

**UNIVERZITET U BEOGRADU
TEHNIČKI FAKULTET U BORU**

8. SIMPOZIJUM
„RECIKLAŽNE TEHNOLOGIJE I ODRŽIVI RAZVOJ“
ZBORNİK RADOVA

8th SYMPOSIUM
„RECYCLING TECHNOLOGIES AND SUSTAINABLE DEVELOPMENT“
PROCEEDINGS

UREDNICI / EDITORS
MILAN Ž. TRUMIĆ
GROZDANKA D. BOGDANOVIĆ

Borsko jezero
3 - 5. jul 2013. godine



Tehnički fakultet u Boru Univerziteta u Beogradu
Vojske Jugoslavije 12, 19210 Bor, Srbija
Telefon: +38130 424 555, 424556, Fax +38130 421 078

UTICAJ DODATKA AMORFNOG KAOLINA NA SVOJSTVA MALTERA

THE INFLUENCE OF THE AMORPHOUS KAOLIN ON THE PROPERTIES OF MORTAR

Dragica Jevtić¹, Aleksandra Mitrović², Aleksandar Savić¹,
Aleksandar Radević¹

¹ Građevinski fakultet Univerziteta u Beogradu, Bulevar kralja Aleksandra 73,
Beograd, Srbija,

² Institut za ispitivanje materijala IMS, Bulevar Vojvode Mišića 43,

dragica@imk.grf.bg.ac.rs, aleksandra.mitrovic@institutims.rs,
sasha@imk.grf.bg.ac.rs, aradevic@grf.bg.ac.rs

IZVOD - U radu je prikazana mogućnost primene amorfnog kaolina, dobijenog mehanohemijskom aktivacijom, kao dela zamene cementa kod cementnih kompozita, kao i ekološki aspekti njegove primene. Projektovane su četiri malterske mešavine, etalon sa čistim cementom (sa oznakom "1"), mešavina oznake "2" sa 5% amorfnog kaolina, mešavina oznake "3" sa 10% amorfnog kaolina i mešavina "4" sa 20% amorfnog kaolina u odnosu na ukupnu masu cementa. Na malterima u svežem stanju ispitivana je zapreminska masa, a na očvrslim kompozitima ispitivana su mehanička svojstva (čvrstoća pri pritisku i čvrstoća pri savijanju) i skupljanje. Na osnovu rezultata dobijenih tokom eksperimentalnih ispitivanja može se izvesti opšti zaključak da se primenom amorfnog kaolina u svojstvu pucolana mogu dobiti novi kompoziti povoljnih fizičko-mehaničkih svojstava, koji su takođe u skladu sa principima održivog razvoja.

Ključne reči: cement, amorfni kaolin, malter, fizičko-mehanička svojstva

ABSTRACT - *The paper presents the possibility of application of amorphous kaolin, obtained by mechanochemical activation, as a partial replacement of cement in cement composites, and environmental aspects of its implementation. Four mortar series were made, reference with CEM I cement (labeled "1"), series labeled with "2" containing 5%*

of amorphous kaolin, series labeled with "3" containing 10 % kaolin and series "4" with 20% amorphous kaolin of the total cement weight. Density was investigated on the fresh mortar series; mechanical properties (compressive strength and flexural strength) and shrinkage were investigated on hardened mortar composites. Based on the results obtained during the experimental investigations, general conclusion can be drawn that it is possible to use amorphous kaolin as a pozzolana, in order to obtain new composites with favorable physical and mechanical properties, which are also in accordance with the principles of sustainable development.

Key words: cement, amorphous kaolin, mortar, physical and mechanical properties

UVOD

Stepen razvoja na kome se nalazi savremeno društvo, uz stalni napredak nauke i tehnike, praćen je sve većim brojem problema u vezi sa zagađenjem životne sredine. Rešenje ovih problema na najracionalniji način daje filozofija održivog razvoja. Ideja da sadašnja generacija ima pravo na resurse i životnu sredinu, ali da pored toga ne sme ugroziti isto takvo pravo narednoj generaciji nameće osnovni princip održivog razvoja poznat pod nazivom "3R" (*Reduce, Recycle, Renew*).

Kao što je poznato, cement predstavlja hidraulično mineralno vezivo na bazi portland cementnog klinkera koji se dobija pečenjem krečnjaka i gline. Godišnja proizvodnja cementa u svetu premašuje 2.7 milijardi tona i ima tendenciju rasta. Pri procesu proizvodnje cementa, oslobodi se oko 0.92 tone CO₂ po toni proizvedenog klinkera. Ova emisija potiče uglavnom od dekarbonatizacije krečnjaka i korišćenja ugljeničnih goriva. Za smanjenje emisije CO₂ koja potiče iz proizvodnje cementa, u svetu su opšte prihvaćena dva pristupa: smanjenje emisije CO₂ u procesu proizvodnje klinkera i smanjenje sadržaja klinkera u cementu.

Redukcija sadržaja klinkera u cementu obezbeđuje se korišćenjem dodataka cementu, kao što su leteći pepeo, granulirana zgora visokih peći, silikatna prašina i dr. Korišćenje navedenih dodataka ima ograničenja i zato se danas intenzivno istražuju mogućnosti korišćenja novih materijala čijom bi se primenom, pored smanjenja potrošnje energije i emisije gasova, postigle poboljšane karakteristike cementa, maltera i betona kojima se dodaju, uz sniženje cene finalnog proizvoda.

Kaolin je, zbog svojih dimenzija od svega 0.5µm–250µm, kao i zbog poznatih pucolanskih svojstava, moguće dodati malterskoj ili betonskoj mešavini, a na račun toga smanjiti količinu cementa. Na taj način se direktno utiče na smanjenje količine upotrebljenog klinkera, a samim tim i na zagađenje životne sredine.

U Srbiji se godišnje proizvede približno 2.5 miliona tona portland cementa sa dodacima – CEM II. Udeo dodataka u ovim cementima se kreće od 5-35% težinski. Cement se u Srbiji proizvodi u tri fabrike cementa, pri čemu se ni u jednoj od njih kaolin ne koristi kao dodatak.

EKSPERIMENTALNI DEO

Cilj eksperimentalnog ispitivanja bio je utvrđivanje mogućnosti korišćenja kaolina kao dela zamene cementu za dobijanje maltera i određivanje

osnovnih fizičko-mehaničkih svojstava (zapreminske mase, čvrstoće pri pritisku, čvrstoće pri savijanju i skupljanja) maltera. U okviru sprovedenih ispitivanja vršeno je variranje procentualnog učešća amornog kaolina kao zamene dela cementa. Projektovane su četiri malterske mešavine:

- cementni malter bez dodatka amornog kaolina (sa oznakom "1") u čiji sastav ulazi 450g čistog portland cementa, 232.5g vode i 1350g standardnog kvarcnog peska,
- cementni malter sa dodatkom 5% amornog kaolina u odnosu na masu cementa (sa oznakom "2") u čiji sastav ulazi 427.5g čistog portland cementa, 232.5g vode, 1350g standardnog kvarcnog peska i 22.5g amornog kaolina,
- cementni malter sa dodatkom 10% amornog kaolina u odnosu na masu cementa (sa oznakom "3") u čiji sastav ulazi 405g čistog portland cementa, 232.5g vode, 1350g standardnog kvarcnog peska i 45g kaolina i
- cementni malter sa dodatkom 20% amornog kaolina u odnosu na masu cementa (sa oznakom "4") u čiji sastav ulazi 360g čistog portland cementa, 232.5g vode, 1350g standardnog kvarcnog peska i 90g kaolina.

Predmetni amorfni kaolin dobijen je mehanohemijском aktivacijom kaolinске gline „Garaši“ Arandelovačkog basena [1-3]. Prema ASTM Standardu C 618-98 (American Society of Testing and Materials [American Society of Testing and Materials, *ASTM C618 Specifications for Fly Ash and Raw or Calcined Natural Pozzolan for Use as Mineral Admixture in Portland Cement Concrete*, pp. 375-378 (1980).] zbir oksida $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ mora biti minimalno 70% sa sadržajem SO_2 manjim od 4% i gubitkom žarenjem manjim od 10%.

U vezi sa ovim kriterijumima srpski standard definiše sadržaj reaktivnog SiO_2 veći od 25 %. Ispitivanjima je utvrđeno da predmetni amorfni kaolin sadrži 33% reaktivnog SiO_2 . Hemijski sastav određen je XRF metodom i prikazan je (u masenim procentima) u tabeli 1.

Tabela 1 – Hemijski sastav amornog kaolina

Komponenta	SiO_2	Al_2O_3	K_2O	TiO_2	Fe_2O_3	CaO	MgO	Na_2O	Gubitak žarenjem
Udeo (%)	64.57	18.36	5.76	1.28	1.11	0.65	0.74	0.5	6.35

Pucolanska aktivnost određena je prema standardu SRPS B.C1.018:2001. Izmerena je čvrstoća pri pritisku od 14 MPa, što zadovoljava uslove kvaliteta za klasu P10. Specifična masa ispitivanog amornog kaolina iznosila je 2.61 g/cm^3 .

Raspodela veličine čestica određena je laser-granulometrijskom metodom. Rezultati sprovedenih ispitivanja ukazuju na to da:

- 10% prisutnih čestica ima prečnik manji od $d = 0.691 \mu\text{m}$,
- 50% prisutnih čestica ima prečnik manji od $d = 6.346 \mu\text{m}$ (srednji prečnik čestica),
- 90% prisutnih čestica ima prečnik manji od $d = 232.733 \mu\text{m}$.

Upotrebljeni cement, kao što je već rečeno, spada u grupu čistih portland cemenata oznake CEM I: PC 42.5R „Lafarge“ Beočin, sa minimalnim sadržajem klinkera od 95%. U tabeli 2 data su hemijska i fizička svojstva cementa:

Tabela 2 – Hemijske i fizičke karakteristike cementa

Ner. ostatak %	Gubitak žarenjem %	SO ₃ %	MgO %	Cl %	Finoća %	Spec. površ. cm ² /g	Zaprem. Masa g/cm ³
1.52	5.02	3.49	2.84	0.004	0.5	4240	3.040

Fizičko-mehanička svojstva cementa i cementnog maltera su data u tabeli 3.

Tabela 3 – Fizičko-mehanička svojstva cementa i cementnog maltera

Stand. konzis. %	Veživanje min		Postojanost zapremine		Čvrstoće MPa			
	Početak	Kraj	Kolači.	Le Chat. mm	2 dana		28 dana	
					f _{zs}	f _p	f _{zs}	f _p
27.8	190	250	Postojana	1.0	6	27.8	9.5	56.0

Pri projektovanju sveže malterske mešavine pošlo se od recepture za standardni cementni malter, ali je s obzirom na visoke vrednosti specifične površine amorfnog kaolina (specifična površina dobijena BET metodom $S_{BET}=21.75 \text{ m}^2/\text{g}$) količina upotrebljene vode uvećana za 3%.

REZULTATI ISPITIVANJA

Zapreminska masa u svežem stanju određena je na osnovu standarda SRPS EN 1015-6:2008 – *Metode ispitivanja maltera za zidanje - Deo 6: Određivanje zapreminske mase svežeg maltera* i prikazana je u tabeli 4.

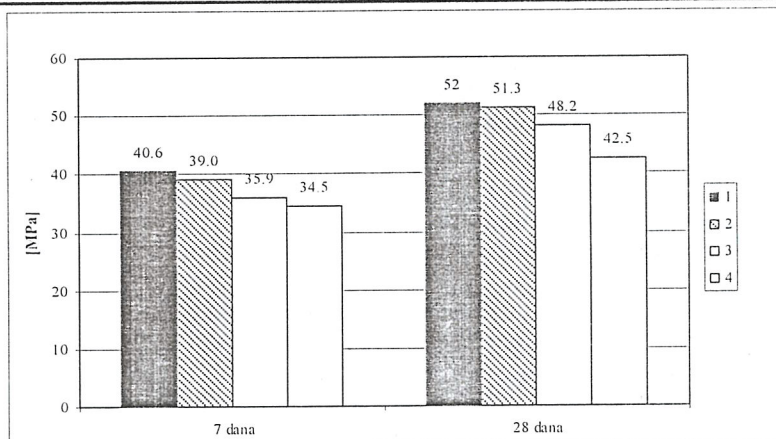
Tabela 4 – Rezultati ispitivanja zapreminske mase u svežem stanju

Seriya	Zapreminska masa (g/cm ³)
"1"	2.158
"2"	2.183
"3"	2.158
"4"	2.139

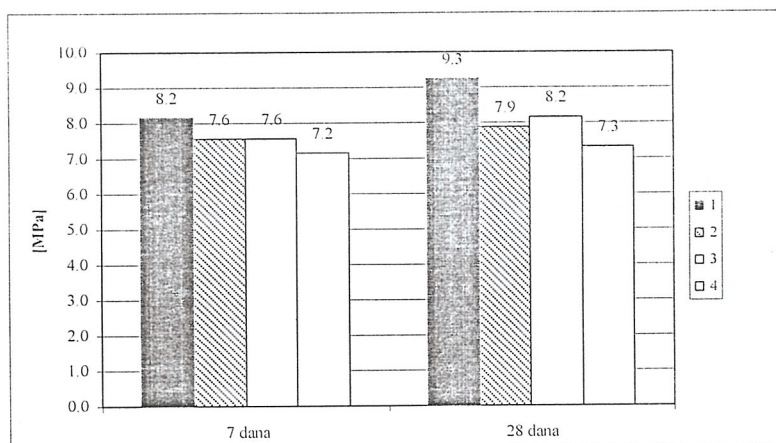
Ispitivanja mehaničkih čvrstoća na očvrslom malteru (čvrstoće pri pritisku (f_p) i čvrstoće pri savijanju (f_{zs})) vršena su na uzorcima prizmi dimenzija 4×4×16cm starosti 7 i 28 dana u skladu sa standardom SRPS EN 196-1:2008. Ispitivanja su obuhvatila i ispitivanje skupljanja na prizmama dimenzija 4×4×16cm u svemu prema standardu SRPS B.C8.029:1979. Dobijene vrednosti rezultata ispitivanja mehaničkih karakteristika prikazane su u tabeli 5 i na sl. 1 i 2.

Tabela 5 – Rezultati ispitivanja mehaničkih karakteristika maltera u očvrslom stanju

Seriya	f _{p,7} (MPa)	f _{p,28} (MPa)	f _{zs,7} (MPa)	f _{zs,28} (MPa)
"1"	40.6	52.0	8.18	9.25
"2"	39.0	51.3	7.56	7.88
"3"	35.9	48.2	7.58	8.17
"4"	34.5	42.5	7.17	7.33



Slika 1 – Histogram čvrstoća maltera pri pritisku



Slika 2 – Histogram čvrstoća maltera pri savijanju

Prosečne vrednosti skupljanja za svaku vrstu maltera date su u tabeli 6:

Tabela 6 – Rezultati ispitivanja skupljanja maltera

Serija	Skupljanje ϵ_s [%]					
	Vreme t (dani)					
	3	4	7	14	21	28
"1"	0	0.115	0.165	0.417	0.492	0.685
"2"	0	0.083	0.337	0.435	0.700	0.760
"3"	0	0.146	0.417	0.683	0.879	0.923
"4"	0	0.125	0.483	0.827	0.929	0.960

ZAKLJUČAK

U odnosu na metakaolin, koji se dobija termičkom aktivacijom prečišćenih kaolinskih glina sa visokim sadržajem minerala kaolinita, ispitivani amorfnii kaolin ima niz prednosti [3,4]:

- Jednostavnost procesa proizvodnje,
- Niža cena proizvodnje,
- Smanjenje negativnog efekta na životnu sredinu (emisija CO₂).

Na osnovu rezultata eksperimentalnih ispitivanja može se zaključiti da ispitivani amorfnii kaolin može uspešno da se koristi kod spravljanja kompozita tipa maltera. Pri ovome, procenat zamene ukupne količine cementa u malteru amorfnim kaolinom utiče na svojstva maltera, kako u svežem, tako i u očvrslom stanju.

Iz priloženih rezultata ispitivanja može se zaključiti da zamena čistog portland cementa amorfnim kaolinom u količini od 5 do 20% u odnosu na masu cementa smanjuje čvrstoće pri savijanju za 11.7-20.8% i čvrstoće pri pritisku za 1.3-18.3% pri starosti uzoraka od 28 dana. U inženjerskom pogledu ovo je sasvim prihvatljivo, imajući u vidu da se pri većim starostima maltera, zbog pucolanskih svojstava amorfnih kaolina, očekuje smanjenje razlika mehaničkih svojstava između etalonskih uzoraka i uzoraka sa dodatkom amorfnog kaolina.

Najveći značaj ovako dobijenih maltera jeste njihova ekološka efikasnost koja se ogleda u smanjenu potrebne količine energije koja se utroši pri proizvodnji cemenata. Pri proizvodnji cementa potrebno je dostići temperaturu od cca 1450 °C usled koje, imajući u vidu sirovinski sastav cementa, dolazi do velike emisije CO₂. Nasuprot tome, upotrebom mehanohemijski aktivirane kaolinske gline iz procesa proizvodnje cementnih kompozita eliminiše se emisija CO₂ i u velikoj meri smanjuje utrošak energije.

ZAHVALNOST

U radu je prikazan deo istraživanja koje je pomoglo Ministarstvo prosvete, nauke i tehnološkog razvoja Republike Srbije u okviru tehnološkog projekta TR 36017 pod nazivom: "Istraživanje mogućnosti primene otpadnih i recikliranih materijala u betonskim kompozitima, sa ocenom uticaja na životnu sredinu, u cilju promocije održivog građevinarstva u Srbiji".

LITERATURA

1. Mitrović, D. Jevtić, Lj. Miličić, B. Ilić: Materials And Structures, 2010., Br. 3, ISSN: 0543-0798, COBISS.SR-ID 6725890, pp. 32-44,
2. Mitrović, A., Jevtić, D., Miličić, Lj.: Metakaolin – Reactive Pozzolana from Serbian Clays, 13th International Congress on the chemistry of Cement: Cementing a Sustainable Future, Madrid, 3-8. July, 2011., ISBN 978-84-7292-400-0, p. 128,
3. Jevtic D., Mitrovic A., Zakic D., Ilic B.: The Influence of Metakaolin as Partial Replacement of Cement on Mortar and Concrete Properties, 19. slovenski kolokvij o betonih, Ljubljana, Maj 2012., pp41-50, ISBN 978-961-91378-8-8, IRMA institut za raziskavo marerialov in aplikacije,
4. Edwin R. Dunstan: How Does Pozzolanic Reaction Make Concrete "Green", May 9-12, 2011, Denver, World of Coal Ash (WOCA) Conference.