

DOI: <https://doi.org/10.5592/CO/ZT.2021.17>

## **SINERGIJA CRVENOGA MULJA, LETEĆEGA PEPELA I VAPNENCA U CEMENTNIM VEZIVIMA**

### **SYNERGY OF RED MUD, FLY ASH AND LIMESTONE IN CEMENTITIOUS BINDERS**

**Ivana Vladić Kancir<sup>1</sup>, Marijana Serdar<sup>2</sup>**

(1) Sveučilište u Zagrebu, Građevinski fakultet, Zavod za materijale, Fra Andrije Kačića-Miošića 26, Zagreb, R. Hrvatska, [ivana.vladic.kancir@grad.unizg.hr](mailto:ivana.vladic.kancir@grad.unizg.hr)

(2) Sveučilište u Zagrebu, Građevinski fakultet, Zavod za materijale, Fra Andrije Kačića-Miošića 26, Zagreb, R. Hrvatska, [marijana.serdar@grad.hr](mailto:marijana.serdar@grad.hr)

#### **Sažetak**

Ideja ovoga istraživanja bila je istražiti moguću sinergiju između lokalno dostupnoga crvenoga mulja, letećega pepela i vapnenca. Sinergija je istražena mjerenjem topline hidratacije na razini paste kao i određivanjem tlačne čvrstoće na uzorcima morta. U sklopu rada ispitane su koncentracije aktivnosti radionuklida u materijalima visokorezolucijskom gama-spektrometrijom s obzirom na to da ispitani materijali potječu od prirodnih ruda te se može očekivati određena doza radioaktivnosti.

*Ključne riječi: crveni mulj, leteći pepeo, radioaktivnost, sinergija*

#### **Abstract**

The idea of this research was to investigate the possible synergy between locally available red mud, fly ash and limestone. The synergy was investigated by measuring the heat of hydration at the paste level as well as compressive strength on the mortar level. As part of the work, the concentrations activity of radionuclides in materials were examined by high-resolution gamma spectrometry, since the tested materials originate from natural ores and it is normal to expect a natural radioactivity.

*Keywords: red mud, fly ash, radioactivity, synergy*

## 1. Uvod

Već dulji niz godina u cementnoj industriji upotrebljavaju se velike količine zamjenskih materijala za cement (engl. *Supplementary cementitious materials*) kao što su leteći pepeo, zgura, silicijska prašina i drugi „klasični“ alternativni materijali. Zbog smanjenja njihove dostupnosti pozornost se posvećuje i drugim sirovinama kao što je otpadni materijal iz aluminijske industrije, tzv. crveni mulj koji nastaje rafiniranjem boksitne rude, najčešće Bayerovim postupkom, gdje se usitnjena ruda otapa u koncentriranoj otopini Na(OH) na visokoj temperaturi od 270 °C. Zbog samoga načina obrade pH-vrijednost crvenoga mulja relativno je visoka (pH 10 – 12) te predstavlja ozbiljnu opasnost za okoliš u okolini deponije [1].

Zbog prisutnosti alkalija, visokoga udjela željezova oksida i finoće čestica upotreba crvenoga mulja ograničena je [2]. Međutim, mnoga istraživanja pokazala su kako je moguće koristiti crveni mulj kao dodatak u građevinskim materijalima [3],[4],[5]. Viši udio alkalija i finoća čestica mogu pomoći pri ostvarenju sinergije u kombinaciji s drugim sirovinama kao što su leteći pepeo, glina, zgura ili vapnenac [6].

Sirovine za dobivanje građevinskih materijala najčešće se dobivaju ili su porijeklom od prirodnih ruda, a s obzirom na to da su rude dobivene iz stijena i tla, u određenoj su mjeri radioaktivne. Kada je riječ o građevinskim materijalima, najčešće se govori o radionuklidima prirodnoga porijekla (PP radionuklidi), odnosno o radioaktivnim izotopima Radija  $^{226}\text{Ra}$ , Torija  $^{232}\text{Th}$  i Kalija  $^{40}\text{K}$  koji potječu iz zemljine kore. Koncentracija  $^{226}\text{Ra}$ ,  $^{232}\text{Th}$  i  $^{40}\text{K}$  u građevnim materijalima ovisi o porijeklu materijala te je u skladu s time vrlo važno izmjeriti koncentraciju radionuklida u svim građevnim materijalima preuzetim s različitih mjesta kako bi se procijenila njihova opasnost za ljudsko zdravlje [7]. Količina radionuklida u nekome materijalu izražava se koncentracijom aktivnosti (engl. *Activity concentration*) kojoj je mjerna jedinica Bekerele po kilogramu ( $\text{Bqkg}^{-1}$ ), a najčešće se mjeri visokorezolucijskom gama-spektrometrijom.

## 2. Materijali, sastav mješavina i metode

### 2.1. Materijali

U kombinaciji s komercijalnim cementom, CEM I 42.5 N, iz tvornice cementa Holcim Koromačno (Republika Hrvatska) korišten je crveni mulj (RM), nusprodukt aluminijske industrije iz Dobroga Sela kraj Mostara (Bosna i Hercegovina). Uz crveni mulj korišten je i leteći pepeo (FA) porijeklom iz termoelektrane Tuzla, Elektroprivrede (BiH) i vapnenac (LS) iz kamenoloma Zvečaj, Arkada (Republika Hrvatska). Kemijski sastav najzastupljenijih oksida korištenih sirovina prikazan je u Tablici 1.

**Tablica 1.** Kemijski sastav korištenih materijala (%)

Oksidi, %	Cement opće namjene	Crveni mulj	Leteći pepeo	Vapnenac
$\text{SiO}_2$	19,3	21,9	55,3	20,2
$\text{Al}_2\text{O}_3$	4,9	16,9	19,7	4,3
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	2,9	37,9	9,0	1,4
$\text{CaO}$	64,0	10,0	8,3	71,6
$\text{MgO}$	1,8	0,6	2,9	1,7
$\text{Na}_2\text{O}$	0,2	7,2	0,7	< 0,01

## 2.2. Sastav mješavina

U svim mješavinama cement je zamijenjen s 20 % crvenoga mulja (RM), a potom je još dodatnih 20 % zamijenjeno s letećim pepelom (FA). Nadalje, 5 % vapnenca (LS) dodano je u mješavinu s crvenim muljem i letećim pepelom. Vodovezivni omjer svih mješavina iznosi 0,5. Mješavine su označene količinom zamjene cementa s određenim materijalom i skraćenicom toga materijala. Primjerice, u mješavini 20RM20FA5LS cement je zamijenjen s 20 % crvenoga mulja (RM), 20 % letećega pepela (FA) i 5 % vapnenca (LS).

**Tablica 2.** Sastavi mješavina cementnih kompozita

Oznaka mješavine	Maseni udjeli materijala u mješavini (%)			
	CEM I	RM	FA	LS
CEM	100	0	0	0
20RM	80	20	0	0
20RM20FA	60	20	20	0
20RM20FA5LS	55	20	20	5

## 2.3. Metode ispitivanja

Kako bi se odredila sinergija između crvenoga mulja, letećega pepela i vapnenca, mjerenje topline hidratacije na pastama referentne i mješavina sa zamjenskim materijalima provedeno je na 8-kanalnom TAM Air kalorimetru. Mjerenje topline hidratacije trajalo je tri dana na temperaturi od 20 °C.

Tlačna čvrstoća ispitana je na uzorcima morta prema normi EN 196-1. Nakon 24 sata uzorci su otkalupljeni i njegovani u vlažnoj komori (20° C i 95 % relativne vlažnosti) do termina ispitivanja. Tlačna čvrstoća ispitana je nakon 2, 7 i 28 dana.

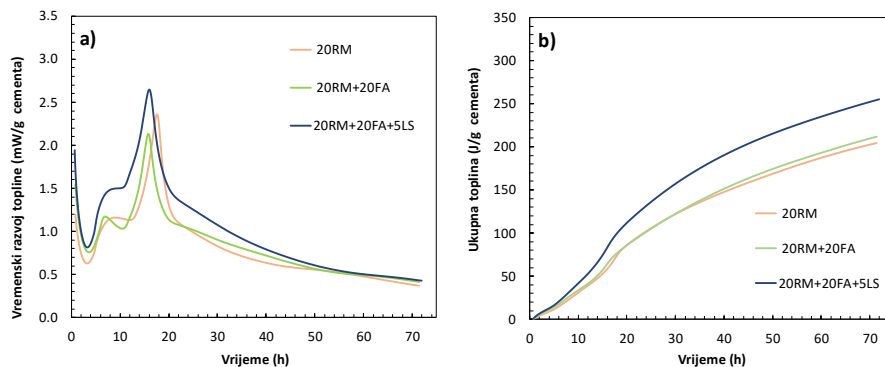
Sadržaj radionuklida u uzorcima određen je visokorezolucijskom gama-spektrometrijom proizvođača EG&G Ortec na Institutu za medicinska istraživanja i medicinu rada u Zagrebu. Prije ispitivanja uzorci su usitnjeni, a potom stavljeni u cilindrične posudice i hermetički zatvoreni. Tako pripremljeni stajali su oko 30 dana radi postizanja ravnoteže aktivnosti radionuklida. Radiološka analiza provedena je na detektorskom sustavu od kristala germanija visoke čistoće (HPGe, engl. *High purity germanium*).

## 3. Rezultati ispitivanja

Na Slici 1 prikazana je hidratacija cementnih pasti, a rezultati topline hidratacije normalizirani su po gramu cementa kako bi se bolje vidio sinergijski utjecaj alternativnih materijala na hidrataciju cementa.

Prvi vrh krivulje, koja odgovara mješavini 20RM20FA, promijenjen je u odnosu na mješavinu bez letećega pepela 20RM i više je izražen. Dodavanjem letećega pepela zbog različitih kemijskih i fizikalnih karakteristika očekivan je i drugačiji razvoj hidratacije zbog stvaranja drugih produkata. Dodavanjem samo 5 % vapnenca u sustav crvenoga mulja i letećega pepela vidljivo je povećanje vrhova u toplinskome toku te povećanje kumulativne oslobođene topline. Mješavina 20RM20FA5LS oslobađa najveću toplinu hidratacije, što ukazuje na povoljan sinergijski učinak između crvenoga mulja, letećega pepela i vapnenca [8].

Kalcijev karbonat, koji je najviše zastupljen mineral u vapnencu, reagira s aluminatnim hidratima iz crvenoga mulja i letećega pepela tvoreći nove produkte koji kasnije povoljno utječu na svojstva cementne paste [8].



**Slika 1.** Jedinična toplina hidratacije izražena po gramu cementa; a) vremenski razvoj topline; b) ukupna toplina

Na Slici 2 prikazani su rezultati tlačne čvrstoće ispitane na uzorcima morta nakon 2, 7 i 28 dana, koji su, također, prikazani po gramu cementa kako bi se jasnije vidio doprinos mineralnih dodataka. Iz rezultata se može vidjeti kako dodavanje samo crvenoga mulja neznatno pridonosi razvoju tlačne čvrstoće u ranoj starosti, dok nakon 28 dana u uzorku s 20 % mulja tlačna čvrstoća opada. Dodavanjem letećega pepela vidi se doprinos čvrstoći nakon 7 i 28 dana u odnosu na referentnu mješavinu i mješavinu 20RM. Nadalje, kada je samo 5 % vapnenca dodano u mješavinu s crvenim muljem i letećim pepelom, povećale su se i rana i kasna čvrstoća te je očita sinergija između crvenoga mulja, letećega pepela i vapnenca.

**Tablica 3.** Tablični prikaz ukupne oslobođene topline po gramu cementa

Naziv uzorka	Ukupna oslobođena toplina (J/g cementa)
20RM	204,27
20RM20FA	211,78
20RM20FA5LS	255,18



**Slika 2.** Jedinična tlačna čvrstoća morta po gramu cementa nakon 2, 7 i 28 dana

**Tablica 4.** Tablični prikaz jedinične tlačne čvrstoće po gramu cementa

Naziv uzorka	Jedinična zlačna čvrstoća MPa/g cementa		
	2 dana	7 dana	28 dana
CEM	23,2	30,7	39,9
20RM	25,0	32,6	36,7
20RM20FA	22,7	34,0	45,0
20RM20FA5LS	26,8	38,9	49,1

Svaki građevni materijal sadrži različite koncentracije aktivnosti radionuklida ovisno o porijeklu i načinu obrade [7]. Iz Tablice 5 jasno se vidi kako uzorak crvenoga mulja ima veću koncentraciju aktivnosti  $^{226}\text{Ra}$  i  $^{232}\text{Th}$  u odnosu na ispitani leteći pepeo i cement. Pregledom literature utvrđeno je kako crveni mulj iz Mostara ima sličnu koncentraciju aktivnosti kao i muljevi s drugih lokaliteta [9][10].

**Tablica 5.** Koncentracije aktivnosti radionuklida u ispitanim uzorcima

Radionuklidi	Koncentracija aktivnosti ( $\text{Bqkg}^{-1}$ )		
	Crveni mulj	Leteći pepeo	Cement
$^{226}\text{Ra}$	$(1,381 \pm 0,014)E + 2$	$(4,630 \pm 0,072)E + 1$	$(2,003 \pm 0,025)E + 1$
$^{232}\text{Th}$	$(3,251 \pm 0,036)E + 2$	$(3,261 \pm 0,151)E + 1$	$(1,052 \pm 0,073)E + 1$
$^{40}\text{K}$	$< (1,250 \pm 0,036)E + 1$	$(3,739 \pm 0,086)E + 2$	$(2,142 \pm 0,048)E + 2$

Iako crveni mulj kao zaseban materijal pokazuje relativno visoku koncentraciju aktivnosti i nije ga preporučljivo koristiti kao jedinu sirovinu za dobivanje građevnoga materijala, prema istraživanjima koja su proveli brojni autori može se koristiti kao dodatak betonu unutar sigurnosnih granica [11]. Količina crvenoga mulja u kompozitu s materijalima koji ne predstavljaju radiološku opasnost može se proračunati prema izrazu (1) [11]:

$$\frac{f_s \times C_{\text{Ra}} + (1-f_s) \times C'_{\text{Ra}}}{370} + \frac{f_s \times C_{\text{Th}} + (1-f_s) \times C'_{\text{Th}}}{260} + \frac{f_s \times C_{\text{K}} + (1-f_s) \times C'_{\text{K}}}{4200} \leq 1 \quad (1)$$

gdje je  $f_s$  udio ispitivanoga materijala u konačnome produktu,  $C_{\text{Ra}}$ ,  $C_{\text{Th}}$  i  $C_{\text{K}}$  koncentracije aktivnosti  $^{226}\text{Ra}$ ,  $^{232}\text{Th}$  and  $^{40}\text{K}$  u ( $\text{Bq kg}^{-1}$ ) u ispitanoj materijalu te  $C'_{\text{Ra}}$ ,  $C'_{\text{Th}}$  i  $C'_{\text{K}}$  koncentracije aktivnosti  $^{226}\text{Ra}$ ,  $^{232}\text{Th}$  and  $^{40}\text{K}$  u ( $\text{Bq kg}^{-1}$ ) u drugim materijalima koji bi se koristili u kombinaciji s crvenim muljem. Na temelju izraza (1) udio ispitivanoga crvenoga mulja u nekome kompozitu u kombinaciji s ispitanim cementom u okviru radiološke zaštite može iznositi i do 60 %.

## 4. Zaključak

Na temelju pregleda stanja područja gdje je korišten crveni mulj iz Dobroga Sela zaključuje se kako taj materijal ima potencijal za korištenje u hidrauličkome vezivu [12, 13]. U ovome radu provedena su ispitivanja topline hidratacije i tlačne čvrstoće kako bi se vidjelo postoji li sinergija između mulja, letećega pepela i vapnenca, što je na kraju potvrđeno te predstavlja dobar temelj za daljnja i detaljnija istraživanja. Također je provedena radiološka analiza koja ukazuje na povećanu koncentraciju radionuklida u uzorku crvenoga mulja. Njegovo korištenje u kompozitima sigurno je za ljudsko zdravlje i do 60 %.

## Zahvala

Ovaj je rad dio znanstvenoga projekta *Alternativna veziva za beton: razumijevanje mikrostrukture za predviđanje trajnosti*. ABC (UIP-05-2017-4767) koji financira Hrvatska zaklada za znanost.

Ovim putem zahvaljujemo prof. Merimi Šahinagić-Isović i dr. sc. Marku Čećežu s Univerziteta Džemal Bijedić u Mostaru, Elektroprivredi BiH i poduzeću Arkada Zvečaj na pomoći prilikom prikupljanja materijala.

## Literatura

- [1] Danner, T., and Justnes, H.: Bauxite Residue as Supplementary Cementitious Material – Efforts to Reduce the Amount of Soluble Sodium, *Nord. Concr. Res.*, vol. 62, 2020., broj stranica (1–20), doi: 10.2478/ncr-2020-0001.
- [2] Kumar, A. and Kumar, S.: Development of paving blocks from synergistic use of red mud and fly ash using geopolymerization, *Constr. Build. Mater.*, vol. 38, 2013, broj stranica (865–871), doi: 10.1016/j.conbuildmat.2012.09.013.
- [3] Lima, M.S.S, Thives, L.P., Haritonovs, V. and Bajars, K.: Red mud application in construction industry: Review of benefits and possibilities, *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.*, vol. 251, 2017, doi: 10.1088/1757-899X/251/1/012033.
- [4] Yang, J. and Xiao B., Development of unsintered construction materials from red mud wastes produced in the sintering alumina process, *Constr. Build. Mater.*, vol. 22, 2008, broj stranica (2299–2307), doi: 10.1016/j.conbuildmat.2007.10.005.
- [5] Kavas, T.: Use of boron waste as a fluxing agent in production of red mud brick, *Build. Environ.*, vol. 41, 2006, broj stranica (1779–1783), doi: 10.1016/j.buildenv.2005.07.019.
- [6] Ribeiro, D.V., Labrincha, J.A., Morelli, M.R.: Potential use of natural red mud as pozzolan for Portland cement, Vol.14, 2011, broj stranica (60–66), doi:10.1590/S1516-14392011005000001.
- [7] UNSCEAR, Sources and Effects of ionizing Radiation, UNSCEAR 2010 Report to the General Assembly, with Annexes, New York, USA, 2010.
- [8] De Weerd, K, Kjellsen, K.O., Sellevold, E. and Justnes, H.: Cement & Concrete Composites Synergy between fly ash and limestone powder in ternary cements, *Cem. Concr. Compos.*, vol. 33, 2011, broj stranica (30–38), doi: 10.1016/j.cemconcomp.2010.09.006.
- [9] Vukanac, I.S. *et al.*: Assessment of natural radioactivity levels and radon exhalation rate potential from various building materials, *Nucl. Technol. Radiat. Prot.*, vol. 35, 2020, (broj stranica) 64–73.
- [10] Somlai, J. Jobbágy, V. Kovács, J. Tarján, S. and Kovács, T.: Radiological aspects of the usability of red mud as building material additive, *J. Hazard. Mater.*, vol. 150, broj stranica (541–545), 2008, doi: 10.1016/j.jhazmat.2007.05.004.
- [11] Gu, H., Wang, N., and Liu, S.: Radiological restrictions of using red mud as building material additive, *Waste Manag. Res.*, vol. 30, 2012, (broj stranica) 961–965, doi: 10.1177/0734242X12451308.
- [12] Čećež, M., Šahinagić-Isović, M.: Mortovi s dodatkom lokalnih nusproizvoda, *Građevinar*, vol. 71, 2019, (broj stranica) 1-7, doi: 10.14256/JCE.2358.2018
- [13] Čatović, F., Čećež, M.: Crveni mulj kao dodatak građevinskim materijalima, *m Kvadrat.*, 2018, (broj stranica) 74–77.