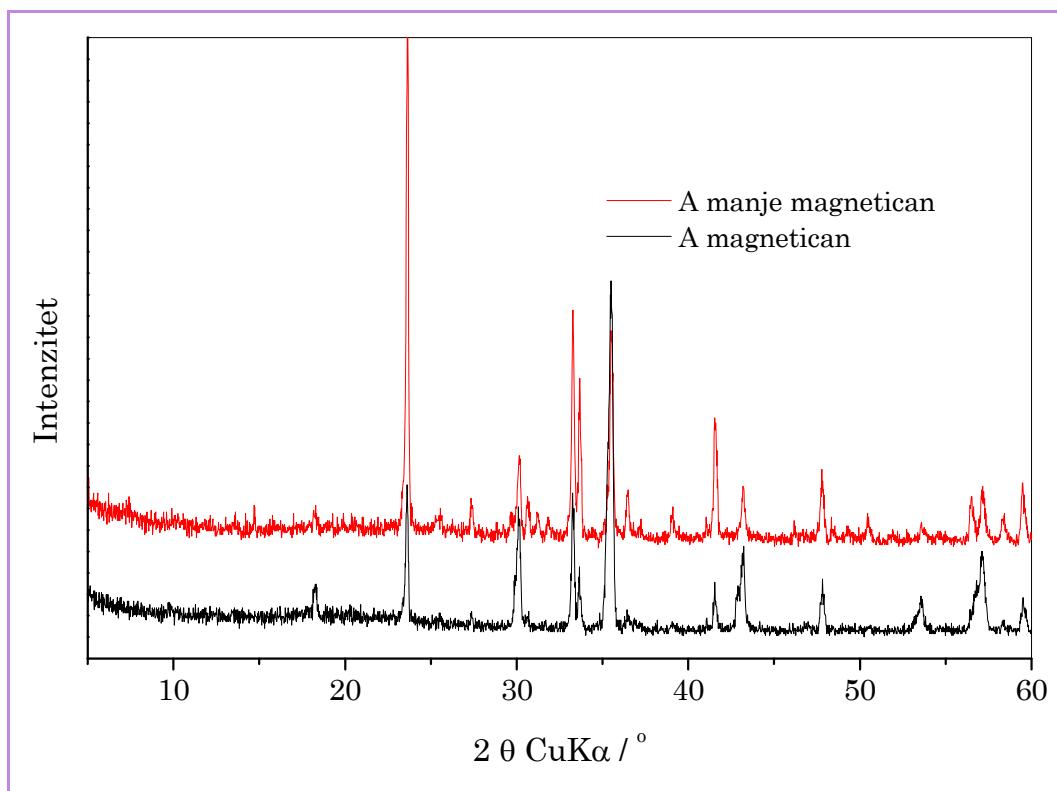
Veliki broj faza prisutnih u pripravljenim uzorcima, potaknuo nas je da razvijemo postupak selektivnog otapanja dijela minerala nazočnih u uzorku, kako bi se detaljnije analizirao netopljivi ostatak, koji pretežito čine minerali s velikim udjelom oksida željeza. Na sljedećim slikama prikazani su rezultati obrade pripravljenih cemenata 9%-tnom octenom kiselinom.



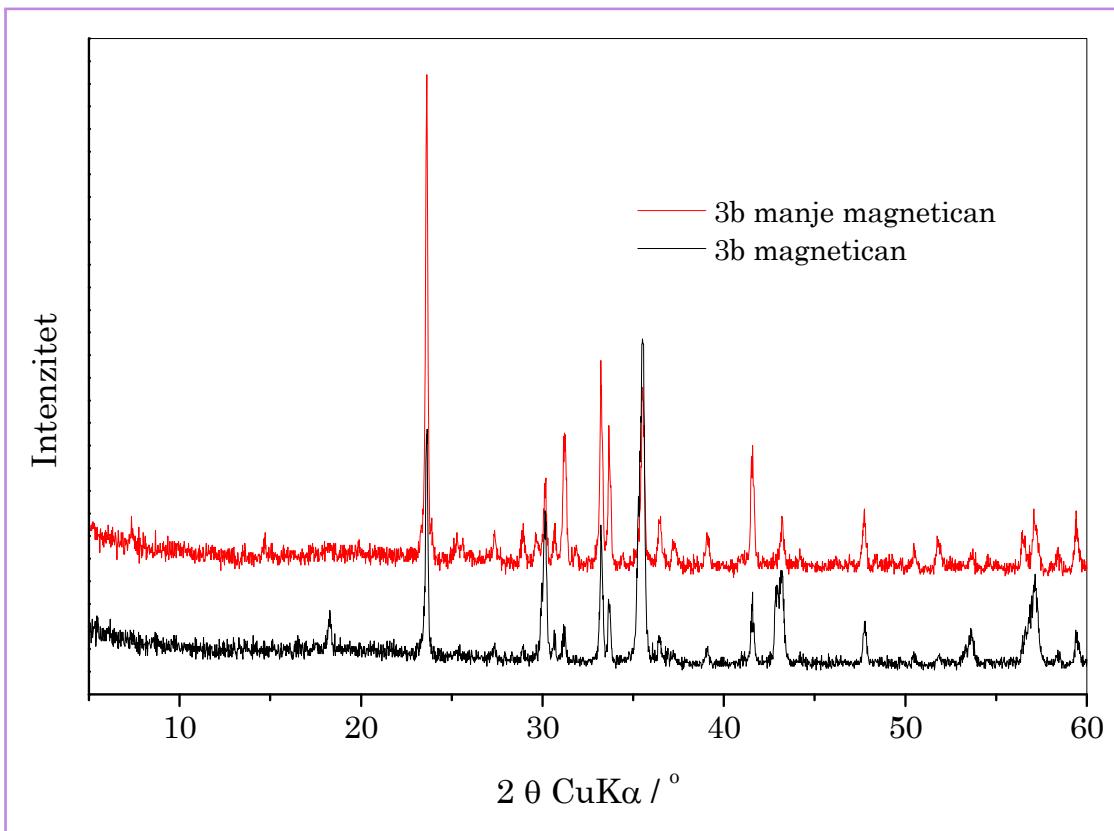
**Slika 12.** Rendgenski difraktogram CSAFB cementa (uzorak J), obrađen octenom kiselinom



**Slika 13.** Rendgenski difraktogram CSAFB cementa (uzorak 1c), obrađen octenom kiselinom



**Slika 14.** Rendgenski difraktogram CSAFB cementa (uzorak A), obrađen octenom kiselinom

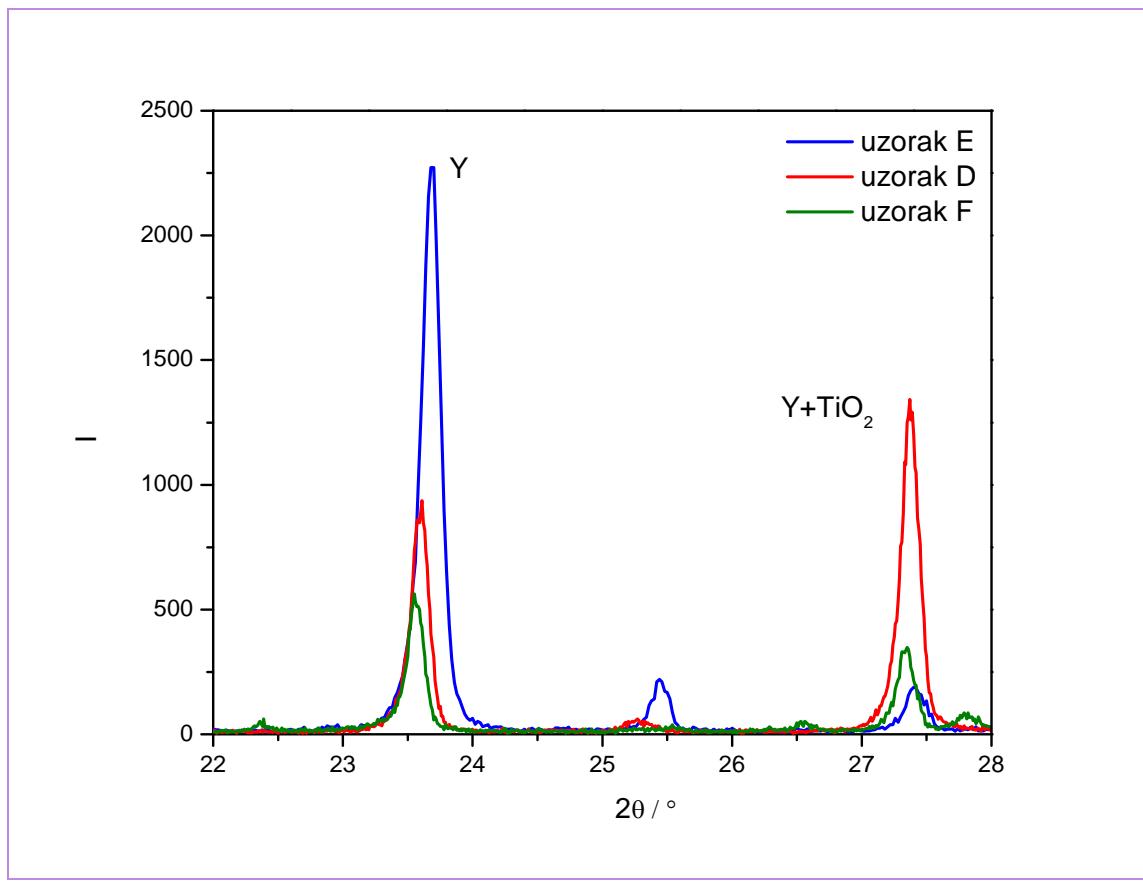


**Slika 15.** Rendgenski difraktogram CSAFB cementa (uzorak 3b), obrađen octenom kiselinom

U uzorku 4, čiji je sastav prikazan u tablici 8, određen je maseni udio Klenovog spoja metodom kvantitativne rendgenske difrakcijske analize uz dodatak  $\text{TiO}_2$  (rutil) kao standarda.

**Tablica 8.** Maseni udio pojedinih sirovina upotrijebljenih za pripravu CSAFB cementa (uzorak 4)

Sirovina	w, %
Vapnenac	31.25
Boksit	10.00
Ložišni pepeo	12.50
Fosfogips	12.50
EAFS	33.75



**Slika 16.** Rendgenski difraktogram uzoraka D, E i F sastava prikazanog u tablici 9, s karakterističnim maksimumima intenziteta na  $2\theta = 23.66^\circ$  (Kleinov spoj) i  $2\theta = 27.44^\circ$  ( $\text{TiO}_2$  – rutil, PDF#21-1276)

**Tablica 9.** Prikaz površina ispod difrakcijskih maksimuma intenziteta karakterističnih za Kleinov spoj, kod  $2\theta = 23.66^\circ$  i  $2\theta = 27.44^\circ$  ( $\text{TiO}_2$ , rutil) za uzorce D, E i F, sastava prikazanog u tablici

Oznaka uzorka	Sastav uzorka	$A(Y)^*$ $2\theta = 23.66^\circ$	$A(Y+\text{TiO}_2)$ $2\theta = 27.44^\circ$
D	$w(\text{TiO}_2) = 50\%$ $w(\text{C}_4\text{A}_{2.85}\text{F}_{0.15}\bar{\text{S}}) = 50\%$	181.72	269.3
E	$w(\text{TiO}_2) = 10\%$ $w(\text{uzorak 4}) = 90\%$	115.72	72.49
F	$w(\text{C}_4\text{A}_{2.85}\text{F}_{0.15}\bar{\text{S}}) \approx 100\%$	500.72	45.3

\*  $A(Y)$  – površina ispod pika karakterističnog za Kleinov spoj

Iz odnosa vrijednosti površina dobivenih integriranjem područja ispod difrakcijskih maksimuma, moguće je, uz određene korekcije, odrediti udio Kleinovog spoja, odgovornog za visoke rane čvrstoće CSAFB cementa, u ispitivanom uzorku 4, sastava prikazanog u tablici 8. Površinu ispod drugog maksimuma, na kojem dolazi do preklapanja karakterističnih maksimuma intenziteta  $TiO_2$  (standardnog dodatka) i Kleinovog spoja, potrebno je korigirati korekcijskim faktorom. Korekcijski faktor,  $k$ , jednak je omjeru površina ispod karakterističnih maksimuma uzorka sastava F (čist Kleinov spoj, prema tablici 9):

$$k = \frac{A(Y + TiO_2)}{A(Y)} = \frac{45,3}{500,72} = 0,0905$$

Korekcija površine ispod maksimuma  $2\theta = 27.44^\circ$  za uzorak D:

$$A(Y) \cdot k = 181,72 \cdot 0,0905 = 16,44$$

$$A(Y+TiO_2)_{\text{korig}} = A(Y+TiO_2) - A(Y) \cdot k = 269,3 - 16,44 = 252,86$$

Korekcija površine ispod maksimuma  $2\theta = 27.44^\circ$  za uzorak E:

$$A(Y) \cdot k = 115,72 \cdot 0,0905 = 10,47$$

$$A(Y+TiO_2)_{\text{korig}} = A(Y+TiO_2) - A(Y) \cdot k = 72,49 - 10,47 = 62,02$$

Kako bi se odredio udio Kleinovog spoja u ispitivanom uzorku, u odnos se stave vrijednosti površine ispod maksimuma  $2\theta = 23.66^\circ$  i korigirana površina ispod maksimuma  $2\theta = 27.44^\circ$ :

$$\text{uzorak D} \rightarrow \frac{A(Y)}{A(Y + TiO_2)_{\text{korig}}} = \frac{181,72}{252,86} = 0,7186$$

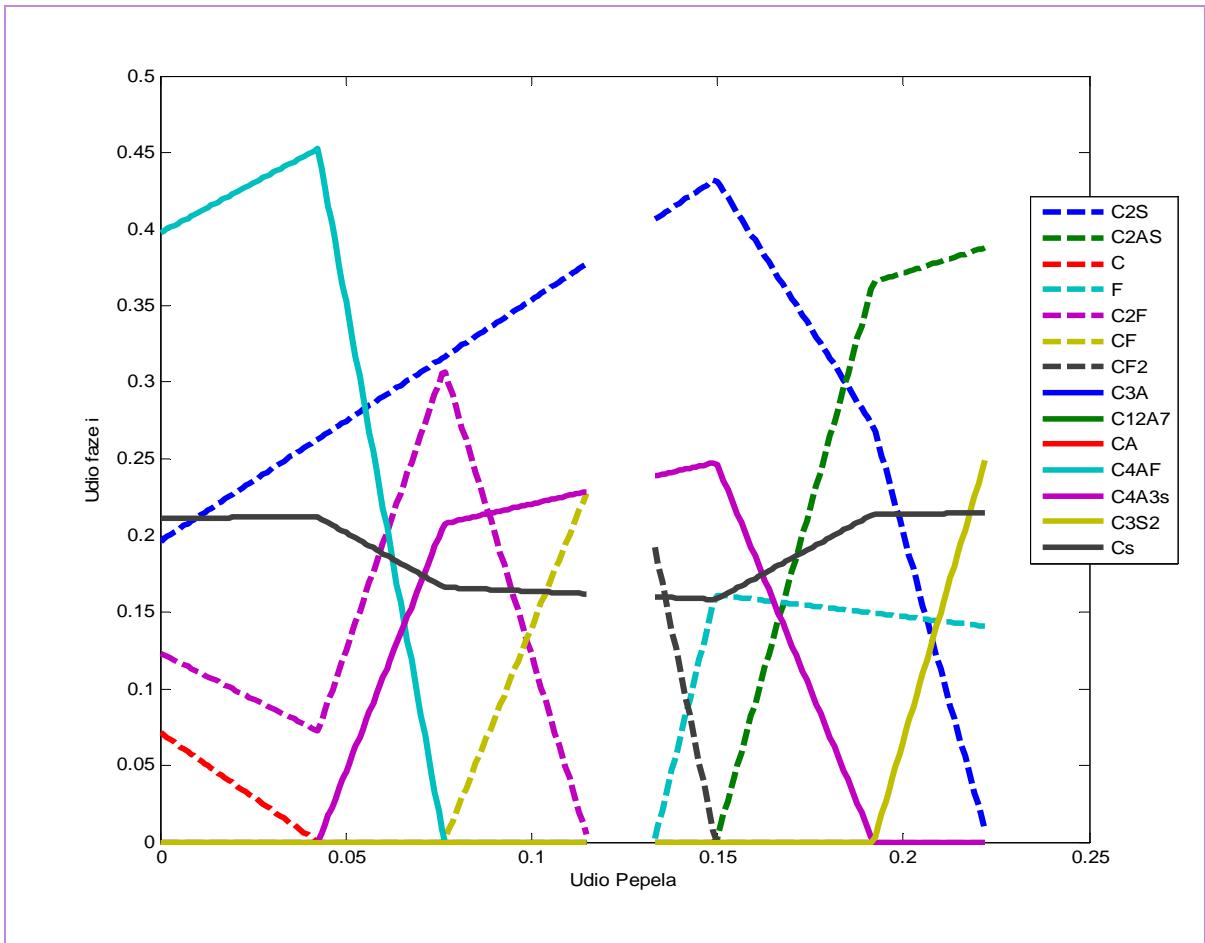
$$\text{uzorak E} \rightarrow \frac{A(Y)}{A(Y + TiO_2)_{\text{korig}}} = \frac{115,72}{62,02} = 1,866$$

$$w(Y, \text{uzorak E}) = 0,09091 \cdot \frac{1,866}{0,7186} \cdot 100\% = 23,6\%$$

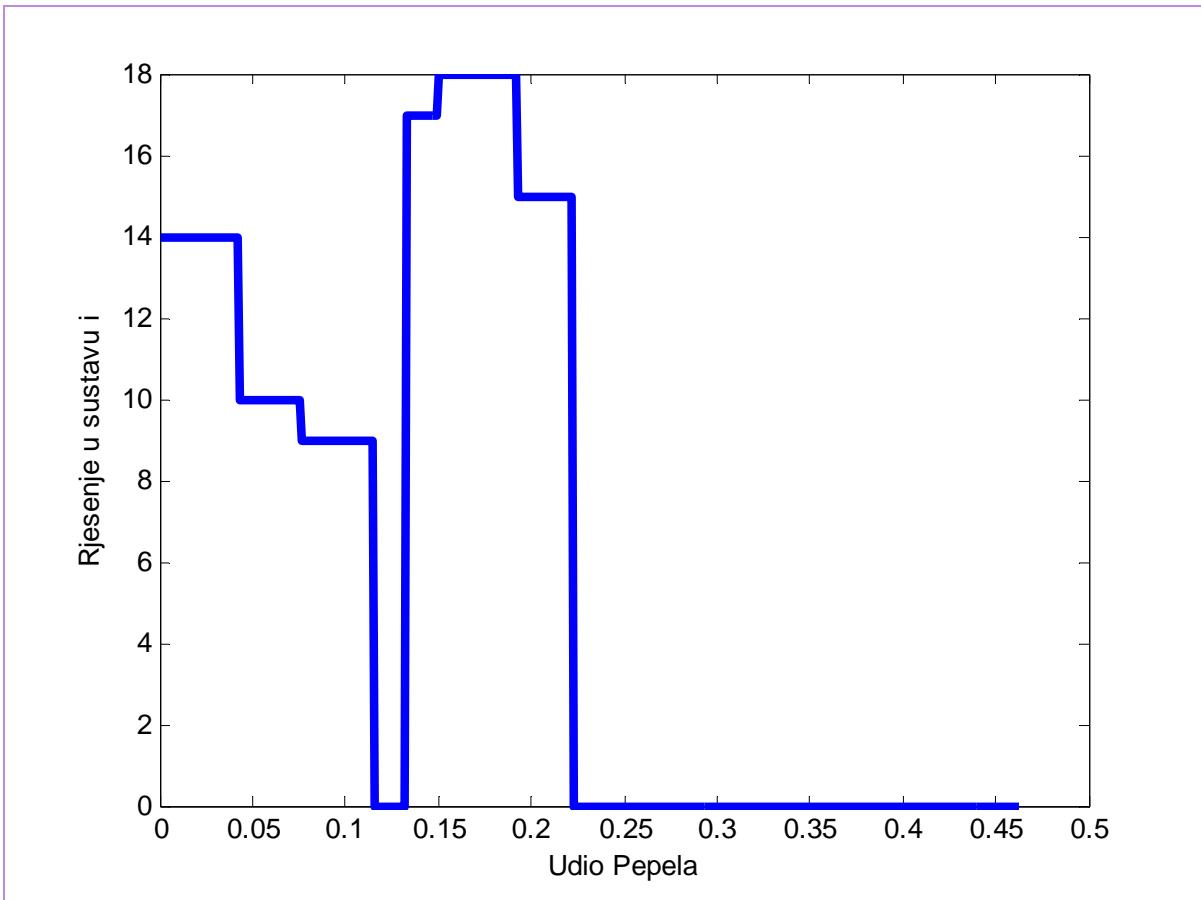
U uzorak E dodano je 0,09091% standardnog dodatka  $TiO_2$ . Udio Kleinovog spoja u uzorku 4 jednak je omjeru udjela Kleinovog spoja i udjela cementa (u smjesi cementa i standardnog dodatka  $TiO_2$ , odnosno u uzorku E):

$$w(\text{Y, uzorak 4}) = \frac{0,236}{1 - 0,09091} \cdot 100\% = 25,96\%$$

Prema dobivenim rezultatima, udio Kleinovog spoja u uzorku 4 iznosi 25.96%. Prema literaturnim podacima, cement će razviti dobra primjenska svojstva ukoliko je udio Kleinovog spoja u cementu između 30 i 40%. Preciznost kvantitativne rendgenske difrakcijske analize procijenjena je na  $\pm 3\%$ . Dakle, možemo reći da se udio Kleinovog spoja u analiziranom uzorku nalazi na donjoj granici koja određuje njegova dobra primjenska svojstva. Vrlo složeni fazni sastav slufoaluminatnog cementa obrađen u literaturi (Sahu i Majling, 1993), te složeni kemijski sastav sirovina, ukazali su na potrebu pisanja računalnog programa kojim bi se predviđao potencijalni fazni sastav sulfoaluminatnog cementa. Rezultati proračuna potencijalnog faznog mineralnog sastava CSAFB cemenata pomoću programa razvijenog u Matlab-u prikazani su na slikama 17-22.

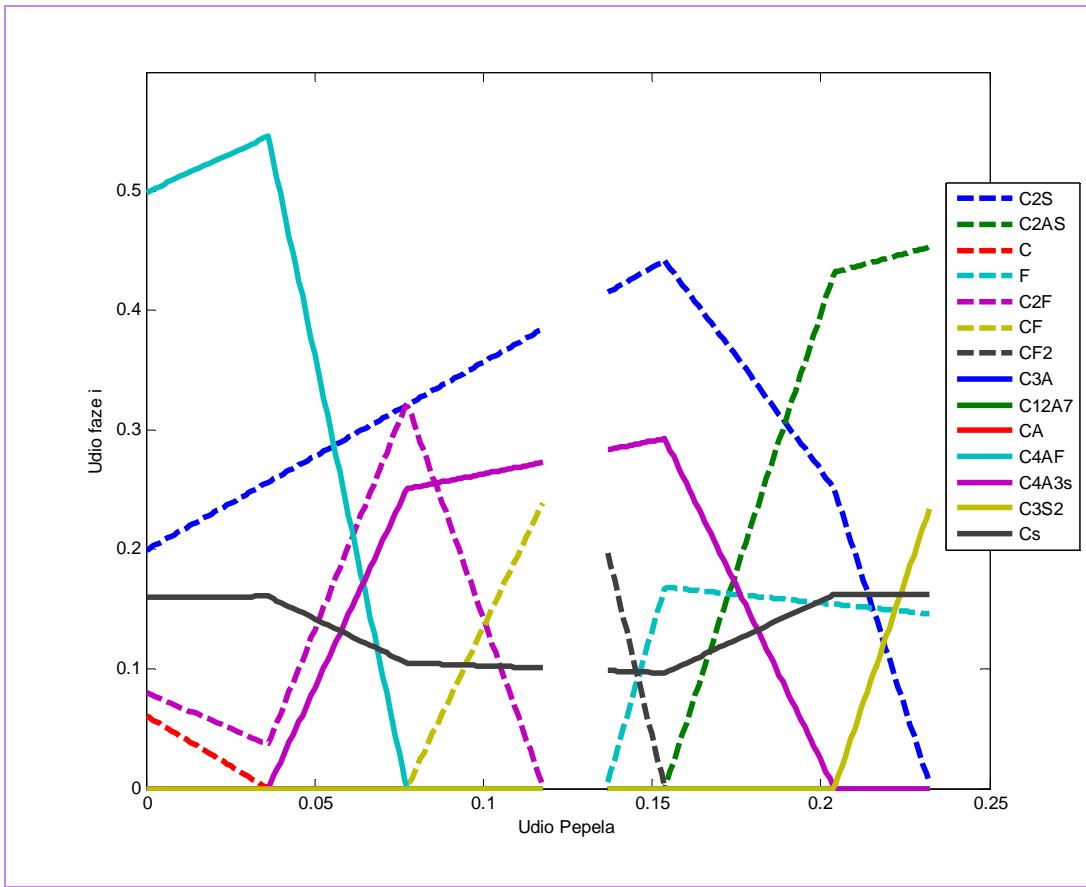


**Slika 17.** Grafički prikaz promjene masenog udjela mineralnih faza s promjenom udjela ložišnog pepela, i elektropećne troske, uz konstantni udio vapnenca (31.25%), boksita (10%) i fosfogipsa (12.5%), u slučaju kad nema zamjene aluminija sa željezom u strukturi Kleinovog spoja ( $x_{ss}=0$ )

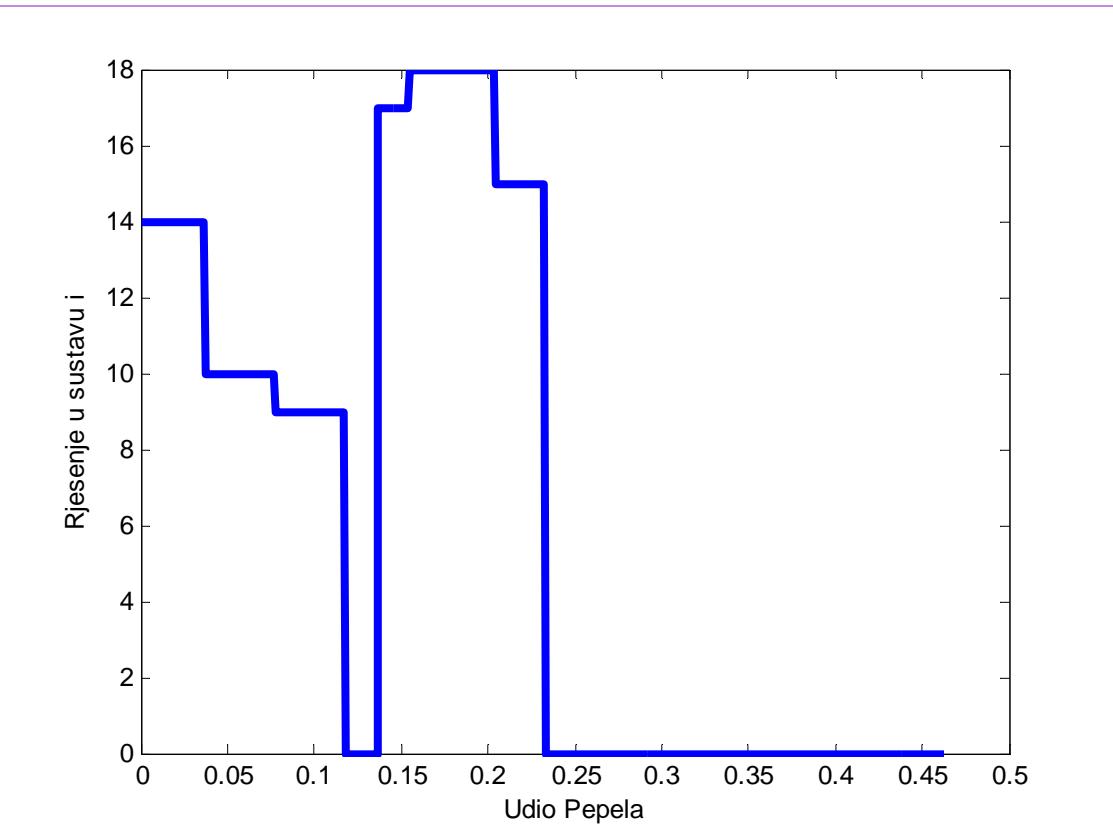


**Slika 18.** Grafički prikaz promjene sustava unutar kojeg se nalazi rješenje s promjenom udjela ložišnog pepela, i elektropećne troske, uz konstantni udio vapnenca (31.25%), boksita (10%) i fosfogipsa (12.5%), u slučaju kada nema zamjene aluminija sa željezom u strukturi Kleinovog spoja ( $x_{ss}=0$ )

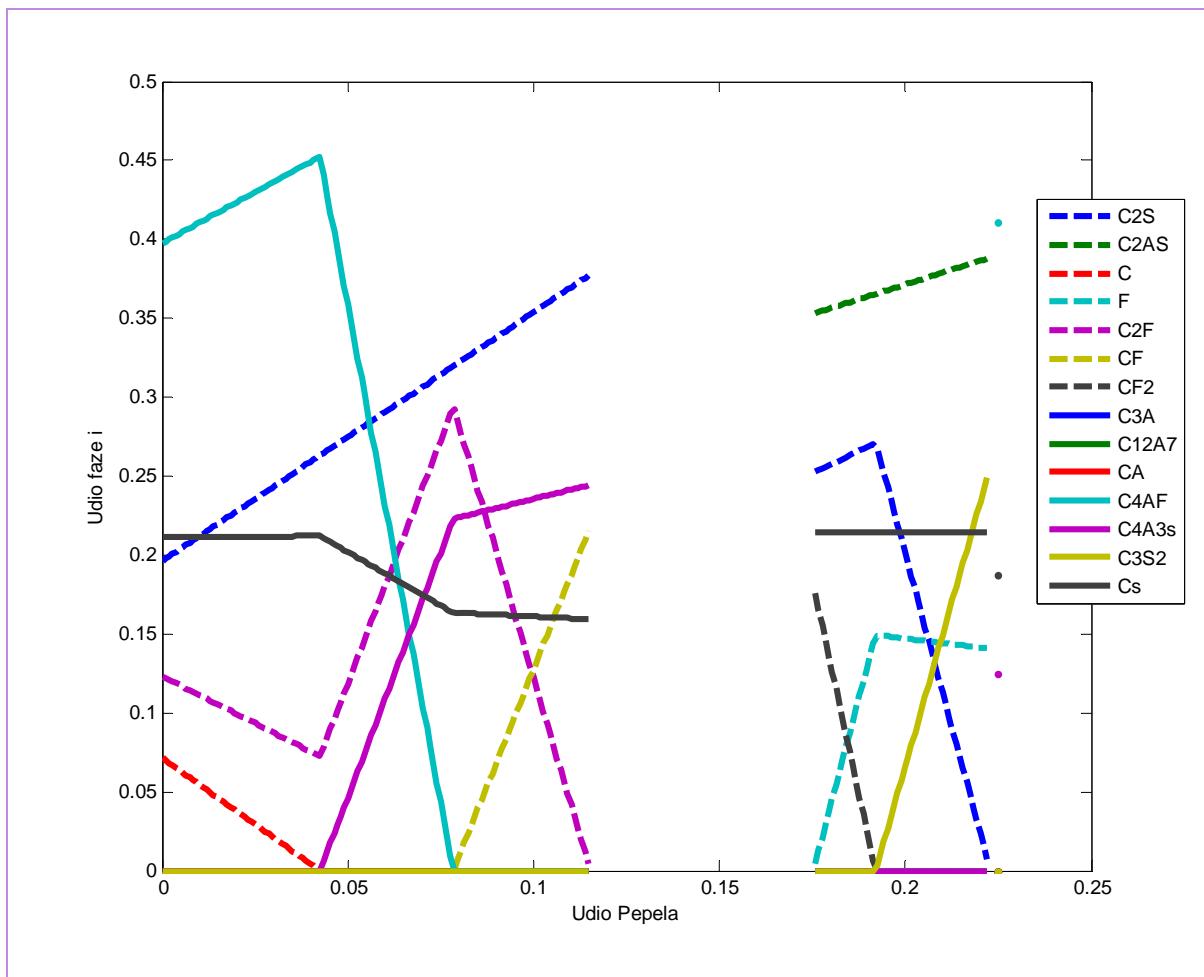
Nadalje, izračunati potencijalni mineraloški sastav za pripravljene uzorke prikazan je u tablicama 10-16.



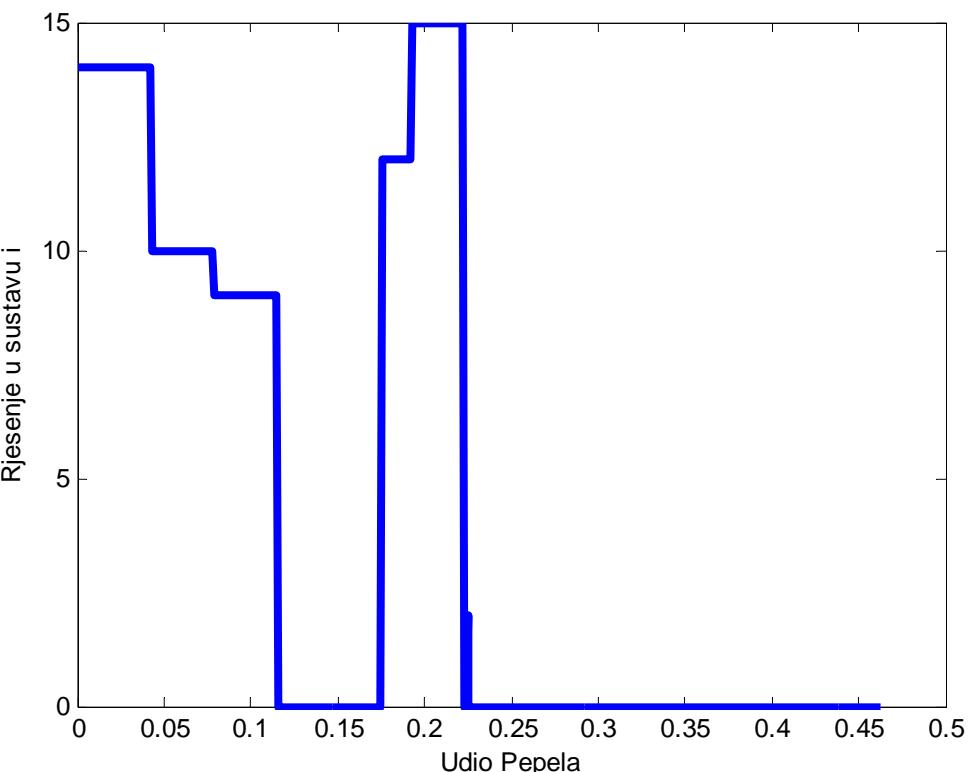
**Slika 19.** Grafički prikaz promjene udjela mineralnih faza s promjenom masenog udjela ložišnog pepela i elektropećne troske, uz konstantni udio vapnenca (31.25%), boksita (13%) i fosfogipsa (9.5%), u slučaju kad nema zamjene aluminija sa željezom u strukturi Kleinovog spoja ( $x_{ss}=0$ ); udio boksita je povećan, a fosfogipsa smanjen za 3 %, za razliku od slučaja prikazanog na slici 17



**Slika 20.** Grafički prikaz promjene sustava unutar kojeg se nalazi rješenje s promjenom masenog udjela ložišnog pepela i elektropećne troske, uz konstantni udio vapnenca (31.25%), boksita (13%) i fosfogipsa (9.5%), u slučaju kad nema zamjene aluminija sa željezom u strukturi Kleinovog spoja ( $x_{ss}=0$ ); udio boksita je povećan, a fosfogipsa smanjen za 3 %, za razliku od slučaja prikazanog na slici 18



**Slika 21.** Grafički prikaz promjene masenog udjela mineralnih faza s promjenom udjela ložišnog pepela i elektropećne troske, uz konstantni udio vapnenca (31.25%), boksita (10%) i fosfogipsa (12.5%), u slučaju kad dolazi do zamjene aluminija sa željezom u strukturi Kleinovog spoja ( $x_{ss}=0.05$ )



**Slika 22.** Grafički prikaz promjene sustava unutar kojeg se nalazi rješenje s promjenom udjela ložišnog pepela, i elektropećne troske, uz konstantni udio vapnenca (31.25%), boksita (10%) i fosfogipsa (12.5%), u slučaju kad dolazi do zamjene aluminija sa željezom u strukturi Kleinovog spoja ( $x_{ss}=0.05$ )

**Tablica 10.** Rezultati proračuna provedenog pomoću programa razvijenog u Matlab-u

(uzorak 4)

Kemijski sastav				
$w(C)$	$w(A)$	$w(S)$	$w(\bar{S})$	$w(F)$
0.4517	0.1174	0.1373	0.1254	0.1682
Potencijalni fazni mineralni sastav				
Nema rješenja				

**Tablica 11.** Rezultati proračuna provedenog pomoću programa razvijenog u Matlab-u (uzorak 4, ali s masenim udjelom ložišnog pepela povećanim, a EAFS smanjenim za 0.9%)

Kemijski sastav				
$w(C)$	$w(A)$	$w(S)$	$w(\bar{S})$	$w(F)$
0.4467	0.1199	0.1423	0.1255	0.1657
Potencijalni fazni mineralni sastav				
$w(C_2S)$	$w(F)$	$w(CF_2)$	$w(C_4A_3\bar{S})$	$w(C\bar{S})$
0.4078	0.0103	0.1827	0.2392	0.1599

**Tablica 12.** Rezultati proračuna provedenog pomoću programa razvijenog u Matlab-u (uzorak J)

Kemijski sastav				
$w(C)$	$w(A)$	$w(S)$	$w(\bar{S})$	$w(F)$
0.3159	0.1158	0.1542	0.3023	0.1117
Potencijalni fazni mineralni sastav				
Nema rješenja				

**Tablica 13.** Rezultati proračuna provedenog pomoću programa razvijenog u Matlab-u (uzorak 1c)

Kemijski sastav				
$w(C)$	$w(A)$	$w(S)$	$w(\bar{S})$	$w(F)$
0.3875	0.1731	0.0545	0.1989	0.1860
Potencijalni fazni mineralni sastav				
$w(C_2S)$	$w(F)$	$w(CF_2)$	$w(C_4A_3\bar{S})$	$w(C\bar{S})$
0.1483	0.0996	0.0906	0.3280	0.3335

**Tablica 14.** Rezultati proračuna provedenog pomoću programa razvijenog u Matlab-u (uzorak 1c, ali s masenim udjelom fosfogipsa povećanim, a EAFS smanjenim za 2%)

Kemijski sastav				
$w(C)$	$w(A)$	$w(S)$	$w(\bar{S})$	$w(F)$
0.3875	0.1731	0.0545	0.1989	0.1860
Potencijalni fazni mineralni sastav				
$w(C_2S)$	$w(F)$	$w(CF_2)$	$w(C_4A_3\bar{S})$	$w(C\bar{S})$
0.1487	0.0082	0.2010	0.3457	0.2964

**Tablica 15.** Rezultati proračuna provedenog pomoću programa razvijenog u Matlab-u (uzorak A)

Kemijski sastav				
$w(C)$	$w(A)$	$w(S)$	$w(\bar{S})$	$w(F)$
0.3227	0.1269	0.1819	0.2502	0.1183
Potencijalni fazni mineralni sastav				
Nema rješenja				

**Tablica 16.** Rezultati proračuna provedenog pomoću programa razvijenog u Matlab-u (uzorak 3b)

Kemijski sastav				
$w(C)$	$w(A)$	$w(S)$	$w(\bar{S})$	$w(F)$
0.3609	0.1296	0.1116	0.2497	0.1482
Potencijalni fazni mineralni sastav				
Nema rješenja				

## 5.0. RASPRAVA

Portland cement, koji se prema važećoj normi naziva cement opće namjene, najvećim se dijelom sastoji od trikalcij-silikata i dikalcij-silikata, koji doprinose dobrom svojstvima pripravljenih veziva i materijala. Kalcijev aluminatni cement se, uz Portland cement, neprekinuto (iako u puno manjoj količini) proizvodi već stotinu godina, a svojstva brzog razvoja čvrstoće posljedica su hidratacije monokalcij-aluminata. Mineraloški sastav anorganskih cementnih materijala time se ne iscrpljuje jer postoje brojni drugi minerali, odnosno podsustavi minerala, koji posjeduju interesantna svojstva te mogu naći praktičnu (često vrlo specijalnu) primjenu. Uključivanjem gipsa, ili anhidrita, u smjesu sirovina za proizvodnju cementa, koja se i dalje u najvećem broju slučajeva sastoji od oksida kalcija, silicija, aluminija i željeza, nastaje „novi“ mineral, kleinit ili tzv. Kleinov spoj, formule:  $C_4A_3\bar{S}$ . Cementi koji sadrže Kleinov spoj nazivaju se sulfoaluminatni cementi, a s obzirom na druge u većem udjelu prisutne faze, dalje se još dijele, primjerice na kalcijev sulfoaluminatni-belitini, kalcijev sulfoaluminatni-feritni, ili kalcijev sulfoferoaluminatni-belitni cement, itd. Mineraloški sastav kalcijevog sulfoferoaluminatnog cementa je složen zbog velikog broja mineralnih faza koje mogu nastati u ovom (barem) peterokomponentnom sustavu koji čine sljedeći oksidi:  $CaO$ ,  $Al_2O_3$ ,  $SO_3$ ,  $SiO_2$  i  $Fe_2O_3$ . Nadalje, neki od tih spojeva javljaju se kao čvrste otopine u kojima dolazi do supstitucije kationa aluminija željezom. U početnom istraživanju krenuli smo stoga u pojašnjavanje čvrstih otopina sa glavnim mineralom – Kleinovim spojem. Pripravljen je, od smjese čistih sirovina ( $CaCO_3$ ,  $Al(OH)_3$ ,  $CaSO_4 \cdot 1/2 H_2O$  i  $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ ) niz potencijalnih čvrstih otopina ciljanog sastava Kleinovog spoja ( $C_4A_{3(1-x)}F_{3x}\bar{S}$ ), gdje  $x$  poprima sljedeće vrijednosti:  $x = 0.05, 0.07, 0.09, 0.11, 0.13, 0.15, 0.17, 0.19$ . Kvalitativnom rendgenskom difrakcijskom analizom ustanovljeno je da, osim kleinita, uzorci pripravljeni na  $1100^{\circ}C$  sadrže još i magnetit ( $Fe_3O_4$ ), te anhidrit ( $CaSO_4$ ). Uz dodatak elementarnog silicija kao standarda, uočeno je da položaj najjačeg difrakcijskog maksimuma kleinita ipak ovisi o količini dodanog željeza (tablica 5). Budući da je iz literature poznat položaj difrakcijskog maksimuma čistog kleinita, te kleinita uz 5%-tnu supstituciju aluminija željezom, otvorena je mogućnost za *procjenu* količine željeza u čvrstoj otopini kleinita. Nažalost, zbog dvije priprave ( $x=0.13$  i  $x=0.19$ , slika 6) koje pokazuju „veću ugradnju“ željeza u kleinit, ovaj je dio ostao otvoren za daljnja istraživanja, posebice stoga jer Andac i Glasser (1994), ukazuju da je moguće i značajno odstupanje od idealizirane stehiometrije, primjerice navode sljedeći sastav monokristala određen elektronskom mikroskopijom:

$\text{Ca}_{3.82}\text{Al}_{6.11}\text{S}_{1.02}\text{O}_{16}$ ,  $\text{Ca}_{3.78}\text{Al}_{5.80}\text{Fe}_{0.30}\text{S}_{1.02}\text{O}_{16}$ , itd. U literaturi se najčešće navodi da je ustanovljena ugradnja željeza u kleinit od 2-3%, odnosno slijedi da je 5% ugradnje željeza u kleinit gornja granica koju je moguće postići.

Na slikama 8-11 prikazani su rezultati rendgenske difrakcijske analize specijalnih cemenata sastava prikazanog u tablici 4. Glavne mineralne faze, koje su odredene rendgenskom difrakcijskom analizom su: Kleinov spoj ili jelimit, anhidrit ( $\text{CaSO}_4$ ), magnetit ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), feritna faza i sulfospurit ili ternesit ( $\text{C}_5\text{S}_2\bar{\text{S}}$ ). Potrebno je napomenuti da se hematit ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) pri višim temperaturama (na zraku) nalazi u ravnoteži s magnetitom ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), a zbog prisutnog magnetita, svi pripravljeni uzorci pokazuju magnetična svojstva. Sulfospurit se javlja kao intermedijerna faza zbog relativno niskih temperatura priprave uzorka ( $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), te se očekuje da pri višim temperaturama, već oko  $1300\text{ }^{\circ}\text{C}$ , raspada na određeni polimorf dikalcij-silikata i anhidrit. Od dalnjih istraživanja na  $1250\text{ }^{\circ}\text{C}$  se odustalo jer se uzorak sinterira i djelomično tali te ga je vrlo teško odvojiti od porculanskog lončića. U dalnjim pokusima ustanovljeno je da feritna faza posjeduje bitno manja, ako uopće ima magnetska svojstva. Na osnovi rezultata prikazanih na slikama 8-11, slijedi da nazočnost feritne faze isključuje nastanak ternesita, i obrnuto.

Veliki broj faza prisutnih u pripravljenim uzorcima, potaknuo nas je da razvijemo postupak selektivnog otapanja dijela minerala nazočnih u uzorku, kako bi se detaljnije analizirao netopljivi ostatak, koji pretežito čine minerali s velikim udjelom oksida željeza (slike 12-15). Na temelju sličnih radova na Portland cementu i aluminatnom cementu, odlučili smo se za 9%-tnu octenu kiselini, te je približno 1.000 g pripravljenog cementa trokratno otapan u octenoj kiselini ( $3 \times 30$  minuta na magnetskoj mješalici, sobna temperatura, uz sedimentaciju i dekantaciju). Nakon jednokratnog ili čak i dvokratnog otapanja u octenoj kiselini, u neotopljenom dijelu uzorka zaostaje gips ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), što je ustanovljeno rendgenskom difrakcijom. Pokazalo se da je nakon tri dodatka svježe octene kiseline ( $3 \times 100$  ml) postignuto zadovoljavajuće uklanjanje anhidrita, no kleinit koji zaostaje i nakon takve obrade vjerojatno je uklopljen u polimineralnim česticama, te se stoga nije otopio u octenoj kiselini. Potrebno je još ustanoviti da li je mljevenjem čvrstog ostatka prije posljednjeg koraka otapanja u octenoj kiselini moguće postići potpuno uklanjanje kleinita.

U eksperimentalnom dijelu detaljno je opisan postupak određivanja kvantitativnog sastava cementa, odnosno udjela Kleinovog spoja u uzorku 4. Potrebno je prokomentirati da je određen udio kleinita od oko 26% donja granica koja daje dobra primjenska svojstva ovoga

cementa. Ipak, u početnom određivanju sastava smjese sirovina nije niti bio cilj dobiti visoki udio kleinita, nego istražiti je li moguće iz dostupnih sirovina pripraviti (nakon korekcije kemijskog sastava s vapnencem i boksitom) sulfoaluminatni cement, odnosno materijalno uporabiti otpadni fosfogips.

Vrlo složeni fazni sastav slufoaluminatnog cementa obrađen u literaturi (Sahu i Majling (1993)), te složeni kemijski sastav sirovina, ukazali su na potrebu pisanja računalnog programa kojim bi se predviđao potencijalni fazni sastav sulfoaluminatnog cementa. Rezultati proračuna potencijalnog faznog mineralnog sastava CSAFB cemenata pomoću programa razvijenog u Matlab-u prikazani su na slikama 17-22. Potrebno je napomenuti da se u ovim peterokomponentnim podsustavima *ne javlja ternesit* ( $C_5S_2\bar{S}$ ). Zbog toga rezultati usporedbe potencijalnog mineraloškog sastava izračunati prema publiciranim podsustavima ne uključuju ternesit kao moguću mineralnu fazu. S druge strane, moguće je tumačiti da zbog kratkog trajanja pečenja i/ili relativno niske temperature pečenja sirovina, ne dolazi do *očekivanog raspada ternesita* na  $C_2S$  i  $CaSO_4$ . Napomenimo da je uočena nekonzistentnost publiciranih rezultata (18 peterokomponentnih podsustava u sustavu  $CaO-Al_2O_3-SO_3-SiO_2-Fe_2O_3$ ), jer se podsustavi:  $C_2S-CF_2-C_2AS-C_4A_3\bar{S}-C\bar{S}$  i  $C_2S-F-C_2AS-C_4A_3\bar{S}-C\bar{S}$  preklapaju, te je za određene sastave moguće pronaći rješenje u oba podsustava.

Nastanak čvrstih otopina u slučaju Kleinovog spoja i feritne faze uzet je u obzir u napisanom programu (Prilog), a njihov utjecaj na udio nastalih mineralnih faza je zorno pokazan na slikama 17 i 21. Nadalje, ustanovljeno je da u području sastava 10-15% ložišnog pepela (slike 17-21), nije moguće pronaći rješenje unutar 18 publiciranih podsustava, te je ovaj detalj potrebno detaljnije istražiti. Računski je pokazano kako povećanje udjela boksita u smjesi sirovina utječe na veću količinu nastalog Kleinovog spoja (slika 17 i slika 19).

U ovom je radu pokazano da je iz sirovina, tj. otpadnih materijala dostupnih u velikim količinama (ložišni pepeo, troska električnih peći za proizvodnju čelika, fosfogips), nakon pogodne korekcije kemijskog sastava dodatkom vapnenca i boksita, moguće pripraviti specijalni cement koji sadrži Kleinov spoj kao glavnu hidratacijski aktivnu mineralnu fazu. Uzakano je na razlike u faznom sastavu cementa koje se očekuju pri višim, cca. 1300 °C, i relativno nižim, cca. 1200 °C, temperaturama, a koje uključuju nazočnost minerala ternesita. Pri višim temperaturama, očekujemo da hematit u potpunosti prijeđe u magnetit, a hidratno slabo aktivne faze sa željezom potrebno je još detaljno istražiti unaprjedenjem postupka

selektivnog kemijskog otapanja. Peterokomponentne podsustave potrebno je nadopuniti novim podsustavima, te provjeriti neslaganje u literaturnim podacima.

## **6.0. ZAKLJUČAK**

U ovom je radu pokazano da je iz otpadnih materijala dostupnih u velikim količinama (ložišnog pepela termoelektrane na ugljen Plomin 2, troske električnih peći za proizvodnju čelika iz Željezare u Sisku te fosfogipsa koji nastaje proizvodnjom fosfatne kiseline iz apatita u Petrokemiji, Kutina), nakon pogodne korekcije kemijskog sastava dodatkom vapnenca i boksita, moguće pripraviti specijalni cement koji sadrži Kleinov spoj kao glavnu hidratacijski aktivnu mineralnu fazu. Ugradnja željeza u mineral kleinit je vrlo složena zato jer ovaj spoj pokazuje i određeno odstupanje od idealiziranog mineralnog sastava  $C_4A_3\bar{S}$ . Prema literaturnim podacima, pri temperaturi od  $1300\text{ }^{\circ}\text{C}$ , ne očekuje se nastanak minerala ternesita,  $C_5S_2\bar{S}$ , koji čini značajni dio sastava pripravljenih specijalnih cemenata u ovom radu, pri relativno nižoj temperaturi od  $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Na osnovi rezultata kvalitativne rendgenske difrakcijske analize moguće je da se u istraživanom sustavu feritna faza i ternesit ne mogu istodobno nalaziti u sastavu pripravljenog cementa. Nadalje, mineral hematit se ne nalazi u sastavu pripravljenih cemenata, nego oksidi željeza čine mineral magnetit. Hidratno slabo aktivne faze sa željezom potrebno je još detaljno istražiti unaprjeđenjem postupka selektivnog kemijskog otapanja, ponajprije istraživanjem utjecaja mljevenja neotopljene čvrste faze na kvantitativno otapanje Kleinovog spoja. Publicirane peterokomponentne podsustave u sustavu  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3-\text{SO}_3-\text{SiO}_2-\text{Fe}_2\text{O}_3$  potrebno je nadopuniti novim podsustavima, te provjeriti neslaganje u literaturnim podacima.

## 7.0. LITERATURA

<http://www.scribd.com/doc/40620444/Tehnologija-Veziva-i-Kompozitnih-Materijala>

Santoro, L., Garofano, R., and Valenti, G.K. (1986) Calcium sulfoaluminate made from phosphogypsum and its hydration properties, in *Proceedings 8th ICCC, Rio de Janeiro*, Vol. 4, pp. 389-394

Havlica, J., and Sahu, S. (1992) Thermodynamics and kinetics in the system  $\text{Ca}_4(\text{Al}_6\text{O}_{12})(\text{SO}_4)\text{-CaSO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2\text{O}$  up to 75 °C, in *Proceedings 9th ICCC, New Delhi*, Vol. 4, pp. 157-163

Zhang, P. et al. (1992) The crystal structure of  $\text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}}$ , in *Proceedings 9th ICCC, New Delhi*, Vol. 3, pp. 201-208

Sharp, J.H., Lawrence, C.D., and Yang, R. (1999) Calcium sulfoaluminate cements - low-energy cements, special cements or what. *Advances in Cement Research* **11**, 3-13

Puertas, F., Varela, M.T.B., and Molina, S.G. (1995) Kinetics of thermal decomposition of  $\text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}}$  in air. *Cement and concrete research* **25**, 572-580

Muntean, M. et al. (1998) Synthesis of calcium sulfoferroaluminates and their properties. *Materiale de Constructii (Bucharest)* **281**, 60-64 [ref. CA 129/57741]

Ogawa, K., and Roy, D.M. (1981)  $\text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}}$  hydration ettringite formation and its expansion mechanism. *Cement and Concrete Research* **11**, 741-750

Hanic, F., Kapralik, I., and Gabrisova, A. (1989) Mechanism of hydration reactions in the system  $\text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}}\text{-CS-CaO-H}_2\text{O}$  referred to hydration of sulfoaluminate cements. *Cement and Concrete Research* **19**, 671-682

Long, S., Wu, Y., and Liao, G. (1992) Investigations on the structure and hydration of new mineral phase  $3\text{SrO}\cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3\cdot \text{CaSO}_4$ , in *Proceedings 9th ICCC, New Delhi*, Vol. 4, pp. 418-423

Toreanu, I. et al. (1992) Mechanism and formation of some unitary strontium and barium sulfoaluminates, in *Proceedings 9th ICCC, New Delhi*, Vol. 3, pp. 250-255

Yan, P. (1992) Investigation on the hydration of Sr- and Ba- bearing sulfoaluminates, in *Proceedings 9th ICCC, New Delhi*, Vol. 4, pp. 411-417

Ali, M.M., Bhargava, R., and Ahluvalia, S.C. (1997) Hydration characteristics of magnesia assimilated sulfoaluminate-belite cement, in *Proceedings 10th ICCC, Göteborg*, paper 2ii006

Beretka, J. et al. (1996) The influence of  $C_4A_3\bar{S}$  content and W/S ratio on performance of calcium sulfoaluminate based cements. *Cement and Concrete Research* **26**, 1673-1682

Beretka, J. et al. (1992) Synthesis and properties of low energy cement based on  $C_4A_3\bar{S}$ , in *Proceedings 9th ICCC, New Delhi*, Vol. 3, pp. 195-200

Beretka, J. et al. (1993) Hydraulic behaviour of calcium sulfoaluminate-based cements derived from industrial process waste. *Cement and Concrete Research* **23**, 1205-1214

Sahu, S., and Majling, J. (1994) Preparation of sulfoaluminate belite cement from fly ash. . *Cement and Concrete Research* **24**, 1065-1072

Chae, W.-H., and Choi, S.-H. (1996a) The effect of borax on formation of modified belite cement minerals (in Korean). *Yoop Hakhoechi* **33**, 1163-1169 [ref. CA 126/161062]

Chae, W.-H., and Choi, S.-H. (1996b) The effect of  $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$  and  $BaSO_4$  on formation of modified belite cement minerals (in Korean). *Yoop Hakhoechi* **33**, 1024-1030 [ref. CA 125/337102]

Mudbhatal, G.A. et al. (1986) Non-alitic cement from calcium sulfoaluminate clinker – optimization for high strength and low temperature applications, in *Proceedings 8th ICCC, Rio de Janeiro*, Vol. 4, pp. 364-370

Strigac, J., and Majling, J. (1997) Phase composition development of calcium sulfoaluminate belite cement in the  $SO_X$  atmosphere. *World Cement* **28**, 82-86

Takuma, Y. et al. (1994) Effect of reducing the emission of  $CO_2$  and characteristics of clinker int he system  $C_2S-C_4A_3\bar{S}-C_4AF-C\bar{S}$  *Journal of the Ceramics Society of Japan* **102**, 1115-1121 [ref. CA 122/37325]; also *Chichibu Onoda Kenkyu Hokoku* **46**, 56-66 (1995) [ref. CA 123/348089]

Ivashchenko, S.I. (1992) Cements based on modified Portland and sulfoaluminate-belite clinkers, in *Proceedings 9th ICCC, New Delhi*, Vol. 3, pp. 222-225

- Andac, M. and Glasser, F.P. (1995) Microstructure and microchemistry of calcium sulfoaluminate cement. *Materials Research Society Symposium Proceedings* **370**, 135-142
- Kasselouri, V. et al. (1995) A study on the hydration products of a non-expansive sulfoaluminate cement. *Cement and Concrete Research* **25**, 1726-1736
- Wang, Y. et al. (1992a) A quantitative study of paste microstructure hydration characteristics of sulfoaluminate cement, in *Proceedings 9th ICCC, New Delhi*, Vol. 4, pp. 454-460
- Palon, M.T. and Majling, J. (1996) Effect of sulfate, calcium and aluminium ions upon the hydration of sulfoaluminate belite cement. *Journal of Thermal Analysis* **46**, 549-556
- Sahu, S., Majling, J., and Havlica, J. (1992) Influence of anhydrite particle size on the hydration of sulfoaluminate belite cement, in *Proceedings 9th ICCC, New Delhi*, Vol. 4, pp. 443-448
- Sahu, S., Tomkova, V., and Majling, J. (1993) Influence of particle size of individual minerals on the hydration process in the system  $C_2S-C_4A_3\bar{S}-C\bar{S}$ . *Cement and Concrete Research* **23**, 693-699
- Sudoh, G., Ohta, T., and Harada, H. (1980) High strength cement in the  $CaO-Al_2O_3-SiO_2-SO_3$  system and its application, in *Proceedings 7th ICCC, Paris*, Vol. 3, pp. V 152-157
- Malami, C. et al. (1996) A study on the behaviour of non-expansive sulfoaluminate cement in aggressive media. *World Cement* **27**, 129-133
- Lan, W., and Glasser, F.P. (1996) Hydration of calcium aluminosulfate cements. *Advances in Cement Research* **8**, 127-134
- Beretka, J. et al. (1997) Effect of composition on the hydration properties of rapid hardening sulfoaluminate cement, in *Proceedings 10th ICCC, Göteborg*, paper 2ii29
- Huo, G. et al. (1996) Magnetic treatment of improving the strength of pack material with high water content (in Chinese). *Dougbei Daxue Xuebao Ziran Kexueban* **12**, 163-166 [ref. CA 125/255283]
- Su, M. et al. (1997) Preliminary study on the durability of sulfo/ferro-aluminate cements, in *Proceedings 10th ICCC, Göteborg*, paper 41v029

Mehta, P.K. (1980) Investigations on energy saving cements. *World Cement Technology* **11**, 166-177

Wang, Y., Deng, J., and Su, M. (1986) An investigation into cement CaO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SO<sub>3</sub> system, in *Proceedings 8th ICCC, Rio de Janeiro*, Vol. 2, pp. 300-305

Wang, Y. *et al.* (1992b) Study of high-strength blended ferro-aluminate cement mortar and concrete, in *Proceedings 9th ICCC, New Delhi*, Vol. 5, pp. 621-627

Palon, M.T. and Majling, J. (1995) Preparation of the high iron sulfoaluminate belite cements from raw mixtures incorporating industrial waste. *Ceramics Silikaty (Prague)* **39**, 63-67

Toreanu, I. Muntean, M., and Bedo, M. (1986) Belitic Portland cements with various contents of MgO and SO<sub>3</sub>, in *Proceedings 8th ICCC, Rio de Janeiro*, Vol. 2, pp. 217-222

Park C.-K. *et al.* (1997) Microstructural changes of calcium sulfoaluminate cement paste due to temperature, in *Proceedings 10th ICCC, Göteborg*, paper 41v068

Sherman, N. *et al.* (1995) Long term behaviour of hydraulic binders based on calcium sulfoaluminate and calcium sulfosilicate. *Cement and Concrete Research* **25**, 113-126

Wang, Y., and Su, M. (1989) Recent development of new kind of cement in China, in *Second Beijing Conference Report*

Zhang, L., Su, M. and Wang, Y. (1999) Development of the use of sulfo- and ferroaluminate cement sin China. *Advances in Cement Research* **11**, 15-21

Janotka, I. and Krajci, L.(1999) An experimental study on the upgrade of sulfoaluminate-belite cement systems by blending with Portland cement. *Advances in Cement Research* **11**, 35-41

Andac, M. and Glasser, F.P. (1999) Pore solution composition of calcium sulfoaluminate cement. *Advances in Cement Research* **11**, 15-26

Strunge, J., Knöfel, D., and Dreizler, I. (1985-1990) Effect of alkalis and sulfur on cement properties. Parts I-IV (in German). *Zement-Kalk-Gyps* **38**, 150-158, 441-450, 451-456; **43** 199-208

Cheong, H.M. *et al.* (1992) Effect of sulphate on the reaction of C<sub>3</sub>S formation, in *Proceedings 9th ICCC, New Delhi*, Vol. 2, pp. 335-341

Moranville-Regour, M., and Boikova, A.I. (1992) Chemistry, structure, properties and quality of clinker, in *Proceedings 9th ICCC, New Delhi*, Vol. 1, pp. 3-45

Abdul-Manula, S., and Odler, I. (1992) SO<sub>3</sub>-rich Portland cements: synthesis and strength development. *Materials Research Society Symposium Proceedings* **245**, 315-320

Odler, I., and Zhang, H. (1996) Investigations on high SO<sub>3</sub> Portland clinkers and cements. *Cement and Concrete Research* **26**, 1307-1313, 1315-1324

Taczuk, L. *et al.* (1992) Understanding of the hydration mechanism of C<sub>4</sub>A<sub>3</sub>S-Portland clinker-CaSO<sub>4</sub> mixes, in *Proceedings 9th ICCC, New Delhi*, Vol. 4, pp. 278-284

Mijakovac, I. (2002) Priprava i istraživanje mineralnih faza aluminatnog cementa/Diplomski rad, *Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije*

Andac, O. and Glasser, F.P. (1994) Polymorphism of calcium sulphaaluminate (Ca<sub>4</sub>Al<sub>6</sub>O<sub>16</sub>·SO<sub>3</sub>) and its solid solutions. *Advances in Cement Research* **6**, No. 22, 57-60

Osokin A.P., and Odler, I. (1992) *Zem.Kal.Gyps*, No.10, 536-537

Sahu, S., and Majling, J. (1993) Phase compatibility in the system CaO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SO<sub>3</sub> referred to sulphaaluminate belite cement clinker. *Cement and Concrete Research* **23**, 1338

## 8.0. PRILOG

U prilogu se nalazi ispis programa za proračun potencijalnog faznog mineralnog sastava cementa, koji je razvijen u Matlab-u.

```
% This program calculates TD mineralogical composition  
% based on the given chemical oxide composition  
% AUTHORS: Neven Ukrainczyk, Juraj Šipušić, Marina Đopar  
% (Matlab algorithm written by Neven Ukrainczyk)  
% University of Zagreb, Faculty of Chemical Engineering and Technology  
% address: Marulićev trg 19, 10 000 Zagreb, CROATIA  
clear all;  
clc;  
  
% Loop for koef_P  
koef_P = 0.2703;  
n_loop = 0;  
for l = 1:n_loop+1  
  
    % Input of raw materials  
  
    % B = Boksit  
    w_S_B = 0.035;  
    w_A_B = 0.57;  
    w_F_B = 0.225;  
    w_C_B = 0.01 + 0.005*1.4;  
  
    % K = Kalcit;  
    w_C_K = 0.56*1;  
  
    % FG = FosfoGips  
    w_S_FG = 0.79;  
  
    % P = Bottom ash
```

```

w_S_P = 0.54;
w_A_P = 0.23;
w_F_P = 0.07;
w_C_P = 0.05;

% E = Electric arc furnace slag

w_S_E = 0.11;
w_A_E = 0.02;
w_F_E = 0.30;
w_C_E = 0.33 + 0.13*1.4;

% Mixture porportions:

% w_K = 0.3125; w_B = 0.10; w_FG = 0.1250; %Rektor:
% w_K = 0.3125; w_B = 0.13; w_FG = 0.0950; % veci B; smanjivati FG
w_K = 0.25; w_B = 0.13; w_FG = 0.25; %

% input vector of P and G porportions

w_PiE = 1 - (w_K + w_B + w_FG);
w_P = w_PiE*koef_P; w_E = w_PiE*(1-koef_P); % koef_P!!!

% Overall chemical analysis composition; oxides mass fraction:

w_S = w_S_B*w_B + w_S_P.*w_P + w_S_E.*w_E;
w_A = w_A_B*w_B + w_A_P.*w_P + w_A_E.*w_E;
w_F = w_F_B*w_B + w_F_P.*w_P + w_F_E.*w_E;
w_C = w_C_B*w_B + w_C_P.*w_P + w_C_E.*w_E + w_C_K*w_K;
w_s = w_s_FG*w_FG;

suma = w_S + w_A + w_F + w_C + w_s;

% Input the chemical analysis composition; oxides mass fraction
% The program calculates TD mineralogical composition

m_C = w_C/suma; % CaO
m_A = w_A/suma; % Al2O3
m_S = w_S/suma; % SiO2
m_s = w_s/suma; % SO3
m_F = w_F/suma; % Fe2O3

```

```

% suma ulaznih oksida:
m_uk = m_C + m_A + m_S + m_s +m_F;

% a vector (of chem. oxide composition)
% 'a=[C A S s F]'

a = [m_C; m_A; m_S; m_s; m_F];

% Input the Molar masses of oxides
Mr_C = 56.078; Mr_A = 101.96; Mr_S = 60.085; Mr_s = 80.065; Mr_F = 159.69;

% Ferite solid solution C4A(3-3x)F(3x)s %x=0-0.05
% Input x_ss for C4A(3-3x)F(3x)s
x_ss = 0.00;
% Input x_s for C2A(1-x)Fx
x_s = 0.5;

% 1. sub-SYSTEM %%%%%%%%%%%%%%
% m_C=m_C2S*w_C_C2S+m_C*w_C_C+m_C3A*w_C_C3A+m_C4AF*w_C_C4AF+m_C4A3s*w_C_C4A3s
% m_A=m_C2S*w_A_C2S+m_C*w_A_C+m_C3A*w_A_C3A+m_C4AF*w_A_C4AF+m_C4A3s*w_A_C4A3s
% m_S=m_C2S*w_S_C2S+m_C*w_S_C+m_C3A*w_S_C3A+m_C4AF*w_S_C4AF+m_C4A3s*w_S_C4A3s
% m_s=m_C2S*w_s_C2S+m_C*w_s_C+m_C3A*w_s_C3A+m_C4AF*w_s_C4AF+m_C4A3s*w_s_C4A3s
% m_F=m_C2S*w_F_C2S+m_C*w_F_C+m_C3A*w_F_C3A+m_C4AF*w_F_C4AF+m_C4A3s*w_F_C4A3s

% b1 MATRIX      5x5
%      C2S      C      C3A      C4AF      C4A3s
%  C
%  A      ...w_i_j...
%  S
%  s
%  F

b1 = ones(5,5);

% fill in b1 matrix with values (w_i_j):
w_C_C2S=2*Mr_C/(2*Mr_C+1*Mr_S);                                b1(1,1) = w_C_C2S;
w_C_C=1*Mr_C/(1*Mr_C);                                         b1(1,2) = w_C_C;
w_C_C3A=3*Mr_C/(3*Mr_C+1*Mr_A);                                     b1(1,3) = w_C_C3A;
w_C_C4AF=2*Mr_C/(2*Mr_C+(1-x_ss)*Mr_A+x_ss*Mr_F);           b1(1,4) = w_C_C4AF;

```

```

w_C_C4A3s=4*Mr_C/(4*Mr_C+(3-3*x_ss)*Mr_A+(3*x_ss)*Mr_F+1*Mr_s);      b1(1,5) = w_C_C4A3s;

w_A_C2S;
w_A_C2S=0*Mr_A/(2*Mr_C+1*Mr_S);                                         b1(2,1) =
w_A_C;
w_A_C=0*Mr_A/(1*Mr_C);                                                 b1(2,2) = w_A_C;

w_A_C3A=1*Mr_A/(3*Mr_C+1*Mr_A);                                         b1(2,3) =
w_A_C3A;

w_A_C4AF=(1-x_ss)*Mr_A/(2*Mr_C+(1-x_ss)*Mr_A+x_ss*Mr_F);             b1(2,4) =
w_A_C4AF;

w_A_C4A3s=(3-3*x_ss)*Mr_A/(4*Mr_C+(3-3*x_ss)*Mr_A+(3*x_ss)*Mr_F+1*Mr_s); b1(2,5) =
w_A_C4A3s;

w_S_C2S=1*Mr_S/(2*Mr_C+1*Mr_S);                                         b1(3,1) = w_S_C2S;
w_S_C=0*Mr_S/(1*Mr_C);                                                 b1(3,2) = w_S_C;

w_S_C3A=0*Mr_S/(3*Mr_C+1*Mr_A);                                         b1(3,3) = w_S_C3A;
w_S_C4AF=0*Mr_S/(2*Mr_C+(1-x_ss)*Mr_A+x_ss*Mr_F);                      b1(3,4) = w_S_C4AF;
w_S_C4A3s=0*Mr_S/(4*Mr_C+(3-3*x_ss)*Mr_A+(3*x_ss)*Mr_F+1*Mr_s);       b1(3,5) = w_S_C4A3s;

w_s_C2S=0*Mr_s/(2*Mr_C+1*Mr_S);                                         b1(4,1) = w_s_C2S;
w_s_C=0*Mr_s/(1*Mr_C);                                                 b1(4,2) = w_s_C;

w_s_C3A=0*Mr_s/(3*Mr_C+1*Mr_A);                                         b1(4,3) = w_s_C3A;
w_s_C4AF=0*Mr_s/(2*Mr_C+(1-x_ss)*Mr_A+x_ss*Mr_F);                      b1(4,4) = w_s_C4AF;
w_s_C4A3s=1*Mr_s/(4*Mr_C+(3-3*x_ss)*Mr_A+(3*x_ss)*Mr_F+1*Mr_s);       b1(4,5) = w_s_C4A3s;

w_F_C2S;
w_F_C2S=0*Mr_F/(2*Mr_C+1*Mr_S);                                         b1(5,1) =
w_F_C;
w_F_C=0*Mr_F/(1*Mr_C);                                                 b1(5,2) = w_F_C;

w_F_C3A=0*Mr_F/(3*Mr_C+1*Mr_A);                                         b1(5,3) =
w_F_C3A;

w_F_C4AF=x_ss*Mr_F/(2*Mr_C+(1-x_ss)*Mr_A+x_ss*Mr_F);                 b1(5,4) =
w_F_C4AF;

w_F_C4A3s=(3*x_ss)*Mr_F/(4*Mr_C+(3-3*x_ss)*Mr_A+(3*x_ss)*Mr_F+1*Mr_s); b1(5,5) =
w_F_C4A3s;

```

% 2.-18. sub-SYSTEM % omitted

```

%%%%%%%%%%%%%%%
% SOLUTION OF THE SYSTEMS %%%%%%
%%%%%%%%%%%%%%%
%'SOLUTION x1_5 = [C2S      C      C3A      C4AF      C4A3s ]'

```

```

% ' xx = [C2S, C2AS, C, F, C2F, CF, CF2, C3A, C12A7, CA, C4AF, C4A3s, C3S2, Cs] '
%
[1     2     3     4     5     6     7     8     9     10    11    12     13    14]

x1_5 = b1\aa;

x1 = zeros(14,1); x1(1) = x1_5(1); x1(3) = x1_5(2); x1(8) = x1_5(3); x1(11) = x1_5(4);
x1(12) = x1_5(5);

%'SOLUTION x2_5 = [C2S      C      C4AF      C4A3s      Cs] '

x2_5 = b2\aa;

x2 = zeros(14,1); x1(1) = x2_5(1); x2(3) = x2_5(2); x2(11) = x2_5(3); x2(12) = x2_5(4);
x2(14) = x2_5(5);

%'SOLUTION x3_5 = [C2S      C3A      C12A7    C4AF      C4A3s] '

x3_5 = b3\aa;

x3 = zeros(14,1); x3(1) = x3_5(1); x3(8) = x3_5(2); x3(9) = x3_5(3); x3(11) = x3_5(4);
x3(12) = x3_5(5);

%'SOLUTION x4_5 = [C2S      C12A7      CA      C4AF      C4A3s      ] '

x4_5 = b4\aa;

x4 = zeros(14,1); x4(1) = x4_5(1); x4(9) = x4_5(2); x4(10) = x4_5(3); x4(11) = x4_5(4);
x4(12) = x4_5(5);

%'SOLUTION x5_5 = [C2S      CA      CF      CF2      C4A3s      ] '

x5_5 = b5\aa;

x5 = zeros(14,1); x5(1) = x1_5(1); x5(10) = x1_5(2); x5(6) = x1_5(3); x5(7) = x1_5(4);
x5(12) = x1_5(5);

%'SOLUTION x6_5 = [C2S      CA      CF      C4AF      C4A3s      ] '

x6_5 = b6\aa;

x6 = zeros(14,1); x6(1) = x6_5(1); x6(10) = x6_5(2); x6(6) = x6_5(3); x6(11) = x6_5(4);
x6(12) = x6_5(5);

%'SOLUTION x7_5 = [C2S      CA      CF2      C2AS      C4A3s      ] '

x7_5 = b7\aa;

x7 = zeros(14,1); x7(1) = x7_5(1); x7(10) = x7_5(2); x7(7) = x7_5(3); x7(2) = x7_5(4);
x7(12) = x7_5(5);

%'SOLUTION x8_5 = [C2S      C2F      CF      C4AF      C4A3s] '

x8_5 = b8\aa;

x8 = zeros(14,1); x8(1) = x8_5(1); x8(7) = x8_5(2); x8(6) = x8_5(3); x8(11) = x8_5(4);
x8(12) = x8_5(5);

```

```

%'SOLUTION x9_5 = [C2S      C2F      CF      C4A3s    Cs] '
x9_5 = b9\a;

x9 = zeros(14,1); x9(1) = x9_5(1); x9(5) = x9_5(2); x9(6) = x9_5(3); x9(12) = x9_5(4);
x9(14) = x9_5(5);

%'SOLUTION x10_5 = [C2S      C2F      C4AF      C4A3s    Cs ] '
x10_5 = b10\a;

x10 = zeros(14,1); x10(1) = x10_5(1); x10(5) = x10_5(2); x10(11) = x10_5(3); x10(12) =
x10_5(4); x10(14) = x10_5(5);

%'SOLUTION x11_5 = [C2S      CF      CF2      C4A3s    Cs ] '
x11_5 = b11\a;

x11 = zeros(14,1); x11(1) = x11_5(1); x11(6) = x11_5(2); x11(7) = x11_5(3); x11(12) =
x11_5(4); x11(14) = x11_5(5);

%'SOLUTION x12_5 = [C2S      CF2      F      C2AS    Cs] '
x12_5 = b12\a;

x12 = zeros(14,1); x12(1) = x12_5(1); x12(7) = x12_5(2); x12(4) = x12_5(3); x12(2) =
x12_5(4); x12(14) = x12_5(5);

%'SOLUTION x13_5 = [C2S      CF2      C2AS      C4A3s    Cs] '
x13_5 = b13\a;

x13 = zeros(14,1); x13(1) = x13_5(1); x13(7) = x13_5(2); x13(2) = x13_5(3); x13(12) =
x13_5(4); x13(14) = x13_5(5);

%'SOLUTION x14_5 = [C2S      C      C2F      C4AF      Cs] '
x14_5 = b14\a;

x14 = zeros(14,1); x14(1) = x14_5(1); x14(3) = x14_5(2); x14(5) = x14_5(3); x14(11) =
x14_5(4); x14(14) = x14_5(5);

%'SOLUTION x15_5 = [C2S      C3S2      F      C2AS      Cs] '
x15_5 = b15\a;

x15 = zeros(14,1); x15(1) = x15_5(1); x15(13) = x15_5(2); x15(4) = x15_5(3); x15(2) =
x15_5(4); x15(14) = x15_5(5);

%'SOLUTION x16_5 = [C2S      CF2      F      C2AS      C4A3s] '
x16_5 = b16\a;

x16 = zeros(14,1); x16(1) = x16_5(1); x16(7) = x16_5(2); x16(4) = x16_5(3); x16(2) =
x16_5(4); x16(12) = x16_5(5);

%'SOLUTION x17_5 = [C2S      CF2      F      C4A3s      Cs] '

```

```

x17_5 = b17\aa;

x17 = zeros(14,1); x17(1) = x17_5(1); x17(7) = x17_5(2); x17(4) = x17_5(3); x17(12) =
x17_5(4); x17(14) = x17_5(5);

%'SOLUTION x18_5 = [C2S      F      C2AS      C4A3s      Cs ]'

x18_5 = b18\aa;

x18 = zeros(14,1); x18(1) = x18_5(1); x18(4) = x18_5(2); x18(2) = x18_5(3); x18(12) =
x18_5(4); x18(14) = x18_5(5);

% Find the true solution

xx = [x1, x2, x3, x4, x5, x6, x7, x8, x9, x10, x11, x12, x13, x14, x15, x16, x17, x18];

ii = 0;

for i = 1:1:length(xx)

if sum(abs(xx(:,i)))>0.9999 & sum(abs(xx(:,i)))<1.001

    'true solution is i'

    i

    ii = i;

    rj = xx(:,i);

end

end

if ii == 0

    ii_v(l) = ii;

    % Save solution and ...

    x_rj(:,l) = NaN;

    a_rj(:,l) = a;

else

    ii_v(l) = ii;

    x_rj(:,l) = rj;

    a_rj(:,l) = a;

end

koef_Pv(l) = koef_P;

koef_P = koef_P + 1/n_loop;

end

'a=[C A S s F]'

'xx = [C2S, C2AS, C, F, C2F, CF, CF2, C3A, C12A7, CA, C4AF, C4A3s, C3S2, Cs]'

% Plot solution

```

```

figure;
plot(koef_Pv*w_PiE,x_rj(1:7,:),'--','LineWidth',3)
hold on;
plot(koef_Pv*w_PiE,x_rj(8:14,:),'-','LineWidth',3)
legend('C2S','C2AS','C','F','C2F','CF','CF2','C3A','C12A7','CA','C4AF','C4A3s','C3S2','Cs')
 xlabel('Udio Pepela')
 ylabel('Udio faze i')

```

## **ŽIVOTOPIS**

Rođena sam 23.5.1987. godine u Bjelovaru. Završila sam prirodoslovno-matematičku gimnaziju u Bjelovaru 2006. godine. Iste godine upisala sam Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije u Zagrebu.