

Izrada elektrode i provedba konduktometrijskih mjerenja u cementnim pastama uz dodatak mljevene opeke

Barbarić, Sara

Undergraduate thesis / Završni rad

2019

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://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:167:594784>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2025-03-04**

Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE U SPLITU
KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET

**IZRADA ELEKTRODE I PROVEDBA KONDUKTOMETRIJSKIH MJERENJA U
CEMENTNIM PASTAMA UZ DODATAK MLJEVENE OPEKE**

ZAVRŠNI RAD

Sara Barbarić

Matični broj: 1251

Split, listopad 2019.

SVEUČILIŠTE U SPLITU
KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET
PREDDIPLOMSKI STUDIJ KEMIJSKE TEHNOLOGIJE
SMJER: KEMIJSKO INŽENJERSTVO

**IZRADA ELEKTRODE I PROVEDBA KONDUKTOMETRIJSKIH MJERENJA U
CEMENTNIM PASTAMA UZ DODATAK MLJEVENE OPEKE**

ZAVRŠNI RAD

Sara Barbarić

Matični broj: 1251

Split, listopad 2019.

UNIVERSITY OF SPLIT
FACULTY OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGY
UNDERGRADUATE STUDY OF CHEMICAL TECHNOLOGY
STUDY ORIENTATION: CHEMICAL ENGINEERING

**ELECTRODE PREPARATION AND CONDUCTOMETRIC MEASUREMENTS
IN CEMENT PASTE WITH THE ADDITION OF GROUND BRICK**

BACHELOR THESIS

Sara Barbarić

Parent number: 1251

Split, October 2019.

TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

ZAVRŠNI RAD

Sveučilište u Splitu

Kemijsko-tehnološki fakultet u Splitu

Preddiplomski studij kemijske tehnologije, smjer Kemijsko inženjerstvo

Znanstveno područje: Tehničke znanosti

Znanstveno polje: Kemijsko inženjerstvo

Tema rada je prihvaćena na 19. sjednici Fakultetskog vijeća Kemijsko-tehnološkog fakulteta održanoj 23. studenog 2018. god.

Mentor: prof. dr. sc. Pero Dabić

Pomoć pri izradi:

IZRADA ELEKTRODE I PROVEDBA KONDUKTOMETRIJSKIH MJERENJA U CEMENTNIM PASTAMA UZ DODATAK MLJEVENE OPEKE

Sara Barbarić, 1251

Sažetak: Za provedbu konduktometrijskih mjerenja u cementnim pastama potrebno je izraditi elektrodu otpornu na visoke pH vrijednosti te dobrih mehaničkih svojstava. Cementna pasta nakon početka vezanja otvrdnjava i prelazi u cementni kamen iz kojeg treba osloboditi neoštećenu elektrodu. Prikladan materijal je elektroda s pločicama od nehrđajućeg čelika s tvrdim polimernim tijelom ispunjenim epoksidnom smolom. Izrađenoj elektrodi potrebno je odrediti konstantu.

Izvršeno je kontinuirano mjerenje specifične električne provodnosti cementnih pasti pripremljenih od CEM I uz dodatak 0 - 30 mas.% mljevene građevinske opeke. Mjerenja su provedena pri 20 °C i $V/K = 0,5$, a vrijednosti specifične električne provodnosti digitalno su očitavani i pohranjivani u memoriju računala svakih 5 minuta do pojave maksimalne provodnosti.

Utvrđeno je da povećani dodatak mljevene opeke smanjuje vrijednosti specifične električne provodnosti te odgađa početak vezanja cementnih pasti jer se maksimalna električna provodnost događa kasnije.

Ključne riječi: portland cementne paste, mljevna opeka, specifična električna provodnost.

Rad sadrži: 36 stranica, 19 slika, 9 tablica, 9 literaturnih referenci

Jezik izvornika: hrvatski

Sastav Povjerenstva za obranu:

1. **Izv. prof. dr. sc. Miroslav Labor – predsjednik**
2. **Doc. dr. sc. Damir Barbir – član**
3. **Prof. dr. sc. Pero Dabić - mentor**

Datum obrane: 30.10. 2019. god.

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

BASIC DOCUMENTATION CARD

BACHELOR THESIS

University of Split

Faculty of Chemistry and Technology Split

Undergraduate Study of chemical technology, Chemical engineering

Scientific area: Technical Sciences

Scientific field: Chemical Engineering

Thesis subject was approved by Faculty Council of Faculty of Chemistry and Technology, Session no 19 from 23th November 2018.

Supervisor: Pero Dabić, PhD, full prof.

Technical assistance: ELECTRODE PREPARATION AND CONDUCTOMETRIC MEASUREMENTS IN CEMENT PASTE WITH THE ADDITION OF GROUND BRICK

Sara Barbarić, 1251

Abstract: For execution of conductometric measurements in cement paste, it is necessary to produce an electrode resistant to high pH values and good mechanical properties. The cement paste hardens after the beginning of binding and passes into the cement stone from which the undamaged electrode is to be released. A suitable material is a stainless steel tile electrode with a rigid polymer body filled with epoxy resin. It is necessary to determine a constant for the fabricated electrode.

Continuous measurement of the specific electrical conductivity of cement paste prepared by CEM was carried out with the addition of 0 - 30 wt.% of ground brick. Measurements were taken at 20 °C and V/S = 0.5, and the values of the specific electrical conductivity were digitally read and stored in the computer's memory every 5 minutes until enhanced maximum conductances.

Increasing the addition of ground brick has been found to reduce the values of specific electrical conductivity and delay the beginning of cement paste bonding since the maximum electrical conductivity occurs later.

Keywords: portland cement paste, ground brick, specific electrical conductivity.

Thesis contains: 36 pages, 19 figures, 9 tables, 9 references

Original in: Croatian

Defence committee:

1. Miroslav Labor, PhD, associate prof. - chair person
2. Damir Barbir, PhD, assistant prof. - member
3. Pero Dabić, PhD, full prof. - supervisor

Defence date: 30th October 2019.

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

Završni rad je izrađen u Zavodu za anorgansku tehnologiju, Kemijsko-tehnološkog fakulteta u Splitu pod mentorstvom prof. dr. sc. Pere Dabića u razdoblju od lipnja do rujna 2019. godine.

ZAHVALA

Veliku zahvalnost dugujem svom mentoru prof. dr. sc. Peri Dabiću koji mi je pomogao svojim savjetima, znanjem i stručnoj pomoći tijekom mjerenja i izrade završnog rada, te što je uvijek imao strpljenja i vremena za moja pitanja.

ZADATAK ZAVRŠNOG RADA

- Izraditi elektrodu za provedbu konduktometrijskih mjerenja u cementnoj pasti koristeći pločice od nehrđajućeg čeličnog lima debljine 0,5 mm. Odrediti konstantu elektrode.
- Izvršiti kontinuirano određivanje specifične električne provodnosti cementne paste CEM I pri 20 °C i $V/C = 0,5$. Podatke specifične električne provodnosti pohranjivati svakih 5 minuta do pojave maksimalne provodnosti.
- Odrediti specifičnu električnu provodnost cementnih pasti CEM I pri 20 °C i $V/K = 0,5$ uz dodatak 5 - 30 mas. % otpadne građevinske opeke.
- Dobivene rezultate obraditi te prikazati tabelarno i grafički. Odrediti matematičku ovisnost pojave maksimalne provodnosti o udjelu dodatka opeke.

SAŽETAK

Za provedbu konduktometrijskih mjerenja u cementnim pastama potrebno je izraditi elektrodu otpornu na visoke pH vrijednosti te dobrih mehaničkih svojstava. Cementna pasta nakon početka vezanja otvrdnjava i prelazi u cementni kamen iz kojeg treba osloboditi neoštećenu elektrodu. Prikladan materijal je elektroda s pločicama od nehrđajućeg čelika s tvrdim polimernim tijelom ispunjenim epoksidnom smolom. Izrađenoj elektrodi potrebno je odrediti konstantu.

Izvršeno je kontinuirano mjerenje specifične električne provodnosti cementnih pasti pripremljenih od CEM I uz dodatak 0 - 30 mas.% mljevene građevinske opeke. Mjerenja su provedena pri 20 °C i $V/K = 0,5$, a vrijednosti specifične električne provodnosti digitalno su očitavani i pohranjivani u memoriju računala svakih 5 minuta do pojave maksimalne provodnosti.

Utvrđeno je da povećani dodatak mljevene opeke smanjuje vrijednosti specifične električne provodnosti te odgađa početak vezanja cementnih pasti jer se maksimalna električna provodnost događa kasnije.

SUMMARY

For execution of conductometric measurements in cement paste, it is necessary to produce an electrode resistant to high pH values and good mechanical properties. The cement paste hardens after the beginning of binding and passes into the cement stone from which the undamaged electrode is to be released. A suitable material is a stainless steel tile electrode with a rigid polymer body filled with epoxy resin. It is necessary to determine a constant for the fabricated electrode.

Continuous measurement of the specific electrical conductivity of cement paste prepared by CEM was carried out with the addition of 0 - 30 wt.% of ground brick. Measurements were taken at 20 °C and $V/S = 0.5$, and the values of the specific electrical conductivity were digitally read and stored in the computer's memory every 5 minutes until enhanced maximum conductances.

Increasing the addition of ground brick has been found to reduce the values of specific electrical conductivity and delay the beginning of cement paste bonding since the maximum electrical conductivity occurs later.

Sadržaj:

| | |
|---|----|
| UVOD..... | 1 |
| 1 OPĆI DIO..... | 2 |
| 1.1 POVIJESNI RAZVOJ CEMENTA..... | 2 |
| 1.2 STANDARDIZACIJA CEMENTA I NORME..... | 3 |
| 1.3 PORTLAND CEMENT..... | 4 |
| 1.3.1 Osnove proizvodnje..... | 4 |
| 1.3.2 Sirovine za portland cement..... | 6 |
| 1.3.3 Kemijski i mineralni sastav portland cementa..... | 6 |
| 1.4 HIDRATACIJA CEMENTA..... | 8 |
| 1.4.1 Hidratacija portland cementa..... | 9 |
| 1.4.2 Faktori koji utječu na hidrataciju..... | 11 |
| 1.5 VEZANJE PORTLAND CEMENTA..... | 12 |
| 1.5.1 Svojsta očvrste portland cementne paste..... | 13 |
| 1.6 DODATCI CEMENTU..... | 13 |
| 1.6.1 Otpadna građevinska opeka..... | 14 |
| 1.7 KONDUKTOMETRIJA..... | 14 |
| 1.7.1 Specifična električna provodnost cementne paste..... | 16 |
| 1.7.2 Specifična električna provodnost cementne paste uz dodatke..... | 16 |
| 2 EKSPERIMENTALNI DIO..... | 17 |
| 2.1 CILJ RADA..... | 17 |
| 2.2 MATERIJALI..... | 17 |
| 2.2.1 Portland cement CEM I 42,5 R..... | 17 |
| 2.2.2 Otpadna građevinska opeka..... | 18 |
| 2.3 IZRADA ELEKTRODE ZA KONDUKTOMETRIJSKA MJERENJA..... | 19 |
| 2.4 ODREĐIVANJE KONSTANTE ELEKTRODE ZA KONDUKTOMETRIJU .. | 21 |
| 2.5 PRIPREMA UZORAKA..... | 21 |
| 2.6 APARATURA..... | 22 |
| 3 REZULTATI I RASPRAVA..... | 25 |
| 4 ZAKLJUČAK..... | 35 |
| 5 LITERATURA..... | 36 |

UVOD

U graditeljskoj praksi pod pojmom cement smatraju se sve vrste veziva koje imaju izrazita hidraulična svojstva. Cement je izrazito fino i vrlo sitno mljeveno hidrauličko vezivo. Dobiva se od portland cementnog klinkera uz dodatak gipsa i eventualno nekih mineralnih dodataka. Kao posljedica reakcija hidratacije njegovih konstituenata proizlaze njegova hidraulična svojstva. Pri reakcijama hidratacije nastaju stabilni hidratni i u vodi netopivi ili slabo topivi spojevi kao što su kalcij-aluminat hidrati ili kalcij-aluminat-ferit hidrati, kalcij-silikat hidrati te spojevi sa sulfatima. U takvim hidratima voda nije vezana kao molekularna voda (H_2O), već u obliku $-OH$ skupine iz čega proizlazi stabilnost tako nastalih spojeva. Pri reakcijama između cementa i vode dolazi do niza kemijskih reakcija i fizikalnih procesa pri čemu nastaje čvrsta cementna pasta ili cementni kamen. Cement tako razvija kohezivna i adhezijska svojstva koja omogućuju vezu između zrna stijene i minerala u čvrstu masu betona. S obzirom da je cement najčešće korišteno vezivo u graditeljstvu, mora zadovoljiti niz zahtjeva s naglašenim vezivnim svojstvima pri različitim uvjetima primjene. Razvoj tehnološke proizvodnje cementa omogućuje proizvodnju različitih tipova i vrsta cementa, međutim portland cement ima najveću primjenu od svih.

1 OPĆI DIO

1.1 POVIJESNI RAZVOJ CEMENTA

Minerali pogodni za pripremu cementa nastali su kako je Zemlja prolazila kroz razdoblja intenzivnih geoloških promjena. Za izradu cementa u početku su se koristili prirodni minerali, lapori, a kasnije je otkriveno kako ga napraviti iz drugih materijala.¹

Različiti cementni materijali odigrali su ključnu ulogu tijekom graditeljske povijesti. Na široko su se koristili u antičko doba.²

Stari Rimljani razvili su vezivo koje se moglo postavljati ispod vode (hidraulični cement). Njihova posebna mješavina sadržavala je vapno i vulkanski pepeo. Taj je beton tako čvrst da mnoge njihove građevine, mostovi i ceste postoje još i danas, 2000 godina nakon što su izgrađeni.¹

Kasnije je nazvan pucolanski cement po selu Pozzuoli blizu Vezuva, Italija. Rimljani su upravo taj cement koristili za izgradnju Apijske ceste, rimskih toplica, rimskog amfiteatra i Panteona te akvadukta Pont du Gard u južnoj Francuskoj. Koristili su vapno kao vezivni materijal, a životinjska mast, mlijeko i krv su se koristili kao aditivi (tvari koje se dodaju cementu za poboljšanje svojstava).¹

Zbog oskudice vulkanskog pepela na područjima kao što je Velika Britanija, koristila se drobljena opeka ili crijep kao zamjena. Rimljani su stoga vjerojatno prvi odredili svojstva cementnih materijala za specifične aplikacije i situacije.

Nakon Rimljana, u Europi dolazi do općeg gubitka vještina u izgradnji, osobito što se tiče cementa. Mortovi su otvrdnuli uglavnom vrlo sporim procesom karbonizacije vapna. Pucolanski cement ponovno se počinje koristiti u kasnom srednjem vijeku. Velike srednjovjekovne katedrale kao što su Durham, Lincoln i Rochester u Engleskoj te Chartres i Reims u Francuskoj izgradili su visokokvalificirani zidari. Unatoč tome, nisu imali saznanja o tehnologiji kakvu su koristili Rimljani tisuću godina ranije.³

U 18. stoljeću u Velikoj Britaniji dolazi do velike potrebe za izgradnjom svjetionika na dobro vidljivim stijenama koji su trebali spriječiti brojne gubitke brodova. Upravo je učestali gubitak

trgovačkih i ratnih brodova doveo do unapređenja tehnologije i proizvodnje cementa. Smeaton je tijekom gradnje trećeg Eddystone svjetionika (1759 g.) na obali Cornwalla u jugozapadnoj Engleskoj otkrio da mješavina vapna, gline i drobljene željezne šljake daje mort koji otvrdne čak i pod vodom. Godine 1824. Joseph Aspdin je patentirao materijal koji u čvrstom stanju crvenkastožutom bojom odgovara vrlo dobrom građevinskom kamenu iz okolice Portlanda, a nazvao ga je portland cement. Aspdinu se pripisuje izum cementa iako njegov cement nije proizveden na dovoljno visokoj temperaturi kako bi se smatrao pretečom modernog portland cementa.

Samo nekoliko godina kasnije napravljen je prvi moderni portland cement. Isaac Johnson je žario mješavinu krede i gline pri vrlo visokim temperaturama. Pri žarenju na tim temperaturama nastaje klinker i nastaju vrlo reaktivni minerali koji cementu daju puno bolja svojstva. Krajem 19. stoljeća nastaju vrlo bitne promjene u procesu proizvodnje koje dovode do modernog portland cementa: razvoj rotacijskih peći, korištenje kugličnih mlinova za mljevenje klinkera i sirovina te dodatak gipsa za kontrolu vezanja.²

Proizvodnja portland cementa brzo se širi diljem svijeta. Do početka 21. stoljeća Indija i Kina postale su vodeći svjetski proizvođači cementa, a u stopu ih prate Brazil, Turska, Iran i SAD.³

1.2 STANDARDIZACIJA CEMENTA I NORME

Portland cement kao najvažnija vrsta cementa podliježe obveznoj kontroli kvalitete koja se sastoji od niza mjera i propisa (norme specifikacije, normne metode, normni postupci preporuke i sl.) Takav sustav mjera i propisa definira vrste cementa i propisuje uvjete kvalitete za pojedine vrste. Norma HRN EN 197-1:2005 određuje i daje specifikacije za 27 vrsta cemenata. Definicija svakog cementa sadrži omjere u kojima se sastojci kombiniraju za proizvodnju različitih proizvoda. Jednako tako su definirani i zahtjevi kvalitete za mehanička, fizikalna i kemijska svojstva.⁴

Prema vrsti (tj. sastavu) cimente možemo podijeliti na:

- CEM I – portland cement
- CEM II – portland cement s miješanim dodatkom

- CEM III – cement sa šljakom visokih peći
- CEM IV – pucolanski cement
- CEM V – miješani cement
- Posebne vrste cementa

1.3 PORTLAND CEMENT

Portland cement (PC) je najvažnija vrsta cementa koja se proizvodi kao mineralno hidraulično vezivo. Njegova godišnja proizvodnja u svijetu iznosi preko 4,2 milijarde tona (2018.) čime ga se svrstava u najvažnije proizvode suvremene tehnolojske struke.

1.3.1 Osnove proizvodnje

Proizvodnja portland cementa je vrlo složen tehnološki proces koji prolazi nekoliko različitih faza.⁵

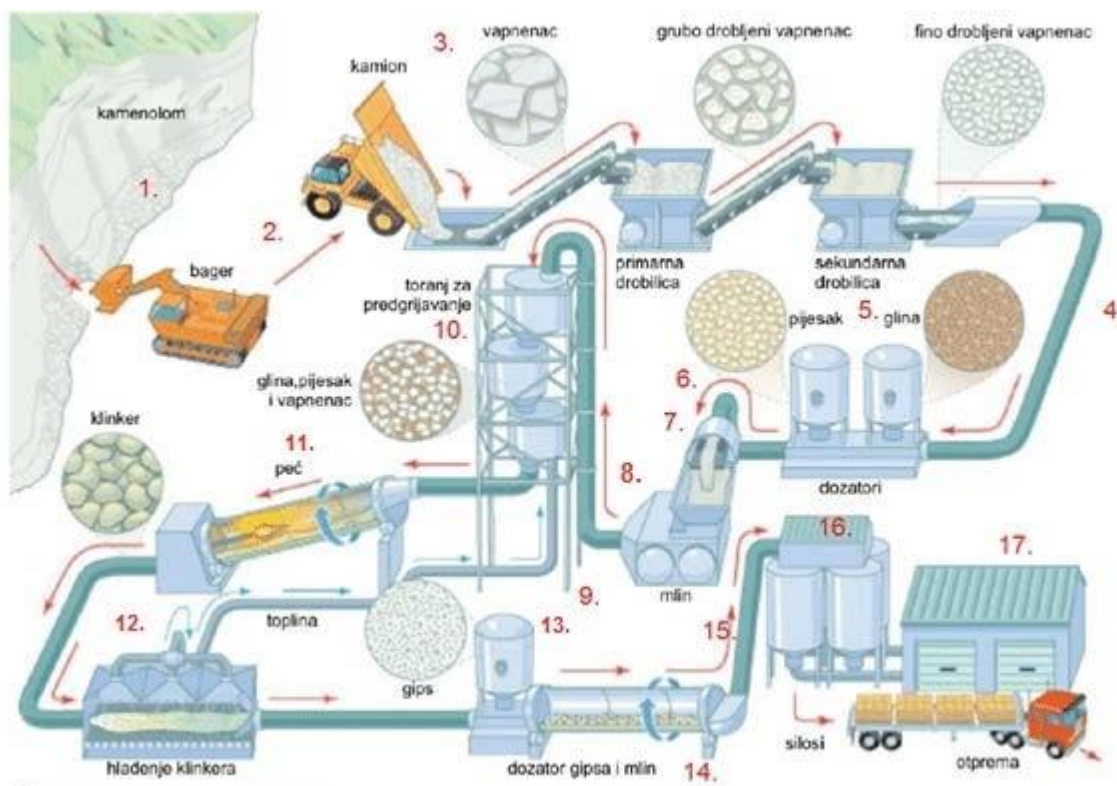
Eksploatacija mineralnih sirovina - dobiva se materijal širokog granulometrijskog i nejednolikog kemijskog sastava. Veličina zrna kreće se od nekoliko milimetara pa do nekoliko metara.

Priprema (oplemenjivanje i homogenizacija) mineralnih sirovina za proizvodnju klinkera - osnovne sirovine se usitnjavaju i homogeniziraju u sirovinsko brašno. Ujednačeni kemijski sastav mineralne sirovine važan je za kvalitetu i svojstva cementa. Sirovine se melju na veličinu zrna obično ispod 90 µm.

Miješanje mineralnih sirovina i proizvodnja klinkera - mješavina se suši i peče u rotacijskoj peći pri visokim temperaturama (1400 - 1500 °C) te nastaje klinker. Rotacijska peć je u obliku čeličnog cilindra promjera nekoliko metara i dužine 50 - 200 metara. Iznutra je obložena ciglama otpornim na visoke temperature. Produkti su tamno smeđe granule klinkera veličine 1 - 25 mm.

Mljevenje klinkera - Nakon izlaska iz peći klinker se hladi do temperature 300 °C. Toplina koja se oslobodila hlađenjem se ponovno iskorištava u tornju za predgrijavanje. Klinker se melje u fini prah.

Dodavanje aditiva i pakiranje cementa – dodavanjem gipsa se regulira trenutno vezanje. Takav cement ostaje u silosima najmanje 15 dana, a nakon toga se pakira u vreće ili specijalne cisterne te transportira. Proces proizvodnje cementa prikazan je na slici 1.



Slika 1: Suvremeni postupak proizvodnje cementa⁵

Pri procesu proizvodnje od polaznog materijala najprije se dobiva portland cementni klinker (PC klinker), te potom cementno vezivo. U tom procesu dolazi do višestruke izmjene sastava i svojstava, prvo osnovne sirovine, potom portland cementnog klinkera, a zatim i cementnog veziva (cementne paste) u primjeni. Niz promjena se može prikazati shemom:

sirovina → PC klinker → cementna pasta

$\text{CaO}, \text{SiO}_2 \rightarrow \text{C}_3\text{S}, \text{C}_2\text{S} \rightarrow \text{C-S-H}$

$\text{Al}_2\text{O}_3, \text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{C}_3\text{A}, \text{C}_4\text{AF} \rightarrow \text{AF}_m, \text{AF}_t, \text{faze.}^6$

1.3.2 Sirovine za portland cement

Kao sirovine za proizvodnju cementa koriste se prirodni minerali, ali i industrijski produkti. Sirovina za cement je smjesa karbonatne i glinene komponente, koja pokazuje približni sastav od 75% kalcijeva karbonata i 25% gline. Te dvije komponente su najčešće vapnenac i glina ili vapnenac i lapor.⁶

Sirovine moraju sadržavati glavne kemijske sastojke cementa; kalcijev oksid, silicijev dioksid, aluminijev oksid, te željezov oksid. Ti se sastojci vrlo rijetko u nekoj sirovini nalaze u željenom omjeru. Stoga se najčešće rade proračuni udjela pojedine komponente u smjesi.

1.3.3 Kemijski i mineralni sastav portland cementa

Kemijski sastav portland cementa najčešće se opisuje udjelom oksida, koji se dobiva uobičajenim kemijskim analizama. Udio oksida u portland cementnom klinkeru obično se kreće u granicama danim tablicom 1.

Tablica 1: Kemijski sastav portland cementnog klinkera⁶

| Sastojak | (mas. %) | Sastojak | (mas. %) |
|--------------------------------|----------|--------------------------------------|-----------|
| SiO ₂ | 16 - 26 | CaO | 58 - 67 |
| Al ₂ O ₃ | 4 - 8 | MgO | 1 - 5 |
| Fe ₂ O ₃ | 2 - 5 | Na ₂ O + K ₂ O | 0 - 1 |
| Mn ₂ O ₃ | 0 - 3 | SO ₃ | 0,1 – 2,5 |
| TiO ₂ | 0 – 0,5 | P ₂ O ₅ | 0 – 1,5 |
| Gubitak žarenjem | | | 0 – 0,5 |

Mineraloški sastav klinkera uobičajeno se određuje iz kemijskog sastava indirektnim metodama koje je razvio R.H. Bogue. On koristi rezultate kemijske analize kako bi izračunao potencijalni mineraloški sastav u portland cementnom klinkeru tj. kako bi izračunao moguće količine C₃S, C₂S, C₃A i C₄AF.⁶

Mineralni sastav moguće je odrediti i direktnim metodama (rendgenska analiza klinkera), pri čemu je potrebna komplicirana i skupa oprema. U običnom ili normalnom portland cementnom klinkeru formiraju se četiri glavne mineralne faze: alit, belit, aluminatna i feritna faza. Minerali klinkera nisu čisti kemijski spojevi nego su “onečišćeni” ugradnjom stranih, izomorfnih iona. Tipičan mineraloški sastav portland cementa prikazan je u tablici 2.

Tablica 2: Mineraloški sastav portland cementa⁷

| Naziv | Kemijska formula | Oznaka |
|-------------------------------------|---|-----------------------|
| Trikalcijev silikat | $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ | C_3S |
| Dikalcijev silikat | $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ | C_2S |
| Trikalcijev aluminat | $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ | C_3A |
| Tertakalcijev aluminat ferit | $4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ | C_4AF |
| Gips | $\text{CaSO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ | CSH_2 |

Alit (C_3S s “onečišćenjima”) glavni je mineral običnog portland cementnog klinkera. Njegov udjel najčešće prelazi 50% mase svih minerala, te o njemu najviše ovisi čvrstoća cementa.

C_3S se formira reakcijom C_2S i CaO na temperaturama višim od $1250\text{ }^\circ\text{C}$ jer na temperaturama nižim od $1250\text{ }^\circ\text{C}$ dolazi do raspada C_2S i CaO .

Belit je uglavnom β -modifikacija C_2S -a. Uz alit je najzastupljeniji i najvažniji u pogledu čvrstoće i topline hidratacije. Dobiva se prilikom pečenja klinkera pri temperaturi sinteriranja iznad $1420\text{ }^\circ\text{C}$. U polimorfiji belita poznato je pet oblika čije nastajanje ovisi ne samo o temperaturi već i o režimu njezine promjene.

Pojedine polimorfne modifikacije C_2S mogu se stabilizirati ugradnjom različitih “minor” elemenata. Minor elementi kao što su Mg, Al ili K stabiliziraju β -formu koja se zbog naglog hlađenja klinkera u tijeku proizvodnje pojavljuje i kao najčešća modifikacija u cementu.

Belitna pasta hidratacijom otvrdnjava znatno sporije od alitne paste, međutim konačna čvrstoća belitnih pasta je jednaka alitnim pastama.

Aluminatna faza (C_3A) nema polimorfnih modifikacija, međutim one mogu nastati tek ugradnjom “minor” elemenata. Najbolje je proučena ugradnja Na u strukturu C_3A . U portland cementnom klinkeru pojavljuje se C_3A , koji osim Na, ima ugrađenog Si, Fe i Mg.

C_3A vrlo brzo reagira s vodom, ali nema posebno izražene hidrauličke karakteristike, ali znatno utječe na vezanje cementa i koristan je za postizanje ranih čvrstoća cementa.

Alumoferitna faza (tetrakalcijev aluminat C_4AF) neznatno utječe na porast čvrstoće cementa.

1.4 HIDRATACIJA CEMENTA

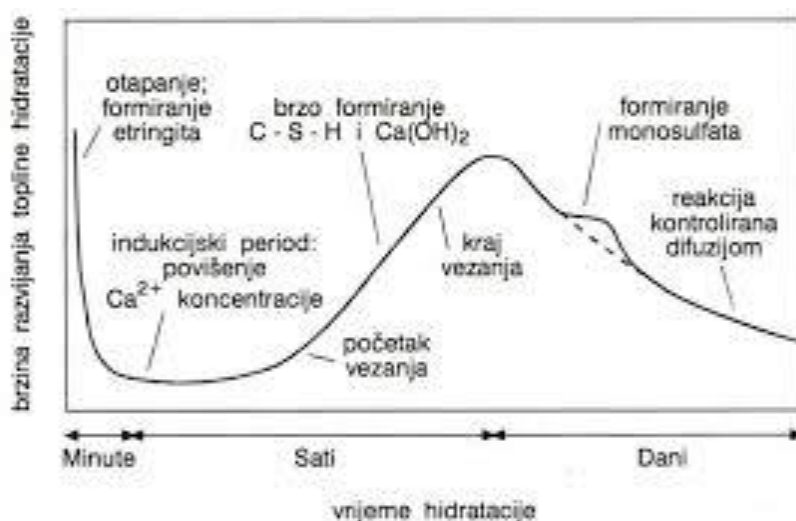
U kemiji cementa termin hidratacija znači sveukupne promjene koje nastaju kada se anhidritni cement ili jedan od njegovih minerala pomiješa s vodom. Mehanizam hidratacije se osniva na otapanju mineralnih faza nakon čega dolazi do taloženja hidrata iz otopine. Hidratacija je egzotermna reakcija u kojoj se oslobađa toplina, a količina oslobođene topline ovisi o sastavu cementa. Hidratacija portland cementa slijedi je kemijskih reakcija između minerala portland cementnog klinkera, kalcijeva sulfata i vode. Odvijanje tih kemijskih reakcija se međusobno preklapa, a brzine samih reakcija su različite.

Reakcije pomoću kojih cement postaje vezivno sredstvo događaju se nakon miješanja cementa s vodom. Time započinje proces hidratacije, tj. molekule vode obavijaju ione čvrstih čestica cementa. Takvim procesom silikati i aluminati formiraju produkte hidratacije ili hidrate, a zamiješana cementna pasta postepeno prelazi u očvršnutu hidratiziranu cementnu pastu, odnosno cementni kamen.⁷

Proces hidratacije ima nekoliko faza. U prvoj fazi (5 - 10 h od trenutka miješanja cementa i vode) zapaža se pojava vezivanja, nakon koje dolazi do očvršćivanja (prelazak cementne paste u cementni kamen). Pasta gubi obradivost i konzistenciju. Vrijeme vezivanja je vremenski period od trenutka miješanja cementa s vodom do trenutka kada cementna pasta izgubi svoju plastičnost. Očvršćivanje je dugotrajan proces koji može trajati od par mjeseci pa do nekoliko godina. U početku je vrlo intenzivan, dok kasnije sve više i više usporava.

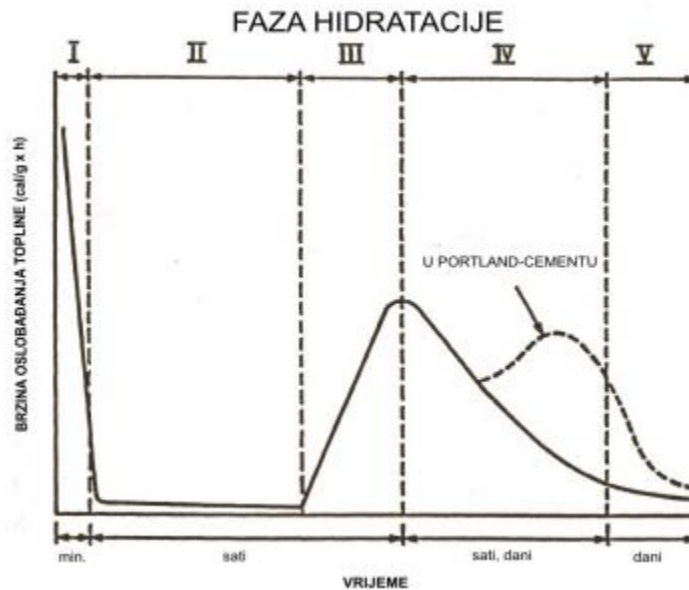
1.4.1 Hidratacija portland cementa

Procesom hidratacije portland cement mijenja se iz tekućeg sustava u viskozno-elastičnu čvrstu strukturu, koja je sposobna izdržati opterećenje bez znatnih deformacija. Ugušćivanje smanjuje poroznost, a očvršćivanje dovodi do konačnih mehaničkih svojstava. Reakcija hidratacije se odvija sve dok ne ponestane reaktanata ili slobodnog prostora za formiranje hidratacijskih produkata. Na slici 2 je prikazana shema hidratacije portland cementa.



Slika 2: Shematski prikaz hidratacije portland cementa⁶

Kemijska, fizikalna, mehanička i električna svojstva cementne paste ili betona mijenjaju se napredovanjem hidratacije cementa. Upravo ta činjenica je osnova za eksperimentalno praćenje hidratacije – mjerenje promjena kemijskog sastava, brzina prolaska ultrazvuka, promjene volumena, promjene entalpije te promjena u konzistenciji i čvrstoći cementne paste. Pojednostavljen način prikaza napredovanja reakcije hidratacije portland cementa je pomoću krivulja oslobađanja topline (slika 2). Na slici 3 se nalazi krivulja topline razvijena hidratacijom.



Slika 3: Krivulja topline razvijene hidratacijom za C_3S i portland-cement dobivene kondukcijskom kalorimetrijom⁷

Ciklus oslobađanja topline, bez obzira da li se radi o hidrataciji cementne paste, hidrataciji cementa u mortu ili hidrataciji betona, može se podijeliti u više faza (slika 3).

Faza 1 - period brzog oslobađanja topline

Započinje odmah nakon dodavanja vode cementu. Početna visoka vrijednost topline hidratacije uzrokovana je reakcijom C_3A i gipsa kojom nastaje etringit. Tijekom ove faze alkalnost cementne paste naglo se povećava na pH većim od 12. Formiranje etringita usporava hidrataciju C_3A te brzina reakcije naglo opada. Trajanje ove faze je između 15 i 30 minuta.

Faza 2 - indukcijski period

Faza koja je gotovo bez ikakvih reakcija. Na slici je to prikazano kao kontinuiran stupanj hidratacije. Ovo je faza u kojoj je moguće rukovanje i ugradnja portland cementa, tj. betona. Pri kraju faze dolazi do početka vezanja, a tijekom tog perioda može doći do izdvajanja vode. Pri kraju ove faze cementna pasta postaje kruća. Duljina trajanja ove faze pri sobnoj temperaturi je između 1 i 3 sata.

Faza 3 - period akceleracije

Započinje kada koncentracija kalcijevih i hidroksidnih iona dosegne kritičnu vrijednost reakcije C_3S i C_3A . U ovoj fazi se postiže maksimalna brzina oslobađanja topline hidratacije. Ovisno o kemijskom sastavu cementa i temperaturi njegovanja, ova faza može trajati između 3 i 12 sati. Cementna pasta je podložna jakom puzanju ovisno o tome da li je izložena opterećenju. Brzina ove faze se može povećati prisutnošću alkalija ili sitnijim mljevenjem cementa.

Faza 4 – period usporavanja

U ovoj fazi reakcije se usporavaju i većina reakcija hidratacije će se izvršiti. Budući da je brzina reakcija vrlo mala, malo je i oslobađanje topline. Ova faza može trajati od 4 do 15 sati.

Faza 5 – period difuzije

U ovoj fazi hidratacije cementa završavaju sve reakcije, a beton dostiže konačnu čvrstoću.

1.4.2 Faktori koji utječu na hidrataciju

Tijekom hidratacije sama brzina reakcije značajno varira. Prvi razlog zbog čega je to tako uočljiv je u adijabatskom procesu gdje i temperatura značajno utječe na brzinu hidratacije. Drugi razlog su različiti tipovi reakcija koje se odvijaju tijekom hidratacije. Tri najčešće reakcije su:

- interakcija na granici faza
- nukleacija te rast produkata hidratacije
- difuzija kroz sloj produkata hidratacije formiran oko čestice koja hidratizira

Za vrijeme rane hidratacije dominira interakcija na granici faza, dok difuzija nastupa u kasnijem periodu. Način na koji različiti tipovi reakcija reagiraju na promjene temperature je različit. Također, različite komponente klinkera različito reagiraju na temperaturne promjene. Efekt temperature na brzinu reakcije kakav se uočava na makrorazini je u biti sumarni rezultat temperaturnih utjecaja na različite komponente klinkera i različite tipove reakcija. Ovo makro opažanje je interesantno za inženjersku praksu.⁷

Parametri koji određuju oblik krivulje hidratacije, odnosno utječu na brzinu reakcije su:

- vrsta cementa,
- vodocementni omjer,
- temperatura pri kojoj se odvija reakcija i
- prisutnost mineralnih i kemijskih dodataka.

Vrsta cementa

Cement na proces hidratacije utječe svojim kemijskim sastavom i finoćom mliva. Utjecaj kemijskog sastava slijedi iz različitih brzina hidratacije pojedinih minerala, te njihovog individualnog doprinosa ukupnoj toplini hidratacije cementa.

Cement veće finoće mliva brže oslobađa toplinu jer je veća površina izložena reakcijama s vodom. Finije mljeveni cement brže hidratizira što dovodi do bržeg početnog oslobađanja toline. Ipak ukupna tolina hidratacije nije ovisna o finoći mliva.

Vodocementni omjer

Predstavlja odnos mase vode i mase cementa u mješavini. Prihvaćeno je da se stupanj hidratacije povezuje s vodocementnim omjerom mješavine.

Temperatura odvijanja reakcije

Utjecaj temperature na brzinu hidratacije je vrlo kompliciran jer je cement polimineralnog sastava, a različiti mehanizmi reakcija se odvijaju istovremeno. Brzina većine kemijskih reakcija se ubrzava s povećanjem temperature pri kojoj se reakcija odvija.

Mineralni i kemijski dodaci

Mineralnim i kemijskim dodacima može se utjecati na hidrataciju cementa.

1.5 VEZANJE PORTLAND CEMENTA

Prva posljedica kemijskih reakcija između cementnih sastojaka i vode je transformacija plastične, obradljive cementne paste u kruti materijal koji se naziva otvrdla pasta ili cementni kamen. Taj proces se naziva vezanje. Kod vremena vezanja razlikuje se početak i kraj samog procesa, a oba

vremenska parametra pripadaju osnovnim karakteristikama svakog cementa. Uglavnom se sam početak vezanja poklapa sa završetkom idukcijskog perioda, a kraj vezanja se odvija malo nakon polovine ubrzavajućeg perioda hidratacije. Točna međuovisnost varira od cementa do cementa.

Osim normalnog vezanja, mogu nastati i devijacije u vezanju pa prema tome razlikuju se takozvano lažno vezanje, brzo vezanje i munjevito vezanje.⁶

1.5.1 Svojstva očvrslje portland cementne paste

Čvrstoća cementne paste je posljedica Van der Waalsovih sila među listićima gela. O porozitetu ovise dva najvažnija svojstva očvrslje portland cementne paste: čvrstoća i trajnost. Porozitet u najvišoj mjeri ovisi o vodocementnom omjeru. Porozitet raste s porastom vodocementnog omjera. Za čvrstoću su posebno važne mikropore (gel pore), a za trajnost betona (otpornost na smrzavanje, kemijska otpornost) važne su makro pore ili kapilarne pore.

Osim čvrstoće važno svojstvo očvrslje portland cementne paste je i skupljanje (zbog sušenja) i nepostojanost volumena (posljedica zakašnjele hidratacije CaO ili MgO u cementnoj pasti) što je praćeno povećanjem volumena, a ujedno može dovesti i do razaranja očvrslje portland cementne paste.

1.6 DODATCI CEMENTU

Utjecaji na hidrataciju portland cementa mogu se podijeliti na:

- vanjske (omjer između vode i veziva, temperatura, način pripreme svježe paste) i
- vezane za prirodu svih komponenata u cementnom kompozitu.

Portland cementu se dodaju različiti aditivi kako bi se utjecalo na njegova mehanička svojstva, ali i zbog povećanja ekonomičnosti proizvodnje cementa te smanjenja štetnog utjecaja na okoliš. Mineralni dodatci s obzirom na njihovo podrijetlo mogu se podijeliti na: prirodne (vulkanski pepeo) i industrijske dodatke (leteći pepeo, troska visokih peći itd.). Tijekom mljevenja i homogenizacije cementnom klinkeru se osim gipsa mogu dodavati i neki drugi kemijski i mineralni dodatci. Kemijski dodatci dodaju se u vrlo malim količinama, da bi se olakšalo

mljevenje ili da bi se modificirala svojstva cementa. Mineralni dodatci dodaju se radi uštede energije, koja se troši na pečenje portland cementnog klinkera.

Kao dodatci portland cementnom klinkeru upotrebljavaju se:

- granulirana troska,
- pucolanski materijali,
- leteći pepeli,
- pečeni škriljevci,
- vapnenac,
- filtarska SiO₂ prašina,
- punila (prirodna ili industrijska),
- kalcijev sulfat,
- aditivi i
- otpadna građevinska opeka.⁸

1.6.1 Otpadna građevinska opeka

Građevinski otpad nastaje svakodnevno i to u vrlo velikim količinama te ga je vrlo važno što bolje iskoristiti tj. reciklirati (obraditi i ponovno upotrijebiti). Osnovni ciljevi reciklaže građevinskog otpada su smanjivanje velikih količina otpada koji nastaju rušenjem, rekonstrukcijom i izgradnjom građevina koji bi završio na deponiju i očuvanje mineralnih resursa koji bi bili utrošeni za potpuno nove građevinske proizvode. Reciklirana opeka se uspješno može upotrijebiti kao agregat za proizvodnju betona i ukloniti iz protoka građevinskog otpada, što dovodi do očuvanja prirodnih resursa, i stvara novu vrijednost. Građevinski otpad i to oko 80%, ovisno o podrijetlu i sastavu, uz određene tehnologije recikliranja može se ponovno iskoristiti kao ekonomski vrijedna sirovina za uporabu.

1.7 KONDUKTOMETRIJA

Konduktometrija je elektroanalitička metoda gdje se mjeri električna vodljivost pri praćenju procesa hidratacije cementa. Električna vodljivost je zapravo brzina prijenosa električnog naboja

kroz tvar. U otopinama i talinama soli, nositelji naboja su ioni. Pod utjecajem električnog polja ioni putuju prema elektrodama, pozitivni prema negativnoj, a negativni prema pozitivnoj elektrodi. Ovo usmjereno gibanje iona predstavlja električnu struju kroz otopinu. Mjerenja električne vodljivosti otopine vrše se u konduktometrijskim ćelijama.

Električni otpor otopine elektrolita ovisi o:

- broju prisutnih iona,
- naboju iona,
- provođenju struje ionske vrste,
- efektivnoj površini elektrode,
- udaljenosti između elektroda i
- temperaturi otopine.⁹

U otopini elektrolita između dvije elektrode koje su priključene na vanjski izvor napona uspostavlja se električno polje. Uslijed narinutog napona nastaje izmjenična struja preko koje se može odrediti vodljivost elektrolita u otopini. Mjera za provodnost elektrolita je recipročna vrijednosti otpora $1/R$ i izražava se u Simensima ($S = \Omega^{-1}$). Ako je površina elektroda 1 cm^2 a elektrode su na udaljenost od 1 cm , provodnost otopine se naziva specifična provodnost, κ .⁹

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:

$$\kappa = G \cdot C$$

gdje je: κ – specifična 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).

1.7.1 Specifična električna provodnost cementne paste

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

Tijek samog procesa hidratacije može se podijeliti na nekoliko specifičnih perioda. Na samom početku procesa dolazi do velikog rasta specifične električne provodnosti jer dolazi do brzog otapanja klinkera i gipsa pri čemu ioni prelaze u otopinu i tako uzrokuju povećanje koncentracije kalcijevih i aluminatnih iona, sulfata i alkalija u tekućoj fazi. Nakon tog perioda slijedi period mirovanja koji traje nekoliko sati. Tijekom perioda mirovanja lagano raste koncentracija Ca^{2+} iona u tekućoj fazi te se povećava specifična provodnost. U ovom periodu se pojavljuje maksimalna vrijednost specifične električne provodnosti, otopina postaje prezasićena te počinje taloženje $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Talozenje $\text{Ca}(\text{OH})_2$ uzrokuje smanjenje provodnosti i početak perioda akceleracije. Kristalizacija $\text{Ca}(\text{OH})_2$ iz otopine se nastavlja i za vrijeme perioda akceleracije. Dalje se nastavlja opadanje provodnosti i razvijanje velike topline hidratacije. Nakon toga slijedi period usporavanja gdje se u potpunosti ugušćuje hidratacijski produkt i smanjuje njegova poroznost. Posljednji period je period difuzije koji je u potpunosti kontroliran difuzijom iona.⁹

1.7.2 Specifična električna provodnost cementne paste uz dodatke

Specifična električna provodnost cementne paste najviše ovisi o vrsti dodatka koji je upotrijebljen u reakcijskom sustavu cement-voda. Osim o vrsti dodatka električna provodnost ovisi uvelike i o količini tog dodatka. Također, utjecaj dodatka na specifičnu električnu provodnost ovisi o tome:

- ima li dodatak apsorpcijska svojstva kao zeolit (veže slobodnu vodu),
- donosi li vodljive ione u sustav i
- ometa li hidrataciju (odgađa vezanje uzorka).

2 EKSPERIMENTALNI DIO

2.1 CILJ RADA

Cilj ovog rada je određivanje specifične električne provodnosti cementa CEM I s dodatkom otpadne građevinske opeke radi utvrđivanja prihvatljivog udjela dodatka u sustavu cement – opeka i dobivanje matematičkog modela pomoću kojega se može izračunati vrijeme do pojave maksimuma za bilo koji udjel otpadne građevinske opeke.

U eksperimentalnom dijelu rada ispitivan je utjecaj otpadne građevinske opeke na pojavu maksimuma električne provodnosti cementnih pasti. Prvo se izradi elektroda dobrih mehaničkih svojstava koja je izuzetno otporna na visoke pH vrijednosti. Nakon toga se vrši kontinuirano mjerenje specifične električne provodnosti cementnih pasti do maksimuma. Cementne paste su pripremljene od CEM I uz dodatak mljevene opeke masenog udjela $w = 0 - 30 \%$.

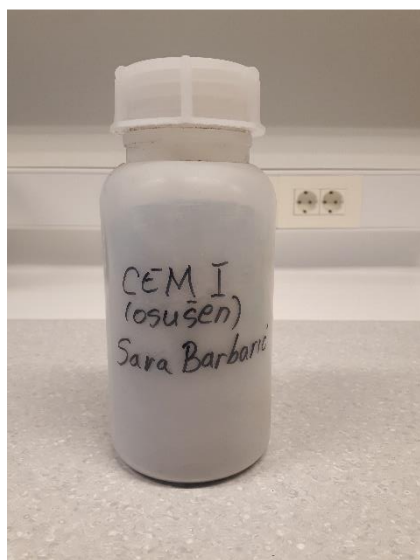
2.2 MATERIJALI

2.2.1 Portland cement CEM I 42,5 R

U ovom radu korišten je portland cement prema normi (HRN EN 197-1, HRN EN 197-2) CEM I 42,5 R koji je komercijalni proizvod cementare “Cemex Croatia” iz Kaštel Sućurca. Za ovaj cement je specifična rana i konačna čvrstoća, kratak period početka vezanja, optimalna obradljivost te znatan razvoj topline hidratacije. U tablici 3 prikazan je kemijski sastav i fizikalno-mehanička svojstva ispitivanog cementa, a na slici 4 je spremnik s osušenim cementom.

Tablica 3: Kemijski sastav i fizikalno-mehanička svojstva portland cementa

| Sastojak | Udjel sastojka, mas. % | Fizikalno svojstvo i mjerna veličina | Iznos |
|--------------------------------|------------------------|---|-------|
| SiO ₂ | 22,85 | Specifična površina po Blaine-u, cm ² /g | 3300 |
| Al ₂ O ₃ | 4,81 | Standardna konzistencija, mas.% | 26 |
| F ₂ O ₃ | 2,79 | Početak vezanja, min | 85 |
| CaO | 65,23 | Kraj vezanja, min | 150 |
| MgO | 1,61 | Prosječne čvrstoće na savijanje, MPa | |
| SO ₃ | 3,00 | -na 3 dana | 6,52 |
| K ₂ O | 1,89 | -na 28 dana | 8,44 |
| TiO ₂ | 0,37 | Prosječne čvrstoće na tlak, MPa | |
| Mn ₂ O ₃ | 0,12 | -na 3 dana | 33,50 |
| Cr ₂ O ₃ | 0,04 | -na 28 dana | 50,70 |
| Gubitak žar. | 0,04 | | |



Slika 4: Portland cement korišten u radu

2.2.2 Otpadna građevinska opeka

Otpadna građevinska opeka je izlomljena, samljevena u tarioniku i mlinu. Nakon toga je osušena do konstantne mase pri temperaturi 105 °C te prosijana kroz standardno sito od 4900 očica/cm². Kemijski sastav je određen s EDXRF aparatom. U tablici 4 prikazan je kemijski sastav korištene građevinske opeke u ovom radu.

Tablica 4: Kemijski sastav otpadne građevinske opeke

| Otpadna građevinska opeka | |
|------------------------------------|---------------|
| sastojak | mas. % |
| SiO₂ | 63,42 |
| Al₂O₃ | 15,36 |
| Fe₂O₃ | 6,18 |
| K₂O | 3,03 |
| CaO | 6,60 |
| MgO | 2,99 |

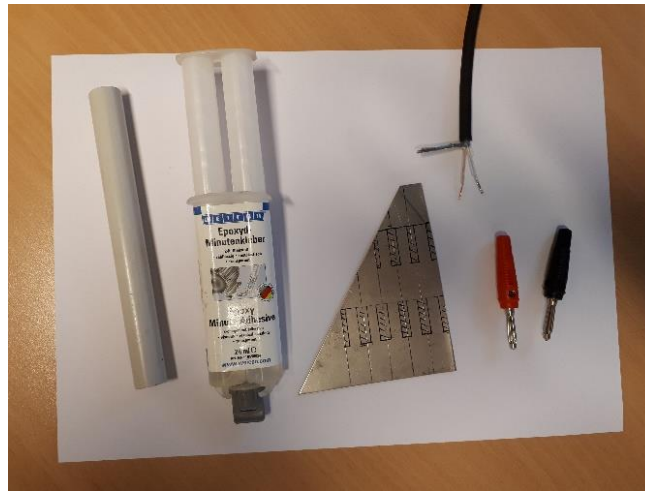
2.3 IZRADA ELEKTRODE ZA KONDUKTOMETRIJSKA MJERENJA

Elektroda za konduktometrijska mjerenja cementnih pasti treba biti otporna na visoke pH vrijednosti jer one u svježoj cementnoj pasti prelaze i preko 13 pH jedinica. Također elektroda treba imati dobra mehanička svojstva jer cementna pasta nakon početka vezanja otvrdnjava i prelazi u cementni kamen. Unutar cementnog kamena zaostaje elektroda koji treba neoštećenu osloboditi. Upravo zbog ovako specifičnih zahtjeva materijali od kojih će se izraditi elektroda trebaju biti vrlo pomno odabrani. Nehrđajući čelični lim debljine 5 mm (trgovački naziv: inox), oznake 304, s 18 % Cr i 10 % Ni zadovoljava mehničke zahtjeve, a također ima odličnu otpornost na koroziju. Od ovoga lima izrezane su pločice dimenzija 1 x 1 cm s trakom za kontakt na gornjoj stranici pločice (slika 5). Pločice elektroda se spoje s koaksijalnim kabelom. Dva vodiča se spajaju na elektrode, a žičana mrežica oko njih služi kao uzemljenje.



Slika 5: Pločice za izradu elektrode

Potrebne su dvije pločice koje se u tijelo elektrode fiksiraju paralelno jedna prema drugoj uz razmak od 0,5 cm. Cijev od tvrdog polimera s unutarnjim promjerom 1 cm i duljine 15 cm, pogodan je materijal za izradu tijela elektrode (slika 6). Slobodni kraj koaksijalnog kabela se provuče kroz polimernu cijev te se ona ispuni epoksidnom smolom. Na drugi kraj kabela spajaju se kontakti.



Slika 6: Materijali korišteni pri izradi elektrode

Elektroda se postavi na stalak i ostavi preko noći da epoksidna smola dobro otvrdne te je tada spremna za provođenje mjerenja (slika 7).



Slika 7: Izrađena elektroda

2.4 ODREĐIVANJE KONSTANTE ELEKTRODE ZA KONDUKTOMETRIJU

Određivanje konstante elektrode provodi se tako da se ćelija za termostatiranje s dvostrukim stijenkama ispuni vodom te se u vodu uroni čašica sa standardnom otopinom 0,1 M KCl standardne vodljivosti $\kappa = 12,9 \text{ mS/cm}$, pri 25 °C. Uključi se termostat te se termostatira pri temperaturi 25 °C dok temperatura standardne otopine ne postigne zadanu temperaturu. U standardnu otopinu uroni se elektroda i pričeka se nekoliko minuta sve dok elektroda ne poprimi zadanu temperaturu. Ukoliko se pojave mjehurići zraka između pločica elektrode, uklanjaju se laganom vrtnjom elektrode. Nakon toga uključi se konduktometar i unesu se vrijednosti referentne temperature ($T_R = 20 \text{ °C}$), temperaturnog koeficijenta ($T_C = 0,00 \text{ /°C}$) i pretpostavljena vrijednosti za konstantu elektrode (npr. $C = 0,5000 \text{ cm}^{-1}$).

Na zaslonu konduktometra očita se izmjerena vrijednost specifične električne provodnosti standardne otopine i ako izmjerena provodnost odstupa od očekivane vrijednosti ($\kappa = 12,9 \text{ mS/cm}$) upisuje se druga vrijednost konstante elektrode. Postupak se ponavlja dok se na zaslonu konduktometra ne dobije zadovoljavajuća provodnost.

Na ovaj način određena konstanta za elektrodu primijenjenu u ovome radu imala je vrijednost od $C = 0,2832 \text{ cm}^{-1}$.

2.5 PRIPREMA UZORAKA

Cementne paste za konduktometrijska mjerenja pripravljene su od cementa CEM I i redestilirane vode, uz različite udjele otpadne građevinske opeke. Masa uzorka je bila konstantna, 100 g. Udjel otpadne građevinske opeke iznosio je $w = 5, 10, 15, 20, 25$ i 30 mas.\% u odnosu na cement.

Tablica 5: Različiti udjeli otpadne građevinske opeke i portland cementa u masi uzorka od 100 g

| Uzorak | w (otpadne građevinske opeke), % | m (CEM I) g | m (otpadne građevinske opeke) g | m (vode) g | V/K |
|---------------------|----------------------------------|-------------|---------------------------------|------------|-----|
| CEM I | 0 | 100 | 0 | 50 | 0,5 |
| CEM I ₅ | 5 | 95 | 5 | 50 | 0,5 |
| CEM I ₁₀ | 10 | 90 | 10 | 50 | 0,5 |
| CEM I ₁₅ | 15 | 85 | 15 | 50 | 0,5 |
| CEM I ₂₀ | 20 | 80 | 20 | 50 | 0,5 |
| CEM I ₂₅ | 25 | 75 | 25 | 50 | 0,5 |
| CEM I ₃₀ | 30 | 70 | 30 | 50 | 0,5 |

Uz pomoć konduktometra MA 5964 “Iskra”, provedena su konduktometrijska mjerenja određivanja specifične provodnosti 7 različitih uzoraka cementne paste pri temperaturi 20 °C.

Svaki od 7 analiziranih uzoraka imao je masu 100 g (tablica 5). Svi uzorci su smjesa portland cementa CEM I i otpadne građevinske opeke osim uzorka čistog portland cementa, a razlikuju se u masenim udjelima konstituenata. Vaganje je izvršeno na analitičkoj vagi u laboratoriju. Nakon vaganja, svakom uzorku se dodaje pipetom 50 mL redestilirane vode. Specifična električna provodljivost redestilirane vode iznosi 4 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Zbog procesa homogenizacije potrebno je tako pripremljene uzorke miješati 3 min kako se ne bi stvorile grudice. Nakon toga se uzorak termostatira pri temperature 20 °C. U međuvremenu se pokrene računalni program kojim se prate i pohranjuju vrijednosti specifične provodnosti svakih 5 minuta.

2.6 APARATURA

Konduktometar je visoko precizni uređaj za mjerenje specifične električne provodnosti koji je povezan na osobno računalo. Na računalu se pohranjuju vrijednosti izmjerene konduktometrom koje je poslije potrebno obraditi. Mikroprocesorski konduktometar vrši mjerenja specifične električne provodnosti u širokom mjernom području i to od 10^{-3} $\mu\text{S}/\text{cm}$ do $1,3 \times 10^3$ mS/cm te u temperaturnom području od -50 do 200 °C. U svrhu dokumentiranja podataka preko računala

koristi se serijski digitalni izlaz RS 232 C, koji omogućuje ispisivanje rezultata u točno određenim vremenskim intervalima na računalu ili printeru.

Elektroda konduktometrijske ćelije koja je korištena za mjerenje specifične električne provodnosti cementa je od nehrđajućeg čelika (inoks) s vrijednosti konstante ćelije $C = 0,2832 \text{ cm}^{-1}$. Kao referentni uzorak za određivanje konstante ćelije korištena je standardna otopina KCl, 0,1 mol/L, standardne vodljivosti $\kappa = 12,9 \text{ mS/cm}$, pri $25 \text{ }^\circ\text{C}$.

Pripremljeni uzorci prenesu se u termostatiranu staklenu posudu s dvostrukim stijenkama kroz koju cirkulira voda zadane temperature. U tako pripremljene uzorke uranja se elektroda od nehrđajućeg čelika, koja se prethodno ispolira. Mjerna posuda se poklopi poklopcem kroz koji prolazi elektroda konduktometrijske ćelije. Konduktometar je spojen na računalo preko kojeg se svakih 5 minuta vrši ispis mjerenja. Mjerenje je završeno kada mjerene vrijednosti električne provodnosti kontinuirano padaju. Na slici 8 prikazano je osobno računalo s konduktometrom (a), mjerna posuda s dvostrukim stijenkama i elektroda (b) te digitalni konduktometar (c).



a)

b)



c)

Slika 8: Aparatura za praćenje specifične električne provodnosti

a) osobno računalo s digitalnim konduktometrom, b) mjerna posuda i elektroda od nehrđajućeg čelika, c) digitalni konduktometar

Slika 9 prikazuje uzorke cementnih pasti uz dodatak 0 - 30 mas.% otpadne građevinske opeke, nakon određivanja specifične električne provodnosti.



Slika 9: Uzorci cementnih pasti uz dodatak 0 - 30 mas.% otpadne građevinske opeke nakon određivanja specifične električne provodnosti

3 REZULTATI I RASPRAVA

Primjenom konduktometrije s odgovarajućim aparatima za provedbu zadanih mjerenja, dobiveni su rezultati ovisnosti specifične električne provodnosti (mS/cm) u ovisnosti o vremenu hidratacije t (min). Ispitivani uzorci cementnih pasti hidratizirani su pri T = 20 °C, a V/K iznosi 0,5. Dodatci otpadne građevinske opeke su bili s udjelima w = 0 – 30 mas.%.

Primjer rezultata mjerenja prije obrade u program prikazani su u tablicama 6 i 7.

Tablica 6: Parametri mjerenja

| | |
|-------------|-------------|
| TIME | 09:13:59 |
| DATE | 30.10.19 |
| TR | 20.00 DEG.C |
| TC | 0.000 % /K |
| CC | 0.2832 /cm |
| | 00:05:00 |

Tablica 7: Rezultati mjerenja prije obrade

| No. | SPEC. COND. | TA |
|------------|--------------------|-------------|
| 001 | 17.28 mS /cm | 20.00 DEG.C |
| 002 | 19.59 mS /cm | 20.00 DEG.C |
| 003 | 20.01 mS /cm | 20.00 DEG.C |
| 004 | 20.15 mS /cm | 20.00 DEG.C |
| 005 | 20.30 mS /cm | 20.00 DEG.C |
| 006 | 20.41 mS /cm | 20.00 DEG.C |
| 007 | 20.50 mS /cm | 20.00 DEG.C |
| 008 | 20.61 mS /cm | 20.00 DEG.C |
| 009 | 20.73 mS /cm | 20.00 DEG.C |
| 010 | 20.83 mS /cm | 20.00 DEG.C |
| 011 | 20.94 mS /cm | 20.00 DEG.C |
| 012 | 21.05 mS /cm | 20.00 DEG.C |
| 013 | 21.15 mS /cm | 20.00 DEG.C |
| 014 | 21.25 mS /cm | 20.00 DEG.C |
| 015 | 21.35 mS /cm | 20.00 DEG.C |
| 016 | 21.46 mS /cm | 20.00 DEG.C |
| 017 | itd.. | 20.00 DEG.C |

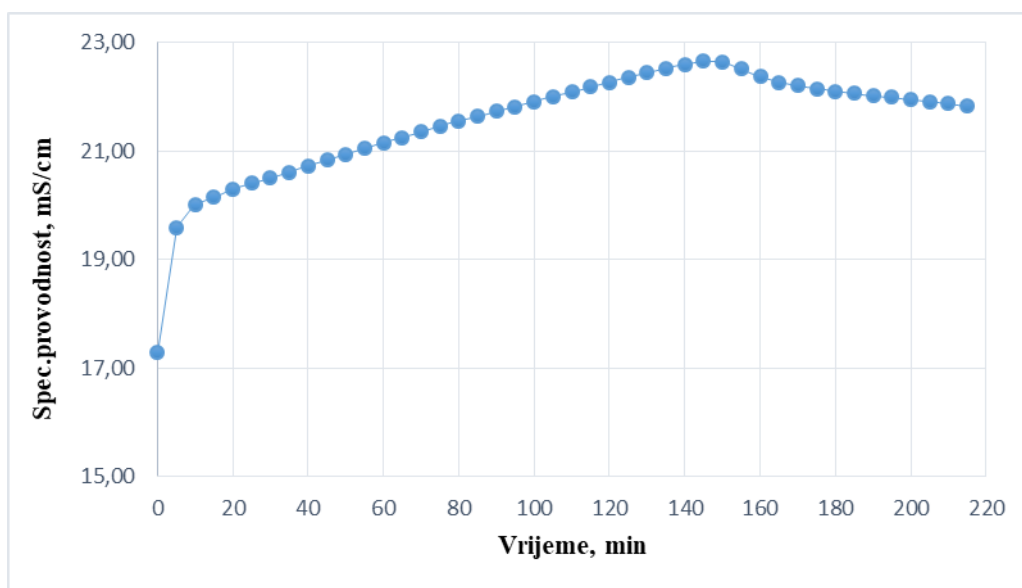
U tablici 8 su prikazani obrađeni rezultati mjerenja.

Tablica 8: Obradeni rezultati određivanja specifične električne provodnosti cementne paste uz dodatak 0 – 30 mas.% otpadne građevinske opeke izmjereni pri 20 °C.

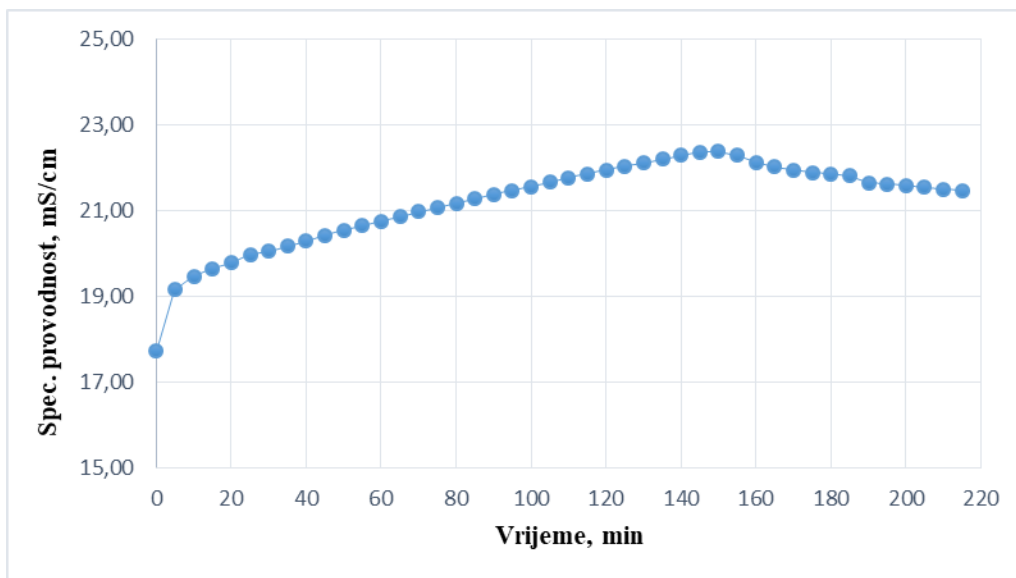
| Vrijeme min | 0% | 5% | 10% | 15% | 20% | 25% | 30% |
|-------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 0 | 17,28 | 17,71 | 14,54 | 15,20 | 15,35 | 14,20 | 13,72 |
| 5 | 19,59 | 19,15 | 17,25 | 15,99 | 16,07 | 14,73 | 14,56 |
| 10 | 20,01 | 19,47 | 17,98 | 16,87 | 16,25 | 15,14 | 14,83 |
| 15 | 20,15 | 19,64 | 18,19 | 17,11 | 16,35 | 15,35 | 14,94 |
| 20 | 20,30 | 19,78 | 18,34 | 17,26 | 16,44 | 15,53 | 15,04 |
| 25 | 20,41 | 19,97 | 18,46 | 17,38 | 16,54 | 15,69 | 15,12 |
| 30 | 20,50 | 20,05 | 18,57 | 17,50 | 16,63 | 15,86 | 15,21 |
| 35 | 20,61 | 20,16 | 18,68 | 17,60 | 16,72 | 16,03 | 15,27 |
| 40 | 20,73 | 20,29 | 18,78 | 17,70 | 16,82 | 16,10 | 15,37 |
| 45 | 20,83 | 20,42 | 18,89 | 17,79 | 16,91 | 16,14 | 15,46 |
| 50 | 20,94 | 20,54 | 18,88 | 17,89 | 17,00 | 16,23 | 15,54 |
| 55 | 21,05 | 20,65 | 18,97 | 18,00 | 17,09 | 16,30 | 15,63 |
| 60 | 21,15 | 20,75 | 19,06 | 18,10 | 17,18 | 16,34 | 15,72 |
| 65 | 21,25 | 20,86 | 19,16 | 18,19 | 17,27 | 16,47 | 15,79 |
| 70 | 21,35 | 20,97 | 19,25 | 18,29 | 17,36 | 16,56 | 15,89 |
| 75 | 21,46 | 21,06 | 19,34 | 18,38 | 17,44 | 16,65 | 15,97 |
| 80 | 21,55 | 21,17 | 19,44 | 18,47 | 17,52 | 16,72 | 16,05 |
| 85 | 21,64 | 21,27 | 19,52 | 18,55 | 17,61 | 16,72 | 15,12 |
| 90 | 21,73 | 21,37 | 19,61 | 18,63 | 17,69 | 16,77 | 15,22 |
| 95 | 21,82 | 21,46 | 19,69 | 18,70 | 17,77 | 16,83 | 16,30 |
| 100 | 21,91 | 21,56 | 19,78 | 18,79 | 17,85 | 16,93 | 16,37 |
| 105 | 22,00 | 21,66 | 19,87 | 18,88 | 17,92 | 16,97 | 16,45 |
| 110 | 22,09 | 21,76 | 19,95 | 18,97 | 18,00 | 17,05 | 15,52 |
| 115 | 22,18 | 21,85 | 20,02 | 19,05 | 18,08 | 17,13 | 16,60 |
| 120 | 22,27 | 21,94 | 20,11 | 19,14 | 18,16 | 17,20 | 16,67 |
| 125 | 22,36 | 22,03 | 20,19 | 19,22 | 18,24 | 17,28 | 16,75 |
| 130 | 22,44 | 22,11 | 20,27 | 19,30 | 18,32 | 17,34 | 16,83 |
| 135 | 22,52 | 22,19 | 20,36 | 19,39 | 18,39 | 17,41 | 16,90 |
| 140 | 22,60 | 22,28 | 20,44 | 19,47 | 18,47 | 17,50 | 16,98 |
| 145 | 22,65 | 22,36 | 20,53 | 19,54 | 18,54 | 17,58 | 17,05 |
| 150 | 22,64 | 22,38 | 20,60 | 19,62 | 18,61 | 17,65 | 17,11 |
| 155 | 22,51 | 22,28 | 20,66 | 19,67 | 18,68 | 17,73 | 17,18 |
| 160 | 22,37 | 22,13 | 20,64 | 19,67 | 18,73 | 17,76 | 17,25 |
| 165 | 22,27 | 22,02 | 20,51 | 19,56 | 18,69 | 17,69 | 17,30 |
| 170 | 22,20 | 21,95 | 20,38 | 19,43 | 18,56 | 17,55 | 17,24 |
| 175 | 22,14 | 21,89 | 20,28 | 19,33 | 18,43 | 17,44 | 17,08 |
| 180 | 22,10 | 21,85 | 20,22 | 19,26 | 18,35 | 17,37 | 16,96 |
| 185 | 22,06 | 21,81 | 20,17 | 19,22 | 18,29 | 17,33 | 16,90 |

| Nastavak tablice 8: | | | | | | | |
|---------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 190 | 22,02 | 21,65 | 20,13 | 19,18 | 18,25 | 17,28 | 16,86 |
| 195 | 21,99 | 21,62 | 20,09 | 19,15 | 18,23 | 17,24 | 16,82 |
| 200 | 21,95 | 21,58 | 20,05 | 19,12 | 18,20 | 17,22 | 16,80 |
| 205 | 21,91 | 21,54 | 20,01 | 19,09 | 18,17 | 17,20 | 16,77 |
| 210 | 21,87 | 21,50 | 19,97 | 19,06 | 18,14 | 17,18 | 16,75 |
| 215 | 21,83 | 21,46 | 19,93 | 19,03 | 18,11 | 17,16 | 16,72 |

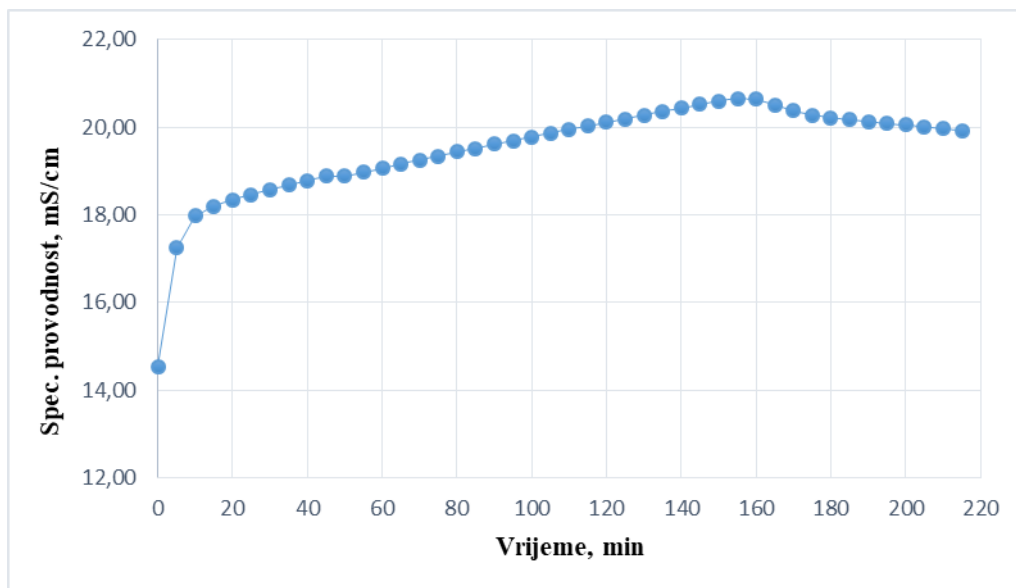
Grafički prikazi ovisnosti specifične električne provodnosti cementne paste o vremenu hidratacije za uzorak CEM I uz dodatak 0 - 30 mas.% otpadne građevinske opeke prikazani su slikama 10 – 16.



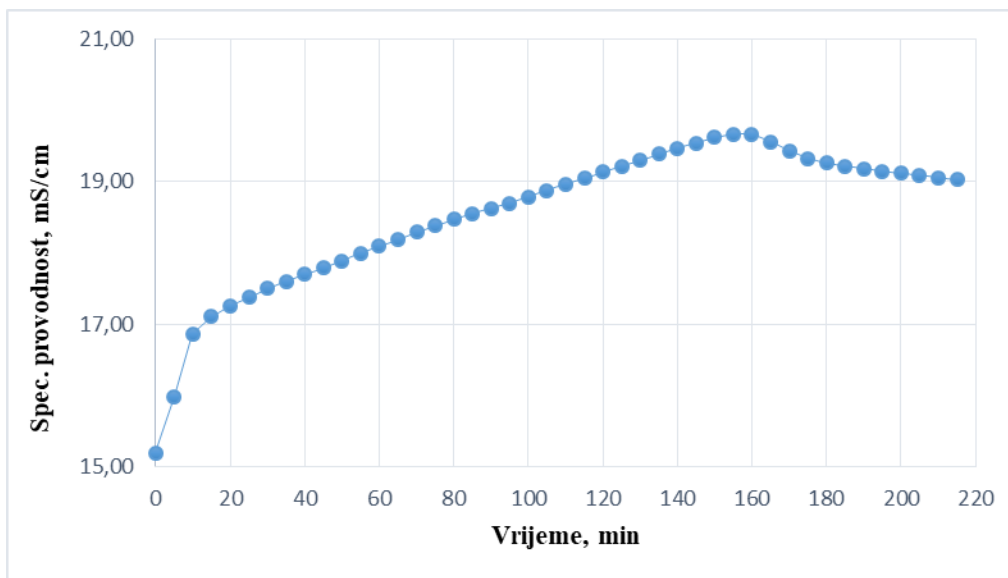
Slika 10: Specifična električna provodnost cementne paste CEM I u ovisnosti o vremenu hidratacije bez dodatka opeke.



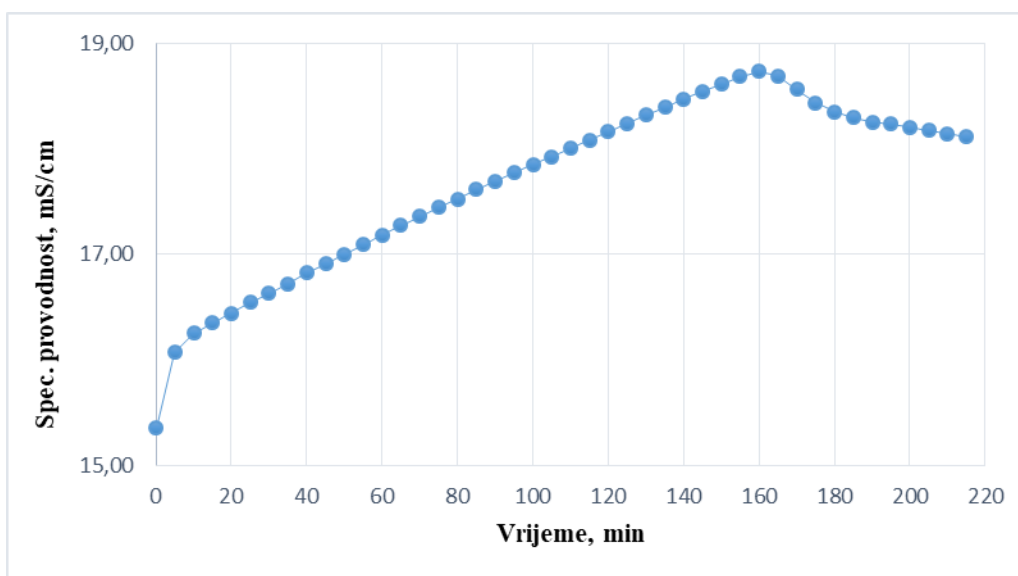
Slika 11: Specifična električna provodnost cementne paste CEM I u ovisnosti o vremenu hidratacije s dodatkom 5% opeke.



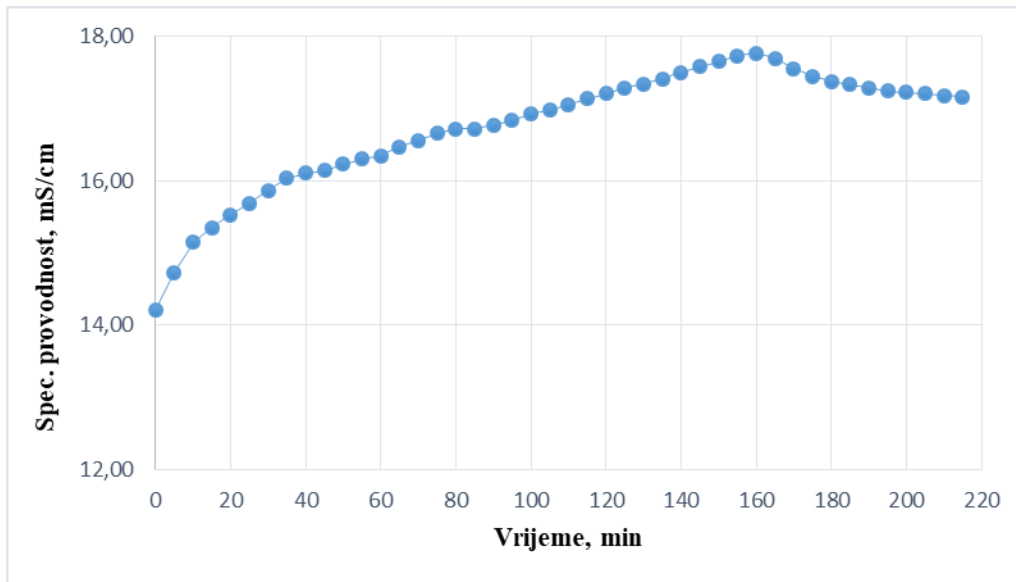
Slika 12: Specifična električna provodnost cementne paste CEM I u ovisnosti o vremenu hidratacije s dodatkom 10% opeke.



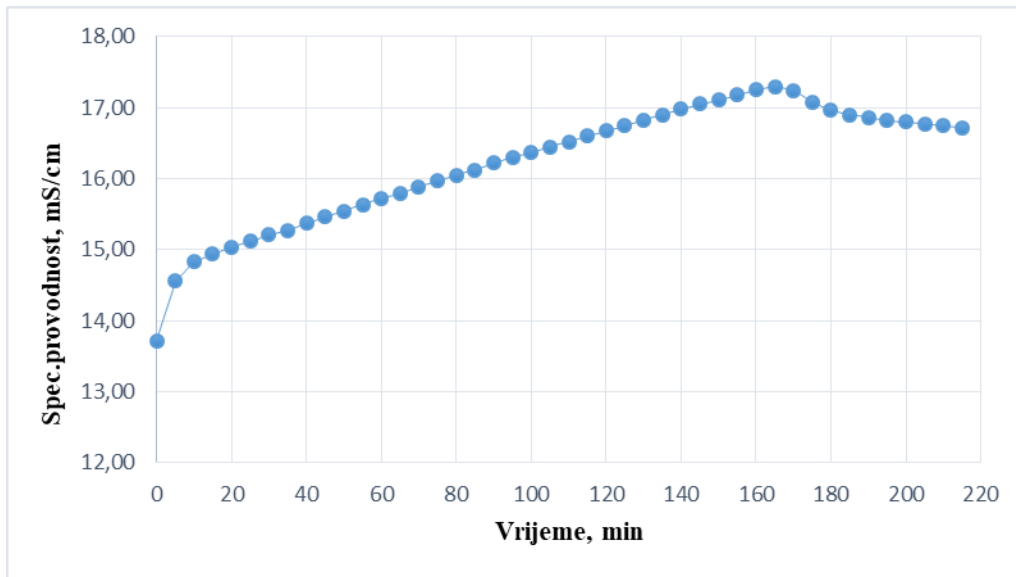
Slika 13: Specifična električna provodnost cementne paste CEM I u ovisnosti o vremenu hidratacije s dodatkom 15% opeke.



Slika 14: Specifična električna provodnost cementne paste CEM I u ovisnosti o vremenu hidratacije s dodatkom 20% opeke.

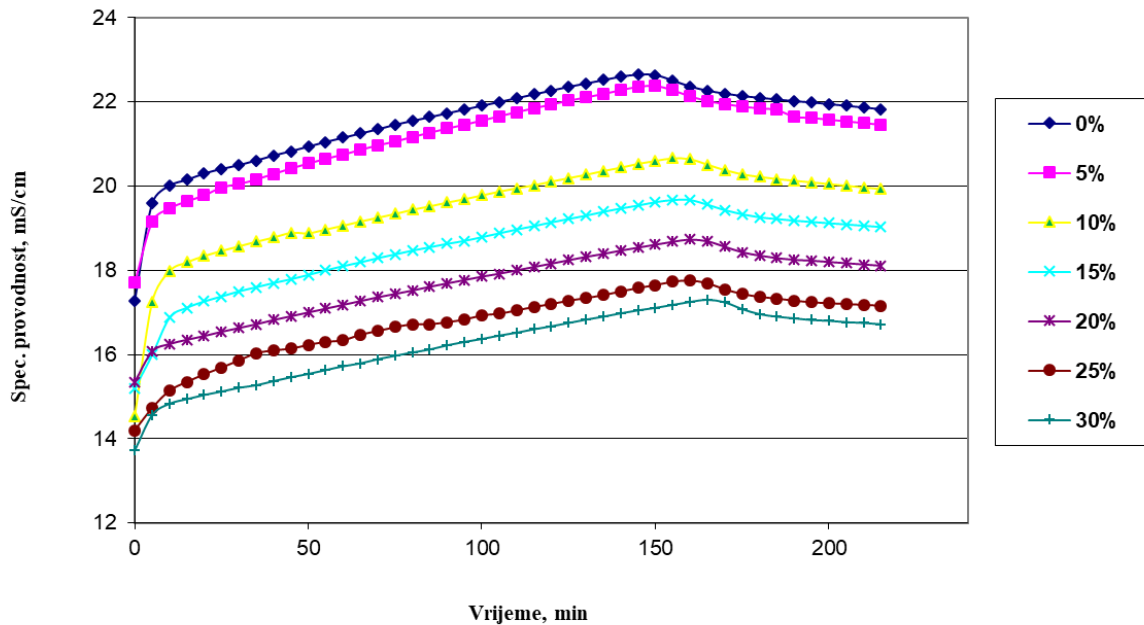


Slika 15: Specifična električna provodnost cementne paste CEM I u ovisnosti o vremenu hidratacije s dodatkom 25% opeke.



Slika 16: Specifična električna provodnost cementne paste CEM I u ovisnosti o vremenu hidratacije s dodatkom 30% opeke.

Slika 17 prikazuje ovisnost specifične električne provodnosti o vremenu hidratacije za svih 7 analiziranih uzoraka.



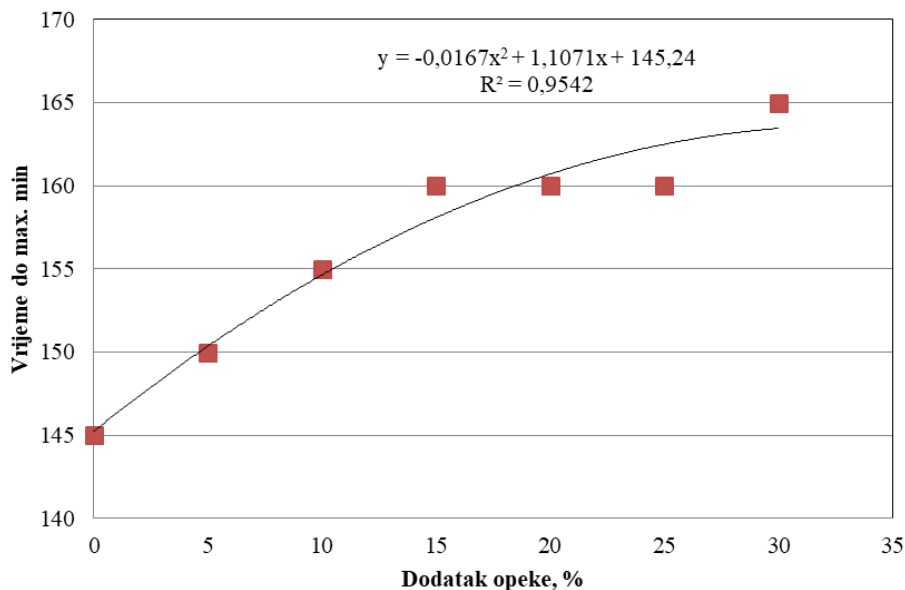
Slika 17: Specifična električna provodnost cementne paste CEM I u ovisnosti o vremenu hidratacije s dodatkom 0 - 30% opeke.

U tablici 9 prikazano je vrijeme kada se zabilježila maksimalna specifična provodnost pojedinog analiziranog uzorka.

Tablica 9. Prikaz vremena pojave maksimalne specifične provodnosti za pojedini udjel otpadne građevinske opeke u cementnoj pasti

| Dodatak opeke % | Vrijeme do maksimalne provodnosti min |
|----------------------------|--|
| 0 | 145 |
| 5 | 150 |
| 10 | 155 |
| 15 | 160 |
| 20 | 160 |
| 25 | 160 |
| 30 | 165 |

Iz dobivenih rezultata prikazanih u tablici 9 konstruiran je dijagram (slika 18) ovisnosti vremena pojave maksimuma specifične provodnosti cementnih pasti o dodatku otpadne građevinske opeke. Na osnovu toga određen je matematički model koji dobro opisuje mjerne podatke.



Slika 18: Grafički prikaz ovisnosti vremena pojave maksimuma specifične električne provodnosti cementnih pasti o dodatku otpadne građevinske opeke.

Na osnovu matematičkog modela može se izračunati (ili s krivulje očitati) vrijeme pojave maksimuma za bilo koji dodatak otpadne građevinske opeke u rasponu od 0 do 30 mas.%. Na slici 19 crveno označeni markeri predstavljaju dobivenu mjernu vrijednost vremena pojave maksimuma specifične električne provodnosti o udjelu dodatka opeke, dok puna crta predstavlja matematičku funkciju ovisnosti vremena pojave maksimalne provodnosti o udjelu otpadne građevinske opeke.

Matematička ovisnost specifične električne provodnosti cementnih pasti o dodatku otpadne građevinske opeke može se opisati izrazom:

$$y = 0,017x^2 + 1,107x + 145,2$$

gdje je:

y - vrijeme pojave maksimalne specifične provodnosti izražena u minutama

x - udjel otpadne građevinske opeke izražen u mas.%

Slaganje matematičkog modela s eksperimentalnim podacima opisuje R^2 vrijednost, koja iznosi $R^2 = 0,954$ što je zadovoljavajuće.

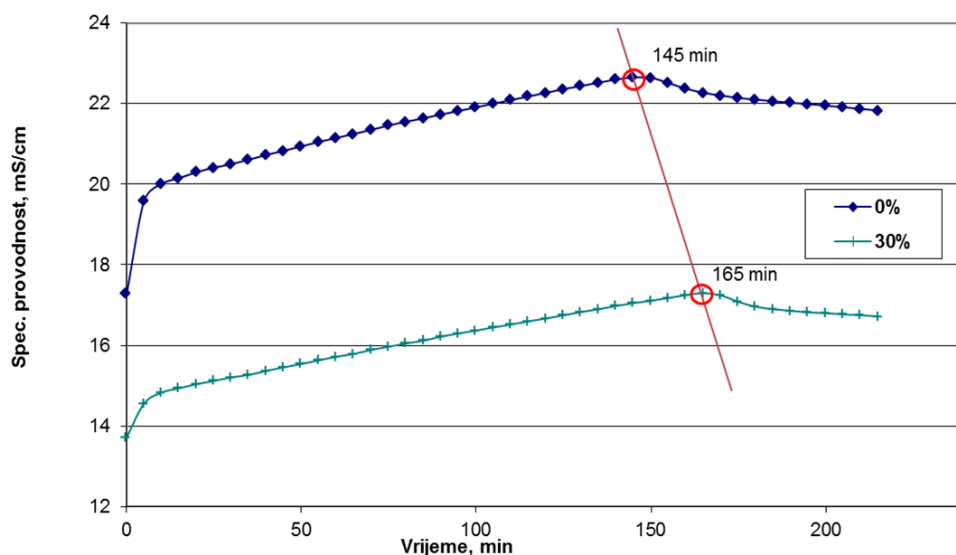
Primjer:

Ako je zadani udjel dodatka 2,5 mas.%, $x = 2,5$ te se ta vrijednost uvrsti u jednadžbu kako slijedi:

$$y = 0,017 \times 2,5^2 + 1,107 \times 2,5 + 145,2$$

$$y = 148,073 \text{ minuta}$$

Izračunata vrijednost za y iznosi 148,073 minuta što se poklapa s očitanoj vrijednosti maksimalne specifične provodnosti iz dijagrama na slici 18. Ovo potvrđuje da matematički model dobro opisuje sustav cement – voda – opeka te da je moguće izračunati vrijeme do pojave maksimuma za bilo koji udjel otpadne građevinske opeke.



Slika 19: Ovisnost vremena pojave maksimuma specifične provodnosti cementnih pasti bez dodatka otpadne građevinske opeke i sa 30% dodatka.

Iz dijagrama sa slike 19 može se uočiti da vrijeme do postizanja maksimuma (22,65 mS/cm) bez dodatka građevinske opeke iznosi 145 min, dok s dodatkom 30% građevinske opeke iznosi 165 min uz maksimalnu specifičnu provodnost od 17,30 mS/cm. Po standardu je minimalno potrebno 60 minuta do početka vezanja (maksimuma) tako da je ovaj uvjet zadovoljen.⁸ Razlika između

ova dva maksimuma je 20 minuta što dovodi do zaključka da dodatak otpadne građevinske opeke odgađa vrijeme početka vezanja tj. hidratacije, ali zanemarivo.

Sve dobivene krivulje, predočene slikama 10-17, imaju sličan grafički oblik s naglašenim vrhom maksimalne provodnosti, mjerene pri 20 °C i pri voda/kruto omjeru, $V/K = 0,5$. U svim uzorcima, finoća mliva otpadne građevinske opeke je ista, a različit je njen udjel (0 – 30%). Na slici 17 može se uočiti da dodatak otpadne građevinske opeke uzrokuje pad vrijednosti specifične električne provodnosti. Kod čistog cementa, vrijednost maksimalne specifične električne provodnosti iznosi 22,65 mS/cm, dok je ta vrijednost kod uzoraka uz dodatak otpadne građevinske opeke niža što je njen udjel viši, te za udjel od 30% iznosi 17,30 mS/cm. Nakon postignutog maksimuma, specifična provodnost kontinuirano opada jer dolazi do početka vezivanja i otvrdnjavanja cementne paste. Otpadna građevinska opeka nema veliki utjecaj na vrijeme pojave maksimalne provodnosti cementnih pasta, odnosno na početak vezivanja.

Specifična provodnost uz dodatak opeke je manja jer mljevena opeka ne hidratizira i nema vodljivih iona kao portland cement. Dodatak građevinske opeke ometa hidrataciju i blago odgađa početak vezanja cementne paste. Svakih 5 minuta se očitava i pohranjuje vrijednost specifične provodnosti koja postupno raste do maksimuma. Kada dođe do maksimuma odnosno do početka vezanja cementne paste, dolazi do nastajanja krutog Ca(OH)_2 . Vrijednost opada jer nema više vodljivih iona.

4 ZAKLJUČAK

Na temelju dobivenih rezultata može se zaključiti:

- Pri određivanju specifične provodnosti u cementnim pastama s dodatcima 0 - 30 mas.% otpadne građevinske opeke može se odrediti utjecaj takvog dodatka na početak vremena vezanja cementnog kompozita na osnovi pojave maksimuma specifične električne provodnosti.
- Što je veći udio otpadne građevinske opeke vrijednosti specifične električne provodnosti su niže. Građevinska otpadna opeka odgađa maksimum (početak vezanja) te se on pojavljuje u kasnijim vremenima.
- U cementnim pastama s dodatcima 0 - 30 mas.% otpadne građevinske opeke i voda/kruto omjeru $V/K = 0,5$ određena je matematička funkcija ovisnosti vremena pojave maksimuma o udjelu otpadne građevinske opeke kao $f(y)$: $y = 0,017x^2 + 1,107x + 145,2$ gdje je srednje kvadratno odstupanje $R^2 = 0,954$.

5 LITERATURA

1. F. M. Lea, The Chemistry of Cement and Concrete, ed. P. Hewlett, Elsevier science & technology books, New York, 2004.
2. Z. Osmanović, J. Zelić, Proizvodnja portland – cementa, Univerzitet u Tuzli, Tuzla, 2010.
3. M. Batrac, Alkalno aktivirana mineralna veziva, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2015.
4. J. Barbalić, Mjerenje i modeliranje tijekom toplote hidratacije u betonu, Građevinski fakultet, Zagreb, 2011.
5. D. Vrkljan, M. Klanfar, Tehnologija nemetalnih mineralnih sirovina, RGN fakultet, Zagreb, 2010.
6. A. Đureković, Cement, cementni kompoziti i dodatci za beton, IGH i Školska knjiga, Zagreb, 1996.
7. N. Bjelić, Praćenje transformacije cementnih kompozita iz pseudo – viskozno u kruto stanje elastičnim valovima, Građevinski fakultet, Zagreb 2009.
8. A. Vrljić, Provodnost cementnih pasti pri normalnoj konzistenciji uz dodatak otpadne građevinske opeke, završni rad, Kemijsko-tehnološki fakultet, Split, 2017.
9. P. Krolo, Tehnologija veziva i kompozitni materijali, Kemijsko-tehnološki fakultet, Split, 1999.