

Utjecaj zamjenskog dodatka troske na procese hidratacije cementa

Brnić, Mira

Undergraduate thesis / Završni rad

2018

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Split, Faculty of Chemistry and Technology / Sveučilište u Splitu, Kemijsko-tehnološki fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:167:100716>

Rights / Prava: [In copyright](#) / [Zaštićeno autorskim pravom.](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2024-04-16**

Repository / Repozitorij:

[Repository of the Faculty of chemistry and technology - University of Split](#)



UNIVERSITY OF SPLIT



DIGITALNI AKADEMSKI ARHIVI I REPOZITORIJ

SVEUČILIŠTE U SPLITU
KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET

UTJECAJ ZAMJENSKOG DODATKA TROSKE NA PROCES
HIDRATACIJE CEMENTA

ZAVRŠNI RAD

MIRA BRNIĆ
Matični broj: 909

Split, listopad 2018.

SVEUČILIŠTE U SPLITU
KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET
PREDDIPLOMSKI STUDIJ KEMIJSKE TEHNOLOGIJE
SMJER: KEMIJSKO INŽENJERSTVO

UTJECAJ ZAMJENSKOG DODATKA TROSKE NA PROCESE
HIDRATACIJE CEMENTA

ZAVRŠNI RAD

MIRA BRNIĆ
Matični broj: 909

Split, listopad 2018.

UNIVERSITY OF SPLIT
FACULTY OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGY
UNDERGRADUATE STUDY OF CHEMICAL TECHNOLOGY
STUDY ORIENTATION: CHEMICAL ENGINEERING

**INFLUENCE OF FURNANCE SLAG AS A REPLACEMENT
ADDITION ON THE PROCESS OF CEMENT HYDRATION**

BACHELOR THESIS

MIRA BRNIĆ
Matični broj: 909

Split, October 2018.

TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

ZAVRŠNI RAD

Sveučilište u Splitu

Kemijsko-tehnološki fakultet u Splitu

Preddiplomski studij kemijske tehnologije

Znanstveno područje: Tehničke znanosti

Znanstveno polje: Kemijsko inženjerstvo

Tema rada je prihvaćena na 21. sjednici Fakultetskog vijeća Kemijsko-tehnološkog fakulteta dana 30. studenog 2016. godine.

Mentor: izv. prof. dr. sc. Dražan Jozić

Pomoć pri izradi: Branimir Ljubičić dipl. inž. kem. teh. (CEMEX Hrvatska d.d.)

UTJECAJ ZAMJENSKOG DODATKA TROSKE NA PROCESSE HIDRATACIJE CEMENTA

Mira Brnić, 909

Sažetak: U radu je istraživao utjecaj aditiva za poboljšanje mljevenja klinkera trgovačkog naziva HEA 213 Grace ili HEA2® od proizvođača GCP Applied Technologies Inc., na procese hidratacije cementa pripravljenog na poluindustrijskom kugličnom mlinu u laboratoriju CEMEX Hrvatska d.d. U fazi pripreme cementa u smjesu klinkera i gipsa dodan je aditiv HEA 213 Grace u iznosu 0,032 mas.% na masu cementa. Provedena su mjerenja ispitivanja utjecaja aditiva za poboljšanje mljevenja klinkera na početak i kraj vezanja cementa. Za mjerenje brzine vezanja cementnih pasti pripravljene paste su zadovoljavale normalnu konzistenciju i vodocementni faktor (V/C) je bio u rasponu od 0,26 do 0,27. Budući da se čisti cement vrlo često koristi u svrhu pripreme miješanih cementa u radu je ispitivan utjecaj zamjenskog dodatka troske na procese hidratacije. U tu svrhu troska je dodana u iznosu od 0, 5, 10, 15, 20, 25 i 30 mas.% kao zamjenski dodatak na masu cementa. U ovom sustavu hidratacija je praćena provedbom konduktometrijskih mjerenja električne provodnosti u pripravljenim vodenim suspenzijama (voda/cement=4 (V/C)) pri konstantnoj temperaturi od 20°C. Na istim sustavima je napravljeno i mjerenje količine hidratacijom oslobođenih Ca^{2+} iona u različitim vremenskim intervalima u periodu do 12 sati hidratacije.

Ključne riječi: cement, troska, konduktometrija, kompleksometrija

Rad sadrži: 36 stranica, 13 slika, 8 tablica, 14 literaturnih referenci

Jezik izvornika: hrvatski

Sastav Povjerenstva za obranu:

1. Doc. dr. sc. Damir Barbir - predsjednik
2. Doc. dr. sc. Sanja Perinović Jozić - član
3. Izv. prof. dr. sc. Dražan Jozić - član-mentor

Datum obrane: (01. listopada 2018.)

Rad je u tiskanom i elektroničkom (pdf format) obliku pohranjen u Knjižnici Kemijsko-tehnološkog fakulteta Split, Ruđera Boškovića 35.

BASIC DOCUMENTATION CARD

BACHELOR THESIS

University of Split

Faculty of Chemistry and Technology Split

Undergraduate Study of Chemical Technology

Scientific area: Technical Sciences

Scientific field: Chemical Engineering

Thesis subject was approved by Faculty Council of Faculty of Chemistry and Technology, session no. 21 from November 30th 2016.

Mentor: Ph. D. Dražan Jozić, Associated professor

Technical assistance: Branimir Ljubičić B. Sc. Chem. Tech.(CEMEX Hrvatska d.d.)

INFLUENCE OF FURNANCE SLAG AS A REPLACEMENT ADDITION ON THE PROCESS OF CEMENT HYDRATION

Mira Brnić, 909

Abstract: In this paper was analyzed the effect of additives for improving the milling cement of the trade name HEA 213 Grace or the HEA2® manufacturer of the GCP Applied Technologies Inc. on the hydration processes of cement prepared in the semi-industrial ball mill at the laboratory of the CEMEX Hrvatska d.d.. In the stage of cement preparation in a mixture of clinker and gypsum, additive HEA 213 Grace was added in an amount of 0.032% by weight on the cement mass. The influence of additives for improving the grinding on the hydration processes was performed by measuring the influence of the additive at the beginning and end of the bonding. For measuring the speed of bonding of cement paste the prepared pastes had a normal consistency and the water factor (V/C) ranged from 0.26 to 0.27. Since cement is often used for the purpose of preparing mixed cement, the impact of the substitution of the furnace slag on the hydration process is investigated. For this purpose, the furnace slag is added in the amount of 0, 5, 10, 15, 20, 25 and 30 mas. % on the cement mass. In this system hydration was monitored by conductometric measurements of electrical conductivity in prepared aqueous suspensions (water/cement = 4 (V/C)) at a constant temperature of 20°C. Hydration of free Ca²⁺ ions was also performed on the same systems at different time intervals for up to 12 hours of hydration.

Keywords: cement, furnace slag, conductometry, complexometry

Thesis contains: 36 pages, 13 figures, 8 tables, 14 references

Original in: Croatian

Defence committee:

1. Damir Barbir - PhD, assistant prof. chair person
2. Sanja Perinović Jozić - PhD, assistant prof. member
3. Dražan Jozić - PhD, associate prof. supervisor

Defence date: (October 01st 2018.)

Printed and electronic (pdf format) version of thesis is deposited in Library of Faculty of Chemistry and Technology Split, Ruđera Boškovića 35.

Završni rad izrađen je u Zavodu za anorgansku tehnologiju, Kemijsko-tehnološkog fakulteta u Splitu pod mentorstvom izv. prof. dr. sc. Dražana Jožića, u razdoblju od lipnja do rujna 2017. godine.

Ovim putem zahvaljujem se mentoru izv. prof. dr. sc. Dražanu Joziću na nesebičnoj pomoći, savjetima i motivaciji pri osmišljavanju i izradi ovog Završnog rada.

Također se zahvaljujem Branimiru Ljubičiću dipl. inž. kem. teh. i djelatnicima tvornice Sv. Kajo CEMEX Hrvatska d.d. u Solinu na ukazanoj pomoći prilikom izvedbe dijela eksperimentalnog rada.

Veliko hvala i višem laborantu Zavoda za anorgansku tehnologiju, Stipi Ćubeliću ing., za svakodnevnu pomoć i savjete tijekom izvedbe eksperimentalnog rada.

Hvala mojim prijateljima i kolegama na potpori, a najveće i neizmjereno hvala mojim roditeljima i braći na razumijevanju, odricanju, ljubavi i svakodnevnoj podršci bez koje ništa ne bi bilo moguće.

ZADATAK ZAVRŠNOG RADA

Pripraviti cement tipa CEM I 42,5R na poluindustrijskom kugličnom mlinu u laboratoriju CEMEX Hrvatska d.d., te kao sirovinu koristiti svježe pripremljeni uzorak klinkera koji je proizveden u pogonu Sv. Kajo Cemex Hrvatska d.d. uz dodatak 5 mas.% gipsa i različitih udjela aditiva za mljevenje. U pripravi dodati aditiv trgovačkog naziva HEA 213 Grace ili HEA2® proizvođača GCP Applied Technologies Inc., u iznosima od 0, 0,017; 0,032 i 0,048 mas.% na masu cementa.

Odrediti početak i kraj vezanja pripremljenih cementnih pasti cementa CEM I 42,5 R u koje je tijekom pripreme dodan aditiv HEA 213 Grace u različitim iznosima u odnosu na masu cementa.

Odrediti početak i kraj vezanja cementnih pasti cementa tipa CEM I 42,5 R koje je dodan aditiv za mljevenje HEA 213 Grace u iznosu od 1,9 g, te je kao zamjena cementu dodana troska u iznosima od 5, 10, 15, 20, 25 i 30 mas. %

Pratiti ranu hidrataciju određivanjem koncentracije Ca^{2+} iona, te promjenu električne provodnosti u suspenzijskom sustavu voda-cement-troska termostatiranom u periodu do 24 sata pri temperaturi od 20°C. Vodene suspenzije pripremiti s masenim omjerom voda/kruto, $V/K=4$, gdje kruto predstavlja sumu mase cementa i dodane troske. U vremenu od 5, 15, 30, 45, 60, 120, 180, 240, 300, 420, 540, 660 i 720 minuta uzeti uzorak suspenzije te kompleksometrijski odrediti sadržaj Ca^{2+} iona u vodenoj fazi suspenzije.

SAŽETAK

U radu je istraživana utjecaj aditiva za poboljšanje mljevenja klinkera trgovačkog naziva HEA 213 Grace ili HEA2® od proizvođača GCP Applied Technologies Inc., na procese hidratacije cementa pripravljenog na poluindustrijskom kugličnom mlinu u laboratoriju CEMEX Hrvatska d.d. U fazi pripreme cementa u smjesu klinkera i gipsa dodan je aditiv HEA 213 Grace u iznosu 0,032 mas.% na masu cementa. Provedena su mjerenja ispitivanja utjecaja aditiva za poboljšanje mljevenja na početak i kraj vezanja cementa. Za mjerenje brzine vezanja cementnih pasti pripravljene paste su zadovoljavale normalnu konzistenciju i vodocementni faktor (V/C) je bio u rasponu od 0,26 do 0,27. Budući da se čisti cement vrlo često koristi u svrhu pripreme miješanih cementa nadalje je u radu ispitivan utjecaj zamjenskog dodatka troske na procese hidratacije. U tu svrhu troska je dodana u iznosu od 0, 5, 10, 15, 20, 25 i 30 mas.% kao zamjenski dodatak na masu cementa. U ovom sustavu hidratacija je praćena provedbom konduktometrijskih mjerenja električne provodnosti u pripravljenim vodenim suspenzijama (voda/cement=4 (V/C)) pri konstantnoj temperaturi od 20°C. Na istim sustavima je napravljeno i mjerenje količine hidratacijom oslobođenih Ca^{2+} iona u različitim vremenskim intervalima u periodu do 12 sati hidratacije.

Ključne riječi: cement, troska, konduktometrija, kompleksometrija

SUMMARY

In this paper was analyzed the effect of additives for improving the milling cement of the trade name HEA 213 Grace or the HEA2® manufacturer of the GCP Applied Technologies Inc. on the hydration processes of cement prepared in the semi-industrial ball mill at the laboratory of the CEMEX Hrvatska d.d.. In the stage of cement preparation in a mixture of clinker and gypsum, additive HEA 213 Grace was added in an amount of 0.032% by weight on the cement mass. The influence of additives for improving the grinding on the hydration processes was performed by measuring the influence of the additive at the beginning and end of the bonding. For measuring the speed of bonding of cement paste the prepared pastes had a normal consistency and the water factor (V/C) ranged from 0.26 to 0.27. Since cement is often used for the purpose of preparing mixed cement, the impact of the substitution of the furnace slag on the hydration process is investigated. For this purpose, the furnace slag is added in the amount of 0, 5, 10, 15, 20, 25 and 30 mas. % on the cement mass. In this system hydration was monitored by conductometric measurements of electrical conductivity in prepared aqueous suspensions (water/cement = 4 (V/C)) at a constant temperature of 20°C. Hydration of free Ca^{2+} ions was also performed on the same systems at different time intervals for up to 12 hours of hydration.

Keywords: cement, furnace slag, conductometry, complexometry

Sadržaj

UVOD	2
1. OPĆI DIO	4
1.1. Cement.....	4
1.1.1. Označavanje cementa	5
Označavanje cementa prema normi HRN EN 197-1.....	5
1.1.2. Portland cement	5
1.2. Proizvodnja portland cementa	6
1.3. Dodaci cementu.....	9
1.4. Hidratacija portland cementa.....	10
1.4.1. Hidratacija minerala klinkera	12
2. EKSPERIMENTALNI DIO	17
2.1. Priprava cementnih pasti	18
2.1.1. Određivanje početka i kraja vezanja.....	20
2.2. Priprema vodenih suspenzija cement-troska	20
2.2.1. Kompleksometrijsko određivanje koncentracije kalcijevih iona u suspenziji voda- cement-troska.....	21
3. REZULTATI I RASPRAVA.....	24
3.1. Mljevenje klinkera i proizvodnja cementa	24
3.2. Utjecaj troske na procese hidratacije cementa.....	26
3.2.1. Utjecaj troske na procese hidratacije cementa u sustavima pasta.....	27
3.2.2. Utjecaj troske na procese hidratacije cementa u sustavima cementnih suspenzija.....	29
4. ZAKLJUČAK.....	34
5. LITERATURA	36

UVOD

Cement je jedan od najkorištenijih građevnih materijala današnjice, što zahvaljuje svojim vezivnim i hidrauličkim svojstvima, od kojih je najbitnija mogućnost vezivanja. Danas se velike količine cementa troše za izradu kompozitnih materijala, u prvom redu betona i mortova. Hidraulička svojstva cementnom materijalu omogućuju da cementno vezivo veže i pod vodom u čvrstu masu postojanog volumena.

Zahvaljujući ljudskom napretku i razvitku tehnologije kroz vrijeme, razlikuje se više vrsta i tipova cementa koji se odlikuju različitim fizikalno - kemijskim svojstvima. Svaki od tipova cementa namijenjen je određenoj vrsti namjene, pa je zbog toga od iznimne važnosti poznavati određene fizikalno - kemijske karakteristike pojedinog cementa, koje se ispituju u laboratorijima kako bi se proizveo cementni kompozit željenih karakteristika.

Najpoznatiji, a ujedno i najkorišteniji tip cementa je portland cement koji se također može dalje podijeliti u više podvrsta. Svjetska proizvodnja portland cementa (najpoznatiji tip cementa) je 2010. godine iznosila 2,0 Gt/god i u stalnom je porastu. Čisti portland cement prema europskoj normi nosi oznaku CEM I, a smjesa je cementnog klinkera i određene količine gipsa, bez dodatnih primjesa. Ovisno o količini mineralnih dodataka koje u sebi sadrži, postoji podjela portland cementa od CEM I – CEM V. Određene karakteristike cementa mogu se regulirati te samim time i poboljšati dodatkom različitih aditiva, čija je primjena ograničena na vrlo male iznose, do 0,08 mas.% u odnosu na masu cementa.

1. OPĆI DIO

1.1.Cement

Cement je najpoznatije hidraulično mineralno vezivo, čija je najraširenija primjena u građevinarstvu gdje služi kao vezivo prirodnih ili umjetnih agregata za proizvodnju betona i mortova. Vezivo označava tvar koja povezuje čestice neke smjese u čvrstu cjelinu. Cement je zajednički naziv za sva veziva s izrazito hidrauličnim svojstvima, što znači da vežu i stvrdnjavaju u dodiru s vodom te reakcijom s vodom daju stabilne ili netopljive produkte. Prema Europskoj normi EN 197-1 cement se definira kao: „*fino mljeveni anorganski materijal koji pomiješan s vodom daje cementno vezivo koje procesom hidratacije veže i otvrdnjava, te nakon otvrdnjavanja ostaje postojanog volumena čak i ispod vode.*“ [1]

Prema kemijskom sastavu cement se dijeli u dvije skupine, silikatni i aluminatni cement koji se prema sastavu mogu podijeliti u podvrste:

1. silikatni ili portland cement (PC)
2. portland cementi s dodacima troske i/ili pucolana,
3. bijeli cement,
4. metalurški cement:
 - a. cement visoke peći,
 - b. željezni portland cement
5. pucolanski cement, i
6. aluminatni cement (AC). [2]

Silikatni cement predstavlja vrstu cementa kod kojeg su glavni minerali klinkera silikati, a dobiva se pečenjem lapora i vapnenca. Aluminatni cement se za razliku od silikatnog cementa dobiva pečenjem vapnenca i boksita, a kao glavni mineral klinkera su kalcijevi aluminati.

Prema namjeni cementi se dijele na cemente opće namjene među koje spada većina silikatnih cemenata i na cemente posebne namjene gdje spadaju:

- cementi niske topline hidratacije,
- sulfatno otporni cementi,
- bijeli cement, i
- aluminatni cement. [1]

1.1.1. Označavanje cementa

Označavanjem cementa obilježava se vrsta cementa, njegova kvaliteta, vrsta sastojaka i uporabljivost. Osnovno označavanje cementa je po normi HRN EN 197-1, a u međunarodnoj literaturi se koristi i označavanje prema ASTM (American Society for Testing and Materials).

Označavanje cementa prema normi HRN EN 197-1:

Osnovne oznake:

- CEM I – portland cement,
- CEM II – portland cement s miješanim dodatkom (troske, letećeg pepela, SiO_2 prašine, itd.),
- CEM III – cement sa zgurom visokih peći (metalurški cement),
- CEM IV – pucolanski cement i
- CEM V – miješani cement. [3]

Označavanje cementa prema ASTM (American Society for Testing and Materials):

- Tip I – obični odnosno normalni cement. Koristi se u situacijama kad se ne traže posebna svojstva koja imaju ostali tipovi cementa. Obično sadrži najmanje 50% C_3S (trikalcijev silikat) i 10% C_3A (trikalcijev aluminat), postiže visoku čvrstoću nakon 28 dana i razvija puno topline.
- Tip II – cement opće namjene. Ima najširu primjenu u građevinarstvu, gotovo za većinu radova. Obično sadrži podjednaku količinu C_3S i C_2S (dikalcijev silikat) te maksimalno 8% C_3A .
- Tip III – cement visoke početne čvrstoće. Koristi se u situacijama gdje su potrebne visoke čvrstoće nakon tri dana. Obično sadrži najmanje 60% C_3S i do 15 % C_3A
- Tip IV – cement niske topline hidratacije. Koristi se kod masivnih građevina. Sadržava do 60 % C_2S i što manje moguće C_3S i C_3A .
- Tip V – sulfatno otporni cement. Koristi se na mjestima koji su u stalnom kontaktu s vodama koje sadrže sulfate. Sadržava najviše 5 % C_3A radi sprečavanja stvaranja etringita u očvrslom betonu. [4]

1.1.2. Portland cement

Portland cement je najčešće korišteni tip cementa za razne namjene širom svijeta. Portland cement proizvodi se miješanjem vapnenca sa sirovinama koje sadrže metalne okside

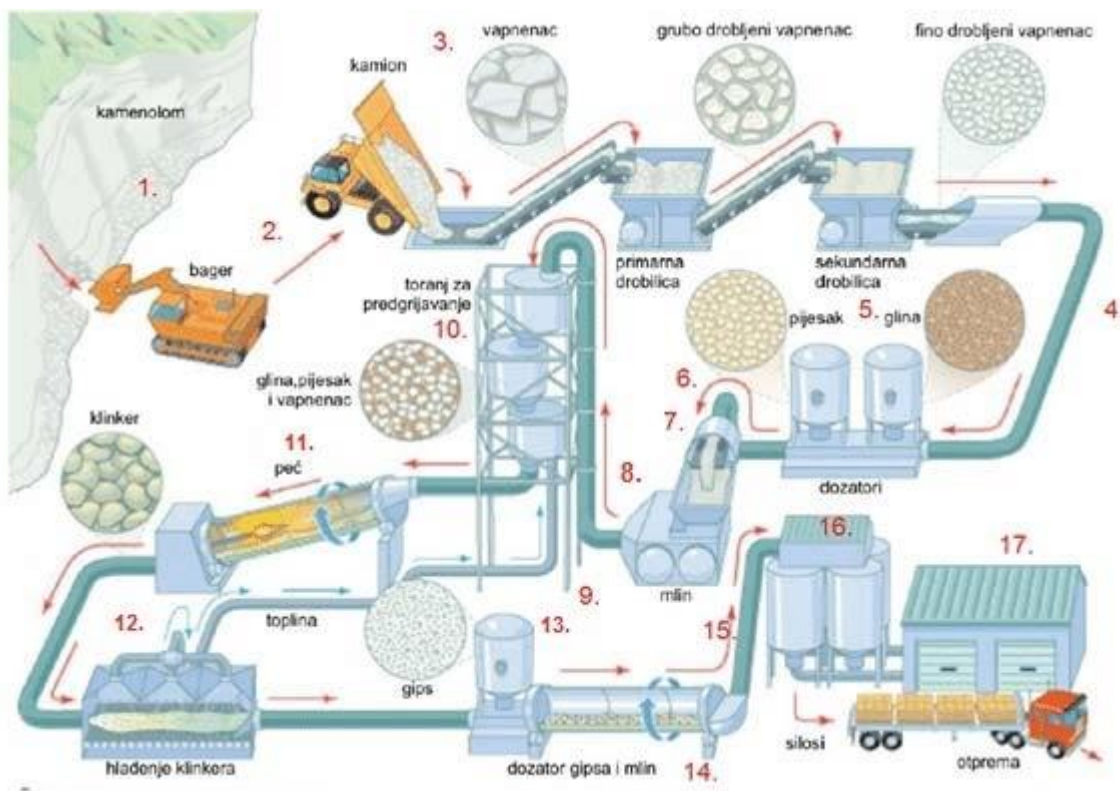
(SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 itd.) potrebne za stvaranje minerala klinkera u cementnoj peći zagrijavanjem do temperature kalciniranja iznad 600°C , a zatim do temperature sinteriranja koja iznosi oko 1450°C i pri kojoj dolazi do stvaranja osnovnih minerala klinkera. Glavna sirovina za proizvodnju klinkera je vapnenac (CaCO_3) pomiješan s drugim materijalom koji sadrži glinu kao izvor aluminiyevog silikata. Glavne i najzastupljenije komponente portland cementa su: CaO (C), SiO_2 (S), Al_2O_3 (A) i Fe_2O_3 (F), a TiO_2 , P_2O_5 , SO_3 i druge sporedne komponente koje se javljaju u znatno manjim iznosima. Oksidi kalcija, silicija, aluminiya i željeza procesom sinteriranja, pri visokim temperaturama, prelaze u osnovne minerale klinkera (tablica 1): trikalciyev silikat (C_3S), dikalciyev silikat (C_2S), trikalciyev aluminat (C_3A) i tetrakalciyev aluminat ferit (C_4AF). Oni određuju osnovna svojstva portland cementa. [1]

Tablica 1. Glavne mineralne komponente portland cementa [2]

Komponenta	Skraćenica	Formula	Maseni udio, [mas.%]
Trikalciyev silikat (alit)	C_3S	$3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$	60-70
Dikalciyev silikat (belit)	C_2S	$2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$	10-20
Trikalciyev aluminat	C_3A	$3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$	5-10
Tetarakalciyev aluminat ferit	C_4AF	$4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$	3-8

1.2. Proizvodnja portland cementa

Razlikuje se više vrsta cementa, ali sve vrste cementa, izuzev određenih specijalnih vrsta cementa, proizvode se korištenjem istog proizvodnog postupka. Proces se može provoditi tzv. „suhim“ ili „mokrim“ postupkom. Prilikom korištenja „suhog“ postupka sirovina se suši, a zatim melje do točno određene granulacije i kemijskog sastava. Suprotno tome, pri korištenju „mokrog“ postupka nema sušenja sirovine, ona se odvodi prirodno vlažna direktno u mlin za mljevenje, a proces mljevenja se provodi uz dodatak vode. Proizvodnja korištenjem „suhog“ postupka zastupljenija je zbog svoje ekonomičnosti, naime, proizvodnja „mokrim“ postupkom je skuplja zbog toga što je na kraju procesa potrebno ukloniti preostali višak vode iz „sirovinskog mulja“ koji nastaje u procesu mljevenja ovim postupkom. [1]



Slika 1. Shema postupka proizvodnje portland cementa [5]

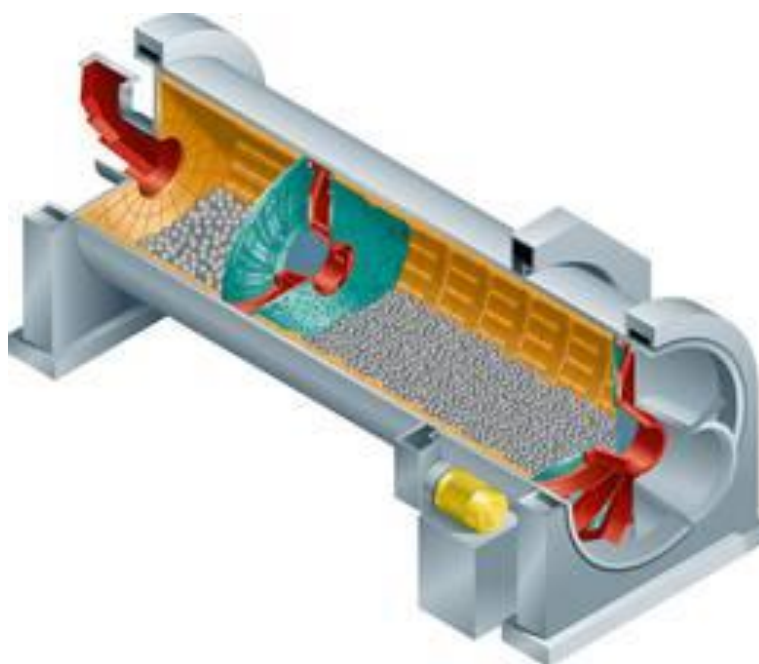
Postupak, koji je prikazan na slici 1., započinje eksploatacijom mineralne sirovine (najčešće mješavina vapnenca i lapora), bušenjem i miniranjem ili strojnim iskopom kojim se dobiva materijal širokog granulometrijskog sastava i nejednolikog kemijskog sastava, a varira kako se prostorno mijenja sastav ležišta. Najčešće su kamenolomi povezani u proizvodni proces i drobilice se nalaze u sklopu postrojenja za proizvodnju cementa, međutim postoje i slučajevi gdje je potrebno prethodno prilagoditi granulometrijski sastav ovisno o tipovima korištenih drobilica, a tipični zahtjev je da zrna materijala budu u rasponu 30-50 mm. Ujednačeni kemijski sastav mineralne sirovine vrlo je važan za kvalitetu i svojstva cementa, stoga se mineralna sirovina predhomogenizira. To se postiže uzimanjem uzoraka iz minskih bušotina radi kemijske analize čime se dobivaju podaci o raspodjeli kemijskog sastava stijenske mase. Kod povoljnog rasporeda mineralnih supstanci u ležištu, sirovina se može homogenizirati već pri utovaru i transportu. Ili se predhomogenizacija odvija u skladištima za sirovinu tako da se sirovina skladišti vertikalno u slojevima, a eksploatira horizontalno presijecajući slojeve. Nakon predhomogenizacije, sirovinu je u sušionici potrebno osušiti na zadanu vlažnost. Sirovina se nakon toga melje u mlinu do granulacije čestica koje zrak može odnijeti do silosa za homogenizaciju gdje se postiže određeni sastav sirovine. Upuhivanjem

zraka, sirovina se miješa, rahli i homogenizira. Homogenizirana smjesa iz silosa odlazi u izmjenjivač topline. Sirovina se u izmjenjivaču pregrijava prije ulaska u peć, te se na taj način povećava energetska učinkovitost peći. Višak topline i plinova odvodi se u vrećasti filter koji zadržava čestice sirovine iz plinova, a zagrijani plinovi vraćaju se u izmjenjivač topline. Sirovina iz izmjenjivača zagrijana je na temperaturu 800-1000 °C što ovisi o tome da li izmjenjivač topline na svom kraju ima instaliran kalcinator ili ne. Predgrijana sirovina ulazi u blago nagnutu rotacijsku peć. Rotacijska peć je u osnovi čelični cilindar iznutra obložen visokotemperaturnom opekom te blago nagnut prema donjem kraju peći koji završava s plamenikom. Peć je promjera nekoliko metara i dužine 50-200 metara. Nagib peći i konstantna rotacija tijekom rada oko uzdužne osi uzrokuje postupno gibanje materijala kroz peć prolazeći kroz različite temperaturne zone koje omogućavaju tvorbu minerala klinkera, te se na kraju peći gdje ispušta formirani mineral klinkera u obliku tamno smeđih do crnih vrlo tvrdih kuglica. Minerali prisutni u sirovini, pečenjem do temperature sinteriranja (1450-1470°C) stvaraju cementni klinker. Tako nastali vrući cementni klinker ispada iz peći i hladi se u hladnjaku, a iz hladnjaka odlazi na završno mljevenje.

Završni korak u proizvodnji cementa je mljevenje cementnog klinkera i gipsa, koji se dodaje cementu kako bi kontrolirao brzinu vezanja. Tijekom mljevenja dodaje se oko 5 mas.% gipsa i tek tako samljevena smjesa klinkera i gipsa čini portland cement. Tijekom mljevenja se mogu dodati i razni dodaci od kojih su najznačajniji dodaci za mljevenje, koji se dodaju u vrlo malim iznosima, a pospješuju samo mljevenje sprječavanjem aglomeracije čestica i skraćuju vrijeme mljevenja. Za mljevenje cementnog klinkera upotrebljavaju se različiti tipovi mlinova i jedan od njih je višekomorni kuglični mlin ispunjen s kuglama različitog promjera i udjela različitih veličina koje osiguravaju ujednačeno mljevenje (slika 2). Proces mljevenja provodi upravo pomoću čeličnih kugli, odnosno njihovim naizmjeničnim podizanjem i padanjem uz zidove plašta mlina. Tijekom mljevenja posebnu pažnju treba posvetiti samoj temperaturi mljevenog cementnog materijala, kako ne bi došlo do dehidracije gipsa. Optimalna temperatura je oko 100°C, a postiže se upuhivanjem hladnog zraka ili isparavanjem dodane vode.

U svrhu skraćivanja vremena mljevenja klinkera kao i povećanja efikasnosti rada mlina uz održavanje konstantne proizvodnje, ali i produženje vijeka uporabe mlina, u fazi mljevenja klinkeru se dodaju vrlo male količine aditiva za poboljšanje mljevenja. Aditivi za mljevenje djeluju na način da raspršuju mljeveni materijal i tako smanjuju nastale prevlake na čeličnim kuglama. Njihov princip djelovanja temelji se na smanjenju aglomeracije čestica.

Eliminacijom površinskih sila koje uzrokuju aglomeraciju čestica, aditivi za mljevenje pridonose boljoj fluidizaciji poslije mljevenja. Aditivi za mljevenje dodaju se u jako malim količinama, najčešće 0,01-0,1% u odnosu na količinu smjese koja se melje. Međutim, prilikom dodatka većih količina (iznad 0,2%), aditivi za meljavu mogu imati utjecaj na ranu čvrstoću cementnih pasti. Kao dodaci za mljevenje najčešće se koriste organski spojevi, a neki od njih su etilen glikol, propilen glikol, amin acetat, heksilen glikol, trietanolaminoacetat itd. [6] Konačan produkt nakon mljevenja klinkera predstavlja sivi prah koji u cementnoj industriji najčešće ima specifičnu površinu iznad $3600 \text{ cm}^2/\text{g}$ i naziva se portland cement. Zbog svoje visoke reaktivnosti nužno treba biti zaštićen od utjecaja vlage te se s toga pakira u vreće ili skladišti u silose. [1] [2]



Slika 2. Kuglični mlin [7]

1.3. Dodaci cementu

Tijekom procesa mljevenja i homogenizacije u proizvodnji cementa, cementom klinkeru se osim gipsa mogu dodavati i neki drugi kemijski i mineralni dodaci. Kemijski dodaci dodaju se u vrlo malim količinama kako bi se olakšalo mljevenje ili modificirala svojstva cementa. Mineralni dodaci su fino zrnati, dispergirani materijali koji se za razliku od kemijskih dodataka mogu dodavati u relativno velikim udjelima u odnosu na masu cementa. Mineralni dodaci dodaju se radi uštede energije koja se troši na pečenje portland - cementnog klinkera. Dije se na:

- prirodne (pucolani, vulkanski pepeli) i

- industrijske (leteći pepeli, troska visokih peći, filtarska prašina SiO_2 itd.) [6]

1.3.1.1. Leteći pepeo

Leteći pepeo je prema američkoj normi ASTM C 618, ostatak nastao spaljivanjem mljevenog ugljena, što znači da se ne može svaki pepeo izjednačiti s letećim pepelom. [8]

Leteći pepeo se može podijeliti u dvije osnovne skupine:

- leteći pepelo s malim sadržajem CaO (manje od 5 mas.%), klasa F, a to je uglavnom pepeo antracitnog i bitumenskih ugljena i
- leteći pepeo s velikim sadržajem CaO (15 – 40 mas.%), klasa C, a potječe od ugljena slabije kvalitete. [6]

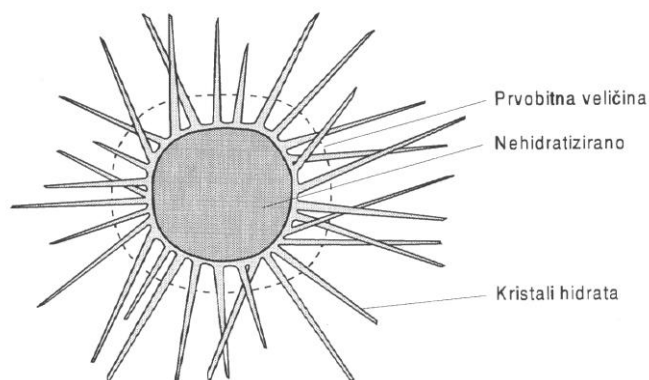
1.3.1.2. Troska visoke peći

Troska je otpadni produkt iz proizvodnje sirovog željeza. Sadrži iste okside kao i portland - cementni klinker, ali u drugačijim omjerima. Prema kemijskom sastavu troska se dijeli na bazičnu (dobivenu iz sivog sirovog željeza), te kiselu (dobivenu iz bijelog sirovog željeza). Svojstva troske ovise o njenom načinu hlađenja prilikom procesa proizvodnje, pa tako se razlikuje sporo hlađenu trosku čime nastaje troska potpuno kristalizirane strukture od brzo hlađene čime nastaje staklasto očvrsla granulirana troska.

Kod troske visoke peći iznimno je važan njen kemijski sastav i fizikalne osobine, jer nije svaka troska visoke peći jednako dobra sirovina za proizvodnju cementa i o tome treba voditi računa prilikom njenog korištenja. [2]

1.4. Hidratacija portland cementa

Hidratacija je složen fizikalno-kemijski proces koji se počinje odvijati kada čestice cementa dođu u dodir s vodom. Tijekom procesa hidratacije, čestice cementa su sposobne reagirati s vodom, te formirati različite produkte hidratacije. Kako proces hidratacije napreduje, tako produkti hidratacije rastu i povezuju se s neizreagiranim česticama cementa formirajući mikrostrukturu cementne paste (slika 3). Formirana mikrostruktura cementne paste izravno utječe na čvrstoću i izdržljivost cementa.

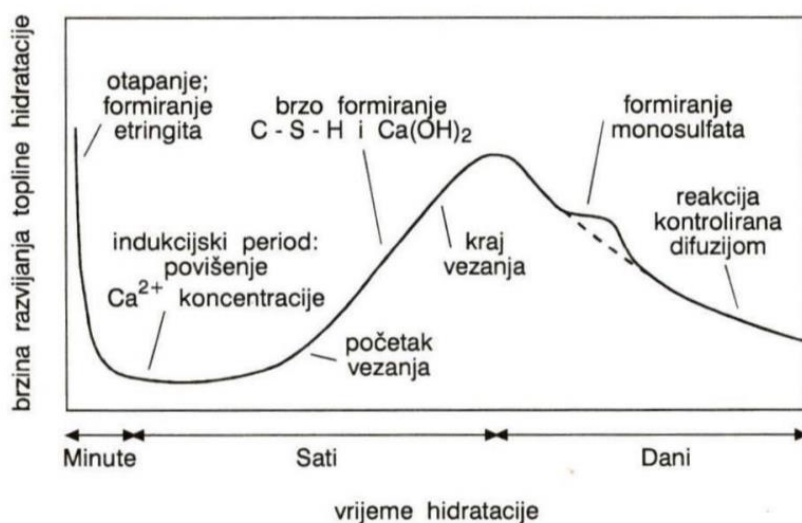


Slika 3. Presjek zrna hidratiziranog cementa [9]

Proces hidratacije cementa može se podijeliti na pet karakterističnih perioda hidratacije, što je vidljivo na slici 4:

- Početni period intenzivne reakcije – početni ili inicijalni period koji uglavnom traje od 15 do 30 minuta i u kojem Ca^{2+} ioni odlaze u otopinu. Ova faza započinje odmah nakon što je voda dodana cementu. Početni period započinje reakcijom C_3A (trikalcijevog aluminata) i gipsa kojom nastaje etringit, čije formiranje usporava hidrataciju C_3A , te brzina reakcije naglo pada i nastupa druga faza.
- Period usporene reakcije – period mirovanja koji pri sobnoj temperaturi traje između 1 i 3 sata i u kojem gotovo da nema odvijanja reakcija, a karakterizira ga rast koncentracije Ca^{2+} iona u tekućoj fazi, što se na slici vidi kao kontinuirani stupanj hidratacije. Početak vezanja uglavnom nastaje na kraju ove faze i cementna pasta postaje zamjetno tvrđa. Kada koncentracija kalcijevih i hidroksidnih iona dosegne kritičnu vrijednost reakcije C_3S (alit) i C_3A nastavljaju se ubrzanim tijekom te nastupa period ubrzane reakcije.
- Period ubrzane reakcije ili faza akceleracije, koja može trajati od 3 do 12 sati ovisno o kemijskom sastavu cementa i temperaturi pri kojoj se proces odvija. U ovoj fazi kristalizira C-H iz otopine i rastu C-S-H faze, a postiže se i maksimalna koncentracija kalcijevih iona oslobođenih hidratacijom.
- Period usporavanja u kojem se reakcije usporavaju i većina reakcija hidratacije će se izvršiti. Ovaj period obično započinje nakon 24 sata, a posljedica je stvaranja gustog hidratacijskog produkta uslijed čega se smanjuju poroznost i prijelaz iona na granici čvrsto – tekuće.
- Period difuzije u kojem se reakcija nastavlja usporenom brzinom a proces je potpuno kontroliran difuzijom iona. Koncentracija kalcijevih iona nastavlja opadati te dostiže

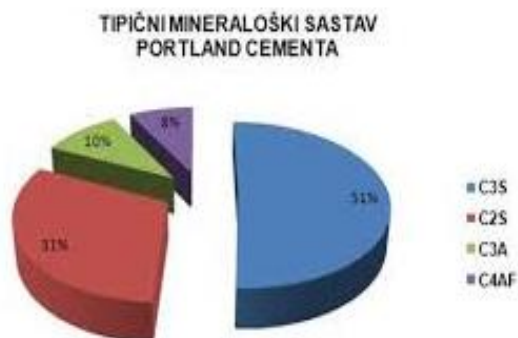
svoj minimum. U ovoj fazi hidratacije cementa završavaju sve reakcije, a beton dostiže konačnu čvrstoću. [10] [11]



Slika 4. Shematski prikaz hidratacije cementa [2]

1.4.1. Hidratacija minerala klinkera

Prema jednoj od definicija, hidratacija portland cementa slijed je kemijskih reakcija između minerala portland cementnog klinkera, kalcijeva sulfata i vode, a koje se u odvijanju međusobno preklapaju i čije su brzine različite. [2] Proces hidratacije je iznimno kompleksan proces koji se zbog pojednostavljenja objašnjava kroz hidrataciju klinker minerala, koji čine većinu mase cementa. Glavne komponente klinkera su: trikalcijev silikat (C_3S), dikalcijev silikat (C_2S), trikalcijev aluminat (C_3A) i tetrakalcijev aluminat-ferit (C_4AF) (slika 5) koji čine četiri glavne mineralne faze: alit, belit, aluminatnu te feritnu fazu. Svaki od mineral klinkera sposoban je reagirati s vodom, te tako daju produkte hidratacije.



Slika 5. Glavne komponente klinkera i njihova zastupljenost u Portland cementu [12]

Alit (C_3S) je najvažniji klinker mineral jer uglavnom kontrolira početnu i krajnju čvrstoću cementa. Portland cementni klinker sadrži oko 50-70 mas.% alita, a sadrži 71-75 mas.% CaO , 24-28 mas.% SiO_2 i 3-4 mas.% supstituiranih iona.

Drugi najveći klinker mineral je belit (C_2S). Njegov produkt hidratacije također razvija čvrstoću cementa sličnu kao alit, ali mnogo sporije. Belit čini 15-30 mas.% portland cementnog klinkera, a sam belit sastoji se od 60-65 mas.% CaO , 29-35 mas.% SiO_2 i 4-6 mas.% oksida, pretežito Al_2O_3 i Fe_2O_3 , ali mogu biti prisutni i K_2O , Na_2O , MgO , SO_3 i P_2O_5 .

I C_3S i C_2S reagiraju s vodom dajući kao produkt kalcijev silkat hidrat ($C-S-H$) i kalcijev hidroksid (CH) prema jednadžbama (1) i (2): [2]



$C-S-H$ je glavni produkt hidratacije cementa i zauzima oko 50-60% čvrstog volumena hidratizirane cementne paste. Ovaj spoj je glavni vezivni materijal koji daje čvrstoću. $C-S-H$ nema točno određen sastav i omjer pojedinih komponenti zbog svoje amorfne strukture. Osim sastava, morfologija $C-S-H$ također se mijenja tijekom procesa hidratacije. Tijekom prvih dana $C-S-H$ ima igličastu građu nalik pčelinjem saću, a nakon nekoliko dana mogu se uočiti mali diskovi ili sfere.

CH je drugi produkt koji nastaje hidratacijom kalcijeva silikata i zauzima oko 20-25% čvrstog volumena nastale hidratizirane cementne paste. Za razliku od $C-S-H$ ovaj produkt hidratacije djeluje štetno na čvrstoću jer je krhak u prirodi, te ima definiranu stehiometriju i morfologiju. [1]

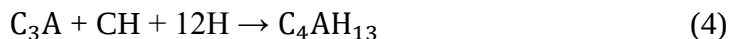
Iako i C_3S i C_2S daju iste produkte hidratacije, $C-S-H$ i CH , količina produkata nastala iz C_2S je mnogo manja od količine produkata dobivene iz C_3S , budući da belit čini manji udio u portland cementu nego alit. Kemijska reaktivnost alita i belita je također različita. C_3S je reaktivniji i sposoban je reagirati s vodom u prvih nekoliko sati nakon miješanja. Njegova hidratacija je sposobna uzrokovati očvršćivanje cementne paste i određuje čvrstoću u ranoj dobi. C_2S počinje hidratizirati nešto kasnije (najčešće nakon 7 dana) te je stoga reakcija hidratacije C_2S odgovorna za čvrstoću u kasnijoj dobi. [1]

Trikalcijev aluminat, (C_3A) je najreaktivnija komponenta portland cementnog klinkera i zauzima 5-10 mas.% klinkera. Čisti C_3A sastoji se od 62 mas.% CaO i 38 mas.% Al_2O_3 te ne

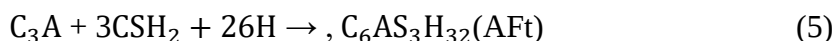
pokazuje polimorfne oblike ovisne o temperaturi. Hidratacija C_3A također je važna za svojstva cementa. Trikalcijev aluminat hidratizira prema reakciji (3): [2]



U prisutnosti vapna, aluminatna faza reagira s vodom prema jednadžbi (4):



a u prisutnosti gipsa uz vapno, koje nastaje hidratacijom silikatnih minerala (C_3S i C_2S), aluminatna faza hidratizira stvarajući etringit, $C_6AS_3H_{32}$, prema jednadžbi (5):

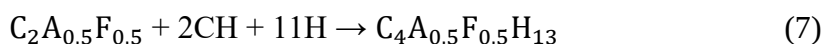


Hidratni produkt, etringit ne daje dugoročno neki značajan doprinos čvrstoći, međutim, formiranje etringita utječe na očvršćivanje cementne paste, budući da etringit formira igličastu strukturu. Te iglice se međusobno povezuju što može imati utjecaj na brzinu očvršćivanja cementne paste. Kada se sav gips istroši, zaostali C_3A reagira s nastalim etringitom dajući monosulfat, prema jednadžbi (6): [2]

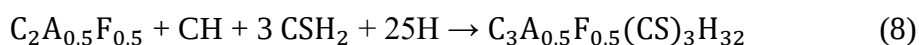


Monosulfat zajedno s etringitom čini 15-20% čvrstog volumena hidratizirane cementne paste. Slično kao i etringit, monosulfat ne pridonosi mnogo čvrstoći cementa.

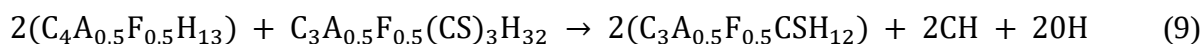
Tetralcalcijev aluminat ferit, C_4AF čini 5-15 mas.% portland cementnog klinkera. Čisti C_4AF sadrži 46 mas.% CaO , 21 mas.% Al_2O_3 i 33 mas.% Fe_2O_3 , no u industrijskom klinkeru javlja se i do 10 mas.% ugrađenih oksida (uglavnom MgO). Ova komponenta se još naziva i brownmillerit. C_4AF reagira slično kao C_3A , ali manje burno. Uz prisutnost vapna, tetralcalcijev aluminat ferit hidratizira prema reakciji (7): [2]



U prisutnosti vapna i gipsa, hidratacijom nastaje produkt sličan hidrataciji C_3A :



Kada se utroši sav gips, produkt hidratacije nastavlja reagirati s nastalim $C_3A_{0,5}F_{0,5}(CS)_3H_{32}$ stvarajući monosulfatnu fazu:



Vidljivo je da C_4AF daje slične produkte hidratacije kao C_3A , ali reakcija hidratacije C_4AF je znatno sporija nego hidratacija ostalih komponenti. [9]

1.4.1.1. Parametri koji utječu na hidrataciju

Parametri koji utječu na brzinu hidratacije, odnosno određuju oblik krivulje hidratacije su:

- vrsta cementa,
- vodocementni omjer,
- temperatura pri kojoj se odvija reakcija i
- prisutnost mineralnih i kemijskih dodataka. [10]

Vrsta cementa svojim kemijskim sastavom i specifičnom površinom utječe na brzinu hidratacije. Cement se sastoji od pojedinih minerala od kojih svi imaju različite brzine hidratacije, a njegova specifična površina utječe na povećanje površine koja je izložena reakcijama s vodom. Što je specifična površina određenog tipa cementa veća, to će se reakcije odvijati brže, brzina hidratacije, a samim time i koncentracija oslobođenih iona hidratacijom biti će viša.

Vodocementni omjer (V/C) predstavlja odnos mase vode i mase cementa u mješavini. V/C ne utječe bitno na procese niti na brzinu hidratacije, ali u zadnjim fazama procesa hidratacije, smanjenjem količine vode i smanjenjem vodocementnog omjera brzina hidratacije se usporava.

Temperatura bitno utječe na brzinu hidratacije i odvijanje procesa tijekom hidratacije, pa je stoga bitno proces voditi u kontroliranim uvjetima pri nekoj konstantnoj temperaturi. Isto tako, utjecaj temperature usko je povezan s kemijskim sastavom cementa, jer se različiti mehanizmi reakcija istovremeno odvijaju, a njihova brzina odvijanja bitno ovisi o temperaturi.

Mineralnim (leteći pepeo, troska) i kemijskim (ubrzivači, plastifikatori, usporivači) dodacima se znatno može utjecati na hidrataciju cementa i njenu brzinu odvijanja, ovisno o tome što je cilj. [11]

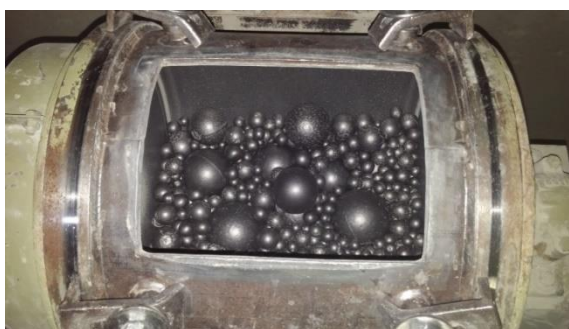
EKSPERIMENTALNI DIO

2. EKSPERIMENTALNI DIO

Prema definiranom zadatku, jedan od ciljeva je bio priprava cementa na poluindustrijskom mlinu uz dodatak aditiva za poboljšanje mljevenja u iznosu o 0-2,9 g (0,032 mas.%) na masu klinkera (tablica 2). Uzorci cementa pripremljeni su u tvornici cementa sv. Kajo CEMEX Hrvatska d.d. u Solinu. Mljevenje smjese klinkera, gipsa i aditiva za poboljšanje mljevenja provedeno je na poluindustrijskom horizontalnom mlinu s čeličnim kuglama (slika 6). Broj okretaja mlina u pripremi uzoraka bio je 50 okr./min.



Slika 6. Prikaz poluindustrijskog horizontalnog mlina s čeličnim kuglama [13]



Slika 7. Punjenje poluindustrijskog horizontalnog mlina s čeličnim kuglama [13]

Portland cement tipa CEM I 42,5 R pripravlja se isključivo mljevenjem klinkera, gipsa i aditiva za mljevenje bez ikakvih dodatnih dodataka. Udjel klinkera u pojedinim uzorcima kreće se u rasponu 95-98 mas.% s dodatkom gipsa u rasponu 2-5 mas.% i različitim udjelom aditiva za mljevenje HEA 213 HEA2® kao proizvod tvrtke GCP Applied Technologies Inc. u iznosu 0,017-0,048 mas.% na masu cementa (tablica 2). Masa pojedine šarže uzorka (klinker+gips) koju mlin može efikasno samljeti iznosi svega 6 kg. [13]

Tablica 2. Nazivi pripremljenih uzoraka cementa s dodatkom aditiva HEA 213 HEA2® (GCP Applied Technologies Inc)

Uzorak	Opis
A	CEM I 42,5 R bez aditiva
B	CEM I 42,5 R uz dodatak 1 g HEA 213 Grace
C	CEM I 42,5 R uz dodatak 1,9 g HEA 213 Grace
D	CEM I 42,5 R uz dodatak 2,9 g HEA 213 Grace

Na pripravljenim cementima kao još jedan od ciljeva završnog rada je bio definirati utjecaj dodatka za mljevenje na vrijeme vezivanja u sustavima pasta. Nadalje, u radu je bilo potrebno korištenjem cementa označenog kao uzorak C (tablica 2) provesti ispitivanje utjecaja zamjenskog dodatka troske u sustavima cementnih suspenzija na hidratacijske procese. Troska je dodana u iznosima od 0, 5, 10, 15, 20, 25, 30 mas.%. U sustavima vodenih suspenzija bilo je potrebno odrediti sadržaj Ca^{2+} iona u vodenoj fazi suspenzije u točno određenim vremenima hidratacije: 5, 15, 30, 45, 60, 120, 180, 240, 300, 420, 540, 660 i 720 minuta.

2.1. Priprava cementnih pasti

U svrhu utvrđivanja utjecaja troske kao zamjenskog dodatka na procese hidratacije cementa, za ovaj eksperimentalni dio rad odabrana je priprava cementa oznake C (tablica 2), odnosno cement pripremljen s dodatkom aditiva HEA 213 HEA2® u iznosu od 0,032 mas.% na masu cementa. Uzorci cementnih pasti pripremljeni su s navedenim cementom uz korištenje zamjenskog dodatka troske u iznosima od iznosima od 0, 5, 10, 15, 20, 25, 30 mas.%. Uzorci cementnih pasta pripremljeni su miješanjem određene količine cementa i vode odnosno cementa, troske i vode koji zadovoljavaju normalnu konzistenciju u cilju utvrđivanja utjecaja troske na početak i kraj vezanja. Ispitivanje konzistencije, te određivanje početka i kraja vezanja provedena su prema normi EN 196-1 uz primjenu Vicat-ova aparata (slika 8). Standardom propisan Vicat-ov aparat sastoji se od stalka, pokretne sonde, valjka promjera 10 mm, čelične igle poprečnog presjeka 1mm, utega, skale, kazaljke, konusnog prstena, držača uzorka i staklene pločice.



Slika 8. Vicatov aparat [10]

Cementne paste pripreve se na način da se izvaže 300 g cementa (za uzorke bez dodatka troske), tako izvagana količina cementa se stavi u mesinganu posudu i doda se voda čime započinje proces hidratacije. Količina dodane vode ovisi o vodocementnom faktoru kojim se zadovoljava normalna konzistencija uzoraka. Najčešći vodocementni faktor kojim je zadovoljena normalna konzistencija bio je u granicama od 0,26 do 0,27 odnosno potrebna količina vode bila je u rasponu od 80 mL do 81,1 mL. Nakon što se doda izračunata količina vode u posudu s cementom, uzorak se jednolično miješa oko 3 minute. Dobivena cementna pasta se prebaci u prethodno nauljeni konusni prsten gdje se određuje normalna konzistencija, te početak i kraj vezivanja cementnih pasti pomoću Vicatova aparata. Cementne paste sa zamjenskim dodatkom troske (tablica 3) pripreve se na sličan način, jedina razlika je u količini dodanog cementa jer se dio količine cementa zamjenio dodatkom troske u određenim mas.% .

Tablica 3. Nazivi pripremljenih uzoraka cementnih pasti sa zamjenskim dodatkom troske

Uzorak	Naziv
Uzorak 1.	CEM I 42,5 R uz dodatak 1,9 g HEA 213 Grace
Uzorak 2.	CEM I 42,5 R uz dodatak 1,9 g HEA 213 Grace + 5% troska
Uzorak 3.	CEM I 42,5 R uz dodatak 1,9 g HEA 213 Grace + 10% troska
Uzorak 4.	CEM I 42,5 R uz dodatak 1,9 g HEA 213 Grace + 15% troska
Uzorak 5.	CEM I 42,5 R uz dodatak 1,9 g HEA 213 Grace + 20% troska
Uzorak 6.	CEM I 42,5 R uz dodatak 1,9 g HEA 213 Grace + 25% troska
Uzorak 7.	CEM I 42,5 R uz dodatak 1,9 g HEA 213 Grace + 30% troska

2.1.1. Određivanje početka i kraja vezanja

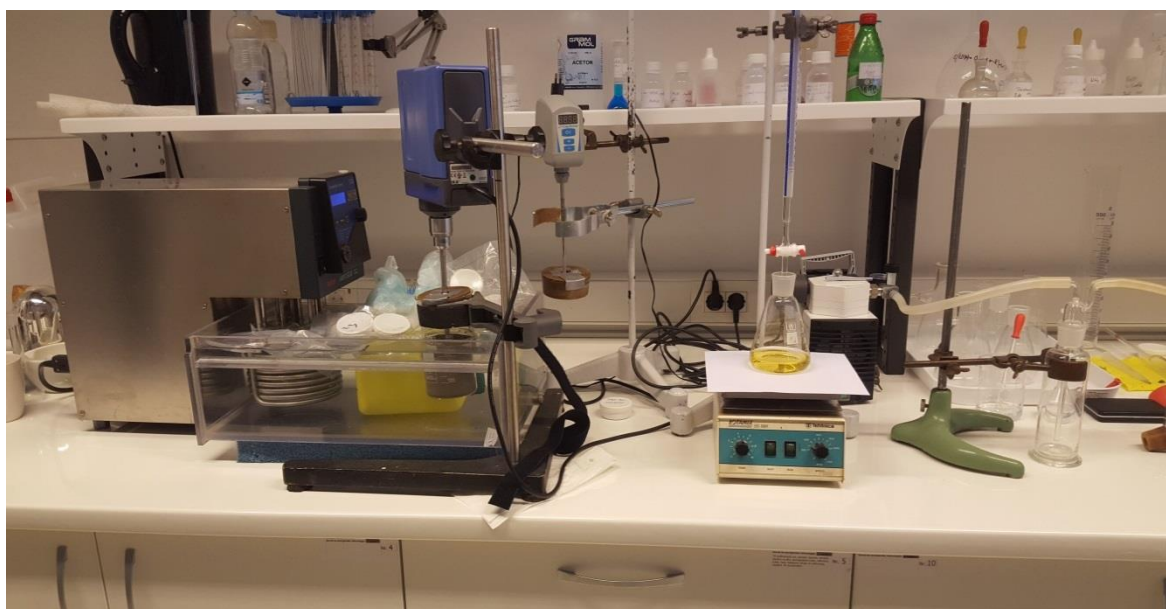
Određivanje normalne konzistencije vrši se uz primjenu Vicat-ova aparata i uporabu valjka, odnosno početak i kraj vezanja uz uporabu igle. Prilikom određivanja normalne konzistencije cementne paste, u sondu Vicat-ova aparata stavlja se valjak promjera 10 mm. Valjak pričvršćen na pokretnu sondu spusti se do staklene pločice, a mjerna pločica s graduiranom mjernom skalom se postavi tako da mjerna kazaljka Vicat-ova aparata pokazuje donju nulu, nakon čega se pomična mjerna skala učvrsti. Pripravljenim cementnim pastama, potrebno je napuniti gumeni kalup (konusni prsten) koji je prethodno postavljen na ravno staklo (punjenje kalupa je također opisano standardom u dva sloja), te poravnati i na tako pripravljenom uzorku izvršiti određivanje normalne konzistencije. Na poravnatu površinu cementne paste spusti se valjak Vicat-ova aparata, a zatim se isti pusti da slobodno prođe kroz pripremljenu cementnu pastu. Ako prethodno umjerena skala Vicat-ova aparata pokaže vrijednost između 5-7 mm, zadovoljena je normalna konzistencija. Ako su vrijednosti na skali veće ili manje od navedenih, potrebno je pripremiti cementnu pastu s manjim (ili većim) vodocementnim faktorom. Određivanje početka i kraja vezanja uz primjenu Vicat-ova aparata umjesto cilindra koristi standardnu iglu. Međutim, zbog razlike u masi između igle (koja je lakša) i cilindra ista se kompenzira postavljanjem utega na osovinu tako da je osovina uvijek konstantne mase (300 g). U trenutku kada se igla zaustavi od dna na visini od 3-5 mm definirano je vrijeme početka vezanja, od tog trenutka potrebno je svakih 10 minuta (ili kraće) odrediti dubinu prodiranja igle. Kad se postignu uvjeti da igla više ne prolazi kroz cementu pastu definirano je vrijeme završetka vezanja.

2.2. Priprema vodenih suspenzija cement-troska

Vodene suspenzije sustava cement-voda i sustava cement-troska-voda pripravljene su pri konstantnom omjeru voda/cement ($V/C=4$) i voda/(cement+troska) ($V/K=4$).

Suspenzija je pripravljena u staklenoj čaši koja je uronjena u polikarbonsku kadu ispunjenu termostatiranom vodom. Temperatura vodene kupelji je održavana konstantnom uporabom termostata Huber variostat CC (slika 9). U čašu je dodana demineralizirana voda volumena 300 mL, koja je u fazi termostatiranja miješana sa čeličnim, nehrđajućim mješačem na kojeg je postavljeno mješalo promjera 4 cm sa četiri okomite lopatice. Udaljenost mješača od dna posude podešeno je na 1 cm, bez uporabe razbijača virova. Nakon što je voda dosegla temperaturu od 20°C, u termostatiranu vodu je dodana masa cementa u iznosu od 75 g ili pak

smjesa cement+troska iste mase. Neposredno nakon dodatka cementa (ili smjese cementa sa zamjenskim dodatkom troske) u pripravljenu suspenziju je uronjena konduktometrijska elektroda i to grafitna elektroda Schott LF-413C ($K_{20^{\circ}\text{C}} = 0,475 \text{ cm}^{-1}$). Elektroda je postavljena na način da pruža što je moguće manji otpor strujanju suspenzije postavljanjem otvora na elektrodi na način da otopina prolazi slobodno kroz konduktometrijsku elektrodu, elektrode su smještene 4 cm ispod površine suspenzije. Kontinuirano prikupljanje podataka električne provodnosti vršeno je konduktometrom, model Schott handylab pH/LF12. Prikupljanje mjernih podataka električne provodnosti je podešeno u vremenskim intervalima od 5 minuta do 8 sati hidratacije, a u preostalom periodu hidratacije do 24 sata hidratacije vrijednosti električne provodnosti su prikupljane u intervalima od 10 minuta.



Slika 9. Oprema za mjerenje električne provodnosti i za određivanje kalcijevih iona

Na potpuno istovjetan način su pripravljene i suspenzije koje su poslužile za određivanje hidratacijom oslobođenog Ca^{2+} iona u vodenu fazu suspenzije.

2.2.1. Kompleksometrijsko određivanje koncentracije kalcijevih iona u suspenziji voda-cement-troska

Koncentracija kalcijevih iona tijekom hidratacijskog procesa u sustavu voda-cement-troska, praćena je tijekom 12 sati hidratacije u sustavima vodnih suspenzija i to kompleksometrijskim određivanjem sadržaja Ca^{2+} iona u vodenoj fazi. Određivanje koncentracije Ca^{2+} iona vršeno je prema metodi opisanoj u standardu EN 196-5-1987. Kao titracijski reagens za kompleksometrijsko određivanje Ca^{2+} iona koristi se otopina

etilenendiamintetraacetatne kiseline (EDTA), koncentracije $0,01 \text{ mol dm}^{-3}$. Iz pripremljenih vodenih suspenzija (pripremljenih na istovjetan način kao i za konduktometrijska mjerenja) izuzet je uzorak suspenzije volumena 5 mL svakih 5, 15, 30, 45, 60, 120, 180, 240, 300, 420, 540, 660 i 720 minuta. Uzorak suspenzije se profiltrira kroz filter papir plava vrpca, te se od tako dobivenog filtrata uzme volumen od 3 mL i prenese u odmjerenu tikvicu od 100 mL. Odmjerena tikvica se nadopuni sa demineraliziranom vodom do oznake, čime se postigne potrebno razrjeđenje uzorka. Iz tako razrijeđenog uzorka uzme se alikvot od 50 mL i prenese u Erlenmayerovu tikvicu od 300 mL. Alikvotu se doda 1,5 mL otopine trietanolamina (30%-tna vodena otopina trietanol amina), koja svojim djelovanjem inaktivira sve ostale prisutne metalne ione u otopini. Potom se u otopinu doda otopina KOH (otopina KOH se pripremi na način da se 22,4g KOH otopi u 100 mL demineralizirane vode) radi podešavanja pH vrijednosti otopine koja mora biti u području od 12-12,5. U ovako pripremljenu otopinu doda se indikator kalcein (otopina intenzivno plavo obojena) koja se titracijom s otopinom EDTA u točki ekvivalencije mijenja u narančastu.

Način izračunavanja koncentracije Ca^{2+} iona iz dobivenih podataka, pomoću formule (10):

$$c[\text{Ca}^{2+}] = \frac{c[\text{EDTA}] * f * V(\text{EDTA}) * 2}{V(\text{uzorak})} \quad (10)$$

gdje je:

$c[\text{EDTA}] = 0,01 \text{ [mol dm}^{-3}\text{]}$

f = faktor EDTA otopine

$V(\text{uzorak}) = 50 \text{ [mL]}$

3. REZULTATI I RASPRAVA

3.1. Mljevenje klinkera i proizvodnja cementa

Sirovinska smjesa za pripremu cementa (tablica 4) pripremljena je od industrijske šarže klinkera uz dodatak aditiva za mljevenje trgovačkog naziva HEA 213 Grace kao proizvod tvrtke GCP Applied Technologies Inc. dodan u masenom iznosu od 0-0,048 mas.% na masu cementa. Osnovna uloga aditiva je da ukloni površinske sile koje utječu na aglomeraciju čestica, smanjuje stvaranje naslaga na površini čeličnih kugli unutar mlina čime se omogućava da se u kraćem vremenu i uz manji utrošak energije proizvede cement zadovoljavajuće specifične površine. Osim uštede na vremenu i energiji korištenje aditiva osigurava i duže životni vijek mlina. Primjenom aditiva u procesima mljevenja za isto vrijeme rada može se proizvesti veća količina cementa nego što bi se proizvela bez dodatka aditiva, što je od iznimne ekonomske važnosti. [13] [14]

Tablica 4. Kemijsko-fizikalna svojstva cementa, CEM I 42,5 R 1,9g HEA 213 Grace

Kemijski sastav [mas. %]	
SiO ₂	20,60
Al ₂ O ₃	5,15
Fe ₂ O ₃	3,04
CaO	65,45
MgO	2,05
SO ₃	1,46
Na ₂ O	0,24
K ₂ O	1,10
Total	99,26
C ₃ S	66,78
C ₂ S	8,71
C ₃ A	8,50
C ₄ AF	9,25
Gubitak žarenjem [%]	0,18
Sadržaj vlage [%]	
Fizikalne karakteristike cementa	
Specifična masa [kg/m ³]	2,564
Specifična površina, Blain, [m ² /kg]	332,9
Normalna konzistencija [%]	29
Početak vezanja [min]	140
Kraj vezanja [min]	212

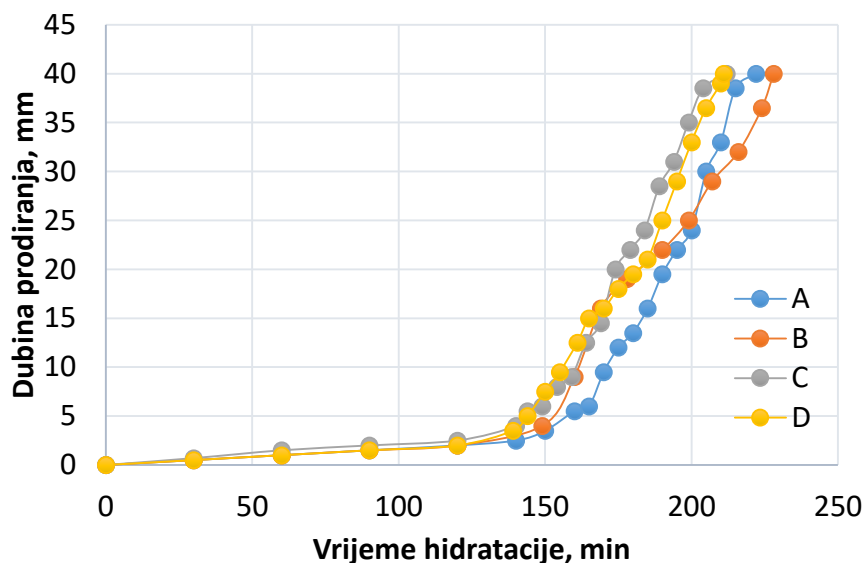
Proces mljevenja klinkera u svrhu proizvodnje cementa je proveden na poluindustrijskom laboratorijskom horizontalnom kugličnom mlinu s punjenjem od čeličnih kugli različitih veličina ukupne mase od 69,48 kg. Vrijeme meljave iznosilo je 68 minuta nakon čega je izmjerena vrijednost postignute specifične površine cementa po Blaine-u iznosila 3538 cm²/g. [14]

U ovom radu provedeno je ispitivanje početka i kraja vezanja uzoraka pripremljenih cementa bez i s dodatkom aditiva za poboljšanje meljave klinkera dodanog u iznosu od 0-0,048 mas.%. Ispitivanje početka i kraja vezanja provedeno je sukladno normi EN 196-1 na sustavima cementnih pasta pripremljenih uz dodatak vode koji je potreban za postizanje normalne konzistencije. Rezultati ispitivanja prikazani su u tablici 5.

Tablica 5. Rezultati ispitivanja početka i kraja vezanja u sustavima pasta pripremljenih s cementom uz dodatak aditiva HEA 213 Grace u rasponu od 0-0,048 mas.%

	Oznake pripremljenih serija uzoraka cementa			
	A	B	C	D
Specifična površina, [cm²/g]	3480	3476	3538	3658
HEA, [g]	0	1,0	1,9	2,9
Masa cementa, [g]	300	300	300	300
Dodatak vode, [g]	78	78	80	80
Masa uzorka, [g]	378	378	380	380
V/C	0,26	0,26	0,266	0,266
Vrijeme početka vezanja, [min]	150	149	140	139
Kraj vezanja, [min]	222	228	212	211
Trajanje vezanja, [min]	72	79	72	72

Iz rezultata je vidljivo (slika 10) da je potrebna količina vode za zadovoljavanje normalne konzistencije u uzorcima C i D veća u odnosu na uzorke A i B što se jednim dijelom može pripisati većoj reaktivnosti koja je najvjerojatnije posljedica veće specifične površine jer je riječ o uzorcima koji su pripremljeni od istog klinkera. Uočeno povećanje reaktivnosti očituje se i na vrijeme potrebno za početak i kraj vezanja koja se u istim uzorcima (C i D) javlja u nešto ranijim vremenima hidratacije. Ukupno vrijeme trajanja vezanja je u svim uzorcima gotovo jednako.



Slika 10. Ovisnost dubine prodiranja igle na Vicat-ovu aparatu o vremenu hidratacije u cementnim pastama s dodatkom aditiva HEA 213 Grace

3.2. Utjecaj troske na procese hidratacije cementa

Cementna industrija u svojim proizvodnim procesima koristi različite vrste sekundarnih sirovina uglavnom kao zamjenu za klinker tj. koristi ih kao zamjenski dodatak. Korištenje sekundarne sirovine kao npr. troske koja predstavlja otpadni materijal ima bitnu ekonomsku ali i ekološku ulogu u proizvodnji cementa.

Troska visoke peći korištena u ovom radu potječe iz proizvodnje željeza gdje je dobivena naglim hlađenjem u vodi. Granulirana troska visoke peći pripremljena je također meljavom na poluindustrijskom laboratorijskom horizontalnom kugličnom mlinu s punjenjem od čeličnih kugli različitih veličina ukupne mase od 69,48 kg u laboratoriju Cemex Hrvatska d.d., Kaštel Sućurac. Vrijeme mljevenja iznosilo je 200 min. [14] Kemijski sastav troske, kao i specifična površina troske prikazana je u tablici 6.

Tablica 6. Kemijski sastav troske [14]

Sastav oksida	Troska
SiO ₂	38,95
Al ₂ O ₃	9,79
Fe ₂ O ₃	0,68
CaO	39,83
MgO	4,60
SO ₃	2,24
Na ₂ O	0,33
K ₂ O	0,86
GŽ	0,77
Ukupno	98,05
Blain-e [cm²/g]	3985,63

U svim ispitivanjima utjecaja troske na procese hidratacije u sustavima cementnih pasta i suspenzija korišten je pripravljeni cement oznake C (tablica 2), cement koji je pripravljen uz dodatka aditiva za mljevenje (HEA 213 Grace) u iznosu od 1,9 g na masu proizvodnog cementa.

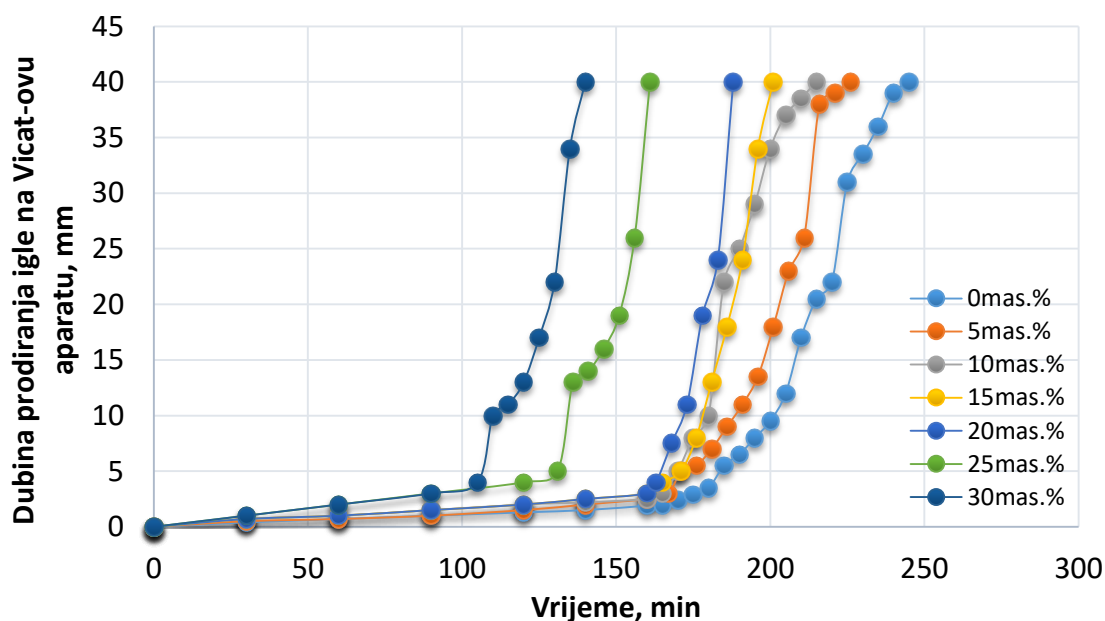
3.2.1. Utjecaj troske na procese hidratacije cementa u sustavima pasta

U sustavima cementnih pasta primjenom Vicat-ova aparata utvrđen je udjel vode koji je potreban za postizanje normalne konzistencije kao i vrijeme početka i kraja vezanja cementnih pasta, koje su pripravljene sa zamjenskim udjelom troske u iznosima od 0, 5, 10, 15, 20, 25, 30 mas.% na masu cementa. Rezultati tih ispitivanja prikazani su u tablici 7 i slici 11.

Tablica 7. Rezultati ispitivanja početka i kraja vezanja u sustavima pasta pripravljenih s cementom oznake C i zamjenskim dodatkom cementa u rasponu od 0-30 mas. %

Uzorak	Uzorak 1.	Uzorak 2.	Uzorak 3.	Uzorak 4.	Uzorak 5.	Uzorak 6.	Uzorak 7.
Masa cementa [g]	300	300	300	300	300	300	300
Dodatak vode [g]	80	80	80,1	81	81	81	81
Dodatak troske [%]	0	5	10	15	20	25	30
V/C	0,26	0,266	0,267	0,27	0,27	0,27	0,27
Početak vezanja [min]	180	167	165	160	160	136	115
Kraj vezanja [min]	245	226	215	201	188	161	140
Trajanje vezanja,[min]	65	59	50	41	28	25	25

Iz rezultata ispitivanja utjecaja zamjenskog dodatka troske na procese hidratacije u sustavima cementnih pasta već u samoj pripravi pasta u fazi utvrđivanja količine vode koja je potrebna za postizanje normalne konzistencije uočava se da sustavi cementnih pasta s većom količinom zamjenskog dodatka imaju potrebu za većom količinom vode. Međutim ovo povećanje količine vode je zanemarivo u odnosu na količinu dodanog zamjenskog dodatka, koji posjeduje samo latentna hidraulična svojstva. S toga može se reći da zamjenski dodatak troske ne utječe bitno na sadržaj vode koji je potreban za postizanje normalne konzistencije. Međutim, podatci koji se odnose na vrijeme početka vezanja ukazuju da i najmanji dodatak od 5 mas.% troske pomiče početak vezanja cementa prema ranijim vremenima hidratacije za 13 minuta, te se povećanjem udjela troske do 30 mas.% vrijeme početka vezanja se pomiče čak i za 65 minuta ranije u odnosu na referentni uzorak (uzorak bez dodatka troske). Osim što se početak vezanja odvija u ranijim periodima hidratacije uočeno je da sam proces vezanja s povećanjem udjela zamjenskog dodatka u sustavima cementnih pasta utječe i na skraćenje vremena vezanja sa 65 minuta u cementnim pastama bez zamjenskog dodatka na svega 25 minuta u sustavima sa zamjenskim dodatkom troske u iznosu od 30 mas.%.



Slika 11. Ovisnost dubine prodiranja igle na Vicat-ovu aparatu o vremenu hidratacije u cementnim pastama koje zadovoljavaju normalnu konzistenciju, uz zamjenski dodatak troske u iznosu od 0, 5, 10, 15, 20, 25 i 30 mas. %

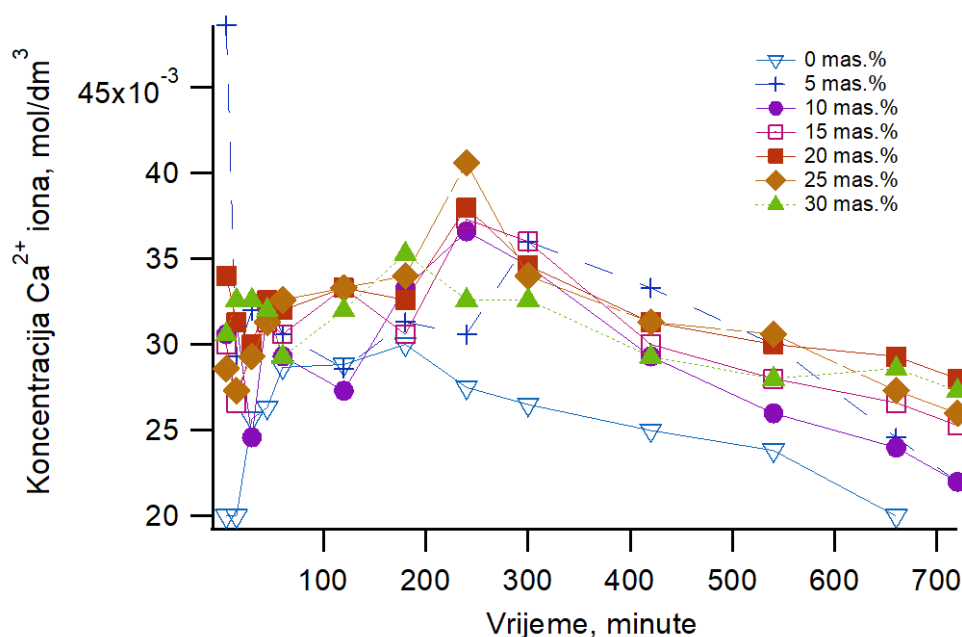
Uočeno skraćenje vremena vezanja u sustavima cementnih pasta s zamjenskim dodatkom troske posljedica je povećanog razvoja hidratacijskih produkata u masi paste, te se ovo skraćenje vremena početka kao i kraja vezanja može isključivo pripisati utjecaju troske.

Troska djeluje kao akcelerator početka vezanja i ukupnog procesa vezanja cementa. Ovako značajan utjecaj na vezanje je najvjerojatnije velikim dijelom posljedica velike specifične površine troske, koja zbog toga ima fizikalnu ulogu kao nukleacijsko mjesto što bitno povećava stupanj hidratacije cementa, a time i nastalih hidratacijskih produkata.

3.2.2. Utjecaj troske na procese hidratacije cementa u sustavima cementnih suspenzija

Rezultati mjerenja količine hidratacijom oslobođenih Ca^{2+} iona u različitim vremenskim intervalima u periodu do 12 sati hidratacije uz zamjenski dodatak troske koji je dodan u iznosu od 0, 5, 10, 15, 20 i 30 mas.% prikazani su na slici 12. Mjerenje je provedeno u vodenim suspenzijama sustava cement-troska, s vodocementnim faktorom $V/C=4$ koje su termostatisirane pri konstantnoj temperaturi od 20°C . Sustav za mjerenje je bio izoliran, čime je koncentracija ulaska CO_2 iz zraka u sustav svedena na minimum za sve uzorke, pa se samim time može zanemariti prilikom analize podataka.

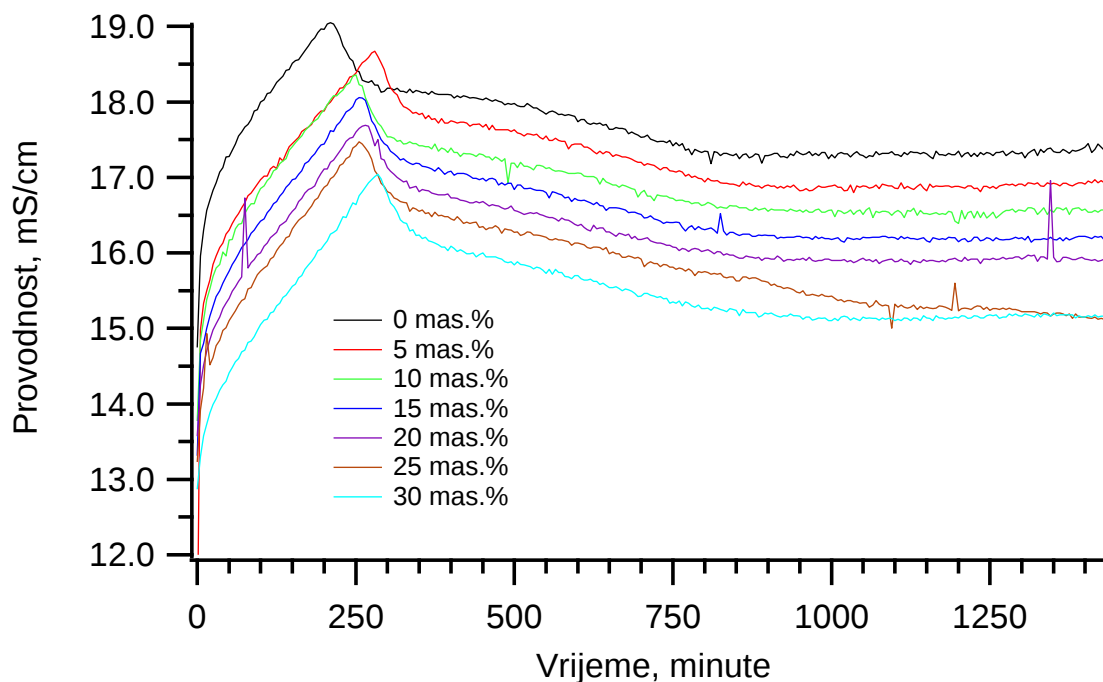
Kod referentnog uzorka (0 mas.%) bez dodatka troske vidljivo je kako je najmanja koncentracija kalcijevih iona na početku, za razliku od uzoraka sa zamjenskim dodatkom troske kod kojih je koncentracija kalcijevih iona na početku hidratacije to veća što je veći zamjenski udio troske, što karakterizira prvi period hidratacije nazvan početni period intenzivne reakcije. Također je vidljivo da je kod uzorka bez dodatka troske do pojave maksimalne koncentracije oslobođenih kalcijevih iona prošlo nešto manje vremena nego što je to bilo potrebno za sustave s dodatkom troske, što upućuje na to da zamjenski dodatak troske u ovakvim sustavima ubrzava proces hidratacije. Daljnjom analizom rezultata mjerenja mogu se jasno odrediti faze hidratacije, pa se tako na slici 12. jasno ističu maksimumi hidratacijom oslobođenih Ca^{2+} iona, koji predstavljaju period ubrzane reakcije, u kojoj C-H faza kristalizira, a oslobađa se C-S-H faza. Najvišu koncentraciju oslobođenih kalcijevih iona u ispitivanim sustavima ima uzorak s dodatkom od 25 mas.% troske. Nakon pojave maksimalne koncentracije kalcijevih iona nastupa period usporavanja reakcija hidratacije, što karakterizira kontinuirano opadanje koncentracije Ca^{2+} iona kroz duži vremenski period. Do toga dolazi najvjerojatnije zbog taloženja kalcijevih iona u $\text{Ca}(\text{OH})_2$, a utjecaj zamjenskog dodatka troske bitno ne utječe na tu fazu hidratacije, jer je za sve uzorke u konstantnom opadanju. Dakle, na osnovu grafičkog prikaza eksperimentalno dobivenih podataka može se zaključiti da troska ima bitan utjecaj na procese hidratacije cementa, povećanjem zamjenskog dodatka troske povećava se udjel kalcijevih iona u sustavu, a razlog tome je velika specifična



površina troske zbog koje je veća površina odvijanja reakcija, odnosno zbog koje se povećava stupanj hidratacije cementa, a samim time i količina nastalih hidratacijskih produkata.

Slika 12. Promjena koncentracije Ca^{2+} iona sustavima vodenih suspenzija u ovisnosti o vremenu hidratacije

Na isti način pripremljeni sustavi vodenih suspenzija, ($V/C=4$, $t=20^\circ\text{C}$), s jednakim zamjenskim dodatkom troske korišteni su i za mjerenje električne provodnosti metodom konduktometrije. Grafički prikaz ovisnosti električne provodnosti vodenih suspenzija o vremenu prikazan je na slici 13. Ustanovljena je pojava maksimalne električne provodnosti pri za to karakterističnom vremenu.. U tablici 8. prikazane su vrijednosti maksimuma električne provodnosti i vrijeme u kojima je taj maksimum postignut. Na osnovu tih podataka može se primjetiti kako su iznosi maksimuma približno jednakih vrijednosti, a i vrijeme u kojem je maksimum postignut se za sve uzorke osim referentnog (0 mas%) nalazi u bliskim intervalima. Najvišu vrijednost električne provodnosti i to 19,03 mS/cm u vremenu od 203,44 min, ostvario je referentni uzorak bez zamjenskog dodatka troske. Usporedbom dobivenih krivulja s referentnim uzorkom vidljivo je kako s povećanjem dodatka troske opada električna provodnost u vremenu. Najnižu vrijednost maksimalne električne provodnosti tako ima uzorak s 30 mas% zamjenskog dodatka troske, što dovodi do zaključka da se dodatkom troske u sustav vodenih suspenzija cementa bitno smanjuje udio čestica koje bi povećavale električnu provodnost, što u konačnici dovodi do konstantnog opadanja električne provodnosti.



Slika 13. Promjena provodnosti u sustavima vodenih suspenzija ($V/C=4$) u ovisnosti o vremenu hidratacije cementa

Tablica 8. Maksimumi električne provodnosti i vrijeme kad se postiže maksimalna provodnost u sustavima cementnih suspenzija

Suspenzija	Vrijeme [min]	Provodnost [mS/cm]
0 mas. %	203,44	19,03
5 mas. %	280	18,67
10 mas. %	250	18,36
15 mas. %	255	18,06
20 mas. %	265	17,69
25 mas. %	255	17,47
30 mas. %	285	17,04

Isto tako mogu se usporediti rezultati dobiveni konduktometrijskom metodom s kompleksometrijskim rezultatima, pri čemu krivulje dobivene ovim mjerenjima imaju sličan grafički oblik (slika 12 i slika 13). Faza porasta koncentracije kalcijevih iona karakterizira i porast električne provodnosti u istim sustavima, te se maksimumi koncentracija kalcijevih iona pojavljuju u približno istim vremenskim intervalima kao i maksimumi električne provodnosti. Nadalje, pojavom faze usporavanja reakcija hidratacije i konstantnim opadanjem

koncentracije kalcijevih iona, usporedno se snižavaju i vrijednosti električne provodnosti u istom vremenskom periodu.

ZAKLJUČAK

4. ZAKLJUČAK

Na temelju dobivenih eksperimentalnih rezultata, može se zaključiti sljedeće:

- Dodatak aditiva za poboljšanje mljevenja, HEA 213 GRACE, utječe na raniji početak vezanja cementnih pasti, te što je udjel dodanog aditiva veći to je vrijeme trajanja vezanja kraće.
- Uočeno skraćenje vremena vezanja u sustavima cementnih pasta s zamjenskim dodatkom troske posljedica je povećanog razvoja hidratacijski produkata u masi paste, te se ovo skraćenje vremena početaka kao i kraja vezanja pripisati isključivo utjecaju troske, i to na način da povećanje sadržaja troske utječe kao akcelerator početka vezanja, kao i vremena potrebnog za završetak vezanja. Ovako značajan utjecaj na vezanje je najvjerojatnije velikim djelom posljedica velike specifične površine troske, koja zbog toga ima fizikalnu ulogu kao nukleacijsko mjesto što bitno povećava stupanj hidratacije cementa, a time i nastalih hidratacijskih produkata.
- Utjecaj zamjenskog dodatka troske vidljiv je i na povećanju udjela kalcijevih iona u vodenoj suspenziji cement – troska u odnosu na referentni uzorak bez dodatka troske, što je posljedica velike specifične površine troske, odnosno uloge troske kao nukleacijskog mjesta.
- Troska utječe na smanjenje vrijednosti maksimalne električne provodnosti i općenito na pad vrijednosti specifične provodnosti. Najveću vrijednost maksimalne električne provodnosti ima uzorak čistog cementa CEM 1 42,5 R bez dodatka troske.

5. LITERATURA

1. J. Zelić, Z. Osmanović, Čvrstoća i trajnost cementnih kompozita, Kemijsko - tehnološki fakultet Sveučilišta u Splitu, Split, 2014.
2. A. Đureković, Cement, cementni kompozit i dodaci za beton, Školska knjiga, Zagreb, 1996.
3. V. Marčelja, Beton i komponente, Danjar, Zagreb, 1995.
4. P. Krstulović, Svojstva i tehnologija betona, Građevinski fakultet Sveučilišta u Splitu, Split, 2000.
5. D.Kolić, N.Fafandjel, D. Mimica, Value stream mapping to improve loading of cement onto a bulk carrier, Trogir, 2016.
6. N. Vrbos, Dodaci za cementne kompozite (nastavni materijal), Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu, Zagreb, 2017.
7. URL: <https://www.cemnet.com/Articles/story/39865/ball-mill-low-cost-of-ownership.html>, (26. rujan 2018.)
8. D. Jozić, Studija utjecaja letećeg pepela iz termoelektrane na fizikalno - kemijska svojstva i ponašanje cementnog kompozita, *Doktorska disertacija*, Kemijsko - tehnološki fakultet Sveučilišta u Splitu, 2007.
9. M.Klanfar, D. Vrkljan, Tehnologija nemetalnih mineralnih sirovina, RGN-fakultet Zagreb, Zagreb, 2010.
10. J. Zelić, Praktikum iz procesa anorganske industrije, Kemijsko-tehnološki fakultet, Split, 2013.
11. T.Dossey, B.F.McCullough, A.K.Schindler, Temperature control during construction to improve the long term performance of portland cement concrete pavements, The University of Texas at Austin, Texas, 2002.
12. V. Ukrainczyk, Beton: struktura, svojstva, tehnologija, Građevinski fakultet, Sveučilište u Zagrebu, Zagreb, 1994.
13. M. Ercegović, Priprava cementa na laboratorijskom kugličnom mlinu s dodatkom aditiva za meljavu, *Završni rad*, Kemijsko-tehnološki fakultet, Split; 2017.
14. A.Petrović, Utjecaj troske visoke peći na hidrataciju portland cementa i razvoj mehaničkih svojstava cementnih mortova, *Diplomski rad*, Kemijsko-tehnološki fakultet, Split, 2017.