

OCJENA KVALITETA MINERALNOG DODATKA ZA CEMENT DOBIVENOG KALCINACIJOM GLINE IZ LEŽIŠTA „KLOKOTI“ BUSOVAČA

QUALITY ASSESSMENT OF CEMENT MINERAL ADDITION OBTAINED BY CALCINATION THE CLAY FROM „KLOKOTI“ BUSOVAČA DEPOSIT

Adnan Mujkanović¹, Marina Jovanović¹, Nevzet Merdić², Nadira Bušatlić¹, Amel
Zahirović¹, Amina Čaušević¹

¹ Metalurško-tehnološki fakultet, Univerzitet u Zenici,
Zenica, B&H

² Tvornica cementa Kakanj

REZIME

U radu je eksperimentalnim putem izvršena ocjena kvaliteta kalcinirane gline iz ležišta „Klokoti“ Busovača, sa aspekta njene primjene kao djelimičnog zamjenskog materijala za cementni klinker. Glina je uzorkovana iz ležišta, izvršena je njena priprema te je kalcinirana na temperaturi 1000 °C. Pripremljeni su uzorci cementa u kojima je 25 % cementa zamijenjeno mljevenom kalciniranom glinom te su ispitana najvažnija svojstva veziva: standardna konzistencija, početak i kraj vezivanja, savojna i pritisna čvrstoća nakon 1, 2, 7 i 28 dana. Za uporedbu su na isti način pripremljeni i ispitani uzorci cementa sa 25 % letećeg pepela Termoelektrane Kakanj, odnosno granulirane visokopećne troske iz tvornice ArcelorMittal Zenica, kao i uzorci sa cementom bez mineralnih dodataka. Utvrđeno je da dodatak kalcinirane gline dovodi do produženja vremena vezivanja i smanjenja savojne i pritisne čvrstoće u značajno većoj mjeri u odnosu na dodatak letećeg pepela i troske. Za konačnu ocjenu upotrebljivosti ispitivane gline za navedenu svrhu potrebno je provesti dodatna ispitivanja koja obuhvataju postupke obogaćivanja gline, odnosno optimizaciju režima kalcinacije.

Ključne riječi: kalcinirana glina, cement, mineralni dodatak, kvalitet

ABSTRACT

Quality assessment of calcined clay from the „Klokoti“ Busovača deposit from the viewpoint of its usage as a partial replacement for cement clinker, was carried out experimentally. Clay samples were taken from the deposit, prepared, and calcined at 1000 °C. Cement samples containing 25 % calcined clay were prepared, and the most important properties were investigated: standard consistency, initial and final setting times, and flexural and compressive strength at the age of 1, 2, 7, and 28 days. For comparison, cement samples containing 25 % fly ash from Kakanj Thermal Power Plant and granulated blast furnace slag from ArcelorMittal Zenica, and cement samples without mineral addition were prepared and tested. Results showed that the addition of calcined clay delayed setting time and decreased flexural and compressive strength considerably more than the addition of fly ash or slag. To make final conclusion if the clay investigated is suitable for cement addition production, further investigations are needed that will include clay beneficiation procedures as well as optimization of the calcination regime.

Keywords: calcined clay, cement, mineral addition, quality

1. UVOD

Zbog izuzetno visokih emisija ugljendioksida (CO₂), smatra se da cementna industrija značajno doprinosi globalnom zagrijavanju. Poznato je da se CO₂ oslobađa sagorijevanjem goriva, ali velike količine ovog stakleničkog plina u toku proizvodnje cementa potiču i iz karbonatnih sirovina za cement (krečnjak, laporac...). Zbog navedenog problema, za proizvodnju cementa koriste se alternativne sirovine kojima se dijelom zamjenjuju karbonati iz sirovinske mješavine, ili što je poželjnije, cementni klinker, jer se tako, pored smanjenja emisije CO₂, vrši ušteda prirodnih resursa i energije za sušenje, mljevenje i pečenje sirovine. Za djelimičnu zamjenu klinkera najviše se koriste industrijski nusproizvodi kao što su leteći pepeo termoelektrana i granulirana troska visoke peći (GVPT), dok se u nešto manjoj mjeri u ovu svrhu koriste određene prirodne sirovine (npr. vulkanski tuf). Svi navedeni materijali se odlikuju pucolanskom i/ili latentno hidrauličnom reakcijom, što pod odgovarajućim uslovima omogućava odvijanje procesa vezivanja i očvršćavanja [1,2].

Leteći pepeo, koji na globalnom nivou još uvijek predstavlja glavni mineralni dodatak cementu, u zemljama Zapada sve više gubi svoj primat zbog ograničenja upotrebe fosilnih goriva, ubrzanog gašenja termoelektrana i prelaska na alternativne izvore energije. Zbog toga se u skorij budućnosti očekuje smanjenje dostupnosti ove izuzetno značajne sekundarne sirovine za cement. Kada je u pitanju granulirana visokopećna troska, iako se radi o izvanrednom zamjenskom materijalu za cementni klinker, zbog relativno malog broja tvornica u kojima se proizvodi željezo te visokih transportnih troškova, njena primjena je ograničena uglavnom na države u kojima postoje ove tvornice, odnosno prve susjede tih država [3,4].

Među vrlo cijenjene mineralne dodatke za cement ubraja se i metakaolin, koji se dobiva termičkim tretmanom kaolina, prirodne gline koja sadrži visok udio minerala kaolinita. Pečenjem kaolina na temperaturama 650 °C - 850 °C dobija se produkt naziva metakaolin, koji se melje na potrebnu finoću te se koristi kao djelimična zamjena za cement. Upotrebom metakaolina smanjuje se utrošak cementnog klinkera dok se istovremeno poboljšavaju svojstva cementnih kompozita [5]. Nažalost, u svijetu postoji malo ležišta kaolina tako da je njegova upotreba za proizvodnju metakaolina jako ograničena. S druge strane, širom svijeta postoje brojna ležišta glina nižeg kvaliteta te se stoga nameće kao vrlo interesantna mogućnost upotrebe ovakvih glina za proizvodnju mineralnih dodataka za cement i beton. Ove gline su karakteristične po nižem udjelu kaolinita i drugih glinenih minerala te po visokom udjelu primjesa (kvarc, karbonati, feldspati...). Postupak dobivanja mineralnih dodataka od prirodnih glina naziva se kalcinacija, a ona u suštini predstavlja termički tretman glina na visokom temperaturama (preko 600 °C) [6,7]. Istraživanjem efekta djelimične zamjene Portland cementa kalciniranim glinama, utvrđivanjem optimalne temperature kalciniranja, kao i ispitivanjem pucolanskih svojstava kalciniranih glina bavili su se mnogi istraživači. Međutim, prema saznanjima autora ovog rada na glinama Bosne i Hercegovine do sada nisu provedena istraživanja s ciljem utvrđivanja njihove prikladnosti za proizvodnju mineralnih dodataka za cement. Ležišta glina Bosne i Hercegovine su generalno nedovoljno istražena, ali poznato je da naša zemlja ima više značajnih ležišta glina nižeg kvaliteta koje su samo dijelom iskorištene. To su npr. ležišta u kojima se eksploitalisala ili se eksploitališu gline za proizvodnju opeke („Golo Brdo“ Visoko, „Gladno Polje“ Sarajevo, „Ćoralići“ Cazin, „Čavka“ Busovača) i u proizvodnji vatrostalnog materijala („Klokoti“ Busovača, „Bilalovac“ Kiseljak). Kao predmet istraživanja ovog rada odabrana je glina iz ležišta „Klokoti“ za koju su ranija istraživanja pokazala da ima nešto viši sadržaj glinenih minerala od glina iz drugih ležišta regije Srednja Bosna [8,9].

2. EKSPERIMENTALNI RAD

2.1. Materijali

2.1.1. Cement, leteći pepeo, granulirana visokopećna troska

Za ocjenu kvaliteta mineralnog dodatka dobivenog kalcinacijom gline, ispitana su najvažnija svojstva cementa bez dodatka (CEM I), cementa s dodatkom letećeg pepela, cementa s

dotatkom granulirane viskopske troske (GVPT) i cementa s dodatkom kalcinirane gline. Hemijski sastav cementa, letećeg pepela i GVPT određen XRF metodom (rendgenska fluorescentna analiza) dat je u tabeli 1.

Tabela 1. Hemijski sastav cementa, letećeg pepela i GVPT

Komponenta	Hemijski sastav [%]		
	CEM I	Leteći pepeo	GVPT
SiO ₂	21,15	47,4	40,64
Al ₂ O ₃	5,67	20,54	8,53
Fe ₂ O ₃	3,65	9,00	0,79
TiO ₂	0,230	0,777	0,35
CaO	64,25	20,09	39,60
MgO	1,06	2,56	3,43
MnO	0,147	0,062	3,16
K ₂ O	0,59	1,78	0,91
Na ₂ O	0,059	0,001	0,24
SO ₃	2,46	0,97	1,29
G. Ž. ¹	0,37	0,25	0,05

Leteći pepeo Termoelektrane Kakanj i GVPT tvornice ArcelorMittal Zenica poznati su kao visokokvalitetni mineralni dodaci za cement koji se dugi niz godina koriste za proizvodnju različitih tipova Portland kompozitnih cementa, a i dalje se provode istraživanja s ciljem povećanja obima njihove primjene [10,11]. Upoređivanjem dobivenih rezultata može se dobiti okvirna slika o potencijalu gline iz ležišta „Klokoti“ za proizvodnju mineralnog dodatka za cement.

2.1.2. Glina

Kao polazna sirovina za dobivanje mineralnog dodatka za cement korištena je glina uzorkovana sa eksploatacionog polja bivše tvornice vatrostalih materijala iz Busovače. Ovo ležište, poznato pod nazivom „Klokoti“, nalazi se na petnaestom kilometru magistralnog puta M5, smjer Kaonik – Kiseljak. U njegovoj građi zastupljeni su pliocenski slabo vezani konglomerati, šljunak, pijesak i glina. U donjem dijelu ležišta nalaze se krupnozrni kvarcni pijesak i šljunak, a gornji dio izgrađuju slojevi različitih glina [9].

2.1.2.1. Hemijski sastav gline

Za određivanje hemijskog sastava korištena je kombinovana metoda hemijske analize u kojoj je gubitak žarenjem određen gravimetrijski nakon žarenja na 900 °C, sadržaj SiO₂ je također određen gravimetrijski, dok je sadržaj Al₂O₃, Fe₂O₃, TiO₂, CaO, MgO, K₂O, Na₂O i MnO nakon otapanja kiselinama određen na atomskom apsorpcionom spektrometru tipa Perkin Elmer.

Tabela 2. Hemijski sastav sirove gline [9]

Komponenta	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	MnO	K ₂ O	Na ₂ O	ZnO	G.Ž.
%	70,70	17,80	1,40	1,27	0,003	0,48	0,008	3,65	0,30	0,019	4,11

Hemijska analiza (tabela 2) pokazuje najveći sadržaj SiO₂ i Al₂O₃ što je tipično za gline i što ukazuje na prisustvo glinenih minerala, kvarca i eventualno feldspata. Kalij je na trećem mjestu

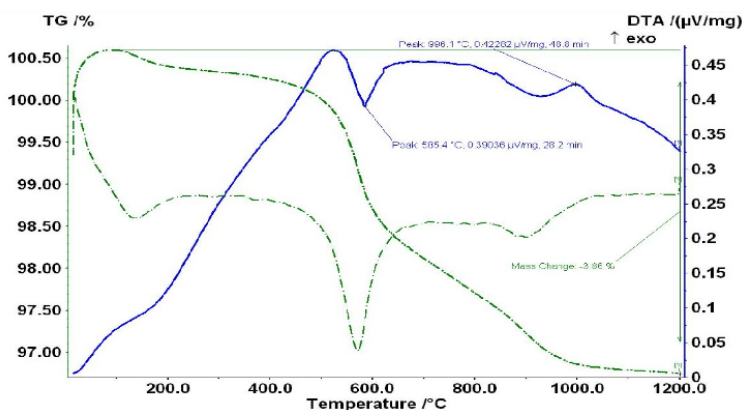
#

¹ Gubitak žarenjem

po zastupljenosti u sirovinama, a on najčešće potiče iz ilita i muskovita ili pak iz kalijevog feldspata. Na četvrtom mjestu je željezo koje najvjerojatnije potiče iz ilita. Količina CaO u glini je neznatna što ukazuje da glina ne sadrži kalcijev karbonat. Gubitak žarenjem je relativno nizak, što ukazuje na manji sadržaj glinenih minerala [9].

2.1.2.2. Mineraloški sastav gline

Mineraloški sastav gline određen je kvalitativno, korištenjem simultane diferencijalno termičke i termogravimetrijske analize (DTA/TG) te rendgensko difrakcijske analize (RDA). DTA/TG analiza je izvršena na instrumentu Netzsch STA 409 CD. Uzorak gline je zagrijavan u atmosferi dušika od sobne temperature do 1200 °C, brzinom zagrijavanja 10 °C/min, a rezultati ispitivanja su prikazani na slici 1 na kojoj je pored DTA i TG krive prikazana i diferencijalna termogravimetrijska (DTG) kriva.



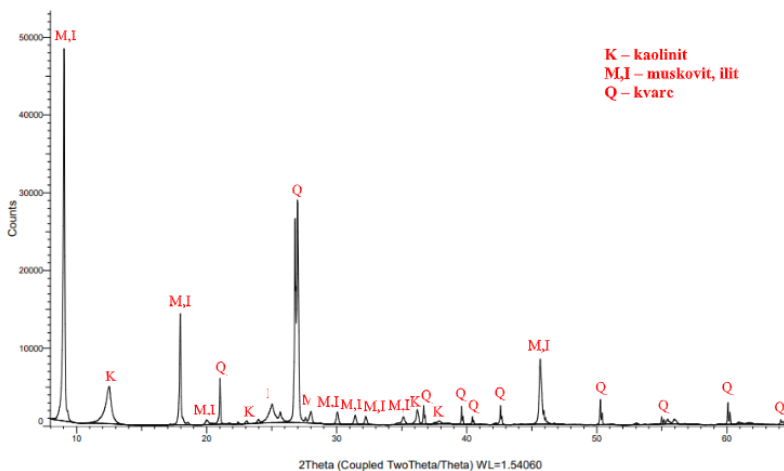
Slika 1. DTA/TG analiza gline [9]

Na DTA krivoj uočava se endotermni pik na oko 585 °C, što je praćeno značajnijim gubitkom mase na TG krivoj, odnosno pikom na DTG krivoj. Ove promjene se mogu pripisati dehidroksilaciji glinenog minerala kaolinita. Blagi egzotermni pik na DTA krivoj na 996 °C ne prati promjena mase, pa je najvjerojatnije riječ o rekristalizaciji faze tipa spinela ili mulita. Pik na DTG krivoj ukazuje na gubitak mase na oko 900 °C, što odgovara razgradnji muskovita ili ilita [9].

Za rendgensku difrakcijsku analizu korišten je RDA difraktometar tipa Brucker D8 Endeavor, a rezultati su grafički prikazani kao funkcija intenziteta difrakcijskih maksimuma o uglu difrakcije. Rendgenogram ispitivane gline predstavljen na slici 2 pokazuje da se je ova glina sastavljena od kvarca, muskovita i/ili ilita i kaolinita [9].

2.1.2.3. Kalcinacija gline

Prije kalcinacije, glina je osušena, samljevena i prosijana kroz sito otvora 1 mm. Zatim je glini dodata količina vode potrebna za postizanje standardne konzistencije te su pomoću metalnog kalupa pripremljeni uzorci oblika valjka visine 40 mm i promjera 33 mm. Ovako pripremljeni uzorci su podvrgnuti termičkom tretmanu čiji je režim predstavljen u tabeli 3. Za maksimalnu temperaturu termičkog tretmana odabrana je temperatura od 1000 °C, jer je u ranije provedenim istraživanjima utvrđeno je da je to prikladna temperatura za kalcinaciju ove gline [8,9]. Nakon završetka kalcinacije, uzorci su naglo ohlađeni u vodi, osušeni te samljeveni pomoću laboratorijskog mlina.



Slika 2. RDA analiza gline [9]

Tabela 3. Režim termičkog tretmana gline

Temperaturni interval (°C)	Vrijeme (min)
20 - 410	600
410 - 550	350
550 - 765	100
765 - 850	50
850 - 1000	50
1000	120

2.2. Rezultati i analiza

U svim uzorcima, izuzev u referentnom uzorku, izvršena je zamjena cementa dodacima s 25,0 % po masi. Određen je hemijski sastav, specifična masa kao i specifična površina cementa i svih dodataka, a potom su provedena ispitivanja standardne konzistencije, početka i kraja vezivanja, čvrstoće na savijanje i čvrstoće na pritisak nakon 1, 2, 7 i 28 dana.

2.2.1. Standardna konzistencija i vrijeme vezivanja

Standardna konzistencija, početak i kraj vezivanja cementne paste određeni su automatskim Vicatovim aparatom u skladu sa standardom EN 196-3 [12], a rezultati ispitivanja su predstavljani u tabeli 4. U istoj tabeli predstavljeni su i rezultati ispitivanja specifične mase određene pomoću piknometra i rezultati ispitivanja specifične površine provedenog pomoću digitalnog Blaine-ovog permeabilimetra prema standardu EN 196-6 [13].

Iz prikazanih rezultata se može zaključiti da svi dodaci dovode do smanjenja standardne konzistencije te produženja vremena vezivanja. Pri tome, kalcinirana glina znatno više odlaže početak i kraj vezivanja cementne paste nego preostala dva ispitivana dodatka. Takođe, dodatak kalcinirane gline dovodi do najvećeg smanjenja specifične mase i povećanja specifične površine kombinovanog veziva (cement + dodatak).

Tabela 4. Svojstva cementa s različitim dodacima

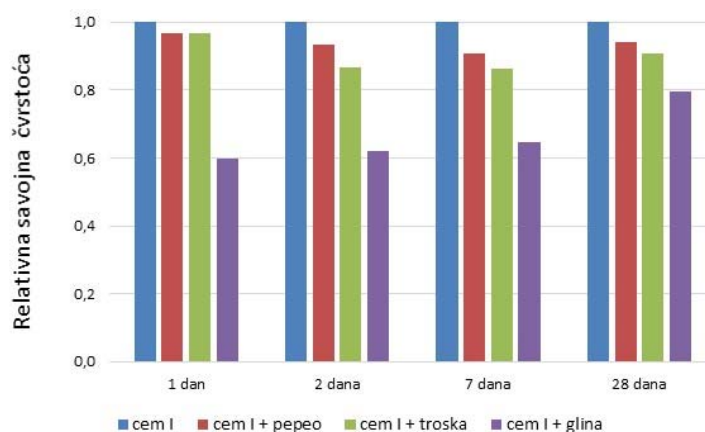
Svojstvo	Cement CEM I	CEM I (75%) + leteći pepeo (25%)	CEM I (75%) + GVPT(25%)	CEM I (75%) + kalcinirana glina(25%)
Specifična masa (g/cm ³)	3,11	3,01	3,01	2,98
Specifična površina (cm ² /g)	3510	3580	3680	3855
Standardna konzistencija (%)	28,2	24,8	26,0	28,0
Početak vezivanja (min)	150	180	195	250
Kraj vezivanja (min)	180	220	265	320

2.2.2. Savojsna i pritisna čvrstoća

Savojsna i pritisna čvrstoća cementnih pasti ispitane su na uzorcima oblika prizme dimenzija 40×40×160 mm prema standardu EN 196-1 [14], a u tabelama 5 i 6 predstavljeni rezultati ispitivanja. Kako bi se jasnije vidio efekat svakog dodatka, na slikama 3 i 4 predstavljene su relativne vrijednosti savojsne i pritisne čvrstoće u odnosu na referentni uzorak cementa bez dodatka.

Tabela 5. Rezultati ispitivanja savojsne čvrstoće

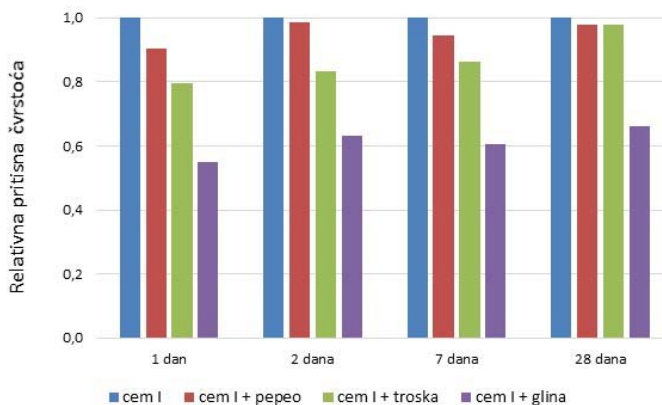
Uzorak	Savojsna čvrstoća (MPa)			
	1 dan	2 dana	7 dana	28 dana
Cement CEM I	3,0	4,5	6,5	8,8
CEM I (75%) + leteći pepeo (25%)	2,9	4,2	5,9	8,3
CEM I (75%) + GVPT (25%)	2,9	3,9	5,6	8,0
CEM I (75%) + kalcinirana glina (25%)	1,8	2,8	4,2	7,0



Slika 3. Relativne vrijednosti savojsne čvrstoće (u odnosu na referentni uzorak CEM I)

Tabela 6. Rezultati ispitivanja pritisne čvrstoće

Uzorak	Pritisna čvrstoća (MPa)			
	1 dan	2 dana	7 dana	28 dana
Cement CEM I	13,8	24,0	40,4	61,2
CEM I (75%) + leteći pepeo (25%)	12,5	23,7	38,2	60
CEM I (75%) + GVPT (25%)	11,0	20,0	34,8	59,9
CEM I (75%) + kalcinirana glina (25%)	7,6	15,2	24,5	40,6



Slika 4. Relativne vrijednosti pritisne čvrstoće (u odnosu na referentni uzorak – CEM I)

Kao što je i očekivano, rezultati ispitivanja savojne i pritisne čvrstoće pokazuju da su čvrstoće manje kod svih uzoraka koji sadrže dodatke u odnosu na čvrstoću uzorka bez dodataka. Međutim, pokazalo se da dodatak kalcinirane gline dovodi do značajno većeg pada čvrstoće nego što je to slučaj sa letećim pepelom i GVPT, što je posebno izraženo kod ranih čvrstoća (1 i 2 dana). Ipak, treba imati na umu da su leteći pepeo i GVPT korišteni u ovom istraživanju poznati kao vrlo kvalitetne sirovine koje se decenijama uspješno koriste za proizvodnju Portland kompozitnih cementata. Rezultati provedeni u okviru ovog istraživanja su to takođe potvrdili. Naime, utvrđeno je da čvrstoće uzoraka cementa s dodacima 25% letećeg pepela i GVPT već nakon 28 dana gotovo potpuno dostižu čvrstoće uzoraka čistog cementa. Zato nešto lošiji rezultati uzoraka s kalciniranom glinom u odnosu na uzorke s dodacima letećeg pepela i GVPT ne isključuju mogućnost njene primjene kao zamjenskog cementnog materijala. Da bi se utvrdilo da li je moguće poboljšati svojstva kalcinirane gline potrebno je proširiti istraživanja, odnosno utvrditi da li je na ekonomičan način moguće izvršiti obogaćivanje gline te optimizirati režim kalcinacije

3. ZAKLJUČAK

Hemijska analiza je pokazala da ispitivana glina sadrži najveći procenat SiO_2 i Al_2O_3 te manje procente K_2O , Fe_2O_3 , TiO_2 i drugih oksida. Mineraloška analiza, provedena DTA/TG i RDA metodom, potvrdila je prisustvo kvarca i glinenih minerala kaolinita, ilita i/ili muskovita u ispitivanoj glini.

Utvrđeno je da, u poređenju s letećim pepelom i GVPT, dodatak kalcinirane gline cementu dovodi do:

- povećanja specifične površine i smanjenja specifične mase veziva,
- povećanja standardne konzistencije,
- znatnog produženja vremena vezivanja,
- većeg pada čvrstoće u odnosu na čisti cement CEM I.

Pad savojne čvrstoće se smanjuje s produženjem vremena odležavanja uzoraka sa 40 % (1 dan) na 20 % (28 dana), a pad pritisne čvrstoće sa 45 % (1 dan) na 34 % (28 dana).

Na osnovu dobivenih rezultata može se zaključiti da je mineralni dodatak za cement dobiven kalcinacijom gline iz ležišta „Klokoti“ nižeg kvaliteta od letećeg pepela Termoelektrane Kakanj i GVPT iz tvornice ArcelorMittal Zenica. S ciljem definitivnog utvrđivanja mogućnosti primjene ove gline za proizvodnju mineralnog dodatka za cement, dalja istraživanja je potrebno usmjeriti na mogućnost njenog obogaćivanja (povećanja sadržaja glinenih minerala) i optimizaciju termičkog režima kalcinacije.

ZAHVALA

Ovaj rad je rezultat projekta naslova “Primjena kalcinirane gline u proizvodnji cementa i betona u cilju smanjenja emisije stakleničkih plinova” sufinansiranog od Federalnog ministarstva obrazovanja i nauke. Autori se zahvaljuju Ministarstvu na finansijskoj pomoći.

4. REFERENCE

- [1] Lea, F. M., & Hewlett, P. C. (2004). *Lea's chemistry of cement and concrete*. New York: Elsevier Butterworth-Heinemann.
- [2] Bušatlić I., Bušatlić N., Merdić N., Haračić N.: *Osnove hemije i tehnologije Portland cementa*, Štamparija Fojnica dd, Zenica 2018.
- [3] Zhou D.: *Developing supplementary cementitious materials from waste London clay*, doctoral thesis, Imperial College London, Faculty of Engineering, 2016
- [4] Oner M., *A study of intergrinding and separate grinding of blast furnace slag cement*, *Cement and Concrete Research* 30 (2000) 473-480
- [5] Khatib J. M., Baalbaki O., Elkordi A., Metakaolin, Chapter 15 in book “*Waste and Supplementary Cementitious Materials in Concrete*”, Publisher: Wood-head Publishing an imprint of Elsevier, 2018.
- [6] Mitrović A., Jevtić D., Miličić Lj., Ilić B.: *Karakteristike portland cementa sa dodatkom metakaolina dobijenog kalcinacijom domaće kaolinske gline*, *Materijali i konstrukcije* 53 (2010) 3 (32-43)
- [7] Hanein T., Thienel K. C., Zunino F., “*Clay calcination technology: State of the Art Review by the RILEM TC 282-CCL*”, [online], dostupno na: <https://link.springer.com/article/10.1617/s11527-021-01807-6>
- [8] Jovanović M., Mujkanović A., Bušatlić N., Haračić N., Čaušević A., *Partial Replacement of Cement with Calcined Clays from Central Bosnia*, 14th Scientific/Research Symposium with International Participation „*Metallic and Nonmetallic Materials*“, B&H, 27th-28th April 2023, 199-208
- [9] Čaušević A., *Ispitivanje mogućnosti djelimične zamjene cementa kalciniranim glinama s područja Busovače i Kiseljaka*, magistarski rad, Metalurško-tehnološki fakultet Univerziteta u Zenici, 2022.
- [10] Merdić N., Haračić N., Bušatlić I., Bušatlić N., Mujkanović A., *Possibility of Production of Metallurgical Cement Type CEM III/A 42.5N in Cement Plant Kakanj*, 14th Scientific/Research Symposium with International Participation „*Metallic and Nonmetallic Materials*“, B&H, 27th-28th April 2023, 209-213
- [11] Haračić N., Merdić N., Bušatlić I., Bušatlić N., *Development Of New Cement Type Cem Ii/C-M According To EN 197-5*, 14th Scientific/Research Symposium with International Participation „*Metallic and Nonmetallic Materials*“, B&H, 27th-28th April 2023, 214-217
- [12] *BAS EN 196-3:2018, Metode ispitivanja cementa – Dio 3: Određivanje vremena vezivanja i postojanosti*, Institut za standardizaciju Bosne i Hercegovine, 2018.
- [13] *BAS EN 196-6:2020, Metode ispitivanja cementa - Dio 6: Određivanje finoće cementa*, Institut za standardizaciju Bosne i Hercegovine, 2020.
- [14] *BAS EN 196-1:2018, Metode ispitivanja cementa - Dio 1: Određivanje čvrstoće*, Institut za standardizaciju Bosne i Hercegovine, 2018.