

# Određivanje početka vezanja cementnih pasti CEM i uz dodatak 0-30 mas.% zeolita zasićenog $Zn^{2+}$ ionima mjerenjem specifične električne provodnosti i elektrodnog potencijala Pb-Cu elektrode

---

Lovrić, Josipa

Master's thesis / Diplomski rad

2018

*Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj:* **University of Split, Faculty of Chemistry and Technology / Sveučilište u Splitu, Kemijsko-tehnološki fakultet**

*Permanent link / Trajna poveznica:* <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:167:904866>

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

*Download date / Datum preuzimanja:* **2024-07-19**

*Repository / Repozitorij:*

[Repository of the Faculty of chemistry and technology - University of Split](#)



**SVEUČILIŠTE U SPLITU**  
**KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET**

**ODREĐIVANJE POČETKA VEZANJA CEMENTNIH PASTI CEM I UZ  
DODATAK 0 - 30 MAS. % ZEOLITA ZASIĆENOG  $Zn^{2+}$  IONIMA  
MJERENJEM SPECIFIČNE ELEKTRIČNE PROVODNOSTI I  
ELEKTRODNOG POTENCIJALA Pb-Cu ELEKTRODE**

**DIPLOMSKI RAD**

**JOSIPA LOVRIĆ**

**Matični broj: 192**

**Split, listopad 2018.**



**SVEUČILIŠTE U SPLITU**  
**KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET**  
**DIPLOMSKI STUDIJ KEMIJSKE TEHNOLOGIJE**  
**SMJER: MATERIJALI**

**ODREĐIVANJE POČETKA VEZANJA CEMENTNIH PASTI CEM I UZ  
DODATAK 0 - 30 MAS. % ZEOLITA ZASIĆENOG  $Zn^{2+}$  IONIMA  
MJERENJEM SPECIFIČNE ELEKTRIČNE PROVODNOSTI I  
ELEKTRODNOG POTENCIJALA Pb-Cu ELEKTRODE**

**DIPLOMSKI RAD**

**JOSIPA LOVRIĆ**

**Matični broj: 192**

**Split, listopad 2018.**

**UNIVERSITY OF SPLIT**  
**FACULTY OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGY**  
**GRADUATE STUDY OF CHEMICAL TECHNOLOGY**  
**STUDY ORIENTATION: MATERIALS**

**DETERMINATION OF CEMENT PASTE BINDING START WITH  
0 – 30 WT. % ADDITION OF ZEOLITE WITH  $Zn^{2+}$  IONS MEASURING  
SPECIFIC ELECTRICAL CONDUCTIVITY AND ELECTRODE POTENCIAL  
OF Pb-Cu ELECTRODE**

**DIPLOMA THESIS**

**JOSIPA LOVRIĆ**

**Parent number: 192**

**Split, October 2018.**

Sveučilište u Splitu

Kemijsko-tehnološki fakultet u Splitu

Diplomski studij: Kemijska tehnologija, smjer: Materijali

**Znanstveno područje:** Tehničke znanosti

**Znanstveno polje:** Kemijsko inženjerstvo

**Tema rada** je prihvaćena na 3. sjednici Fakultetskog vijeća Kemijsko-tehnološkog fakulteta dana 29. studenog 2017. godine.

**Mentor:** prof. dr. sc. Pero Dabić

**ODREĐIVANJE POČETKA VEZANJA CEMENTNIH PASTI CEM I UZ DODATAK 0 - 30 MAS. % ZEOLITA ZASIĆENOG  $Zn^{2+}$  IONIMA MJERENJEM SPECIFIČNE ELEKTRIČNE PROVODNOSTI I ELEKTRODNOG POTENCIJALA Pb-Cu ELEKTRODE**

Josipa Lovrić, 192

**Sažetak:**

U radu je ispitivan utjecaj dodatka različitih udjela zeolita zasićenog  $Zn^{2+}$  ionima na hidrataciju portland cementa, CEM I, određivanjem specifične električne provodnosti cementnih pasti te početka i kraja vezanja. Mjerenja su provedena pri 20 °C, s omjerom voda/kruho,  $V/K = 0,5$  pri određivanju specifične električne provodnosti, odnosno  $V/K = 0,3$  pri određivanju početka i kraja vezanja i 0,3 mas. % aditiva tipa melmenta. Maseni udjeli zasićenog prirodnog zeolita bili su:  $w = 0, 5, 10, 15, 20, 25$  i 30 mas. %.

Vrijeme početka vezanja propisano je normom za pojedini tip cementa. Na osnovi vremena pojave maksimuma specifične provodnosti, koji se događa u trenutku početka vezanja, određen je prihvatljivi udio zasićenog zeolita. Početak vezanja cementnih pasti određen je primjenom Pb-Cu elektrode, kontinuiranim mjerenjem elektrodnog potencijala.

Određena je matematička ovisnost masenog udjela zasićenog zeolita i vremena pojave maksimuma specifične provodnosti za sustav cement – zasićeni zeolit – voda.

Matematički opis sustava omogućava izračun vremena početka vezanja cementnog kompozita uz različite udjele dodatka zasićenog zeolita te njegov utjecaj na dinamiku hidratacije cementnog kompozita.

**Ključne riječi:** cement, zasićeni zeolit, specifična električna provodnost, elektrodni potencijal, Pb-Cu elektroda

**Rad sadrži:** 72 stranice, 19 slika, 10 tablica, 26 literaturnih referenci

**Jezik izvornika:** hrvatski

**Sastav Povjerenstva za obranu:**

1. doc. dr. sc. Damir Barbir
2. prof. dr. sc. Vanja Martinac
3. prof. dr. sc. Pero Dabić

**Datum obrane:** 15.10.2018.

**Rad je u tiskanom i električnom (pdf format) obliku pohranjen** u Knjižnici Kemijsko-tehnološkog fakulteta u Splitu, Ruđera Boškovića 35.

## BASIC DOCUMENTATION CARD

DIPLOMA THESIS

**University of Split**  
**Faculty of Chemistry and Technology Split**  
**Graduate Study of Chemical Technology: Materials**

**Scientific area: Technical Sciences**

**Scientific field: Chemical Engineering**

**Thesis subject** was approved by Faculty Council of Faculty of Chemistry and Technology, session no. 3. from November 29th 2017.

**Mentor:** Ph. D. Pero Dabić, full professor

### **DETERMINATION OF CEMENT PASTE BINDING START WITH 0 – 30 WT. % ADDITION OF ZEOLITE WITH $Zn^{2+}$ IONS MEASURING SPECIFIC ELECTRICAL CONDUCTIVITY AND ELECTRODE POTENTIAL OF Pb-Cu ELECTRODE**

Josipa Lovrić, 192

#### **Abstract:**

The paper investigated the effect of the addition of zeolite saturated with  $Zn^{2+}$  ions to the portland cement hydration, CEM I, by determining the specific electrical conductivity of the cement paste and the beginning and end of the binding.

For determining specific electrical conductivity the measurements were carried out at 20 °C with a water/solid ratio  $W/S = 0,5$  and addition of 0,3 wt. % admixture type Melment.

For determining the start and end of the binding, the measurements were carried out at the same conditions like before, only with different water/solid ratio, which was now 0,3.

Proportion of saturated natural zeolite was:  $w = 0, 5, 10, 15, 20, 25$  and 30 wt. %.

The start of binding time is prescribed by the standard for each type of cement. Based on the time of occurrence of the maximum specific conductivity which happens at start of binding time, an acceptable proportion of saturated zeolite is determined. The beginning of binding of cement paste was determined using a lead - copper electrode, by continuous measurement of the electrode potential.

Mathematical dependence of the saturated zeolite proportion and the occurrence of maximum electrical conductivity of the cement - saturated zeolite - water system were determined.

The mathematical description of the system allows to calculate the start of the binding time for cement composite with the different proportions of the saturated zeolite and its influence on the dynamics of the cement composite hydration.

**Keywords:** cement, zeolite, specific electrical conductivity, electrode potential, Pb-Cu electrode

**Thesis contains:** 72 pages, 19 figures, 10 tables, 26 references

**Original in:** Croatian

#### **Defence committee:**

1. Ph. D. Damir Barbir, assistant professor
2. Ph. D. Vanja Martinac, full professor
3. Ph. D. Pero Dabić, full professor

**Defence date:** October 15th 2018.

**Printed and electronic (pdf format) version of thesis is deposited in** Library of the Faculty of Chemistry and Technology Split, Ruđera Boškovića 35.

Diplomski rad izrađen je u Zavodu za anorgansku tehnologiju, Kemijsko-tehnološkog fakulteta u Splitu pod mentorstvom prof. dr. sc. Pere Dabića u razdoblju od travnja do srpnja 2018. godine.



Srdačno se zahvaljujem se svom mentoru prof. dr. sc. Peri Dabiću na stručnoj pomoći, savjetima i strpljenju tijekom izrade ovog rada.

Od srca se zahvaljujem i svojoj obitelji koja mi je bila velika podrška tijekom studiranja.

## ZADATAK ZAVRŠNOG RADA

1. Izvršiti kontinuirano određivanje specifične električne provodnosti cementne paste CEM I, bez aditiva te s 0,3 mas. % aditiva tipa melmenta. Mjerenja provesti pri 20 °C i  $V/K = 0,5$ . Podatke specifične električne provodnosti pohranjivati svake 2 minute do pojave maksimalne provodnosti.
2. Izvršiti kontinuirano praćenje elektrodnog potencijala Pb-Cu elektrode cementne paste CEM I bez aditiva i uz 0,3 mas. % aditiva tipa melmenta. Mjerenja provesti pri 20 °C i  $V/K = 0,3$ . Podatke elektrodnog potencijala Pb-Cu elektrode pohranjivati svaku minutu do pojave naglog porasta potencijala.
3. Odrediti specifičnu električnu provodnost cementnih pasti CEM I s 0,3 mas. % aditiva tipa melmenta pri 20 °C i  $V/K = 0,5$  uz dodatak 5 – 30 mas. % prirodnog zeolita zasićenog  $Zn^{2+}$  ionima.
4. Odrediti elektrodne potencijale Pb-Cu elektrode cementnih pasti CEM I s 0,3 mas. % aditiva tipa melmenta pri 20 °C i  $V/K = 0,3$  uz dodatak 5 – 30 mas. % prirodnog zeolita zasićenog  $Zn^{2+}$  ionima.
5. Dobivene rezultate obraditi te prikazati tabelarno i grafički. Na osnovi mjerenja odrediti matematičku ovisnost pojave maksimalne provodnosti o udjelu dodatka prirodnog zeolita zasićenog  $Zn^{2+}$  ionima te početak vezanja cementnih pasti na osnovi elektrodnog potencijala Pb-Cu elektrode.

## SAŽETAK

U radu je ispitivan utjecaj dodatka različitih udjela zeolita zasićenog  $Zn^{2+}$  ionima na hidrataciju portland cementa, CEM I, određivanjem specifične električne provodnosti cementnih pasti te početka i kraja vezanja.

Mjerenja su provedena pri 20 °C, s omjerom voda/kruto,  $V/K = 0,5$  pri određivanju specifične električne provodnosti, odnosno  $V/K = 0,3$  pri određivanju početka i kraja vezanja i 0,3 mas. % aditiva tipa melmenta. Maseni udjeli zasićenog prirodnog zeolita bili su:  $w = 0, 5, 10, 15, 20, 25$  i 30 mas. %.

Vrijeme početka vezanja propisano je normom za pojedini tip cementa. Na osnovi vremena pojave maksimuma specifične provodnosti, koji se događa u trenutku početka vezanja, određen je prihvatljivi udio zasićenog zeolita. Početak vezanja cementnih pasti određen je primjenom Pb-Cu elektrode, kontinuiranim mjerenjem elektrodnog potencijala.

Određena je matematička ovisnost masenog udjela zasićenog zeolita i vremena pojave maksimuma specifične provodnosti za sustav cement – zasićeni zeolit – voda.

Matematički opis sustava omogućava izračun vremena početka vezanja cementnog kompozita uz različite udjele dodatka zasićenog zeolita te njegov utjecaj na dinamiku hidratacije cementnog kompozita.

## SUMMARY

The paper investigated the effect of the addition of zeolite saturated with  $Zn^{2+}$  ions to the portland cement hydration, CEM I, by determining the specific electrical conductivity of the cement paste and the beginning and end of the binding.

For determining specific electrical conductivity the measurements were carried out at 20 °C with a water/solid ratio  $W/S = 0,5$  and addition of 0,3 wt. % admixture type Melment. For determining the start and end of the binding, the measurements were carried out at the same conditions like before, only with different water/solid ratio, which was now 0,3. Proportion of saturated natural zeolite was:  $w = 0, 5, 10, 15, 20, 25$  and 30 wt. %.

The start of binding time is prescribed by the standard for each type of cement. Based on the time of occurrence of the maximum specific conductivity which happens at start of binding time, an acceptable proportion of saturated zeolite is determined. The beginning of binding of cement paste was determined using a Pb-Cu electrode, by continuous measurement of the electrode potential.

Mathematical dependence of the saturated zeolite proportion and the occurrence of maximum electrical conductivity of the cement - saturated zeolite - water system were determined.

The mathematical description of the system allows to calculate the start of the binding time for cement composite with the different proportions of the saturated zeolite and its influence on the dynamics of the cement composite hydration.

# SADRŽAJ

UVOD .....	1
1. OPĆI DIO .....	3
1.1. CEMENT .....	3
1.2. PORTLAND CEMENT .....	4
1.2.1. Proizvodnja portland cementa .....	4
1.2.2. Kemijski sastav portland cementa i cementni moduli .....	5
1.2.3. Mineraloški sastav portland cementa .....	7
1.3. HIDRATACIJA PORTLAND CEMENTA .....	9
1.3.1. Hidratacija alita i belita .....	10
1.3.2. Hidratacija aluminatne faze .....	11
1.3.3. Hidratacija feritne faze .....	12
1.3.4. Parametri koji utječu na hidrataciju .....	13
1.3.5. Kinetika hidratacije portland cementa .....	14
1.4. DODACI PORTLAND CEMENTU .....	16
1.4.1. Zamjenski dodaci .....	16
1.4.2. Aditivi kao dodaci cementu .....	18
1.5. KONDUKTOMETRIJA .....	21
1.5.1. Specifična provodnost cementne paste .....	22
1.6. ODREĐIVANJE VREMENA VEZANJA CEMENTA ELEKTROKEMIJSKOM METODOM .....	23
2. EKSPERIMENTALNI DIO .....	26
2.1. CILJ RADA .....	26
2.2. MATERIJALI .....	26
2.2.1. Portland cement, CEM I 42,5 R .....	26
2.2.2. Prirodni zeolit zasićen $Zn^{2+}$ ionima .....	27
2.2.3. Aditiv superplastifikator .....	29
2.3. PRIPREMA UZORAKA ZA MJERENJA .....	30
2.4. APARATURA .....	31
2.4.1. Konduktometrija .....	31
2.4.2. Određivanje vremena vezanja cementa i cementnih kompozita pomoću Pb-Cu elektrode .....	33

3. REZULTATI .....	35
3.1. REZULTATI ODREĐIVANJA SPECIFIČNE ELEKTRIČNE PROVODNOSTI .....	35
3.2. REZULTATI ODREĐIVANJA VREMENA VEZANJA CEMENTNIH PASTI POMOĆU Pb – Cu ELEKTRODE .....	45
4. RASPRAVA .....	60
4.1. UTJECAJ DODATAKA NA SPECIFIČNU PROVODNOST CEMENTNIH PASTI .....	60
4.2. UTJECAJ DODATAKA NA POČETAK I KRAJ VEZANJA CEMENTNIH PASTI .....	64
4.2.1. Pogreške pri određivanju početka i kraja vezanja pomoću Pb-Cu elektrode .....	67
5. ZAKLJUČCI .....	69
6. LITERATURA .....	70

## UVOD

Razvoj industrije građevnog materijala u posljednja dva desetljeća rezultirao je znatnom potrošnjom energije, iscrpljivanjem prirodnih resursa te ugrožavanjem okoliša. Različiti tipovi utjecaja na okoliš pripisuju se proizvodnji cementa i betona. Neki od njih su vrlo negativni, kao emisija  $\text{NO}_x$  spojeva i  $\text{CO}_2$  te iscrpljivanje prirodnih resursa.<sup>1</sup> Ovisno o proizvodnoj tehnologiji, u cementnoj industriji se oslobađa od 0,73 do 0,99 tona  $\text{CO}_2$  po 1 toni proizvedenog cementa. Stoga, kako bi se smanjila potrošnja električne energije i emisija  $\text{CO}_2$ , uvodi se djelomična zamjena portland cementa dopunskim cementnim materijalima, koji obuhvaćaju širok spektar prirodnih pucolana i nusprodukata iz industrije.<sup>2</sup>

Cementni kompoziti predstavljaju veliki potencijal u zbrinjavanju otpadnih materijala iz drugih industrija. Otpadni materijali koji sadrže olovo, kadmij, krom, cink i druge ione koji su opasni za okoliš, kao i materijali koji te ione primaju kroz različite fizikalne i kemijske procese (ionska izmjena i sl.) ne smiju se odlagati u okoliš nekontrolirano, nego se moraju stabilizirati i zbrinuti na takav način da se spriječi ispuštanje opasnih iona u okoliš iznad dopuštene vrijednosti tijekom dugog vremenskog razdoblja. Istraživanja stabilizacijskih procesa u industrijskom otpadu i sličnim materijalima koji sadrže štetne ione upućuju na to da se mogu uspješno stabilizirati skrućivanjem u cementnim kompozitima. Na taj način komponente opasnog otpada su i fizički i kemijski imobilizirane u cementnom kompozitu.<sup>3</sup>

Proizvodne procese u građevinarstvu prate različiti problemi i zahtjevi, od povećanja učinkovitosti pa do poboljšanja trajnosti, stoga se cementu dodaju i različiti dodaci kao što su superplastifikatori, plastifikatori, ubrzivači vezanja i očvršćivanja, usporivači vezanja, dodaci protiv smrzavanja, aeranti i drugi.<sup>4</sup> Njihova upotreba ima ekonomsku i ekološku prednost.<sup>2</sup>

Kada se u reakcijskom sustavu dio cementa zamijeni zeolitom, koji pripada grupi prirodnih pucolana, te doda aditiv, superplastifikator i reducens vode, sustav se proširuje i postaje mnogo složeniji. Proces hidratacije takvog sustava se mijenja, te dolazi do interakcija između sastojaka cementa i zeolitnog dodatka, što za posljedicu ima uspostavljanje novih ravnoteža. Mjerenjem i određivanjem pojedinih mjernih veličina

kao parametara procesa, prati se provodnost u tom novom, proširenom sustavu te se nastoji definirati utjecaj dodatka na te procese.

Zadatak ovog rada je određivanje specifične električne provodnosti cementih pasti te početka i kraja vezanja praćenjem elektrodnog potencijala Pb-Cu elektrode bez aditiva te s 0,3 mas. % aditiva tipa melmenta uz različit dodatak zeolita zasićenog  $Zn^{2+}$  ionima.



## 1. OPĆI DIO

### 1.1. CEMENT

Naziv cement uobičajeno označuje vezivnu komponentu u nekom kompozitnom materijalu, najčešće betonu ili mortu. Prema prijedlogu europske norme za cement ENV 197-1/2/ cement se definira kao hidrauličko vezivo, to znači fino mljeveni anorganski materijal koji, pomiješan s vodom, daje cementno vezivo koje procesom hidratacije veže i otvrdnjava, te nakon otvrdnjavanja ostaje postojanog volumena i ispod vode.<sup>5</sup>

Hidraulična svojstva cementa posljedica su reakcija hidratacije njegovih konstituenata, pri čemu nastaju različiti hidratni i u vodi netopljivi ili vrlo slabo topljivi spojevi kao što su kalcij-silikat hidrati (C-S-H), kalcij-aluminat hidrati (C-A-H) ili kalcij-aluminat-ferit hidrati te spojevi sa sulfatima. Stabilnost nastalih spojeva proizlazi iz načina vezane vode, a vezana je u obliku OH grupa. Proces hidratacije kao osnova procesa vezanja i stvrdnjavanja podrazumijeva reakciju između vrlo fino usitnjenog veziva tj. cementa (cementni klinker + gips ili cementni klinker + gips + drugi dodaci) i vode pri čemu nastaju produkti hidratacije s vezivnim svojstvima.<sup>6</sup>

Danas je u upotrebi više vrsta cementa. U praksi se obično pod pojmom „cement“ podrazumijeva silikatni ili portland cement. Prema hrvatskim normama portland cementom se smatra svaki cement koji je proizveden od portland cementnog klinkera, regulatora vezivanja (gipsa), uključujući i cemente u kojima je portland cementni klinker dijelom zamijenjen troskom visoke peći i/ili pucolanom do maksimalnog udjela od 30 mas. %.

Cementi podliježu standardizaciji te ih se može podijeliti na silikatni ili portland cement, cemente koji se izvide iz čistog portland cementa te ostale cemente. Na taj način definira se 6 vrsta cementa i to:

1. silikatni ili portland cement, tj. čisti portland cement,
2. portland cement s dodacima troske i/ili pucolana,
3. bijeli cement,
4. metalurški cement (cement visoke peći i željezni cement),
5. pucolanski cement i
6. aluminatni cement (AC).<sup>6</sup>

## 1.2. PORTLAND CEMENT

### 1.2.1. Proizvodnja portland cementa

Proizvodnja portland cementa je složeni tehnološki proces koji se sastoji od velikog broja osnovnih i sporednih operacija i kemijskih procesa. Cjeloviti tehnološki proces proizvodnje portland cementa se može sagledati kroz četiri podprocesa:

1. priprema sirovine,
2. proizvodnja portland cementnog klinkera,
3. proizvodnja portland cementa,
4. pakiranje i transport.

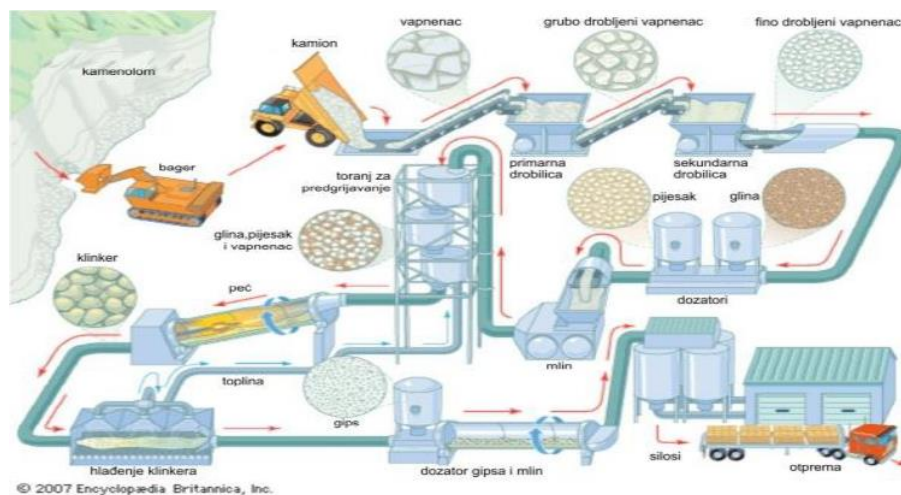
Portland cement, tj. silikatni cement dobiva se termičkom obradom ili žarenjem odgovarajuće sirovine pri temperaturi sinteriranja, a koja iznosi oko 1350 – 1450 °C. Tako pečeni proizvod predstavlja cementni klinker, koji se nakon hlađenja i uklanjanja slobodnog vapna,  $\text{CaO}_{sl}$ , melje zajedno s određenim iznosom 2 – 4 mas.% prirodnog gipsa ili sadre,  $\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ , što tek tada predstavlja konačni proizvod, portland cement ili jednostavno, cement.

Sirovina za cement je smjesa karbonatne i glinene komponente, s približnim sastavom od oko 75 % kalcijeva karbonata i oko 25 % gline. Prirodna sirovina, lapor ili tupina, zadovoljava taj zadani omjer te ga se može prikazati kao:

$$\text{karbonatna komponenta} : \text{glinena komponente} = 3 : 1$$

što je omogućavalo da se kao takva izravno žari, odnosno peče u svrhu dobivanja cementa. Međutim, kako je ove prirodne sirovine sve manje, a s ciljem zadovoljavanja zadanog sastava na ulazu u tehnološki proces proizvodnje, sirovina za dobivanje cementa se podešava dodatkom pojedinih komponenti iz različitih izvora. Prirodni gips ili sadra se cementnom klinkeru dodaje kod mljevenja i služi kao regulator vremena vezanja, što je vrlo važno i praktično svojstvo cementa. Dodatak gipsa utječe na svojstva obradljivosti i ugradljivosti svježih pripremljenih cementnih kompozitnih materijala, kao što su malteri i betoni.<sup>6</sup>

Na slici 1 je shematski prikazan proces proizvodnje portland cementa.



Slika 1. Shema tehnološkog procesa proizvodnje portland cementa<sup>7</sup>

### 1.2.2. Kemijski sastav portland cementa i cementni moduli

Ako se izvrši kemijska analiza cementnog klinkera, odnosno cementa, pokazat će se da su glavne kemijske komponente: CaO, SiO<sub>2</sub> i Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> uz Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Radi lakšeg objašnjenja sastava, imena komponenti se prikazuju skraćenicama, kako je prikazano u tablici 1.

Tablica 1. Oznake komponenti u kemiji cementa

Formula	Oznaka	Formula	Oznaka
CaO	C	SiO <sub>2</sub>	S
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	A	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	F
MgO	M	K <sub>2</sub> O	K
SO <sub>3</sub>	$\bar{S}$	H <sub>2</sub> O	H

Ostale komponente javljaju se u mnogo manjim iznosima i predstavljaju sporedne komponente, kao što su: MgO, K<sub>2</sub>O, SO<sub>3</sub>, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, FeO i dr. Od četiri glavne komponente, CaO je izrazito bazična, SiO<sub>2</sub> je izrazito kisela, dok su Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> i Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> u odnosu na CaO kiselog karaktera. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> je amfoternog karaktera.<sup>6</sup> Osnovne komponente: CaO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub> i Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> međusobno reagiraju pri zadanim uvjetima i stvaraju tzv. cementni klinker. Ove reakcije stvaranja cementnog klinkera se odvijaju u čvrstom stanju. Za provedbu ovih reakcija vrlo su važni površinski dodiri reaktanata. Reakcije u čvrstom stanju se

odigravaju odmah nakon dehidroksilacije glina i termičkih disocijacija karbonata. Nakon ovih reakcija slijede procesi sinteriranja i djelomičnog taljenja klinkera.<sup>8</sup>

Da se zadovolje uvjeti nastajanja cementnog klinkera zadanog sastava, izbor i sastav komponenti sirovina se mora podesiti tome zahtjevu, a to definiraju cementni moduli.

Cementni moduli određuju odnose CaO prema drugim oksidima ili odnose drugih oksida prema ostalim oksidima. Ako se ti odnosi nalaze u određenim iznosima, sirovina zadovoljava uvjete za dobivanje cementnog klinkera. Kod dobivanja cementnog klinkera koriste se hidraulični, silikatni i aluminatni modul, te stupanj zasićenosti vapnom.

Hidraulični modul (HM) određen je izrazom:

$$HM = \frac{\%CaO}{\%SiO_2 + \%Al_2O_3 + \%Fe_2O_3} \quad (1)$$

Optimalne vrijednosti hidrauličnog modula nalaze se u granicama od 1,7 do 2,3. Cementi kod kojih je  $HM < 1,7$  pokazuju najčešće niske čvrstoće, a oni s  $HM > 2,4$  najčešće nepostojan volumen. Porastom HM pri pečenju takve sirovine treba više energije, dobiveni cement pokazuje i veće rane čvrstoće, povećanu hidrataciju, a općenito mu se smanjuje i kemijska otpornost.

Silikatni modul (SM) određen je izrazom:

$$SM = \frac{\%SiO_2}{\%Al_2O_3 + \%Fe_2O_3} \quad (2)$$

Optimalne vrijednosti silikatnog modula su između 2,2 i 2,6. Kod visoke vrijednosti SM pečenjem nastaje manje taline pa se pri tome umjesto  $C_3S$  – alita više stvara  $C_2S$ , što će utjecati na sporije vezivanje cementa i njegovo otvrdnjavanje. Ako je SM nizak stvarat će se više taline i to utječe pozitivno na proces pečenja, međutim pri tome nastaju veće naslage obljepe na ozidu peći, što je vrlo nepovoljno i štetno, te to treba izbjegavati.

Aluminatni modul (AM) definira se izrazom:

$$AM = \frac{\%Al_2O_3}{\%Fe_2O_3} \quad (3)$$

Aluminatni modul odlučujući je za stvaranje faze taline u klinkeru. Optimalna vrijednost kreće mu se između 1,5 i 2,5. Ako se oksidi  $\text{Al}_2\text{O}_3$  i  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  nalaze u takvom masenom omjeru koji odgovara molekularnim odnosima ovih komponenti, tj.

$$\frac{\text{Al}_2\text{O}_3}{\text{Fe}_2\text{O}_3} = \frac{102}{160} = 0,637 \quad (4)$$

u klinkeru se može formirati feritna faza,  $\text{C}_4\text{AF}$ .

Viša vrijednost AM uz istovremeno niski SM karakterizira cement s brzim vezivanjem, koji zahtijeva i veći iznos dodatka gipsa za reguliranje vezivanja.

Stupanj zasićenosti ili standard vapna, definira se izrazom:

$$\text{SZ} = \frac{\% \text{CaO}}{2,8 \% \text{SiO}_2 + 1,18 \% \text{Al}_2\text{O}_3 + 0,65 \% \text{Fe}_2\text{O}_3} \cdot 100 \quad (5)$$

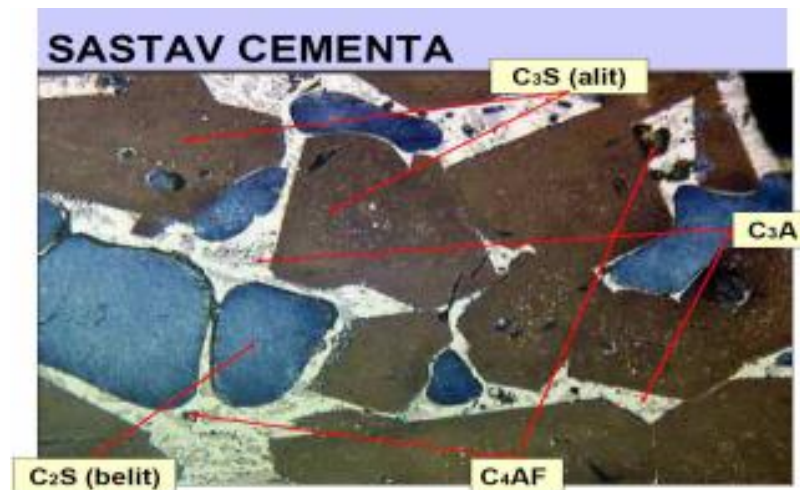
a ukazuje na zasićenost vapnom mogućih spojeva cementnog klinkera i izreagiranost vapna u reakcijskom sustavu, odnosno pokazuje je li svo vapno izreagiralo. Kao ciljane vrijednosti uzimaju se vrijednosti stupnja zasićenosti od 60 do 95 %, a za cemente visoke aktivnosti stupanj zasićenosti trebao bi imati vrijednost između 95 % i 98 %.<sup>6</sup>

### 1.2.3. Mineraloški sastav portland cementa

U portland cementnom klinkeru formiraju se četiri glavne mineralne faze: alit, belit, aluminatna i feritna faza (tablica 2 i slika 2).<sup>5</sup>

Tablica 2. Prosječni mineraloški sastav portland cementa

Spoj	Naziv faze	Skraćeni prikaz	Prosječni sastav (mas.%)
trikalcijev silikat	alit	$\text{C}_3\text{S}$	50 – 70
dikalcijev silikat	belit	$\text{C}_2\text{S}$	15 – 30
trikalcijev aluminat	aluminat	$\text{C}_3\text{A}$	5 – 10
tetrakalcijev alumo ferit	ferit	$\text{C}_4\text{AF}$	5 – 15



Slika 2. Osnovni minerali cementnog klinkera<sup>8</sup>

Alit ili trikalcijev silikat ( $\text{Ca}_3\text{SiO}_5$  ili  $\text{C}_3\text{S}$ ) je glavni mineral običnog portland cementnog klinkera, s masenim udjelom većim od 50 %. Hidratacijom stvrdnjava vrlo brzo te o njemu najviše ovisi čvrstoća cementa. Odgovoran je za čvrstoće cementa na 7 i 28 dana.

Belit ili dikalcijev silikat ( $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$  ili  $\text{C}_2\text{S}$ ) stvrdnjava sporije od alita, ali konačne čvrstoće su približno jednake čvrstoćama alita. Belit daje čvrstoću cementu u vremenskom periodu od jedne godine i kasnije.

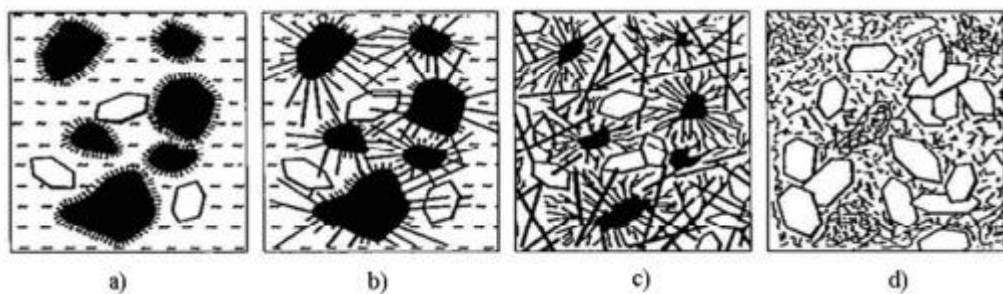
Aluminatna faza ili trikalcijev aluminat ( $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$  ili  $\text{C}_3\text{A}$ ) burno reagira s vodom, ali nema izražena hidraulična svojstva. Daje početnu čvrstoću cementnom vezivu i to u prvom danu hidratacije, a burna reakcija s vodom se usporava dodatkom gipsa. Kako pri hidrataciji pokazuje veliko skupljanje, sadržaj aluminatne faze u cementu se ograničava na iznos manji od 10 mas. %.

Alumo-fertina faza ili tetra-kalcijev aluminat ferit ( $\text{Ca}_2\text{AlFeO}_5$  ili  $\text{C}_4\text{AF}$ ) je čvrsta ili kruta otopina  $\text{C}_2\text{F}-\text{C}_2\text{A}$  sastava. Vrlo malo doprinosi čvrstoći cementa, a nastaje radi upotrebe željezovih i aluminijevih sirovih materijala koji služe kako bi smanjili temperaturu klinkerizacije.<sup>8</sup>

U ograničenim količinama u cementu ima još i slobodnog vapna, magnezijeva oksida, alkalija i sulfata. Slobodno vapno,  $\text{CaO}$ , kao i  $\text{MgO}$  mogu štetno djelovati u procesu stvrdnjavanja cementnog veziva, zbog zakašnjele hidratacije koja je praćena promjenom volumena.

### 1.3. HIDRATACIJA PORTLAND CEMENTA

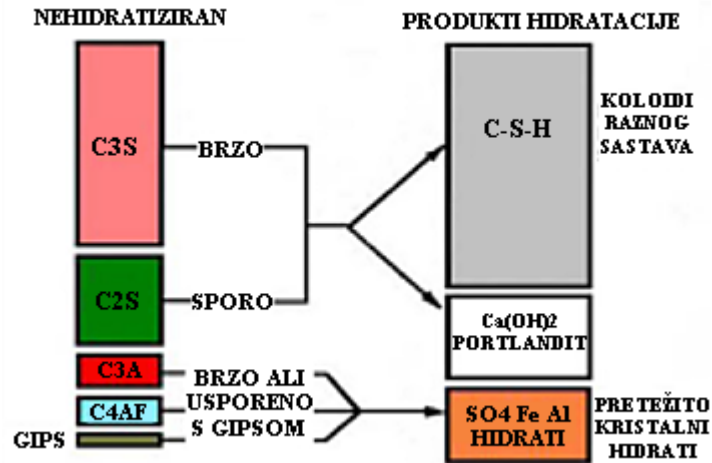
Hidratacija je proces koji se javlja kada se cement kao vezivo pomiješa s vodom. Tim procesom se odvija niz kemijskih reakcija između sastojaka ili konstituenata klinkera, dodanih sulfata (sadra ili gips) i vode.<sup>6</sup> Reakcije hidratacije su dugotrajne reakcije, teku u smjeru uspostave ravnoteže te se odvijaju dok ima reaktanata ili slobodnog prostora za formiranje hidratijskih produkata (C-S-H faza). Reakcijski sustav cement-voda, s vremenom se počinje ugušćavati te se ta nagla promjena i porast viskoznosti sustava definiraju kao početak vezanja. Sustav prelazi iz plastične, lakoobradljive cementne paste u čvrstu, kamenu sličnu tvar. Solidifikacija, odnosno vezanje cementa, je prijelaz iz fluidnog i plastičnog stanja u čvrsto, konačno stanje, kao što je prikazano na slici 3, a ona je posljedica formiranja međusobno isprepletenih produkata hidratacije. Kraj vezanja očituje se u stabilizaciji oblika cementne paste.<sup>8</sup>



Slika 3. Shematski prikaz stvaranja strukture očvrslе cementne paste; a) plastična faza, b) faza vezanja, c) osnovni kostur očvrslе faze, d) „stabilni“ kostur očvrslе paste<sup>5</sup>

Od Ca-silikata i Ca-aluminata cementnog klinkera u prisutnosti vode reakcijama hidrolize, hidratacije, gelatizacije i kristalizacije nastaju produkti hidratacije koji se tijekom vremena transformiraju u čvrstu kompaktnu masu, tzv. cementni kamen.<sup>9</sup>

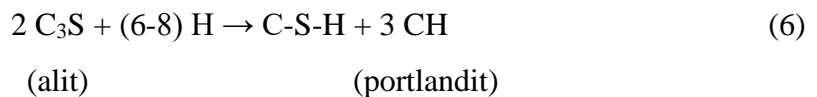
Zbog složenosti procesa hidratacije sustava cement-voda, hidratacija cementa se pokušava pojednostavljeno interpretirati razlučivanjem hidratacije pojedinačnih konstituenata cementnog klinkera jer oni čine glavninu mase samog cementa (slika 4).



Slika 4. Shematski prikaz glavnih konstituenata i produkata hidratacije portland cementnog klinkera (veličina pravokutnika približno odgovara volumnom udjelu sastojaka)<sup>10</sup>

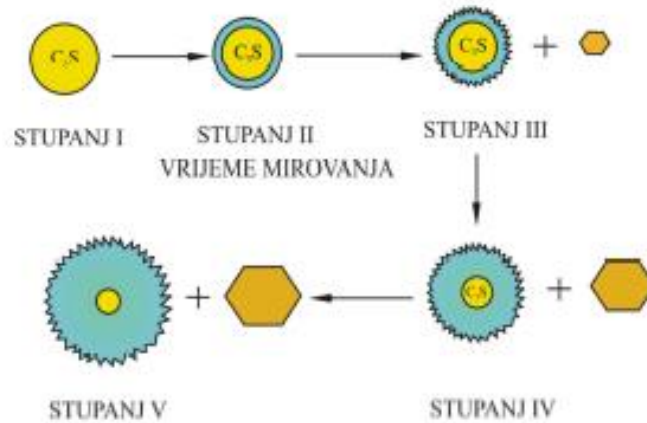
### 1.3.1. Hidratacija alita i belita

Hidratacija silikatnih konstituenata cementnog klinkera alita i belita, koji u silikatnom cementu obično čine i od 70 do 80 mas. % hidraulične komponente može se pojednostavljeno prikazati sljedećim jednadžbama :



To je egzoterman proces, u kojem se oslobađa kalcijev hidroksid (CH), poznat kao portlandit i slabo kristaličan, gotovo amorfan produkt, koji se u kemiji cementa naziva C-S-H produktom. Međusobni odnosi komponenata u C-S-H produktu nisu stabilni, već ovise o uvjetima njegova nastajanja i mijenjaju se tijekom hidratacijskih procesa, dok je sastav CH točno definiran. Kombinacijom tehnika istraživanja određeno je da C-S-H produkt ima slojevit i dvodimenzionalnu strukturu. Na slici 5 shematski je prikazana hidratacija C<sub>3</sub>S-a.



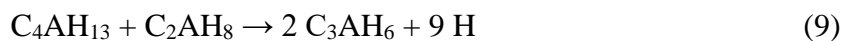


Slika 5. Shematski prikaz hidratacije  $C_3S$ -a

Hidratacije belita je analogna hidrataciji alita, samo je 20 puta sporija. Nastali C-S-H gel je veoma sličan onome koji se stvara hidratacijom  $C_3S$ . Reakcijom se stvara manje  $Ca(OH)_2$ , jer je u sastavu  $C_2S$ -a manje  $CaO$ . Mehanizam hidratacije još nije točno određen.<sup>8</sup>

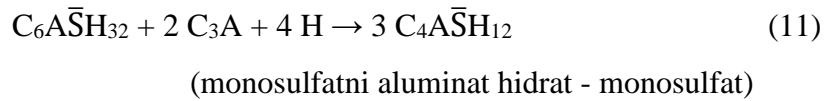
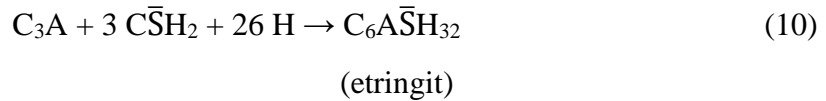
### 1.3.2. Hidratacija aluminatne faze

Aluminatna faza s vodom reagira burno prema sljedećim jednažbama:



Nakon prvog dodira  $C_3A$  i vode nastupa vrlo brzi proces nakon kojeg slijedi period polagane reakcije. Pretpostavlja se da takav tijek reakcije uvjetuju inicijalni produkti, heksagonski hidrati, koji formiraju zaštitnu barijeru na površini zrnca  $C_3A$ . Konverzija tih hidrata u kubične razara barijeru i hidratacija se nastavlja velikom brzinom, pa stoga supstance koje pospješuju konverziju heksagonskih u kubične hidrate djeluju kao ubrzivači hidratacije  $C_3A$ .<sup>11</sup>

Nagla reakcija  $C_3A$  i vode usporava se dodatkom gipsa tijekom mljevenja klinkera. Reakcija hidratacije  $C_3A$  uz prisutnost gipsa opisuje se sljedećim izrazima:



Prvi maksimum razvijene topline hidratacijom  $C_3A$  završen je nakon 10-15 minuta i potječe od formiranja etringita. Odgađanje početka drugog maksimuma uvjetovano je konverzijom etringita u monosulfat i ovisi o količini raspoloživog Ca-sulfata. Što je više gipsa u sustavu, duže traje indukcijski period. Kada tekuća faza u sustavu postane deficitarna na  $Ca^{2+}$  ionima i  $SO_4^{2-}$  ionima, etringit se transformira u monosulfat koji razara zaštitni sloj, a to rezultira nastavljanjem hidratacije  $C_3A$ . Kritični faktor hidratacije je sama reaktivnost  $C_3A$  i njen odnos brzine kojom se oslobađaju sulfatni ioni iz kristala gipsa.

### 1.3.3. Hidratacija feritne faze

$C_4AF$  se prilikom hidratacije ponaša analogno trikalcijsvu aluminatu, ali je znatno manje reaktivan. Hidratacijom feritne faze bez gipsa najprije nastaju heksagonski hidrati. Kod niskih su temperatura heksagonski hidrati stabilni produkti hidratacije, ali se kod 20 °C brzo konvertiraju u kubične.

Reakcija hidratacije se najvjerojatnije može opisati sljedećom reakcijom:



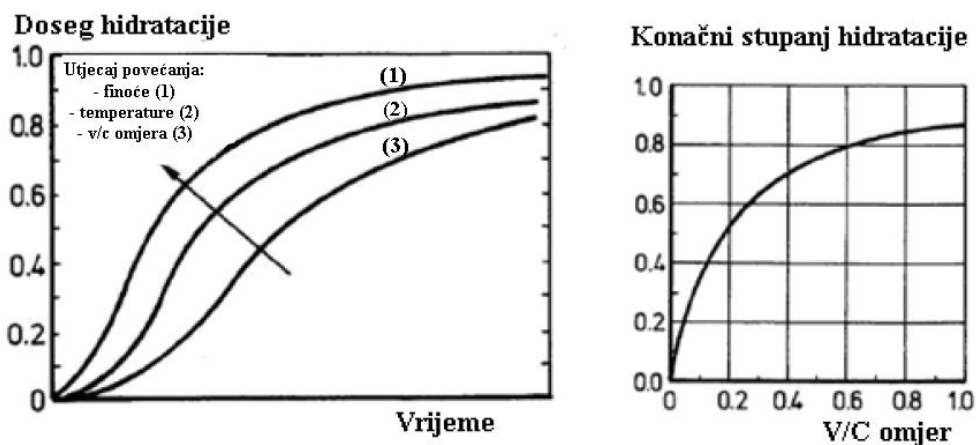
Uz prisutnost gipsa, hidratacijom se formira etringitna faza koja se nakon potrošnje svih slobodnih sulfatnih iona, transformira u monosulfatni hidrat.

### 1.3.4. Parametri koji utječu na hidrataciju

Tijekom hidratacije mijenja se odnos tipova reakcija. Interakcije na granici faza dominantne su u periodu rane hidratacije, dok difuzijska reakcija nastupa u kasnom periodu hidratacije. Parametri koji utječu na brzinu hidratacije, odnosno određuju oblik krivulja hidratacije su:

- kemijski i mineraloški sastav cementa,
- finoća i raspodjela veličine čestica cementa,
- vodocementni omjer, V/C,
- temperatura reakcije,
- dodaci i
- dostupnost iz okoline.

Brzina hidratacije je veća što je finiji cement, viša temperatura i veći vodocementni omjer, što je prikazano na slici 6.

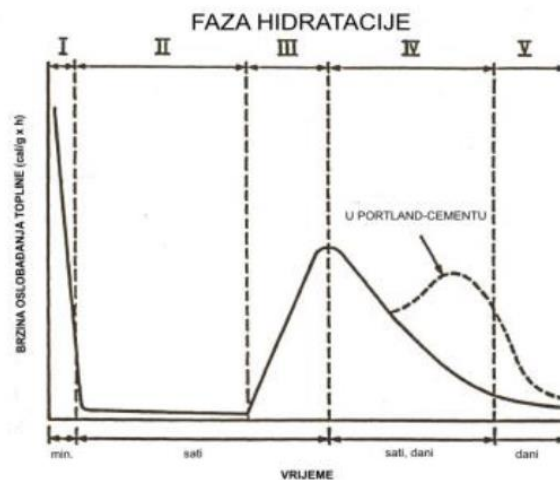


Slika 6. Utjecaj finoće, temperature i vodocementnog omjera na stupanj hidratacije

Najveći doseg hidratacije običnog betona najviše ovisi o finoći cementa i V/C omjeru. Stupanj hidratacije portland cementa u praksi obično ne prelazi 70-80 %.<sup>12</sup>

### 1.3.5. Kinetika hidratacije portland cementa

Napredovanje procesa hidratacije utječe na kemijska, fizikalna, mehanička i električna svojstva cementne paste ili betona, što čini osnovu za eksperimentalno praćenje hidratacije, mjerenje promjene kemijskog sastava, entalpije, brzine prolaska ultrazvuka, promjene volumena te promjene u konzistenciji i čvrstoći cementne paste. Pojednostavljen, ali uobičajen način praćenja napredovanja reakcije hidratacije portland cementa je pomoću krivulja razvijanja topline, što je prikazano na slici 7.



Slika 7. Krivulja razvijene topline tijekom hidratacije  $C_3S$ -a i portland cementa<sup>13</sup>

- FAZA I (predindukcijski period ili inicijalni period)
- FAZA II (indukcijski period)
- FAZA III (ubrzavajući period)
- FAZA IV (period usporavanja)
- FAZA V (period difuzije)

FAZA I: Period brzog oslobađanja topline

Ova faza započinje odmah nakon što je voda dodana cementu, dolazi do izmjene iona između čvrste i tekuće faze. Početna visoka vrijednost topline hidratacije uzrokovana je reakcijom  $C_3A$  i gipsa kojom nastaje etringit. Alkalnost cementne paste se naglo povećava na pH veći od 12, a formiranje etringita usporava hidrataciju  $C_3A$  te brzina reakcije naglo pada i nastupa indukcijski period. Ova faza traje od 15 do 30 minuta.

## FAZA II: Indukcijski period

U ovoj fazi nastupa period u kojem gotovo nema reakcija te je moguća ugradnja i rukovanje portland cementom, odnosno betonom. Prije početka vezanja može doći do izdvajanja vode. Pri sobnoj temperaturi ova faza traje između 1 i 3 sata. U indukcijskom periodu koncentracija  $\text{Ca}^{2+}$  iona doseže iznos zasićenja s obzirom na  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ .

## FAZA III: Ubrzavajući period

U ovom periodu dolazi do početka nukleacije i rasta nastalih C-S-H faza i  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . Na česticama nastaju tanke ljuske C-S-H faze kao i nešto štapićastih  $\text{AF}_t$  produkata. Daljnim tijekom hidratacije, koncentracija  $\text{Ca}^{2+}$  iona u tekućoj fazi se snižava, te se razvija velika količina topline i dolazi do smanjenja poroznosti paste kontinuiranim taloženjem C-S-H i ostalih hidratacijskih produkata. Ova faza može trajati od 3 do 12 sati ovisno o kemijskom sastavu cementa i temperaturi njegovanja.

## FAZA IV: Period usporavanja

U ovom periodu odvija se reakcija između gipsa i  $\text{C}_3\text{A}$  te nastajanje etringita ( $\text{AF}_t$  produkt). No, ako nema dovoljno sulfata, etringit se otapa i reagira s  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$  dajući monosulfato aluminat hidrat ( $\text{AF}_m$  produkt). Nakon toga slijedi period usporavanja hidratacije koji je opisan malom količinom razvijene topline. Ova faza može trajati od 4 do 150 sati.

## FAZA V: Period difuzije

U ovoj fazi hidratacije cementa završavaju sve reakcije, a beton dostiže konačnu čvrstoću.<sup>8, 13</sup>

## 1.4. DODACI PORTLAND CEMENTU

### 1.4.1. Zamjenski dodaci

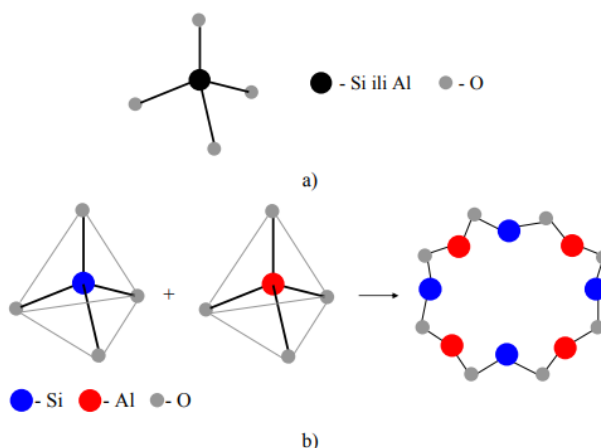
Posljednja faza proizvodnje portland cementa, osim meljave s gipsom uključuje i dodavanje neke druge tvari, koja zamjenjuje dio cementnog klinkera, te nastaje proširena mješavina. Dva su osnovna razloga za primjenu dodataka. Prvi razlog je postizanje određenih promjena u cementnom kompozitu tijekom plastičnog ili čvrstog stanja novog kompozita, a drugi je razlog ekonomski, gdje se skupi cementni klinker zamjenjuje jeftinijim materijalom. Na ovaj način se dobije nova vrsta cementa, tzv. cement s dodacima.

Zamjenski dodaci su tvari koje se dodaju u sustav s cementom u iznosu većim od 5 mas. % u odnosu na masu cementa. Jedna od podjela ovih dodataka je s obzirom na tip kemijske reakcije i to:

- tvari koje posjeduju potencijalno hidraulično svojstvo za koje je potreban aktivator (troska visoke peći),
- tvari koje posjeduju djelomično hidraulično svojstvo kao i pucolansko svojstvo (leteći pepeli s visokim sadržajem CaO),
- tvari s visokom pucolanskom aktivnošću (filtarska SiO<sub>2</sub> prašina i pepeo rižinih ljuski),
- tvari koje predstavljaju normalne pucolane,
- tvari u koje se mogu ubrojiti zeoliti kao alumosilikati,
- različite mineralne tvari, npr. sporo ohlađene troske, slabo reaktivni pepeli rižinih ljuski, pepeli termoelektrana itd.<sup>14</sup>

### 1.4.1.1. Imobilizacija otpada uz dodatak zeolita

Zeoliti su hidratizirani alumosilikati, jedinstvene trodimenzionalne strukture, sastavljeni od  $\text{SiO}_4^{4-}$  i  $\text{AlO}_4^{5-}$  tetraedara međusobno spojenih kiskovim atomima. Struktura zeolita prikazana je na slici 8.



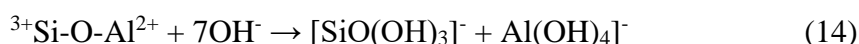
Slika 8. a) Primarna strukturalna jedinica zeolita. b) Shematski prikaz međusobnog povezivanja primarnih strukturalnih jedinica<sup>15</sup>

Za strukturu zeolita karakteristična je specifična umrežena struktura sa šupljinama koje su međusobno povezane kanalima određenog oblika i veličine. Šupljine i kanali u prirodnom zeolitu sadrže vodu (do 25 % njihove mase). Negativni naboj alumosilikatne strukture uzrokovan izomorfnom zamjenom četverovalentnog silicija s trovalentnim aluminijem je neutraliziran ugradnjom hidratiziranih alkalijskih i zemnoalkalijskih kationa ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ) koji se mogu izmijeniti s ionima (kationima) iz otopine u kontaktu sa zeolitom. Priroda ionske veze ovih kationa i kristalne rešetke zeolita omogućava njihovu pokretljivost, zamjenu drugim ionima ili dehidraciju bez razgradnje silikatnog kostura. Kao specifičnost strukture zeolita ističe se „zeolitna voda“ koja se uklanja grijanjem zeolita pri temperaturi od nekoliko stotina stupnjeva celzijusa.

Proces ionske izmjene u sustavu zeolit/otopina karakterističan je za uklanjanje teških metala i radioaktivnih tvari.<sup>16</sup> Korištenje zeolita u stabilizaciji otpada je poželjno, kako zbog svoje niske cijene tako i zbog mogućnosti primjene kao alternativne tehnologije u odnosu na skupo kemijsko i fizičko uklanjanje onečišćenja.

Primjena prirodnih zeolita u obradi otpadnih voda koje su onečišćene toksičnim metalima (cink, željezo, krom i dr.) je vrlo velika zbog ekonomske isplativosti, odličnih fizikalnih i kemijskih svojstava zeolita i ekološke prihvatljivosti.<sup>8</sup>

Kada se u cementni sustav doda zeolit, dolazi do pucanja alumosilikatne strukture pod utjecajem OH<sup>-</sup> iona i pri visokom pH. Depolarizirane molekule [SiO(OH)<sub>3</sub>]<sup>-</sup> i [Al(OH)<sub>4</sub>]<sup>-</sup> prelaze u otopinu i reagiraju s Ca<sup>2+</sup> ionima te formiraju hidratizirane produkte kalcijeva silikata i kalcijeva aluminata, što je prikazano na sljedećim reakcijama. Ti produkti su vrlo slični produktima nastalim tijekom hidratacije cementa.



Ovi produkti imaju tendenciju da očvrstnu i pridonesu razvoju mehaničke čvrstoće cementnog materijala. Pucolanska svojstva zeolita se razvijaju tijekom reakcije SiO<sub>2</sub> i Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> s Ca(OH)<sub>2</sub> nastalim u procesu hidratacije i pretvara kalcijev hidroksid u C-S-H gel i aluminat. Kao rezultat toga, mikrostruktura nastalog cementnog produkta je poboljšana i produkt postaje nepropustljiv.

#### 1.4.2. Aditivi kao dodaci cementu

Da bi se proizveo željeni kompozit dodaju se aditivi u reakcijski sustav cement-voda u vrijednostima od 0,05 do 3 mas. % i na taj način se potpunije iskorištava potencijalna svojstva cementa. Jedna od podjela aditiva načinjena prema djelovanju na reakcijski sustav cement-voda, je slijedeća:

- aditivi koji utječu na hidrataciju (ubrzivači i usporivači),
- aditivi koji djeluju na obradivost i ugradivost (plastifikatori i superplastifikatori),
- aditivi za vodonepropusnost (aeranti ili uvlačivači zraka),
- aditivi s posebnim djelovanjem (inhibitori korozije, antifrizne tvari) i
- aditivi s kombiniranim djelovanjem.<sup>6</sup>



### 1.4.2.1. Superplastifikatori

Po europskoj normativnoj specifikaciji HRN EN 934-5:2008 superplastifikator je dodatak koji ima dvostruko djelovanje:

- omogućuje veliko smanjenje vode određenoj betonskoj mješavini, a da se pri tom ne promijeni njezina obradljivost,
- omogućuje veliko poboljšanje obradljivosti, a da sadržaj vode ostane isti.

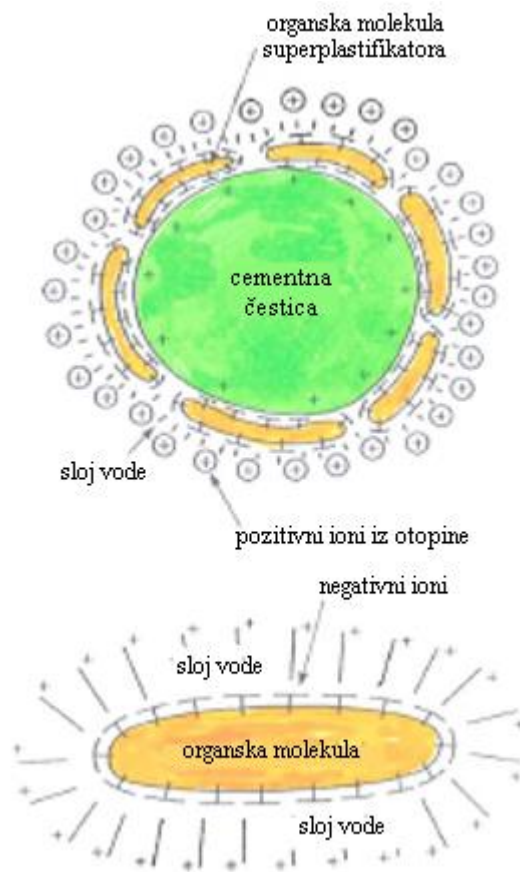
Prema kemijskom sastavu dijele se u 4 grupe:

- sulfonirane melamin-formaldehidne kondenzate (SMF),
- sulfonirane naftalen-formaldehidne kondenzate (SNF),
- modificirane liganosulfonate (MLS) i
- ostale tipove (esteri sulfonskih kiselina itd.).

Superplastifikatori postižu svoj efekt u vremenu od trenutka dodavanja superplastifikatora u svježu smjesu cementnog materijala pa do trenutka njegovog stvrdnjavanja. Da bi se uočio mehanizam djelovanja superplastifikatora u kompozitu, potrebno je dobro poznavati fluidnost tog kompozita.

Da bi se u kompozitu kao što je cementna pasta održala homogenost, tj. spriječila segregacija, potrebno je fino balansiranje među flokulacijskim i koloidnim silama između svih faza i čestica. U praksi se to postiže dodatkom tvari koje deflokuliraju i dodatkom velikih molekula koje se adsorbiraju na čestice cementa, tj. prisutnošću superplastifikatora. Dodatkom superplastifikatora dolazi do disperzije većih nakupina cementnih čestica u manje, a time se smanji i udio vode koji je bio zadržan u tim aglomeratima, pa sada za istu obradljivost treba manja količina vode. Superplastifikator se, također, definira i kao dodatak koji najmanje 12 % smanjuje vodu potrebnu za pripremu betona određene konzistencije.

Uz dodatak superplastifikatora postiže se bolja struktura kompozita, što je prikazano na slici 9.



Slika 9. Shematski prikaz interakcije molekula superplastifikatora u sustavu cement-voda-superplastifikator<sup>4</sup>

## 1.5. KONDUKTOMETRIJA

Konduktometrija je elektroanalitička metoda u kojoj se mjeri električna provodnost. Električna provodnost uvjetovana je postojanjem slobodnih nositelja električnih naboja. U otopinama i talinama soli, nositelji naboja su ioni. Pod utjecajem električnog polja odvija se putovanje iona prema elektrodama i to pozitivni ioni putuju prema negativnoj, a negativni ioni prema pozitivnoj elektrodi. Ovo usmjereno gibanje iona predstavlja električnu struju kroz otopinu.<sup>19</sup>

Električni otpor otopine elektrolita ovisi o:

- broju prisutnih iona,
- naboju iona,
- provođenju struje ionske vrste,
- efektivnoj površini elektrode,
- udaljenosti između elektroda i
- temperaturi otopine.

Mjera za provodnost elektrolita je recipročna vrijednosti otpora  $1/R$  i izražava se u Simensima (S). Ako je površina elektroda  $1 \text{ cm}^2$ , a elektrode su na udaljenost od 1 cm, provodnost otopine se naziva specifična provodnost,  $\kappa$ .<sup>8</sup>

Mjerenje električne provodnosti provodi se primjenom konduktometra s konduktometrijskom ćelijom. Konduktometrijske ćelije su pogodne i osiguravaju točnost mjerenja. Pogreške uzrokovane efektima rubnih polja svedene su na minimum, jer se cijelo mjerno polje nalazi između tijela elektroda. Upotrebom ćelije s poznatom konstantom može se odrediti električna provodnost ispitivane otopine prema relaciji:

$$\kappa = G \cdot C \quad (15)$$

gdje je:

$\kappa$  – električna provodnost,

$G$  – provodnost i

$C$  – konstanta konduktometrijske ćelije (omjer  $l/A$ , gdje je  $A$  površina presjeka otopine kroz koji se odvija tok struje, a  $l$  razmak između elektroda ćelije).<sup>19</sup>

### 1.5.1. Specifična provodnost cementne paste

Specifična električna provodnost cimente paste ovisi o koncentraciji prisutnih iona i njihovoj pokretljivosti pod utjecajem električnog polja. Za vrijeme hidratacije moguće je praćenjem električne provodnosti dobiti informacije o dinamici sustava i o reakcijama koje se odvijaju tijekom stvaranja očvrslje cementne paste. Vrijeme pojave maksimuma specifične električne provodnosti odgovara vremenu početka vezanja.

Tijek hidratacije može se podijeliti na nekoliko karakterističnih perioda. U početnom periodu hidratacije, tijekom brzog otapanja klinkera i gipsa, dolazi do rasta specifične električne provodnosti jer ioni prelaze u otopinu, te tako uzrokuju povišenje koncentracije kalcijevih i aluminatnih iona, sulfata te alkalija u tekućoj fazi. Povišenju tih koncentracija najviše doprinose Ca-silikati koji doprinose povišenju  $\text{Ca}^{2+}$  i  $\text{OH}^-$ , Ca-aluminati (i feriti) doprinose povišenju  $\text{Ca}^{2+}$  i  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ , Ca-sulfati doprinose povišenju  $\text{Ca}^{2+}$  i  $\text{SO}_4^{2-}$ , te alkalijski sulfati koji doprinose povišenju  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$  i  $\text{SO}_4^{2-}$ . Nakon toga slijedi period mirovanja koji traje nekoliko sati, a tijekom kojeg polako raste koncentracija  $\text{Ca}^{2+}$  iona u tekućoj fazi i uslijed toga povećava specifičnu provodnost otopine. U ovom periodu dolazi do pojave maksimalne vrijednosti specifične električne provodnosti te otopina postaje prezasićena i počinje taloženje  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  što uzrokuje smanjenje provodnosti i označava početak perioda akceleracije. Za vrijeme tog perioda nastavlja se kristalizacija  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  iz otopine i rast C-S-H faza te dolazi do razvijanja velike topline hidratacije, a provodnost i dalje opada. Započinje period usporavanja gdje se postupno ugušćuje hidratacijski produkt i uslijed čega se smanjuje poroznost i prijelaz iona na granici čvrsto-tekuće. Posljednji period je period difuzije, tijekom kojeg se usporava prijelaz iona te opada specifična provodnost, a proces je potpuno kontroliran difuzijom.<sup>9</sup>

## 1.6. ODREĐIVANJE VREMENA VEZANJA CEMENTA ELEKTROKEMIJSKOM METODOM

Prema vremenu vezivanja cemente se može podijeliti na :

- brzo vezajuće – počinju vezati prije 15 minuta,
- srednje vezajuće – vežu između 15 minuta i 1. sata,
- sporo vezajuće – vežu poslije 1. sata.

Postoje dvije metode određivanja vremena vezanja cementa, a to su s Vicat-ovim aparatom i pomoću Pb-Cu elektrode. Određivanje početka i kraja vremena vezanja cementa s Vicat-ovim aparatom nije primjenjivo za određivanje vremena vezanja u kompozitnim cementnim vezivima kao što su malteri i betoni, stoga se za sustave betona i mortova koristi elektrokemijska metoda.

Elektrokemijska metoda određivanja vremena vezanja cementa zasniva se na mjerenjima promjene EMS (elektromotorna sila) u sustavu sastavljenom od dvije metalne elektrode, olovne i bakarne, koje se nalaze uronjene u cementnu pastu, kao elektrolit. Pored Pb-Cu elektroda u hidratiziranom cementu slično se ponašaju i elektrodni parovi kao što su: Cu-Ag, C-Cu, Cu<sub>2</sub>O-Cu. Elektromotorna sila u sustavu s Pb-Cu elektrodom u cementnoj pasti u početku iznosi oko 300 mV. Za vrijeme rane hidratacije, EMS je konstantna ili neznatno opada, te kad se uspostavi vrijeme vezanja njena vrijednost naglo raste i postiže vrijednost oko 500 mV.<sup>8</sup> Kad vezanje završi, EMS postaje konstantna i održava vrijednost konstantom. Mehanizam se temelji na procesu da se na površini metala Pb i Cu koje služe kao elektrode, a uronjene su u cementnu pastu, stvara oksidni sloj pri čemu se elektrode nalaze u ravnoteži s tekućom fazom, što se općenito može opisati Nernstovim izrazima za svaku elektrodu.

Za bakarnu elektrodu vrijedi:

$$E_{Cu} = E_{Cu}^0 + \frac{RT}{zF} \ln K_p(Cu) \quad (16)$$

a za olovnu elektrodu:

$$E_{Pb} = E_{Pb}^0 + \frac{RT}{zF} \ln K_p(Pb) \quad (17)$$

gdje je:

$K_p(Cu)$  – konstanta ravnoteže stanja oksidacije na bakrenoj elektrodi

$K_p(Pb)$  – konstanta ravnoteže stanja redukcije na olovnoj elektrodi.

Ukoliko se proučavaju elektrokemijski procesi koji se odvijaju na granici faza elektroda – elektrolit, treba uzeti u obzir da u konstantu ravnoteže ulazi i aktivnost  $OH^-$  iona.

Elektromotorna sila iz ovog elektrokemijskog sustava može se prikazati i kao :

$$EMS = \Delta E = E_{Cu} - E_{Pb} \quad (18)$$

a ukoliko se sredi jednadžba dobije se izraz:

$$EMS = \Delta E = (E_{Cu}^0 - E_{Pb}^0) + \frac{RT}{zF} \ln \frac{K_p(Cu)}{K_p(Pb)} \quad (19)$$

Potencijal svake elektrode je određen odnosom oksidirane i reducirane forme. Aktivnost iona koji sudjeluju u elektrokemijskoj reakciji na različitim elektrodama je različita. Uslijed stvaranja oksidnog sloja na površini Cu elektrode, u trenutku početka procesa vezanja cementa, dolazi do promjene potencijala na samoj elektrodi. U svježoj cementnoj pasti olovna elektroda se jako brzo oksidira, jer se na njenoj površini formiraju produkti oksidacije i to u najvećoj mjeri plumbiti koji dovode do promjene potencijala Pb-elektrode. S obzirom da navedena promjena potencijala nije značajno izražena, ista se može zanemariti. Prema tome, sveukupna promjena EMS u sustavu Pb-Cu elektrode bit će jednaka promjeni potencijala Cu-elektrode, iz čega slijedi izraz:

$$EMS = \Delta E = E_{Cu} \quad (20)$$

odnosno,

$$EMS = \Delta E = E_{Cu} = E_{Cu}^0 + \frac{RT}{zF} \ln K_p(Cu) \quad (21)$$

Ta promjena potencijala Cu elektrode posljedica je stvaranja oksidnog sloja na njenoj površini i to u trenutku kada cement počne vezati. Naime, u trenutku kada cement veže i kada dolazi do izrazite promjene viskoznosti reakcijskog sustava, dolazi do gubitka njegove plastičnosti, odnosno dolazi do nagle sorpcije i vezanja vode iz prostora tekuće

faze. Sorpcijom i vezanjem vode zaostaju napušteni kapilarni prostori u sustavu cementne paste, maltera ili betona i time se otvara put za ulazak zraka odnosno kisika koji na taj način dolazi u dodir s bakrenom elektrodnom površinom i oksidira je, što je posljedica promjene potencijala Cu-elektrode.<sup>6</sup>

## **2. EKSPERIMENTALNI DIO**

### **2.1. CILJ RADA**

U eksperimentalnom dijelu rada ispitivan je utjecaj dodatka zasićenog zeolita na specifičnu električnu provodnost i elektrodni potencijal Pb-Cu elektrode cementnih pasti, bez aditiva te s 0,3 mas. % aditiva. Maseni udjeli zasićenog prirodnog zeolita bili su:  $w = 0, 5, 10, 15, 20, 25$  i 30 mas. %.

Mjerenja su provedena pri 20 °C, s omjerom voda/kruto,  $V/K = 0,5$  kod određivanja specifične električne provodnosti, odnosno  $V/K = 0,3$  kod određivanja početka i kraja vezanja i 0,3 mas. % aditiva tipa melmenta.

### **2.2. MATERIJALI**

U eksperimentalnom dijelu rada korišteni su:

- portland cement, CEM I 42,5 R, CEMEX Hrvatska iz Kaštel Sućurca,
- prirodni zeolit zasićen  $Zn^{2+}$  ionima iz nalazišta Donje Jesenje,
- aditiv „melment“ kao superplastifikator i
- destilirana voda kao reagens za hidrataciju.

#### **2.2.1. Portland cement, CEM I 42,5 R**

U radu je korišten portland cement cementare CEMEX Hrvatska iz Kaštel Sućurca koji je usklađen s normom HRN EN 197-1 i HRN EN 197-2 te označen kao CEM I 42,5 R. Ovu vrstu cementa odlikuju visoka rana i konačna čvrstoća, kratak period početka vezanja, optimalna obradivost te znatan razvoj topline hidratacije.

Svoju primjenu nalazi u svim betonima s visokim zahtjevima za početnom mehaničkom otpornošću, izgradnji zahtjevnih inženjerskih konstrukcija i



infrastrukturnih objekata od betona visokih marki, izgradnji javnih i poslovnih objekata, za predgotovljene i montažne elemente, prednapregnute konstrukcije te mlazni betona i injektiranje. Osobito je prikladan za betonske radove na niskim temperaturama, izgradnju objekata gdje se traži brzo skidanje oplata, manipulacija elementima ili opterećenje konstrukcije u ranoj dobi te izradu vodonepropusnih betona te onih otpornih na mraz i soli za odmrzavanje.

Tipična svojstva za CEM I 42,5 R su prikazana u tablici 3.

Tablica 3. Tipična svojstva za CEM I 42,5 R pri temperaturi  $T = 20 \text{ }^{\circ}\text{C}^{20}$

TIPIČNA SVOJSTVA		ZAHTJEV NORME
gubitak žarenjem	$2,0 \pm 0,5\%$	$\leq 5,0$
netopivi ostatak	$0,25 \pm 0,05 \%$	$\leq 5,0$
% $\text{SO}_3$	$3,2 \pm 0,30 \%$	$\leq 4,0$
Kloridi	$0,02 \pm 0,01 \%$	$\leq 0,1$
vrijeme vezanja (početak)	$125 \pm 35 \text{ min}$	$\geq 60$
rana čvrstoća (2 dana)	$28 \pm 2 \text{ MPa}$	$\geq 20$
normirana čvrstoća (28 dana)	$53 \pm 2 \text{ MPa}$	$\geq 42,5; \leq 62,5$
TIPIČAN SASTAV		ZAHTJEV NORME
klinker (K) + gips (G)	96,5 %	95 – 100 %
Ostalo	3,5 %	0 – 5 %

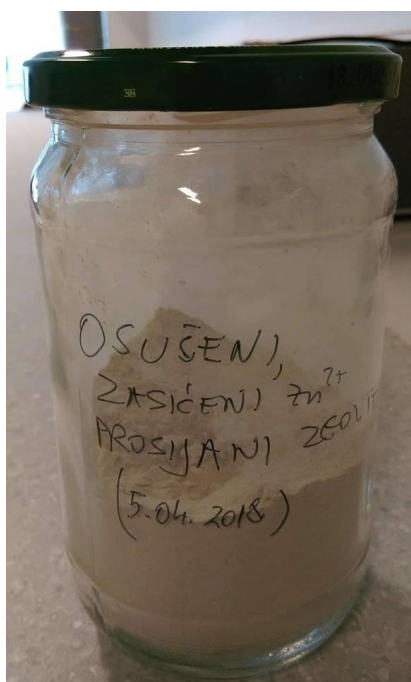
### 2.2.2. Prirodni zeolit zasićen $\text{Zn}^{2+}$ ionima

Klinoptilolit, pojednostavljene formule  $(\text{Na,K})_6\text{Si}_{30}\text{Al}_6\text{O}_{72} \cdot 24\text{H}_2\text{O}$  najrasprostranjeniji je prirodni zeolit u svijetu. U Hrvatskoj se naslage klinoptilolita nalaze u poroznim stijinama u Donjem Jesenju. Udjel klinoptilolita je 50 - 60 %.<sup>21</sup> Kemijski i mineraloški sastav prirodnog zeolita iz Donjeg Jesenja, korištenog u ovom radu, prikazan je u tablici 4.

Tablica 4. Kemijski i mineraloški sastav prirodnog zeolita

Kemijski sastav (%)		Mineraloški sastav – kvalitativni
SiO <sub>2</sub>	64,93	Glavna komponenta:
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	13,66	- klinoptilolit
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,03	Primjese:
K <sub>2</sub> O	1,88	- muskovit
Na <sub>2</sub> O	3,66	- ilit
CaO	2,99	- feldšpat
MgO	1,10	- sepiolit
Gubitak žarenjem	9,84	- kvarc

Prirodni zeolit zasićen Zn<sup>2+</sup> ionima dobiven je zasićivanjem prirodnog zeolitnog tufa otopinom koja sadrži 9,0 mmol/dm<sup>3</sup> ZnSO<sub>4</sub>, nakon čega je osušen pri 60 °C, usitnjen i prosijan kroz standardno sito s 4900 očica/cm<sup>2</sup>, tako da su njegove čestice po veličini slične česticama cementa (slika 10).<sup>8</sup>



Slika 10. Osušeni, zasićeni Zn<sup>2+</sup> prosijani zeolit

### 2.2.3. Aditiv superplastifikator

Primjenjeni aditiv KEMAMENT L10 proizvod je tvornice KEMA d.o.o., iz mjesta Puconci, Slovenija. To je visokoaktivni univerzalni superplastifikator za pripremu betona, mortova i prenapregnutih betona. KEMAMENT L10 je bezklorni kemijski dodatak na osnovu sulfatoniziranih polikondenzacijskih produkata melamina.

U reakcijski sustav dodan je sa stalnim masenim udjelom od 0,3 % (0,3 % krutog aditiva odgovara 1,5 % KEMAMENTA L10 na masu krutog cementa). Prema preporuci proizvođača, aditiv je dodan istovremeno s vodom. Osnovne karakteristike dodanog aditiva prikazane su u tablici 5.

Tablica 5. Osnovne karakteristike aditiva KEMAMENT L10

Osnovne karakteristike	
viskoznost	3 – 5 mm <sup>2</sup> s <sup>-1</sup>
izgled	bezbojna do mutno žućkasta tekućina
gustooća	1,11 ± 0,03 g cm <sup>-3</sup> (pri 20 °C)
pH-vrijednost	9,7
sadržaj klorida	ne sadrži
topivost	u svakom odnosu u vodi

KEMAMENT L10 se kao jaki superplastifikator apsorbira na čestice cementa koje se navlaže tankim glatkim filmom te se pri tome smanjuje unutarnje trenje i povećava obradivost cementnog morta, a s time također i svježeg betona. Beton dobiva tiksotropna svojstva, što znači da iako je beton vrlo tekući, isti ne segregira. Čestice mineralnog agregata se ne odvajaju od cementne paste.

Dodatkom KEMAMENTA L10 postižu se različiti učinci na beton: jako povećana plastičnost betona bez povećanja segregacije, brže ugrađivanje, lakše pumpanje, zatvorena vanjska površina, dobra obradivost lakih betona kako ne bi isplivale lagane čestice, povećanje čvrstoće na savijanje i pritisak, kraći ciklus stvrdnjavanja – manje oplate, smanjenje troškova energije kod grijanja betona, povećanje vodonepropusnosti,

povećanje otpornosti na kemikalije i habanje, poboljšanje prionjivosti novoga na stari beton.<sup>22</sup>

### **2.3.   PRIPREMA UZORAKA ZA MJERENJA**

Cementne paste za konduktometrijska mjerenja i određivanje početka i kraja vezanja elektrokemijskom metodom pripremljene su miješanjem portland cementa CEM I 42,5R i prirodnog zeolita zasićenog  $Zn^{2+}$  ionima s destiliranom vodom s 0,3 %-tnim dodatkom kemamenta. Vodocementni omjer, tj. omjer voda/kruto iznosi  $V/K = 0,5$  kod konduktometrijskih mjerenja, odnosno  $V/K = 0,3$  kod određivanja početka i kraja vezanja. Na analitičkoj vagi izvaže se točno 100 g uzorka, a zasićeni zeolit se dodaje u udjelima:  $w = 5, 10, 15, 20, 25, 30$  mas. % u odnosu na ukupnu masu krutog uzorka.

Uzorak se sastoji od smjese cementa i određenog udjela zasićenog zeolita. Nakon vaganja smjese se doda određena količina destilirane vode pomoću pipete. Zbog homogenizacije smjese, komponente je potrebno miješati, tj. „gniječiti“ uz stijenke posude u trajanju od 3 minute. Uzorak se zatim prenese u držač uzorka i termostatira pri temperaturi 20 °C. U međuvremenu se pokrene računalni program kojim se prati i upisuje vrijednost specifične provodnosti svake 2 minute.

Referentni uzorak bez dodatka zasićenog zeolita i kemamenta nosi oznaku C00, a uzorak s 0,3 % kemamenta bez dodatka zasićenog zeolita nosi oznaku C0. U tablici 6 prikazani su različiti udjeli prirodnog zeolita zasićenog  $Zn^{2+}$  ionima i portland cementa u masi uzorka od 100 g.

Tablica 6. Različiti udjeli prirodnog zeolita zasićenog  $Zn^{2+}$  ionima i portland cementa u masi uzorka od 100 g

Oznaka uzorka	m (uzorka), g	w (cementa), %	w (prirodnog zasićenog zeolita), %	w (kemament), %
C00	100	100	0	0
C0	100	100	0	0,3
C05	100	95	5	0,3
C10	100	90	10	0,3
C15	100	85	15	0,3
C20	100	80	20	0,3
C25	100	75	25	0,3
C30	100	70	30	0,3

## 2.4. APARATURA

### 2.4.1. Konduktometrija

Za provođenje konduktometrijskih mjerenja korišten je konduktometar ISKRA MA 5964 (slika 11) koji je povezan s osobnim računalom preko RS 232 C na kojem se u vremenskim intervalima od 2 minute pohranjuju i obrađuju unesene vrijednosti. Konduktometar vrši mjerenja specifične provodnosti u širokom mjernom području od  $1 \cdot 10^{-3} \mu S/cm$  do  $1,3 \cdot 10^3 mS/cm$ , te u temperaturnom području od  $-50$  do  $200 \text{ }^\circ C$  uz veliku preciznost i jednostavnost pri radu.



Slika 11. Konduktometar ISKRA MA 5964

Elektroda konduktometrijske ćelije je od nehrđajućeg čelika s vrijednosti konstante ćelije  $C = 0,2654 \text{ cm}^{-1}$ . Pripremljene uzorke cementnih pasta koje se nalaze u držačima uzoraka, prenese se u termostatiranu staklenu posudu s dvostrukom stijenkom kroz koju cirkulira voda temperature  $20 \text{ }^\circ\text{C}$ . Zatim se u tako pripremljene uzorke uranja elektroda od nehrđajućeg čelika, mjerna posuda se zatvori poklopcem kroz koji prolazi elektroda konduktometrijske ćelije te se mjeri specifična provodnost. Mjerenje se provodi dok vrijednosti specifične provodnosti ne počnu kontinuirano padati.

Na slici 12 prikazana je aparatura za provođenje konduktometrijskih mjerenja.



a)

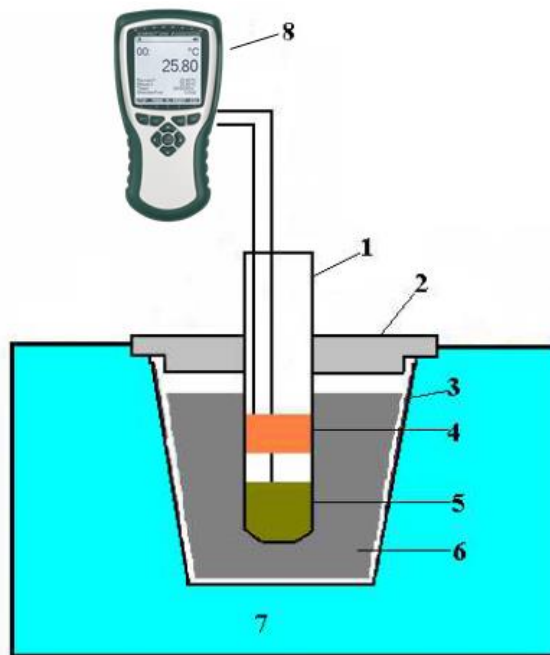
b)

Slika 12. Aparatura za kontinuirano praćenje specifične električne provodnosti:

- a) konduktometar MA 5964 povezan s osobnim računalom za pohranjivanje i obradu podataka; b) ćelija za termostatiranje i elektroda od nehrđajućeg čelika <sup>8</sup>

## 2.4.2. Određivanje vremena vezanja cementa i cementnih kompozita pomoću Pb-Cu elektrode

Elektrokemijska metoda određivanja vremena vezanja cementa i cementnih kompozita temelji se na mjerenjima promjene elektromotorne sile (EMS). Sustav se sastoji od olovne i bakrene elektrode, koje se nalaze uronjene u cementnu pastu. Na početak vremena vezanja ukazuje nagla promjena, tj. porast elektrodnog potencijala, a kraj vezanja njegova stabilizacija i konačna vrijednost. Promjena potencijala je vrlo izražajna i ona tijekom vezivanja iznosi oko 200 mV, tj. od oko 300 mV na početku vezanja do oko 500 mV na kraju vezanja.<sup>8,6</sup> Aparatura za izvođenje određivanje vremena vezanja ovom metodom prikazana je na slici 13.



Slika 13. Shema aparature za određivanje vremena vezanja Pb-Cu elektrodom, gdje je:

- 1) Pb-Cu elektroda, 2) držač elektrode, 3) držač uzorka, 4) Cu elektroda,
- 5) Pb elektroda, 6) uzorak, 7) termostat i 8) Data Logger<sup>8</sup>

Cement i voda se pomiješaju u određenom omjeru prema zadanom V/K omjeru ( $V/K = 0,3$ ) te nakon miješanja u vremenu od 3 minute, pripremljena pasta se stavlja u držač uzorka koji je u ovom slučaju plastična čaša. Polirana Pb-Cu elektroda se utisne u cementnu pastu tako da se oko 2 mm bakrenog prstena nalazi izvan paste, pri tome se elektroda fiksira pomoću držača na stalku. Konektor elektrode uključi se u Data Logger

ALMEMO 2690 na prvi kanal (M0) te se pokrene mjerenje. Data Logger (DL) je elektronički uređaj koji bilježi podatke tokom vremena. To su uglavnom mali, prijenosni uređaji koji se napajaju preko baterija, a opremljeni su mikroprocesorom, internom memorijom za pohranu podataka te sensorima. DL je programiran da mjernu vrijednost (vrijednost elektrodnog potencijala) pohranjuje svakih 60 sekundi. Nakon završetka mjerenja, podaci s DL-a prenose se na računalo, obrade u programu Excel te se dobivene rezultate prikaže tablično i grafički.



### 3. REZULTATI

#### 3.1. REZULTATI ODREĐIVANJA SPECIFIČNE ELEKTRIČNE PROVODNOSTI

Primjenom konduktometrije određena je ovisnost specifične električne provodnosti (mS/cm) o vremenu hidratacije  $t$  (min) cementnih pasti. Ispitivani uzorci cementnih pasti CEM I hidratizirani su pri  $T = 20 \text{ }^{\circ}\text{C}$ , zasićeni zeolit dodan je u udjelima  $w = 0 - 30 \text{ mas. \%}$ , a  $V/K = 0,5$ .

Rezultati određivanja specifične električne provodnosti prikazani su u tablici 7 i grafički na slici 14.

Tablica 7. Rezultati određivanja specifične električne provodnosti cementne paste uz dodatak 0 – 30 mas. % zasićenog zeolita, 0,3 % melmenta (Kemament L 10),  $V/K = 0,5$  i pri  $T = 20 \text{ }^{\circ}\text{C}$

M – melment, ZZ – zasićeni zeolit

Vrijeme min	Specifična električna provodnost, $\text{mScm}^{-1}$							
	0,0%M	0,3%M	0,3%M, 5%ZZ	0,3%M, 10%ZZ	0,3%M, 15%ZZ	0,3%M, 20%ZZ	0,3%M, 25%ZZ	0,3%M, 30%ZZ
0	15,01	15,83	14,32	14,61	12,22	11,06	10,53	9,57
2	16,62	16,04	15,23	14,80	12,75	11,56	10,96	9,69
4	17,28	16,25	15,63	14,96	12,94	11,92	11,06	9,71
6	17,69	16,59	15,93	15,08	13,12	11,93	11,12	9,75
8	17,99	16,99	16,17	15,16	13,26	11,93	11,16	9,79
10	18,22	17,21	16,35	15,23	13,35	12,00	11,18	9,81
12	18,39	17,43	16,50	15,28	13,43	11,99	11,22	9,83
14	18,53	17,60	16,62	15,33	13,48	12,00	11,23	9,85

<b>16</b>	18,66	17,73	16,71	15,38	13,53	12,07	11,24	9,87
<b>18</b>	18,77	17,82	16,80	15,42	13,57	12,10	11,26	9,89
<b>20</b>	18,87	17,94	16,92	15,40	13,60	12,17	11,28	9,91
<b>22</b>	18,97	18,02	16,94	15,44	13,64	12,20	11,29	9,92
<b>24</b>	19,05	18,10	16,97	15,47	13,67	12,22	11,31	9,93
<b>26</b>	19,13	18,16	16,99	15,51	13,70	12,20	11,32	9,94
<b>28</b>	19,11	18,25	17,04	15,54	13,73	12,25	11,33	9,95
<b>30</b>	19,31	18,32	17,09	15,57	13,75	12,19	11,34	9,95
<b>32</b>	19,38	18,38	17,14	15,61	13,78	12,32	11,35	9,96
<b>34</b>	19,45	18,40	17,18	15,64	13,81	12,28	11,36	9,96
<b>36</b>	19,51	18,52	17,23	15,67	13,83	12,31	11,37	9,96
<b>38</b>	19,61	18,56	17,27	15,70	13,86	12,33	11,38	9,96
<b>40</b>	19,65	18,61	17,32	15,73	13,87	12,34	11,38	9,96
<b>42</b>	19,75	18,65	17,36	15,76	13,90	12,38	11,38	9,96
<b>44</b>	19,76	18,72	17,40	15,79	13,92	12,40	11,39	9,95
<b>46</b>	19,82	18,77	17,44	15,82	13,92	12,36	11,40	9,95
<b>48</b>	19,88	18,81	17,48	15,85	13,94	12,38	11,38	9,95
<b>50</b>	19,93	18,85	17,52	15,88	14,01	12,39	11,40	9,94
<b>52</b>	20,00	18,90	17,56	15,91	14,02	12,40	11,42	9,94
<b>54</b>	20,05	18,94	17,59	15,93	14,03	12,44	11,42	9,94
<b>56</b>	20,11	18,99	17,62	15,96	14,05	12,43	11,41	9,93
<b>58</b>	20,07	19,04	17,65	15,99	14,07	12,45	11,39	9,93
<b>60</b>	20,12	19,07	17,68	16,01	14,09	12,47	11,42	9,93
<b>62</b>	20,17	19,12	17,71	16,04	14,11	12,48	11,43	9,92
<b>64</b>	20,20	19,17	17,73	16,07	14,12	12,47	11,42	9,92
<b>66</b>	20,16	19,20	17,76	16,09	14,14	12,50	11,42	9,92

<b>68</b>	20,20	19,24	17,79	16,13	14,20	12,52	11,42	9,91
<b>70</b>	20,24	19,28	17,82	16,14	14,18	12,53	11,42	9,91
<b>72</b>	20,29	19,31	17,85	16,17	14,19	12,53	11,42	9,91
<b>74</b>	20,37	19,36	17,88	16,19	14,21	12,53	11,43	9,91
<b>76</b>	20,42	19,39	17,91	16,22	14,23	12,55	11,43	9,90
<b>78</b>	20,44	19,43	17,94	16,24	14,25	12,57	11,43	9,91
<b>80</b>	20,48	19,46	17,98	16,26	14,27	12,57	11,43	9,91
<b>82</b>	20,52	19,50	18,00	16,29	14,28	12,58	11,44	9,91
<b>84</b>	20,64	19,54	18,03	16,31	14,30	12,59	11,44	9,90
<b>86</b>	20,68	19,57	18,03	16,33	14,32	12,60	11,45	9,91
<b>88</b>	20,69	19,60	18,08	16,37	14,34	12,61	11,45	9,91
<b>90</b>	20,69	19,64	18,11	16,41	14,35	12,62	11,46	9,91
<b>92</b>	20,74	19,63	18,14	16,38	14,37	12,64	11,46	9,91
<b>94</b>	20,78	19,70	18,17	16,36	14,39	12,64	11,47	9,92
<b>96</b>	20,84	19,74	18,20	16,45	14,40	12,65	11,47	9,92
<b>98</b>	20,85	19,77	18,22	16,47	14,42	12,67	11,48	9,92
<b>100</b>	20,91	19,80	18,26	16,50	14,44	12,67	11,48	9,92
<b>102</b>	20,95	19,83	18,29	16,52	14,45	12,68	11,49	9,93
<b>104</b>	21,00	19,86	18,31	16,54	14,47	12,69	11,50	9,93
<b>106</b>	21,03	19,90	18,34	16,56	14,48	12,71	11,52	9,93
<b>108</b>	21,06	19,93	18,37	16,59	14,50	12,72	11,53	9,93
<b>110</b>	21,11	19,96	18,38	16,61	14,52	12,73	11,53	9,93
<b>112</b>	21,15	19,99	18,40	16,63	14,53	12,74	11,54	9,94
<b>114</b>	21,19	20,02	18,42	16,65	14,55	12,75	11,54	9,94
<b>116</b>	21,20	20,05	18,45	16,68	14,57	12,76	11,54	9,95
<b>118</b>	21,26	20,08	18,48	16,72	14,58	12,78	11,55	9,95

<b>120</b>	21,30	20,10	18,51	16,76	14,60	12,79	11,56	9,96
<b>122</b>	21,34	20,13	18,54	16,78	14,61	12,80	11,56	9,95
<b>124</b>	21,37	20,17	18,56	16,77	14,63	12,81	11,57	9,99
<b>126</b>	21,41	20,20	18,59	16,79	14,65	12,82	11,58	9,97
<b>128</b>	21,44	20,23	18,62	16,81	14,66	12,84	11,59	10,01
<b>130</b>	21,48	20,25	18,65	16,83	14,68	12,85	11,60	9,98
<b>132</b>	21,51	20,29	18,66	16,86	14,69	12,86	11,61	10,02
<b>134</b>	21,54	20,32	18,70	16,88	14,71	12,88	11,61	10,03
<b>136</b>	21,57	20,35	18,74	16,90	14,73	12,89	11,62	10,02
<b>138</b>	21,59	20,38	18,75	16,93	14,74	12,90	11,63	10,03
<b>140</b>	21,60	20,41	18,76	16,95	14,76	12,91	11,64	10,03
<b>142</b>	21,62	20,44	18,83	16,97	14,77	12,93	11,65	10,04
<b>144</b>	21,63	20,47	18,84	16,99	14,78	12,94	11,66	10,04
<b>146</b>	<b>21,64</b>	20,50	18,86	17,01	14,79	12,95	11,67	10,05
<b>148</b>	21,64	20,53	18,88	17,03	14,81	12,97	11,68	10,06
<b>150</b>	21,64	20,56	18,90	17,06	14,83	12,98	11,69	10,07
<b>152</b>	21,64	20,59	19,00	17,08	14,84	12,99	11,70	10,08
<b>154</b>	21,63	20,62	18,93	17,10	14,86	13,00	11,71	10,08
<b>156</b>	21,63	20,65	18,96	17,12	14,87	13,01	11,72	10,09
<b>158</b>	21,62	20,68	19,02	17,14	14,89	13,03	11,73	10,10
<b>160</b>	21,61	20,71	19,05	17,16	14,91	13,04	11,74	10,11
<b>162</b>	21,60	20,74	19,08	17,19	14,92	13,05	11,74	10,12
<b>164</b>	21,59	20,77	19,10	17,21	14,94	13,06	11,76	10,13
<b>166</b>	21,58	20,80	19,13	17,23	14,96	13,08	11,77	10,14
<b>168</b>	21,57	20,83	19,16	17,26	14,97	13,09	11,78	10,14
<b>170</b>	21,56	20,86	19,18	17,28	14,99	13,10	11,78	10,15

172	21,55	20,89	19,21	17,31	15,00	13,12	11,80	10,16
174	21,55	20,92	19,24	17,33	15,02	13,14	11,81	10,17
176	21,54	20,95	19,26	17,35	15,05	13,15	11,82	10,17
178	21,54	20,98	19,29	17,37	15,06	13,16	11,83	10,18
180	21,53	21,00	19,32	17,40	15,08	13,17	11,84	10,19
182	21,53	21,03	19,35	17,42	15,10	13,19	11,85	10,20
184	21,53	21,05	19,38	17,44	15,11	13,20	11,86	10,20
186	21,52	21,09	19,40	17,46	15,13	13,21	11,87	10,21
188	21,52	21,12	19,43	17,49	15,15	13,23	11,88	10,22
190	21,52	21,14	19,46	17,51	15,16	13,25	11,89	10,23
192	21,52	21,17	19,49	17,54	15,18	13,26	11,91	10,24
194	21,52	21,19	19,51	17,56	15,20	13,27	11,92	10,25
196	21,51	21,22	19,54	17,58	15,21	13,29	11,93	10,26
198	21,52	21,23	19,57	17,61	15,23	13,30	11,94	10,27
200	21,51	21,24	19,59	17,63	15,25	13,31	11,95	10,28
202	21,51	<b>21,25</b>	19,62	17,65	15,26	13,33	11,96	10,28
204	21,51	21,25	19,64	17,68	15,28	13,34	11,97	10,29
206	21,51	21,25	19,68	17,70	15,29	13,36	11,98	10,30
208	21,51	21,24	19,71	17,72	15,31	13,37	11,99	10,31
210	21,51	21,24	19,73	17,75	15,33	13,39	12,00	10,32
212	21,50	21,23	19,76	17,77	15,34	13,40	12,02	10,33
214	21,50	21,22	19,79	17,80	15,36	13,42	12,03	10,34
216	21,50	21,20	19,80	17,82	15,38	13,43	12,04	10,34
218	21,50	21,19	19,83	17,85	15,40	13,44	12,05	10,35
220	21,50	21,18	19,85	17,87	15,41	13,46	12,06	10,36
222	21,50	21,17	19,88	17,89	15,43	13,47	12,07	10,37

<b>224</b>	21,50	21,16	19,89	17,92	15,44	13,49	12,08	10,38
<b>226</b>	21,50	21,15	19,92	17,94	15,46	13,50	12,09	10,39
<b>228</b>	21,49	21,15	19,92	17,96	15,48	13,51	12,10	10,40
<b>230</b>	21,49	21,14	19,93	17,98	15,50	13,53	12,12	10,40
<b>232</b>	21,49	21,14	19,94	18,01	15,51	13,54	12,13	10,42
<b>234</b>	21,49	21,14	<b>19,95</b>	18,03	15,53	13,56	12,14	10,42
<b>236</b>	21,48	21,14	19,95	18,05	15,55	13,57	12,15	10,43
<b>238</b>	21,48	21,14	19,95	18,07	15,57	13,59	12,16	10,44
<b>240</b>	21,48	21,14	19,94	18,09	15,59	13,60	12,17	10,45
<b>242</b>	21,47	21,14	19,93	18,10	15,60	13,61	12,18	10,46
<b>244</b>	21,47	21,15	19,92	18,11	15,62	13,63	12,19	10,47
<b>246</b>	21,47	21,15	19,91	18,12	15,64	13,64	12,20	10,48
<b>248</b>	21,46	21,15	19,90	18,13	15,65	13,66	12,22	10,48
<b>250</b>	21,46	21,15	19,89	18,13	15,67	13,67	12,23	10,50
<b>252</b>	21,45	21,15	19,87	<b>18,14</b>	15,69	13,68	12,24	10,50
<b>254</b>	21,44	21,16	19,87	18,14	15,70	13,70	12,25	10,51
<b>256</b>	21,44	21,16	19,85	18,13	15,72	13,71	12,26	10,52
<b>258</b>	21,43	21,16	19,82	18,12	15,74	13,73	12,27	10,53
<b>260</b>	21,42	21,17	19,81	18,11	15,75	13,75	12,28	10,54
<b>262</b>	21,42	21,17	19,80	18,09	15,77	13,76	12,29	10,55
<b>264</b>	21,42	21,18	19,79	18,07	15,79	13,77	12,31	10,55
<b>266</b>	21,40	21,18	19,79	18,05	15,81	13,79	12,31	10,56
<b>268</b>		21,18	19,78	18,04	15,83	13,80	12,33	10,57
<b>270</b>		21,18	19,78	18,02	15,84	13,82	12,34	10,58
<b>272</b>		21,18	19,78	18,00	15,86	13,83	12,35	10,59
<b>274</b>		21,18	19,77	17,98	15,87	13,84	12,36	10,60

276			19,77	17,96	15,88	13,86	12,37	10,61
278			19,77	17,95	15,90	13,87	12,38	10,62
280			19,76	17,93	15,91	13,89	12,39	10,63
282			19,75	17,92	15,92	13,90	12,40	10,64
284			19,75	17,90	15,93	13,92	12,40	10,65
286			19,75	17,89	<b>15,94</b>	13,93	12,41	10,65
288			19,74	17,88	15,94	13,94	12,42	10,67
290			19,74	17,87	15,94	13,95	12,43	10,67
292			19,74	17,86	15,95	13,96	12,44	10,68
294			19,73	17,85	15,94	13,97	12,45	10,70
296			19,73	17,84	15,93	13,98	12,46	10,70
298			19,72	17,83	15,92	13,98	12,47	10,71
300			19,72	17,82	15,91	13,99	12,48	10,72
302			19,71	17,81	15,90	13,99	12,49	10,73
304			19,70	17,80	15,88	<b>14,00</b>	12,50	10,74
306			19,69	17,79	15,86	13,99	12,50	10,75
308			19,68	17,78	15,84	13,99	12,51	10,76
310			19,68	17,77	15,82	13,98	12,51	10,78
312			19,67	17,76	15,79	13,97	12,52	10,79
314			19,66	17,75	15,77	13,95	12,52	10,80
316			19,65	17,74	15,75	13,94	12,52	10,81
318				17,73	15,73	13,92	12,53	10,82
320				17,71	15,71	13,89	12,53	10,82
322				17,70	15,69	13,87	12,53	10,83
324				17,69	15,67	13,85	<b>12,54</b>	10,84
326					15,66	13,83	12,54	10,86

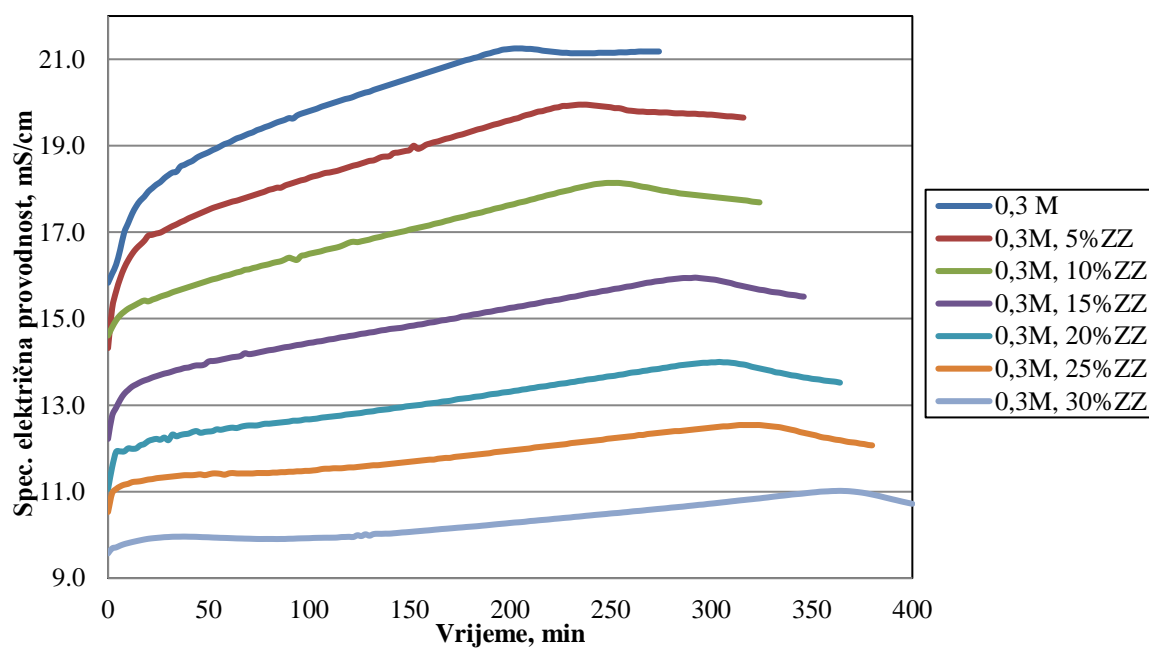
<b>328</b>					15,64	13,81	12,53	10,87
<b>330</b>					15,62	13,79	12,51	10,88
<b>332</b>					15,61	13,76	12,50	10,89
<b>334</b>					15,60	13,75	12,49	10,90
<b>336</b>					15,58	13,73	12,47	10,91
<b>338</b>					15,56	13,71	12,45	10,92
<b>340</b>					15,55	13,69	12,43	10,93
<b>342</b>					15,54	13,68	12,41	10,94
<b>344</b>					15,52	13,66	12,38	10,95
<b>346</b>					15,51	13,64	12,36	10,96
<b>348</b>						13,63	12,34	10,97
<b>350</b>						13,61	12,32	10,98
<b>352</b>						13,60	12,30	10,99
<b>354</b>						13,59	12,27	11,00
<b>356</b>						13,57	12,25	11,00
<b>358</b>						13,56	12,24	11,01
<b>360</b>						13,55	12,22	11,01
<b>362</b>						13,54	12,20	<b>11,02</b>
<b>364</b>						13,52	12,19	11,02
<b>366</b>							12,17	11,02
<b>368</b>							12,15	11,01
<b>370</b>							12,14	11,00
<b>372</b>							12,13	10,99
<b>374</b>							12,11	10,98
<b>376</b>							12,10	10,97
<b>378</b>							12,08	10,95



<b>380</b>							12,07	10,93
<b>382</b>								10,91
<b>384</b>								10,89
<b>386</b>								10,87
<b>388</b>								10,85
<b>390</b>								10,82
<b>392</b>								10,80
<b>394</b>								10,78
<b>396</b>								10,76
<b>398</b>								10,74
<b>400</b>								10,72
<b>402</b>								10,70
<b>404</b>								10,68
<b>406</b>								10,66
<b>408</b>								10,65
<b>410</b>								10,63
<b>412</b>								10,62
<b>414</b>								10,60
<b>416</b>								10,59
<b>418</b>								10,58
<b>420</b>								10,56
<b>422</b>								10,55
<b>424</b>								10,54
<b>426</b>								10,52
<b>428</b>								10,51
<b>430</b>								10,50

432								10,48
434								10,48

Obradom rezultata iz tablice 7 dobije se grafički prikaz specifične provodnosti cementnih pasti CEM I uz različite udjele zasićenog zeolita. Zajednička krivulja specifičnih električnih provodnosti uzoraka cementnih pasti s dodatkom 0,3 % melmenta, udjelom zeolita  $w = 0, 5, 10, 15, 20, 25, 30 \%$ , pri  $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$  i  $V/K = 0,5$  prikazana je na slici 14.



Slika 14. Ovisnosti specifične električne provodnosti cementne paste CEM I o vremenu hidratacije uz dodatke  $w = 0 - 30$  mas. % zasićenog zeolita, 0,3 % melmenta, pri  $V/K = 0,5$  i  $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$

### 3.2. REZULTATI ODREĐIVANJA VREMENA VEZANJA CEMENTNIH PASTI POMOĆU Pb – Cu ELEKTRODE

Primjenom elektrokemijske metode određen je početak i kraj vezanja uzoraka cementnih pasti. Ispitivani uzorci cementnih pasti CEM I hidratizirani su pri  $T = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$ , s konstantnim dodatkom 0,3 % melmenta, dodatkom zasićenog zeolita u udjelima  $w = 0 - 30\text{ mas. \%}$  i uz  $V/K = 0,3$  što je približno vodocementnom omjeru za normalnu konzistenciju.

Mjerni podaci se prebace s DL uređaja na računalo gdje se vrši obrada podataka u programu Excel.

Rezultati mjerenja prikazani su u tablici 8 i grafički na slici 15.

Tablica 8. Rezultati mjerenja promjene elektrodnog potencijala cementnih pasti CEM I, s konstantnim dodatkom 0,3 % melmenta, dodatkom zasićenog zeolita u udjelima  $w = 0 - 30\text{ mas. \%}$ , pri  $V/K = 0,3$  i  $T = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$ , uz pomoć Pb-Cu elektrode

Vrijeme min	Elektrodni potencijal, V							
	0,0 M	0,3 M	0,3M, 5%ZZ	0,3M, 10%ZZ	0,3M, 15%ZZ	0,3M, 20%ZZ	0,3M, 25%ZZ	0,3M, 30%ZZ
0	0,2854	0,4510	0,0678	0,3808	0,3682	0,3273	0,3649	0,3419
1	0,3059	0,4528	0,1162	0,3939	0,3918	0,3383	0,3801	0,3482
2	0,3229	0,4543	0,1705	0,4055	0,4079	0,3474	0,3951	0,3948
3	0,3310	0,4563	0,221	0,4156	0,4191	0,3543	0,4124	0,4156
4	0,3365	0,4584	0,2733	0,4242	0,4296	0,3611	0,4247	0,4386
5	0,3408	0,4607	0,3028	0,4319	0,4395	0,3734	0,4323	0,4577
6	0,3462	0,4625	0,3157	0,4397	0,4470	0,3912	0,4380	0,4668
7	0,3607	0,4644	0,3243	0,4476	0,4529	0,4036	0,4430	0,4712
8	0,3732	0,4659	0,3296	0,4550	0,4575	0,4108	0,4473	0,4744
9	0,3884	0,4676	0,335	0,4615	0,4616	0,4162	0,4512	0,4769

<b>10</b>	0,4022	0,4696	0,3397	0,4675	0,4652	0,4207	0,4548	0,48
<b>11</b>	0,4131	0,4714	0,3435	0,4729	0,4681	0,4244	0,4579	0,4829
<b>12</b>	0,4214	0,4732	0,3477	0,4778	0,4708	0,4276	0,4607	0,4852
<b>13</b>	0,4282	0,4749	0,3524	0,4823	0,4733	0,4305	0,4633	0,4873
<b>14</b>	0,4339	0,4766	0,3578	0,4865	0,4755	0,4329	0,4658	0,4891
<b>15</b>	0,4387	0,4784	0,3633	0,4905	0,4776	0,4352	0,4683	0,491
<b>16</b>	0,4429	0,4801	0,3704	0,4945	0,4796	0,4375	0,4707	0,4929
<b>17</b>	0,4466	0,4817	0,3778	0,4972	0,4814	0,4394	0,4728	0,4949
<b>18</b>	0,4498	0,4832	0,3863	0,4996	0,4832	0,4412	0,4748	0,4972
<b>19</b>	0,4528	0,4846	0,395	0,5011	0,4848	0,4430	0,4769	0,4992
<b>20</b>	0,4552	0,4859	0,4039	0,5027	0,4864	0,4446	0,4788	0,5009
<b>21</b>	0,4577	0,4871	0,412	0,5044	0,4877	0,4461	0,4807	0,5026
<b>22</b>	0,4601	0,4883	0,4194	0,5059	0,4887	0,4476	0,4824	0,5047
<b>23</b>	0,4621	0,4895	0,4259	0,5073	0,4897	0,4491	0,4842	0,5067
<b>24</b>	0,4644	0,4907	0,4324	0,5087	0,4905	0,4504	0,4860	0,5088
<b>25</b>	0,4662	0,4915	0,4388	0,5101	0,4914	0,4516	0,4878	0,5108
<b>26</b>	0,4684	0,4924	0,4451	0,5114	0,4922	0,4528	0,4895	0,5123
<b>27</b>	0,4707	0,4933	0,4508	0,5124	0,4931	0,4537	0,4914	0,5137
<b>28</b>	0,4733	0,4942	0,4555	0,5136	0,4937	0,4548	0,4932	0,5146
<b>29</b>	0,4762	0,4949	0,4594	0,5146	0,4946	0,4559	0,4949	0,5157
<b>30</b>	0,4790	0,4959	0,4627	0,5157	0,4952	0,4569	0,4967	0,5168
<b>31</b>	0,4812	0,4967	0,4656	0,5167	0,4960	0,4580	0,4983	0,5177
<b>32</b>	0,4827	0,4976	0,4684	0,5180	0,4968	0,4591	0,4998	0,5189
<b>33</b>	0,4840	0,4983	0,4706	0,5188	0,4974	0,4604	0,5011	0,52
<b>34</b>	0,4846	0,4990	0,473	0,5197	0,4980	0,4615	0,5023	0,5209
<b>35</b>	0,4850	0,4997	0,4752	0,5206	0,4985	0,4624	0,5035	0,5216
<b>36</b>	0,4856	0,5003	0,477	0,5213	0,4991	0,4632	0,5046	0,5227
<b>37</b>	0,4861	0,5010	0,4788	0,5220	0,4996	0,4639	0,5057	0,5233

<b>38</b>	0,4868	0,5016	0,4808	0,5226	0,5003	0,4647	0,5068	0,5242
<b>39</b>	0,4875	0,5025	0,4824	0,5232	0,5007	0,4654	0,5077	0,5249
<b>40</b>	0,4881	0,5032	0,4841	0,5236	0,5013	0,4662	0,5087	0,526
<b>41</b>	0,4885	0,5038	0,4855	0,5242	0,5019	0,4668	0,5096	0,5273
<b>42</b>	0,4892	0,5044	0,4868	0,5247	0,5023	0,4675	0,5103	0,5279
<b>43</b>	0,4898	0,5050	0,488	0,5252	0,5029	0,4681	0,5111	0,5289
<b>44</b>	0,4904	0,5056	0,4896	0,5256	0,5033	0,4687	0,5117	0,5299
<b>45</b>	0,4910	0,5062	0,491	0,5261	0,5038	0,4693	0,5126	0,531
<b>46</b>	0,4915	0,5069	0,4922	0,5264	0,5041	0,4698	0,5132	0,5317
<b>47</b>	0,4917	0,5078	0,4934	0,5269	0,5045	0,4703	0,5138	0,5322
<b>48</b>	0,4924	0,5084	0,4944	0,5273	0,5050	0,4708	0,5145	0,5324
<b>49</b>	0,4930	0,5090	0,4955	0,5276	0,5053	0,4713	0,5151	0,5332
<b>50</b>	0,4934	0,5099	0,4966	0,5279	0,5057	0,4718	0,5158	0,5338
<b>51</b>	0,4938	0,5110	0,4975	0,5284	0,5062	0,4724	0,5164	0,5343
<b>52</b>	0,4943	0,5121	0,4986	0,5286	0,5065	0,4729	0,5169	0,5349
<b>53</b>	0,4947	0,5131	0,4995	0,5289	0,5068	0,4734	0,5175	0,5355
<b>54</b>	0,4952	0,5141	0,5002	0,5292	0,5072	0,4739	0,5180	0,536
<b>55</b>	0,4956	0,5151	0,501	0,5296	0,5075	0,4743	0,5184	0,5365
<b>56</b>	0,4960	0,5163	0,5017	0,5298	0,5079	0,4748	0,5187	0,5371
<b>57</b>	0,4965	0,5173	0,5028	0,5301	0,5079	0,4753	0,5192	0,538
<b>58</b>	0,4969	0,5182	0,5033	0,5303	0,5085	0,4757	0,5197	0,5387
<b>59</b>	0,4971	0,5192	0,5044	0,5305	0,5089	0,4762	0,5200	0,539
<b>60</b>	0,4977	0,5201	0,5053	0,5308	0,5092	0,4767	0,5205	0,5394
<b>61</b>	0,4981	0,5207	0,5062	0,5310	0,5094	0,4771	0,5209	0,5398
<b>62</b>	0,4985	0,5212	0,507	0,5312	0,5098	0,4776	0,5212	0,5401
<b>63</b>	0,4989	0,5218	0,5079	0,5313	0,5101	0,4781	0,5215	0,5405
<b>64</b>	0,4992	0,5224	0,5087	0,5316	0,5105	0,4785	0,5218	0,5408
<b>65</b>	0,4995	0,5227	0,5094	0,5317	0,5108	0,4789	0,5221	0,541

<b>66</b>	0,4999	0,5230	0,5102	0,5319	0,5111	0,4794	0,5225	0,5416
<b>67</b>	0,5001	0,5232	0,5108	0,5321	0,5114	0,4799	0,5229	0,5419
<b>68</b>	0,5006	0,5235	0,5114	0,5322	0,5117	0,4803	0,5233	0,5421
<b>69</b>	0,5010	0,5236	0,512	0,5324	0,5120	0,4808	0,5236	0,5424
<b>70</b>	0,5013	0,5234	0,5125	0,5325	0,5122	0,4812	0,5240	0,5429
<b>71</b>	0,5016	0,5239	0,5129	0,5326	0,5125	0,4816	0,5243	0,5432
<b>72</b>	0,5020	0,5239	0,5135	0,5327	0,5127	0,4820	0,5246	0,5437
<b>73</b>	0,5023	0,5243	0,514	0,5328	0,5129	0,4824	0,5249	0,5439
<b>74</b>	0,5027	0,5244	0,5145	0,5331	0,5132	0,4829	0,5252	0,5449
<b>75</b>	0,5031	0,5245	0,515	0,5331	0,5136	0,4833	0,5255	0,5456
<b>76</b>	0,5033	0,5248	0,5154	0,5332	0,5138	0,4837	0,5258	0,546
<b>77</b>	0,5036	0,5248	0,5159	0,5334	0,5140	0,4841	0,5261	0,5462
<b>78</b>	0,5039	0,5247	0,5164	0,5335	0,5142	0,4846	0,5263	0,5463
<b>79</b>	0,5042	0,5248	0,5168	0,5337	0,5145	0,4849	0,5264	0,5463
<b>80</b>	0,5046	0,5249	0,5172	0,5337	0,5148	0,4853	0,5267	0,5467
<b>81</b>	0,5048	0,5248	0,5176	0,5339	0,5150	0,4857	0,5270	0,5468
<b>82</b>	0,5051	0,5250	0,5181	0,5339	0,5153	0,4861	0,5272	0,547
<b>83</b>	0,5054	0,5255	0,5185	0,5342	0,5154	0,4864	0,5275	0,5474
<b>84</b>	0,5057	0,5255	0,5188	0,5343	0,5157	0,4868	0,5277	0,5474
<b>85</b>	0,5060	0,5255	0,5193	0,5343	0,5159	0,4871	0,5282	0,5476
<b>86</b>	0,5063	0,5256	0,5198	0,5344	0,5161	0,4875	0,5291	0,5482
<b>87</b>	0,5067	0,5258	0,5202	0,5346	0,5163	0,4878	0,5296	0,5483
<b>88</b>	0,5070	0,5256	0,5205	0,5346	0,5165	0,4881	0,5299	0,5484
<b>89</b>	0,5071	0,5255	0,5208	0,5348	0,5167	0,4884	0,5301	0,5487
<b>90</b>	0,5074	0,5255	0,5212	0,5349	0,5169	0,4888	0,5303	0,549
<b>91</b>	0,5078	0,5255	0,5215	0,5350	0,5171	0,4891	0,5305	0,5492
<b>92</b>	0,5079	0,5260	0,5219	0,5351	0,5173	0,4894	0,5307	0,5494
<b>93</b>	0,5081	0,5264	0,5222	0,5353	0,5175	0,4897	0,5307	0,5496

<b>94</b>	0,5084	0,5264	0,5225	0,5354	0,5178	0,4900	0,5307	0,5496
<b>95</b>	0,5088	0,5267	0,5229	0,5354	0,5179	0,4904	0,5309	0,5498
<b>96</b>	0,5090	0,5267	0,5231	0,5355	0,5181	0,4907	0,5310	0,5499
<b>97</b>	0,5093	0,5269	0,5235	0,5355	0,5184	0,4910	0,5313	0,5501
<b>98</b>	0,5095	0,5272	0,5238	0,5356	0,5185	0,4913	0,5314	0,5504
<b>99</b>	0,5097	0,5272	0,5241	0,5357	0,5187	0,4916	0,5316	0,5506
<b>100</b>	0,5099	0,5274	0,5245	0,5358	0,5189	0,4919	0,5318	0,5509
<b>101</b>	0,5101	0,5276	0,5246	0,5358	0,5191	0,4922	0,5319	0,5511
<b>102</b>	0,5103	0,5276	0,5249	0,5361	0,5193	0,4925	0,5320	0,5511
<b>103</b>	0,5105	0,5276	0,5252	0,5363	0,5195	0,4928	0,5322	0,5512
<b>104</b>	0,5105	0,5279	0,5256	0,5364	0,5197	0,4931	0,5323	0,5515
<b>105</b>	0,5109	0,5278	0,5262	0,5365	0,5199	0,4933	0,5325	0,5519
<b>106</b>	0,5111	0,5281	0,5265	0,5368	0,5201	0,4935	0,5326	0,5518
<b>107</b>	0,5113	0,5282	0,5267	0,5367	0,5203	0,4937	0,5328	0,552
<b>108</b>	0,5115	0,5282	0,527	0,5369	0,5204	0,4940	0,5329	0,552
<b>109</b>	0,5116	0,5280	0,5273	0,5370	0,5206	0,4943	0,5331	0,5523
<b>110</b>	0,5118	0,5282	0,5276	0,5371	0,5208	0,4945	0,5332	0,5523
<b>111</b>	0,5120	0,5284	0,5279	0,5374	0,5210	0,4947	0,5334	0,5524
<b>112</b>	0,5122	0,5285	0,5282	0,5375	0,5212	0,4949	0,5335	0,5527
<b>113</b>	0,5124	0,5286	0,5283	0,5377	0,5213	0,4951	0,5336	0,5532
<b>114</b>	0,5126	0,5285	0,5286	0,5379	0,5215	0,4953	0,5337	0,5528
<b>115</b>	0,5127	0,5287	0,5288	0,5380	0,5217	0,4955	0,5339	0,5531
<b>116</b>	0,5129	0,5288	0,5291	0,5381	0,5218	0,4957	0,5340	0,5532
<b>117</b>	0,5131	0,5288	0,5294	0,5381	0,5220	0,4959	0,5341	0,5533
<b>118</b>	0,5132	0,5287	0,5295	0,5383	0,5221	0,4962	0,5342	0,5535
<b>119</b>	0,5134	0,5285	0,5297	0,5383	0,5223	0,4963	0,5343	0,5534
<b>120</b>	0,5135	0,5291	0,53	0,5383	0,5224	0,4964	0,5344	0,5536
<b>121</b>	0,5136	0,5292	0,5303	0,5385	0,5225	0,4965	0,5345	0,5537

<b>122</b>	0,5138	0,5293	0,5307	0,5386	0,5227	0,4967	0,5346	0,5535
<b>123</b>	0,5139	0,5294	0,5309	0,5386	0,5228	0,4968	0,5347	0,5538
<b>124</b>	0,5141	0,5294	0,531	0,5387	0,5230	0,4970	0,5349	0,5539
<b>125</b>	0,5142	0,5294	0,5313	0,5390	0,5231	0,4972	0,5350	0,554
<b>126</b>	0,5145	0,5294	0,5314	0,5392	0,5233	0,4974	0,5352	0,5541
<b>127</b>	0,5146	0,5295	0,5316	0,5392	0,5233	0,4976	0,5352	0,554
<b>128</b>	0,5148	0,5295	0,5319	0,5393	0,5235	0,4978	0,5354	0,5543
<b>129</b>	0,5155	0,5295	0,5322	0,5394	0,5236	0,4980	0,5355	0,5543
<b>130</b>	0,5162	0,5295	0,5322	0,5395	0,5238	0,4980	0,5355	0,5544
<b>131</b>	0,5166	0,5295	0,5324	0,5396	0,5239	0,4981	0,5356	0,5554
<b>132</b>	0,5172	0,5295	0,5326	0,5397	0,5240	0,4983	0,5358	0,5551
<b>133</b>	0,5175	0,5296	0,5329	0,5398	0,5241	0,4984	0,5358	0,5552
<b>134</b>	0,5178	0,5296	0,5329	0,5398	0,5242	0,4985	0,5359	0,5551
<b>135</b>	0,5181	0,5296	0,5331	0,5399	0,5243	0,4986	0,5360	0,5551
<b>136</b>	0,5183	0,5297	0,5334	0,5400	0,5244	0,4988	0,5361	0,5557
<b>137</b>	0,5185	0,5297	0,5337	0,5400	0,5245	0,4989	0,5361	0,5556
<b>138</b>	0,5187	0,5297	0,5341	0,5401	0,5245	0,4989	0,5362	0,5556
<b>139</b>	0,5190	0,5299	0,5342	0,5401	0,5247	0,4991	0,5363	0,5559
<b>140</b>	0,5192	0,5300	0,5344	0,5402	0,5248	0,4992	0,5365	0,556
<b>141</b>	0,5194	0,5300	0,5344	0,5403	0,5249	0,4994	0,5365	0,5558
<b>142</b>	0,5195	0,5301	0,5346	0,5404	0,5250	0,4995	0,5365	0,5562
<b>143</b>	0,5198	0,5302	0,5349	0,5404	0,5251	0,4996	0,5366	0,5562
<b>144</b>	0,5200	0,5303	0,5351	0,5405	0,5252	0,4998	0,5368	0,5563
<b>145</b>	0,5203	0,5303	0,5352	0,5406	0,5252	0,4998	0,5368	0,5563
<b>146</b>	0,5205	0,5304	0,5353	0,5407	0,5253	0,4998	0,5368	0,5564
<b>147</b>	0,5207	0,5304	0,5357	0,5407	0,5253	0,4999	0,5370	0,5564
<b>148</b>	0,5210	0,5305	0,5358	0,5408	0,5254	0,5001	0,5371	0,5567
<b>149</b>	0,5211	0,5306	0,5363	0,5409	0,5254	0,5002	0,5371	0,5565



<b>150</b>	0,5213	0,5307	0,5365	0,5410	0,5255	0,5002	0,5372	0,5565
<b>151</b>	0,5215	0,5307	0,5365	0,5410	0,5255	0,5003	0,5373	0,5567
<b>152</b>	0,5217	0,5307	0,5366	0,5410	0,5256	0,5004	0,5374	0,5566
<b>153</b>	0,5220	0,5308	0,5369	0,5410	0,5257	0,5005	0,5374	0,5569
<b>154</b>	0,5222	0,5309	0,5369	0,5411	0,5258	0,5006	0,5375	0,5568
<b>155</b>	0,5224	0,5309	0,5372	0,5411	0,5259	0,5007	0,5376	0,5569
<b>156</b>	0,5226	0,5310	0,5373	0,5412	0,5259	0,5008	0,5376	0,557
<b>157</b>	0,5228	0,5310	0,5374	0,5412	0,5259	0,5009	0,5377	0,5571
<b>158</b>	0,5230	0,5312	0,5376	0,5412	0,5260	0,5010	0,5377	0,5572
<b>159</b>	0,5233	0,5312	0,5377	0,5413	0,5261	0,5010	0,5377	0,5572
<b>160</b>	0,5236	0,5313	0,5378	0,5413	0,5261	0,5011	0,5377	0,5574
<b>161</b>	0,5239	0,5313	0,538	0,5413	0,5261	0,5012	0,5379	0,5572
<b>162</b>	0,5244	0,5313	0,5383	0,5413	0,5261	0,5013	0,5379	0,5574
<b>163</b>	0,5248	0,5314	0,5384	0,5414	0,5262	0,5014	0,5380	0,5573
<b>164</b>	0,5251	0,5315	0,5384	0,5414	0,5263	0,5015	0,5380	0,5574
<b>165</b>	0,5254	0,5316	0,5386	0,5415	0,5264	0,5013	0,5380	0,5578
<b>166</b>	0,5257	0,5316	0,5387	0,5415	0,5264	0,5016	0,5381	0,5577
<b>167</b>	0,5260	0,5316	0,5388	0,5416	0,5264	0,5017	0,5382	0,5578
<b>168</b>	0,5262	0,5317	0,5389	0,5416	0,5264	0,5018	0,5382	0,5578
<b>169</b>	0,5264	0,5318	0,5391	0,5416	0,5264	0,5020	0,5383	0,5581
<b>170</b>	0,5268	0,5319	0,5392	0,5416	0,5266	0,5020	0,5383	0,5581
<b>171</b>	0,5271	0,5319	0,5394	0,5416	0,5266	0,5021	0,5383	0,558
<b>172</b>	0,5273	0,5319	0,5394	0,5416	0,5266	0,5022	0,5383	0,558
<b>173</b>	0,5276	0,5320	0,5395	0,5416	0,5266	0,5022	0,5384	0,5584
<b>174</b>	0,5281	0,5321	0,5396	0,5417	0,5266	0,5022	0,5385	0,5584
<b>175</b>	0,5285	0,5322	0,5397	0,5417	0,5267	0,5023	0,5385	0,5586
<b>176</b>	0,5289	0,5323	0,5398	0,5418	0,5268	0,5023	0,5386	0,5587
<b>177</b>	0,5292	0,5324	0,5398	0,5418	0,5268	0,5023	0,5387	0,5586

<b>178</b>	0,5295	0,5325	0,5401	0,5419	0,5268	0,5024	0,5388	0,5587
<b>179</b>	0,5300	0,5325	0,5403	0,5419	0,5269	0,5025	0,5389	0,5589
<b>180</b>	0,5303	0,5326	0,5402	0,5419	0,5269	0,5026	0,5389	0,559
<b>181</b>	0,5305	0,5326	0,5402	0,5419	0,5269	0,5026	0,5390	0,559
<b>182</b>	0,5307	0,5327	0,5404	0,5419	0,5270	0,5027	0,5390	0,5593
<b>183</b>	0,5313	0,5328	0,5403	0,5420	0,5270	0,5028	0,5391	0,5593
<b>184</b>	0,5316	0,5328	0,5405	0,5420	0,5270	0,5028	0,5392	0,559
<b>185</b>	0,5319	0,5328	0,5407	0,5420	0,5272	0,5029	0,5392	0,559
<b>186</b>	0,5327	0,5329	0,5407	0,5420	0,5272	0,5029	0,5392	0,5592
<b>187</b>	0,5333	0,5330	0,5407	0,5421	0,5272	0,5030	0,5392	0,5593
<b>188</b>	0,5337	0,5331	0,541	0,5421	0,5272	0,5031	0,5393	0,5593
<b>189</b>	0,5343	0,5331	0,541	0,5421	0,5273	0,5032	0,5394	0,5593
<b>190</b>	0,5346	0,5331	0,5411	0,5421	0,5273	0,5032	0,5394	0,5598
<b>191</b>	0,5349	0,5332	0,5412	0,5422	0,5274	0,5033	0,5395	0,5595
<b>192</b>	0,5352	0,5333	0,5413	0,5422	0,5274	0,5034	0,5395	0,5596
<b>193</b>	0,5355	0,5333	0,5415	0,5422	0,5273	0,5034	0,5395	0,56
<b>194</b>	0,5359	0,5334	0,5416	0,5422	0,5274	0,5035	0,5396	0,5601
<b>195</b>	0,5363	0,5334	0,5416	0,5422	0,5276	0,5035	0,5396	0,5603
<b>196</b>	0,5366	0,5335	0,5418	0,5422	0,5276	0,5036	0,5396	0,5606
<b>197</b>	0,5369	0,5336	0,5419	0,5421	0,5277	0,5038	0,5397	0,5606
<b>198</b>	0,5372	0,5337	0,542	0,5423	0,5277	0,5039	0,5398	0,5609
<b>199</b>	0,5375	0,5339	0,542	0,5423	0,5278	0,5040	0,5398	0,5612
<b>200</b>	0,5379	0,5339	0,5423	0,5424	0,5279	0,5041	0,5399	0,561
<b>201</b>	0,5382	0,5340	0,5423	0,5425	0,5279	0,5041	0,5399	0,5612
<b>202</b>	0,5384	0,5340	0,5423	0,5426	0,5280	0,5042	0,5399	0,5612
<b>203</b>	0,5386	0,5340	0,5426	0,5426	0,5281	0,5043	0,5401	0,561
<b>204</b>	0,5389	0,5341	0,5426	0,5426	0,5282	0,5042	0,5401	0,5613
<b>205</b>	<b>0,5391</b>	0,5342	0,5426	0,5426	0,5284	0,5044	0,5401	0,5612

<b>206</b>	0,5328	0,5343	0,5429	0,5426	0,5285	0,5044	0,5402	0,5614
<b>207</b>	0,5283	0,5343	0,543	0,5427	0,5285	0,5046	0,5403	0,5618
<b>208</b>	0,5250	0,5344	0,5431	0,5428	0,5286	0,5047	0,5404	0,5615
<b>209</b>	0,5224	0,5345	0,5432	0,5428	0,5288	0,5047	0,5404	0,5614
<b>210</b>	0,5203	0,5345	0,5435	0,5429	0,5289	0,5048	0,5405	0,5615
<b>211</b>	0,5186	0,5346	0,5435	0,5429	0,5290	0,5049	0,5405	0,5615
<b>212</b>	0,5173	0,5346	0,5437	0,5429	0,5291	0,5050	0,5406	0,5618
<b>213</b>	0,5157	0,5347	0,5439	0,5430	0,5292	0,5051	0,5407	0,5617
<b>214</b>	0,5145	0,5347	0,544	0,5431	0,5294	0,5052	0,5407	0,5618
<b>215</b>	0,5135	0,5347	0,5441	0,5432	0,5294	0,5053	0,5407	0,5622
<b>216</b>	0,5125	0,5348	0,5442	0,5432	0,5295	0,5055	0,5408	0,5621
<b>217</b>	0,5109	0,5349	0,5447	0,5433	0,5297	0,5056	0,5410	0,5618
<b>218</b>	0,5099	0,5349	0,5449	0,5434	0,5298	0,5056	0,5410	0,5623
<b>219</b>	0,5090	0,5349	0,545	0,5435	0,5299	0,5058	0,5410	0,5623
<b>220</b>	0,5081	0,5350	0,5453	0,5435	0,5300	0,5059	0,5411	0,5627
<b>221</b>	0,5065	0,5351	0,5457	0,5436	0,5301	0,5060	0,5411	0,5624
<b>222</b>	0,5056	0,5352	0,5458	0,5435	0,5302	0,5060	0,5413	0,5624
<b>223</b>	0,5047	0,5352	0,546	0,5437	0,5303	0,5062	0,5413	0,5625
<b>224</b>	0,5040	0,5352	0,5462	0,5438	0,5304	0,5062	0,5413	0,5624
<b>225</b>	0,5032	0,5352	0,5465	0,5438	0,5305	0,5064	0,5413	0,5627
<b>226</b>	0,5022	0,5354	0,5466	0,5439	0,5307	0,5065	0,5414	0,5627
<b>227</b>	0,5015	0,5367	0,5468	0,5439	0,5307	0,5066	0,5414	0,5627
<b>228</b>	0,5007	0,5370	0,5471	0,5441	0,5307	0,5068	0,5415	0,5628
<b>229</b>	0,5001	0,5372	0,5473	0,5441	0,5309	0,5069	0,5416	0,563
<b>230</b>	0,4992	0,5375	0,5474	0,5441	0,5310	0,5070	0,5416	0,5629
<b>231</b>	0,4982	0,5377	0,5475	0,5442	0,5311	0,5071	0,5416	0,5632
<b>232</b>	0,4970	0,5380	0,5477	0,5443	0,5313	0,5072	0,5417	0,5633
<b>233</b>	0,4962	0,5382	0,5479	0,5444	0,5314	0,5074	0,5418	0,5633

234	0,4955	0,5384	0,5481	0,5444	0,5315	0,5074	0,5419	0,5631
235	0,4950	0,5386	0,5482	0,5445	0,5316	0,5076	0,5420	0,5632
236	0,4946	0,5386	0,5484	0,5446	0,5316	0,5078	0,5422	0,5632
237	0,4940	0,5389	0,5485	0,5447	0,5318	0,5080	0,5423	0,5634
238	0,4934	0,5390	0,5488	0,5447	0,5319	0,5081	0,5424	0,5637
239	0,4928	0,5392	0,549	0,5448	0,5319	0,5084	0,5424	0,5639
240	0,4924	0,5392	0,549	0,5449	0,5321	0,5087	0,5425	0,5639
241	0,4919	0,5394	0,5492	0,5450	0,5322	0,5088	0,5426	0,5641
242	0,4916	0,5395	0,5497	0,5450	0,5323	0,5093	0,5427	0,5642
243	0,4913	0,5396	0,55	0,5452	0,5324	0,5095	0,5429	0,5641
244	0,4911	0,5399	0,5503	0,5453	0,5325	0,5098	0,5429	0,5641
245	0,4907	0,5403	0,5506	0,5453	0,5326	0,5102	0,5430	0,5642
246	0,4903	0,5402	0,5508	0,5454	0,5327	0,5108	0,5431	0,5639
247	0,4900	0,5403	0,5511	0,5455	0,5328	0,5112	0,5432	0,5643
248	0,4896	0,5403	<b>0,5517</b>	0,5456	0,5328	0,5116	0,5432	0,5642
249	0,4894	0,5404	0,5408	0,5456	0,5329	0,5120	0,5433	0,5643
250	0,4891	0,5406	0,5284	0,5456	0,5330	0,5122	0,5434	0,5643
251	0,4890	<b>0,5407</b>	0,5224	0,5471	0,5331	0,5126	0,5435	0,5644
252	0,4889	0,5407	0,5162	0,5477	0,5331	0,5129	0,5435	0,5646
253	0,4888	0,5134	0,5105	0,5481	0,5331	0,5131	0,5435	0,5646
254	0,4888	0,5123	0,5067	0,5484	0,5332	0,5133	0,5436	0,5646
255	0,4885	0,5112	0,5035	0,5487	0,5334	0,5139	0,5437	0,5647
256	0,4882	0,5102	0,5015	0,5493	0,5335	0,5144	0,5438	0,5646
257	0,4882	0,5093	0,5004	0,5496	0,5336	0,5148	0,5438	0,5646
258	0,4880	0,5084	0,4995	0,5500	0,5337	0,5151	0,5438	0,5649
259	0,4879	0,5070	0,4989	0,5505	0,5337	0,5157	0,5440	0,5649
260	0,4878	0,5059	0,4986	0,5507	0,5339	0,5161	0,5441	0,565
261	0,4878	0,5051	0,4984	0,5509	0,5339	0,5165	0,5442	0,5651

262	0,4877	0,5045	0,4982	0,5511	0,5340	0,5169	0,5443	0,5651
263	0,4876	0,5040	0,4981	0,5514	0,5340	0,5175	0,5440	0,5652
264	0,4876	0,5037	0,4984	0,5517	0,5341	0,5180	0,5441	0,5654
265	0,4877	0,5033	0,4984	0,5518	0,5341	0,5184	0,5442	0,5654
266	0,4877	0,5031	0,4985	0,5520	0,5343	0,5187	0,5444	0,5655
267	0,4877	0,5029	0,4985	0,5523	0,5343	0,5194	0,5445	0,5655
268	0,4876	0,5026	0,4985	0,5526	0,5343	0,5200	0,5446	0,5654
269	0,4876	0,5024	0,4986	0,5530	0,5346	0,5203	0,5447	0,5654
270	0,4875	0,5022	0,4986	<b>0,5535</b>	<b>0,5348</b>	0,5206	0,5449	0,5653
271	0,4875	0,5020	0,4986	0,5150	0,5102	0,5207	0,5450	0,5658
272	0,4874	0,5018	0,4987	0,5148	0,5033	0,5209	0,5453	0,5659
273	0,4875	0,5016	0,4987	0,5127	0,5012	0,5212	0,5453	0,566
274	0,4876	0,5015	0,4988	0,5110	0,4992	0,5213	0,5455	0,5661
275	0,4877	0,5013	0,4987	0,5098	0,4974	0,5215	0,5456	0,5663
276	0,4878	0,5013	0,4988	0,5094	0,4962	0,5218	0,5458	0,5666
277	0,4877	0,5015	0,4987	0,5093	0,4954	0,5220	0,5460	0,5669
278	0,4878	0,5016	0,4988	0,5095	0,4947	0,5222	0,5464	0,5668
279	0,4879	0,5016	0,4988	0,5095	0,4943	0,5224	0,5467	0,567
280	0,4879	0,5017	0,4988	0,5096	0,4940	0,5228	0,5470	0,5673
281	0,4881	0,5018	0,4988	0,5098	0,4937	0,5232	0,5474	0,5673
282	0,4882	0,5020	0,4989	0,5099	0,4932	0,5236	0,5477	0,5673
283	0,4883	0,5020	0,4989	0,5101	0,4931	0,5238	0,5480	0,5675
284	0,4883	0,5021	0,4989	0,5100	0,4930	0,5242	0,5482	0,5676
285		0,5021	0,499	0,5099	0,4929	0,5245	0,5487	0,5677
286		0,5021	0,499	0,5098	0,4933	0,5248	0,5492	0,5679
287		0,5022	0,4986	0,5099	0,4934	0,5251	0,5499	0,5679
288		0,5023	0,4986	0,5099	0,4935	0,5252	0,5502	0,5682
289		0,5024	0,4986	0,5101	0,4936	0,5257	0,5506	0,5682

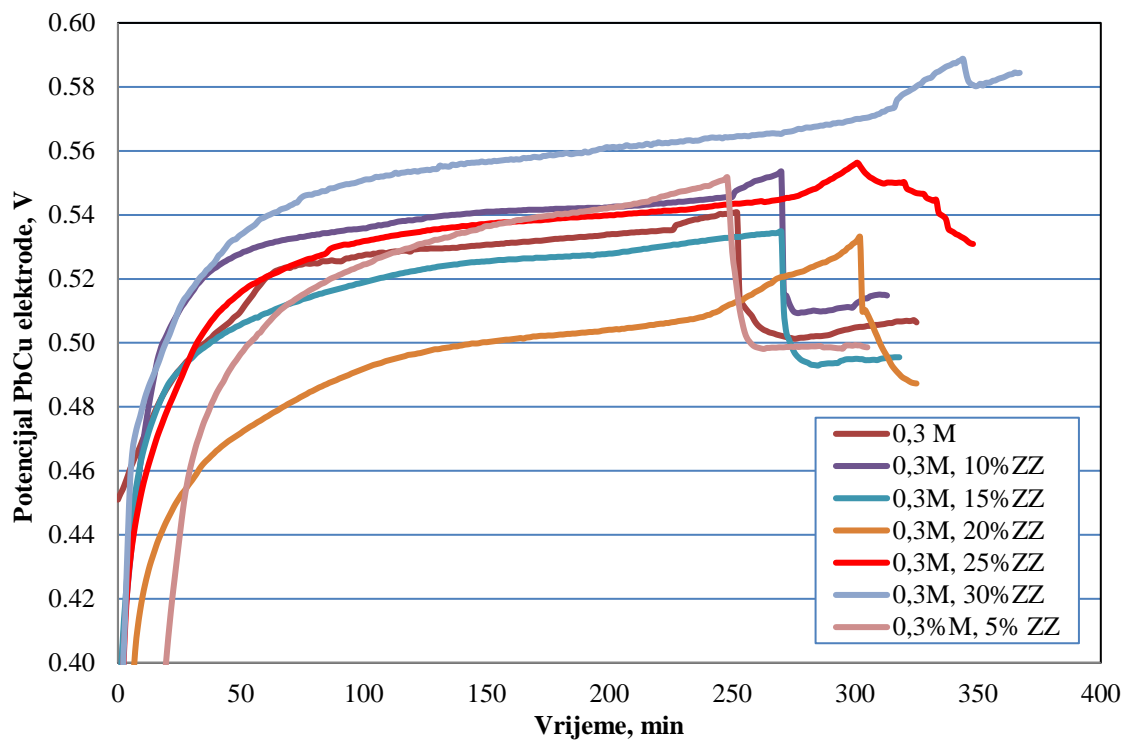
290		0,5026	0,4986	0,5102	0,4936	0,5261	0,5511	0,5682
291		0,5029	0,4985	0,5103	0,4936	0,5264	0,5514	0,5686
292		0,5032	0,4984	0,5106	0,4937	0,5267	0,5520	0,5686
293		0,5035	0,4983	0,5108	0,4937	0,5272	0,5524	0,5688
294		0,5037	0,4983	0,5109	0,4943	0,5277	0,5528	0,5688
295		0,5039	0,4982	0,5110	0,4945	0,5284	0,5533	0,5688
296		0,5041	0,4991	0,5111	0,4948	0,5288	0,5539	0,5691
297		0,5042	0,4992	0,5112	0,4949	0,5297	0,5543	0,5693
298		0,5044	0,4992	0,5111	0,4949	0,5301	0,5549	0,5694
299		0,5046	0,4991	0,5110	0,4949	0,5309	0,5554	0,5696
300		0,5048	0,4993	0,5119	0,4950	0,5314	0,5559	0,5699
301		0,5049	0,4992	0,5126	0,4950	0,5322	<b>0,5563</b>	0,57
302		0,5050	0,4992	0,5130	0,4949	<b>0,5331</b>	0,5553	0,57
303		0,5050	0,4989	0,5136	0,4949	0,5098	0,5542	0,5702
304		0,5051	0,4987	0,5139	0,4946	0,5103	0,5532	0,5703
305		0,5053	0,4986	0,5139	0,4946	0,5090	0,5525	0,5704
306		0,5053		0,5145	0,4946	0,5074	0,5518	0,5706
307		0,5054		0,5147	0,4947	0,5057	0,5514	0,5709
308		0,5056		0,5149	0,4947	0,5037	0,5509	0,571
309		0,5056		0,5150	0,4946	0,5020	0,5505	0,5714
310		0,5057		0,5151	0,4949	0,5001	0,5502	0,5716
311		0,5058		0,5150	0,4951	0,4985	0,5499	0,5722
312		0,5059		0,5150	0,4952	0,4971	0,5498	0,5723
313		0,5061		0,5148	0,4953	0,4958	0,5501	0,5729
314		0,5062			0,4954	0,4943	0,5501	0,5731
315		0,5062			0,4954	0,4929	0,5501	0,5733
316		0,5065			0,4955	0,4919	0,5500	0,5736
317		0,5067			0,4955	0,4910	0,5500	0,5758

318		0,5067			0,4955	0,4902	0,5501	0,5766
319		0,5067				0,4894	0,5500	0,5774
320		0,5068				0,4889	0,5502	0,5779
321		0,5069				0,4885	0,5483	0,5783
322		0,5068				0,4880	0,5478	0,5787
323		0,5069				0,4876	0,5475	0,5792
324		0,5071				0,4874	0,5471	0,5796
325		0,5064				0,4873	0,5468	0,5802
326							0,5467	0,5807
327							0,5466	0,5811
328							0,5465	0,582
329							0,5454	0,5824
330							0,5450	0,5827
331							0,5447	0,5829
332							0,5444	0,5838
333							0,5447	0,5845
334							0,5407	0,5848
335							0,5400	0,5853
336							0,5395	0,5858
337							0,5386	0,5863
338							0,5356	0,5866
339							0,5350	0,5869
340							0,5346	0,5874
341							0,5340	0,5874
342							0,5337	0,588
343							0,5332	0,5883
344							0,5328	<b>0,5887</b>
345							0,5323	0,5849

<b>346</b>							0,5316	0,582
<b>347</b>							0,5311	0,581
<b>348</b>							0,5309	0,5806
<b>349</b>								0,5802
<b>350</b>								0,5804
<b>351</b>								0,581
<b>352</b>								0,5804
<b>353</b>								0,5812
<b>354</b>								0,5813
<b>355</b>								0,5814
<b>356</b>								0,5819
<b>357</b>								0,582
<b>358</b>								0,5824
<b>359</b>								0,5827
<b>360</b>								0,5829
<b>361</b>								0,5832
<b>362</b>								0,5836
<b>363</b>								0,5839
<b>364</b>								0,584
<b>365</b>								0,5845
<b>366</b>								0,5843
<b>367</b>								0,5844

Obradom rezultata iz tablice 8 dobije se grafički prikaz promjene elektrodnog potencijala cementnih pasti CEM I uz različite udjele zasićenog zeolita uz pomoć Pb-Cu elektrode u ovisnosti o vremenu hidratacije uzorka (slika 15).





Slika 15. Zajednički prikaz ovisnosti promjene elektrodnog potencijala o vremenu hidratacije za cimente paste s konstantim dodatkom 0,3 % melmenta, dodatkom zasićenog zeolita od 0 do 30 mas. %, pri  $T = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$  i  $V/C = 0,3$

## 4. RASPRAVA

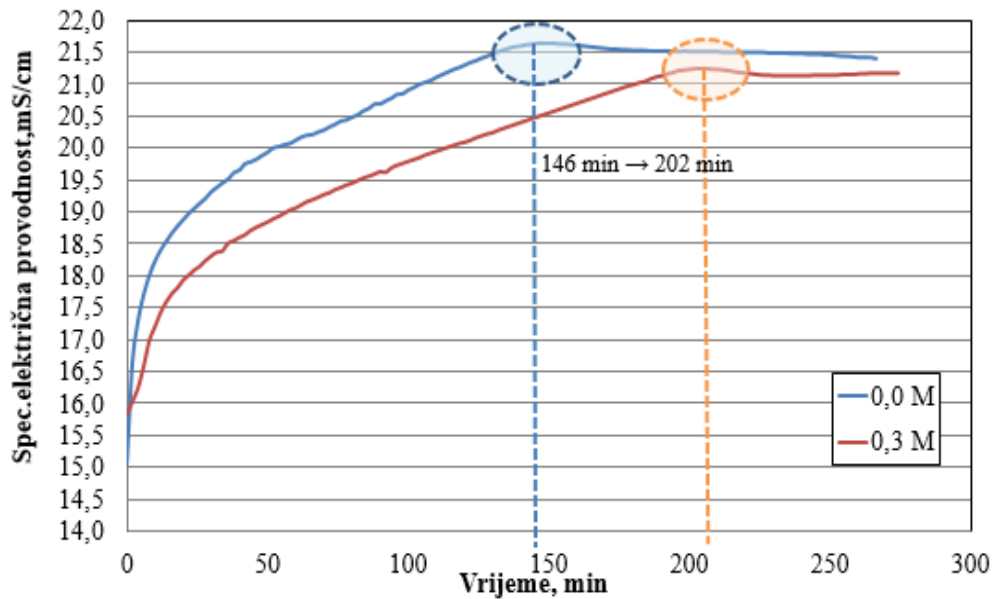
Zbog kompleksnosti sastava portland cementa i dodataka koji sadrže teške metale, proces hidratacije je vrlo složen. Tijekom hidratacije odvija se niz međusobnih kemijskih reakcija između sastojaka cementa i sastojaka iz sastava dodataka u vodenom mediju. Te reakcije se međusobno preklapaju i odvijaju različitim brzinama. Ovakav reakcijski sustav cement-dodatak-voda, s vremenom prelazi iz lakoobradljive cementne paste u čvrstu kamenu sličnu tvar.<sup>8</sup>

### 4.1. UTJECAJ DODATAKA NA SPECIFIČNU PROVODNOST CEMENTNIH PASTI

Mjerenja specifične električne provodnosti omogućuju praćenje procesa hidratacije, strukturnih promjena i vremena vezanja u cementnim pastama i mortovima.<sup>23</sup>

Električna provodnost se javlja pod utjecajem gibanja iona. Kada cement reagira s vodom, dolazi do oslobađanja  $\text{Ca(OH)}_2$  tijekom procesa hidratacije te dolazi do potpunog razlaganja alkalijskih sulfata na  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$  i  $\text{SO}_4^{2-}$  ione. Vrijednost konduktometrijskog maksimuma ovisi o broju i pokretljivosti ovih iona. Novonastali hidratacijski produkti (C-S-H i etringit) prevlače cementne čestice, što dovodi do stvaranja izolacijskog sloja koji sprječava pokretljivost iona te dovodi do smanjenja provodnosti.<sup>24</sup> Vrijeme pojave maksimuma predstavlja ujedno i početak vezanja.

Na slici 16 se vidi da uzorak cementne paste bez dodatka melmenta ima kraće vrijeme postizanja maksimuma, tj. 146 minuta, dok je uzorku cementne paste s dodatkom 0,3 % melmenta potrebno 202 minute za postizanje maksimuma, a vrijednosti maksimuma su niže.



Slika 16. Specifične električne provodnosti cementne paste bez dodatka melmenta (0,0 M) i cementne paste s dodatkom melmenta (0,3 M) u ovisnosti o vremenu hidratacije

Za pripravu cementnih pasti u praksi se koristi vodocementni omjer koji odgovara normalnoj konzistenciji, razlog tome je da se doda optimalna količina vode te da cementni kamen ima zadovoljavajuću čvrstoću. Vodocementni omjer  $V/K = 0,5$  koristi se radi osiguravanja potpunog kvašenja cementa. Pri ovim mjerenjima najveću vrijednost specifične električne provodnosti ima cementna pasta bez dodatka zasićenog zeolita, dok povećanjem udjela zasićenog zeolita maksimumi poprimaju niže vrijednosti i pojavljuju se u kasnijim vremenima hidratacije, što je prikazano na slici 14.

Iz rezultata prikazanih u tablici 7 i na slici 14 vidi se da se uz dodatak 0,3 % melmenta, bez dodatka zasićenog zeolita, maksimalna provodnost cementne paste postiže nakon 202 minute. Dodatkom zeolita od 5 do 30 mas. % maksimalna provodnost se postiže u vremenskom periodu od 234 do 362 minute. Povećanje udjela zasićenog zeolita u cementnom sustavu usporava hidratacije, maksimumi se odgađaju, a vrijednosti maksimalne provodnosti su niže.

Prikaz vremena hidratacije do pojave maksimuma na krivulji  $\kappa = f(t)$  za pojedini udjel zasićenog zeolita u cementnoj pasti prikazan je u tablici 9.

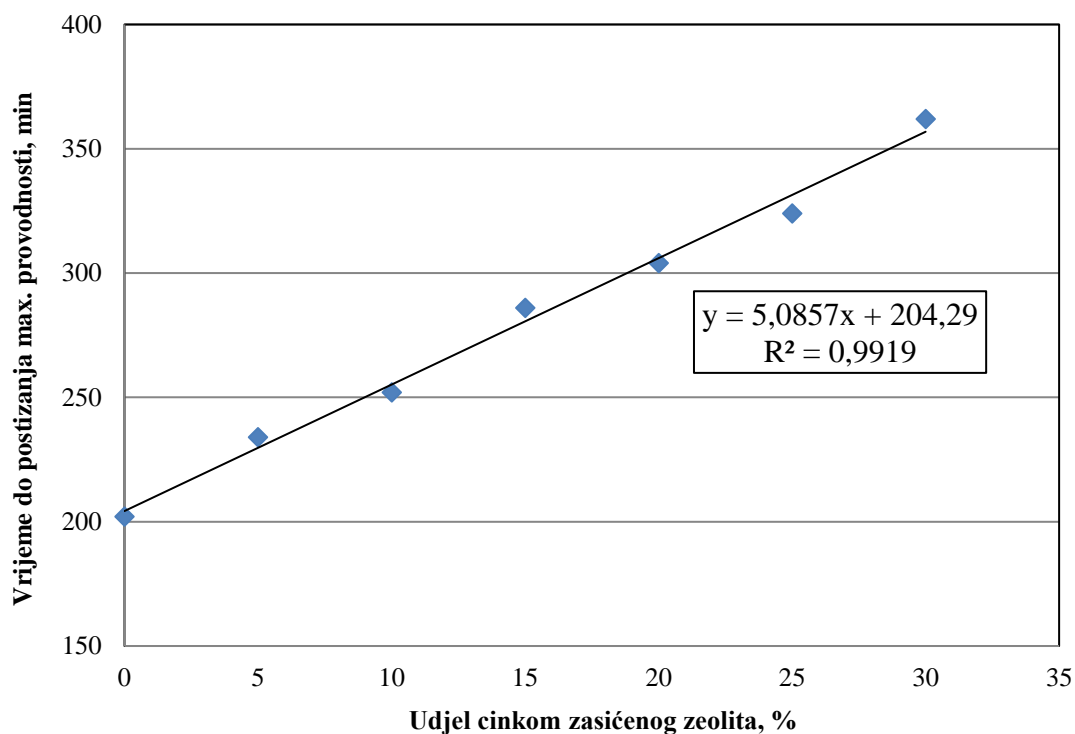
Tablica 9. Prikaz vremena pojave maksimuma specifične provodnosti za pojedini udjel zasićenog zeolita u cementnoj pasti

<b>Dodatak zasićenog zeolita, %</b>	<b>Vrijeme do max. provodnosti, min</b>
0	202
5	234
10	252
15	286
20	304
25	324
30	362

Na osnovu tablice 9 konstruiran je dijagram (slika 17) ovisnosti vremena pojave maksimuma specifične električne provodnosti cementnih pasti o dodatku zasićenog zeolita.

Iz eksperimentalnih podataka vremena pojave maksimalne provodnosti za pojedine dodatke zasićenog zeolita određen je matematički model pomoću kojeg je moguće predvidjeti vrijeme pojave maksimalne provodnosti (početak vezanja uzorka) za bilo koji dodatak zasićenog zeolita u rasponu od 0 do 30 mas. %.

Na slici 17 kvadratići predstavljaju dobivenu mjernu vrijednost vremena pojave maksimuma specifične električne provodnosti o udjelu dodatka zasićenog zeolita, dok puna linija predstavlja matematičku funkciju ovisnosti vremena pojave maksimuma specifične električne provodnosti o udjelu dodatka zasićenog zeolita.



Slika 17. Grafički prikaz ovisnosti specifične električne provodnosti cementnih pasti o dodatku zasićenog zeolita

Matematička ovisnost specifične električne provodnosti cementnih pasti o dodatku zasićenog zeolita može se opisati izrazom:

$$y = 5,0857x + 204,29$$

gdje je:

y – vrijeme pojave maksimalne specifične električne provodnosti, min i

x – dodatak zasićenog zeolita, mas. %.

Slaganje matematičkog modela s eksperimentalnim podacima opisuje vrijednost  $R^2$  koja iznosi  $R^2 = 0,9919$  iz čega zaključujemo da je slaganje jako dobro.

Primjer:

Ako je zadani udjel dodatka zasićenog zeolita 7 mas. % ( $x = 7$ ), uvrštavanjem te vrijednosti u jednadžbu slijedi:

$$y = 5,0857 \cdot 7 + 204,29$$

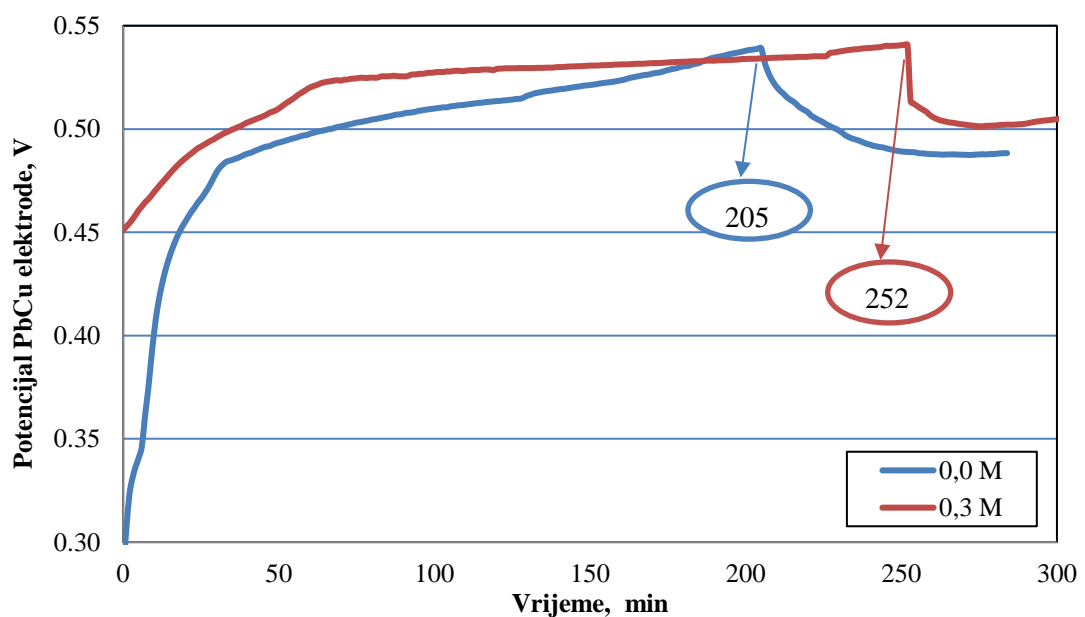
$$y = 239,9 \text{ min.}$$

Izračunata vrijednost za  $y$  iznosi 239,9 min i predstavlja vrijeme pojave maksimuma specifične električne provodnosti za uzorak cementne paste sa 7 mas. % zasićenog zeolita.

#### 4.2. UTJECAJ DODATAKA NA POČETAK I KRAJ VEZANJA CEMENTNIH PASTI

Utjecaj dodatka zasićenog zeolita na vrijeme vezanja ispitivan je na cementnim pastama. Rezultati ispitivanja vremena vezanja prikazani su ranije u tablici 8 i na slici 15.

Na slici 18 prikazana je usporedba promjene elektrodnog potencijala cementnih pasti CEM I bez dodatka melmenta te sa dodatkom 0,3 % melmenta, pri  $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$  i  $V/C = 0,3$ .



Slika 18. Zajednički prikaz ovisnosti promjene elektrodnog potencijala o vremenu hidratacije za cementne paste sa i bez dodatka melmenta

Iz slike 18 se vidi da je za uzorak CEM I bez dodatka melmenta i zasićenog zeolita vrijeme početka vezanja je u 205. minuti, dok je kraj u 262. minuti. Dodatkom 0,3 % melmenta, početak vezanja je u 252. minuti, a kraj je u 276. minuti. Iz navedenih rezultata može se zaključiti da dodatak melmenta pri vodocementnom omjeru  $V/C = 0,3$  pomiče vrijeme vezanja prema kasnijim vremenima hidratacije, no utjecaj na hidratacijske procese je manji nego pri većem  $V/C$  omjeru, kao što je bio slučaj kod konduktometrijskih mjerenja.

Iz rezultata prikazanih u tablici 8 i na slici 15 se vidi da se prilikom početka vremena vezanja registrira nagli porast promjene potencijala pod utjecajem uvučenog zraka u cementnu pastu kada dolazi do oksidacije bakrene elektrode. Stvaranje oksidnog sloja na površini elektrode dovodi do promjene elektrodnog potencijala.

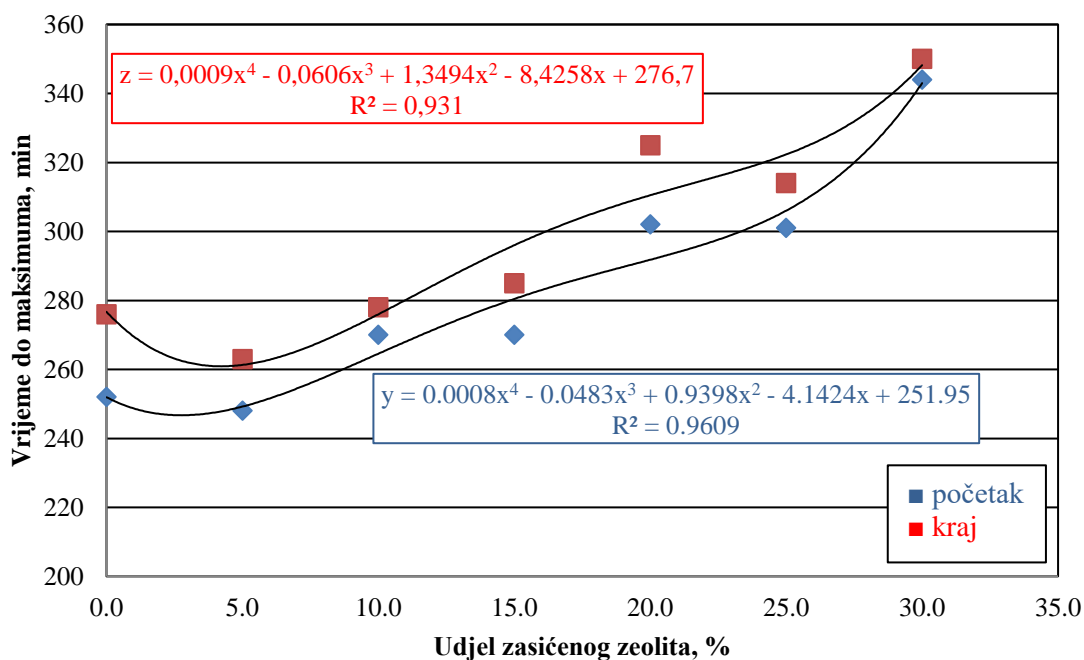
Rezultati određivanja vremena vezanja cementnih uzoraka uz dodatke prikazani su u tablici 10.

Tablici 10. Prikaz vremena vezanja uzoraka cementnih pasti s različitim udjelima melmenta i zasićenog zeolita

<b>Dodatak M,</b>	<b>Dodatak</b>	<b>Vrijeme do max. Pb-Cu</b>	<b>Vrijeme do max. Pb-Cu</b>
<b>%</b>	<b>ZZ</b>	<b>potencijala</b>	<b>potencijala</b>
		<b>početak, min</b>	<b>kraj, min</b>
0,0	0,0	205	262
0,3	0,0	252	276
0,3	5,0	248	263
0,3	10,0	270	278
0,3	15,0	270	285
0,3	20,0	302	325
0,3	25,0	301	314
0,3	30,0	344	350

Iz ovisnosti vremena vezanja o udjelu dodatka (tablica 10) određene su funkcijske ovisnosti pomoću kojih je moguće procijeniti početak i kraj vezanja za bilo koji udjel dodatka.

Na slici 19 prikazana je funkcijska ovisnost vremena vezanja o dodatku zasićenog zeolita.



Slika 19. Prikaz funkcijske ovisnosti vremena vezanja o udjelu zasićenog zeolita

Matematička ovisnost početka i kraja vezanja cementnih pasti o dodatku zasićenog zeolita može se opisati izrazom:

početak:

$$y = 0,0008x^4 - 0,0483x^3 + 0,9398x^2 - 4,1424x + 251,95$$

kraj:

$$z = 0,0009x^4 - 0,0606x^3 + 1,3494x^2 - 8,4258x + 276,7$$

gdje je:

x – dodatak zasićenog zeolita, mas. %,

y – početak vezanja, min,

z – kraj vezanja, min.

Slaganje matematičkog modela s eksperimentalnim podacima opisuje vrijednost  $R^2$  koja iznosi  $R^2 = 0,9609$  za početak vezanja, a  $R^2 = 0,931$  kod određivanja kraja vezanja.



Primjer:

Određivanje početka i kraja vezanja za dodatak zasićenog zeolita od 7 mas. %

$x = 7$  mas. %

početak:

$$y = 0,0008 \cdot 7^4 - 0,0483 \cdot 7^3 + 0,9398 \cdot 7^2 - 4,1424 \cdot 7 + 251,95$$

$$y = 254,4 \text{ min}$$

kraj:

$$z = 0,0009 \cdot 7^4 - 0,0606 \cdot 7^3 + 1,3494 \cdot 7^2 - 8,4258 \cdot 7 + 276,7$$

$$z = 265,2 \text{ min}$$

#### **4.2.1. Pogreške pri određivanju početka i kraja vezanja pomoću Pb-Cu elektrode**

Usporedbom rezultata vremena vezanja uočeno je značajno odstupanje (slika 15, tablica 10). Naime, ako se jedna serija uzoraka ispita pod točno istim uvjetima, treba postojati pravilnost da se sa svakim dodatkom zeolita vrijeme vezanja odgađa, međutim prilikom naših mjerenja, to nije slučaj.

Mogući razlozi odstupanja su izuzetno velika osjetljivost metode na vanjske utjecaje kao što je temperatura, jer iako se uzorak termostatira na 20 °C jedan dio elektrode je na zraku, tj. nije uronjen u cementu pastu. Drugi mogući razlog je vlažnost/suhoća zraka. Naime, ako je zrak suh, prije će doći do oksidacije, a ako je zrak vlažan, vezanje će se odgoditi. Također, razlog odstupanja može biti i pogreška u radu. Svaki uzorak mora biti pripremljen na točno isti način te elektroda prilikom svakog mjerenja mora biti uronjena tako da točno 2 mm bakrenog prstena bude izvan cementne paste. Pri većem udjelu dodatka zeolita, cementna pasta je tvrđa te se može dogoditi da ako se elektroda dobro ne uroni ili se nakon uranjanja pomjera („popravlja“) da se stvori šupljina te jedan dio cementne paste ne dodiruje elektrodu.

Radi navedenih odstupanja pri određivanju početka i kraja vezanja, može se reći da je ova metoda izuzetno osjetljiva, kako na vanjske utjecaje (temperaturu, vlažnost zraka) tako i na način pripreme uzorka za izvedbu mjerenja.

## 5. ZAKLJUČCI

Na temelju provedenih mjerenja i dobivenih rezultata može se zaključiti:

- Određivanjem specifične električne provodnosti u cementnim pastama s dodacima zasićenog zeolita u udjelima od 0 do 30 mas. % može se odrediti utjecaj takvoga dodatka na početak vezanja cementnog kompozita praćenjem pojave maksimuma specifične provodnosti.
- Povećanjem udjela dodatka zasićenog zeolita u cementnom kompozitu usporava se vezanje kompozita, a maksimumi specifičnih provodnosti javljaju se pri nižim vrijednostima.
- Određen je matematički model koji opisuje pojavu maksimalne specifične provodnosti s obzirom na količinu dodanog zasićenog zeolita:

$$f(y): y = 5,0857x + 204,29 \quad (R^2 = 0,9919)$$

- Vrijeme početka i kraja vezanja cementnih pasti s dodatkom zasićenog zeolita može se odrediti korištenjem Pb-Cu elektrode.
- Određeni su modeli (funkcije) početka i kraja vezanja pomoću koji je moguće procijeniti vrijeme vezanja za bilo koji dodatak zeolita u udjelima od 0 do 30 mas. %:

$$f(y): y = 0,0008x^4 - 0,0483x^3 + 0,9398x^2 - 4,1424x + 251,95 \quad (R^2 = 0,9609)$$

$$f(z): z = 0,0009x^4 - 0,0606x^3 + 1,3494x^2 - 8,4258x + 276,7 \quad (R^2 = 0,931)$$

- Metoda određivanja početka i kraja vezanja cementnih pasti pomoću Pb-Cu elektrode je izuzetno osjetljiva na vanjske utjecaje (temperatura, vlažnost zraka) kao i na samu pripremu uzorka i izvedu mjerenja.

## 6. LITERATURA

1. N. Štimer, Utjecaj građevnog materijala na okoliš, Radovi Zavoda za znanstveni i umjetnički rad u Požegi, **1** (2012) 293-311.
2. M. Radeka, T. Milović, M. Malešev, V. Radonjanin, M. Laban, Proces hidratacije i čvrstoća pri pritisku cementnih pasta koje sadrže prirodni zeolit, Građevinski materijali i konstrukcije, **59** (2016) 29-45.
3. P. Krolo, R. Krstulović, P. Dabić, A. Žmikić, A. Bubić, The stabilization of hazardous zeolite wastes in cement composites and its effect on hydration processes, Materiali in tehnologije, **37** (6) (2003) 327-332.
4. N. Vrbos, Dodaci za cementne kompozite - Nastavni materijali, Fakultet kemijskog inženjerstvo i tehnologije, Zagreb, 2016.
5. A. Đureković, Cement, cementni kompozit i dodaci za beton, Institut građevinarstva Hrvatske i Školska knjiga, Zagreb, 1996.
6. P. Krolo, Tehnologija veziva i kompozitnih materijala, Kemijsko-tehnološki fakultet, Split, 1999.
7. D. Vrkljan, M. Klanfar, Cement, Tehnologija nemetalnih mineralnih sirovina, Rudarsko-geološko-naftni fakultet, Zagreb, 2010.
8. D. Barbir, Studija utjecaja štetnih otpada na procese hidratacije i fizikalno-kemijska te mehanička svojstva cementnih kompozita, doktorska disertacija, Kemijsko-tehnološki fakultet, Split, 2013.
9. J. Zelić, Z. Osmanović, Čvrstoća i trajnost cementnih kompozita, Kemijsko-tehnološki fakultet, Split, 2014.
10. I. Jelinić, Kemizam hidratacije portland cementa u normalnim uslovima, Cement, **4** (1966) 155-170.

11. J. Young, Hydration mechanisms of organic admixtures with hydrating cement compounds, 54th Annual Meeting of the Transportation Research Board, Washington, 1975.
12. N. Ukrainczyk, Razvoj modela procesa hidratacije cementa, doktorska disertacija, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2009.
13. N. Bijelić, Praćenje transformacije cementnih kompozita iz pseudo-viskoznog u kruto stanje elastičnim valovima, Građevinski fakultet, Zagreb, 2009.
14. R. D. Spence, C. Shi, Stabilization and Solidification of Hazardous Radioactive and Mixed Wastes, CRC Press, Boca Raton, 2005.
15. M. Ugrina, Kemijska modifikacija prirodnog zeolita klinoptilolita - analiza ravnoteže i kinetike vezivanja kadmija i cinka iz vodenih otopina, doktorska disertacija, Kemijsko-tehnološki fakultet, Split, 2014.
16. B. Vojnović, K. Margeta, M. Šiljeg, Š. Cerjan Stefanović, Lj. Bokić, Primjena prirodnih zeolita u zaštiti okoliša, *Sigurnost*, **55** (3) (2013) 209-218.
17. T. Perraki, G. Kakali, F. Kontoleon, The effect of natural zeolites on the early hydration of Portland cement, *Microporous and Mesoporous Materials*, **61** (2003) 205-212.
18. S. Y. N. Chan, X. Ji, Comparative study of the initial surface absorption and chloride diffusion of high performance zeolite, silica fume and PFA concretes, *Cement and Concrete Composites*, **21** (1999) 293-300.
19. I. Piljac, Senzori fizikalnih veličina i elektroanalitičke metode, Media Print, Zagreb, 2010.
20. Tehnička uputa za rasuti cement CEM I 42,5R, CEMEX Hrvatska, Kaštel Sućurac, 2018.
21. M. Rožić, Prirodni zeoliti u kontroli grafičke industrije, *Kem. ind.*, **53** (10) (2004) 449-458.

22. Tehnički list KEMAMENT L10 - superplastifikator za betone i mortove, KEMA-ZAGREB d.o.o., Zagreb, 2003.
23. M. Heikla, H. El-Didamony, M.S. Morsy, Limestone-filled pozzolanic cement, *Cement and Concrete Research*, **30** (2000) 1827-1834.
24. F. D. Tamas, Electrical conductivity of cement pastes, *Cement and Concrete Research*, **12** (1982) 115-120.
25. K. Popović, R. Rosković, D. Bjegović, Proizvodnja cementa i održivi razvoj, *Građevinar*, **55** (4) (2003) 201-206.
26. M. Palermo, N. Francingues, D. Averett, Environmental Dredging and Disposal, Overview and Case Studies, Proceedings of National Conference on Management and Treatment of Contaminated Sediments, U.S. Environmental Protection Agency, Washington DC, EPA 625/R-98/001, 1998.