

# Aluminatni cement

---

Šušak, Sara

Undergraduate thesis / Završni rad

2020

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Chemical Engineering and Technology / Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:149:541683>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-12-30**



Repository / Repozitorij:

[Repository of Faculty of Chemical Engineering and Technology University of Zagreb](#)



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE  
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Sara Šušak

**ZAVRŠNI RAD**

Zagreb, rujan 2020.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE  
POVJERENSTVO ZA ZAVRŠNE ISPITE

Kandidatkinja Sara Šušak

Predala je izrađen završni rad dana: 22. rujna 2020.

Povjerenstvo u sastavu:

Izv. prof. dr. sc. Nevenka Vrbos, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu  
Prof. dr. sc. Vesna Tomašić, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu  
Prof. dr. sc. Juraj Šipušić, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu

povoljno je ocijenilo završni rad i odobrilo obranu završnog rada pred povjerenstvom u istom sastavu.

Završni ispit održat će se dana: 25. rujna 2020.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE  
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Sara Šušak

**ALUMINATNI CEMENT**  
ZAVRŠNI RAD

Mentor: Izv. prof. dr. sc. Nevenka Vrbos

Članovi ispitnog povjerenstva:

Izv. prof. dr. sc. Nevenka Vrbos

Prof. dr. sc. Vesna Tomašić

Prof. dr. sc. Juraj Šipušić

Zagreb, rujan 2020

*Zahvaljujem svojoj mentorici prof. dr. sc. Nevenki Vrbos na odabranoj temi, stručnim savjetima i vodstvu te na neizmjernoj prijateljskoj podršci i susretljivosti tijekom izrade završnog rada.*

*Zahvaljujem svojim roditeljima, obitelji i prijateljima na velikoj podršci, motivaciji i razumijevanju tijekom ovih godina studiranja.*

## **SAŽETAK:**

U ovom radu prikazan je proces proizvodnje aluminatnog cementa u tvrtki Calucem d.o.o. (Pula, Hrvatska), koja je po proizvodnji druga na svjetskom tržištu. Posebna svojstva aluminatnog cementa posljedica su kemijskog i mineralog sastava u kojem dominiraju kalcijevi aluminati kao glavni hidratno aktivni minerali koji omogućuju brzi razvoj čvrstoće. Opisan je tijek hidratacije aluminatnog cementa i nastanak metastabilnih i stabilnih produkata hidratacije i razvoj mikrostrukture cementnog kompozita. Aluminatni cement primjenjuje se u građevinskoj kemiji i građevini, industriji vatrostalnih materijala i drugim specijalnim primjenama.

**Ključne riječi:** aluminatni cement, kemijski sastav, mineralni sastav, proizvodnja, svojstva, hidratacija, primjena

**ABSTRACT:**

This work describes the process of manufacturing aluminate cement in the company of Calucem d. o. o. (Pula, Croatia), which is the second largest manufacturer in the world market. Unique properties that make aluminate cement special chemical and mineral composition, which is dominated primarily by monocalcium aluminate as the main hydrate-active mineral, which further potentiates rapid development of solidity. Also, hydration process of aluminate cement and the formation of metastable and stable hydration products and the development of the microstructure of the cement composite are described in this work. Aluminate cement is used in building chemistry and construction industry, the refractory industry and other specialty applications.

**Keywords:** aluminate cement, chemical composition, mineral composition, manufacturing, properties, hydration, application

# SADRŽAJ

1. UVOD .....	1
2. CEMENT .....	4
2.1. Podjela cementa .....	4
2.2. Oznake spojeva u kemiji cementa .....	5
3. ALUMINATNI CEMENT .....	6
3.1. Kemijski sastav aluminatnog cementa .....	6
3.2. Mineralni sastav aluminatnog cementa .....	8
4. PROCES PROIZVODNJE ALUMINATNOG CEMENTA .....	10
4.1. Proizvodnja aluminatnog cementa u Hrvatskoj .....	11
4.1.1. Opis i potrošnja osnovnih sirovina za proizvodnju aluminatnog cementa u cementari Pula .....	12
5. SVOJSTVA ALUMINATNOG CEMENTA .....	14
5.1. Boja .....	14
5.2. Visoka rana čvrstoća .....	14
5.3. Otpornost na kemijsku agresiju .....	15
5.4. Vatrostalna svojstva .....	15
6. VRSTE ALUMINATNOG CEMENTA PROIZVEDENIH U TVRTKI CALUCEM D.O.O. ....	17
6.1. ISTRA vrste .....	17
6.1.1. ISTRA 40 .....	17
6.1.2. ISTRA 45 .....	18
6.1.3. ISTRA 50 .....	19
6.2. LUMNITE / REFCON .....	19
6.3. HiPerCem .....	20
6.4. SPECIJALNI PROIZVODI .....	21
6.4.1. CEMFAST .....	21
6.4.2. SewerCem .....	21
7. HIDRATACIJA ALUMINATNOG CEMENTA .....	22
8. PRIMJENA ALUMINATNOG CEMENTA .....	27
8.1. Industrija vatrostalnih materijala .....	27
8.1.1. Svojstva aluminatnog cementa u vatrostalnoj primjeni .....	27
8.1.2. Prednosti korištenja ISTRA CAC u industriji vatrostalnog materijala .....	29
8.2. Specijalne primjene .....	29
8.2.1. Upotreba aluminatnih veziva .....	30
8.2.2. Briketiranje otpadnog materijala za prerađu .....	30
8.2.3. Pročišćavanje otpadnih voda .....	31



8.2.3. Prednosti korištenja ISTRACAC u specijalnim primjenama.....	33
8.3. Građevinska kemija i građevinarstvo .....	33
8.3.1. Površine, smjese za podove ili izravnavanje i brzi estrihiri .....	34
8.3.2. Brzovezujući mortovi i mortovi za popravak, mortovi za lijepljenje, mortovi za lijevanje .....	34
8.3.3. Prednosti korištenja ISTRACAC u građevinskoj kemiji .....	36
8.4. Cijevi .....	36
8.4.1. Mehanizam korozije .....	37
8.4.2. Iskustva u korištenju ISTRACAC-a u sustavu kanalizacija.....	38
8.4.3. Duktilne lijevane željezne cijevi .....	38
8.4.4. Betonske cijevi .....	39
8.4.5. Prednosti korištenja ISTRACAC u cijevima .....	39
9. ZAKLJUČAK .....	40
10. POPIS SIMBOLA I SKRAĆENICA .....	41
11. LITERATURA .....	42
11. ŽIVOTOPIS .....	44

## 1. UVOD

Prije najmanje 12 milijuna godina nastao je cement. Zemlja je prolazila kroz razdoblja intenzivnih geoloških promjena stvarajući prirodni cement koji je korišten dok se nije otkrilo kako ga napraviti iz drugih materijala. [1] Cementni materijali, gledajući kroz povijest, odigrali su ključnu ulogu. Grci i Rimljani su upotrebljavali vapno dobiveno grijanjem vapnenca te su dodali grubo kamenje i pijesak da bi dobili beton, dok su Egipćani koristili kalcinirani vapnenac. [2]

Beton koji se mogao postavljati ispod vode (hidraulički cement) razvili su stari Rimljani. Mješavina je sadržavala vapno i vulkanski pepeo, a taj beton je toliko čvrst da i nakon 2000 godina postoje njihove građevine, mostovi i ceste. [1] Na mjestima gdje je vladala oskudica vulkanskog pepela kao što je Velika Britanija korišten je crijep ili drobljena opeka kao zamjena, obzirom na to smatra se da su Rimljani odredili svojstva cementnih materijala za specifične situacije i aplikacije. Rimski inženjer i arhitekt Marcus Vitruvius Pollio u 1. stoljeću prije Krista napisao je „Deset knjiga o arhitekturi“ gdje daje povijesni uvid u drevne tehnologije. [2]

U Europi, nakon Rimljana, dolazi do gubitka znanja u izgradnji, osobito što se tiče cementa. Karbonizacijom vapna otvrdnuli su mortovi, što je veoma spor proces. Pucolanski cement, cement koji je dobiven drobljenjem vulkanskog pepela u vapno nazvan po selu Pozzuoli blizu Vezuva, koristi se u kasnom srednjem vijeku. Visokokvalificirani zidari, nisu imali saznanja o tehnologiji kakvu su koristili Rimljani tisuću godina ranije, izgradili su velike srednjovjekovne katedrale kao što su Chartres i Reims u Francuskoj, te Durham, Lincoln, Rochester u Engleskoj. [2]

Zbog novih načina razmišljanja u renesansi i dobi prosvjetiteljstva dolazi do industrijske revolucije. Konstantan gubitak trgovačkih i ratnih brodova donosi unapređenje tehnologije cementa. U Britaniji u 18. stoljeću dolazi do potrebe izgradnje svjetionika, a 1759. godine John Smeaton gradeći treći Eddystone svjetionik u jugozapadnoj Engleskoj na obali Cornwalla, otkriva da mješavina gline, drobljene šljake od željeza i vapna daje mort koji otvrdne pod vodom. [2]

Engleski izumitelj Joseph Aspdin 1824. godine izumio je portland cement, koji ostaje dominantna vrsta cementa za korištenje u proizvodnji betona. Stvorio je umjetni cement spaljivanjem glina i zemaljskog vapnenca zajedno. [3] U to doba njegov razvoj smatra se značajnim napretkom, ali cement nije proizveden na dovoljno visokoj temperaturi da bi bio preteča modernog portland cementa. [2]

Isaac Johnson, 1845. godine, napravio je prvi moderan portland cement spaljivanjem mješavine gline i krede na puno višim temperaturama nego Joseph Aspdin, sličnim ovima koje se i danas koriste. Na temperaturama između 1400-1500°C pojavljuje se klinker i nastanak reaktivnih minerala koji daju cement boljih primjenskih svojstava. Premda Johnson koristi materijale koji su i danas u upotrebi, tri važna procesa proizvodnje krajem 19. stoljeća donose moderni portland cement: korištenje kugličnih mlinova za mljevenje klinkera i sirovina, dodatak gipsa za kontroliranje svojstava vezanja i razvoj rotacijskih peći. [2]

Krajem 19.stoljeća i početkom 20.stoljeća razvijen je aluminatni cement u početku kao odgovor na slabu trajnost portland cementa u okruženju kalcijevog sulfata.

Industrijski razvoj aluminatnog cementa povezuje se sa radom Julies Bieda u laboratorijima tvrtke J. & A. Pavin de Lafarge u Francuskoj. [4] Njegov rad je 1908. godine rezultirao patentiranjem proizvodnog postupka u kojem su boksit ili drugi aluminatni i željezni materijali sa niskim sadržajem silicijevog oksida stopljeni zajedno s vapnencom – „ciment fondu“ (na Francuskom doslovno „taljeni cement“). [5] Biedov cilj istraživanja je bio naći cement koji je otporniji na djelovanje sulfatnih voda, ali je brzo zaključeno da novo proizvedeni cement brže očvršćuje od Portland cementa. To dovodi do njegove prve uporabe za ukopavanje pozicija u prvom svjetskom ratu.

Dvije poznatije primjene aluminatnog cementa bile su izgradnja stupova u „Ford Motor“ tvornici koja je danas zatvorena i uništena, dok se neka pristaništa u luci Halifax koriste i danas. Obje strukture su pokazale odličnu izdržljivost.

Između ratova, upotreba aluminatnog cementa postepeno se razvijala, kako za primjene gdje je bilo potrebno brzo očvršćivanje, tako i za popravak cesta, te u aplikacijama gdje je poželjna trajnost, posebno na morskoj vodi. [6] Nakon 2. svjetskog rata dolazi do hitne potrebe za ponovnom izgradnjom tj. obnovom gradova što donosi široku upotrebu aluminatnog cementa u prednapregnutim gredama u Španjolskoj i Ujedinjenom Kraljevstvu. U Velikoj Britaniji, 1973. i 1974. dolazi do urušavanja triju zgrada koje sadrže spomenute prednapregnute grede. Dolazi do velike nesigurnosti u primjeni aluminatnog cementa za strukturne primjene. Provedena su istraživanja, te je zaključeno da je primarni razlog urušavanja za 2 slučaja loša konstrukcija praćena nezadovoljavajućom povezanosti između grede i potpornih klinova [7], a za treći slučaj istraga je pokazala da je razlog gubitka čvrstoće konverzija uzrokovana kemijskim djelovanjem. U svjetlosti nesigurnosti primjena aluminatnog cementa u betonu je ograničena na nestrukturne primjene u mnogim zemljama.

Od 1980-ih upotreba aluminatnog cementa u vatrootpornim kasetama počinje rasti. Aluminatni cement ima jedinstvenu prednost zadržavanja čvrstoće zbog formiranja keramičkih veza i mogućnosti ponovnog grijanja i hlađenja, što nije slučaj u betonima temeljenim na portland cementu. U to vrijeme dolazi do razvoja gotovih mortova (poznatih kao suha mješavina) za primjene kao što su popravci i samonivelirajući podni estrih (tržište tzv. „građevinske kemije“). Takvi sustavi sadrže kalcijev sulfat hemihidrat, anhidrit ili gips i portland cement uz dodatak aluminatnog cementa. Ovakve vrste aplikacija danas dominiraju u prodaji aluminatnog cementa. [5]

Danas, aluminatni cement je u širokoj primjeni, najčešće u područjima građevinske kemije, kanalizacije i vatrootpornosti.

## 2. CEMENT

Riječ cement dolazi od latinskih riječi „caedere“ što znači lomiti i „lapis“ što znači kamen. Cement (Slika 1) je naziv za sva veziva koja vežu i stvrdnjavaju u dodiru s vodom, neovisno o tome nalaze li se na zraku ili pod vodom, jer reakcijom s vodom stvaraju netopljive ili stabilne produkte (hidraulično vapno i sve vrste cementa ).

Cement se smatra najvažnijim mineralnim vezivom, koje pomiješano s vodom i agregatom daje beton. [8] Cement je najrašireniji građevinski materijal u svijetu [9] koji se koristi kao vezivo umjetnih ili prirodnih agregata za proizvodnju betona i mortova. [8]

Najraširenijim građevinskim materijalom smatra se zbog posjedovanja poželjnih i korisnih svojstava poput tlačne čvrstoće ,estetskog izgleda i trajnosti. [9]



*Slika 1. Cement.* [8]

### 2.1. Podjela cementa

Prema svojem mineralnom sastavu cementi se dijele u dvije skupine:

- Silikatni cementi,
- Aluminatni cementi. [8]

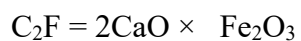
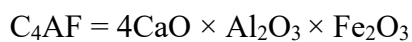
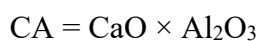
## 2.2. Oznake spojeva u kemiji cementa

U kemiji cementa uobičajeno označavanje spojeva izvodi se pomoću kratica za pojedine okside. Glavne oznake oksida su: [8]

*Tablica 1. Oznake spojeva cementa [8]*

Oksid	CaO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	SO <sub>3</sub>	MgO	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	H <sub>2</sub> O	CO <sub>2</sub>
Simbol	C	S	A	F	T	$\bar{S}$	M	K	N	P	H	$\bar{C}$

Na temelju navedenih skraćenih simbola kemijski sastav pojedinih osnovnih sastojaka i hidrata označava se: [8]



### 3. ALUMINATNI CEMENT

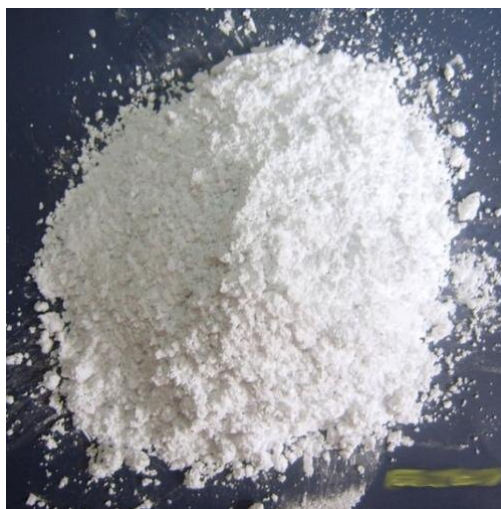
Aluminatni cement je cement kod kojega su glavni klinkerski minerali aluminati. Naziva se još i kalcij-aluminatni cement, boksitni cement, taljeni cement, visokoaluminatni cement ili Lafarge cement. Ime Lafarge nosi po tvornici La Farge u Francuskoj gdje je početkom 20. stoljeća i proizveden, kao odgovor na agresiju sulfatnih voda na betone načinjene od portland cementa.

Glavna komponenta aluminatnog cementa je monokalcij-aluminat (CA) kojeg sadrži preko 45 %. [10]

Odnos  $\text{CaO}$  i  $\text{Al}_2\text{O}_3$  u portland cementu je 3 u trikalcij-aluminatu ( $\text{C}_3\text{A}$ ), a kod aluminatnog cementa taj odnos je manji i kreće se između 1 – 1,67 u monokalcij aluminatu (CA) što je dobar pokazatelj bazičnosti. [10]

#### 3.1. Kemijski sastav aluminatnog cementa

U tablici 2 imamo prikazane glavne raspone kemijskog sastava aluminatnog cementa koji su danas dostupni. Glavni razlog dostupnosti ovako širokog raspona sastava je upravo potreba tržišta vatrostalnih materijala, odnosno zahtjevi tržišta za proizvode koji moraju izdržati što veće temperature. Takvi zahtjevi su doveli do razvoja cementa sa većim sadržajem glinice, a nižim sadržajem nečistoća, osobito silicijevog i željeznog oksida. Svijetliju ili bijelu boju aluminatnog cementa (Slika 2) najviše zahtjeva tržište građevinske kemije iz estetskih razloga. [10]



*Slika 2. Aluminatni cement sa visokim udjelom aluminata [11]*

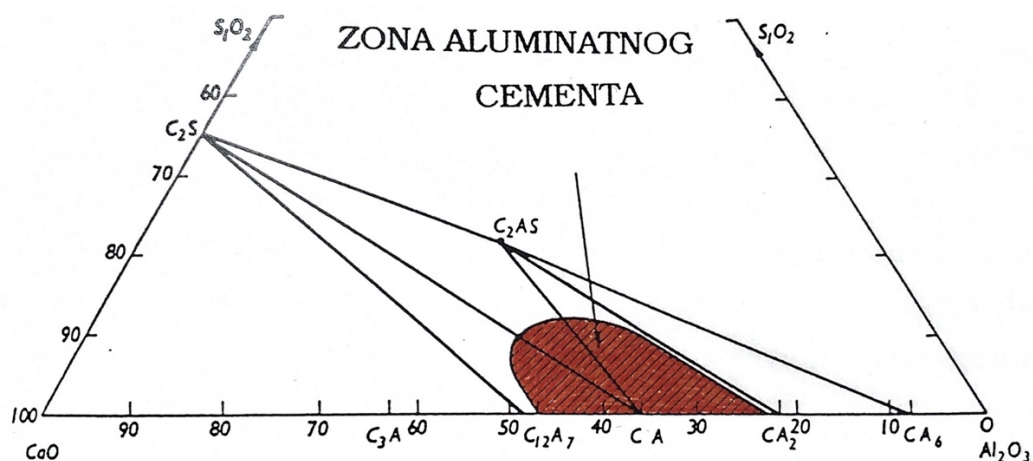
**Tablica 2.** Varijacija kemijskog sastava aluminatnog cementa [5]

Komponente i njihov udio[%] :									
Vrsta	Boja	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	SiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	MgO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O
Standard	Siva/prema crnoj	36-42	36-42	3-8	12-10	< 3	< 1	~ 0,1	~ 0,1
Srednji	Svijetlo siva	48-60	36-42	3-8	1-3	< 3	< 1	~ 0,1	~ 0,1
Visoki 70	Bijela	65-75	25-35	< 0,5	< 0,5	< 0,1	~ 0,1	~ 0,3	~0,05
Visoki 80	Bijela	>79	< 20	< 0,5	< 0,5	< 0,1	~ 0,1	~ 0,3	~0,05

Aluminatni cement se klasificira i označava prema udjelu aluminata, gdje je osnovna oznaka CAC (kalcij - aluminatni cement), a potom slijedi brojka aluminata.

Tri su osnovne skupine aluminatnog cementa:

- Cement sa niskim udjelom aluminata (npr. CAC 40)
- Cement sa srednjim udjelom aluminata (npr. CAC 50)
- Cement sa visokim udjelom aluminata (npr. CAC 70) . [5]



**Slika 3.** Zona nazočnosti AC u sustavu CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> [12]



Neki aluminatni cementi sadrže relativno visok udio željeznih oksida, pa su FeO i Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> važni konstituenti aluminatnog cementa. FeO tvori kalcij-ferit (CF) i dikalcij-ferit (C<sub>2</sub>F) i svaki od njih može biti nazočan u aluminatnom cementu, a također mogu se stvarati i kalcij-alumoferiti (C<sub>6</sub>AF<sub>2</sub> i C<sub>4</sub>AF). Feritnu fazu u aluminatnom cementu otkrio je Tavasci. [12]

Cement s niskim i srednjim udjelom aluminata proizvodi se iz vapnenca visoke čistoće i boksita koji može sadržavati različiti udio željeznog oksida, pa se često klasificira i kao cement s niskim sadržajem željeza ili cement s visokim sadržajem željeza.

Cement sa visokim udjelom aluminata proizvodi se iz vapnenca visoke čistoće aluminijeva oksida, tj. glinice. Upotreba glinice umjesto boksita osigurava visoki udio aluminijeva oksida i nizak udio nečistoća, željeza i silicija. Ovaj cement se ne kvalificira prema udjelu željeza, budući da je njegov udio zanemariv. [8]

### 3.2. Mineralni sastav aluminatnog cementa

Prilikom proizvodnje aluminatnog cementa između CaO i Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mogu nastati sljedeći minerali CA (monokalcij-aluminat), C<sub>12</sub>A<sub>7</sub>, CA<sub>6</sub>, CA<sub>2</sub>, C<sub>3</sub>A. Uz prisutnost silikata mogu nastati dikalcij-alumosilikat (C<sub>2</sub>AS) i dikalcij-silikat (β-C<sub>2</sub>S). Vrsta spoja koja će nastati iz smjese boksita i vapnenca, taljenjem aluminatnog cementnog klinkera, ovisi o brojnim čimbenicima, kao naprimjer: vrsti i sastavu sirovine, stupnju zagrijavanja i hlađenja, finoći čestica sirovina i slično. [12]

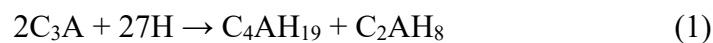
CA, (CaO × Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) - **monokalcij-aluminat** je najvažniji mineral u aluminatnom cementu. Zahvaljujući brzom procesu prekrystalizacije monokalcij-aluminata dolazi do brzog očvršćivanja betona. Polaganim hlađenjem taline dolazi do brzog rasta kristala i maksimalne separacije monokalcij-aluminata, koji prvi kristalizira iz rastaljenog materijala što aluminatnom cementu daje jaku hidrauličnu aktivnost. [12]

CA<sub>2</sub>, (CaO × Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) - **monokalcij-dialuminat** nastaje zbog nehomogenosti taline. Na sobnoj temperaturi veoma sporo reagira s vodom. S otopinom povišene pH vrijednosti pospješuje mu se hidratacija (vapnenom vodom). U alkalnim sredinama raste i razvoj čvrstoća. [12]

$C_2AS$ ,  $(2CaO \times Al_2O_3 \times SiO_2)$  - **dikalcij-alumosilikat** naziva se i gelenit. S vodom veoma sporo reagira, a u vapnenoj vodi mu se pospješuje hidratacija. U aluminatnom cementu gelenit se ne nalazi čist već sadrži primjese magnezija i željeznih oksida. [12]

$\beta-C_2S$ ,  $(2CaO \times SiO_2)$  - **dikalcij silikat** postoji u  $\alpha$ ,  $\beta$  i  $\gamma$  modifikacijama, a u aluminatnom cementu se javlja kao belit,  $\beta-C_2S$  modifikacijama. Jako sporo hidratizira, pa hidrauličkim svojstvima betona pridonosi u kasnijem periodu očvršćivanja. Tek nakon mjesec dana,  $\beta-C_2S$ , postigne 1/10 konačne čvrstoće. U klinkeru je nazočan sa manje od 5%  $SiO_2$ , a u slučaju kada je udio veći od 5% dominantna struktura je  $C_2AS$ . Svojstva  $C_2AS$  i  $\beta-C_2S$  mijenjaju se količinom naznočnog  $C_{12}A_7$ . [12]

$C_3A$ ,  $(3CaO \times Al_2O_3)$  - **trikalcij-aluminat** ima velik utjecaj na svojstvo vezanja cementa u procesu hidratizacije i na njegovo rano očvršćivanje. Kemijska reakcija čiste faze trikalcij-aluminata i vode opisuje se jednadžbom: [12]



Transformacija heksagonskih hidrata u kubične ovisi o uvjetima reakcije, a može se ubrzati dodavanjem nukleacijskih jezgara  $C_3AH_6$  i povišenjem temperature. Nakon prvog dodira  $C_3A$  i vode nastupa vrlo brzi proces nakon kojega slijedi razdoblje spore reakcije. [12]

#### 4. PROCES PROIZVODNJE ALUMINATNOG CEMENTA

Sirovine boksit i vapnenac sa svojim udjelima 60% i 40% su sirovine za proizvodnju aluminatnog cementa.



*Slika 4. Boksit [13]*

Vapnenac mora biti visokog stupnja čvrstoće, a imati niži sadržaj silikata. Boksit je ruda iz koje se dobiva aluminij, a sastoji se od oksida titana, željeza i aluminija te malog sadržaja silicija i drugih kemijskih spojeva. Prvo je potrebna priprema sirovina. Ruda boksita se drobi u komade veličine 100 mm. Prilikom drobljenja nastaje sitno samljeveni materijal i prašina pa se oni briketiraju u komade iste veličine. Također se i vapnenac drobi u komade iste veličine. Tako pripremljena sirovina se ubacuje u gornji dio peći.



*Slika 5. Briketi kalciniranog boksita (lijevo) i crvenog boksita (desno) u Puli [14]*

To je kombinacija kupolne (vertikalne) i (horizontalne) peći. Za loženje peći koristi se ugljena prašina, a utrošak goriva iznosi 20% od mase proizvedenog cementa. Najprije je u peći potrebno odstraniti CO<sub>2</sub> i vlagu, a materijal se pomoću vrućih plinova zagrijava na temperaturu paljenja (1500-1600°C). Taljenje mase odvija se u donjem dijelu peći, zatim rastaljeni materijal pada u plamenu peć, a iz nje u čelične posude. U čeličnim posudama se rastaljena masa hladi u obliku ingota, drobi se i na kraju se melje u mlinu. Nastaje prah crnosive boje finoće 250-320 m<sup>2</sup>/kg. Preko zračnih separatora obavlja se odvajanje čestica prema veličini jer stupanj finoće mljevenja bitno utječe na mnoge osobine. Nakon mljevenja cement se odlaže u silose odakle se pakira u vreće ili otprema do gradilišta u rasutom stanju. Danas je zbog automatskog vođenja procesa i primjene računala omogućena potpuna kontrola miješanja i mljevenja sirovina te procesa pečenja. Utrošak energije pri mljevenju aluminatnog cementnog klinkera i hlađenja mlina je zbog tvrdoće veoma velik. Visoka cijena boksita i visoka temperatura pečenja aluminatnog cementnog klinkera upućuju i na osjetno veću cijenu aluminatnog cementa od portland cementa. Načini proizvodnje naravno mogu biti različiti, a proizvodnja ovisi o više faktora od kojih su najvažniji: vrsta i količina sirovina, cijene energije i zemlja u kojoj se aluminatni cement proizvodi. Upravo zbog tih razloga u Hrvatskoj se koriste vertikalne peći, a u SAD-u rotacijske peći. [15]

#### **4.1. Proizvodnja aluminatnog cementa u Hrvatskoj**

Istra cement (Calucem d.o.o) dio je Calucem grupacije, koja je osnovana 2006. godine, jednog od vodećih svjetskih proizvođača i dobavljača aluminatnog cementa. Tvrtka upravlja pogonom za proizvodnju aluminatnog cementa na lokaciji u gradu Puli. Položaj tvornice na morskoj obali omogućava jednostavniju i ekonomičniju otpremu proizvoda do kupaca.

Proizvodna postrojenja redovito su smještena u blizini eksploatacijskih polja radi manjih transportnih udaljenosti, tj. vezana su uz ležišta sirovina za proizvodnju cementa. [16]



*Slika 6. Calucem pogon [17]*

#### **4.1.1. Opis i potrošnja osnovnih sirovina za proizvodnju aluminatnog cementa u cementari Pula**

Vrste aluminatnih klinkera koji se proizvode u tvrtki Calucem d.o.o. mogu se svrstati u tri glavne grupe:

- Istra 40: klinker s visokim sadržajem  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (15%) i 40%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,
- Istra 45: klinker sa srednjim sadržajem  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (6,5%) i 45%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,
- Istra 50: klinker s malim sadržajem  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (<3%) i 50%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Na osnovu ovih klinkera proizvode se cementi sličnih kemijskih sastava, ali različitim specifikacijama kvalitete, prema zahtjevu tržišta i kupaca.

U ovom dijelu proći će se kroz potrošnju i opis osnovnih sirovina za proizvodnju navedenih vrsta aluminatnog klinkera i cementa u 2009. godini za tvrtku Calucem d.o.o. [16]

### **Sirovine:**

- **vapnenac:** primarni mineral je kalcit ( $\text{CaCO}_3$ ). Podrijetlo je iz Istre. Iznimno je čist i vrlo visoke kvalitete. Odlikuje se sadržajem  $\text{CaO} \approx 55\%$  te vrlo niskim sadržajem  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  i  $\text{SiO}_2$ . Godišnja potrošnja ove sirovine iznosi: 55756 tona.
- **boksit crveni:** primarni mineral je dijaspor ili bemit ( $\text{Al(O(OH))}$ ). Podrijetlo je iz Mediteranskog pojasa. Odlikuje se sadržajem  $\text{Al}_2\text{O}_3 \approx 55\%$  te sadržajem  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \approx 22\%$  i niskim ili srednjim sadržajem  $\text{SiO}_2$ . Godišnja potrošnja ove sirovine iznosi: 54843 tona.
- **boksit kalcinirani:** Primarni mineral je također kao i kod crvenog boksita. Podrijetlo je Kina. Odlikuje se visokim sadržajem  $\text{Al}_2\text{O}_3 \approx 85\%$  i niskim sadržajem  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \approx 2\%$ . Godišnja potrošnja ove sirovine iznosi: 13107 tona. [16]

### **Aditivi za sirovine:**

- **hematit:** Koristi se kao dodatak za proizvodnju klinkera Istra 40. Odlikuje se visokim sadržajem  $\text{Fe}_2\text{O}_3 > 65\%$ . Godišnja potrošnja ovog aditiva iznosi 602,751 tona.
- **glinica za brikete-tip čista:** Koristi se kao dodatak za proizvodnju klinkera Istra 45 i Istra 50. Odlikuje se visokim sadržajem  $\text{Al}_2\text{O}_3 \approx 99\%$ . Godišnja potrošnja ovog aditiva iznosi 459,71 tona. [16]

### **Aditivi za cement:**

- **aditiv za mljevenje CM 170-FC:** to je pomoćni materijal; vodena otopina amino derivata. U skladu s direktivom EEC 67/548 ne smatra se opasnim. Može izazvati iritaciju dišnog sustava. Potrebno je osigurati korištenje na način da ova tvar ne dospije u okoliš. Godišnja potrošnja ovog aditiva iznosi 0,6 tona.
- **aditiv za tip ISTRA 50:** aditiv se sastoji od 97,7% cementa Istra 50 i 2,3% aditiva. Godišnja potrošnja ovog aditiva iznosi 9,965 tona.
- **litijev karbonat:** služi za povećanje završne čvrstoće cementa i skraćivanje trajanja obradivosti. Svrstan je u opasne tvari prema Direktivi 1999/45/EC te nadražuje oči i štetno je ako se proguta. Godišnja potrošnja ovog aditiva iznosi 2,6 tona.
- **glinica:** odlikuje se visokim sadržajem  $\text{Al}_2\text{O}_3 \approx 99\%$ . Iznimno je čista i odgovarajuće granulometrije. Godišnja potrošnja ovog aditiva iznosi 121,2 tona. [16]

## 5. SVOJSTVA ALUMINATNOG CEMENTA

### 5.1. Boja

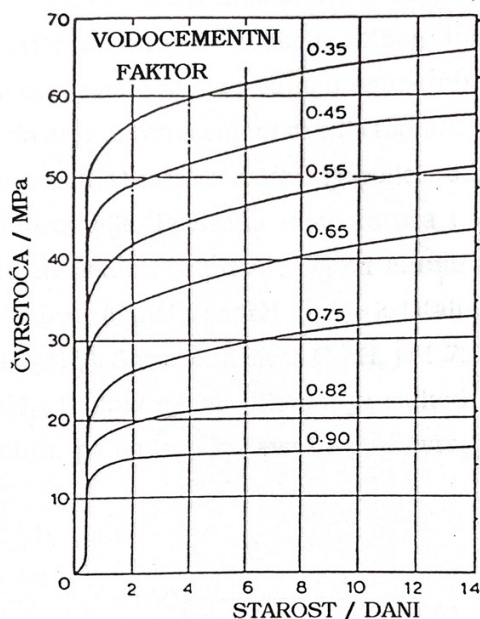
Boju cementnog praha određuje količina i stupanj oksidacije spojeva željeza. Tamniji cementi su oni koji sadrže veći udio željeza i to u fero formi, a svjetliji su oni koji sadrže mali udio željeza. Cement koji sadrži ukupno željezo u feri spoju ima smeđu boju ili je cementi prah boje hrđe. [15]

### 5.2. Visoka rana čvrstoća

Aluminatni cement postiže vrlo rano visoku čvrstoću. Već tijekom 24 sata materijal koji je napravljen od aluminatnog cementa postiže 80% od svoje konačne čvrstoće.

Čvrstoća materijala znatno ovisi o temperaturi okoline u kojoj se beton pripravlja i o upotrebljenom vodocementnom faktoru (Slika 7).

Brzina očvršćivanja ne ide usporedno s brzinom vezanja cementa. U početku aluminatni cement vrlo sporo veže, ali mu zato kraj vezanja dolazi puno brže od vezanja portland cementa. [15]



*Slika 7. Tijek očvršćivanja betonskih uzoraka sa različitim v/c faktorom, čuvanih u atmosferi 95% relativne vlažnosti [15]*

### 5.3. Otpornost na kemijsku agresiju

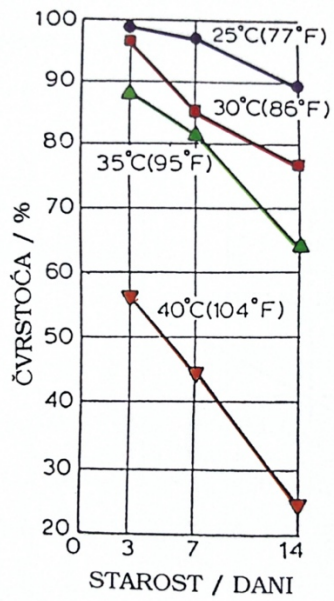
Posljedica odsutnosti  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  u hidratiziranom aluminatnom cementu je otpornost prema sulfatima, ali i zaštitnog djelovanja inertnog aluminatnog gela koji nastaje tijekom hidratacije. Aluminatni gel je neotporan na alkalnu agresiju ( $\text{KOH}$ ,  $\text{NaOH}$ ). Aluminatni cement nije otporan prema jačim kiselinama ( $\text{HCl}$ ,  $\text{HF}$ ,  $\text{HNO}_3$ ), ali zato dobro podnosi slabije otopine kiselina ( $\text{pH} > 3,5$ ) koje se često javljaju u otpadnim vodama. [15]

### 5.4. Vatrostalna svojstva

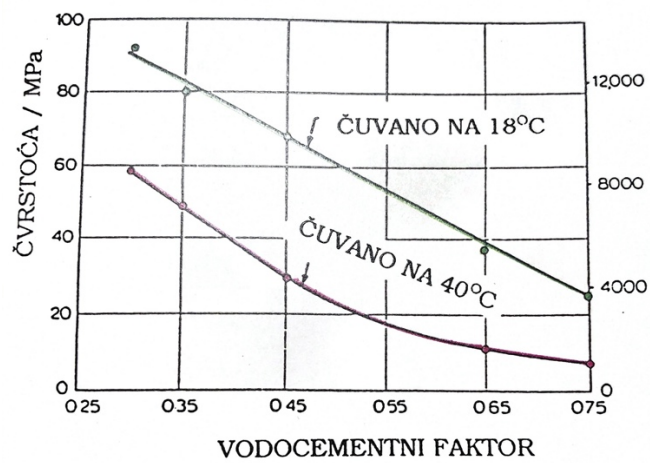
Aluminatni cement spada u grupu najboljih vatrostalnih materijala. Pomiješan s vodom očvršne reakcijom hidratacije koja je poznata kao hidraulična veza. Iznad  $700^\circ\text{C}$  nastaje keramička veza. Ona sve više raste s porastom temperature i napredovanjem reakcije. Neki betoni koji su pripremljeni na ovaj način zbog toga mogu podnijeti temperature i do  $1800^\circ\text{C}$ .

Aluminatni cement razvija toplinu hidratacije do  $39 \text{ J/g}$  te je lako protumačiti da početna brzina očvršćivanja potječe od brze hidratacije. Povišena temperatura i vlažna atmosfera znatno oslabljuju čvrstoću betona pripremljenog od aluminatnog cementa. Heksagonski hidrat ( $\text{CAH}_{10}$  i  $\text{C}_2\text{AH}_8$ ) sadrži više kristalne vode od kubično iskristaliziranog hidrata ( $\text{C}_3\text{AH}_6$ ). Specifična masa  $\text{C}_3\text{AH}_6$  je  $1,72 \text{ g/cm}^3$ , a specifična masa nestabilnog  $\text{CAH}_{10}$  je  $2,52 \text{ g/cm}^3$ . Zbog toga se kod rekristalizacije povećava poroznost cementa, pa se to održava na pad čvrstoće dobivenog materijala. [15]





**Slika 8.** Pad čvrstoće AC pri povišenim temperaturama [15]



**Slika 9.** Odnos između čvrstoće i v/c faktora betona, čuvanih na temperaturama 18°C i 40°C [15]

## **6. VRSTE ALUMINATNOG CEMENTA PROIZVODENIH U TVRTKI CALUCEM D.O.O.**

### **6.1. ISTRA vrste**

Asortiman Istra uključuje standardne kalcij – aluminatne cemente. ISTRA 40- ISTRA 45 -ISTRA 50 najčešće se koriste u područjima građevinske kemije, vatrootpornosti i kanalizacije.

Istra asortiman ispunjava zahtjeve europskog standarda za aluminatni cement i podliježe strogoj kontroli kvalitete. To garantira konzistentnu i pouzdanu kvalitetu. Ovisno o svojstvima koja su potrebna, kao što je boja, kemijska otpornost, razvoj čvrstoće ili vatrostalnost, ISTRA asortiman nudi široku ponudu tipičnih aluminatnih cementa. [18]

#### **6.1.1. ISTRA 40**

Istra 40 je brzo očvršćujući aluminatni cement s visokom ranom čvrstoćom i svestranom upotrebom kao osnovnim proizvodom. Koristi se u području građevinske kemije, npr u proizvodima za podove, mortovima za popravak ili adhezivu za pločice. Ako je fokus na vatrostalnoj kvaliteti, tada je ISTRA 40 idealna za izolaciju betona i podova otpornih na toplinu u industrijskim halama.

Neka osnovna svojstva ove vrste su:

- Sadržaj  $Al_2O_3$  je približno 40%,
- Posjeduje tamno smeđu boju,
- Visoke vrijednosti rane i krajnje čvrstoće,
- Otpornost na biogenu koroziju sumporne kiseline,
- Vatrostalnost do 1250°C. [18]



*Slika 10. ISTRA 40 [18]*

### **6.1.2. ISTRA 45**

ISTRA 45 je također, brzočvršćujući aluminatni cement s dobrom ranom čvrstoćom. Prigodan je za aplikacije gdje je poželjan izgled portland cementa. U građevinskoj kemiji je pogodan u podnim proizvodima, te se koristi i u području kanalizacije.

Neka svojstva ove vrste su:

- Sadržaj  $Al_2O_3$  je približno 45%,
- Posjeduje tamno sivu boju,
- Visoka otpornost na abraziju,
- Vatrostalnost do  $1350^{\circ}C$ ,
- Vrlo dobra otpornost na biogenu koroziju sumporne kiseline što i donosi primjenu na području kanalizacije. [18]



*Slika 11. ISTRA 45 [18]*

### 6.1.3. ISTRRA 50

Istra 50 je aluminatni cement koji se koristi za teže zahvate. Karakterizira ga čistoća i visoka vrijednost krajnje čvrstoće. Koristi se u sofisticiranim proizvodima za građevinsku kemiju, u vatrostalnim primjenama u srednjem temperaturnom rasponu, poput vatrootpornih izolacijskih betona.

Neka svojstva ove vrste su:

- Sadržaj  $\text{Al}_2\text{O}_3$  je približno 50%,
- Posjeduje svjetlo sivu boju,
- Vatrostalnost do  $1450^\circ\text{C}$ ,
- Najveća konačna vrijednost čvrstoće,
- Visoka otpornost na abraziju,
- Vrlo dobra otpornost na biogenu koroziju sumporne kiseline. [18]



*Slika 12. ISTRRA 50 [18]*

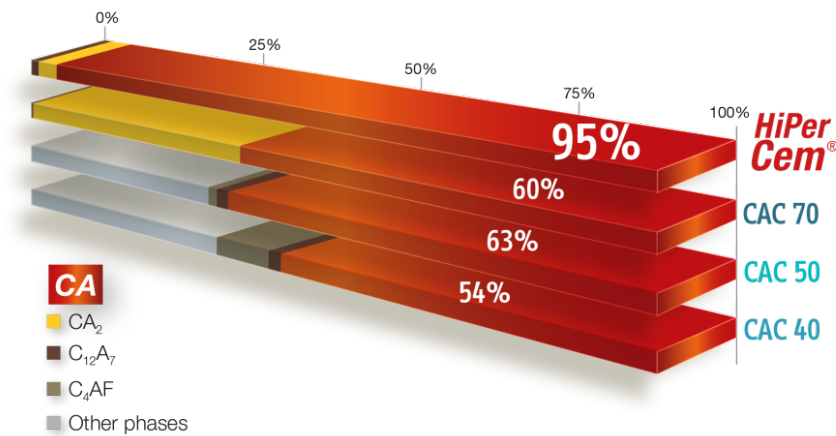
### 6.2. LUMNITE / REFCON

LUMNITE / REFCON asortiman uključuje standardne i specijalne vrste aluminatnog cementa, koji se tradicionalno proizvode za američko tržište, te zadovoljavaju zahtjeve europskog standarda. Zbog svoje svestranosti također se koriste na područjima građevinske kemije, vatrostalnih primjena ili kanalizacije. [18]

Asortiman LUMNITE / REFCON uključuje sljedeće proizvode aluminatnog cementa: **LUMNITE MG, LUMNITE MG 4, LUMNITE SG, LUMNITE, REFCON, REFCON MG**. Većina ima svojstva jednaka kao i aluminatni cementi za europsko tržište. [18]

### 6.3. HiPerCem

HiPerCem je inovativno vezivo s jedinstvenim prodajnim mjestom. Dizajniran je za formulaciju sofisticirane građevinske kemije i vatrostalnih proizvoda. Vrlo je reaktivan, bijeli aluminatni cement, sa visokim sadržajem faze reaktivnog monokalcijevog aluminata s optimiziranom raspodjelom veličine čestica i velikom specifičnom površinom. [18]



**Slika 13.** Usporedba faza HiPerCem sa drugim vrstama aluminatnog cementa [18]

## 6.4. SPECIJALNI PROIZVODI

Specijalni proizvodi aluminatnog cementa razvijeni su za posebne zahtjeve primjene. [18]

### 6.4.1. CEMFAST

CEMFAST aluminatni cement je posebno razvijen za brze i tehnički zahtjevne sustave.

Neka svojstva ove vrste su:

- Sadržaj  $Al_2O_3$  je približno 40%,
- Posjeduje antracit smeđu boju,
- Brzo postavljanje,
- Brzo otvrdnjavanje,
- Visoke vrijednosti rane čvrstoće.

Prednosti CEMFAST-a očite su posebno kada se koristi u ljepilima za pločice i posebnim mortovima, poput sustava za popravak i aplikacijama za zaustavljanje vode. [18]

### 6.4.2. SewerCem

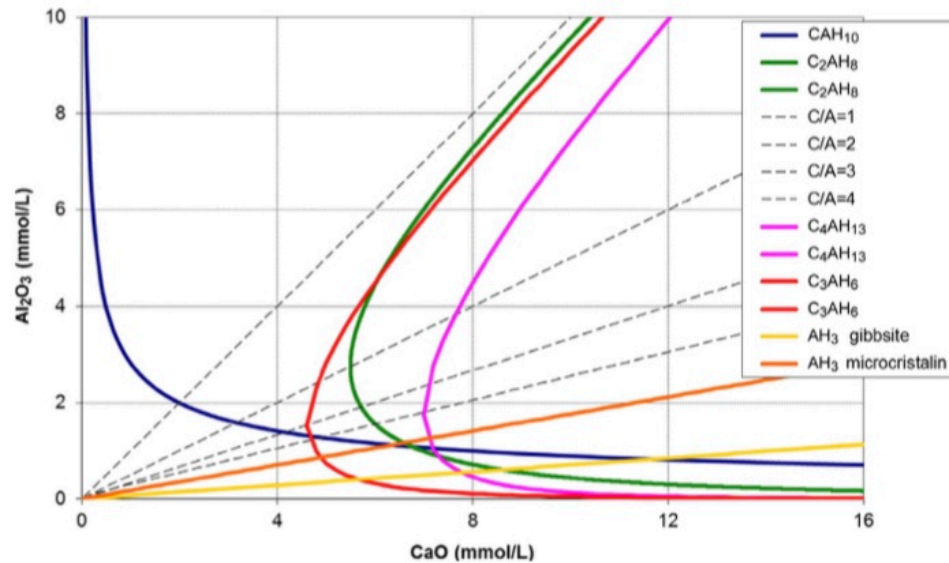
Asortiman SewerCem je aluminatnih cementa i agregata posebno razvijenih za kanalizacijske sustave i abrazivne sredine. Nudi rješenje za malo održavanje, koje jamči vijek trajanja > 50 godina. [18]

SewerCem <sup>®</sup>			
		Application	Packing
<b>Gunning</b>			
PRO	(Professional)	Dry Gunning	Packed
ECO	(Ecological)	Dry Gunning	Packed
WSC	(Wet Spray Concrete)	Wet Gunning	Packed
<b>Manual</b>			
RMM	(Repair Mortar Mix)	Hand Applied	Packed
<b>Cast</b>			
CC	(Cast Concrete)	Cast In Place	Packed

*Slika 14. Asortiman SewerCem [18]*

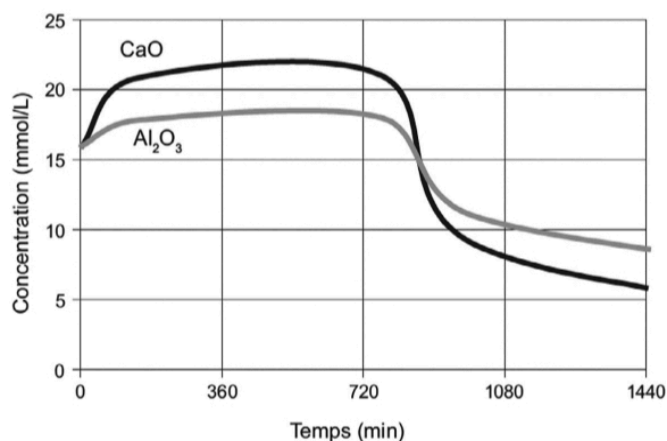
## 7. HIDRATACIJA ALUMINATNOG CEMENTA

Aluminatni cement je tzv. hidraulično (hidratno) vezivo. Kemijskom reakcijom s vodom veže i očvršćuje, a nastali produkti hidratacije su stabilni (slabo topljivi) u doticaju s vodom [19]. Slika 15 prikazuje krivulje topljivosti produkata hidratacije u sustavu CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> na 20 °C. [5]



**Slika 15.** Krivulje topljivosti produkata hidratacije u sustavu CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> na 20 °C. Točkaste crte pokazuju razvoj otopine za različite omjere C / A (CaO / Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). [5]

Nakon reakcije/doticaja s vodom, na površini CA razvija se hidroksilirani sloj Ca[Al(OH)<sub>4</sub>]<sub>2</sub> koji se otapa kongruentno. U početku otapanje se odvija brzo, a koncentracija Al(OH)<sub>4</sub><sup>-</sup> i Ca<sup>2+</sup> u otopini kreće se linijom C/A = 1. Ova linija presijeca krivulju topljivosti CAH<sub>10</sub>, ali nukleaciju ove faze teško je postići zbog nastanka Al-O-Al veza, pa koncentracije Al(OH)<sub>4</sub><sup>-</sup> i Ca<sup>2+</sup> ostaju na visokim razinama neko vrijeme prije pojave nukleusa kao što je prikazano na slici 16. Jednom kada dođe do nukleacije, hidrati brzo rastu. [5]



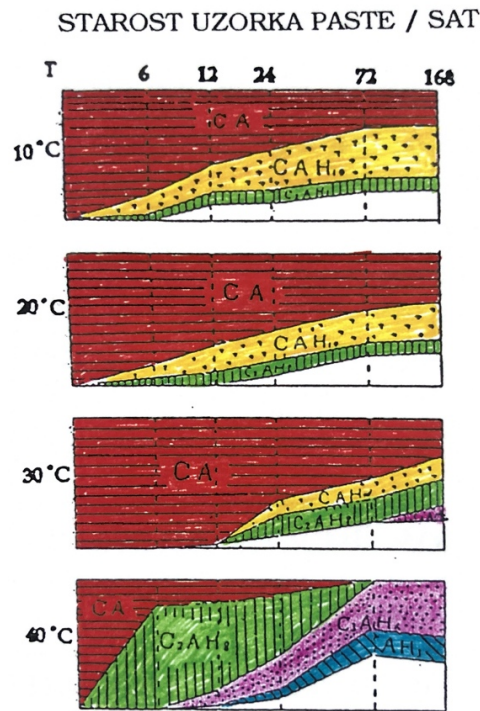
**Slika 16.** Razvoj koncentracije  $\text{Ca}^{2+}$  i  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$  iona u otopini tijekom hidratacije CA. voda: krutina 10,79. [20]

Za razliku od Portland cementa gdje se hidrati (produkti hidratacije) talože uglavnom na površini čestica cementa, produkti hidratacije aluminatnog cementa talože u cijeloj otopini. U slučaju čistog CA vrijeme indukcije može biti prilično dugo (npr. 6-12 h). Mala prisutnost  $\text{C}_{12}\text{A}_7$  mijenja omjer  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$  i  $\text{Ca}^{2+}$  u otopini. Kako se omjer C/A povećava sastav otopine sada presijeca krivulje topljivosti  $\text{C}_3\text{AH}_6$  i što je najvažnije  $\text{C}_2\text{AH}_8$ . Nukleacija  $\text{C}_3\text{AH}_6$  se također teško postiže zbog velike trodimenzionalne simetrije, a nukleacija  $\text{C}_2\text{AH}_8$  je jednostavnija zbog slične strukture i na taj način se znatno smanjuje vrijeme vezanja. U prisutnost značajnih količina  $\text{C}_{12}\text{A}_7$ , vrijeme vezanja može se smanjiti na nekoliko desetaka minuta. Kako se može vidjeti iz krivulja topljivosti (slika 15),  $\text{C}_2\text{AH}_8$  je metastabilan u odnosu na  $\text{C}_3\text{AH}_6$  (topljivost  $\text{C}_3\text{AH}_6$  je niža, pa je stabilniji). To znači kada  $\text{C}_3\text{AH}_6$  istaloži,  $\text{C}_2\text{AH}_8$  talog će se ponovo otopiti, tj. transformirati će se u  $\text{C}_3\text{AH}_6$  i  $\text{AH}_3$ .

Na topljivost svih hidrata utječe temperatura, a ponajviše na topljivost  $\text{CAH}_{10}$ . To je hidratna faza koja nastaje pri temperaturi manjoj od 15 °C. Između 15-30 °C mogu nastati  $\text{CAH}_{10}$ ,  $\text{C}_2\text{AH}_8$  i  $\text{AH}_3$ . [11]  $\text{CAH}_{10}$  teško nastaje pri porastu temperature prema 30 °C. Pri temperaturama iznad ~ 20 °C  $\text{CAH}_{10}$  i  $\text{C}_2\text{AH}_8$  su metastabilni i s vremenom će se pretvoriti u  $\text{C}_3\text{AH}_6$  i  $\text{AH}_3$ . [5] Hidratacija i pretvorba metastabilnih hidrata jako ovise o temperaturi. Za temperature iznad 30 °C kao produkte hidratacije nalazimo  $\text{C}_3\text{AH}_6$  i  $\text{AH}_3$ . Zajedno s  $\text{AH}_3$  obično nastaje i  $\text{C}_2\text{AH}_8$ . Ova faza će se brzo transformirati u  $\text{C}_3\text{AH}_6$  i  $\text{AH}_3$ . Kako temperatura raste iznad 30 °C, brzina transformacije dramatično raste. [21]

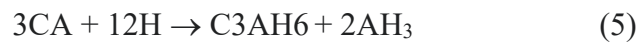
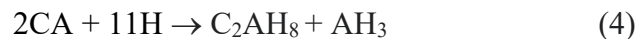


Na slici 17. prikazuje se odnos produkata hidratacije tijekom vremena pri različitim temperaturama.



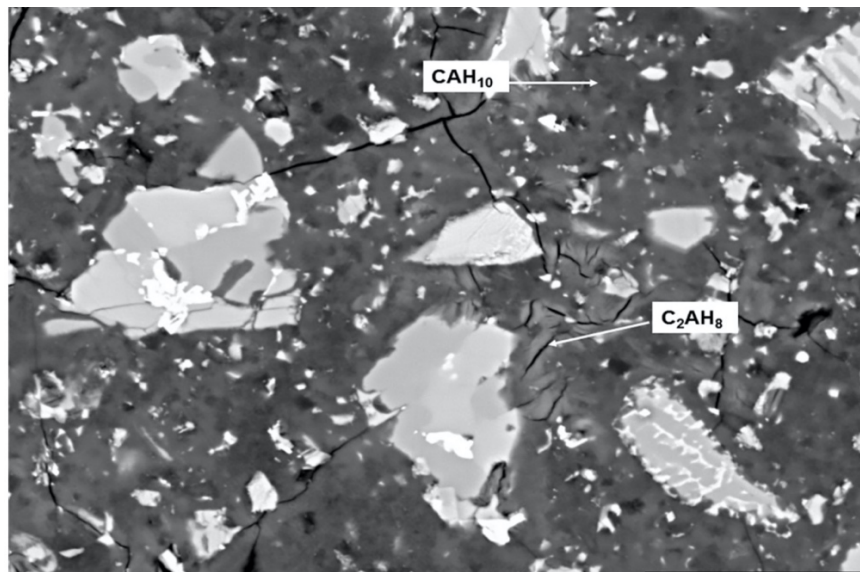
*Slika 17. Kvantitativni odnosi kristalnih struktura u hidrataciji AC pri različitim temperaturama [22]*

Metastabilni hidrati će se na kraju pretvoriti u stabilne faze, pod uvjetom da je relativna vlažnost dovoljno visoka i da temperatura materijala prelazi 20°C tijekom barem jednog vijeka trajanja. Općenito, reakcije hidratacije CA prikazane su jednažbama (3 - 7).

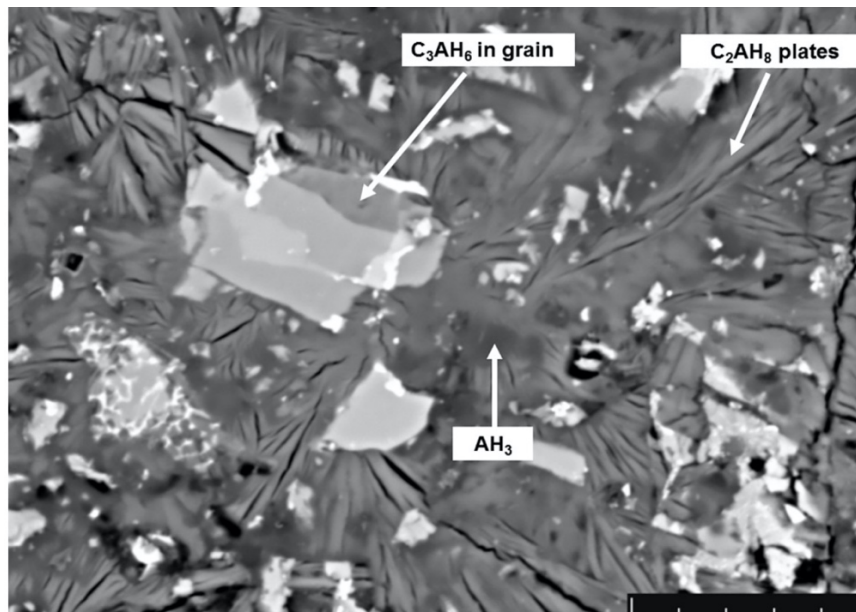


Hidratacija između CA i vode je prikazana u jednažbama (3-7). „Pretvorba“ metastabilnih faza C<sub>2</sub>AH<sub>8</sub> i CAH<sub>10</sub> (iznad ~ 20°C) u stabilne faze C<sub>3</sub>AH<sub>6</sub> i AH<sub>3</sub> je prikazana u jednažbama (6) i (7). [5]

Na slikama 18. i 19. prikazani su različiti hidratati u cementnoj fazi pri 20°C i 38°C. [21]



*Slika 18. AC pasta hidratizirana na 20°C 24 h. Mikorstruktura sadrži uglavnom  $CAH_{10}$  s nekim udjelom  $C_2AH_8$  i djelomično reagiranim zrnima CAC-a [21]*



*Slika 19. CAC pasta sušena 24 h na 38°C,  $C_2AH_8$  dominira, a uočen je i  $C_3AH_6$  blizu zrna cementa.  $AH_3$  se može vidjeti u tamnijim sivim područjima između  $C_2AH_8$  [21]*

Tijekom pretvorbe hidrati niže gustoće pretvaraju se u gušći  $C_3AH_6$ . Pri stalnom stupnju hidratacije ovaj proces pretvorbe dovest će do povećanja poroznosti i smanjenja čvrstoće. Međutim, ako ostane bez hidratiziranog materijala, voda koja se oslobađa reakcijama

konverzije (ujednačenja jednadžba (6) i (7)) može dovesti do daljnje hidratacije, što će stvoriti više hidrata koji ispunjavaju prostor. [21]

## **8. PRIMJENA ALUMINATNOG CEMENTA**

Veziva i mortovi na bazi CAC-a imaju primjenu u sljedećim proizvodima:

- Industriji vatrostalnih materijala,
- Specijalne primjene,
- Građevinska kemija i građevinarstvo,
- Cijevi. [23]

### **8.1. Industrija vatrostalnih materijala**

Otpornost na visoke temperature glavni je razlog korištenja kalcij-aluminatnog cementa u vatrostalnim proizvodima. Visoka otpornost na temperaturu u kombinaciji s jednostavnim rukovanjem i proširenom obradivošću čini mortove i betone na bazi CAC-a cementa izuzetno izdržljivim vatrostalnim proizvodima.

Monolitne obloge za tave, izrađene su od spojeva koji se mogu pumpati, lijevati i prskati, a rezultat će dugotrajnim pouzdanim oblogama uz smanjen utrošak vremena i rada. ISTRACAC je glavna komponenta ljevanih vatrostalnih mješavina koje se koriste u monolitnim oblogama. Mortovi i betoni izrađeni od ISTRACAC-a koriste se u monolitnim oblogama peći, kanalima za punjenje i drugim područjima s visokom temperaturom koja mogu doći u doticaj s rastaljenim materijalima. Primjena monolitnih vatrostalnih materijala je izuzetno jednostavna uz uštedu vremena i financijskih sredstava. Vještim odabirom vatrostalnih agregata i cementa monolitnost se može primjeniti na dijelovima na kojima se tradicionalno koristi vatrena vatrostalna opeka. ISTRAluminatni cementi se koriste u konvecionalnim proizvodima za lijevanje (CC) i nisko cementnim (LCC) proizvodima. [23]

#### **8.1.1 Svojstva aluminatnog cementa u vatrostalnoj primjeni**

Tijekom godina iz ISTRACAC-a uz kombinaciju laganih agregata proizvodi se vatrostalni beton, koji ima zadovoljavajuću čvrstoću, otpor na abraziju i koroziju i dobra izolacijska svojstva. Za neke instalacije čvrstoća, otpornost na abraziju i koroziju od sekundarnog su značaja, a glavna funkcija vatrostalne obloge je izolacija npr. procesiranje posude u naftnoj industriji ili obloge za kanale i pregrade. U tim slučajevima može se koristiti vrlo lagani agregat, poput vermikulita u kombinaciji s ISTRACAC-om i glinom ili škriljevcom. [23]



*Slika 20. Vermikulit [23]*

Također, ISTRACAC se koristi s drobljenom vatrostralnom opekom za proizvodnju vatrostralnog betona pogodnog za radne temperature do 1480 °C. Aluminij-silicij vatrostralna opeka koja sadrži 38-45 % aluminija je najkorištenija drobljena vatrostralna opeka u ISTRACAC 45 i ISTRACAC 50 vatrostralnom betonu. Otpornost na abraziju, bit će dobra ovisno o vrsti i gradaciji drobljene vatrostralne opeke, dizajnu smjese, konsolidaciji i omjeru voda/kruta tvar. Otpornost na temperaturni šok bit će dobra, a na koroziju samo dobra.

Tablica 3. prikazuje sastav gustog vatrostralnog betona izrađenog od ISTRACAC 45 i drobljene vatrostralne opeke. [23]

*Tablica 3. Sastav vatrostralnog betona [23]*

<b>Drobljena vatrostralna opeka s 40% aluminija</b>	4 udjela po volumenu
<b>ISTRACAC 45</b>	1 udio po volumenu
<b>Proporcije za miješanje ISTRACAC 45:drobljena vatrostralna opeka</b>	4:1
<b>Omjer vode i krute tvari</b>	14,6% po težini
<b>Konzistencija</b>	Mokra „lopta u ruci“

### **8.1.2 Prednosti korištenja ISTRACAC u industriji vatrostalnog materijala**

ISTRACAC kalcijevi aluminatni cementi ekonomično su rješenje za izolacijske i guste vatrostalne proizvode. ISTRACAC kalcijevi aluminatni cementi koriste se u gotovim oblicima ili miješanim vatrostalnim formulacijama.

Mogu se primijeniti kao beton ili agregatna mješavina i nude sljedeće prednosti :

- Visoko temperaturna otpornost,
- Mehanička otpornost i otpornost na abraziju,
- Strogo nadzirani kemijski sastav za stalnu visoku kvalitetu ,
- Pouzdano ponašaje ISTRACAC tijekom ugradnje. [23]

### **8.2. Specijalne primjene**

Neki od primjera specijalne primjene aluminatnog cementa:

- Cementne ploče,
- Premazi protiv trenja,
- 3D printanje,
- Kod industrijskih podova s mehaničkim i toplinskim djelovanjem,
- Komunalna postrojenja za pročišćavanje vode,
- Čišćenje industrijske procesne vode,
- Podovi s termičkim naponom u industriji željeza i čelika,
- Spalionice,
- Posebni betoni u hidroelektranama,
- Briketiranje vlaknastih otpadnih tvari u skladu s ograničenjima emisije sumpora,
- Granuliranje filtarskih prašina i ruda,
- Sirovina za proizvodnju gnojiva itd. [24]

### 8.2.1. Upotreba aluminatnih veziva

ISTRA CAC veziva mogu se koristiti i u posebnim primjenama u obradi tekućih i krutih otpadaka.

Za kruti otpad, ISTRA CAC veziva mogu se koristiti za konsolidaciju materijala u postupcima u kojima obični portland cement (OPC) nije učinkovit. U obradi otpadnih voda koriste se ISTRA CAC veziva zbog vezanja iona kalcij-aluminata s nepoželjnim sastojcima. [24]

### 8.2.2. Briketiranje otpadnog materijala za preradu

Čelična i željezna industrija moraju uvesti materijale kao što su sekundarne sirovine ili vlastitu filtrirajuću prašinu. Nažalost, ti materijali mogu imati vrlo mali promjer čestica (prašnjav) ili visoku zaostalu vlagu (ljepljivu). Sabijanje, briketiranjem, često je potrebno za rukovanje s ovim zahtjevnim materijalima.

Pod pojmom briketiranje označava se postupak povezivanja praškastih, vlaknastih ili otpadnih materijala u brikete, često uz pomoć veziva i pod visokim pritiskom.

ISTRA CAC vezivo i otpadni materijali pomiješani su s vodom da bi se postigla konzistencija zemljane vlage. Sile adhezije između ISTRA CAC-a, otpadnog materijala i vode, zajedno s primjenjenim tlakom briketirajućeg stroja (slika 21) rezultiraju kompaktnim kompozitom. [24]



*Slika 21. Stroj za briketiranje [24]*

Nakon proizvodnje briketi se moraju skladištiti određeno vrijeme kako bi postigli svoju konačnu tlačnu čvrstoću.

Upotreba ISTRACAC veziva može pomoći povećanju protoka postrojenja za preradu/briketiranje. Pomoću ISTRACAC veziva, zbijanje otpadnih tvari može se provesti čak i na niskim temperaturama.

Odabirom različitih ISTRACAC veziva moguće je čak utjecati na kemijski sastav prerađenog otpadnog materijala.

Velika prednost ISTRACAC veziva je ta što ne sadrže sumpor i teške metale, stoga je prerada otpadnih materijala s vezivima ISTRACAC moguća bez emisije  $\text{SO}_2$ , što zadovoljava okolišne i zakonske zahtjeve. Na slici 22 prikazani su pravokutni briketi izrađeni od ISTRACAC-a i otpadnog materijala. Veličina i oblik briketa mogu se razlikovati u skladu s lokalnim zahtjevima. [24]



*Slika 22. Briket [24]*

### **8.2.3. Pročišćavanje otpadnih voda**

Industrijski procesi mogu stvoriti puno zagađivača otpadnih voda, od kojih su neki teški i skupi za obradu. Karakteristike otpadnih voda i razina onečišćujućih tvari značajno se razlikuju od industije do industrije i ponekad se jako razlikuju od postrojenja do postrojenja u istoj industriji. Primjena sumporne kiseline u proizvodnji akumulatora i gnojiva, kao i u industriji za obradu i doradu metala može stvoriti otpadne vode s visokom razinom sulfata. [24]



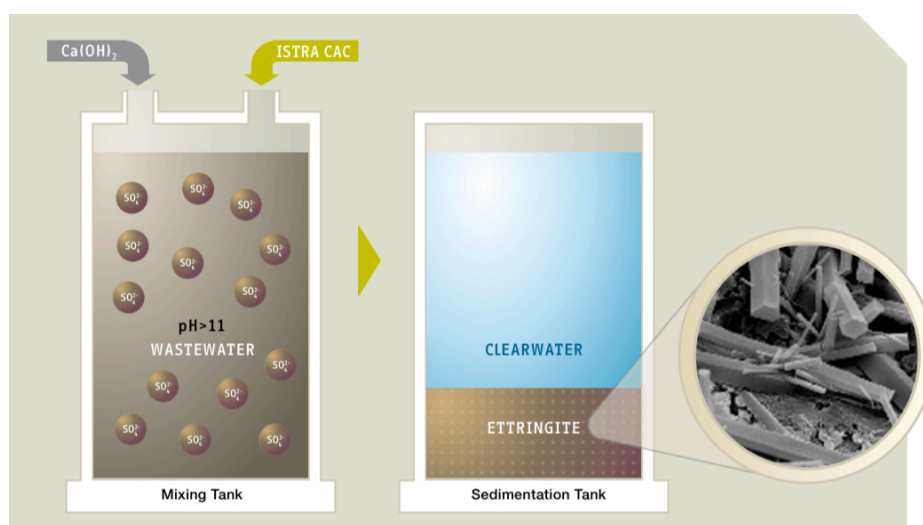
**Tablica 4. Sadržaj sulfata u otpadnoj vodi iz različitih industrija. [24]**

INDUSTRIJA	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> - koncentracija u mg/L
Fotoindustrija	100000-150000
Industrija stakla	< 60 000
Rudni otpad	~ 54000
Obrada metala	6000-8000
Proizvodnja žica	4000-6000
Tvornica baterija	3000-5000

Zakoni za zaštitu okoliša ne klasificiraju sulfatne ione kao onečišćujuće tvari, ali povećani udjeli mogu kočiti naprednu obradu otpadnih voda. Također, predstavljaju veliku zabrinutost jer su indirektno odgovorni za probleme korozije u sustavu kanalizacije. Sulfati se u anaerobnim uvjetima reduciraju do sumporovodika i dovode do stvaranja sulfatne kiseline.

Sumporna kiselina korodira beton iznad razine otpadnih voda i dovodi do dezintegracije kanalizacijske cijevi. Korozija betona počinje koncentracijom sulfata oko 600 mg/L i povećava se s povećanjem sadržaja sulfata u otpadnoj vodi.

ISTRA CAC može ukloniti sulfatne ione iz otpadne vode taloženjem kristalnog spoja etringita ( $3\text{CaO} \times \text{Al}_2\text{O}_3 \times 3(\text{CaSO}_4) \times 32\text{H}_2\text{O}$ ). Etringit je neopasna krutina koja veže sulfatne ione u svojoj kristalnoj strukturi. Ima nisku topivost od 5 mg/L. Na slici 23. vide se opći koraci za obradu otpada s ISTRA CAC-om. [24]



**Slika 23. Shematski crtež čišćenja otpadnih voda s ISTRA CAC-om [24]**

Otpadna voda koja sadrži  $\text{SO}_4^{2-}$  nalazi se u spremniku za miješanje. ISTRACAC i hidratizirano vapno dodaju se otpadnoj vodi. ISTRACAC koji se postavlja u otpadnu vodu sadrži višak  $\text{Ca}^{2+}$ - i  $\text{Al}^{3+}$ -iona. Dodavanjem hidratiziranog vapna dobivamo otopinu sa  $\text{pH} > 11$ , optimalna razina za dobivanje etringita. Istaloženi etringit se uklanja iz spremnika za taloženje. Razina sulfata u otpadnoj vodi može se smanjiti na  $< 600 \text{ mg/L}$  nakon obrade s ISTRACAC-om. [24]

### **8.2.3. Prednosti korištenja ISTRACAC u specijalnim primjenama**

Osim izvrsne čvrstoće, otpornosti na habanje, jednostavnosti popravljivanja i manjeg zastoja, ISTRACAC veziva nude jedinstvena rješenja na području obrade otpada:

- Brzo postavljanje i brzo očvršćivanje – briketiranje je moguće čak i sa lošim otpadnim tvarima i na niskim temperaturama,
- Povećani protok obrade zahvaljujući brzom podešavanju i brzom otvrdnjavanju,
- Veziva ISTRACAC sadrže glinicu, bogatu željezom i kalcijem – kemijska kontrola krutih i tekućih otpadnih tvari s različitim ISTRACAC vezivima,
- ISTRACAC vezivna sredstva bez sumpora i teških metala udovoljavaju ekološkim i zakonskim zahtjevima za preradu otpada. [24]

### **8.3. Građevinska kemija i građevinarstvo**

ISTRACAC su zanimljivi za razne primjene u građevinskoj kemiji zbog njihovog brzog postavljanja i visoke čvrstoće. Kao dodatak portland cementima, ISTRACAC ubrzava razvoj tvrdoće. Zbog toga se koriste za izradu mortova za brzo postavljanje i brzo učvršćivanje. Uz daljnje dodatke može se optimizirati određena željena svojstva, poput karakteristika protoka, zadržavanja vode, adhezije ili skupljanja. ISTRACAC veže više vode od portland cementa i brže se postavlja. Pomoću ISTRACAC može se preuzeti kontrola procesa hidratacije i vremena sušenja. Podovi koji su izgrađeni ili popravljani smjesama koje sadrže kalcij-aluminatni cement mogu se staviti u upotrebu nakon vrlo kratkog vremena. [25]

ISTRA CAC je važna sirovina za proizvodnju:

- Samonivelirajućih spojevi,
- Ljepila za pločice,
- Injekcijske mase za pločice,
- Brzih podnih estriha,
- Mortova za popravljanje,
- Podložni mort,
- Mort za ispune. [25]

### **8.3.1. Površine, smjese za podove ili izravnavanje i brzi estrihiri**

Površinske ili izravnavajuće mase koriste se za popravak neravnih površina betona ili površine estriha. Upotreba cementa s visokim sadržajem vode izuzetno je važna u proizvodnji samonivelirajućih spojeva za podne obloge. Tijekom postupka stvrdnjavanja, ISTRA CAC apsorbira velike količine vode za miješanje da bi tvorio hidrate s visokim sadržajem vode kristalne vode. Ova kombinacija s kalcijevim sulfatom (bilo anhidritom ili kalcijevim sulfatom hemihidratom) može pojačati i kontrolirati ovaj učinak kroz kontroliranu proizvodnju etringita. Dodatak ISTRA CAC dovodi do smanjenja zaostale vlage nakon kratkog vremena. To znači da se površina nakon nanošenja može prekriti i otvoriti za pješački promet. Ostala važna svojstva poput reološkog ponašanja, adhezije ili podešavanja mogu se optimizirati dodavanjem raznih dodataka. [25]

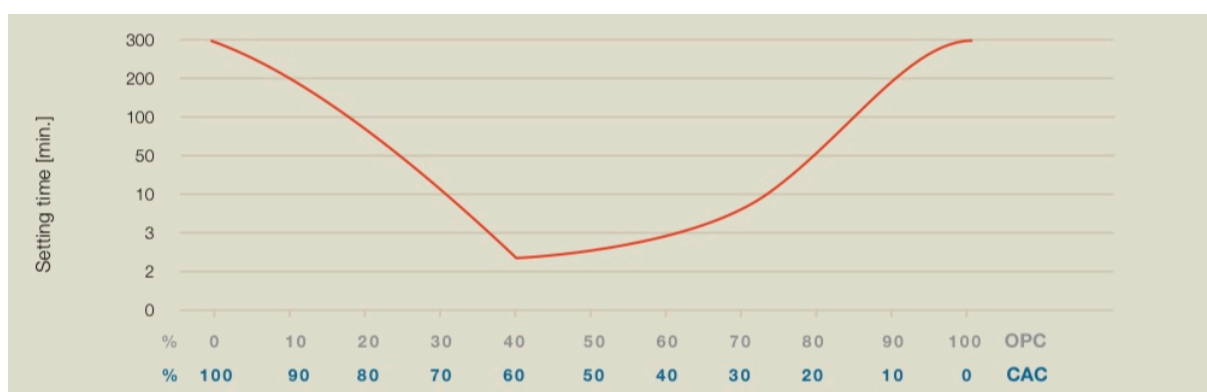
### **8.3.2. Brzovezujući mortovi i mortovi za popravak, mortovi za lijepljenje, mortovi za lijevanje**

Kemikalije za gradnju koje treba primijeniti za popravak ili ojačanje komponenata imaju jedno zajedničko – moraju se brzo stvrdnuti i postaviti, omogućujući kranjem korisniku da učinkovito nastavi svoj posao. [25]



**Slika 24.** Mortovi za lijepljenje pločica [25]

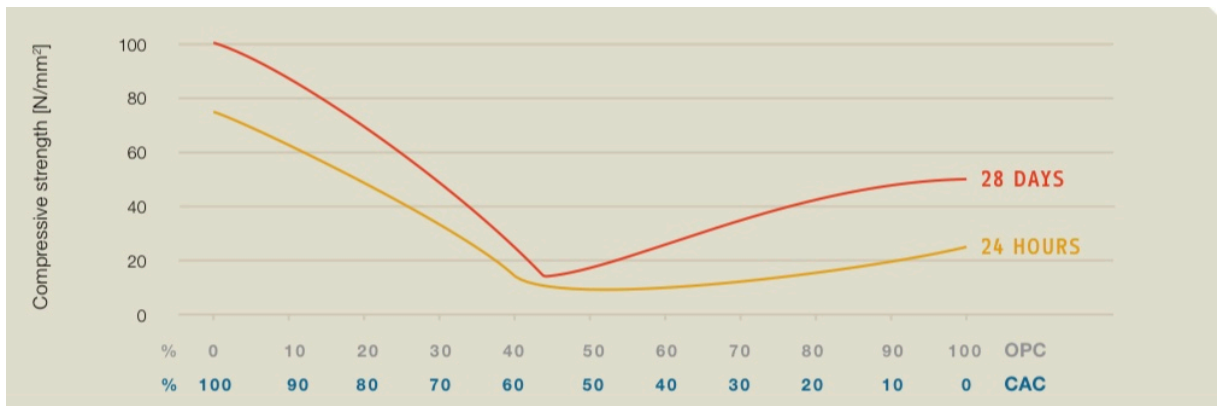
Iako se vrijeme stvrdnjavanja čistog ISTRA CAC-a može usporediti s vremenom stvrdnjavanja portland cementa, smjese tih dvaju cementa će imati znatno kraće vrijeme stvrdnjavanja. Ova činjenica temelji se na reakciji glavnih komponenta ISTRA CAC-a, kalcija aluminata, s kalcijevim sulfatom i kalcijevim hidroksidom u portland cementu. Počevši od 100%-og portland cementa (slika 25), vrijeme stvrdnjavanja se proporcionalno smanjuje kako se povećava sadržaj ISTRA CAC. Na taj se način vrijeme za brzo postavljanje mortova na bazi cementa može mijenjati u širokom rasponu od nekoliko sati do nekoliko minuta pomoću ISTRA CAC-a. [25]



**Slika 25.** Podešavanje početnog vremena vezivanja dodavanjem ISTRA CAC u portland cemet mortove [25]

Izvrсна konzistencija sastava u ISTRA CAC-u ključ je stalne kvalitete konačnih proizvoda. Početne vrijednosti čvrstoće povećavaju se ako se vrijeme vezivanja smanji.

Konačne vrijednosti čvrstoće takvih cementnih smjesa jasno ovise o konačnim vrijednostima čvrstoće oba primarna cementa (slika 26). [25]



*Slika 26. Tlačna čvrstoća ISTRa CAC-OPC mortova [25]*

### 8.3.3. Prednosti korištenja ISTRa CAC u građevinskoj kemiji

Prednosti ISTRa CAC u primjeni građevinske kemije su:

- Brzo podešavanje i brzo očvršćivanje.
- Brzo sušenje.
- Kontrola varijacije veličine.
- Visoka mehanička čvrstoća i otpornost na abraziju.
- Otpornost na koroziju. [25]

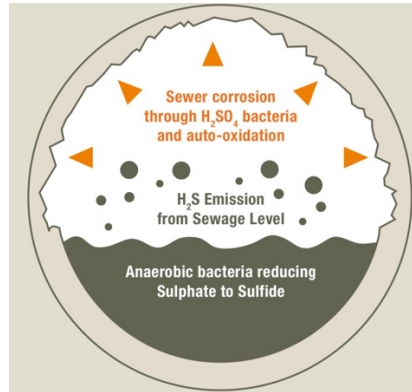
### 8.4. Cijevi

ISTRa CAC često se koriste u proizvodnji cementnih obloga za cijevi kanalizacije. Prednosti CAC betona su: visoka otpornost na koroziju sumporne kiseline, visoka rana čvrstoća i trajnost, sve to čini CAC idealnim građevinskim materijalom. Obično se unutarnji CAC mort premaz nanosi na duktilne željezne cijevi primjenom tehnike prskanja ili pređenja. Nakon nanošenja premaza, cijevi se očvršćuju u definiranim uvjetima.

Problem korozije je širok u mnogim zemljama, zbog unutarnjih napada agresivnih tekućina kao što je kanalizacija i industrijski otpad. Kako se tekući otpad sve više koncentrira potrebni su kemijski otporni građevinski materijali, a to se postiže primjenom CAC-a. [26]

### 8.4.1. Mehanizam korozije

Biogena korozija sumporne kiseline je problem u kanalizaciji (slika 27). [26]



*Slika 27. Mehanizam biogene korozije sumporne kiseline [26]*

Anaerobne bakterije reduciraju sulfate u otpadnim vodama do sulfida i stvaranja sumporovodika (H<sub>2</sub>S). Sumporovodik izlazi u atmosferu kanalizacije, a zatim se konvekcijom prenosi do krune cijevi. Kad dođe do tamo, oksidira u sumpor ili se rastvara u vlazi, stvarajući sumpornu kiselinu (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>). Ove specifikacije sumpora hranjive su za dugi niz aerobnih bakterija. Ovo bakterijsko djelovanje stvara sumpornu kiselinu – poznatu kao biogena korozija sumporne kiseline. Sumporna kiselina napada portland cementni mort otapanjem faza portlandita (Ca(OH)<sub>2</sub>) i kalcijevog silikata, tvoreći gips. Zbog velike topljivosti ove se faze isperu i ostaje uništena površina. Glavno pitanje je zašto odabrati kalcij-aluminatni cement umjesto uobičajenog portland cementa za primjenu u sustavu kanalizacije? Odgovor je jednostavan, CAC ne sadrži slobodno vapno, CAC tijekom hidratacije ne daje Ca(OH)<sub>2</sub>, te sadrži manju količinu silikatnih minerala. Kad je CAC mort napadnut sumpornom kiselinom nastaje se aluminatni gel. AH<sub>3</sub> – gel zatvara pore i na taj način se dobiva mnogo gušća mikrostruktura koja štiti duktilnu željeznu cijev od daljnje korozije. Nadalje CAC neutralizira djelovanje kiseline i podiže pH vrijednost u mortu što smanjuje djelovanje sumporne kiseline. [26]

#### 8.4.2. Iskustva u korištenju ISTRACAC-a u sustavu kanalizacija

Visoka otpornost na kanalizaciju, abraziju i biogenu koroziju sumpornom kiselinom postavlja ISTRACAC idealnim građevinskim materijalom u sektorima :

- Kanalizacijske cijevi, duktilno lijevanje (duktilna željezna cijev)
- Kanalizacijski cjevovodi, betonski
- Kanalizacijska postrojenja za pročišćavanje otpadnih voda. [26]

#### 8.4.3. Duktilne lijevane željezne cijevi

Duktilne cijevi od lijevanog željeza koriste se u kanalizacijskom sektoru već desetljećima. Da bi im se osigurao dugotrajni vijek korištenja, imaju unutarnju oblogu od CACmorta. Čvrstoća ovih mortova i njihova visoka otpornost na abraziju agresivne kanalizacije zaštit će cijev i održati ih učinkovitim desetljećima.

Takozvani „Inliner“ (unutrašnja obloga) izrađen od cementnog morta CAC, ima gustu strukturu zahvaljujući visokom zbijanju razvijenom tijekom procesa pređenja, što mu daje visoku čvrstoću. Povišena otpornost na sulfate i ekstremna gustoća ISTRACAC mortova štiti lijevanu željeznu cijev od kontakata s agresivnim tekućinama. Visoka alkalnost CAC-mortova garantira dobru zaštitu od hrđanja. Zbog velike čvrstoće mortova, slojevi od nekoliko mm dovoljni su za učinkovitu otpornost na abraziju koja traje desetljećima. [26]



*Slika 28. Duktilne lijevane željezne cijevi od ISTRACAC 50 Inliner [26]*

#### 8.4.4. Betonske cijevi

Betonske cijevi su široko rasprostranjene u kanalizacijskom sektoru i izdržale su „test vremena“. Betonske cijevi, na bazi portland cementa, nisu uvijek u stanju izdržati agresivan utjecaj otpadnih voda jer nisu toliko otporne na biogenu koroziju sumpornom kiselinom. Iz tog razloga kalcij-aluminatni cement se pokazao uspješnim u kanalizacijskoj industriji više od 50 godina. ISTRACAC-i mogu se primijeniti kao premaz, sanacijski mortar ili kao cjelovita betonska cijev. [26]



*Slika 29. Betonska cijev sa ISTRACAC 40 Inliner [26]*

#### 8.4.5. Prednosti korištenja ISTRACAC u cijevima

ISTRACAC je isplativiji u usporedbi s epoksidnim smolama, premazom cinka i drugim posebnim cementima.

Uz dobru mehaničku čvrstoću, otpornost na habanje, jednostavnost popravka ISTRACAC-i nude jedinstvena svojstva za primjenu u sektoru kanalizacije:

- Izvrsna otpornost na koroziju željeza,
- Izvanredna otpornost na abraziju,
- Otpornost protiv biogene korozije,
- Otpornost na sulfate,
- Visoka čvrstoća. [26]



## 9.ZAKLJUČAK

Kalcijevi aluminatni cementi poznati su po brzom otvrdnjavanju posebno pri niskim temperaturama i svojom otpornosti na visoke temperature.

Njihova sposobnost brze potrošnje vode za vrijeme hidratacije čini ih preferiranom komponentom u primjeni građevinske kemije, jer to doprinosi brzini gradnje. Otporan je na djelovanje sulfata i slabih kiselina, dok ga jake kiseline razaraju. Aluminatni cement pokazuje odličnu otpornost na sulfate, kiseline, koroziju i abraziju te se iz tih razloga koristi u industriji vatrostalnog materijala, specijalnim primjenama, građevinskoj kemiji, građevini i cijevima. Koristi se kao aditiv u portland cementima i drugim građevinskim materijalima.

Proizvodi se iz sirovina boksita i vapnenca u omjerima od 60% i 40%, a visoka cijena boksita i visoka temperatura pečenja upućuju na osjetno veću cijenu aluminatnog cementa od portland cementa.

## 10. POPIS SIMBOLA I SKRAĆENICA

CaO kalcij oksid

SiO<sub>2</sub> silicijev dioksid

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> aluminijski oksid

Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> željezov (III) oksid

TiO<sub>2</sub> titanij dioksid

SO<sub>3</sub> sumporov (III) oksid

MgO magnezijev oksid

K<sub>2</sub>O kalijev oksid

Na<sub>2</sub>O natrijev oksid

P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> fosforov (V) oksid

H<sub>2</sub>O voda

CO<sub>2</sub> ugljikov dioksid

CA monokalcij-aluminat

CAC kalcij aluminatni cement

CAH<sub>10</sub> produkt hidratacije CA

AH<sub>3</sub> aluminatni gel

AC aluminatni cement

H<sub>2</sub>S sumporovodik

H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> sumporna kiselina

Ca(OH)<sub>2</sub> kalcijev hidroksid

## 11. LITERATURA

1. Petar Krolo, Tehnologija veziva i kompozitnih materijala, Kemijsko-tehnološki fakultet u Splitu, Split, 1999.
2. <https://www.cemex.hr/PovijestCementaibetona.aspx> (pristupljeno 15.08.2020.)
3. <https://hr.eferrit.com/povijest-betona-i-cementa> (pristupljeno 16.08.2020.)
4. Bied J. Recherches industrielles sur les chaux, ciments et mortiers. Paris:Donod, (1926.), 3-15.
5. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780081007730000125> (pristupljeno 20.08.2020)
6. Houghton SJ, Scrivener KL. A microstructural study of a 60 year old calcium aluminate cement concrete, In: Proceedings of the third CANMET/ACI international conference on the durability of concrete, Nice; (1994.), 133–46.
7. Concrete Society. Calcium aluminate cements in construction: a re-assessment, Technical report no. 46. The Concrete Society; (1997.)
8. D. Vrkljan, M. Klanfar, Tehnologija nemetalnih mineralnih sirovina, RGN-fakultet Zagreb, Zagreb; (2010.), 1-32.
9. <https://www.cemex.hr/cement> (pristupljeno 22.8.2020.)
10. A. M. Neville, Properties of Concrete, Pitman Publishing, London; (1976.)
11. <https://www.indiamart.com/proddetail/calcium-aluminate-cement-20782619312.htm/> (pristupljeno 25.8.2020.)
12. F. M. Lea, The Chemistry of Cement and Concrete, Edward Arnold Ltd., London; (1976.), 100-250.
13. <https://ad.boksit.com/rudarstvo.pnp>. (pristupljeno 24.8.2020)
14. <https://zir.nsk.hr/islandora/object/rgn%3A55> (pristupljeno 24.8.2020)
15. T. D. Robsor, High-Alumina Cement and Concretes, John Willey, New York; (1962.), 200-280.
16. [https://mzoe.gov.hr/UserDocsImages//okolišna%20dozvola/ouzo-postojeće//zahtjev\\_za\\_utvrdivanje\\_objedinjenih\\_uvjeta\\_zastite\\_okolisa\(Calucem\).pdf](https://mzoe.gov.hr/UserDocsImages//okolišna%20dozvola/ouzo-postojeće//zahtjev_za_utvrdivanje_objedinjenih_uvjeta_zastite_okolisa(Calucem).pdf) (pristupljeno 25.8.2020)
17. <https://istra.hr> (pristupljeno 25.8.2020.)
18. <https://calucem.com/products> (pristupljeno 22.8.2020.)
19. J. D. Aus, H. Eick, Zement-Kalk-Gibs, Vol 6 (1953.), 197.

20. Fryda HF, Saucier F, Lamberet S, Scrivener K, Guinot D. Durabilité des bétons d'aluminates de calcium; (2007.)
21. Gosselin C. *Microstructural development of calcium aluminate cement based systems with and without supplementary cementitious materials* (Dissertation). Laboratoire des Matériaux de Construction, Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne; (2009.), 219.
22. F .M. Lea, Zement 23; (1934.), 15.
23. <https://calucem.com/fields-of-application/refractory> (pristupljeno 1.9.2020)
24. <https://calucem.com/fields-of-application/specialty-applications> (pristupljeno 1.9.2020)
25. <https://calucem.com/fields-of-application/building-and-construction> (pristupljeno 2.9.2020)
26. <https://calucem.com/fields-of-application/pipes-and-aggregates> (pristupljeno 2.9.2020)

