



Sveučilište u Zagrebu
Građevinski fakultet
Zavod za hidrotehniku
Katedra za zdravstvenu hidrotehniku i okolišno inženjerstvo



PROJEKT: **USPOSTAVNI ISTRAŽIVAČKI PROJEKT**

**REUSE OF SEWAGE SLUDGE IN CONCRETE INDUSTRY – FROM
MICROSTRUCTURE TO INNOVATIVE CONSTRUCTION
PRODUCTS (RESCUE)**

BROJ PROJEKTA: **7927**

PROJEKT FINANCIRA: **HRVATSKA ZAKLADA ZA ZNANOST**

ELABORAT: **IZVJEŠTAJ BR.10 –**

REZULTATI ISPITIVANJA NA CEMENTNOM MORTU

VRSTA ELABORATA: **TEHNIČKI IZVJEŠTAJ**

UGOVOR: **120-050/14**

GODINA ISTRAŽIVANJA: **2 (01.09.2015. – 31.08.2016.)**

DATUM: **Kolovoz, 2016.**

IZRAĐIVAČ: **GRAĐEVINSKI FAKULTET SVEUČILIŠTA U ZAGREBU**

AUTORI: **Dražen Vouk, doc.dr.sc.**

Domagoj Nakić, mag.ing.aedif.

Nina Štirmer, izv.prof.dr.sc.

Marijana Serdar, dr.sc.

Ana Baričević, dr.sc.

Lidija Valek Žulj, dr.sc.

Vilko Mandić, dr.sc.

DEKAN GRAĐEVINSKOG FAKULTETA

SVEUČILIŠTA U ZAGREBU

prof. dr. sc. Neven Kuspilić dipl. ing. grad.





Napomena:

Ovaj Izvještaj direktno se nastavlja na Izvještaj br. 4 „Rezultati ispitivanja na cementnom mortu“ iz kolovoza 2015. godine. Sve metode korištene prilikom provedenih analiza i ispitivanja na različitim uzorcima morta s ugrađenim pepelom iz muljeva s uređaja za pročišćavanje otpadnih voda opisane su u prethodno navedenom Izvještaju, a u nastavku će se dati prikaz rezultata dobivenih istim laboratorijskim ispitivanjima do sada obrađenih uzoraka cementnog morta tijekom druge godine istraživanja provedenih u sklopu projekta „RESCUE“ i to za svaki korišteni pepeo zasebno (ovisno o uređaju, tj. porijeklu mulja, temperaturi spaljivanja i eventualnim dodacima u slučaju suspaljivanja) te međusobna usporedba dobivenih rezultata. Prvi dio ovog Izvještaja odnosi se na rezultate dobivene ispitivanjima na mješavinama cementnog morta bez dodatka aditiva, dok su u drugom dijelu rezultati dobiveni na cementnom mortu s dodatkom aditiva.



Rezultati ispitivanja na cementnom mortu

1. Uvod

U odnosu na ispitivanja provedena u prvoj godini istraživanja, odabran je jedinstveni vodovezivni (v/v_e) omjer od 0,50, a varirali su se sljedeći parametri:

- temperatura spaljivanja (800 °C, 900 °C i 1000 °C, a za jedan dio ispitivanja i 700 °C),
- maseni udio pepela (%) kao zamjena za cement (5%, 10%, 20%, 30%).

Do sada su za potrebe ispitivanja na cementnom mortu tijekom druge godine istraživanja provedenih u sklopu projekta „RESCUE“ pripremljene i analizirane ukupno **30 različitih mješavina** korištenjem pepela s četiri UPOV-a (Karlovac, Koprivnica, Varaždin i Zagreb).

Za potrebe ispitivanja različitih utjecajnih parametara, predviđeno je da su potrebne količine cementnog morta (u litrama) za ispitivanje u svježem stanju jedne mješavine:

- 0,2 l za ispitivanje vremena vezanja,
- 1,0 l za ispitivanje udjela pora, od čega se ponovno upotrebljava 0,7 l morta
- ostala ispitivanja (temperatura, gustoća i konzistencija) omogućavaju ponovnu uporabu morta te ne ulaze u proračun potrebnog volumena morta.

Potrebne količine morta za ispitivanje u krutom stanju su:

- 2,304 l za ispitivanje čvrstoća na savijanje i tlak (3 x 3 prizmi: 1, 7 i 28 dana starosti)
- 1,57 l za ispitivanje plinopropusnosti (1 cilindar).

Ukupni proračunati volumen iznosi 4,07 litara [dm³] na što treba dodati moguće gubitke morta tijekom miješanja i ugradnje u iznosu 0,5 litara čija suma iznosi 4,57 litara. Radi lakšeg proračuna sastava morta i dodatne sigurnosti ukupna potrebna količina morta po jednoj mješavini zaokružena je na 5,0 l.



2. Materijal

Za potrebe ovog istraživanja korišten je drobljeni dolomit granulacije 0 – 4 mm iz kamenoloma Očura proizvođača Holcim (u skladu s EN 12620:2002+A1:2008).

Korišten je miješani portlandski cement, CEM II/B-M (S-V) 42,5N, trgovackog naziva Holcim Ekspert® cement (HRN EN 197-1). Dodatno su provedene i analize na dvije mješavine korištenjem cementa CEM I 52,5N.

Prilikom miješanja morta korištena je voda iz vodovoda (HRN EN 1008:2002).

3. Postupak miješanja i ugradnje cementnog morta

Cementni mort je miješan i potom ugrađivan u kalupe uobičajenim postupkom laboratorija Zavoda za materijale na Građevinskom fakultetu Sveučilišta u Zagrebu, prilagođenim potrebama miješanja morta s pepelom, na način kako je opisano u sklopu prethodno spominjanog Izvještaja br. 3 iz kolovoza 2015. godine.

4. Ispitivanja na cementnom mortu u svježem stanju

4.1 Gustoća

Gustoća svježeg morta određena je kvocijentom njegove mase i volumena koji zauzima kad je ugrađen na predviđeni način prema normi EN 1015-6:1998+A1:2006.

4.2 Temperatura

Temperatura mješavina cementnog morta određena je prema normi HRN U.M1.032:1981 korištenjem digitalnog ubodnog termometra (Slika 5).



4.3 Konzistencija

Konzistencija je određena pomoću stolića za protresanje (slika 6), na temelju norme EN 1015-3:1999.

4.4 Pore

Korištena je „Metoda pritiska“, koja se koristi za mortove s udjelom pora manjim od 20 %, a na temelju norme EN 1015-7:1998.

4.5 Vrijeme vezivanja

Vrijeme vezivanja se određuje promatranjem dubine prodiranja igle Vicat-ovog aparata (Slika 9) tijekom vremena u ispitivani mort prema normi HRN EN 480-2:1996.

5. Ispitivanja na cementnom mortu u očvrsnulom stanju

5.1 Mehaničke karakteristike

Ispitivanje mehaničkih karakteristika morta odnosi se na određivanje čvrstoće na savijanje i tlačne čvrstoće prema normi HRN EN 1015-11:1999.

5.2 Plinopropusnost

Plinopropusnost kao trajnosno svojstvo određena je na temelju određivanja koeficijenta plinopropusnosti RILEM Cembureau metodom.



6. Denominacija mješavina cementog morta

Radi jednostavnosti zapisivanja i lakše daljnje obrade rezultata mješavine su nazvane skraćeno.

Opis kratica mješavine:

M₅-B*

- M – mješavina
- ₅ – indeks označava udio pepela [%] kao zamjene za cement (₀ – 0 %, ₅ – 5 %, ₁₀ – 10 %, ₂₀ – 20 %, ₃₀ – 30 %)
- B – označava vodovezivni omjer ($B = v/v_e = 0,50$)
- * – indeks označava temperaturu spaljivanja mulja na kojoj je dobiven pepeo (bez (*) – 800 °C, * – 900 °C, ** – 1000 °C)

Primjer interpretacije:

M₂₀-B**, mješavina s udjelom pepela 20 %, dobivenog spaljivanjem mulja na 1000 °C i vodovezivnog omjera 0,50.

M₀-B, mješavina s udjelom pepela 0 % (referentna) i vodovezivnog omjera 0,50 (nema temperature spaljivanja jer se u referentnoj mješavini nije koristio pepeo).

Dodatno je, pri usporedbama rezultata dobivenih s pepelom s različitih uređaja, ispred oznake mješavine, dodana i kratica grada s čijeg UPOV potječe korišteni pepeo, odnosno mulj (Karlovac - KA, Koprivnica – KC, Varaždin - VZ i Zagreb - ZG).

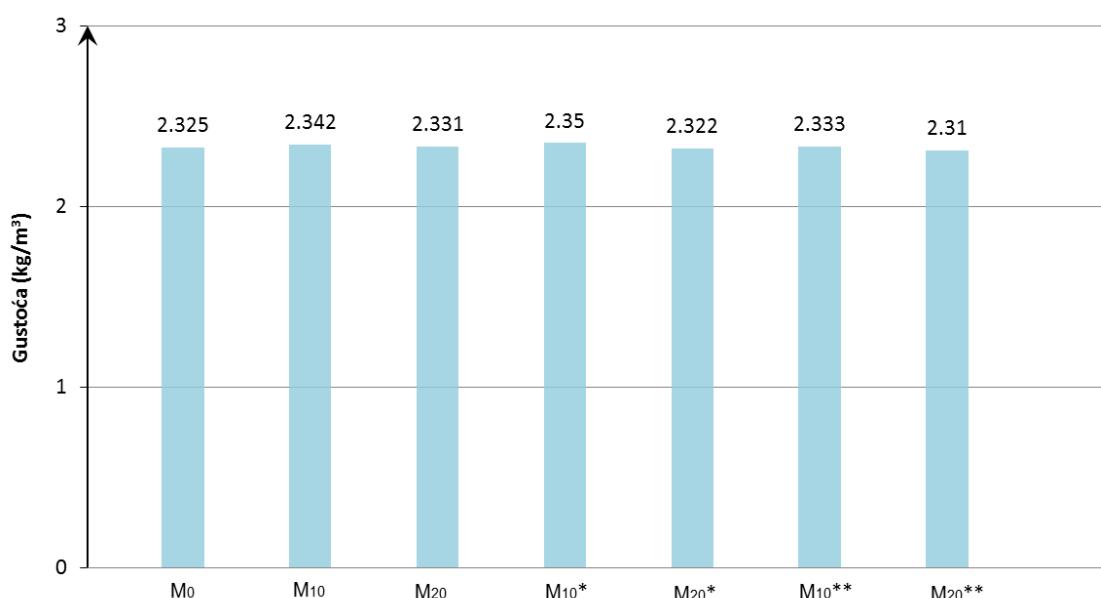


7. Rezultati ispitivanja na cementnom mortu s ugrađenim pepelom iz mulja s UPOV Varaždin

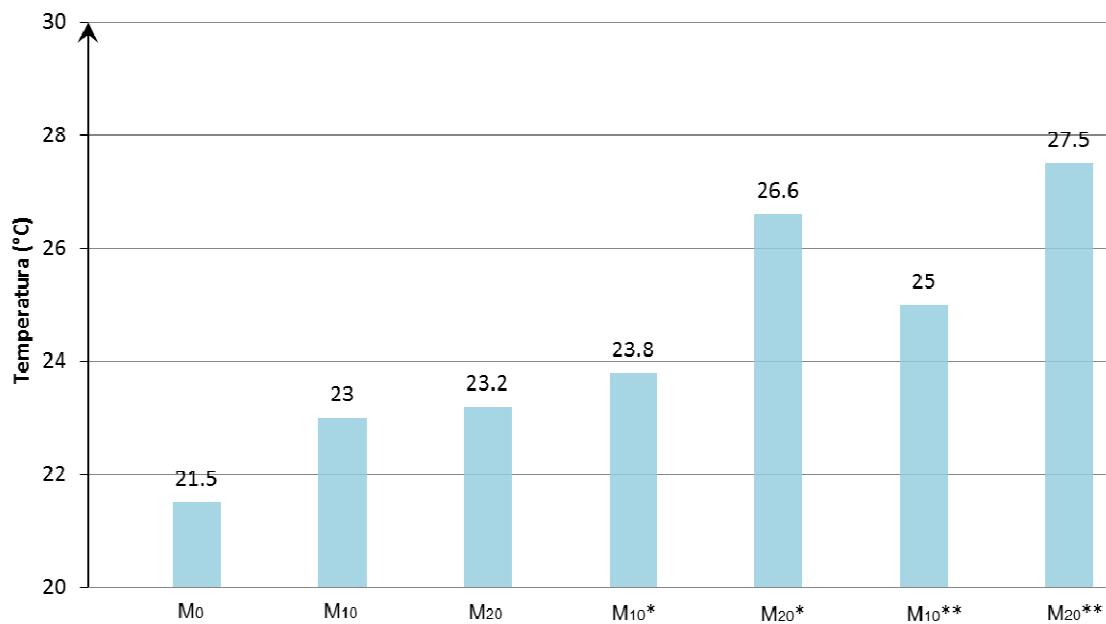
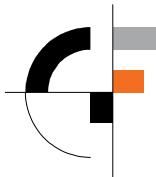
7.1 Rezultati ispitivanja na cementnom mortu u svježem stanju

Tablica 1 Rezultati ispitivanja na cementnom mortu u svježem stanju s ugrađenim pepelom dobivenim spaljivanjem mulja s UPOV Varaždin na 800, 900 i 1000°C (i na referentnoj mješavini)

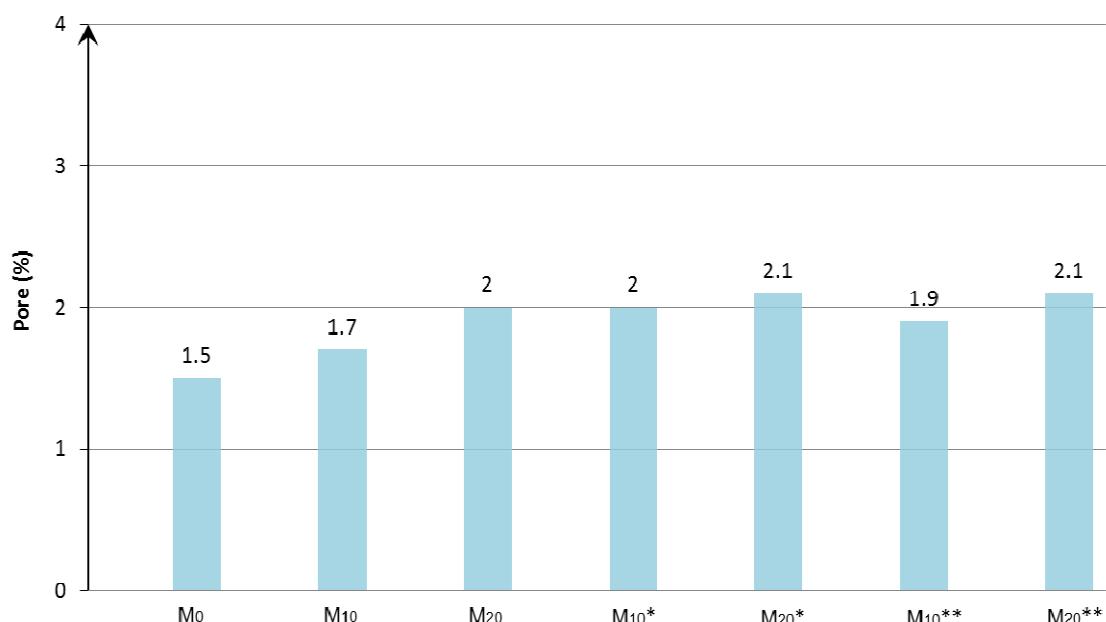
Oznaka mješavine	Gustoća (kg/dm ³)	Temperatura (°C)	Udio pora (%)	Vrijeme vezivanja (min)		Konzistencija (promjer rasprostiranja) (mm)
				početak	kraj	
M ₀ -B	2,325	21,5	1,5	40	130	160,0
M ₁₀ -B	2,342	23,0	1,7	45	120	155,0
M ₂₀ -B	2,331	23,2	2,0	45	120	155,0
M ₁₀ -B*	2,350	23,8	2,0	45	85	152,5
M ₂₀ -B*	2,322	26,6	2,1	70	100	137,5
M ₁₀ -B**	2,333	25,0	1,9	60	100	145,0
M ₂₀ -B**	2,310	27,5	2,1	45	65	135,0



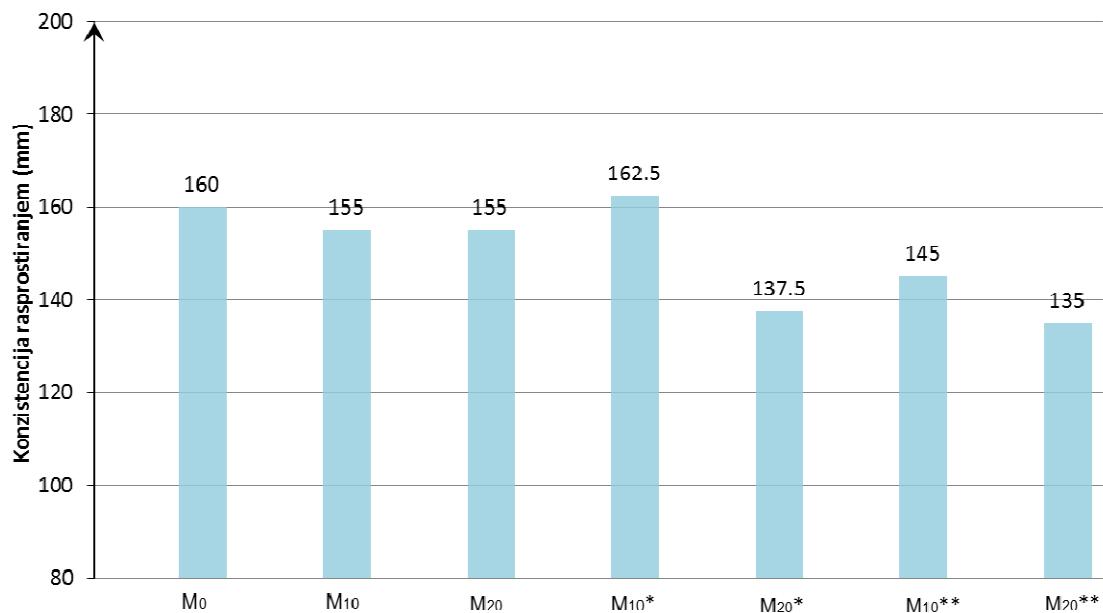
Slika 1 Gustoća svježeg cementnog morta s ugrađenim pepelom iz mulja s UPOV Varaždin dobivenim spaljivanjem na 800, 900 i 1000°C



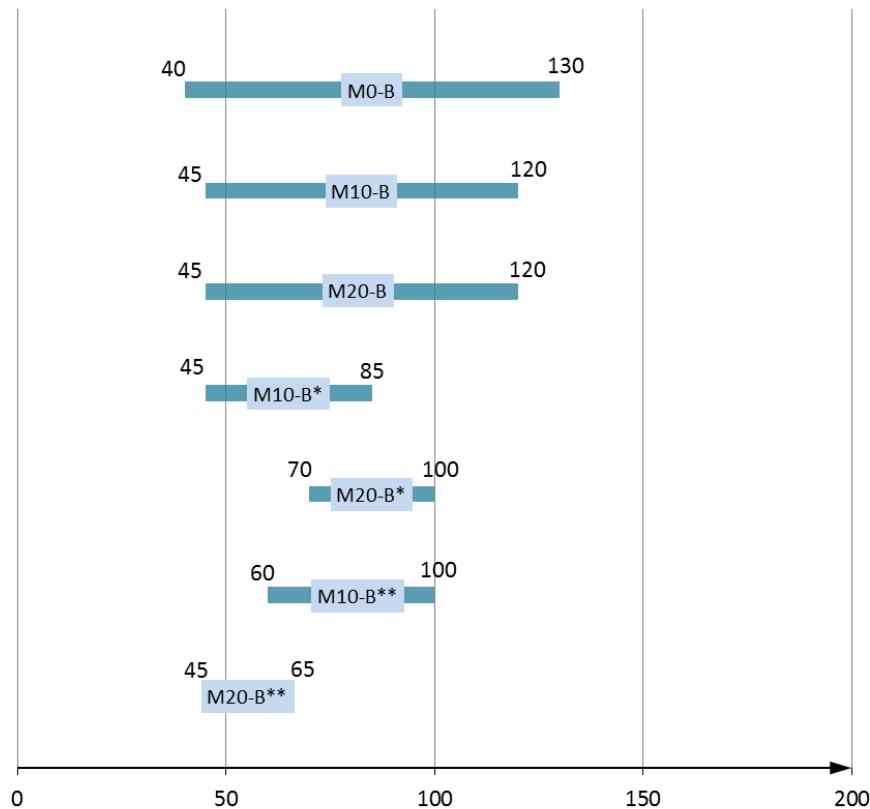
Slika 2 Temperatura svježeg cementnog morta s ugrađenim pepelom iz mulja s UPOV Varaždin dobivenim spaljivanjem na 800, 900 i 1000°C



Slika 3 Udio pora - rezultati ispitivanja na cementnom mortu s ugrađenim pepelom iz mulja s UPOV Varaždin dobivenim spaljivanjem na 800, 900 i 1000°C



Slika 4 Konzistencija (promjer rasprostiranja) - rezultati ispitivanja na cementnom mortu s ugrađenim pepelom iz mulja s UPOV Varaždin dobivenim spaljivanjem na 800, 900 i 1000°C



Slika 5 Vrijeme vezivanja (početak i kraj) - rezultati ispitivanja na cementnom mortu s ugrađenim pepelom iz mulja s UPOV Varaždin dobivenim spaljivanjem na 800, 900 i 1000°C



Analizom dobivenih vrijednosti gustoća cementnog morta (u svježem stanju) s dodatkom pepela dobivene su minimalne razlike s obzirom na udio dodanog pepela i primijenjenu temperaturu spaljivanja mulja.

U mješavinama s dodanim pepelom generalno su se razvile veće temperature u odnosu na referentne mješavine (bez dodanog pepela). Također, može se primijetiti da su se u mješavinama s pepelom dobivenim spaljivanjem mulja na 800°C razvile najniže temperature, dok su se u mješavinama s pepelom dobivenim na 900 i 1000°C razvile nešto više temperature. Najviša temperatura razvila se u mješavini s 20%-tним udjelom pepela dobivenim na 100°C.

Rezultati dobiveni na mortu s ugrađenim pepelom iz mulja s UPOV Zagreb potvrđuju generalni trend povećanja poroznosti s povećanjem udjela dodanog pepela. Također, ne primjećuju se značajnije razlike te stoga nije moguće izvući detaljnije zaključke o utjecaju temperature spaljivanja mulja na udio pora.

Potvrđeni su povećani zahtjevi za vodom te smanjena obradljivost mortova s povećanjem udjela dodanog pepela. S povećanjem temperature spaljivanja mulja primijećeno je značajno smanjenje obradljivosti, odnosno najlošiji rezultati po pitanju obradljivosti dobiveni su za mješavine s pepelom dobivenim spaljivanjem mulja na 1000°C.

Analizirajući prikazane rezultate može se uočiti generalni trend bržeg vezivanja mješavina s dodanim pepelom u odnosu na referntnu mješavinu. Detaljnije zaključke nije moguće izvući s obzirom na relativno manji broj mješavina s ovom vrstom pepela.

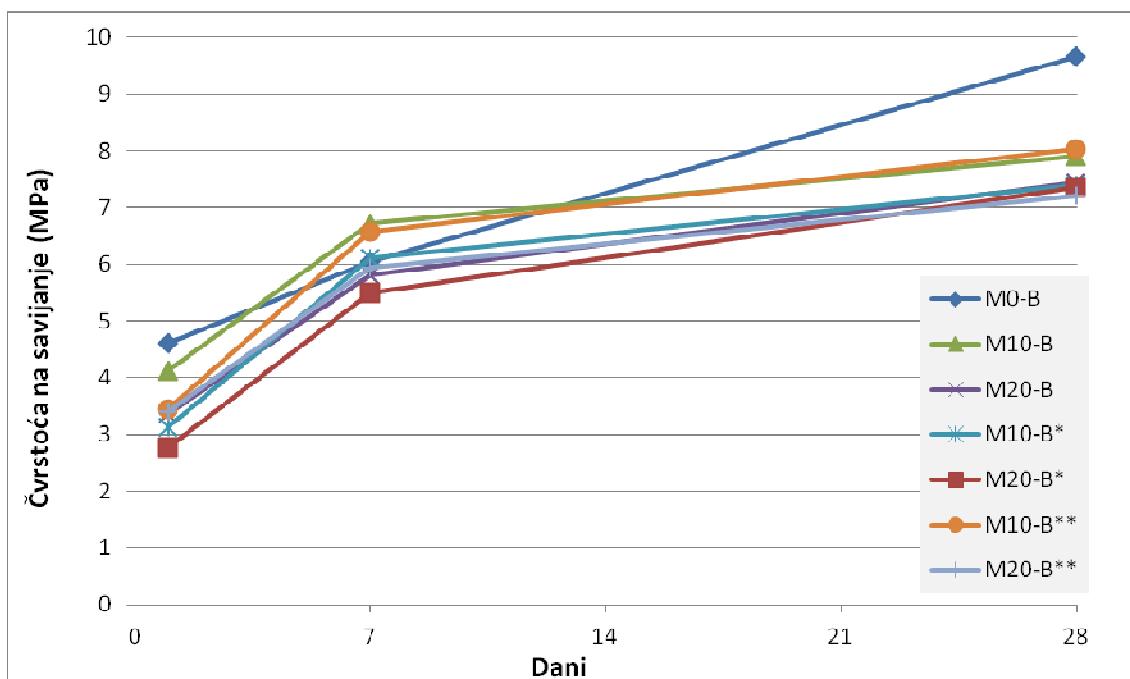


7.2 Rezultati ispitivanja na cementnom mortu u očvrsnulom stanju

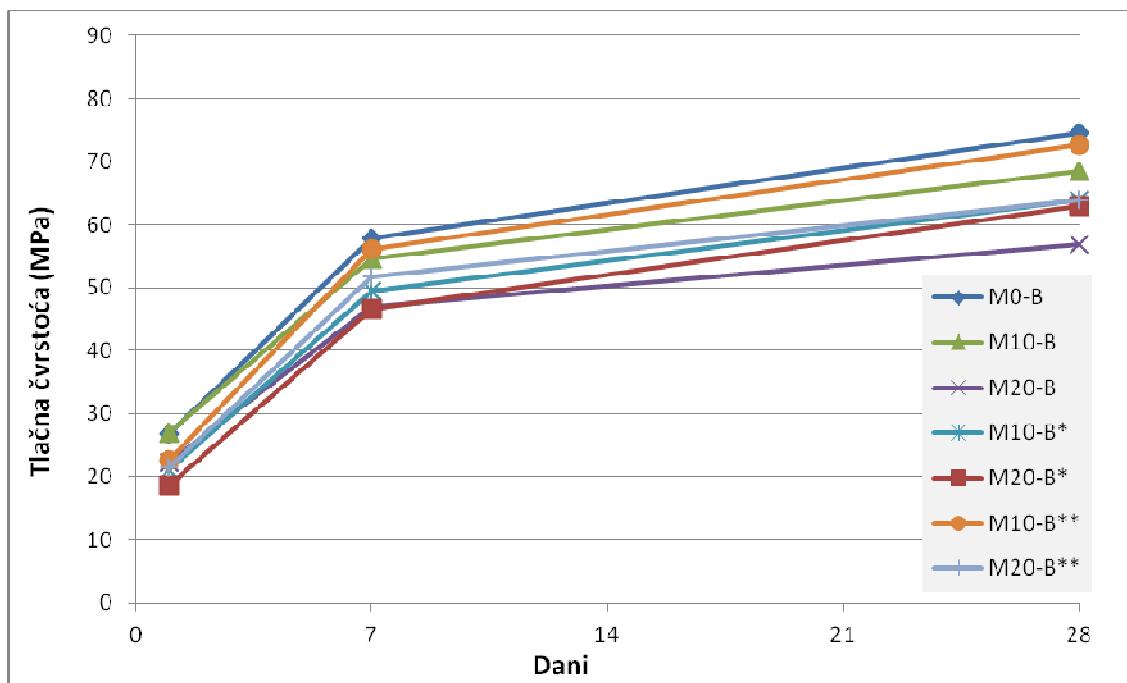
7.2.1 Mehaničke karakteristike

Tablica 2 Rezultati ispitivanja mehaničkih karakteristika na cementnom mortu u očvrsnulom stanju s ugrađenim pepelom dobivenim spaljivanjem mulja s UPOV Varaždin na 800, 900 i 1000°C (i na referentnoj mješavini)

Oznaka mješavine	Čvrstoća na savijanje (MPa)			Tlačna čvrstoća (MPa)		
	1 d	7 d	28 d	1 d	7 d	28 d
M ₀ -B	4,60	6,05	9,65	26,75	57,81	74,54
M ₁₀ -B	4,12	6,72	7,91	26,94	54,61	68,41
M ₂₀ -B	3,37	5,81	7,44	22,33	46,91	56,87
M ₁₀ -B*	3,13	6,10	7,40	21,17	49,45	64,00
M ₂₀ -B*	2,76	5,50	7,36	18,70	46,59	63,00
M ₁₀ -B**	3,44	6,58	8,03	22,67	56,09	72,58
M ₂₀ -B**	3,40	5,93	7,21	21,50	51,75	63,84



Slika 6 Čvrstoća na savijanje uzorka cementnog morta u ovisnosti o udjelu ugrađenog pepela dobivenog iz mulja s UPOV Varaždin spaljivanjem na 800, 900 i 1000°C ($v/v_e = 0,50$)



Slika 7 Tlačna čvrstoća uzorka cementnog morta u ovisnosti o udjelu ugrađenog pepela dobivenog iz mulja s UPOV Varaždin spaljivanjem na 800, 900 i 1000°C ($v/v_e=0,50$)

7.2.2 Plinopropusnost

Tablica 3 Rezultati ispitivanja plinopropusnosti na cementnom mortu u očvrsnulom stanju s ugrađenim pepelom dobivenim spaljivanjem mulja s UPOV Varaždin na 800, 900 i 1000°C (i na referentnoj mješavini)

Referentna mješavina – koef. plinopropusnosti ($\times 10^{-18} \text{ m}^2$) i ocjena otpornosti	Udio pepela (%)	Koeficijent plinopropusnosti ($\times 10^{-18} \text{ m}^2$) i ocjena otpornosti			
		800°C	900°C	1000°C	
$v/v_e = 0,50$	804 (mala)	10	apsolutno plinopropusno	593 (mala)	396 (mala)
		20	1146 (vrlo mala)	1105 (vrlo mala)	344 (mala)



7.3 Analiza rezultata ispitivanja na cementnom mortu u očvrsnulom stanju

Vrijednosti čvrstoće na savijanje i tlačne čvrstoće rastu s porastom vremena hidratacije za sve analizirane uzorke što je znak da u mortovima s dodanim pepelom dolazi do pucolanskih reakcija i posljedičnih pozitivnih učinaka na mehaničke karakteristike. Također, s povećanjem udjela dodanog pepela čvrstoće padaju.

Najbolje vrijednosti čvrstoća u odnosu na referentne mješavine pokazale su mješavine M₁₀-B i M₁₀-B**. Vrijednosti čvrstoća ovih dviju mješavina najbliže su vrijednosti čvrstoća referentne mješavine za sva razdoblja hidratacije (1, 7 i 28 dana).

Iz prikazanog seta rezultata, teško bi se moglo izvesti zaključke o utjecaju temperature spaljivanja mulja na dobivanje što boljih mehaničkih karakteristika morta s ugrađenim pepelom. Unatoč navedenom, potrebno je istaknuti da su zadovoljavajući rezultati dobiveni za sve primjenjene temperature spaljivanja pa tako i za najnižu od 800°C.

Analizirajući prikazane rezultate ispitivanja plinopropusnosti može se uočiti da ne postoji trend rasta/pada vrijednosti koeficijenta plinopropusnosti, odnosno smanjenja/povećanja otpornosti morta s povećanjem udjela pepela. Pojedini uzorci pokazuju pozitivan, a pojedini negativan trend. Također, iz ovog seta podataka moglo bi se zaključiti da koeficijent plinopropusnosti pada s povećanjem temperature spaljivanja mulja, tj. veća temperatura spaljivanja pridonosi povećanju otpornosti morta. Posebno je potrebno istaknuti mješavinu M10-B koja je svrstana u kategoriju „apsolutno plinopropusno“ budući da je dobivena nerealno visoka vrijednost koeficijenta plinopropusnosti.

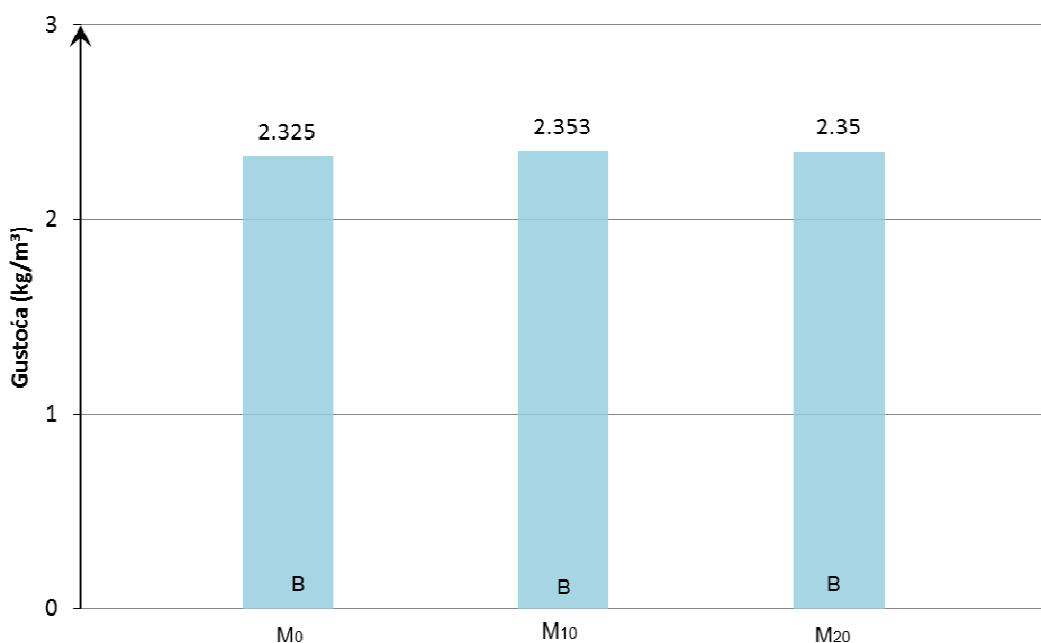


8. Rezultati ispitivanja na cementnom mortu s ugrađenim pepelom dobivenim na 700°C iz mulja s UPOV Zagreb

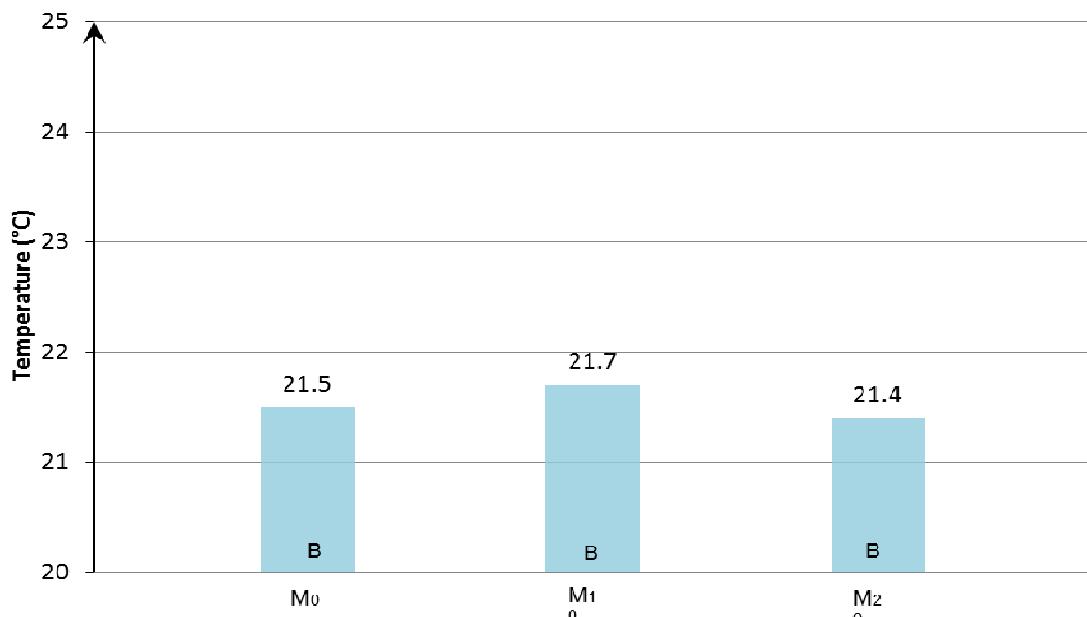
8.1 Rezultati ispitivanja na cementnom mortu u svježem stanju

Tablica 4 Rezultati ispitivanja na cementnom mortu u svježem stanju s ugrađenim pepelom dobivenim spaljivanjem mulja s UPOV Zagreb na 700°C (i na referentnoj mješavini)

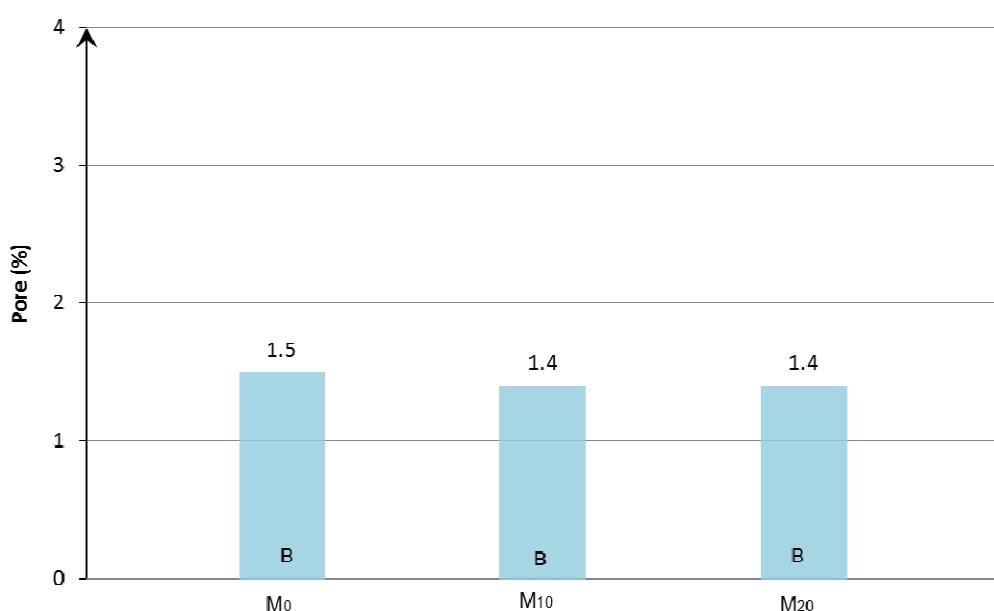
Oznaka mješavine	Gustoća (kg/dm ³)	Temperatura (°C)	Udio pora (%)	Vrijeme vezivanja (min)		Konzistencija (promjer rasprostiranja) (mm)
				početak	kraj	
M ₀ -B	2,325	21,5	1,5	40	130	160,0
M ₁₀ -B-700	2,353	21,7	1,4	60	150	172,5
M ₂₀ -B-700	2,350	21,4	1,5	45	150	160,0



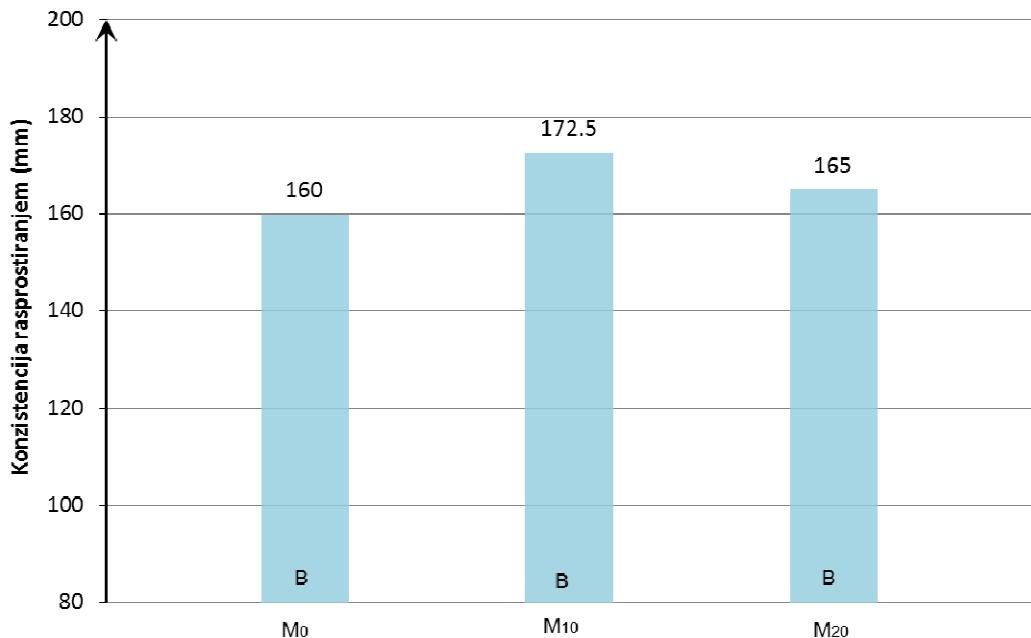
Slika 8 Gustoća svježeg cementnog morta s ugrađenim pepelom iz mulja s UPOV Zagreb dobivenim spaljivanjem na 700°C



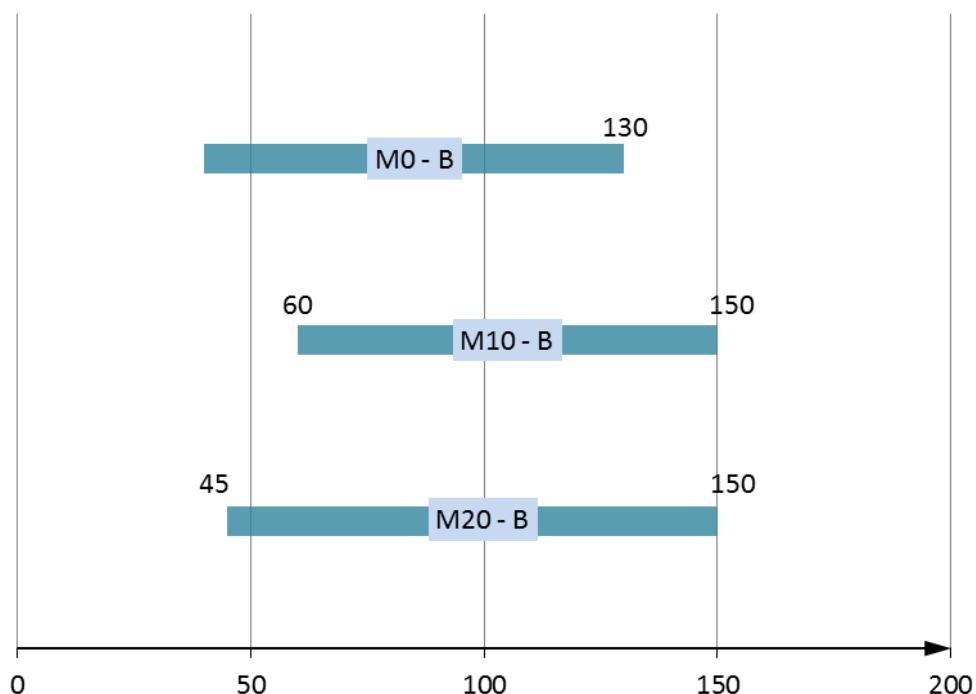
Slika 9 Temperatura svježeg cementnog morta s ugrađenim pepelom iz mulja s UPOV Zagreb dobivenim spaljivanjem na 700°C



Slika 10 Udio pora - rezultati ispitivanja na cementnom mortu s ugrađenim pepelom iz mulja s UPOV Zagreb dobivenim spaljivanjem na 700°C



Slika 11 Konzistencija (promjer rasprostiranja) - rezultati ispitivanja na cementnom mortu s ugrađenim pepelom iz mulja s UPOV Zagreb dobivenim spaljivanjem na 700°C



Slika 12 Vrijeme vezivanja (početak i kraj) - rezultati ispitivanja na cementnom mortu s ugrađenim pepelom iz mulja s UPOV Zagreb dobivenim spaljivanjem na 700°C



Analizom dobivenih vrijednosti gustoća cementnog morta (u svježem stanju) s dodatkom pepela dobivene su minimalne razlike s obzirom na udio dodanog pepela i primijenjenu temperaturu spaljivanja mulja uspoređujući dobivene rezultate s onima iz prve godine istraživanja i rezultatima dobivenim korištenjem pepela dobivenog spaljivanjem istog mulja na temperaturama od 800°C, 900°C i 1000°C.

U ovom slučaju nije zabilježen značajniji porast temperature svježeg morta s dodanim pepelom u odnosu na referentni mort koji ne sadrži pepeo. Slično vrijedi i za poroznost, tj. sadržaj zraka u mortovima s dodanim pepelom ne razlikuje se značajnije od onog u referentnom mortu (bez dodanog pepela).

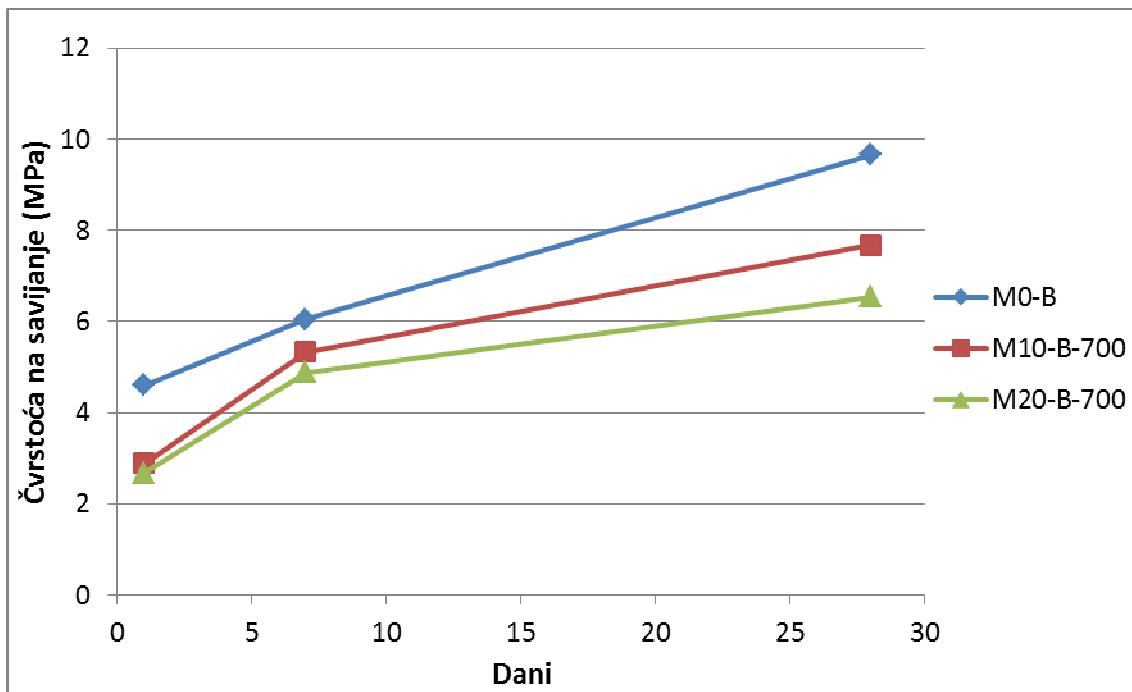
Potvrđeni su povećani zahtjevi za vodom te smanjena obradljivost mortova s dodanim pepelom, dok se početak i kraj vezivanja ne razlikuju značajnije od rezultata dobivenih na referentnom mortu.

8.2 Rezultati ispitivanja na cementnom mortu u očvrsnulom stanju

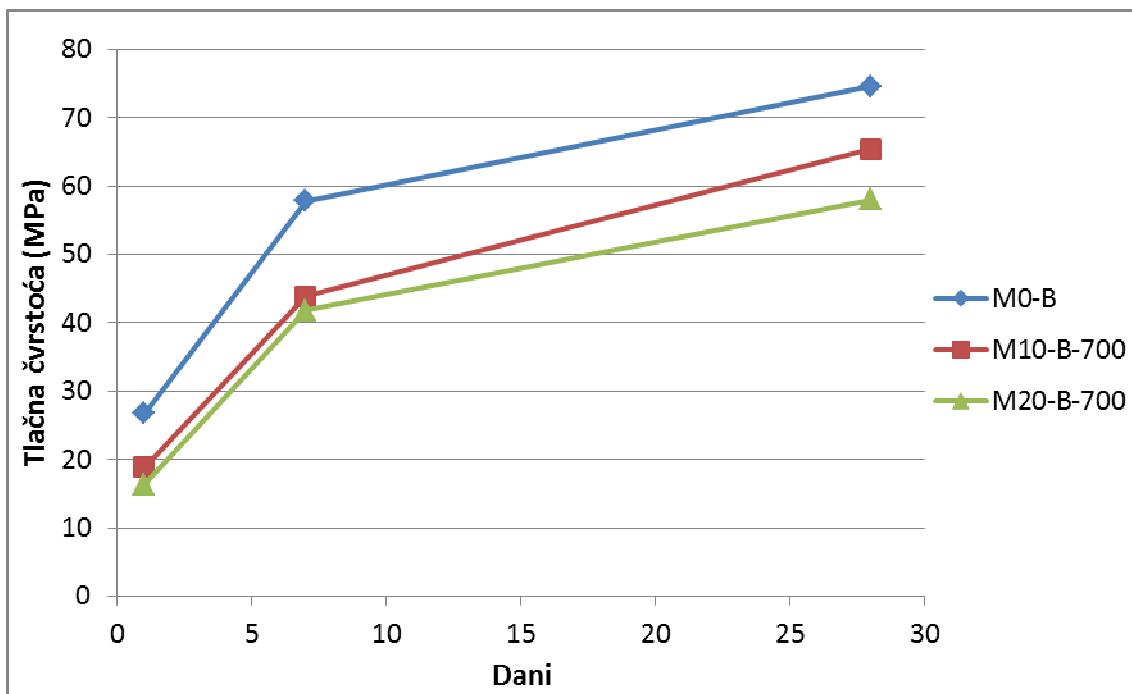
8.2.1 Mehaničke karakteristike

Tablica 5 Rezultati ispitivanja mehaničkih karakteristika na cementnom mortu u očvrsnulom stanju s ugrađenim pepelom dobivenim spaljivanjem mulja s UPOV Zagreb na 700°C (i na referentnoj mješavini)

Oznaka mješavine	Čvrstoća na savijanje (MPa)			Tlačna čvrstoća (MPa)		
	1 d	7 d	28 d	1 d	7 d	28 d
M ₀ -B	4,60	6,05	9,65	26,75	57,81	74,54
M ₁₀ -B-700	2,88	5,33	7,68	18,85	43,81	65,41
M ₂₀ -B-700	2,67	4,88	6,53	16,34	41,82	57,97



Slika 13 Čvrstoća na savijanje uzoraka cementnog morta u ovisnosti o udjelu ugrađenog pepela dobivenog iz mulja s UPOV Zagreb spaljivanjem na 700°C ($v/v_e=0,50$)



Slika 14 Tlačna čvrstoća uzoraka cementnog morta u ovisnosti o udjelu ugrađenog pepela dobivenog iz mulja s UPOV Zagreb spaljivanjem na 700°C ($v/v_e=0,50$)



8.2.2 Plinopropusnost

Tablica 6 Rezultati ispitivanja plinopropusnosti na cementnom mortu u očvrsnulom stanju s ugrađenim pepelom dobivenim spaljivanjem mulja s UPOV Zagreb na 700°C (i na referentnoj mješavini)

Referentna mješavina – koef. plinopropusnosti (x 10-18 m ²) i ocjena otpornosti	Koeficijent plinopropusnosti (x 10-18 m ²) i ocjena otpornosti	
	Udio pepela (%)	700°C
v/ve = 0,50	804 (mala)	10 906 (mala)
		20 907 (mala)

8.3 Analiza rezultata ispitivanja na cementnom mortu u očvrsnulom stanju

Vrijednosti čvrstoće na savijanje i tlačne čvrstoće rastu s porastom vremena hidratacije za sve analizirane uzorke što je znak da u mortovima s dodanim pepelom dolazi do pucolanskih reakcija i posljedičnih pozitivnih učinaka na mehaničke karakteristike. Također, s povećanjem udjela dodanog pepela čvrstoće padaju.

Uspoređujući prikazani set rezultata s rezultatima iz prve godine istraživanja na mortovima s ugrađenim pepelom iz istog mulja ali na višim temperaturama (800, 900 i 1000°C) može se zamjetiti da su rezultati čvrstoća dobiveni korištenjem pepela dobivenog na 700°C najlošiji. Uzrok tomu može biti u činjenici da je temperatura od 700°C ipak preniska za kompletno sagorijevanje mulja i formiranje pepela zadvoljavajućih karakteristika za korištenje u cementnim materijalima. Također, moguće je da na temperaturi od 700°C u uvjetima laboratorijskog splajivanja mulja u električnoj peći ne dolazi do cjelovite razgradnje organske komponente prisutne u mulju.

Na temelju prikazanih rezultata, utjecaj dodatka pepela dobivenog spaljivanjem mulja na 700°C na koeficijent plinopropusnosti i otpornost morta može se ocijeniti zanemarivim, a klasa otpornosti morta ostala je jednaka klasi otpornosti refrentnog morta.

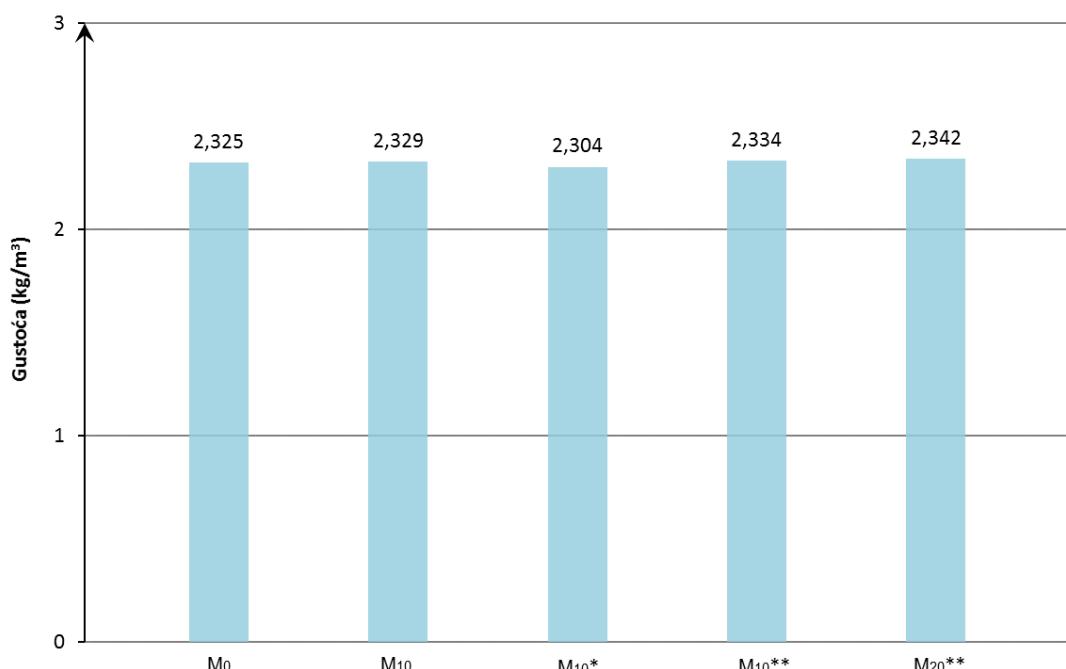


9. Rezultati ispitivanja na cementnom mortu s ugrađenim pepelom dobivenim iz mulja (bez dodatka vapna u procesu obrade mulja) s UPOV Zagreb

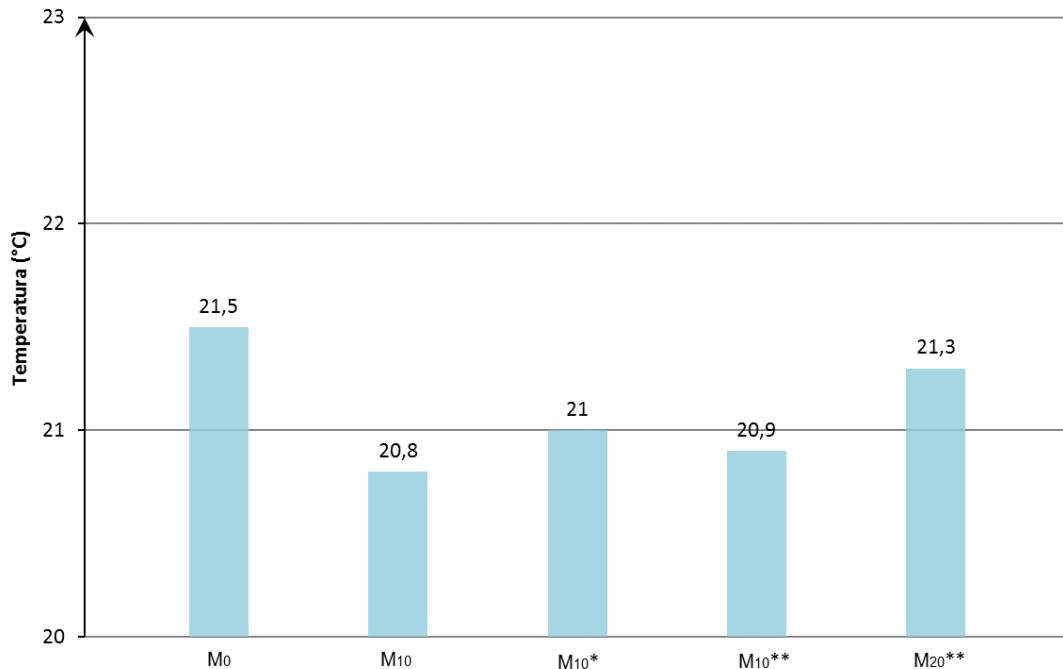
9.1 Rezultati ispitivanja na cementnom mortu u svježem stanju

Tablica 7 Rezultati ispitivanja na cementnom mortu u svježem stanju s ugrađenim pepelom dobivenim iz mulja (bez dodatka vapna u procesu obrade mulja) s UPOV Zagreb (i na referentnoj mješavini)

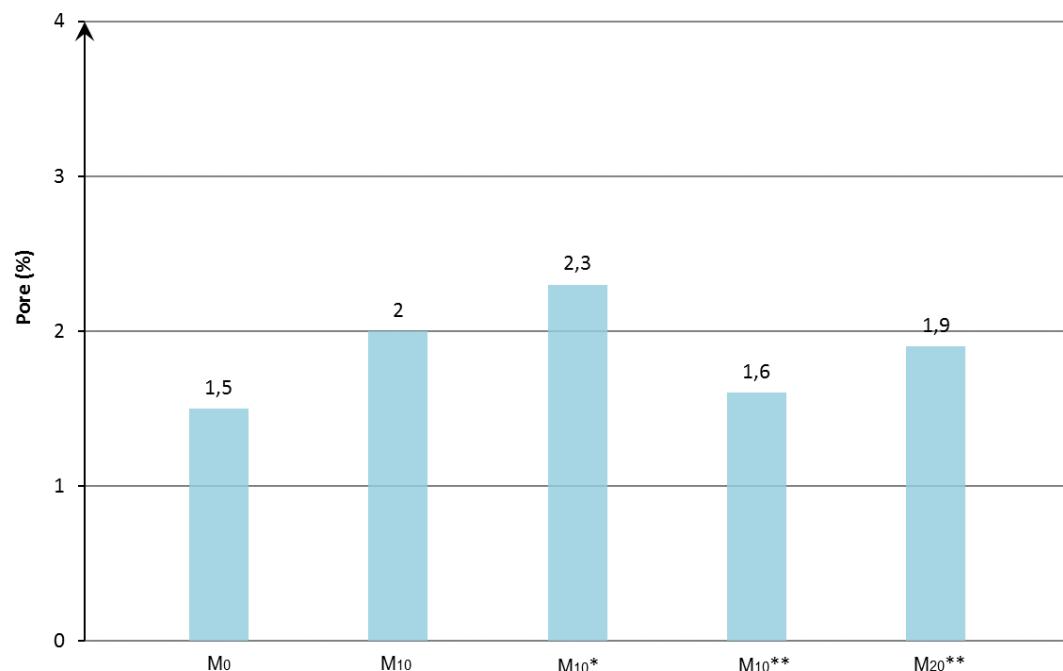
Oznaka mješavine	Gustoća (kg/dm ³)	Temperatura (°C)	Udio pora (%)	Vrijeme vezivanja (min)		Konzistencija (promjer rasprostiranja) (mm)
				početak	kraj	
M ₀ -B	2,325	21,5	1,5	40	130	160,0
M ₁₀ -B	2,329	20,8	2,0	60	100	162,5
M ₁₀ -B*	2,304	21,0	2,3	50	80	152,5
M ₁₀ -B**	2,334	20,9	1,6	45	80	155,0
M ₂₀ -B**	2,342	21,3	1,9	30	40	140,0



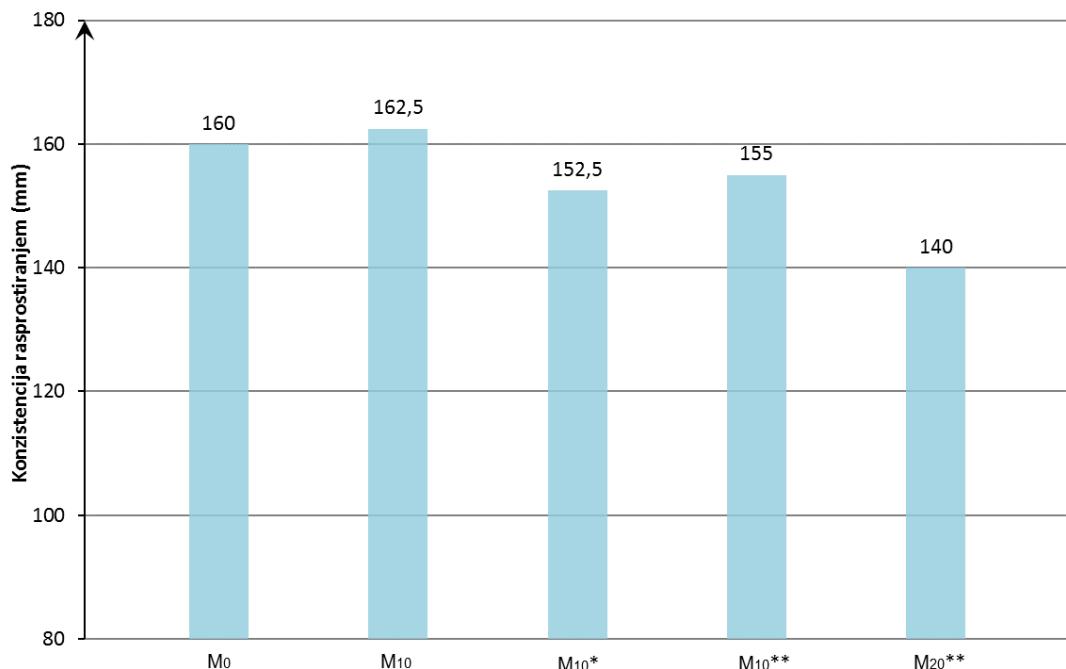
Slika 15 Gustoća svježeg cementnog morta s ugrađenim pepelom dobivenim iz mulja (bez dodatka vapna u procesu obrade mulja) s UPOV Zagreb na 800, 900 i 1000°C



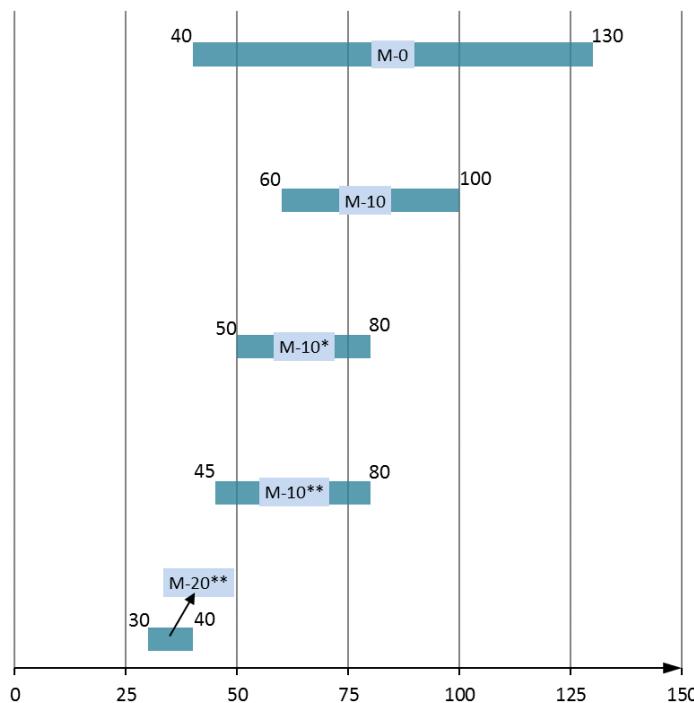
Slika 16 Temperatura svježeg cementnog morta s ugrađenim pepelom dobivenim iz mulja (bez dodatka vapna u procesu obrade mulja) s UPOV Zagreb na 800, 900 i 1000°C



Slika 17 Udio pora - rezultati ispitivanja na svježem cementnom mortu s ugrađenim pepelom dobivenim iz mulja (bez dodatka vapna u procesu obrade mulja) s UPOV Zagreb na 800, 900 i 1000°C



Slika 18 Konzistencija (promjer rasprostiranja) - rezultati ispitivanja na svježem cementnom mortu s ugrađenim pepelom dobivenim iz mulja (bez dodatka vapna u procesu obrade mulja) s UPOV Zagreb na 800, 900 i 1000°C



Slika 19 Vrijeme vezivanja (početak i kraj) - rezultati ispitivanja na svježem cementnom mortu s ugrađenim pepelom dobivenim iz mulja (bez dodatka vapna u procesu obrade mulja) s UPOV Zagreb na 800, 900 i 1000°C



Analizom dobivenih vrijednosti gustoća cementnog morta (u svježem stanju) s dodatkom pepela dobivene su minimalne razlike s obzirom na udio dodanog pepela i primijenjenu temperaturu spaljivanja mulja.

Zanimljivost u ovom dijelu istraživanja su nešto niže temperature svježeg morta kod mješavina s dodanim pepelom u odnosu na referntnu mješavinu što je u suprotnosti s rezultatima svih prijašnjih ispitivanja. Mogući uzrok tomu treba tražiti u smanjenom sadržaju CaO u pepelu dobivenom bez dodatka vapna u procesu obrade mulje i posljedično manje intenzivnim ranim rekacijama u mješavinama cementnog morta.

Rezultati potvrđuju generalni trend povećanja poroznosti s dodatkom pepela te povećanjem njegova udjela. Ne primjećuju se značajnije razlike o utjecaju temperature spaljivanja mulja na udio pora, iako je najveći sadržaj zraka dobiven za mješavinu s ugrađenim pepelom dobivenim na 900°C.

Potvrđeni su povećani zahtjevi za vodom te smanjena obradljivost mortova s povećanjem udjela dodanog pepela. Također, s povećanjem temperature spaljivanja mulja primjećeno je određeno smanjenje obradljivosti.

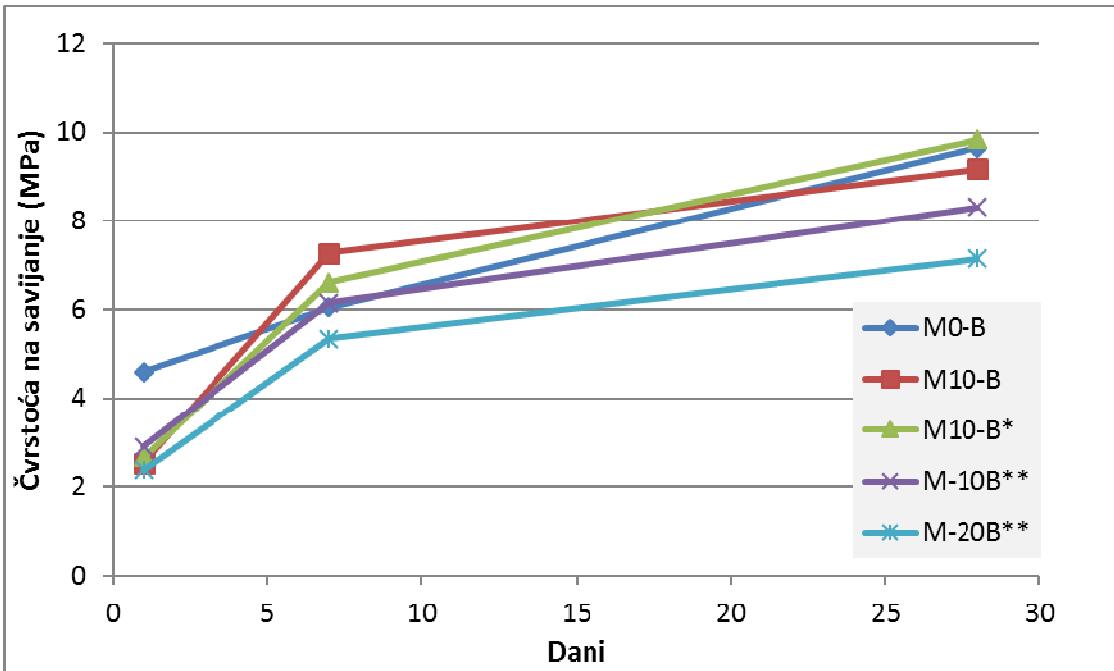
Analizirajući prikazane rezultate može se uočiti generalni trend bržeg vezivanja mješavina s dodanim pepelom u odnosu na referntnu mješavinu. Također, prisutno je značajno skraćenje vremena između početka i kaja vezivanja kod mješavina s dodanim pepelom, a što je izraženje s povećanjem temperature spaljivanja mulja.

9.2 Rezultati ispitivanja na cementnom mortu u očvrsnulom stanju

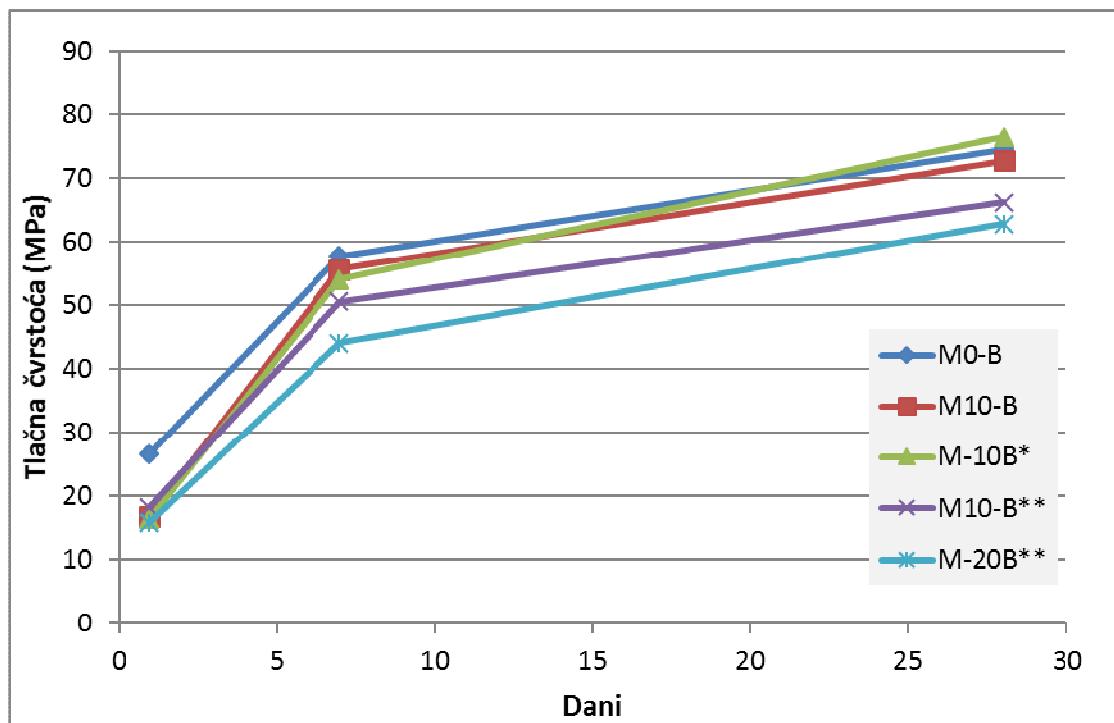
9.2.1 Mehaničke karakteristike

Tablica 8 Rezultati ispitivanja mehaničkih karakteristika na cementnom mortu u očvrsnulom stanju s ugrađenim pepelom dobivenim iz mulja (bez dodatka vapna u procesu obrade mulja) s UPOV Zagreb na 800, 900 i 1000°C

Oznaka mješavine	Čvrstoća na savijanje (MPa)			Tlačna čvrstoća (MPa)		
	1 d	7 d	28 d	1 d	7 d	28 d
M ₀ -B	4,6	6,05	9,65	26,75	57,81	74,54
M ₁₀ -B	2,53	7,27	9,18	16,93	55,7	72,75
M ₁₀ -B*	2,66	6,61	9,83	16,55	54,06	76,45
M ₁₀ -B**	2,91	6,15	8,31	18,34	50,59	66,29
M ₂₀ -B**	2,38	5,35	7,14	15,95	44,08	62,83



Slika 20 Čvrstoća na savijanje uzoraka cementnog morta u ovisnosti o udjelu ugrađenog pepela dobivenog iz mulja (bez dodatka vapna u procesu obrade mulja) s UPOV Zagreb na 800, 900 i 1000°C



Slika 21 Tlačna čvrstoća uzoraka cementnog morta u ovisnosti o udjelu ugrađenog pepela dobivenog iz mulja (bez dodatka vapna u procesu obrade mulja) s UPOV Zagreb na 800, 900 i 1000°C



9.2.2 Plinopropusnost

Tablica 9 Rezultati ispitivanja plinopropusnosti na cementnom mortu u očvrsnulom stanju s ugrađenim pepelom dobivenim iz mulja (bez dodatka vapna u procesu obrade mulja) s UPOV Zagreb na 800, 900 i 1000°C

	Referentna mješavina – koef. plinopropusnosti (x 10-18 m2) i ocjena otpornosti	Udio pepela (%)	Koeficijent plinopropusnosti (x 10-18 m2) i ocjena otpornosti		
			800°C	900°C	1000°C
v/ve = 0,50	804 (mala)	10	480 (mala)	557 (mala)	700 (mala)
		20	/	/	572 (mala)

9.3 Analiza rezultata ispitivanja na cementnom mortu u očvrsnulom stanju

Vrijednosti čvrstoće na savijanje i tlačne čvrstoće rastu s porastom vremena hidratacije za sve analizirane uzorke što je znak da u mortovima s dodanim pepelom dolazi do pucolanskih reakcija i posljedičnih pozitivnih učinaka na mehaničke karakteristike. Također, s povećanjem udjela dodanog pepela čvrstoće generalno opadaju, ali neke mješavine s dodanim pepelom u pojedinim periodima hidratacije razvijajučvrstoće jednakovrijedne ili čak veće od onih referentne mješavine.

Analizirajući prikazani set rezultata očigledno je da se svi dobiveni rezultati ispitivanja mehaničkih karakteristika mogu ocijeniti zadovoljavajućima. Pritom je potrebno istaknuti da su nešto lošiji rezultati dobiveni korištenjem pepela dobivenog na 1000°C u odnosu na druge dvije temperature spaljivanja mulja. I u ovom slučaju (usprkos relativno malom broju analiziranih mješavina) temperatura spaljivanja mulja od 900°C pokazala se optimalnom sa stajališta očuvanja pucolanskih svojstava rezultirajućeg pepela.

Na temelju prikazanih rezultata, utjecaj dodatka pepela dobivenog spaljivanjem mulja na koeficijent plinopropusnosti i otpornost morta je minimalan, a klasa otpornosti morta ostala je jednaka klasi otpornosti refrentnog morta. Ipak, potrebno je istaknuti da su sve analizirane mješavine s dodatkom pepela dale niže vrijednosti koeficijenta plinopropusnosti u odnosu na referntnu mješavinu što znači i nešto bolju otpornost morta. Stoga se u ovom slučaju dodatak pepela može ocijeniti kao poželjan.

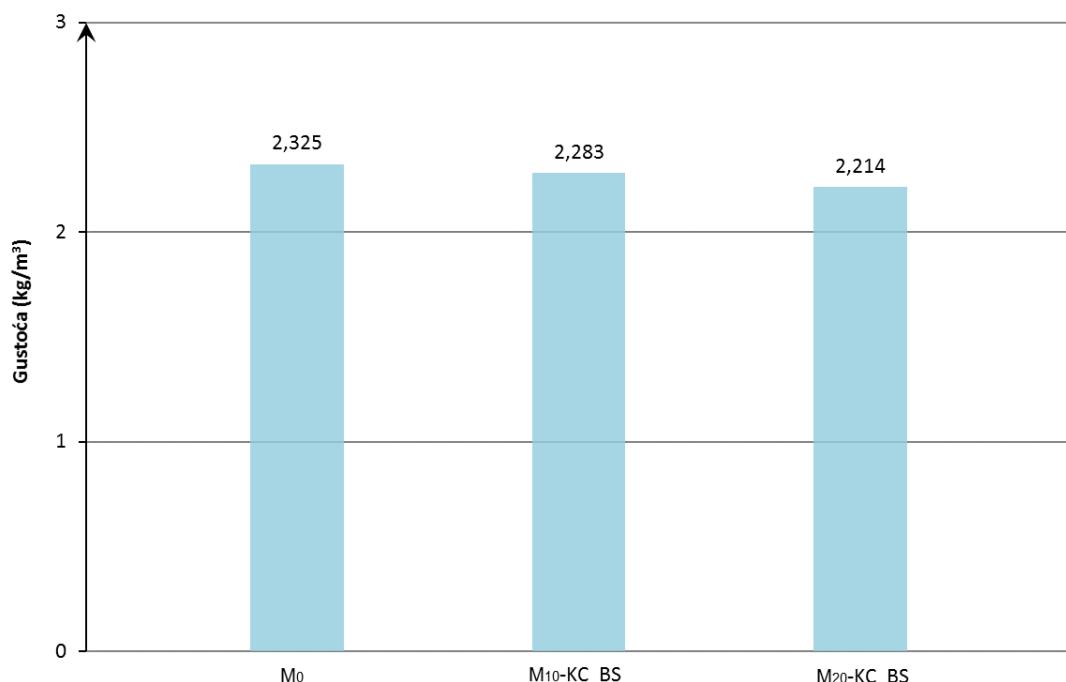


10. Rezultati ispitivanja na cementnom mortu s ugrađenim muljem (bez spaljivanja) s UPOV Koprivnica

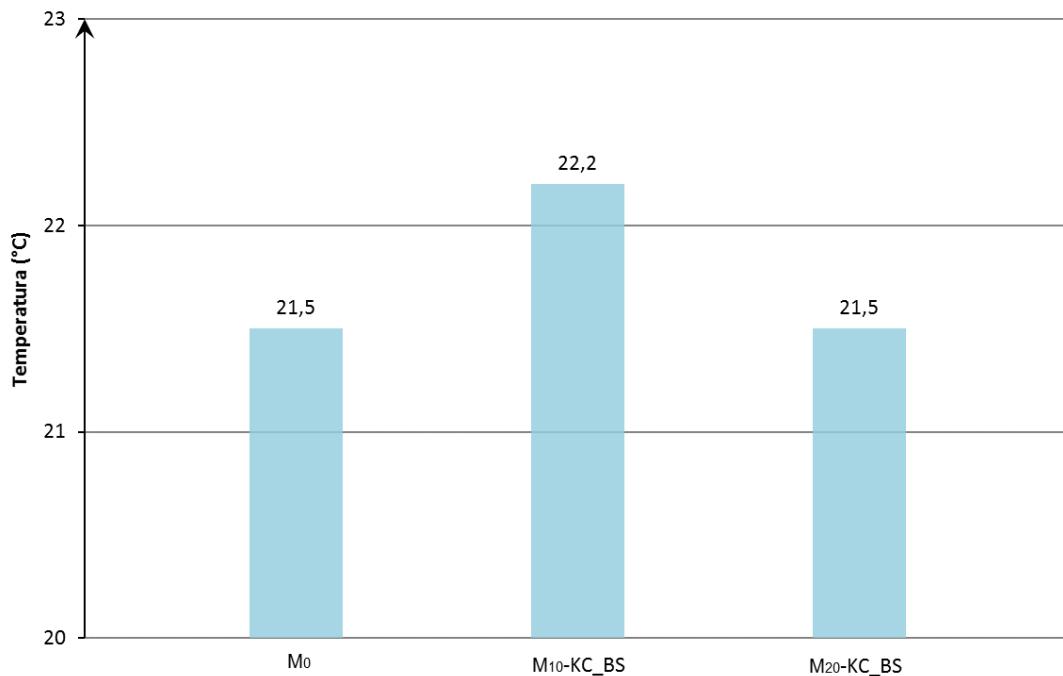
10.1 Rezultati ispitivanja na cementnom mortu u svježem stanju

Tablica 10 Rezultati ispitivanja na cementnom mortu u svježem stanju s ugrađenim pepelom dobivenim spaljivanjem mulja s UPOV Zagreb na 700°C (i na referentnoj mješavini)

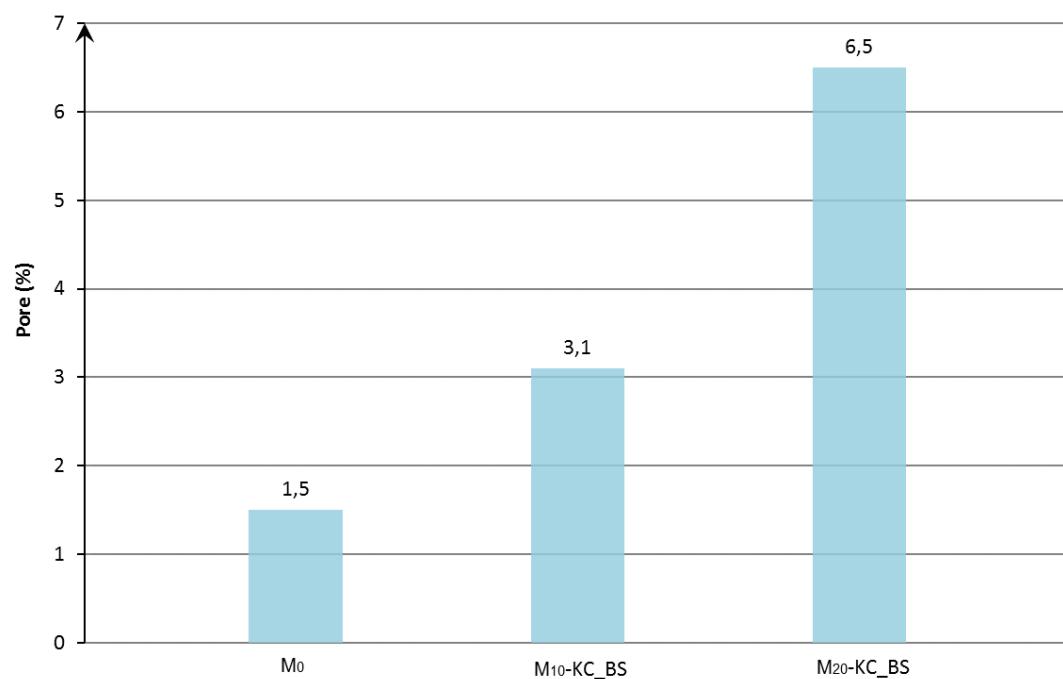
Oznaka mješavine	Gustoća (kg/dm ³)	Temperatura (°C)	Udio pora (%)	Vrijeme vezivanja (min)		Konzistencija (promjer rasprostiranja) (mm)
				početak	kraj	
M ₀ -B	2,325	21,5	1,5	40	130	160,0
M ₁₀ -B-KC_BS	2,283	22,2	3,1	50	80	161,5
M ₂₀ -B-KC_BS	2,214	21,5	6,5	60	90	157,5



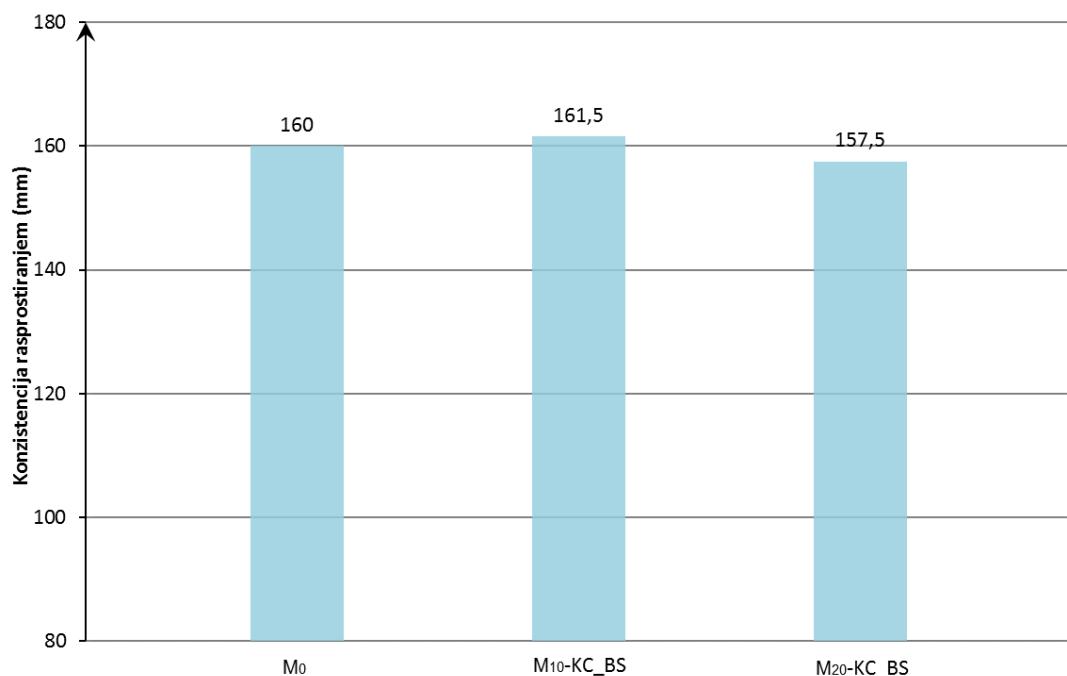
Slika 22 Gustoća svježeg cementnog morta s ugrađenim muljem (bez spaljivanja) s UPOV Koprivnica



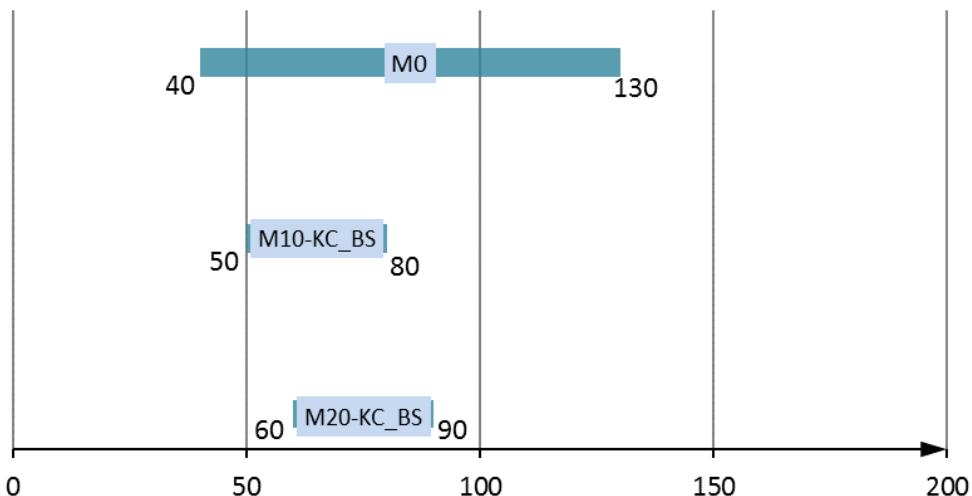
Slika 23 Temperatura svježeg cementnog morta s ugrađenim muljem (bez spaljivanja) s UPOV Koprivnica



Slika 24 Udio pora - rezultati ispitivanja na cementnom mortu s ugrađenim muljem (bez spaljivanja) s UPOV Koprivnica



Slika 25 Konzistencija (promjer rasprostiranja) - rezultati ispitivanja na cementnom mortu s ugrađenim muljem (bez spaljivanja) s UPOV Koprivnica



Slika 26 Vrijeme vezivanja (početak i kraj) - rezultati ispitivanja na cementnom mortu s ugrađenim muljem (bez spaljivanja) s UPOV Koprivnica

Analizom dobivenih vrijednosti gustoća cementnog morta (u svježem stanju) s dodatkom mulja (bez spaljivanja) s UPOV Koprivnica zamijećen je blagi pad vrijednosti gustoće svježeg morta s povećanjem udjela dodanog mulja što se razliku od do sada provedenih istraživanja kada je s dodatkom pepela iz dobivenog spaljivanjem mulja gustoća morta uglavnom ostajala podjednaka.



U ovom slučaju zabilježen je blagi porast temperature svježeg morta s dodanim muljem u odnosu na referentni mort koji ne sadrži mulj, ali je veći porast temperure zabilježen u mješavini s 10%-tним udjelom mulja u odnosu na mješavinu s 20%-tним udjelom mulja.

Poroznost, tj. sadržaj zraka u mortovima s dodanim muljem značajnije raste u odnosu na referentni mort (bez dodanog mulja).

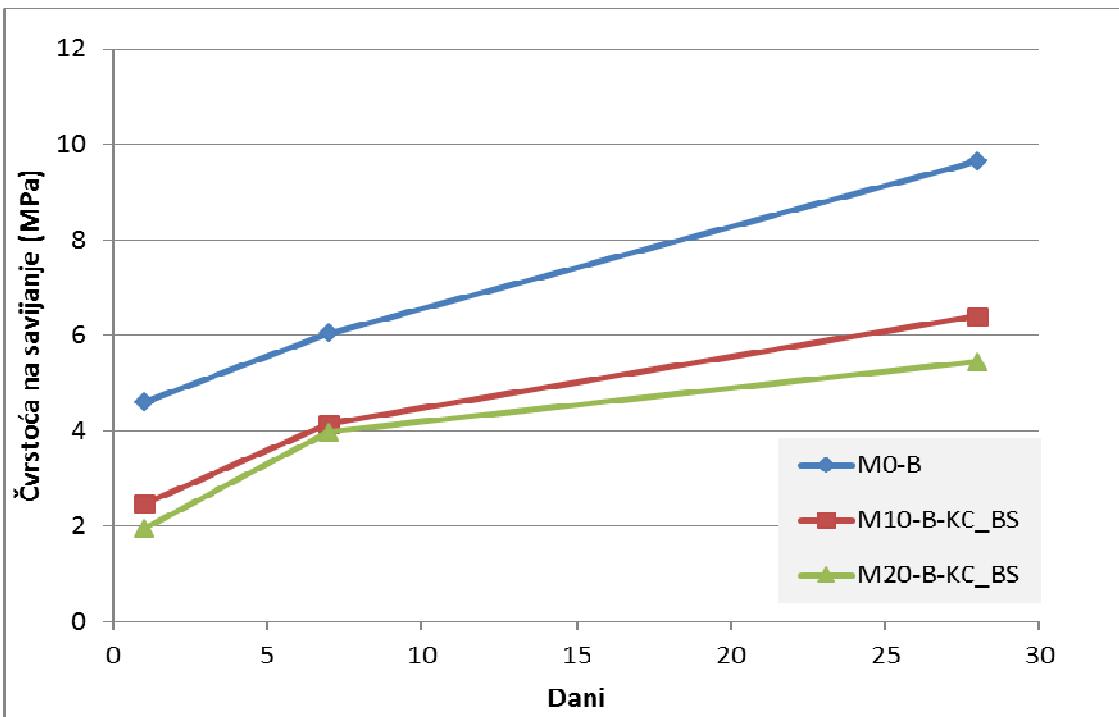
Za razliku od prethodno provedenih istraživanja, nije zabilježeno značajnije smanjenje obradljivosti morta s dodavanjem ovog tipa mulja. Nadalje, početak vezivanja je blago odgođen s povećanjem udjela dodanog mulja, dok je kraj vezivanja zabilježen ranije u odnosu na refrentni mort.

10.2 Rezultati ispitivanja na cementnom mortu u očvrsnulom stanju

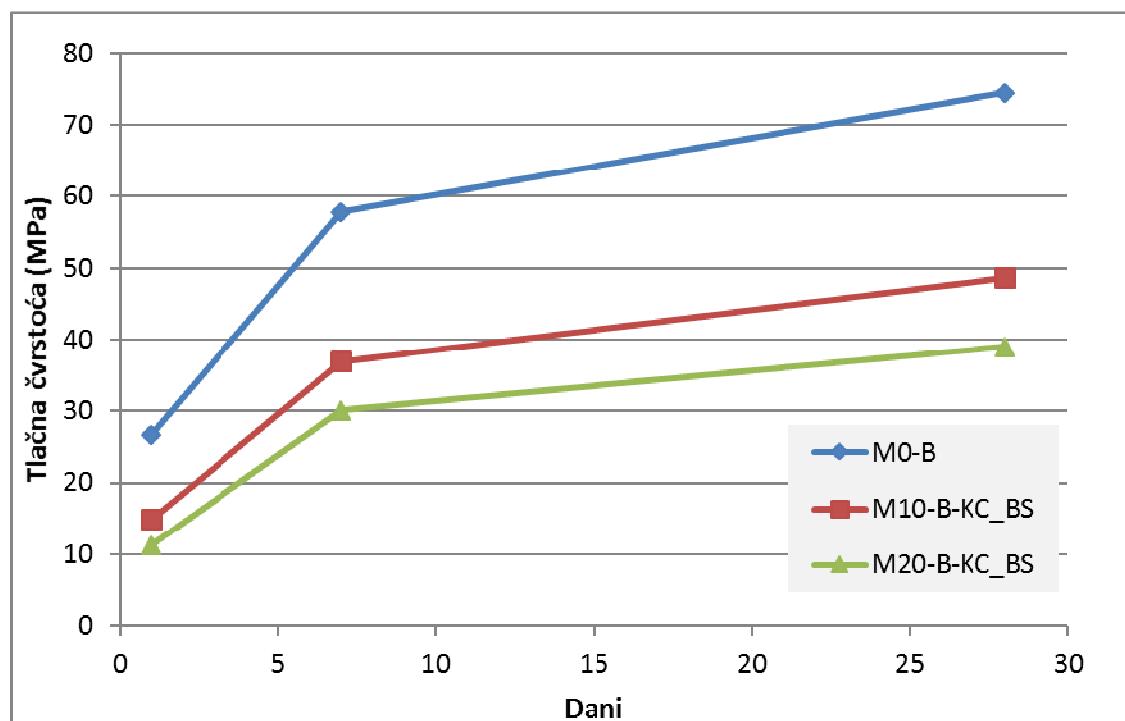
10.2.1 Mehaničke karakteristike

Tablica 11 Rezultati na cementnom mortu s ugrađenim muljem (bez spaljivanja) s UPOV Koprivnica

Oznaka mješavine	Čvrstoća na savijanje (MPa)			Tlačna čvrstoća (MPa)		
	1 d	7 d	28 d	1 d	7 d	28 d
M ₀ -B	4,60	6,05	9,65	26,75	57,81	74,54
M ₁₀ -B-KC_BS	2,47	4,15	6,41	14,97	36,95	48,67
M ₂₀ -B-KC_BS	1,95	3,98	5,45	11,28	30,11	38,96



Slika 27 Čvrstoća na savijanje uzorka cementnog morta u ovisnosti o udjelu ugrađenog mulja (bez spaljivanja) s UPOV Koprivnica



Slika 28 Tlačna čvrstoća uzorka cementnog morta u ovisnosti o udjelu ugrađenog mulja (bez spaljivanja) s UPOV Koprivnica



10.2.2 Plinopropusnost

Tablica 12 Rezultati ispitivanja plinopropusnosti na cementnom mortu u očvrnulom stanju s muljem (bez spaljivanja) s UPOV Koprivnica

	Referentna mješavina – koef. plinopropusnosti ($\times 10^{-18} \text{ m}^2$) i ocjena otpornosti	Udio pepela (%)	Koeficijent plinopropusnosti ($\times 10^{-18} \text{ m}^2$) i ocjena otpornosti
			KC_BS
$v/v_e = 0,50$	804 (mala)	10	1378 (vrlo mala)
		20	1051 (vrlo mala)

10.3 Analiza rezultata ispitivanja na cementnom mortu u očvrnulom stanju

Vrijednosti čvrstoće na savijanje i tlačne čvrstoće rastu s porastom vremena hidratacije za sve analizirane uzorke što je znak da i u mortovima s dodanim muljem dolazi do određenih reakcija i posljedičnih pozitivnih učinaka na mehaničke karakteristike. Također, s povećanjem udjela dodanog mulja čvrstoće značajnije opadaju (pad čvrstoća i preko 50% u odnosu na referentni mort kod mješavina s 20%-tним udjelom ovog tipa mulja).

Na temelju prikazanih rezultata, utjecaj dodatka mulja na koeficijent plinopropusnosti i otpornost morta je negativan, a klasa otpornosti morta pala je za jedan razred (iz „mala“ u „vrlo mala“).

Očigledno je da dodatak termički neobrađenog mulja ne daje željene rezultate. Iako se radi o mulju dobivenom posebno patentiranim „MID-MIX“ procesom (proces opisan u sklopu izvještaja iz prve godine istraživanja) nedvojbeno je da je u tako dobivenom mulju sadržaj organske i druge tvari podložne razgradnji još uvijek značajan, a čemu svjedoče rezultati ispitivanja sadržaja zraka u svježem mortu (izrazito visoka poroznost), ali i rezultati mehaničkih ispitivanja te ispitivanja otpornosti takvih mortova.

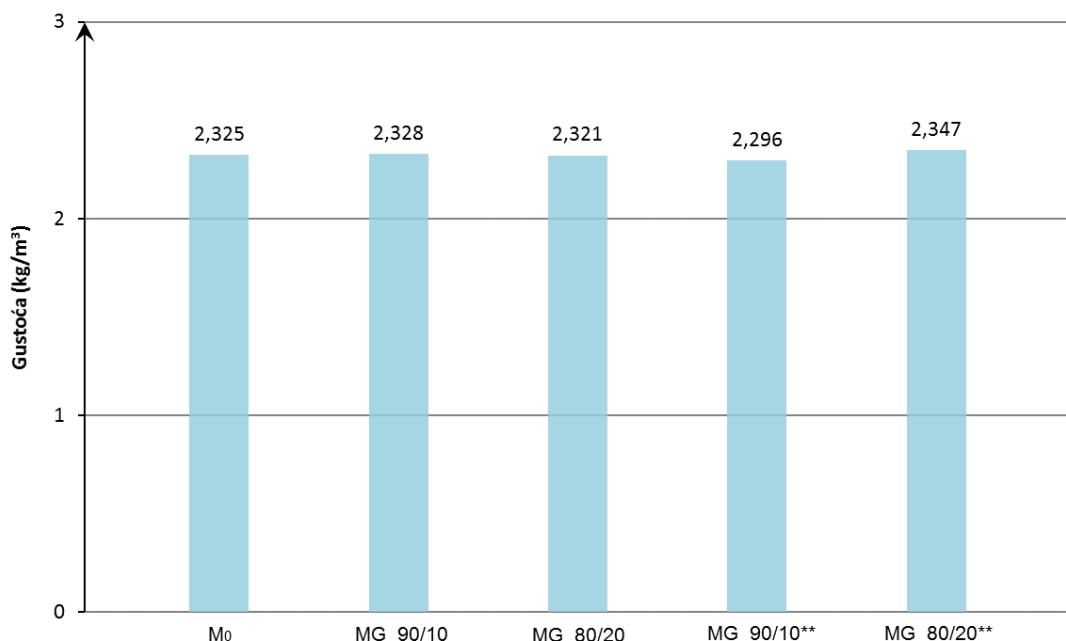


11. Rezultati ispitivanja na cementnom mortu s ugrađenim 20%-tним udjelom pepela dobivenog suspaljivanjem mulja s UPOV Zagreb i gline

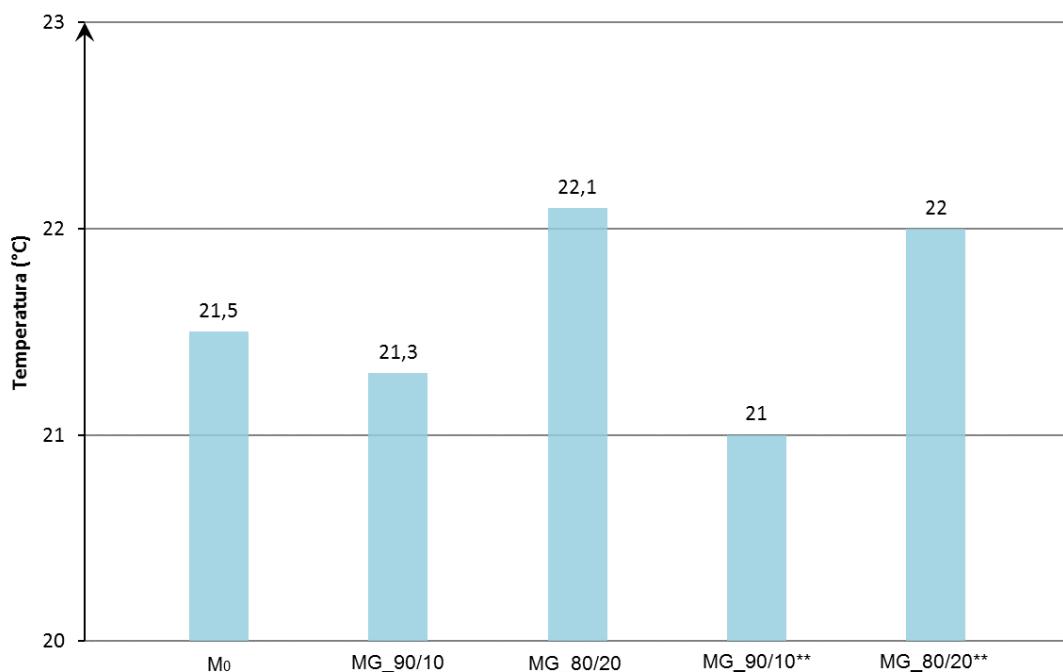
11.1 Rezultati ispitivanja na cementnom mortu u svježem stanju

Tablica 13 Rezultati ispitivanja na cementnom mortu u svježem stanju s ugrađenih 20% pepela dobivenog suspaljivanjem mulja s UPOV Zagreb uz 10 i 20%-tni dodatak gline, na temperaturama 800 i 1000°C (i rezultati na referentnoj mješavini)

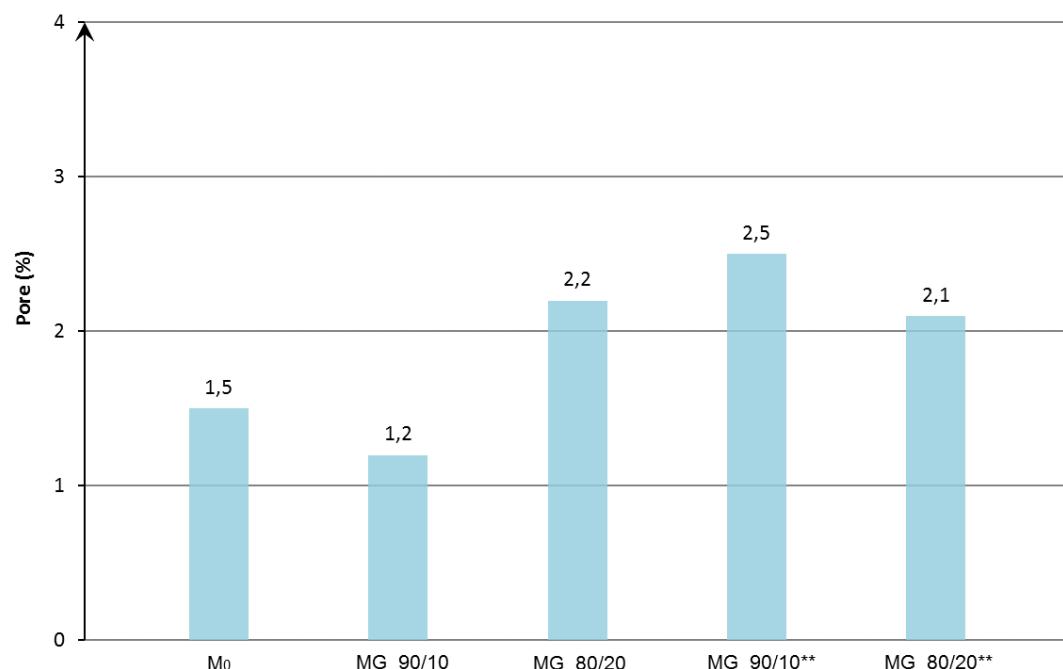
Oznaka mješavine	Gustoća (kg/dm ³)	Temperatura (°C)	Udio pora (%)	Vrijeme vezivanja (min)		Konzistencija (promjer rasprostiranja) (mm)
				početak	kraj	
M ₀ -B	2,325	21,5	1,5	40	130	160,0
MG_90/10	2,328	21,3	1,2	45	75	150,0
MG_80/20	2,321	22,1	2,2	60	90	150,0
MG_90/10**	2,296	21,0	2,5	60	120	167,5
MG_80/20**	2,347	22,0	2,1	60	110	155,0



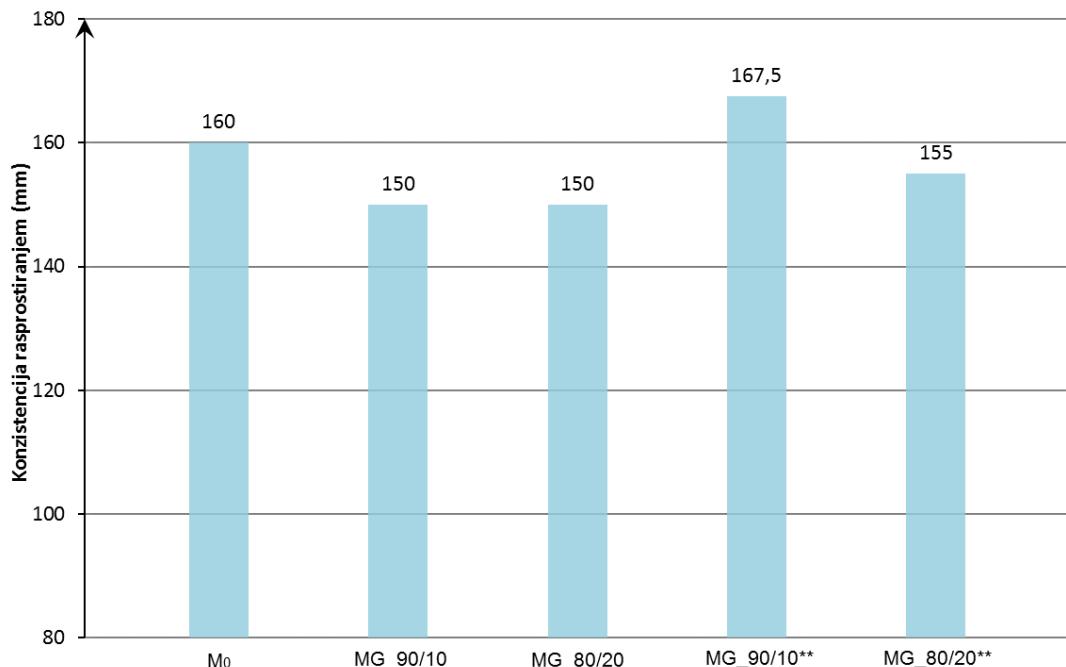
Slika 29 Gustoća svježeg cementnog morta s ugrađenih 20% pepela dobivenog suspaljivanjem mulja s UPOV Zagreb uz 10 i 20%-tni dodatak gline, na temperaturama 800 i 1000°C



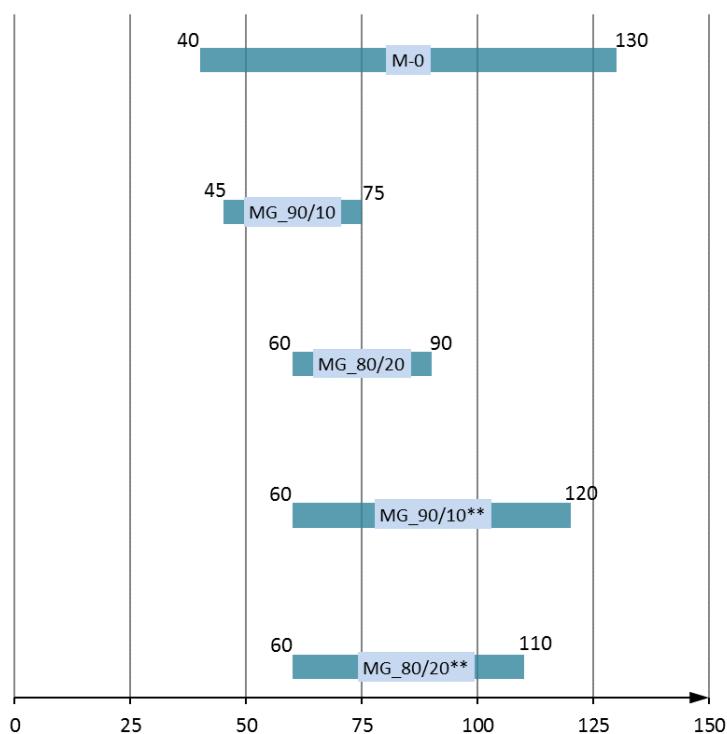
Slika 30 Temperatura svježeg cementnog morta s ugrađenih 20% pepela dobivenog suspaljivanjem mulja s UPOV Zagreb uz 10 i 20%-tni dodatak gline, na temperaturama 800 i 1000°C



Slika 31 Udio pora - rezultati ispitivanja na cementnom mortu s ugrađenih 20% pepela dobivenog suspaljivanjem mulja s UPOV Zagreb uz 10 i 20%-tni dodatak gline, na temperaturama 800 i 1000°C



Slika 32 Konzistencija (rasprostiranjem) - rezultati ispitivanja na cementnom mortu s ugrađenih 20% pepela iz suspaljivanja mulja s UPOV Zagreb uz 10 i 20%-tni dodatak gline, na temperaturama 800 i 1000°C



Slika 33 Vrijeme vezivanja (početak i kraj) - rezultati ispitivanja na cementnom mortu s ugrađenih 20% pepela dobivenog suspaljivanjem mulja s UPOV Zagreb uz 10 i 20%-tni dodatak gline, na temperaturama 800 i 1000°C



Analizom dobivenih vrijednosti gustoća cementnog morta (u svježem stanju) s dodatkom pepela dobivene su minimalne razlike s obzirom na udio dodanog pepela i primijenjenu temperaturu spaljivanja mulja.

Temperature mješavina svježeg morta s dodanim pepelom dobivenim suspaljivanjem mulja i gline ne razlikuju se značajnije od temperature referentne mješavine.

I u ovom dijelu istraživanja potvrđen je generalni trend povećanja poroznosti s povećanjem udjela dodanog pepela.

Potvrđeni su povećani zahtjevi za vodom te smanjena obradljivost mortova s dodatkom pepela, ali se ovdje ističe mješavina s pepelom dobivenim suspaljivanjem mulja i gline u omjeru 90%:10% na temperaturi od 1000°C za koju je dobivena konzistencija koja nadilazi onu referentne mješavine.

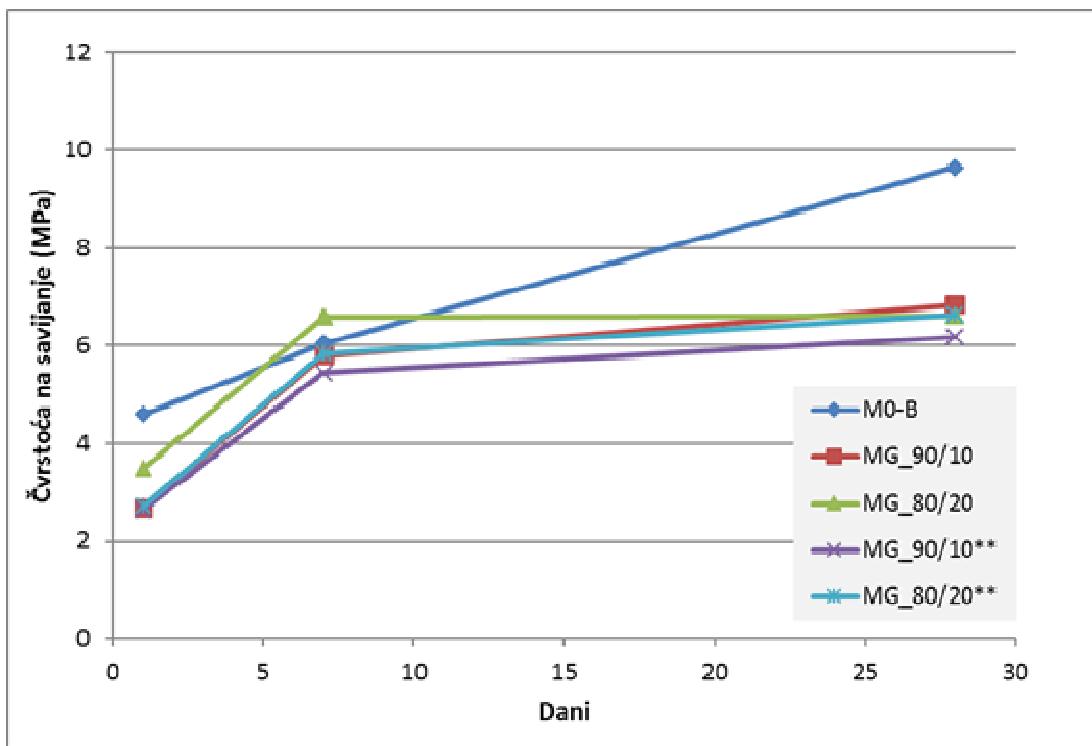
Analizirajući prikazane rezultate može se uočiti generalni trend blage odgode početka vezivanja mješavina s dodanim pepelom u odnosu na referentnu mješavinu, dok se je kraj vezivanja zabilježen ranije kod mješavina s dodanim pepelom, posebice kod onih s pepelom dobivenim na 800°C.

11.2 Rezultati ispitivanja na cementnom mortu u očvrsnulom stanju

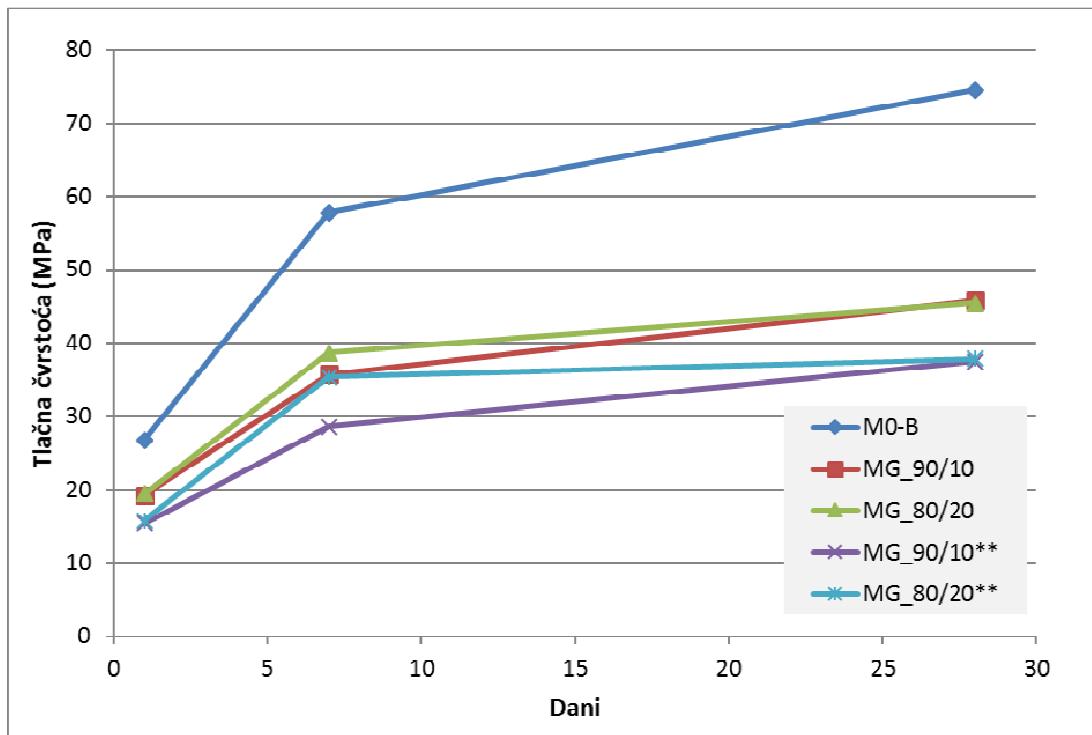
11.2.1 Mehaničke karakteristike

Tablica 14 Rezultati na cementnom mortu s ugrađenih 20% pepela dobivenog suspaljivanjem mulja s UPOV Zagreb uz 10 i 20%-tni dodatak gline, na temperaturama 800 i 1000°C

Oznaka mješavine	Čvrstoća na savijanje (MPa)			Tlačna čvrstoća (MPa)		
	1 d	7 d	28 d	1 d	7 d	28 d
M ₀ -B	4,60	6,05	9,65	26,75	57,81	74,54
MG_90/10	2,70	5,80	6,84	19,25	35,76	45,82
MG_80/20	3,50	6,59	6,62	19,51	38,69	45,43
MG_90/10**	2,65	5,45	6,19	15,45	28,57	37,45
MG_80/20**	2,73	5,85	6,64	15,81	35,36	37,82



Slika 34 Čvrstoća na savijanje uzorka cementnog morta s ugrađenih 20% pepela dobivenog suspaljivanjem mulja s UPOV Zagreb uz 10 i 20%-tni dodatak gline, na temperaturama 800 i 1000°C



Slika 35 Tlačna čvrstoća uzorka cementnog morta s ugrađenih 20% pepela dobivenog suspaljivanjem mulja s UPOV Zagreb uz 10 i 20%-tni dodatak gline, na temperaturama 800 i 1000°C



11.2.2 Plinopropusnost

Tablica 15 Rezultati ispitivanja plinopropusnosti na cementnom mortu u očvrsnulom stanju s ugrađenih 20% pepela dobivenog suspaljivanjem mulja s UPOV Zagreb uz 10 i 20%-tni dodatak gline, na temperaturama 800 i 1000°C

Referentna mješavina – koef. plinopropusnosti ($\times 10^{-18} \text{ m}^2$) i ocjena otpornosti	Omjer mulja i gline (%)	Koeficijent plinopropusnosti ($\times 10^{-18} \text{ m}^2$) i ocjena otpornosti	
		800°C	1000°C
$v/v_e = 0,50$	804 (mala)	90:10	518 (mala) 1451 (vrlo mala)
		80:20	2893 (vrlo mala) 4583 (vrlo mala)

11.3 Analiza rezultata ispitivanja na cementnom mortu u očvrsnulom stanju

Vrijednosti čvrstoće na savijanje i tlačne čvrstoće rastu s porastom vremena hidratacije za sve analizirane uzorke, ali je rast čvrstoća, posebice čvrstoće na savijanje, između 7. i 28. dana manje izražen u odnosu na referentnu mješavinu, ali i preostale do sada analizirane uzorke, što je znak da dodatak gline prilikom spaljivanja mulja nepovoljno utječe na razvoj kasnijih čvrstoća mortova s dodatkom tako dobivenog pepela. Također, s dodatkom pepela dobivenog suspaljivanjem mulja i gline, čvrstoće značajnije opadaju (pad čvrstoća i preko 40% u odnosu na referentni mort).

Na temelju prikazanih rezultata, utjecaj dodatka pepela dobivenog suspaljivanjem mulja i gline na koeficijent plinopropusnosti i otpornost morta je negativan, a klasa otpornosti morta uglavnom je pala za jedan razred (iz „mala“ u „vrlo mala“).

Očigledno je da dodatak mulja dobivenog suspaljivanjem mulja i gline nepovoljno utječe na karakteristike morta u očvrsnulom stanju (mehaničke karakteristike i otpornost morta procijenjivana kroz ispitivanje plinopropusnosti).

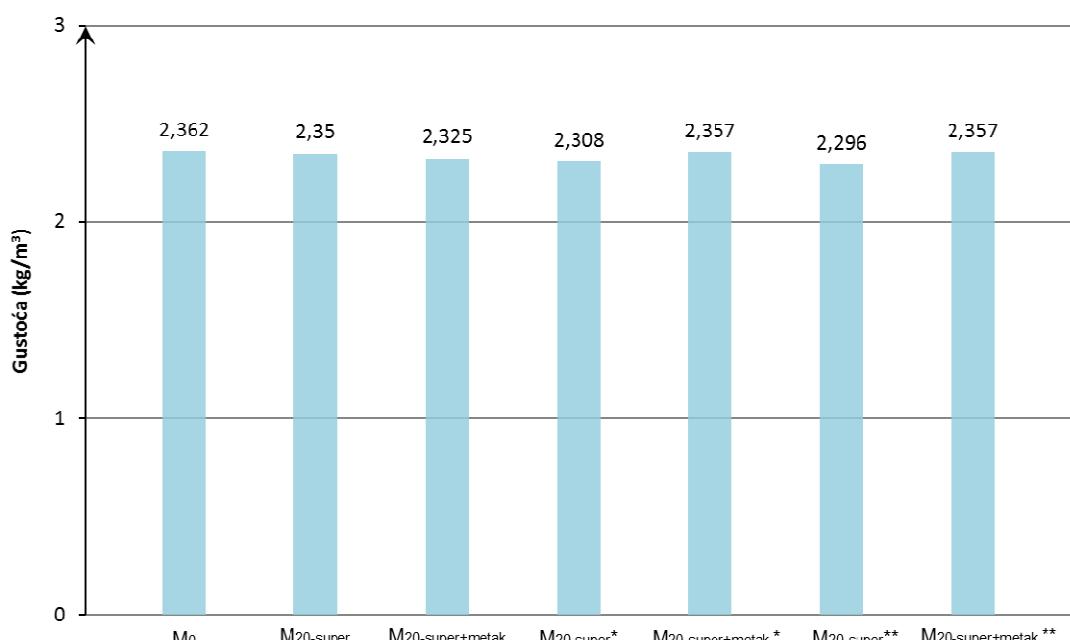


12. Rezultati ispitivanja na cementnom mortu s ugrađenim pepelom iz mulja s UPOV Zagreb uz dodatak aditiva

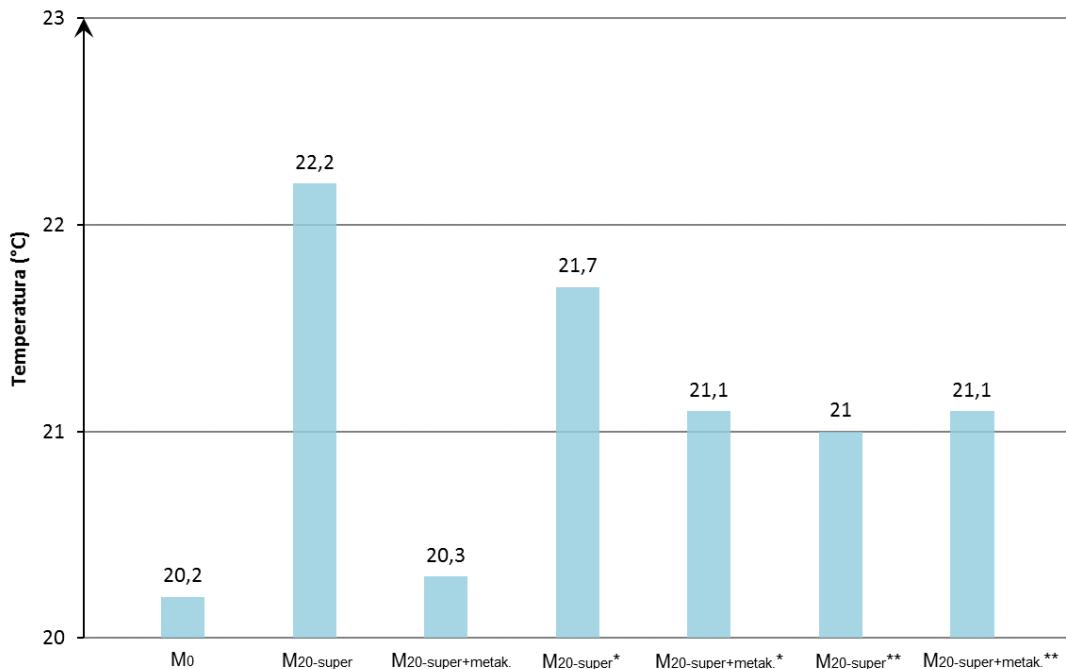
12.1 Rezultati ispitivanja na cementnom mortu u svježem stanju

Tablica 16 Rezultati ispitivanja na cementnom mortu u svježem stanju s ugrađenim pepelom dobivenim spaljivanjem mulja s UPOV Zagreb na 800, 900 i 1000°C, uz dodatak aditiva (i na referentnoj mješavini)

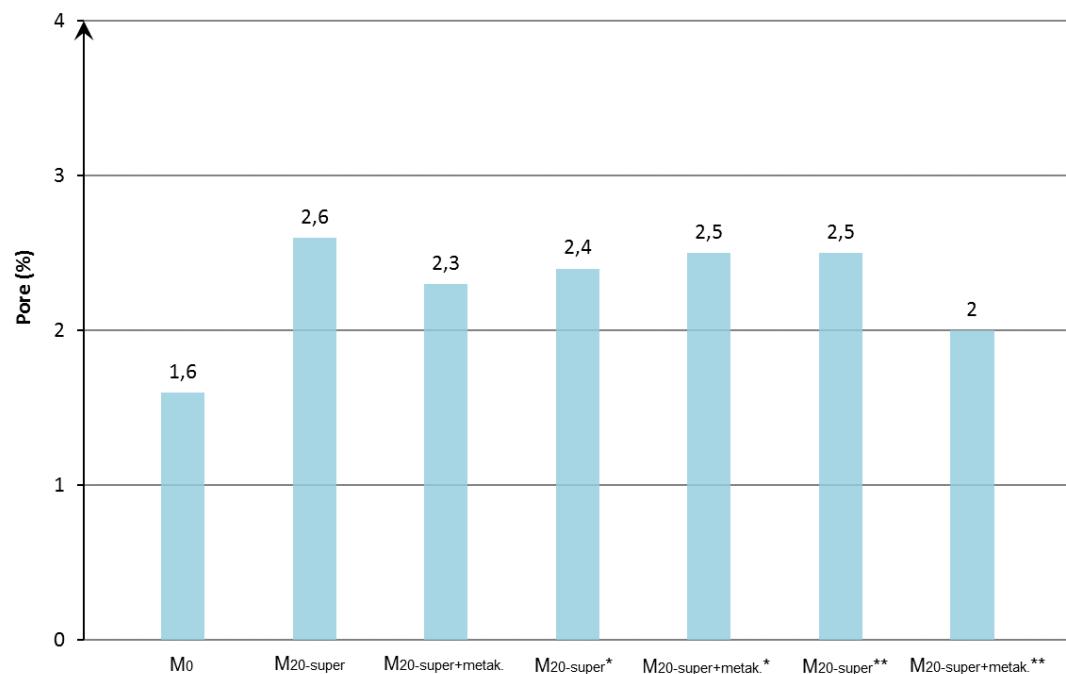
Oznaka mješavine	Gustoća (kg/dm ³)	Temperatura (°C)	Udio pora (%)	Vrijeme vezivanja (min)		Konzistencija (promjer rasprostiranja) (mm)
				početak	kraj	
M ₀ -B	2,362	20,2	1,6	60	90	172,5
M ₂₀ -B _{super}	2,350	22,2	2,6	60	105	165,0
M ₂₀ -B _{super+metak.}	2,325	20,3	2,3	45	75	167,5
M ₂₀ -B _{super} *	2,308	21,7	2,4	45	90	167,5
M ₂₀ -B _{super+metak.} *	2,357	21,1	2,5	60	105	165,0
M ₂₀ -B _{super} **	2,296	21,0	2,5	60	120	167,5
M ₂₀ -B _{super+metak.} **	2,357	21,1	2,0	60	90	167,5



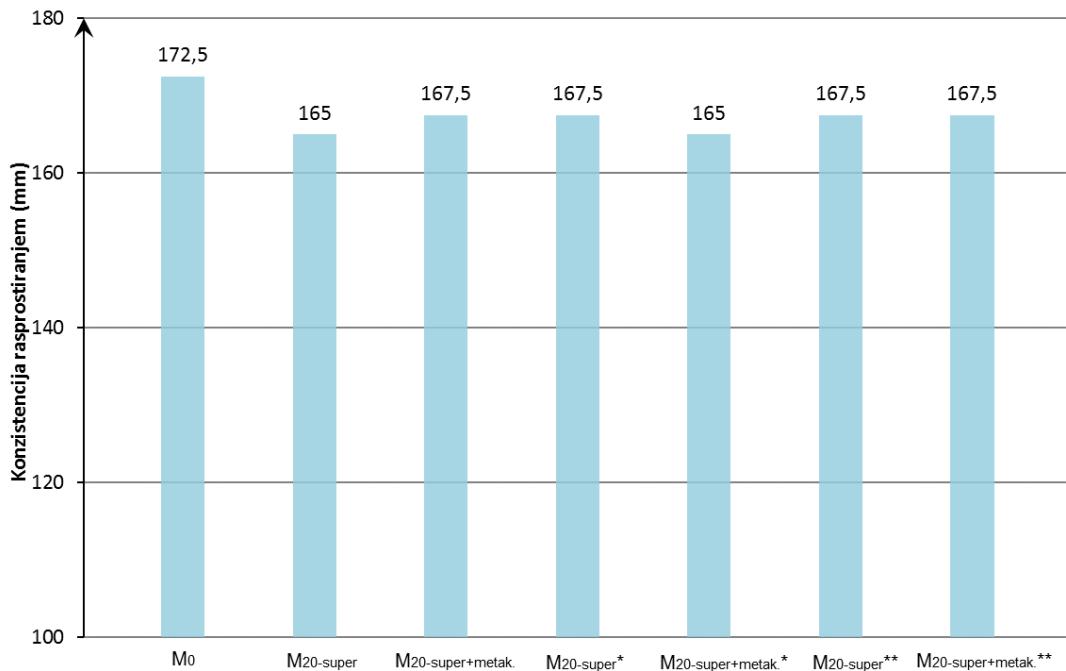
Slika 36 Gustoća svježeg cementnog morta s ugrađenim pepelom dobivenim spaljivanjem mulja s UPOV Zagreb na 800, 900 i 1000°C, uz dodatak aditiva



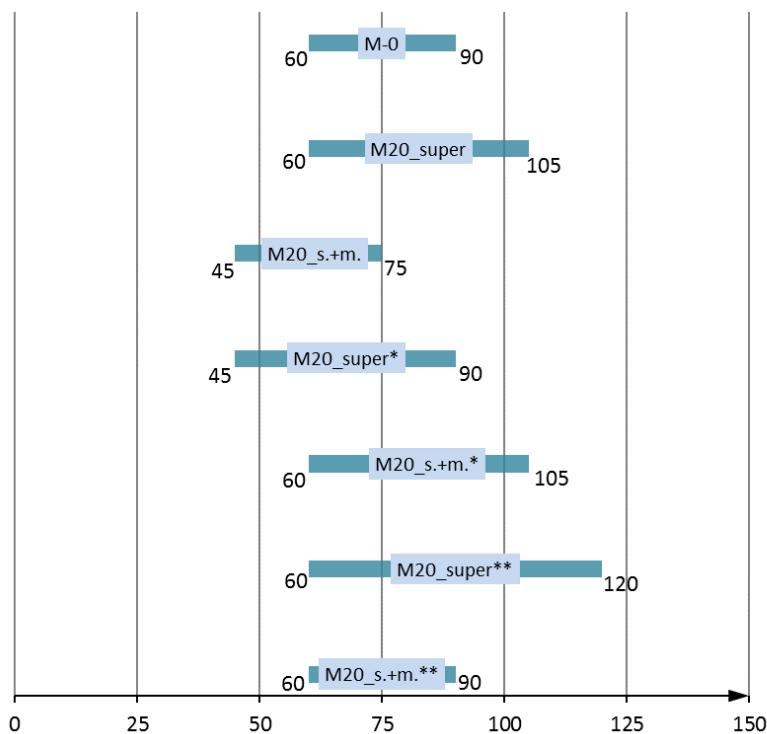
Slika 37 Temperatura svježeg cementnog morta s ugrađenim pepelom dobivenim spaljivanjem mulja s UPOV Zagreb na 800, 900 i 1000°C, uz dodatak aditiva



Slika 38 Udio pora - rezultati ispitivanja na cementnom mortu s ugrađenim pepelom dobivenim spaljivanjem mulja s UPOV Zagreb na 800, 900 i 1000°C, uz dodatak aditiva



Slika 39 Konzistencija (promjer rasprostiranja) - rezultati ispitivanja na cementnom mortu s ugrađenim pepelom dobivenim spaljivanjem mulja s UPOV Zagreb na 800, 900 i 1000°C, uz dodatak aditiva



Slika 40 Vrijeme vezivanja (početak i kraj) - rezultati ispitivanja na cementnom mortu s ugrađenim pepelom dobivenim spaljivanjem mulja s UPOV Zagreb na 800, 900 i 1000°C, uz dodatak aditiva



Gustoće cementnog morta s dodatkom pepela, a uz korištenje aditiva (superplastifikatora i metakaolina) ne razlikuju se značajnije od gustoće svježeg referentnog morta.

U mješavinama s dodanim pepelom generalno su se razvile veće temperature u odnosu na referentnu mješavinu (bez dodanog pepela). Također, može se primijetiti da mješavina s ugrađenim pepelom dobivenim na 800°C , a uz korištenje obaju aditiva (superplastifikatora i metakaolina) odstupa od ovog pravila te je njezina temperatura u rangu temperature referentne mješavine.

Prisutan je generalni trend povećanja poroznosti mješavina s ugrađenim pepelom u odnosu na referentnu mješavinu, bez značajnijeg utjecaja dodanih aditiva.

Potvrđeni su povećani zahtjevi za vodom te smanjena obradljivost mortova s ugrađenim pepelom. Budući da je intencija u ovom dijelu istraživanja bila „gađanje“ konzistencije (ili barem razreda konzistencije) referentne mješavine, prema tom kriteriju je u mješavine s dodanim pepelom doziran superplastifikator. Stoga prikazani rezultati ispitivanja konzistencije rasprostiranjem i jesu relativno ujednačeni.

S obzirom na prikazane rezultate, nije moguće izvući detaljnije zaključke o utjecaju na početak i kraj vremena vezivanja, ali se uglavnom može reći da se početak i kraj vezivanja mješavina s ugrađenim pepelom i dodanim aditivima ne razlikuju značajnije od početka i kraja vezivanja zabilježenih na referentnoj mješavini.

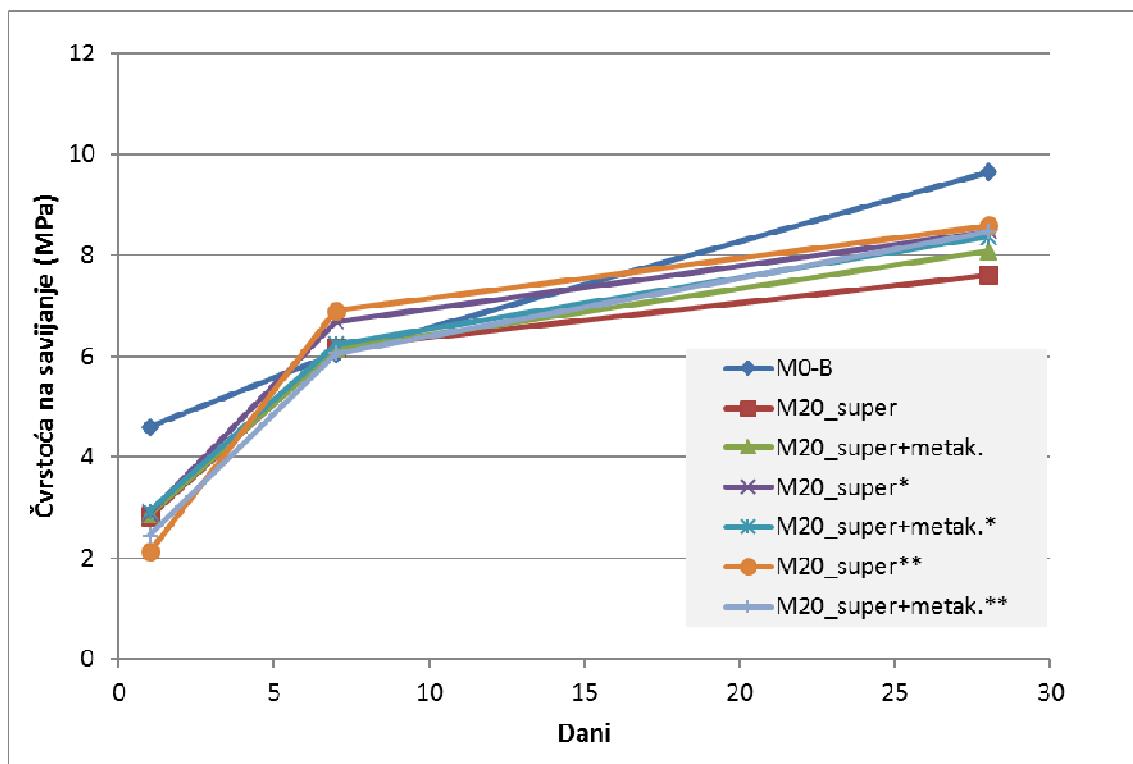


12.2 Rezultati ispitivanja na cementnom mortu u očvrsnulom stanju

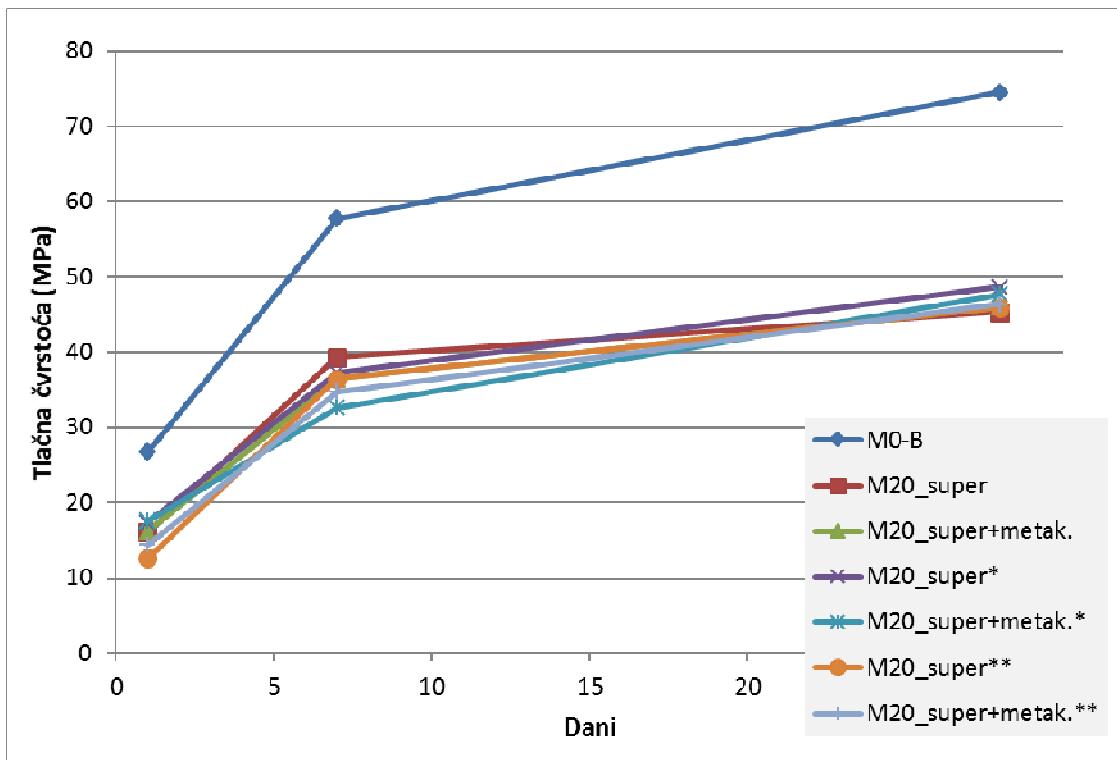
12.2.1 Mehaničke karakteristike

Tablica 17 Rezultati ispitivanja mehaničkih karakteristika na cementnom mortu u očvrsnulom stanju s ugrađenim pepelom dobivenim spaljivanjem mulja s UPOV Zagreb na 800, 900 i 1000°C, uz dodatak aditiva (i na referentnoj mješavini)

Oznaka mješavine	Čvrstoća na savijanje (MPa)			Tlačna čvrstoća (MPa)		
	1 d	7 d	28 d	1 d	7 d	28 d
M ₀ -B	4,60	6,05	9,65	26,75	57,81	74,54
M ₂₀ -B _{super}	2,83	6,17	7,62	16,03	39,31	45,32
M ₂₀ -B _{super+metak.}	2,87	6,15	8,08	16,12	36,5	46,03
M ₂₀ -B _{super} *	2,88	6,69	8,47	17,35	37,27	48,65
M ₂₀ -B _{super+metak.} *	2,93	6,24	8,37	17,59	32,61	47,65
M ₂₀ -B _{super} **	2,13	6,90	8,59	12,62	36,44	45,99
M ₂₀ -B _{super+metak.} **	2,46	6,06	8,47	14,38	34,70	46,44



Slika 41 Čvrstoća na savijanje uzorka cementnog morta s ugrađenim pepelom dobivenim spaljivanjem mulja s UPOV Zagreb na 800, 900 i 1000°C, uz dodatak aditiva



Slika 42 Tlačna čvrstoća uzoraka cementnog morta s ugrađenim pepelom dobivenim spaljivanjem mulja s UPOV Zagreb na 800, 900 i 1000°C, uz dodatak aditiva

12.2.2 Plinopropusnost

Tablica 18 Rezultati ispitivanja plinopropusnosti na cementnom mortu u očvrsnulom stanju s ugrađenim pepelom dobivenim spaljivanjem mulja s UPOV Zagreb na 800, 900 i 1000°C, uz dodatak aditiva (i na referentnoj mješavini)

Referentna mješavina – koef. plinopropusnosti ($\times 10^{-18} \text{ m}^2$) i ocjena otpornosti	Korišteni aditivi	Koeficijent plinopropusnosti ($\times 10^{-18} \text{ m}^2$) i ocjena otpornosti		
		800°C	900°C	1000°C
$v/v_e = 0,50$	804 (mala)	superplastifikator	628 (mala)	447 (mala)
		Superplastifikator + metakaolin	664 (mala)	329 (mala)



12.3 Analiza rezultata ispitivanja na cementnom mortu u očvrsnulom stanju

Vrijednosti čvrstoće na savijanje i tlačne čvrstoće rastu s porastom vremena hidratacije za sve analizirane uzorke što je znak da u mortovima s dodanim pepelom i uz korištene aditive dolazi do pucolanskih reakcija i posljedičnih pozitivnih učinaka na mehaničke karakteristike.

Prikazani rezultati ukazuju na značajan pad tlačne čvrstoće za sve periode hidratacije kod mješavina s dodanim pepelom u odnosu na referentnu mješavinu. Također, primjetno je da su rezultati tlačne čvrstoće na svim mješavina s dodanim pepelom uz korištenje aditiva (superplastifikator ili superplastifikator i metakaolin) uglavnom podjednake i za približno jednaki iznos slabije od referentne mješavine. Stoga bi se na temelju rezultata prikazanih u ovom setu ispitivanja moglo zaključiti da temperatura spaljivanja mulja nema utjecaja na očuvanje pucolanskih svojstava pepela i posljedično na čvrstoće mortova s ugrađenim takvim pepelom. Ispitivanja čvrstoće na savijanje se razlikuju utoliko što je pad čvrstoće u odnosu na referentnu mješavinu znatno manje izražen, a za period hidratacije od 7 dana, neke su mješavine čak i nadvisile rezultate čvrsoće na savijanje dobivene na referentnoj mješavini.

Iz prikazanih rezultata ne može se izvući zaključak o pozitivnom utjecaju metakaolina na razvoj čvrstoća mortova s dodanim pepelom te je očigledno da korištenje metakaolina na ovaj način nije opravdano budući da očekivana poboljšanja nisu postignuta.

Analizirajući prikazane rezultate ispitivanja plinopropusnosti može se uočiti da je klasa otpornosti morta uglavnom ostala podjednaka klasi otpornosti referentnog morta, izuzev uzorka s ugrađenim pepelom dobivenim na 1000°C kod kojih je klasa otpornosti morta pala za jedan razred. Također, ni u ovom slučaju ne nalazi se opravdanje za korištenjem metakaolina budući da su podjednaki rezultati dobiveni na mješavinama s i bez metakaolina. Promatraljući razlike temperature spaljivanja mulja, najmanje vrijednosti koeficijenta plinopropusnosti (i najveća otpornost morta) dobiveni su za temperaturu od 900°C, dok su najlošiji rezultati dobiveni na mješavinama s ugrađenim pepelom dobivenim na 1000°C.

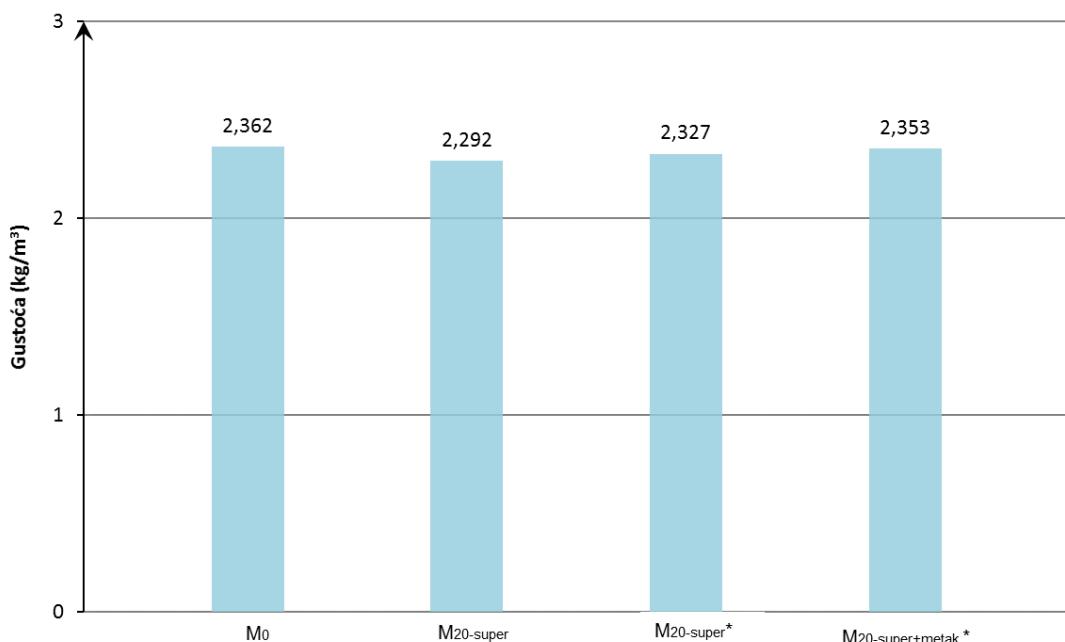


13. Rezultati ispitivanja na cementnom mortu s ugrađenim pepelom iz mulja s UPOV Karlovac uz dodatak aditiva

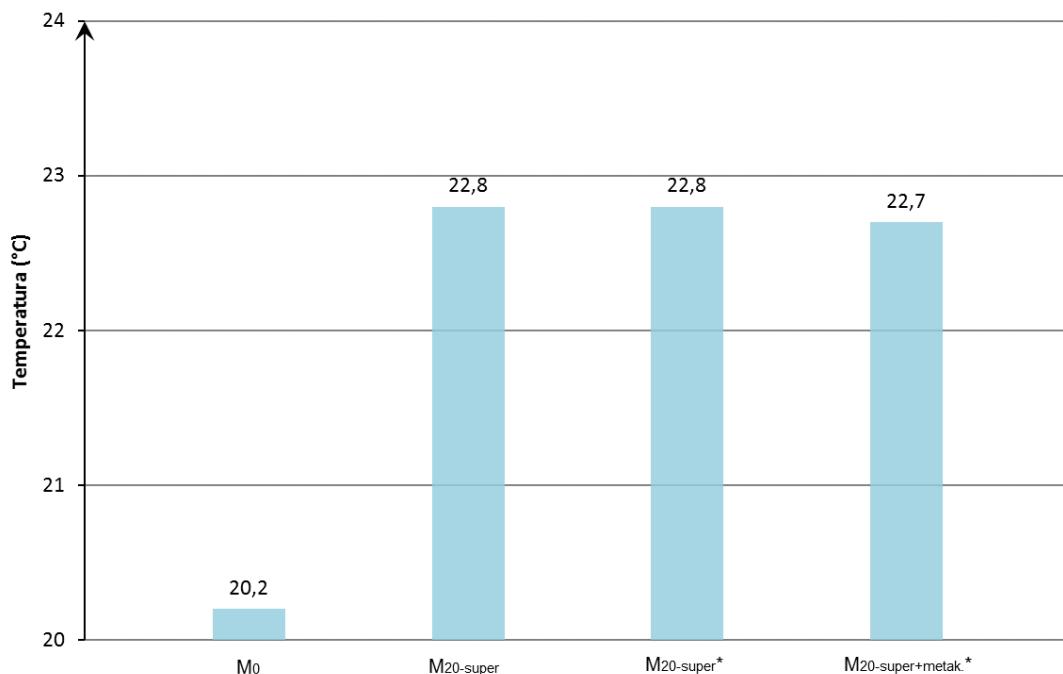
13.1 Rezultati ispitivanja na cementnom mortu u svježem stanju

Tablica 19 Rezultati ispitivanja na cementnom mortu u svježem stanju s ugrađenim pepelom dobivenim spaljivanjem mulja s UPOV Karlovac na 800 i 900°C, uz dodatak aditiva (i na referentnoj mješavini)

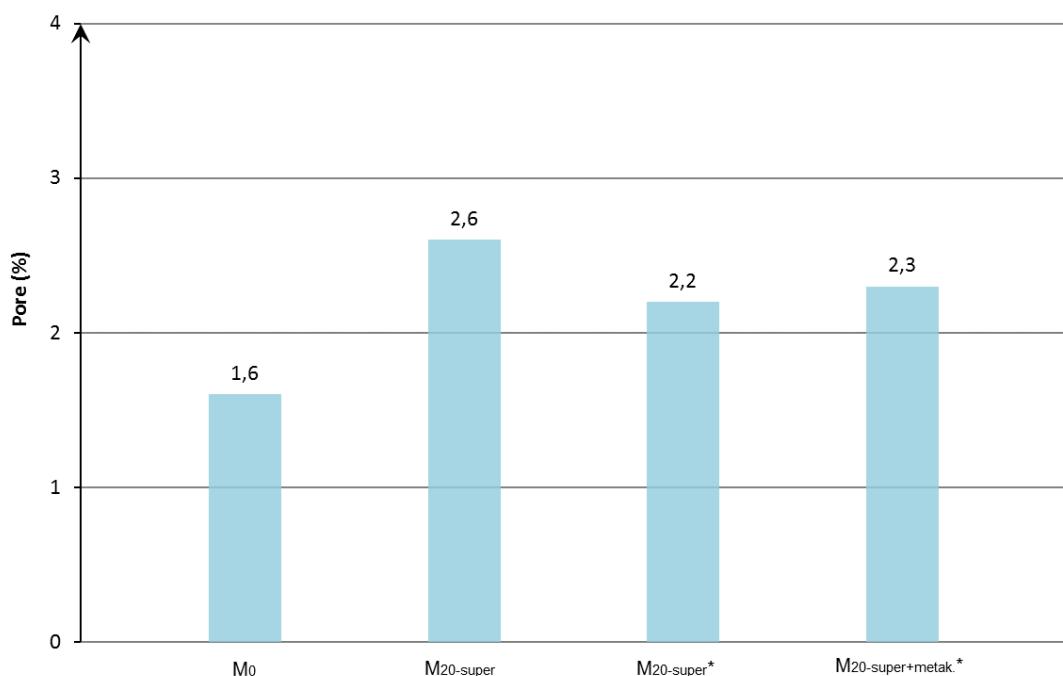
Oznaka mješavine	Gustoća (kg/dm ³)	Temperatura (°C)	Udio pora (%)	Vrijeme vezivanja (min)		Konzistencija (promjer rasprostiranja) (mm)
				početak	kraj	
M ₀ -B	2,362	20,2	1,6	60	90	172,5
M ₂₀ -B _{super}	2,292	22,8	2,6	45	85	172,5
M ₂₀ -B _{super} *	2,327	22,8	2,2	75	110	170,0
M ₂₀ -B _{super+metak.} *	2,353	22,7	2,3	70	100	164,0



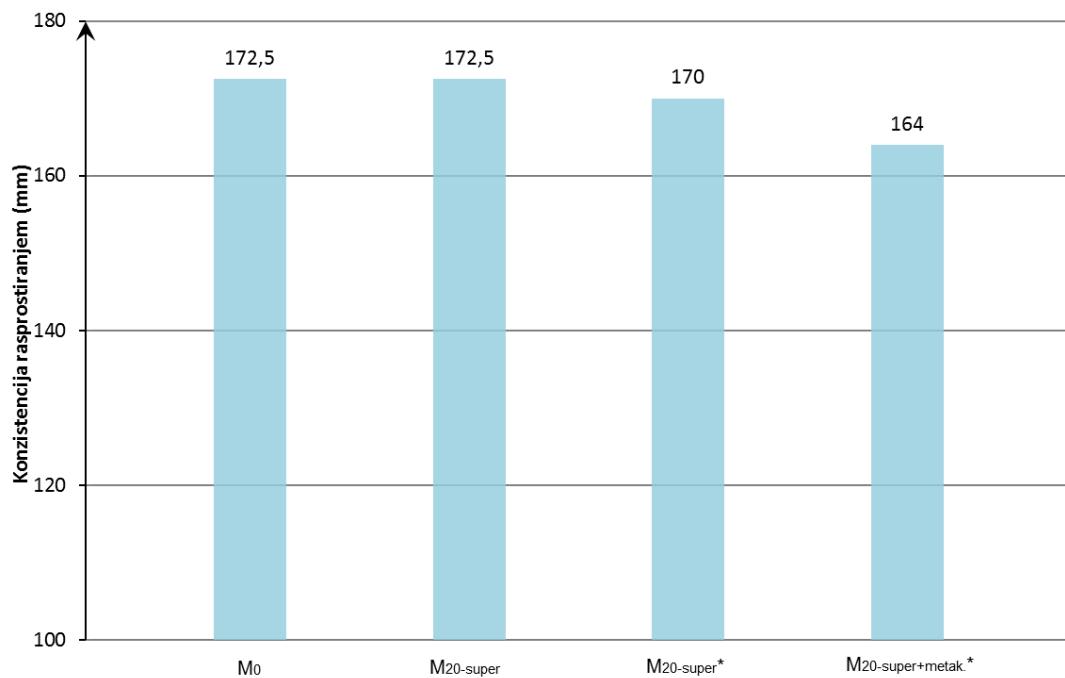
Slika 43 Gustoća svježeg cementnog morta s ugrađenim pepelom dobivenim spaljivanjem mulja s UPOV Karlovac na 800 i 900°C, uz dodatak aditiva



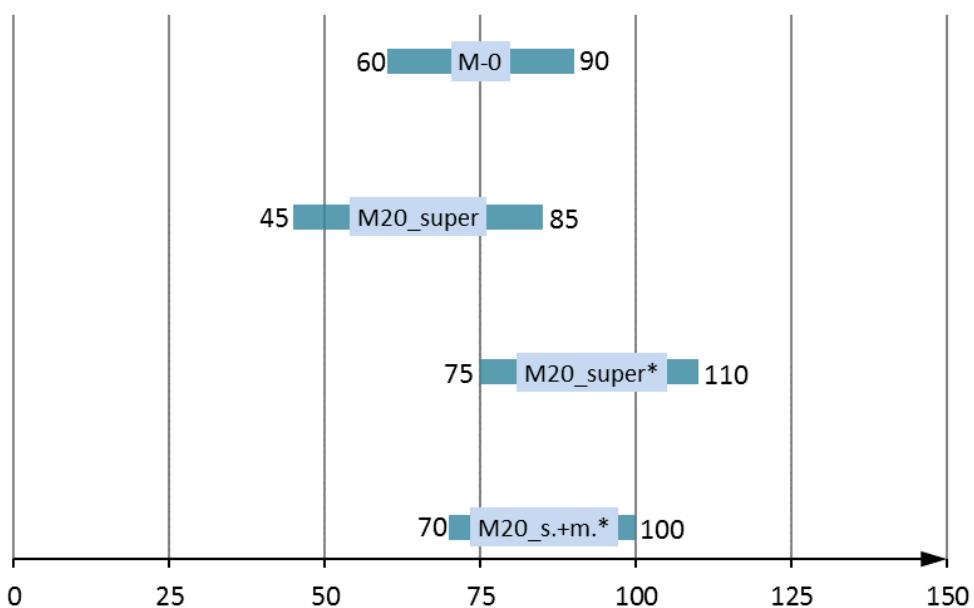
Slika 44 Temperatura svježeg cementnog morta s ugrađenim pepelom dobivenim spaljivanjem mulja s UPOV Karlovac na 800 i 900°C, uz dodatak aditiva



Slika 45 Udio pora - rezultati ispitivanja na cementnom mortu s ugrađenim pepelom dobivenim spaljivanjem mulja s UPOV Karlovac na 800 i 900°C, uz dodatak aditiva



Slika 46 Konzistencija (promjer rasprostiranja) - rezultati ispitivanja na cementnom mortu s ugrađenim pepelom dobivenim spaljivanjem mulja s UPOV Karlovac na 800 i 900°C, uz dodatak aditiva



Slika 47 Vrijeme vezivanja (početak i kraj) - rezultati ispitivanja na cementnom mortu s ugrađenim pepelom dobivenim spaljivanjem mulja s UPOV Karlovac na 800 i 900°C, uz dodatak aditiva



Gustoće cementnog morta s dodatkom pepela, a uz korištenje aditiva (superplastifikatora i metakaolina) ne razlikuju se značajnije od gustoće svježeg referentnog morta.

U svim mješavinama s dodanim pepelom generalno su se razvile veće temperature u odnosu na referentnu mješavinu (bez dodanog pepela), a međusobno uglavnom podjednake. Prisutan je generalni trend povećanja poroznosti mješavina s ugrađenim pepelom u odnosu na referentnu mješavinu, bez značajnjeg utjecaja dodanih aditiva.

Potvrđeni su povećani zahtjevi za vodom te smanjena obradljivost mortova s ugrađenim pepelom. Budući da je intencija u ovom dijelu istraživanja bila „gađanje“ konzistencije (ili barem razreda konzistencije) referentne mješavine, prema tom kriteriju je u mješavine s dodanim pepelom doziran superplastifikator. Stoga prikazani rezultati ispitivanja konzistencije rasprostiranjem i jesu relativno ujednačeni.

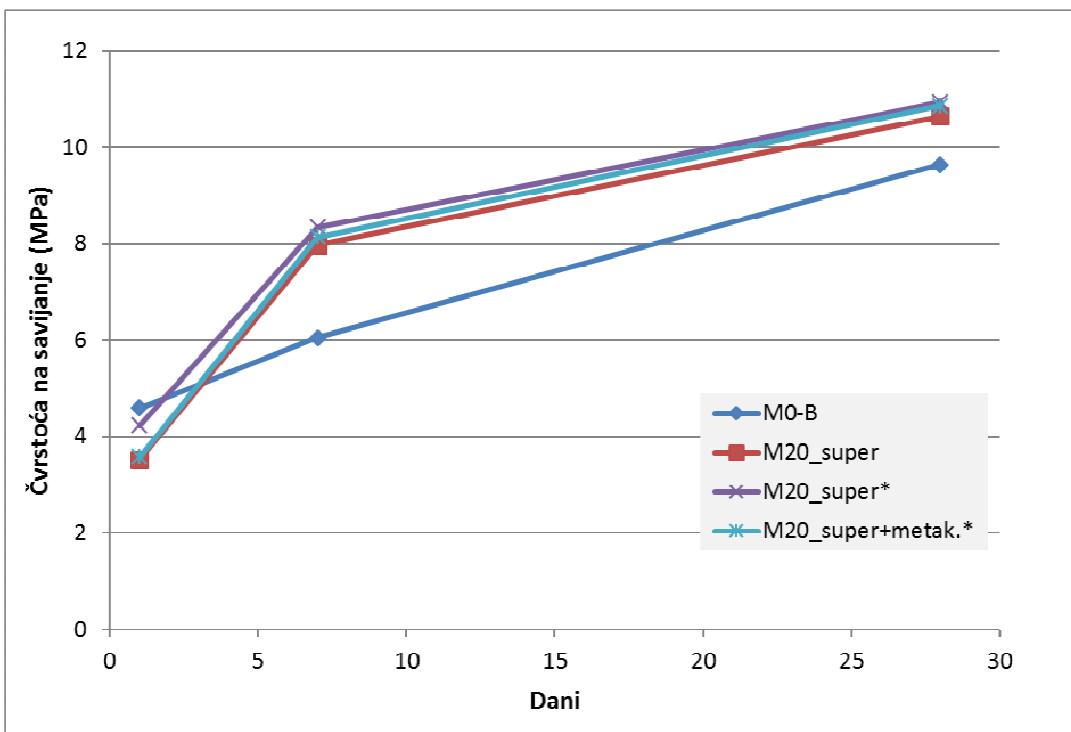
Analizirajući prikazane rezultate može se zaključiti da se početak i kraj vremena vezivanja mješavina s dodatkom pepela, a uz korištenje aditiva ne razlikuje značajnije od rezultata dobivenih na referentnoj mješavini.

13.2 Rezultati ispitivanja na cementnom mortu u očvrsnulom stanju

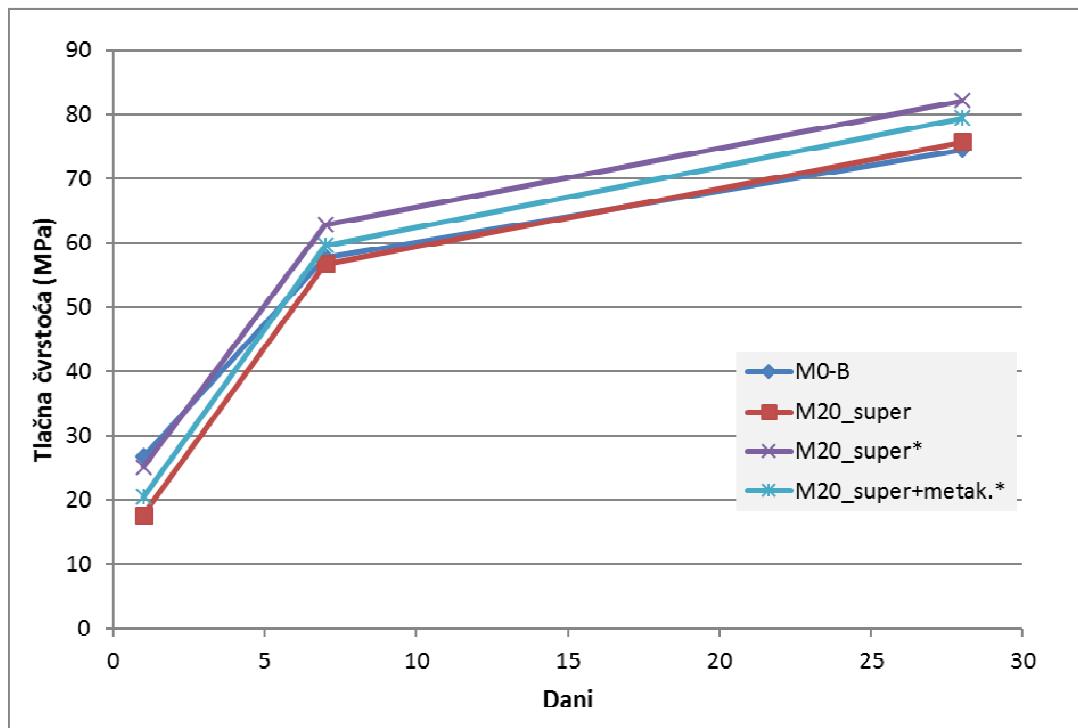
13.2.1 Mehaničke karakteristike

Tablica 20 Rezultati ispitivanja mehaničkih karakteristika na cementnom mortu u očvrsnulom stanju s ugrađenim pepelom dobivenim spaljivanjem mulja s UPOV Karlovac na 800 i 900°C, uz dodatak aditiva (i na referentnoj mješavini)

Oznaka mješavine	Čvrstoća na savijanje (MPa)			Tlačna čvrstoća (MPa)		
	1 d	7 d	28 d	1 d	7 d	28 d
M ₀ -B	4,60	6,05	9,65	26,75	57,81	74,54
M ₂₀ -B _{super}	3,52	7,98	10,65	17,72	56,76	75,76
M ₂₀ -B _{super} * [*]	4,24	8,35	10,94	25,15	62,87	82,17
M ₂₀ -B _{super+metak.} * [*]	3,58	8,14	10,87	20,48	59,60	79,45



Slika 48 Čvrstoća na savijanje uzorka cementnog morta s ugrađenim pepelom dobivenim spaljivanjem mulja s UPOV Karlovac na 800 i 900°C, uz dodatak aditiva



Slika 49 Tlačna čvrstoća uzorka cementnog morta s ugrađenim pepelom dobivenim spaljivanjem mulja s UPOV Karlovac na 800 i 900°C, uz dodatak aditiva



13.2.2 Plinopropusnost

Tablica 21 Rezultati ispitivanja plinopropusnosti na cementnom mortu u očvrsnulom stanju s ugrađenim pepelom dobivenim spaljivanjem mulja s UPOV Zagreb na 800, 900 i 1000°C, uz dodatak aditiva (i na referentnoj mješavini)

Referentna mješavina – koef. plinopropusnosti ($\times 10^{-18} \text{ m}^2$) i ocjena otpornosti	Korišteni aditivi	Koeficijent plinopropusnosti ($\times 10^{-18} \text{ m}^2$) i ocjena otpornosti morta	
		800°C	900°C
$v/v_e = 0,50$	804 (mala)	superplastifikator	468 (mala)
		Superplastifikator + metakaolin	/

13.3 Analiza rezultata ispitivanja na cementnom mortu u očvrsnulom stanju

Vrijednosti čvrstoće na savijanje i tlačne čvrstoće rastu s porastom vremena hidratacije za sve analizirane uzorke što je znak da u mortovima s dodanim pepelom i uz korištene aditive dolazi do pucolanskih reakcija i posljedičnih pozitivnih učinaka na mehaničke karakteristike.

Prikazani rezultati ukazuju na generalni rast tlačne čvrstoće za kasnije periode hidratacije kod mješavina s dodanim pepelom u odnosu na referentnu mješavinu. Promatraljući rezultate ispitivanja čvrstoće na savijanje, porast čvrstoće u odnosu na referentnu mješavinu još je izraženiji (izuzev za rezultate 1-dnevnih čvrstoća). Stoga se može zaključiti da su na svim mješavina s dodanim pepelom uz korištenje aditiva (superplastifikator ili superplastifikator i metakaolin) dobivene vrijednosti čvrstoća uglavnom podjednake, a za kasnije periode hidratacije (7 i 28 d) i veće u odnosu na čvrstoće referentne mješavine. Također, nešto bolji rezultati dobiveni su kod mješavina s ugrađenim pepelom dobivenim na 900°C i to posabice na mješavini sa samim superplastifikatorom kao aditivom. Stoga se nameće i dodatni zaključak da uporaba metkaolina u ovom slučaju ne nalazi opravdanje.

Ovaj set podatak generalno predstavlja do sada najbolje rezultate dobivene ispitivanjima na cementnom mortu.

Analizirajući prikazane rezultate ispitivanja plinopropusnosti može se uočiti da je klasa otpornosti morta uglavnom ostala podjednaka klasi otpornosti referentnog morta, a za jednu mješavinu se čak i popravila za jedan razred. Također, kod svih mješavina s ugrađenim pepelom prisutan je pad vrijednosti koeficijenta plinopropusnosti, u odnosu na referentnu mješavinu, što znači da se dodatkom ovog pepela, a uz korištenje navedenih aditiva otpornost morta poboljšala.

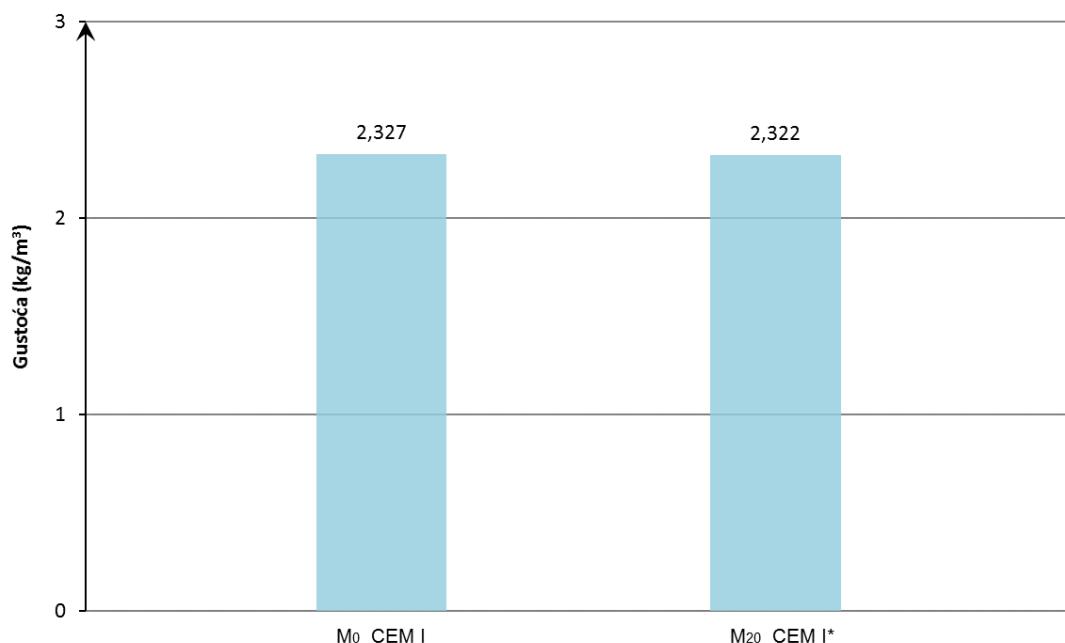


14. Rezultati ispitivanja na cementnom mortu s ugrađenim pepelom iz mulja s UPOV Karlovac korištenjem cementa CEM I

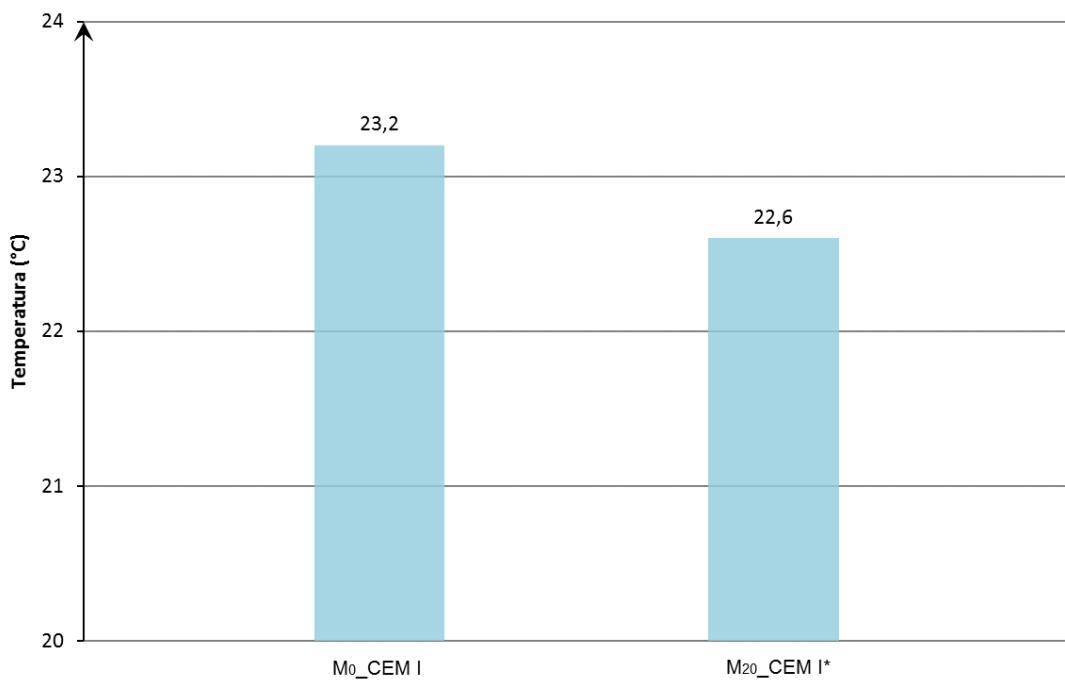
14.1 Rezultati ispitivanja na cementnom mortu u svježem stanju

Tablica 22 Rezultati ispitivanja na cementnom mortu u svježem stanju s ugrađenim pepelom dobivenim spaljivanjem mulja s UPOV Karlovac na 900°C, uz korištenje cementa CEM I (i na referentnoj mješavini)

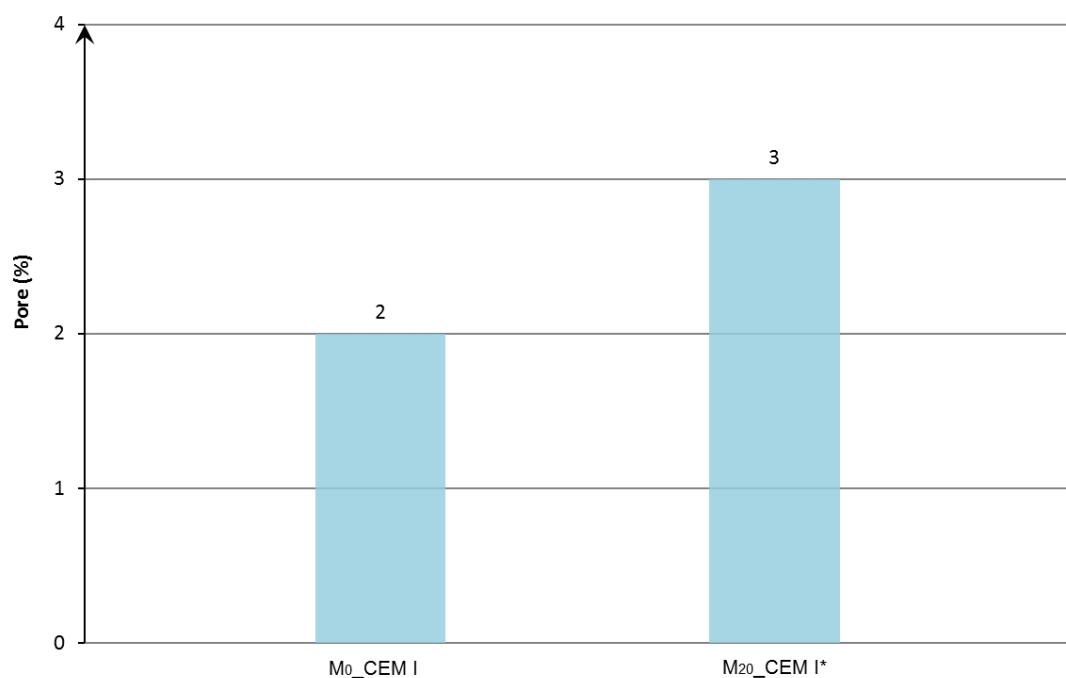
Oznaka mješavine	Gustoća (kg/dm ³)	Temperatura (°C)	Udio pora (%)	Vrijeme vezivanja (min)		Konzistencija (promjer rasprostiranja) (mm)
				početak	kraj	
M ₀ -B_CEM I	2,327	23,2	2,0	85	115	177,0
M ₂₀ -B_CEM I*	2,322	22,6	3,0	35	95	110,0



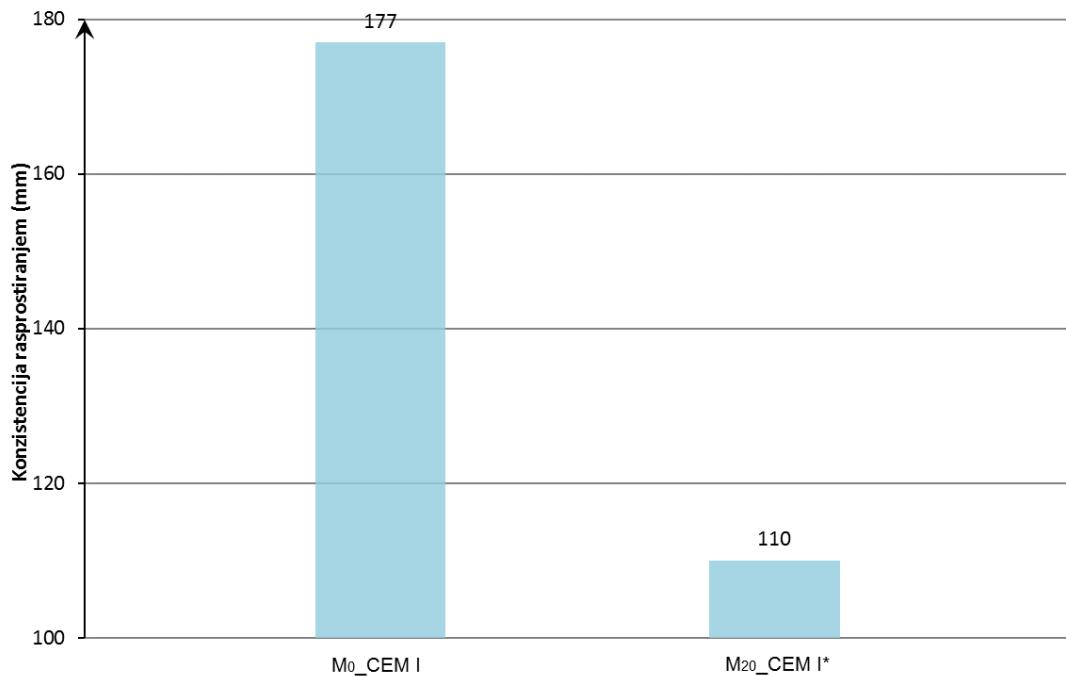
Slika 50 Gustoća svježeg cementnog morta s ugrađenim pepelom dobivenim spaljivanjem mulja s UPOV Karlovac na 900°C, uz korištenje cementa CEM I



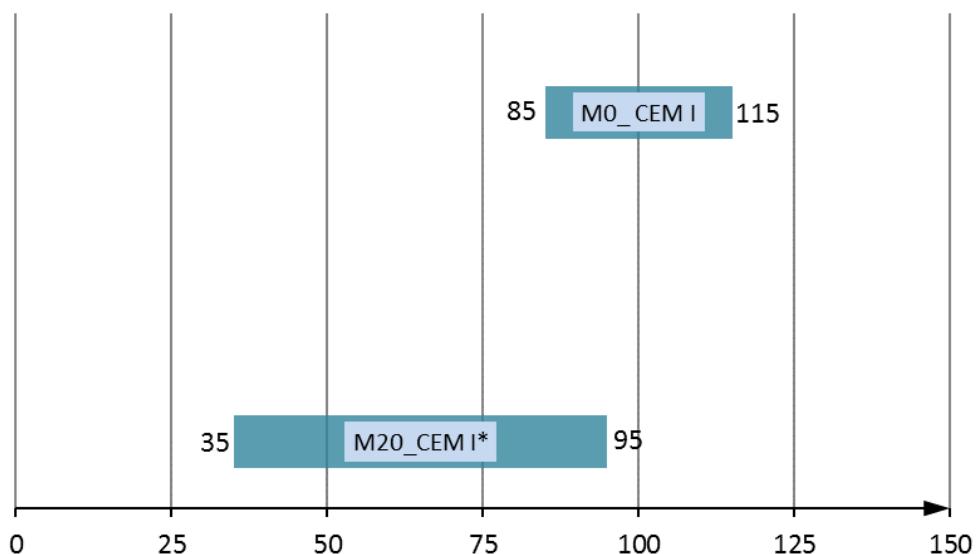
Slika 51 Temperatura svježeg cementnog morta s ugrađenim pepelom dobivenim spaljivanjem mulja s UPOV Karlovac na 900°C, uz korištenje cementa CEM I



Slika 52 Udio pora - rezultati ispitivanja na cementnom mortu s ugrađenim pepelom dobivenim spaljivanjem mulja s UPOV Karlovac na 900°C, uz korištenje cementa CEM I



Slika 53 Konzistencija (promjer rasprostiranja) - rezultati ispitivanja na cementnom mortu s ugrađenim pepelom dobivenim spaljivanjem mulja s UPOV Karlovac na 900°C, uz korištenje cementa CEM I



Slika 54 Vrijeme vezivanja (početak i kraj) - rezultati ispitivanja na cementnom mortu s ugrađenim pepelom dobivenim spaljivanjem mulja s UPOV Karlovac na 900°C, uz korištenje cementa CEM I



Gustoće cementnog morta s dodatkom pepela ne razlikuje se značajnije od gustoće referentnog morta. Temperatura svježeg morta s dodatkom pepela nešto je niža, ali ipak u rangu temperature referentnog morta. Sadržaj zraka (poroznost) u svježem mortu s dodatkom pepela nešto je viši u odnosu na referentni mort.

I uz korištenje cementa CEM I, potvrđeni su povećani zahtjevi za vodom te smanjena obradljivost morta s ugrađenim pepelom. U konkretnom slučaju prisutan je značajan pad obradljivosti morta s dodatkom 20% pepela u odnosu na referentnu mješavinu (pad sa 177 mm rasprostiranja na svega 110 mm).

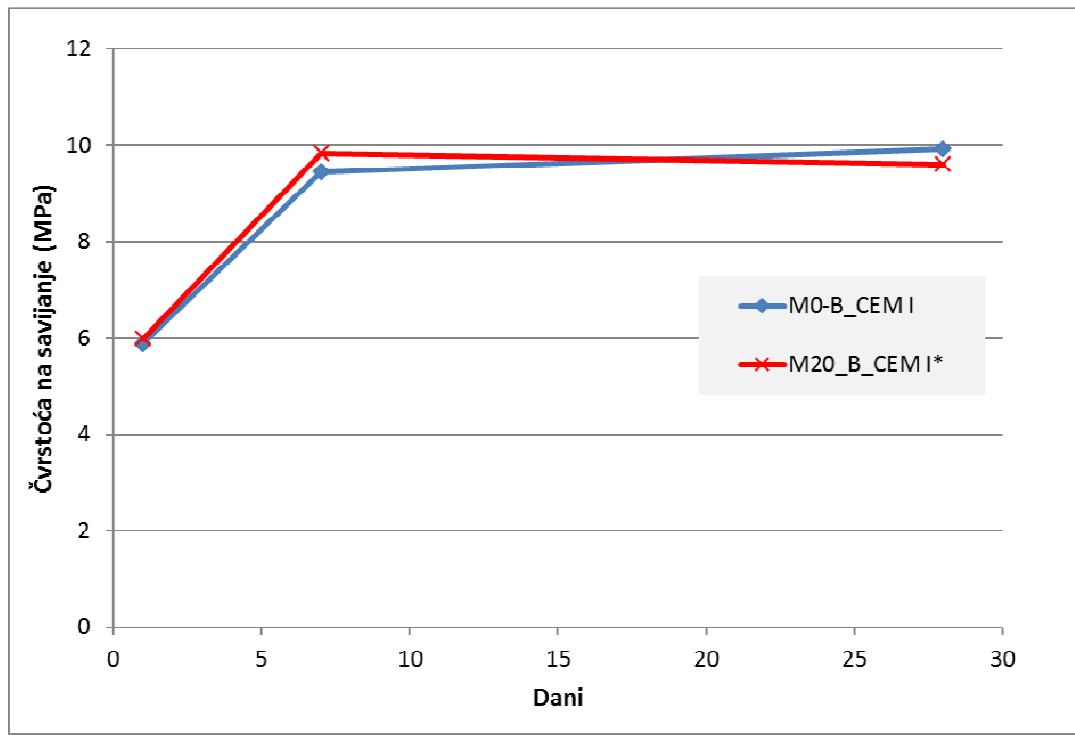
Analizirajući rezultate dobivene na samo jednoj mješavini, može se reći da se u ovom slučaju dodatkom pepela u cementnom mortu skraćuje vrijeme potrebno za početak, odnosno kraj vezivanja.

14.2 Rezultati ispitivanja na cementnom mortu u očvrsnulom stanju

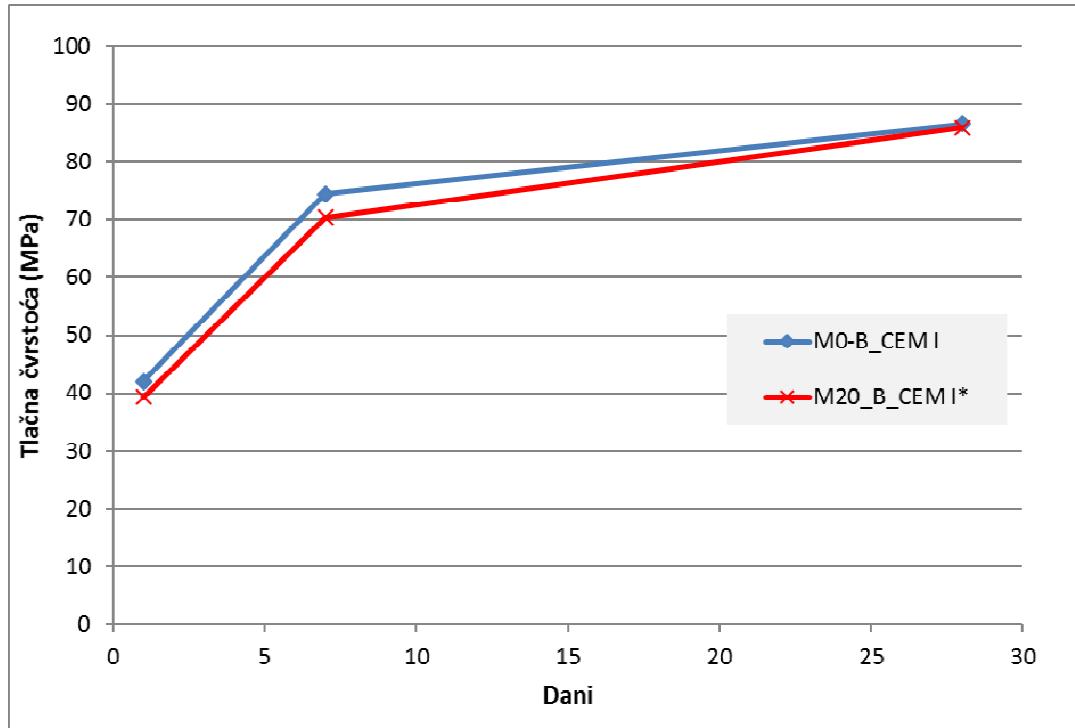
14.2.1 Mehaničke karakteristike

Tablica 23 Rezultati ispitivanja mehaničkih karakteristika na cementnom mortu u očvrsnulom stanju s ugrađenim pepelom dobivenim spaljivanjem mulja s UPOV Karlovac na 900°C, uz korištenje cementa CEM I (i na referentnoj mješavini)

Oznaka mješavine	Čvrstoća na savijanje (MPa)			Tlačna čvrstoća (MPa)		
	1 d	7 d	28 d	1 d	7 d	28 d
M ₀ -B_CEM I	5,89	9,45	9,93	42,02	74,45	86,56
M ₂₀ -B_CEM I*	5,99	9,84	9,61	39,29	70,42	85,90



Slika 55 Čvrstoća na savijanje uzoraka cementnog morta s ugrađenim pepelom dobivenim spaljivanjem mulja s UPOV Karlovac na 900°C, uz korištenje cementa CEM I



Slika 56 Tlačna čvrstoća uzoraka cementnog morta s ugrađenim pepelom dobivenim spaljivanjem mulja s UPOV Karlovac na 900°C, uz korištenje cementa CEM I



14.2.2 Plinopropusnost

Tablica 24 Rezultati ispitivanja plinopropusnosti na cementnom mortu u očvrsnulom stanju s ugrađenim pepelom dobivenim spaljivanjem mulja s UPOV Zagreb na 900°C, uz korištenje cementa CEM I (i na referentnoj mješavini)

Referentna mješavina – koef. plinopropusnosti ($\times 10^{-18} \text{ m}^2$) i ocjena otpornosti	Udio pepela (%)	Koeficijent plinopropusnosti ($\times 10^{-18} \text{ m}^2$) i ocjena otpornosti morta	
		900°C	
v/ve = 0,50	573 (mala)	20	484 (mala)

14.3 Analiza rezultata ispitivanja na cementnom mortu u očvrsnulom stanju

Vrijednosti čvrstoće na savijanje i tlačne čvrstoće rastu s porastom vremena hidratacije za sve analizirane uzorke što je znak da i u mortu s dodanim pepelom dolazi do pucolanskih reakcija i posljedičnih pozitivnih učinaka na mehaničke karakteristike. Prikazani rezultati ukazuju na izrazito dobro podudaranje čvrstoća mješavine s dodanim pepelom s čvrstoćama dobivenim na referentnom mortu. Sva odstupanja u iznosima između dviju analiziranih mješavina (referentna mješavina i mješavina s 20%-tним udjelom pepela) nalaze se u rasponu od +/- 5%, što znači da čvrstoće mješavine s ugrađenim pepelom u pojedinim fazama i nadvisuju čvrstoće referentne mješavine. Uspoređujući ove rezultate s prethodno dobivenim rezultatima korištenjem cementa CEM II, može se zaključiti da su apsolutni iznosi čvrstoća dobiveni korištenjem cementa CEM I značajno viši što je bilo i za očekivati budući da se radi o „čistijem“ (bez dodataka) tipu cementa. Također, može se reći i da ovaj cement u reakcijama s dodanim pepelom pokazuje bolja svojstva budući da su vrijednosti dobivenih čvrstoća na mješavini s 20%-tnim udjelom pepela u rangu vrijednosti dobivenih na referentnoj mješavini.

Analizirajući prikazane rezultate ispitivanja plinopropusnosti može se uočiti da je klasa otpornosti morta s dodanim pepelom ostala podjednaka klasi otpornosti referentnog morta, štoviše, iznos koeficijenta plinopropusnosti se smanjio što znači da je otpornost morta s ugrađenim pepelom čak nešto viša od otpornosti referentnog morta.

Ovaj set podataka generalno predstavlja do sada najbolje rezultate dobivene ispitivanjima na cementnom mortu, a potrebno je naglasiti da pri kreiranju ovih mješavina nisu korišteni nikakvi aditivi što bi eventualno poskupljivalo proces proizvodnje takvog morta. S obzirom na obećavajuće rezultate u ovom dijelu istraživanja, predviđa se tijekom 3. godine istraživanja provesti dodatno ispitivanje korištenjem cementa CEM I, ali uz 30%-tni udio pepela te korištenje superplastifikatora budući da je na obrađenoj mješavini konzistencija prepoznata kao limitirajući faktor.



15. Studija analize mikrostrukture uzoraka morta s dodatcima pepela

Međusobna usporedba uzoraka morta s ugrađenim pepelom dobivenim suspaljivanjem s vapnom i morta s ugrađenim pepelom bez ikakvog dodatka vapna, čak i u procesu obrade mulja

Uzorci i mjerjenje

Na analizu su dostavljena polirana tijela očvrnulih mortova sa pepelom dobivenim spaljivanjem mulja s UPOV-a pripremljena za mikroskopsku analizu. Uzorci su denominirani kao ZGB MV 20 2 i MV 20 800 3, donosno radi se o usporedbi uzoraka morta s ugrađenim pepelom dobivenim suspaljivanjem mulja i vapna (iz 1. godine istraživanja) i uzoraka morta s ugrađenim pepelom bez ikakvog dodatka vapna (čak i u procesu obrade mulja).

Morfologija uzoraka ispitana je metodom pretražne elektronske mikroskopije (SEM) na uređaju Tescan Vega 3 Easy Probe. Kako bi bili vodljivi uzorci su napareni zlatom/paladijem u plazmi argona korištenjem naparivača Quorum SC 7620. Polirana tijela učvršćena su u specijalne nosače, vodljivost je osigurana premazom sa koloidnim srebrom. Na slikama u nastavku prikazani su selektirani mikroografi.

Rezultati

Pri malim povećanjima uočavaju se karakteristična zrna granuliranog materijala. Makro zrna su karakteristična za „kompozitni“ materijal poput očvrnulog morta. Pri malim povećanjima poprilično je skromna prisutnost uočljivih defekata i pukotina. Zrna ukazuju na postojanje kemijski različitih faza što je i potvrđeno snimkama sa povratno raspršenim elektronima. Pri malim povećanjima oba uzorka iskazuju sličnu morfologiju na osnovu čega se teško mogu izvoditi daljnji zaključci o različitim svojstvima mortova.

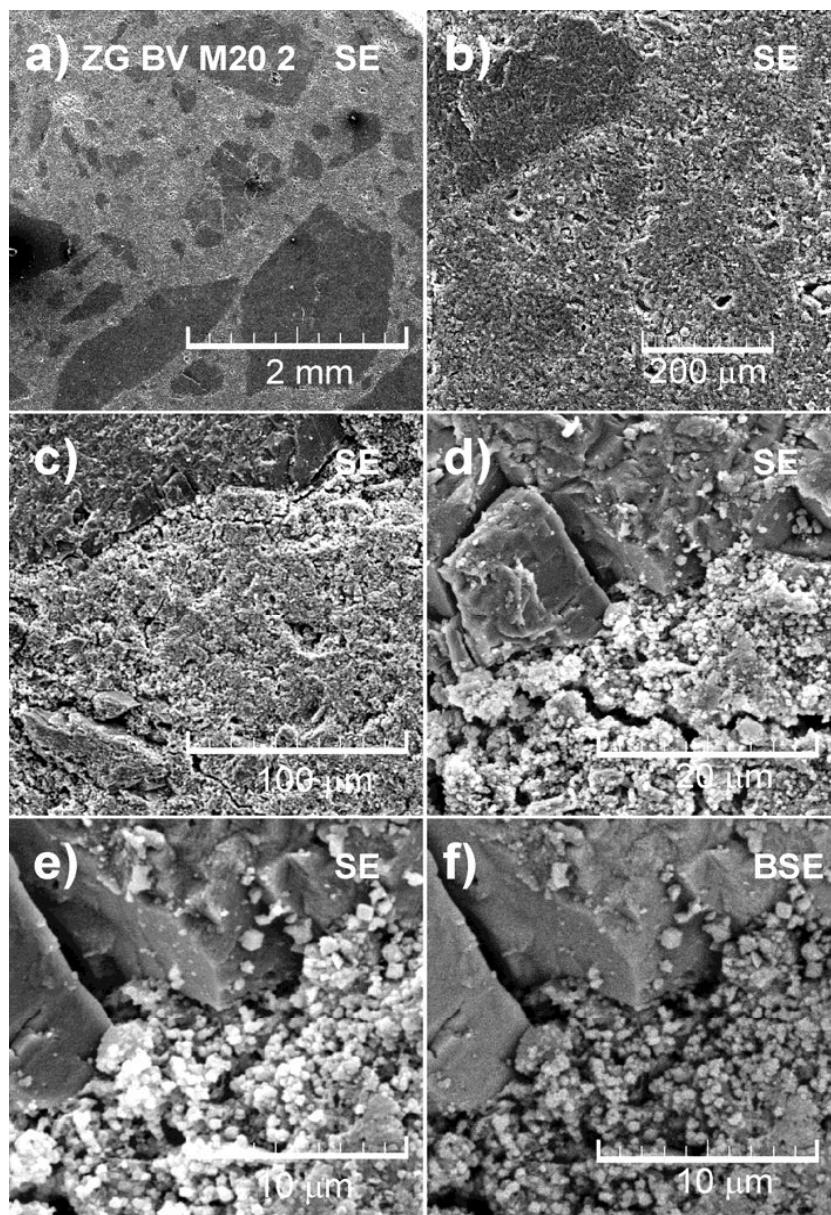
Mikroografi pri većim povećanjima daju jasniji uvid u samu morfologiju zrna na mikro razini. Snimke uzorka ZGB MV 20 2 ukazuju na relativno nehomogen materijal karakteriziran sa dvije faze. Jedna je karakterizirana relativno neporoznim materijalom u obliku konkretnih pločastih nakupina raznolikih veličina. Druga faza koja zapravo čini matriks materijala je sastavljena od manjih poroznih aglomerata submikronskih izotropnih čestica poprilično jednolike morfologije i raspodjele veličine čestica. Različitosti u kemijskom sastavu pri ovim povećanjima nisu primjetne.

Snimke pri velikim povećanjima uzoraka MV 20 800 3 ukazuju na u svakom slučaju homogeniji materijal od prethodnog uzorka. Može se primjetiti da je pločasti materijal dominira ali da je znatno heterogeniji u smislu izraženije prisutnosti pora i pukotina te općenito manjim česticama (pločama). S druge strane čestice matriksa su prisutne u manjem opsegu i mogu se pripisati manjim izotropnim

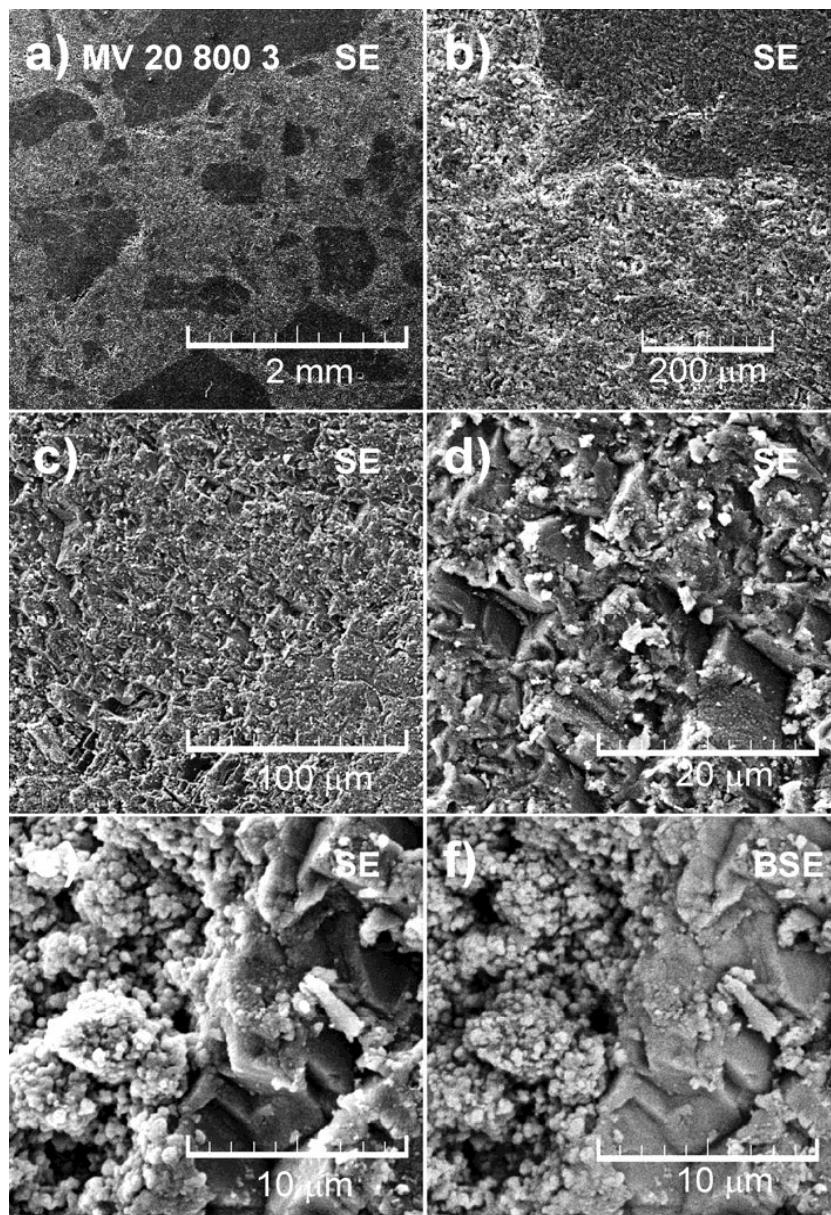


česticama koje su pak puno izraženije aglomerirane. Različitosti u kemijskom sastavu pri ovim povećanjima nisu primjetne. Utvrđene različitosti odgovarale bi termičkoj obradi uzorka.

Morfologija koju karakterizira veća heterogenost, više pora i pukotina, te manje a više aglomerirane čestice bi trebala omogućiti širenje defekata pri vršnim opterećenjima.



Slika 57 SEM mikrografi poliranih tijela uzorka ZGB MV 20 2



Slika 58 SEM mikrografi poliranih tijela uzorka MV 20 800 3

Zaključak

Uzorci su karakterizirani slabo poroznim pločastim materijalom većeg ili manjeg stupnja heterogenosti uklopljenog u matriks izotropnih čestica sa većim ili manjim stupnjem aglomeriranosti, sve kao posljedica različitog stupnja termičke obrade. No i dalje uočene specifičnosti pojedinih uzoraka mogu doprinijeti značajnijim primjenskim različitostima očvrsnulih mortova. Stoga bi ukupni mehanički parametri uzorka MV 20 800 3 trebali biti niži od uzorka ZG BV M20 2. Prepostavke na temelju uočene morfologije uzorka potvrđene su provođenjem ispitivanja mehaničkih svojstava.



16. Rezultati ispitivanja izluživanja iz krhotina cementnog morta ("batch leaching test")

Ispitivanje izluživanja iz uzoraka krhotina cementnog morta s dodatkom pepela provedeno je u suradnji s Laboratorijem za geokemiju okoliša Geotehničkog fakulteta, Varaždin i to na samo 5 uzoraka zbog ograničenih sredstava za ovu namjenu.

Tablica 25 Rezultati ispitivanja izluživanja teških metala iz uzoraka cementnog morta

Ispitni parametar	Jedinica mjere	Oznaka uzorka				
		M0	M ₂₀ B*_KC	M ₂₀ B*_KA	M ₂₀ B*_ZG	M ₂₀ B_KC ne spaljeni
Cl ⁻	mg/L	5.90	42.6	2.8	12.7	45.9
F ⁻	mg/L	0.16	0.08	0.21	0.23	0.49
S ²⁻	µg/L	13	1	<DL	17	48
Cu	mg/L	<DL	<DL	<DL	<DL	0.01
Zn	mg/L	0.002	<DL	0.038	0.001	0.007
Pb	µg/L	0.11	1.44	0.38	<DL	0.40
Cd	µg/L	<DL	0.020	<DL	<DL	<DL
Ni	µg/L	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL
As	µg/L	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL
Cr	µg/L	4.733	3.693	4.660	2.860	3.771
Se	µg/L	0.855	3.328	0.942	0.989	2.419
Co	µg/L	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL
Mo	µg/L	22.16	20.80	11.05	4.80	13.91
Sr	µg/L	54.11	43.66	9.030	<DL	9.646

*DL- manje od granice detekcije

Na temelju prikazanih rezultata može se zaključiti da je izluživanje iz krhotina cementnog morta s ugrađenim pepelom iz mulja s UPOV-a uglavnom u rangu izluživanja iz krhotina referentnog morta (bez ugrađenog pepela). Povećano izluživanje iz krhotina morta s ugrađenim pepelom zabilježeno je tek za pojedine parametre s ugrađenim pepelom (muljem) dobivenim MID-MIX tehnologijom (s UPOV Koprivnica).



17. Rezultati ispitivanja izluživanja iz monolitnih uzoraka cementog morta („tank leaching test“)

Ispitivanje izluživanja iz monolitnih uzoraka cementog morta s dodatkom pepela provedeno je u suradnji s Laboratorijem za geokemijsku analizu Geotehničkog fakulteta, Varaždin i to na samo 4 uzorka zbog ograničenih sredstava za ovu namjenu. Ispitivanja su provedena na uzorcima (prizme 4X4X16 cm) 28-dnevne starosti morta koji su tijekom 54 dana kontinuirano potopljeni u demineraliziranoj vodi. Uzorkovanje eluata je obavljeno u četiri vremenska koraka: 1., 4., 21. i 54. dan od potapanja uzorka. Korišten je pepeo dobiven spaljivanjem mulja s UPOV-a Zagreb na temperaturi od 900°C i to u masenim udjelima od 5% (M5), 10% (M10) i 20% (M20). Uzorak označen s M0 predstavlja referentnu mješavinu (bez dodatka pepela).



Slika 59 Monolitni uzorci morta s ugrađenim pepelom potopljeni u demineraliziranoj vodi za provđebu „tank leaching testa“



Tablica 26 Rezultati ispitivanja izluživanja teških metala iz monolitnih uzoraka cementnog morta s ugrađenim pepelom – 1. dan

Ispitni parametar	Jedinica mjere	Oznaka uzorka			
		M0	M5	M10	M20
F ⁻	mg/L	0,23	0,35	0,24	0,28
TDS	mg/L	269	271	270	267
DOC	mg/L	1,849	1,800	1,941	1,760
Cl ⁻	mg/L	11,8	9,0	8,7	9,7
SO ₄ ²⁻	mg/L	47	49	46	50
Cu	mg/L	0,01	0,01	0,02	0,02
Zn	mg/L	0,040	0,035	0,048	0,031
Pb	µg/L	<DL	<DL	<DL	<DL
Cd	µg/L	<DL	<DL	<DL	<DL
Ni	µg/L	0,65	0,55	1,26	8,20
Se	µg/L	0,405	0,200	0,266	0,472
As	µg/L	0,040	0,140	0,182	0,229
Cr	mg/L	<DL	<DL	<DL	<DL
Ba	mg/L	<DL	<DL	<DL	<DL
Mo	mg/L	0,115	0,120	0,146	0,089
Hg	µg/L	-	-	-	-

*DL- manje od granice detekcije

Tablica 27 Rezultati ispitivanja izluživanja teških metala iz monolitnih uzoraka cementnog morta s ugrađenim pepelom – 4. dan

Ispitni parametar	Jedinica mjere	Oznaka uzorka			
		M0	M5	M10	M20
F ⁻	mg/L	0,68	0,81	0,84	0,57
TDS	mg/L	227	227	223	224
DOC	mg/L	0,782	0,307	0,365	0,406
Cl ⁻	mg/L	11,6	11,8	11,7	10,9
SO ₄ ²⁻	mg/L	42	42	42	47
Cu	mg/L	<DL	<DL	<DL	<DL
Zn	mg/L	0,035	0,033	0,026	0,031
Pb	µg/L	<DL	<DL	<DL	<DL
Cd	µg/L	<DL	<DL	<DL	<DL
Ni	µg/L	1,97	0,54	1,12	1,39
Se	µg/L	0,257	0,300	0,475	0,213
As	µg/L	<DL	<DL	<DL	<DL
Cr	mg/L	<DL	<DL	<DL	<DL
Ba	mg/L	<DL	<DL	<DL	<DL
Mo	mg/L	0,066	0,090	0,094	0,096
Hg	µg/L	-	-	-	-

*DL- manje od granice detekcije



Tablica 28 Rezultati ispitivanja izluživanja teških metala iz monolitnih uzoraka cementnog morta s ugrađenim pepelom – 21. dan

Ispitni parametar	Jedinica mjere	Oznaka uzorka			
		M0	M5	M10	M20
F ⁻	mg/L	0,43	0,51	0,47	0,49
TDS	mg/L	192,5	185,4	189,5	192,6
DOC	mg/L	0,717	2,290	1,285	1,221
Cl ⁻	mg/L	12,0	8,7	10,8	10,1
SO ₄ ²⁻	mg/L	40	41	44	45
Cu	mg/L	<DL	<DL	<DL	<DL
Zn	mg/L	0,026	0,011	0,025	0,026
Pb	µg/L	<DL	<DL	<DL	<DL
Cd	µg/L	<DL	<DL	<DL	<DL
Ni	µg/L	0,44	0,34	0,95	0,53
Se	µg/L	1,154	1,001	1,223	1,119
As	µg/L	0,847	0,846	0,663	<DL
Cr	mg/L	<DL	<DL	<DL	<DL
Ba	mg/L	<DL	<DL	<DL	<DL
Mo	mg/L	<DL	<DL	<DL	<DL
Hg	µg/L	0,370	0,416	0,478	0,656

*DL- manje od granice detekcije

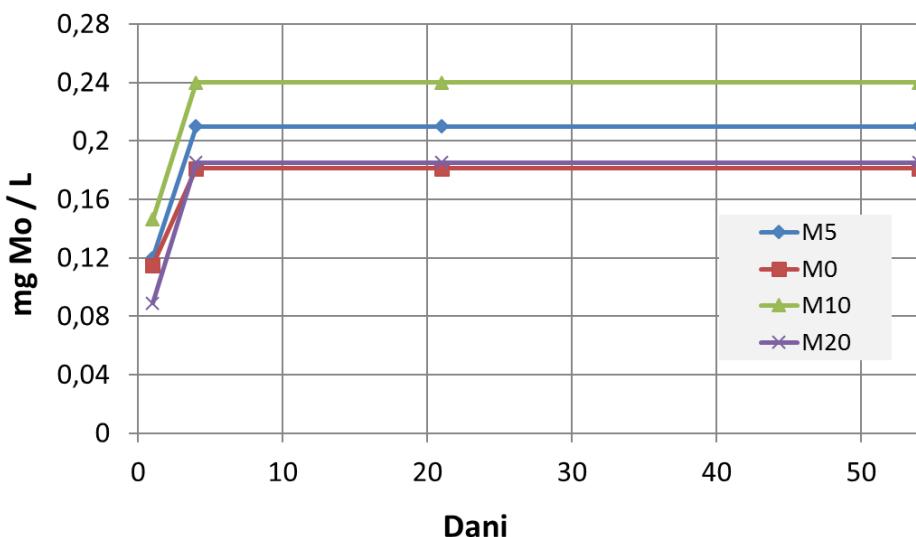
Tablica 29 Rezultati ispitivanja izluživanja teških metala iz monolitnih uzoraka cementnog morta s ugrađenim pepelom – 54. dan

Ispitni parametar	Jedinica mjere	Oznaka uzorka			
		M0	M5	M10	M20
F ⁻	mg/L	0,13	0,24	0,31	0,26
TDS	mg/L	190,6	180,4	220	207
DOC	mg/L	0,374	0,875	0,909	0,674
Cl ⁻	mg/L	11,1	11,3	13,8	13,7
SO ₄ ²⁻	mg/L	37	35	47	48
Fenoli	mg/L	<DL	<DL	<DL	<DL
Cu	mg/L	<DL	<DL	<DL	<DL
Zn	mg/L	0,094	0,041	0,026	0,065
Pb	µg/L	<DL	<DL	<DL	<DL
Cd	µg/L	<DL	<DL	<DL	<DL
Ni	µg/L	<DL	<DL	<DL	<DL
Se	µg/L	0,972	0,939	1,209	1,197
As	µg/L	0,061	0,069	0,207	0,644
Cr	mg/L	<DL	<DL	<DL	<DL
Ba	mg/L	<DL	<DL	<DL	<DL
Mo	mg/L	<DL	<DL	<DL	<DL
Hg	µg/L	<DL	<DL	0,291	<DL

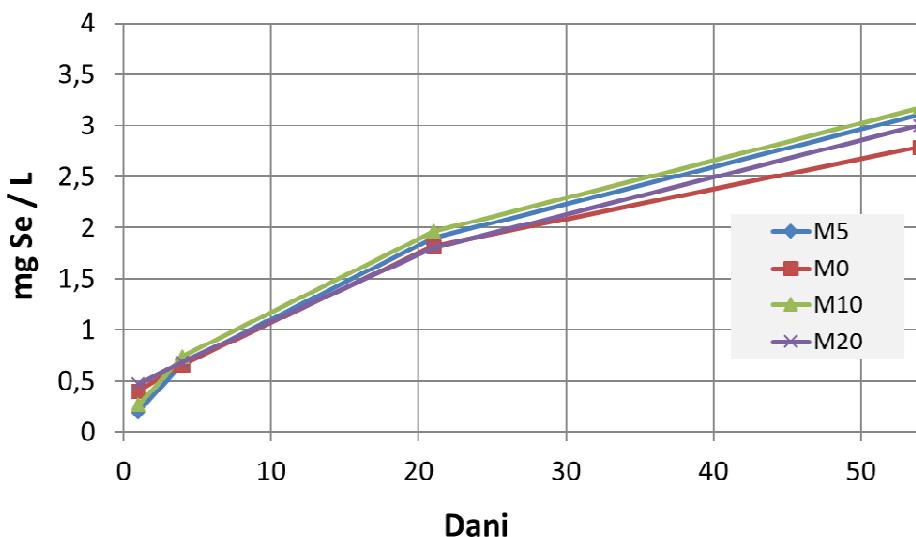
*DL- manje od granice detekcije



U nastavku će se dati grafički prikaz kumulativnog otpuštanja kritičnih elemena molibdena i selena (definiranih na temelju rezultata prethodnih istraživanja) tijekom perioda uzorkovanja od 54 dana.



Slika 60 Rezultati izluživanja molibdена (Mo) iz monolitnih uzoraka morta tijekom perioda od 54 dana (rezultati „tank leaching testa“)



Slika 61 Rezultati izluživanja selena (Se) iz monolitnih uzoraka morta tijekom perioda od 54 dana (rezultati „tank leaching testa“)

Iz prikazanih grafova očigledno je da dodatak pepela ne uzrokuje značajnija odstupanja u rezultatima izluživanja u odnosu na referentnu mješavinu (bez dodanog pepela) što stvara dobre pretpostavke za moguće korištenje ovog materijala (pepela iz mulja s UPOV-a) u proizvodnji cementih mortova i betona sa stajališta očuvanja ljudskog zdravlja i zaštite okoliša. Potrebno je istaknuti da su navedeni zaključci dani samo kao inicijalna zapažanja na manjem broju uzoraka te da je navedena ispitivanja svakako potrebno provesti na većem broju uzoraka i korištenjem različitih pepela kako bi se potvrdilo ili demantiralo gore navedeno.



18. Zaključak

Iz provedenih ispitivanja na cementnom mortu s ugrađenim pepelom iz mulja s različitih UPOV u Hrvatskoj mogu se izvući određeni zaključci, iako je za detaljnije analize potrebno provesti dodatna ispitivanja koja će se odvijati tijekom druge godine istraživanja u sklopu projekta „RESCUE“.

Uspoređujući generalno rezultate dobivene korištenjem pepela iz muljeva s različitih UPOV-a, može se reći da su najbolji rezultati dobiveni korištenjem muljeva s UPOV-a Karlovac i Zagreb, dok su nešto lošiji rezultati dobiveni za muljeve s UPOV-a Koprivnica i Varaždin. Uzroke tomu treba tražiti prvenstveno u kemijskom sastavu pepela, a pepeo dobiven iz muljeva s UPOV-a Koprivnica i Varaždin karakteriziraju izrazito visoku udjeli CaO, a nešto niži udjeli aluminijevih i željeznih oksida koji također pridonose pucolanskim karakteristikama pepela.

Provadena ispitivanja upućuju na sljedeće zaključke:

- Gustoća svježeg cementnog morta za sve analizirane uzorke uglavnom je podjednaka i ne ovisi značajnije o udjelu dodanog pepela kao ni o primjenjenoj temperaturi spaljivanja mulja.
- Temperatura svježeg cementnog morta generalno raste s povećanjem udjela dodanog pepela.
- Udio pora povećava se s povećanjem udjela dodanog pepela.
- Obradljivost se smanjuje s povećanjem udjela dodanog pepela, prije svega zbog povećanih potreba za vodom.
- Vrijeme vezivanja varira s obzirom na udio dodanog pepela, kao i primjenjene temperature spaljivanja mulja i iz obrađenih podataka vrlo je teško izvesti generalni zaključak o ovim utjecajima budući da su zabilježeni suprotni trendovi pri korištenju pepela iz različitih izvora i dobivenog spaljivanjem na različitim temperaturama.
- Mehaničke karakteristike cementnog morta (čvrstoća na savijanje i tlačna čvrstoća) generalno opadaju s povećanjem udjela dodanog pepela, ali su za većinu analiziranih mješavina dobiveni relativno zadovoljavajući rezultati koji su u rangu čvrstoća dobivenih na referentnoj mješavini. Međutim, potrebno je istaknuti i da su pojedini uzorci s dodanim pepelom (10% i 20%) pokazali bolje mehaničke karakteristike u odnosu na referenetne mješavine. Iz prikazanih rezultata moglo bi se zaključiti da se najbolje vrijednosti čvrstoća dobivaju korištenjem pepela dobivenog na 900°C, ali je navedenu konstataciju potrebno dodatno ispitivati u sklopu budućih istraživanja.
- Povećanjem udjela pepela u cementnom mortu primjećeno je generalno povećanje koeficijenta plinopropusnosti, odnosno smanjenje otpornosti morta, ali pojedini rezultati pokazuju suprotno. Ovisnost kretanja vrijednosti koeficijenta plinopropusnosti o temperaturi spaljivanja mulja nije dokazana provedenim ispitivanjem.
- Korištenjem cementa CEM I dobiveni su bolji rezultati u odnosu na najveći dio istraživanja s korištenim cementom CEM II, što znači da bi cement CEM I mogao imati veći potencijal za korištenje u zajedničkom djelovanju s pepelom iz mulja s UPOV-a, što je svakako potrebno dodatbno ispitati u sklopu budućih istraživanja.



- Korištenje raznih dodataka (vapno ili glina) u procesu spaljivanja mulja nije se pokazalo opravdanim sa stajališta dobivanja pepela boljih fizikalnih i kemijskih svojstava za nakandno korištenje u cementnim materijalima.
- Korištenje aditiva u procesu pripreme mješavina cementnog morta s ugrađenim pepelom iz mulja s UPOV-a pokazalo se opravdanim i korisnim kada je riječ o superplastifikatoru, dok se dodatak metakaolina pokazao neopravdanim budući da su dobiveni rezultati podjednaki ili čak i lošiji u odnosu na mješavine bez metakaolina.
- Izluživanje iz uzoraka cementnog morta (bilo da se radi o krhotinama ili monolitnim uzorcima) uglavnom je unutar dopuštenih granica te se ne razlikuje značajnije od izluživanja iz referentnih mješavina.



DODATAK 1: Ispitivanje razvoja korozije na uzorcima morta s ugrađenim pepelom iz mulja s UPOV-a

UVOD

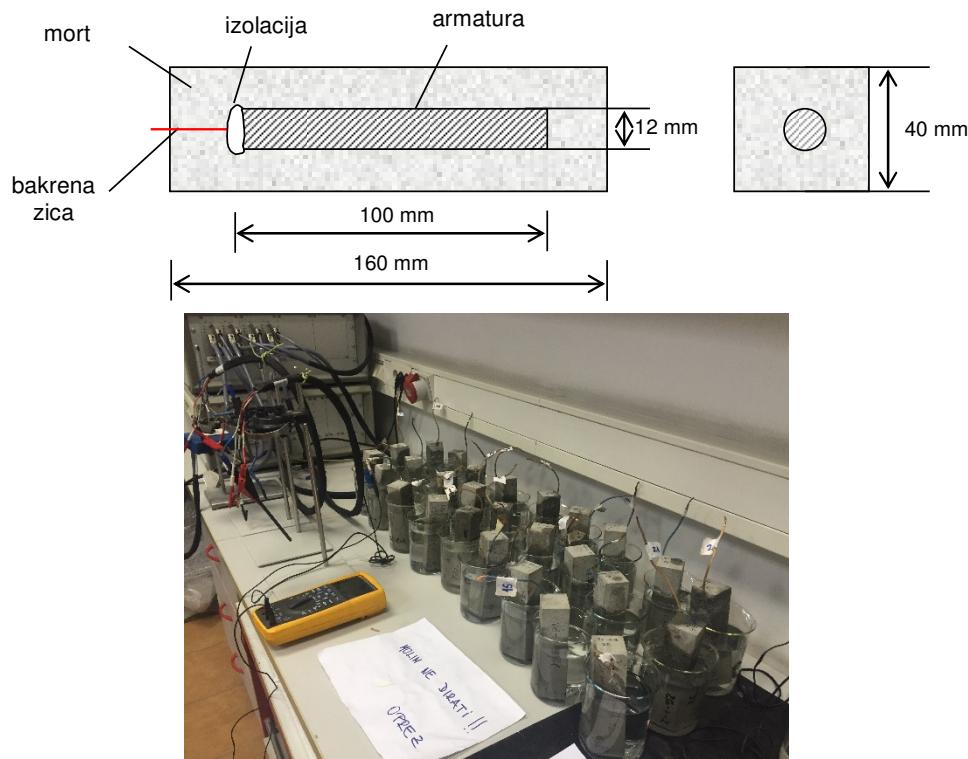
Cilj eksperimentalnog rada jest utvrđivanje utjecaja temperature spaljivanja mulja i udjela pepela kao zamjene za cement na koroziju otpornost čelika u morskom okolišu. Ispitivanja su provedena na cementnim mortovima izrađenim korištenjem pepela dobivenog spaljivanjem s UPOV Varaždin.

U svrhu određivanja koroziskog ponašanja čelika kao armature u betonu mogu se provoditi vizualna promatranja pojave korozije armature u betonu u prirodnom agresivnom okolišu. Ovakva vrsta realnih ispitivanja je dugotrajna, s obzirom da se vidljiva oštećenja od korozije javljaju tek nakon nekoliko godina. S druge strane, mjerodavne rezultate daju ubrzana ispitivanja koja se provode u laboratoriju, elektrokemijskim metodama na uzorcima izloženim poroј vodi betona, cementnoj pasti ili betonu. U sklopu ovog istraživanja provedeno je mjerjenje koroziskog potencijala i ispitivanje linearnom polarizacijom i elektrokemijskom impedancijskom spektroskopijom armaturnog čelika u mortu s različitim udjelom pepela dobivenog spaljivanjem komunalnog mulja s UPOV Varaždin i izlaganih 3,5% otopini NaCl s ciljem određivanja brzine korozije i vremena potrebnog za dosezanje određenog stupnja koroziske aktivnosti.

EKSPERIMENTALNI RAD

Materijal i izrada uzorka

Korozija otpornost čelika u mortu s pepelom dobivenim spaljivanjem komunalnog mulja određena je praćenjem promjene koroziskog potencijala, određivanje polarizacijskog otpora i koroziske struje linearnom polarizacijom (LP) i određivanjem otpora emisijskom impedancijskom spektroskopijom (EIS). Za istraživanje je korištena rebrasta armatura izrezana na duljinu od 10 cm i promjera 12 mm. Površina čelika je mehaničkih očišćena kako bi se uklonili eventualni koroziski produkti. Izložena duljina armature je bila 80 mm, ukupnog slobodnog oplošja $69,33 \text{ cm}^2$. Na gornju stranu uzorka je spojena izolirana bakrena žica, koja je omogućavala električni spoj, koji je pak služio za nesmetano praćenje koroziskih parametara. Spoj bakrene žice i uzorka zaštićen je dvokomponentnim nepropusnim kitom. Tako pripremljeni uzorci postavljeni su u kalupe dimenzija $40 \times 40 \times 160 \text{ mm}$ te je u njih stavljen pripremljeni mort. Za svaku mješavinu pripremljena su tri uzorka (Slika 1).



Slika 62 Armiranobetonski uzorci izloženi djelovanju 3,5% NaCl otopine

Tijekom pripreme morta maseni udio pojedinih komponenti bio je 1 : 2 : 6 = voda : cement : agregat, gdje je udio pepela iznosio 10 odnosno 20% mase cementa. Mort je pripremljen s miješanim portland cementom CEM II/B-M (S-V) 42,5 N, drobljenim dolomitskim agregatom granulacije 0/4 mm iz kamenoloma Očura i vodovodnom vodom. Kemijski sastav pepela i cementa prikazan je u tablici 1 niže. Udio pojedinih oksida u pepelu do sada je analiziran na ukupno 10 uzoraka.

Tablica 30 Karakteristike pepela dobivenog spaljivanjem mulja s UPOV Karlovac (maseni udio pojedinih oksida u pepelu)

Izgled uzorka:	Kemijski	Cao	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	TiO ₂	Na ₂ O	K ₂ O	SO ₃	P ₂ O ₅	Ostalo
	Metoda HRN EN ISO 11885:2010											računski
	Mjerna jed.	% mas.	% mas.	% mas.	% mas.	% mas.	% mas.	% mas.	% mas.	% mas.	% mas.	% mas.
svijetli	cement	55,37	25,08	6,84	2,70	3,63	-	0,23	0,85	2,50	-	2,80
	800°C	54,85	8,28	1,37	0,91	1,66	0,12	0,19	0,62	9,5	10,25	12,25
	1000°C	62,4	7,04	1,71	1,01	1,44	0,15	0,2	0,64	10,67	11,98	2,76



Sljedeći dan nakon pripremanja, uzorci su izvađeni iz kalupa nakon čega su njegovani 90 dana u vlažnoj komori, uz kontroliranu temperaturu 20 ± 2 i relativnu vlažnost od 95%. Nakon 90 dana, uzorci su do 2/3 visine potopljeni u 3,5% otopine NaCl, koja simulira morsku vodu. Prodor kisika očekivan je iz gornje polovice uzorka, a prodor slane otopine iz donje polovice uzorka [1].

Denominacija mješavina cementnog morta

Radi jednostavnosti zapisivanja i lakše daljnje obrade rezultata mješavine su nazvane skraćeno.

Opis kratica mješavine:

M₁₀-B*

- M – mješavina
- ₁₀ – indeks označava udio pepela [%] kao zamjene za cement (₀ – 0 %, ₁₀ – 10 %, ₂₀ – 20 %)
- B – označava vodovezivni omjer ($B = v/v_e = 0,50$)
- * – indeks označava temperaturu spaljivanja mulja na kojoj je dobiven pepeo (bez (*) – 800 °C, * – 900 °C, ** – 1000 °C)

Primjer interpretacije: **M₂₀-B****, mješavina s udjelom pepela 20 %, dobivenog spaljivanjem mulja na 1000 °C i vodovezivnog omjera 0,50. **M₀-B**, mješavina s udjelom pepela 0 % (referentna) i vodovezivnog omjera 0,50 (nema temperature spaljivanja jer se u referentnoj mješavini nije koristio pepeo).

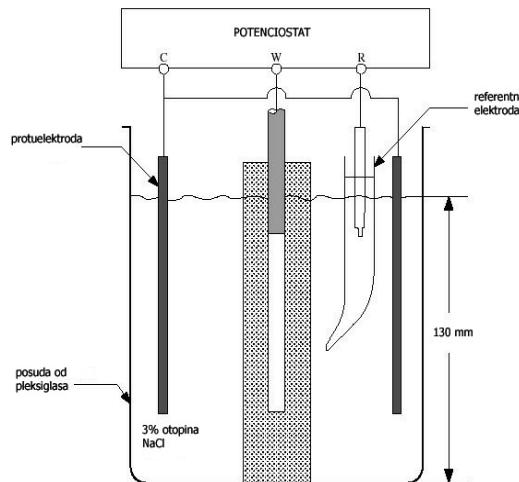
Ispred oznake mješavine, dodana i kratica grada s čijeg UPOV potječe korišteni pepeo, odnosno mulj (Varaždin - VZ).

Elektrokemijske metode ispitivanja korozije

Mjerenja u laboratoriju provodila su se uz pomoć troelektrodne elektrokemijske čelije (Slika 63) koja se sastoji od:

- radne elektrode – elektroda napravljena od materijala čije se koroziski ponašanje ispituje,
- mjerne ili referentne elektrode - elektroda poznatog elektrokemijskog potencijala u odnosu na koju se mjeri elektrodnji potencijal radne elektrode te
- protuelektrode – elektrode napravljene od inertnog, koroziski otpornog materijala, preko kojeg se zatvara strujni krug i nanosi struja ili potencijal na radnu elektrodu.

Osim troelektrodne elektrokemijske čelije, za ispitivanje je potreban potenciostat ili galvanostat (ovisno o metodi koja se primjenjuje), uređaj uz pomoć kojeg je moguće kontrolirati potencijal radne elektrode, a mjeriti rezultirajuću struju (potenciostat), ili kontrolirati struju, a mjeriti rezultirajući potencijal (galvanostat).



Slika 63 Troelektrodna elektrokemijska čelija

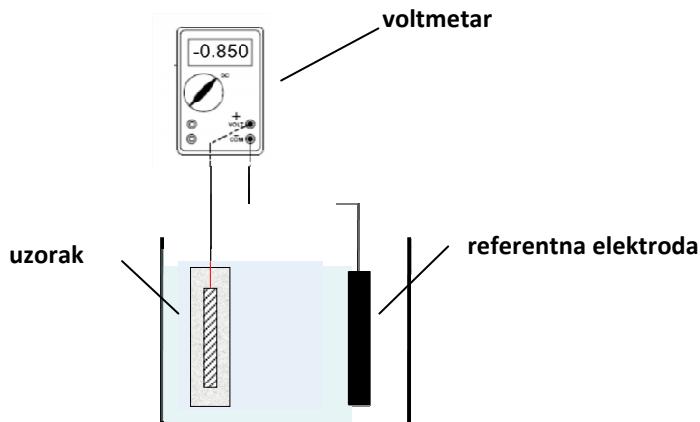
Tijekom eksperimentalnog rada korozionska ispitivanja su provedena uz pomoć potenciostata/galvanostata PAR VMP2, s troelektrodnim sustavom, gdje je ispitivani čelik radna elektroda, zasićena kalomel elektroda (SCE) je mjerna elektroda i grafitni štapić protuelekroda (slika 3).



Slika 64 Sustav za elektrokemijska ispitivanja koroziske otpornosti

Mjerenje koroziskog potencijala

Pri elektrokemijskom ispitivanju mjerena je promjena potencijala između radne (armatura) i referentne elektrode (zasićene kalomel elektrode) pomoću voltmetra kroz koji prolazi minimalna električna struja. Referenta elektroda ima poznati i konstantni potencijal, zbog čega se koristi za određivanje potencijala radne elektrode. Na ovaj način moguće je odrediti mijenja li se mehanizam korozije s vremenom, ali nije moguće dobiti kvantitativne podatke o brzini korozije.



Slika 65 Mjerenje korozijskog potencijala bez primjenjene struje

Postoje inicijative da se numeričke vrijednosti potencijala ugljičnog čelika povežu s određenim razinama vjerojatnosti pojave korozije (poput kriterija u tablici 2 i 3), ali procjena napredovanja korozijskog procesa iz same numeričke vrijednosti potencijala naišla je na mnoge zamjerke, s obzirom da potencijal ne ukazuje na kinetiku korozijskog procesa [1, 2]. Iz tog razloga uz same vrijednosti potencijala otvorenog strujnog kruga promatra se i trend vrijednosti, pri čemu stabilne vrijednosti ukazuju na stabilan pasivan film, dok vrijednosti koje se kreću prema negativnim vrijednostima ukazuju na destabilizaciju pasivnog filma i moguću inicijaciju korozije.

Tablica 31 Odnos polućelijastog potencijala i vjerojatnosti pojave korozije [3, 4]

Potencijal E [mV] u odnosu na SCE elektrodu	Vjerojatnost pojave korozije
E > -126 mV	< 10 %
-126 mV < E < -276 mV	nepouzdano
E < -276 mV	< 90 %
E < -426 mV	> 90 %

Linearna polarizacija

Polarizacijski otpor je mjera otpora metala prema koroziji, a definiran je nagibom krivulje struja – potencijal u neposrednoj blizini korozijskog potencijala. Princip određivanja polarizacijskog otpora je sljedeći: snima se polarizacijska krivulja te se u blizini korozijskog potencijala, gdje je odnos struje i potencijala linearan, izračuna nagib pravca koji predstavlja polarizacijski otpor.

U sklopu eksperimentalnog rada linearna polarizacija je provedena u svrhu određivanja korozionske otpornosti čelika u mortu s pepelom dobivenim spaljivanjem komunalnog mulja u mulju na jamičastu koroziju pri različitim udjelima pepela, temperaturi spaljivanja i u 3,5% otopini NaCl. Ispitivanje je provedeno uvijek nakon određenog vremena stabilizacije potencijala otvorenog strujnog kruga,



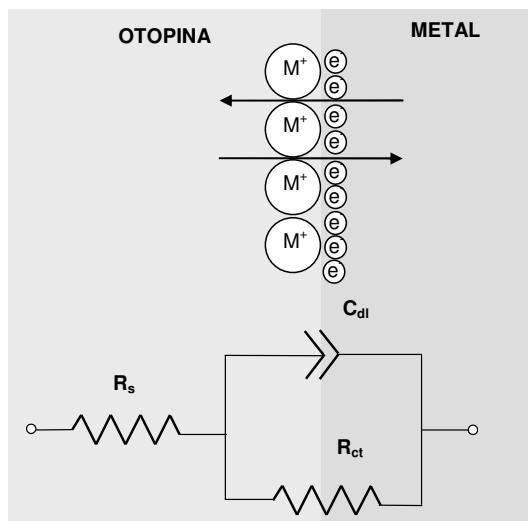
promjenom potencijala ispitivanog čelika od potencijala otvorenog strujnog kruga do ± 10 mV, brzinom od 10 mV/s pri čemu su promjene potencijala i struje mjereni svake sekunde [5].

Tablica 32 Odnos gustoće korozijske struje i vjerojatnosti pojave korozije [6]

Gustoća korozijske struje $i_{corr} [\mu\text{A}/\text{cm}^2]$	Kriterij za procjenu
< 0,5	Ne očekuje se korozija
0,5 - 2,7	Korozija je moguća za 10 do 15 godina
2,7 - 27	Korozija se očekuje za 2 do 10 godina
> 27	Korozija se očekuje za 2 godine ili manje

Elektrokemijska impedancijska spektroskopija

Kod metode elektrokemijske impedancijske spektroskopije granica faza između čelika i porne otopine opisuje se ekvivalentnim strujnim krugom, s obzirom da je na granici faza prisutan dvosloj duž kojeg se odvija kontinuirani prijenos naboja. Ovaj dvosloj ima određeni kapacitet (sposobnost skladištenja naboja) te određeni otpor prijenosa naboja. Upravo te varijable sačinjavaju najjednostavniji tzv. Randlesov strujni krug (Slika 66) kojim se opisuje ponašanje metala u otopini, a koji se sastoji od otpora otopine R_s , otpora prijenosa naboja unutar dvosloja R_{ct} , te kapacitet dvosloja C_{dl} . R_{ct} je jednak polarizacijskom otporu, R_p , ukoliko je prijenos mase duž dvosloja neometan.



Slika 66 Ekvivalentni strujni krug koji opisuje granicu faza [7]

Osnovni princip metode je nametanje male naponske pobude sinusoidalnog oblika ($5 - 10$ mV) različitih frekvencija (100 kHz – $0,001$ Hz) između referentne i radne elektrode te praćenje strujnog odziva, odnosno struje između radne elektrode i protuelektrode. Strujni odziv pri svakoj od frekvencija nametnute naponske pobude je također sinusoidalnog oblika, ali je van faze [8]. Tada je apsolutna električna impedancija (kompleksan otpor prolaska izmjenične struje) varijabla ovisna o



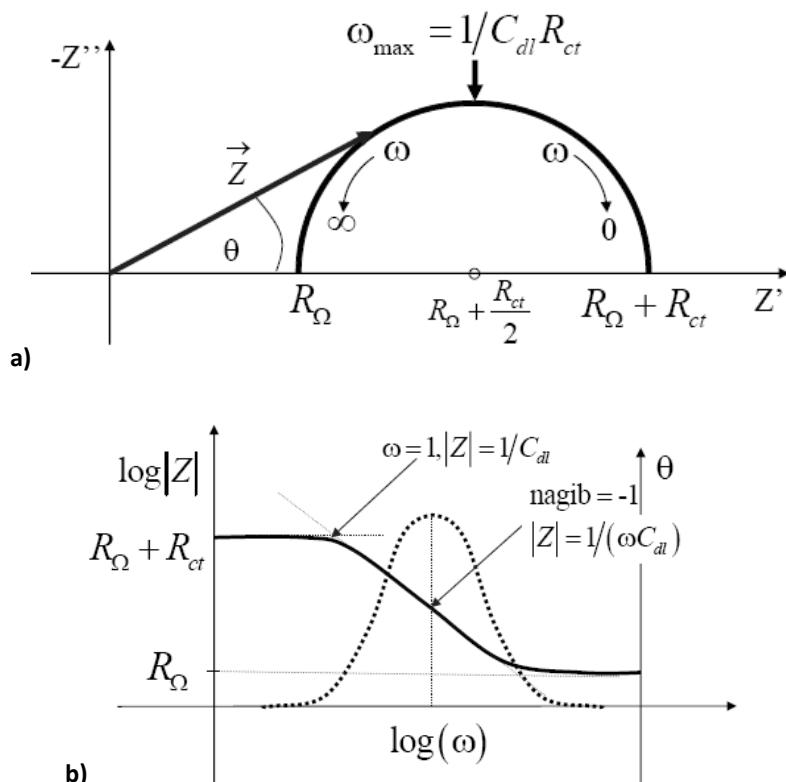
frekvenciji pobude i odziva te se sastoji od realne i imaginarnе komponente, a definira se kako slijedi [9]:

$$Z(\omega) = \frac{E(\omega)}{I(\omega)} = Z'(\omega) - iZ''(\omega) \quad (59)$$

gdje je:

- $Z(\omega)$ - absolutna impedancija, Ohm
 $Z'(\omega)$ - realna komponentna impedancija, Ohm
 $Z''(\omega)$ - imaginarna komponentna impedancija, Ohm
 i - imaginarni broj

Impedancijski podaci prikazuju se preko Nyquistovog dijagrama (Slika 67 a), koji prikazuje odnos realne i imaginarnе impedancije u kompleksnoj ravnini ili Bodeovog dijagrama (Slika 67 b), koji prikazuje promjenu absolutne impedancije i faznog kuta u ovisnosti o frekvenciji pobude.



Slika 67 a) Nyquistov dijagram; b) Bodeov dijagram [7]

Specifičnost kod ispitivanja armaturnog čelika u betonu je činjenica da ukupni otpor predstavlja otpor elektrolita (slane otopine), otpor betona i polarizacijski otpor čelika (koji zapravo želimo odrediti).

Ukoliko je na površini čelika prisutan jako otporan pasivni film ili je započela korozija, tada je prisutan još jedan porozni sloj, koji također posjeduje određeni kapacitet i otpor. Samim time strujni krugovi kojima se opisuje sustav postaju sve komplikiraniji.



U radu je elektrokemijska impedancijska spektroskopija korištena na armiranobetonskim uzorcima u slanoj otopini, a sve kako bi se pratila promjena otpora različitih vrsta čelika u vremenu. Numeričke vrijednosti dobivene su opisivanjem sustava prikazanim modelima s jednim ili dva elementa, ovisno o izgledu dijagrama i pokušavajući dobiti najmanju razliku između modeliranih i eksperimentalnih vrijednosti.

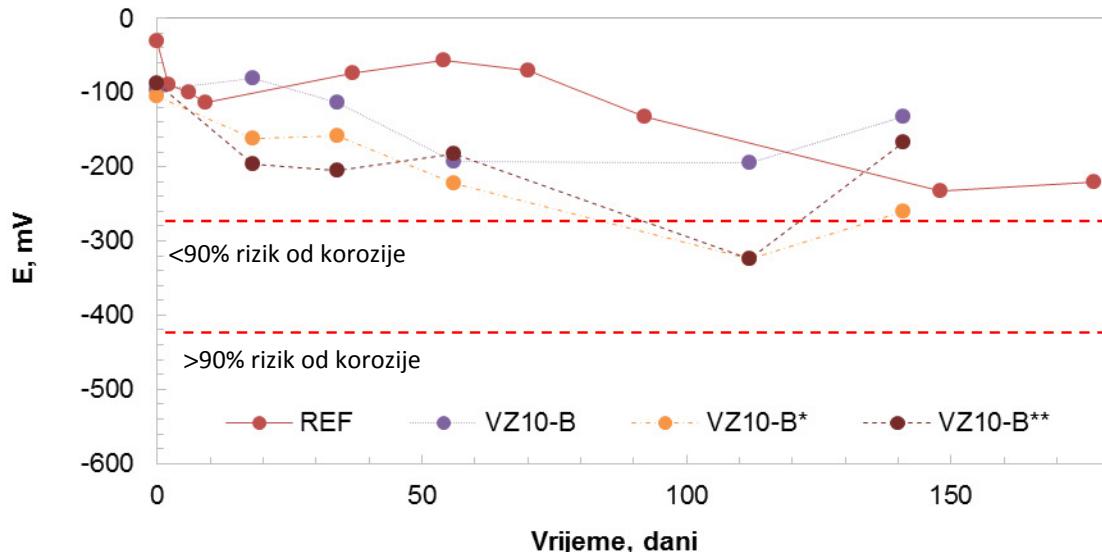
REZULTATI

Ispitivanja armaturnih čelika u mortu tijekom izlaganja 3.5% NaCl otopini mjerjenjem koroziskog potencijala i ispitivanjem linearnom polarizacijom

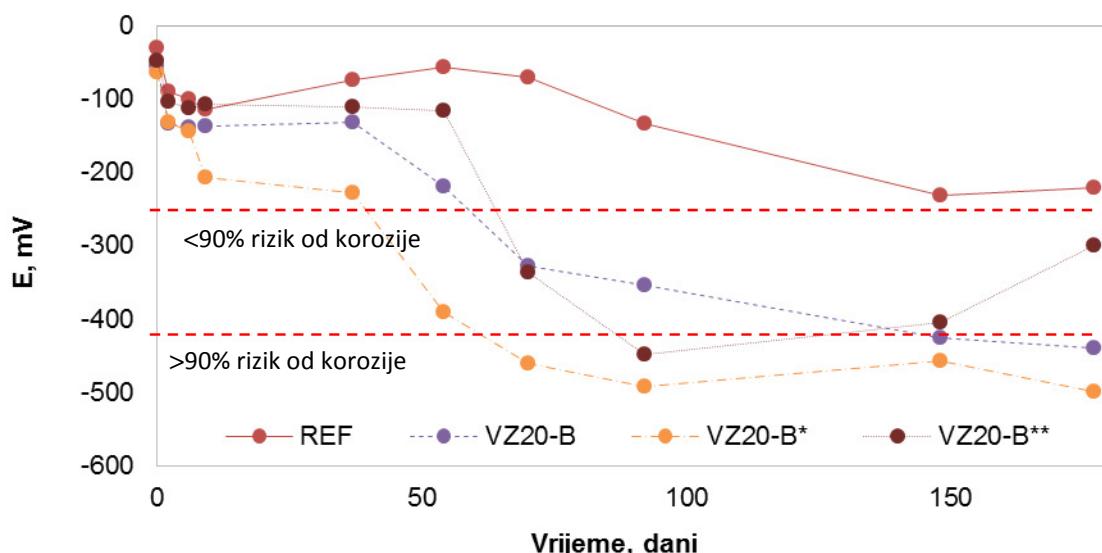
Tijekom rada provedeno je mjerjenje koroziskog potencijala i ispitivanje linearnom polarizacijom i elektrokemijskom impedancijskom spektroskopijom armaturnog čelika u mortu s različitim udjelom pepela dobivenog spaljivanjem komunalnog mulja s UPOV Varaždin i izlaganih 3,5% otopini NaCl. Uzorci su pripremljeni kao što je opisano u poglavlju 2.1, a metoda je detaljno objašnjena u poglavlju 2.3. Ispitivanja su ponavljana periodički tijekom 6 mjeseci.

Potencijal je mjerен tijekom šest mjeseci izlaganja uzoraka 3,5% otopini NaCl (Slika 7 i 8) Koroziski proces nije ubrzavan vanjskim izvorom struje, nego je samo praćen nerazornim metodama (mjerjenjem koroziskog potencijala, LPR i EIS mjerjenjima), što znači da rezultati prikazani u nastavku predstavljaju realni tijek koroziskog procesa u vremenu, za slučaj kada je čelik ugrađen u beton s pepelom dobivenim spaljivanjem komunalnog mulja, te je izložen izuzetno agresivnim uvjetima okoliša.

Promjena koroziskog potencijala armaturnog čelika ugrađenih u mort s dodatkom 10% pepela dobivenog spaljivanjem komunalnog otpada s UPOV Varaždin na 3 temperature (800, 900 i 1000°C) i izlaganih 3,5% otopini NaCl tijekom 6 mjeseci prikazana je na slici 7. Iz promjene potencijala vidljivo je da se mješavina s 10% pepela dobivenog spaljivanjem na temperaturi od 800°C ponaša najsličnije referentnom mortu. Kod obje vrste morta do 50 dana izloženosti vrijednosti koroziskog potencijala su stabilne i kreću se oko vrijednosti od -100 do -200 mV, što ukazuje na stabilan pasivni film. U slučaju mješavina pripremljenih s 10% pepela dobivenog spaljivanjem mulja na višim temperaturama primjećeno je značajnije približavanje potencijala negativnijim vrijednostima nakon 50 dana izlaganja, te se vrijednosti kreću oko -300 mV. No nakon nastavka izlaganja vrijednosti se ponovno kreću prema pozitivnijim vrijednostima, te je iz tog razloga prerano govoriti o početku korozije.



Slika 68 Promjena koroziskog potencijala armaturnog čelika ugrađenih u mort s dodatkom 10% pepela dobivenog spaljivanjem komunalnog otpada s UPOV Varaždin na 3 temperature (800, 900 i 1000°C) i izlaganih 3,5% otopini NaCl tijekom 6 mjeseci



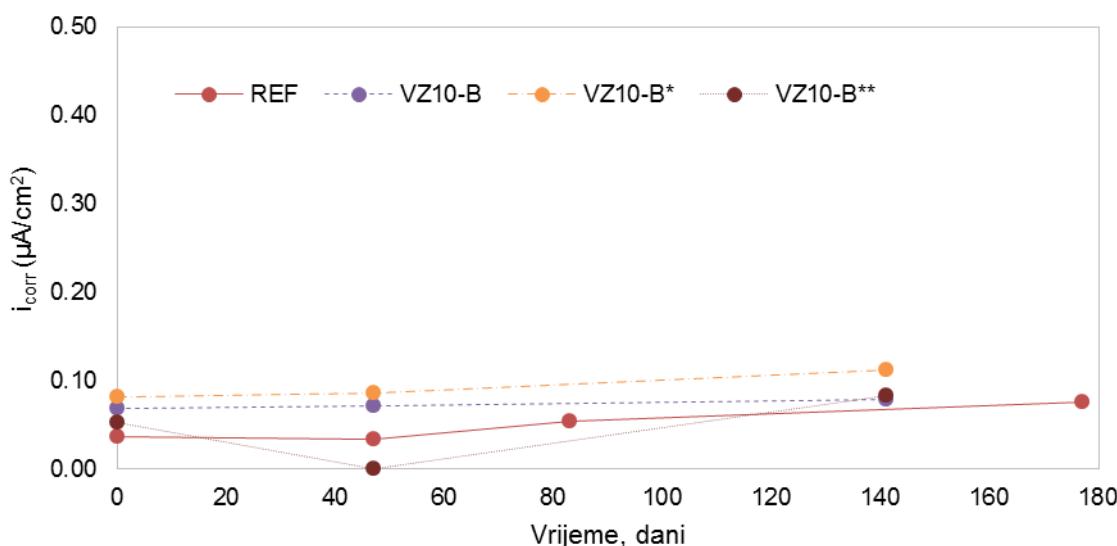
Slika 69 Promjena koroziskog potencijala armaturnog čelika ugrađenih u mort s dodatkom 20% pepela dobivenog spaljivanjem komunalnog otpada s UPOV Varaždin na 3 temperature (800, 900 i 1000°C) i izlaganih 3,5% otopini NaCl tijekom 6 mjeseci

Promjena koroziskog potencijala armaturnog čelika ugrađenih u mort s dodatkom 10% pepela dobivenog spaljivanjem komunalnog otpada s UPOV Varaždin na 3 temperature (800, 900 i 1000°C) i izlaganih 3,5% otopini NaCl tijekom 6 mjeseci prikazana je na slici 8. Iz promjene potencijala u vremenu vidljivo je da se nakon 100 dana izloženosti vrijednosti koroziskog potencijala za mort s



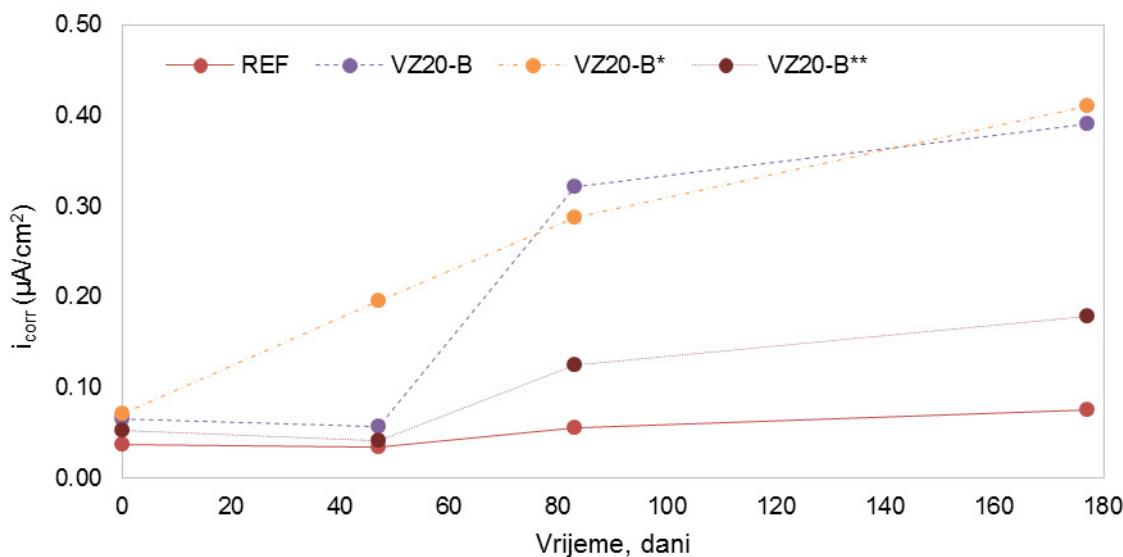
dodatkom 20% pepela kreću prema negativnim vrijednostima što ukazuje na destabilizaciju pasivnog filma i moguću inicijaciju korozije; zabilježene vrijednosti iznose od -350 do -500 mV.

Iz mjerenja koroziskog potencijala može se zaključiti da armaturni čelik ima veću tendenciju koroziji kada je ugrađen u mortove s 20% dodatka pepela i izložen otopini 3,5% NaCl u odnosu na čelik u mortovima s 10% dodatka pepela. Dodatno se može reći da je sklonost koroziji armaturnog čelika veća kod obje skupine mortova u odnosu na armaturni čelik u referentnom mortu.



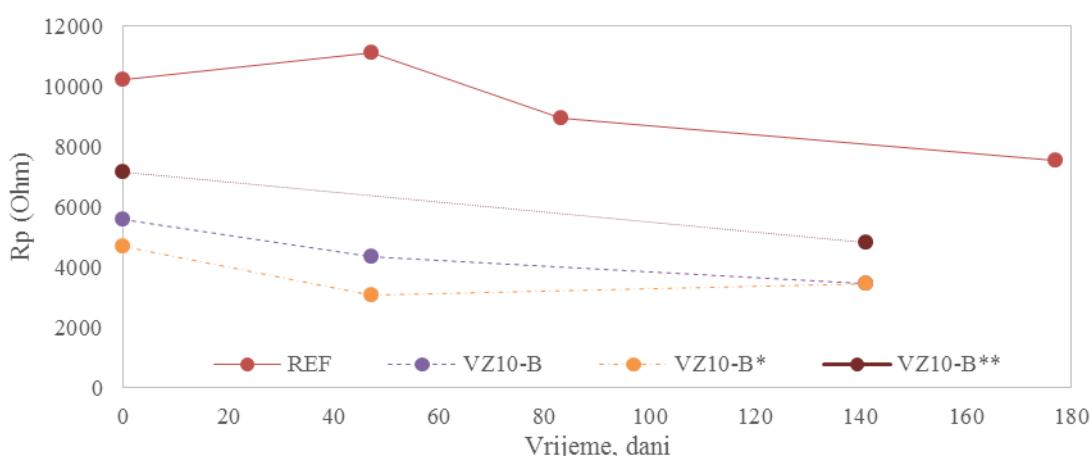
Slika 70 Promjena gustoće korozijske struje armaturnog čelika ugrađenog u mort s dodatkom 10% pepela dobivenog spaljivanjem komunalnog otpada s UPOV Varaždin na 3 temperature (800, 900 i 1000°C) i izlaganih 3,5% otopini NaCl tijekom 6 mjeseci

Promjena gustoće korozijske struje armaturnog čelika ugrađenog u mort s dodatkom 10% i 20% pepela dobivenog spaljivanjem komunalnog otpada s UPOV Varaždin na 3 temperature (800, 900 i 1000°C) i izlaganih 3,5% otopini NaCl tijekom 6 mjeseci prikazana je na slici 9 i 10. Prema [6] vrijednosti gustoće korozijske struje još ne pokazuju da je korozija otpočela za sve ispitivane čelike. Gustoća korozijske struje za armaturne čelike u mortu s dodatkom 10% pepela vrlo su slične gustoći korozijske struje za armaturne čelike u referentnom mortu, te unutar 6 mjeseci mjerenja ne prelaze graničnu vrijednost od $0,5 \mu\text{A}/\text{cm}^2$. Prirast vrijednosti gustoće korozijske struje u odnosu na armaturni čelik u referentnom mortu zabilježen je za mortove označe VZ20-B i VZ20-B*. I kod ovih mješavina vrijednosti struje još uvijek nisu dosegle kritičnu vrijednost od $0,5 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, iako se vrijednosti u slučaju navedene dvije mješavine približavaju ovoj kritičnoj vrijednosti.

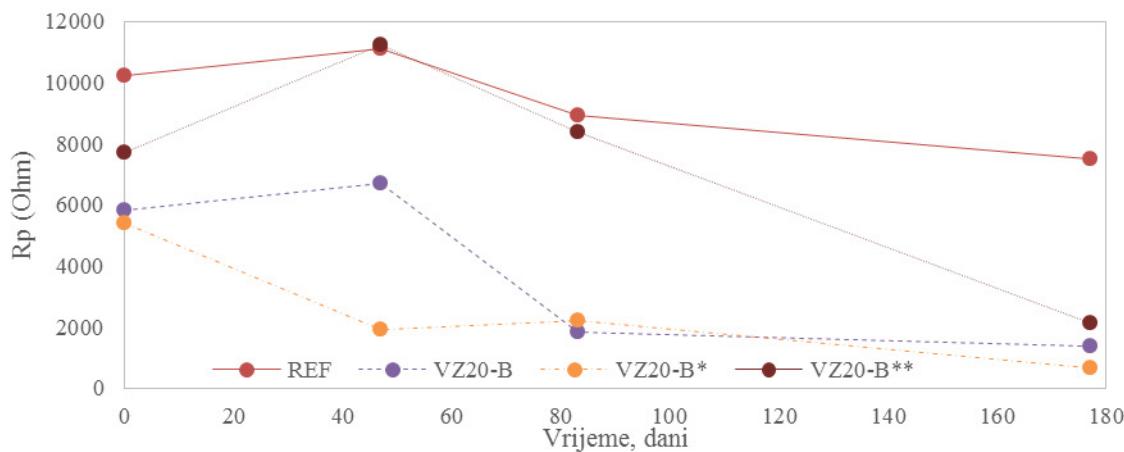


Slika 71 Promjena gustoće korozijske struje armaturnog čelika ugrađenog u mort s dodatkom 20% pepela dobivenog spaljivanjem komunalnog otpada s UPOV Varaždin na 3 temperature (800, 900 i 1000°C) i izlaganih 3,5% otopini NaCl tijekom 6 mjeseci

Promjena polarizacijskog otpora armaturnog čelika ugrađenih u mort s dodatkom 10 i 20% pepela dobivenog spaljivanjem komunalnog otpada s UPOV Varaždin na 3 temperature (800, 900 i 1000°C) i izlaganih 3,5% otopini NaCl tijekom 6 mjeseci prikazana je na slikama 11 i 12. Armaturni čelik u referentnom mortu pokazuje veću korozijsku otpornost u odnosu na čelike u ostalim mortovima. Usporednom vrijednosti korozijskih potencijala i polarizacijskih otpora čelika jasno je da postoji korelacija između dviju vrijednosti, gdje negativnije vrijednosti potencijala i niže vrijednosti polarizacijskog otpora ukazuju na manju korozijsku otpornost.



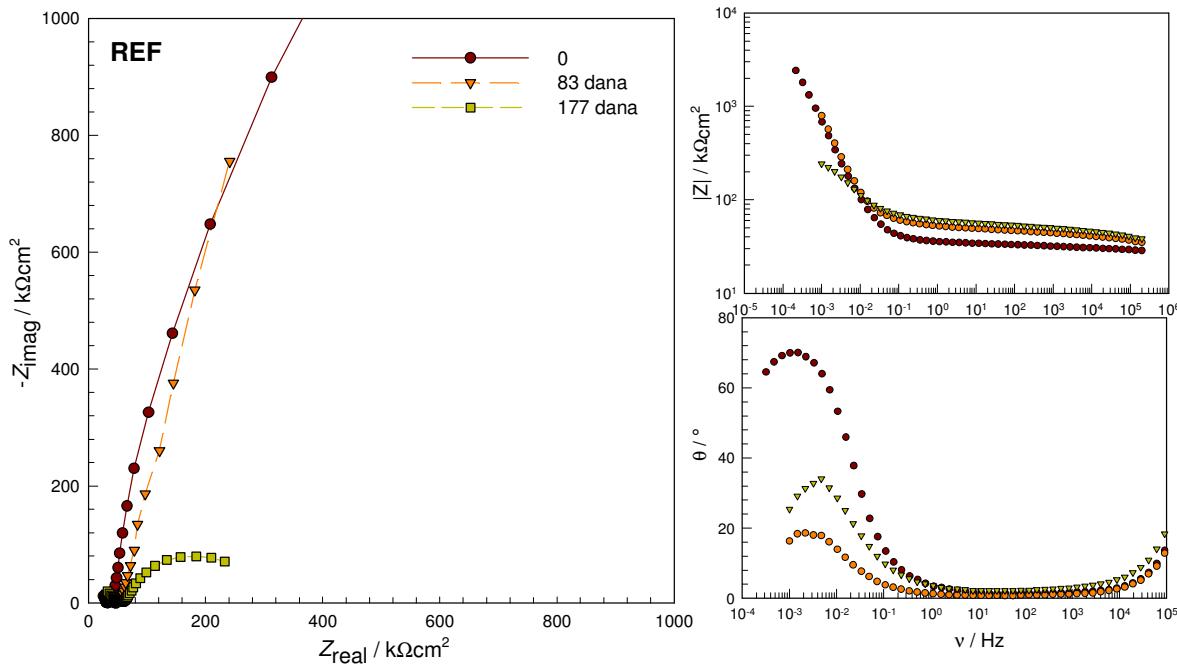
Slika 72 Promjena polarizacijskog otpora armaturnog čelika ugrađenih u mort s dodatkom 10% pepela dobivenog spaljivanjem komunalnog otpada s UPOV Varaždin na 3 temperature (800, 900 i 1000°C) i izlaganih 3,5% otopini NaCl tijekom 6 mjeseci



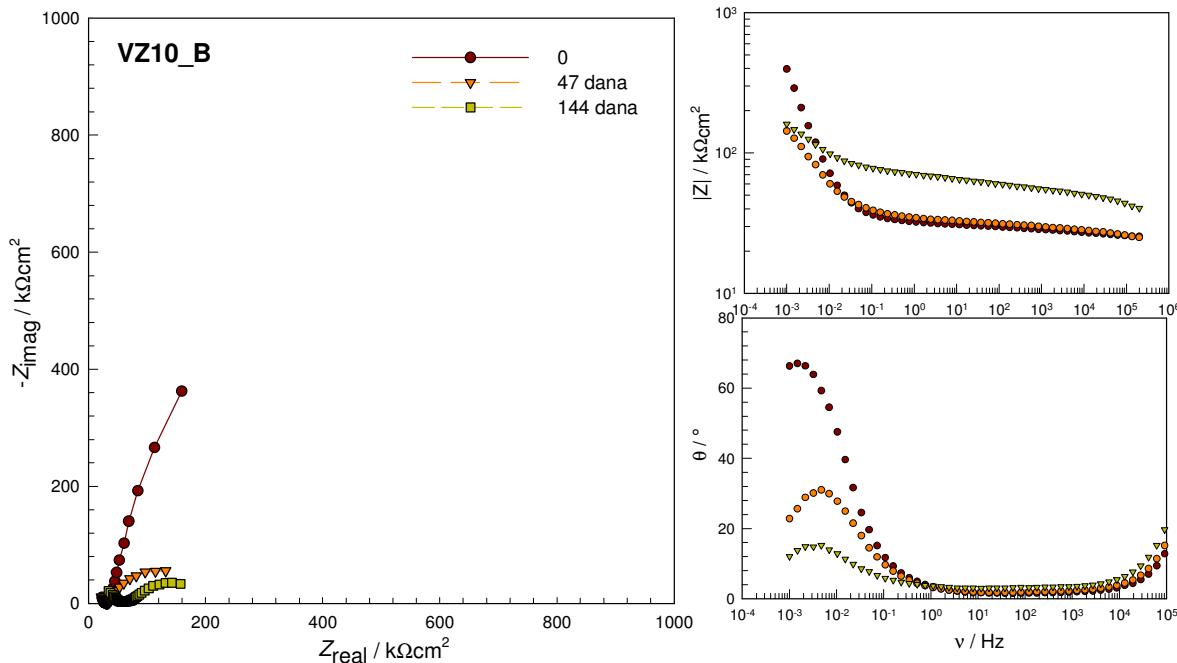
Slika 73 Promjena polarizacijskog otpora armaturnog čelika ugrađenih u mort s dodatkom 20% pepela dobivenog spaljivanjem komunalnog otpada s UPOV Varaždin na 3 temperature (800, 900 i 1000°C) i izlaganih 3,5% otopini NaCl tijekom 6 mjeseci

Ispitivanja armaturnih čelika u mortu tijekom izlaganja 3.5% NaCl otopini ispitivanjem elektrokemijskom impedancijskom spektroskopijom

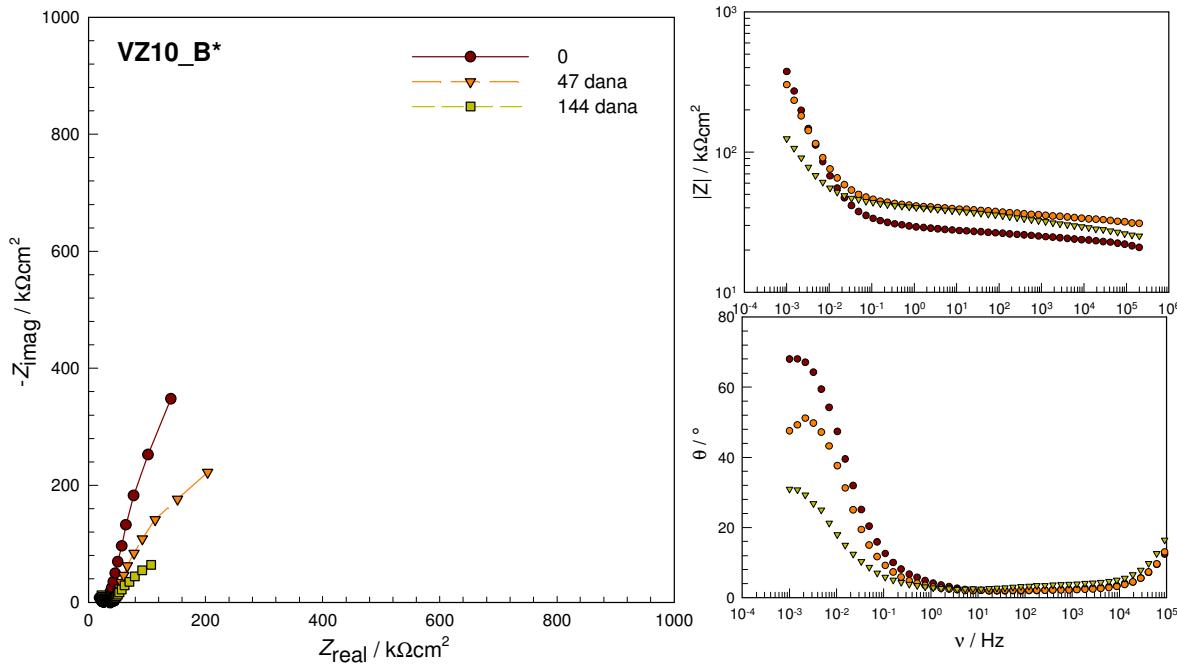
Na dijagramima u nastavku prikazani su rezultati ispitivanja elektrokemijskom impedancijskom spektroskopijom za svaki pojedini ispitani beton tijekom 6 mjeseci izlaganja morskoj otopini. Na lijevoj strani slike prikazan je Nyquistov dijagram, koji prikazuje odnos imaginarnе i realne komponente apsolutne impedancije u kompleksnoj ravnini. Iz ovog dijagrama moguće je relativno jednostavno očitati polarizacijski otpor te usporediti promjenu otpora čelika u vremenu. Na desnoj strani slike na gornjem dijagramu prikazan dio Bodeovog dijagrama koji prikazuje odnos apsolutne impedancije i frekvencije, a na donjem dio koji prikazuje odnos faznog kuta i frekvencije. Iz Bodeovog dijagrama moguće je prepoznati postoji li jedna ili dvije vremenske konstante, što pak utječe na odluku kojim modelom opisati ponašanje metala u sustavu. U Tablicama nakon dijagrama dane su vrijednosti otpora betona i čelika dobivene opisivanjem armiranog betona modelom s dvije vremenske konstante.



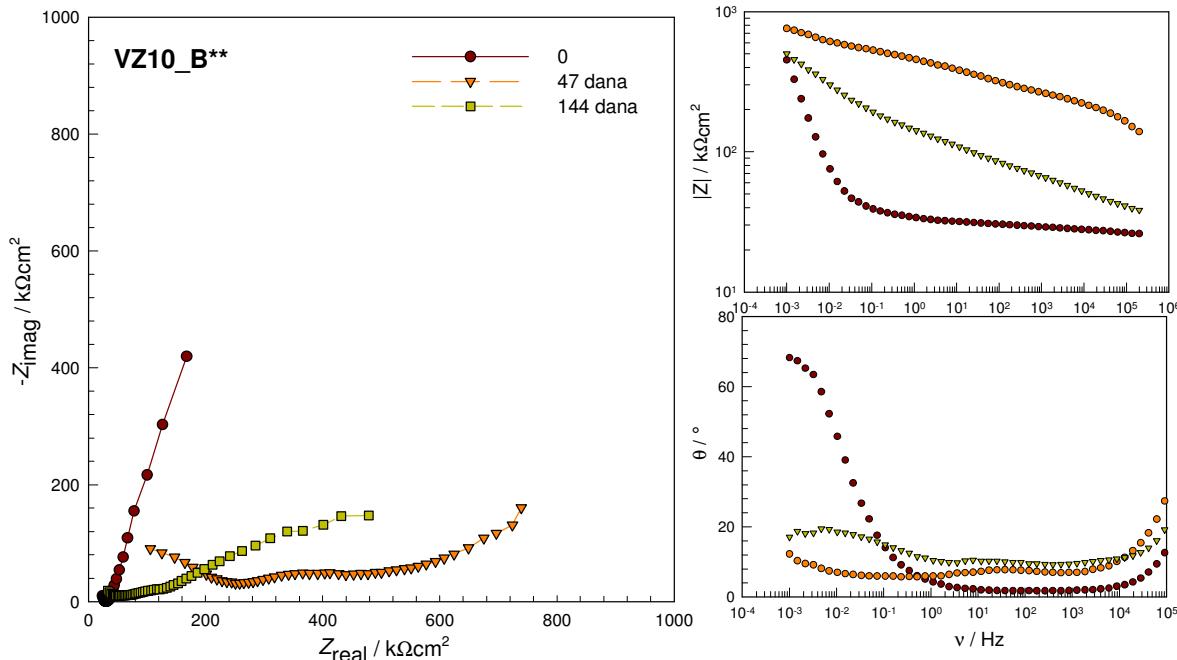
Slika 74 Elektrokemijski impedancijski spektri referentnog armiranog morta tijekom izlaganja u 3,5% otopini NaCl tijekom 6 mjeseci



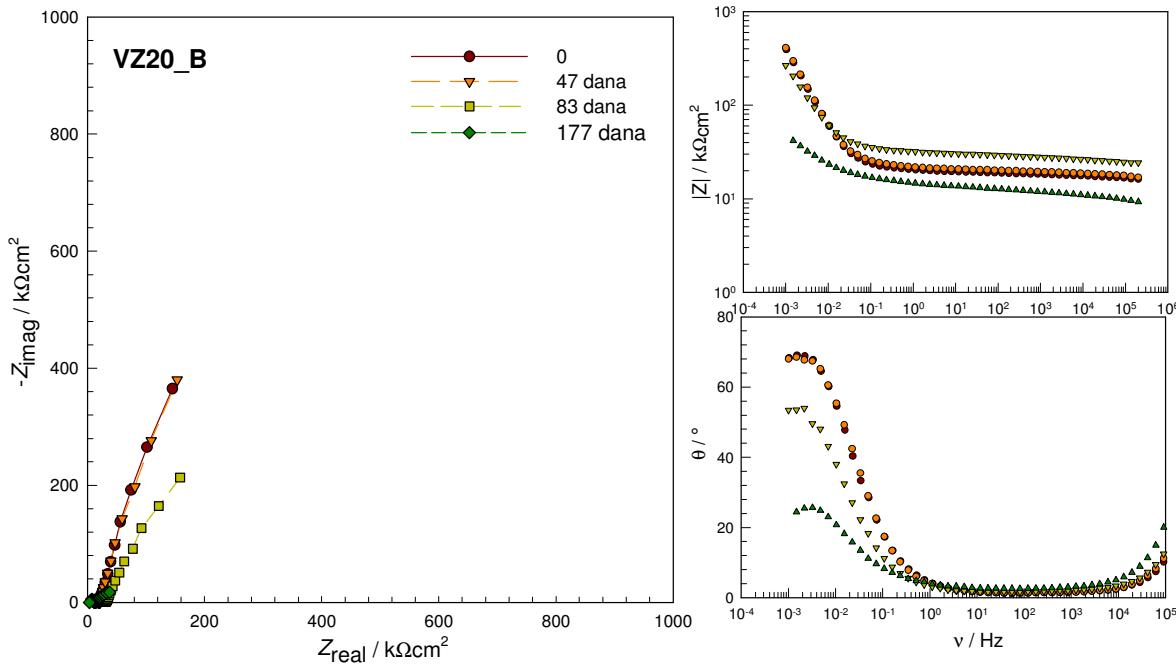
Slika 75 Elektrokemijski impedancijski spektri armiranog morta s dodatkom 10% pepela dobivenog spaljivanjem komunalnog otpada s UPOV Varaždin na 800°C i izlaganih 3,5% otopini NaCl tijekom 6 mjeseci



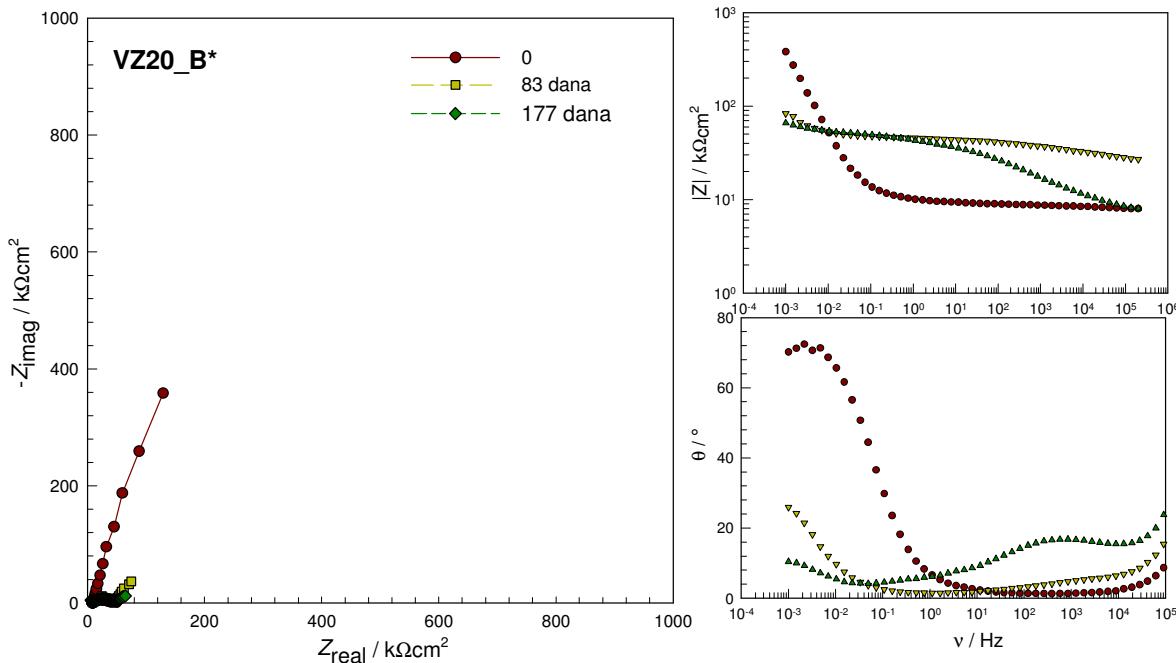
Slika 76 Elektrokemijski impedancijski spektri armiranog morta s dodatkom 10% pepela dobivenog spaljivanjem komunalnog otpada s UPOV Varaždin na 900°C i izlaganih 3,5% otopini NaCl tijekom 6 mjeseci



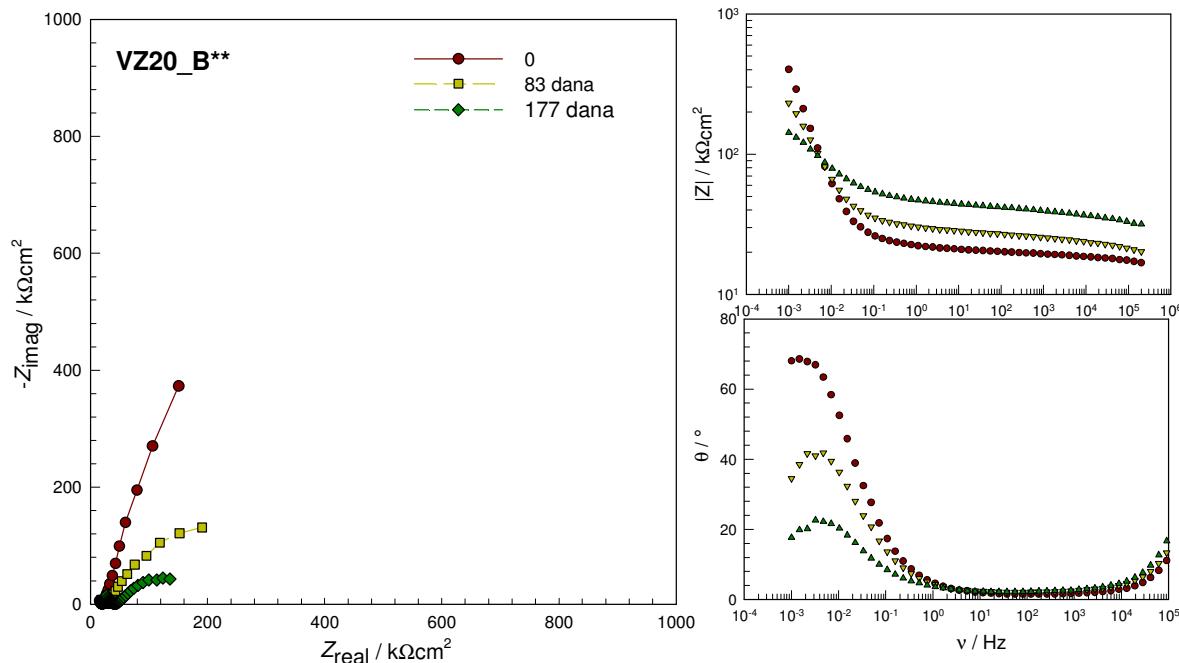
Slika 77 Elektrokemijski impedancijski spektri armiranog morta s dodatkom 10% pepela dobivenog spaljivanjem komunalnog otpada s UPOV Varaždin na 1000°C i izlaganih 3,5% otopini NaCl tijekom 6 mjeseci



Slika 78 Elektrokemijski impedancijski spektri armiranog morta s dodatkom 20% pepela dobivenog spaljivanjem komunalnog otpada s UPOV Varaždin na 800°C i izlaganih 3,5% otopini NaCl tijekom 6 mjeseci



Slika 79 Elektrokemijski impedancijski spektri armiranog morta s dodatkom 20% pepela dobivenog spaljivanjem komunalnog otpada s UPOV Varaždin na 900°C i izlaganih 3,5% otopini NaCl tijekom 6 mjeseci



Slika 80 Elektrokemijski impedancijski spektri armiranog morta s dodatkom 20% pepela dobivenog spaljivanjem komunalnog otpada s UPOV Varaždin na 1000°C i izlaganju 3,5% otopini NaCl tijekom 6 mjeseci

Tablica 33 Vrijednosti otpora betona i otpora dvosloja za referentnu mješavinu i mješavine s 10% i 20% pepela

Mješavina	$R_c / \text{k}\Omega \text{cm}^2$			$R_t / \text{k}\Omega \text{cm}^2$		
Dani	0	47	141	0	47	141
VZ10_B	29	29	56	4343	5832	1851
VZ10_B*	24	53	85	8056	644	228
VZ10_B**	27	35	47	3520	213	1180
Dani	0	83	141	0	83	141
REF	35	85	95	6334	3681	1082
VZ20_B	21	37	28	2854	373	77
VZ20_B*	12	34	33	1602	234	135
VZ20_B**	27	38	53	2554	648	227

Iz prikazanih dijagrama i izračunatih otpora vidljivo je da električni otpor betona kod svih 7 mješavina raste s vremenom. Razlog porasta električnog otpora betona može se objasniti starenjem betona, pri čemu sa starenjem dolazi do smanjenja propusnosti betona. Također, porast električnog otpora betona može se povezati i s prodom klorida, gdje kloridi na površini popunjavaju pore betona i tako smanjuju propusnost betona. Kada se usporede vrijednosti otpora betona među mješavinama, vidljivo je da referentna mješavina ima najveći otpor betona, te da mješavine s 10% pepela imaju veći otpor od mješavina s 20% pepela. Električni otpor betona ukazuje da svojstva propusnosti, te se može zaključiti da je referentna mješavina najmanje propusna, a mješavina VZ20_B* najpropusnija.



Iz vrijednosti električnog otpora dvosloja, vidljiv je značajan pad vrijednosti tijekom vremena izlaganja, što ukazuje na gubitak pasivnosti čelika. Najznačajniji pad otpora dvosloja vidljiv je u slučaju VZ20_B mješavine nakon 141 dan. U svakom slučaju, iz vrijednosti otpora dvosloja može se zaključiti da je između mješavina s 10% dodatkom pepela mulja najotporniji čelik u betonu u kojem je pepeo tretiran na temperaturi od 800°C, dok je među mješavinama s 20% pepela najotporniji čelik u betonu u kojem je pepeo tretiran na temperaturi od 1000°C.

ZAKLJUČAK

Iz svih prikazanih rezultata ispitivanja korozijske otpornosti čelika ugrađenih u mortove pripremljene s pepelom dobivenim spaljivanjem mulja može se zaključiti sljedeće:

- dodavanjem bilo koje količine pepela dobivenog na bilo koje tri temperature spaljivanja utječe na određeno smanjenje korozijske otpornosti morta u kloridnoj otopini,
- smanjenje korozijske otpornosti je manje značajno u slučaju mješavina s dodatkom 10% pepela, a značajnije u slučaju mješavina s dodatkom 20% pepela,
- najsličnije ponašanje onom referentnog morta vidljivo je u slučaju 10% dodatka pepela spaljivanog na temperaturi od 800°C; u slučaju ovog morta koroziski potencijal, struja i otpor ukazuju na korozisku stabilnost čelika, jednako kao u slučaju referentnog morta,
- u slučaju dodatka 20% pepela vidljiv je značajniji gubitak pasivnosti nakon 50 dana izlaganja kloridnoj otopini,
- usporedbom unutar skupine mortova s dodatkom 10% i 20% pepela moguće je zaključiti da najveću sklonost koroziji pokazuju čelici u mortu s dodatkom pepela spaljenog na temperaturi od 900°C (VZ10-B* i VZ20-B*).

Potrebno je naglasiti da u vremenskom periodu od 6 mjeseci mjerena kod svih uzoraka izmjerena koroziska struja je manja od $0,5 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, što se uobičajeno smatra kritičnom vrijednosti koja ukazuje na sigurnu koroziju. Mjerenje na uzorcima nužno je nastaviti, te nakon sigurnog dostizanja koroziskske aktivnosti napraviti vizualan pregled uzorka.



LITERATURA

- [1] C. Andrade, C. Alonso, R. Polder, R. Cigna, O. Vennesland, M. Salta, et al., Recommendations of RILEM TC-154-EMC: "Electrochemical techniques for measuring metallic corrosion" Test methods for on-site corrosion rate measurement of steel reinforcement in concrete by means of the polarization resistance method, Mater Struct. 37 (2004) 623-643.
- [2] B. Elsener, C. Andrade, J. Gulikers, R. Polder, M. Raupach, Hall-cell potential measurements—Potential mapping on reinforced concrete structures, Mater Struct. 36 (2003) 461-471.
- [3] ASTM C 876, Standard Test Method for Half-Cell Potentials of Uncoated Reinforcing Steel in Concrete, (1999).
- [4] B. Elsener, H. Wojtas, H. Bohni, Galvnostatic Pulse Measurements - Rapid on Site Corrosion Monitoring, in: Proceedings of International Conference, University of Sheffield, Sheffield, 1994.
- [5] C.L. Page, P. Lambert, P.R.W. Vassie, Investigation of reinforcement corrosion. 1. The pore electrolyte phase in chloride-contaminated concrete, Materials and Structures. 24 (1991) 243-252.
- [6] O. Klinghofer, T. Frolund, E. Poulsen, Rebar Corrosion Rate Measurements for Service Life Estimates, Copenhagen, Denmark, 2000.
- [7] S. Martinez, Metode određivanja brzine korozije, II. dio, in: Elektrokemijska Korozija Materijala, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilišta u Zagrebu, Zagreb, n.d. pp. 1-21.
- [8] M.E. Orazem, B. Tribollet, Electrochemical impedance spectroscopy, Wiley Online Library, New Jersey, 2008.
- [9] R.G. Kelly, J.R. Scully, D.W. Shoesmith, R.G. Buchheit, Electrochemical techniques in corrosion science and engineering, Marcel Decker Inc, New York, 2003.