Utjecaj dodatka i finoće mliva otpadnog ambalažnog stakla na specifičnu električnu provodnost cementne paste

Čačinović, Nives

Undergraduate thesis / Završni rad

2017

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:167:533982

Rights / Prava: In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

Download date / Datum preuzimanja: **2024-03-29**

Repository / Repozitorij:

Repository of the Faculty of chemistry and technology - University of Split

zir.nsk.hr

UNIVERSITY OF SPLIT

dabar

DIGITALNI AKADEMSKI ARHIVI I REPOZITORIJI

SVEUČILIŠTE U SPLITU

KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET

UTJECAJ DODATKA I FINOĆE MLIVA OTPADNOG AMBALAŽNOG STAKLA NA SPECIFIČNU ELEKTRIČNU PROVODNOST CEMENTNE PASTE

ZAVRŠNI RAD

NIVES ČAČINOVIĆ

Matični broj: 890

Split, srpanj 2017.

SVEUČILIŠTE U SPLITU

KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET

PREDDIPLOMSKI STUDIJ KEMIJSKE TEHNOLOGIJE

KEMIJSKO INŽENJERSTVO

UTJECAJ DODATKA I FINOĆE MLIVA OTPADNOG AMBALAŽNOG STAKLA NA SPECIFIČNU ELEKTRIČNU PROVODNOST CEMENTNE PASTE

ZAVRŠNI RAD

NIVES ČAČINOVIĆ

Matični broj: 890

Split, srpanj 2017.

UNIVERSITY OD SPLIT

FACULTY OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

UNDERGRADUATE STUDY OF CHEMICAL TECHNOLOGY

CHEMICAL ENGINEERING

THE INFLUENCE OF ADDITION AND FINENESS OF WASTE CONTAINER GLASS ON SPECIFIC ELECTRICAL CONDUCTIVITY OF CEMENT PASTE

BACHELOR THESIS

NIVES ČAČINOVIĆ

Parent number: 890

Split, July 2017.

TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

ZAVRŠNI RAD

Sveučilište u Splitu
Kemijsko-tehnološki fakultet u Splitu
Preddiplomski studij kemijske tehnologije

Znanstveno područje: Tehničke znanosti
Znanstveno polje: Kemijsko inženjerstvo
Tema rada je prihvaćena na 21. sjednici Fakultetskog vijeća Kemijsko-tehnološkog fakulteta dana 30. studenog 2016. godine.
Mentor: doc. dr. sc. Damir Barbir
Pomoć pri izradi:

UTJECAJ DODATKA I FINOĆE MLIVA OTPADNOG AMBALAŽNOG STAKLA NA SPECIFIČNU ELEKTRIČNU PROVODNOST CEMENTNE PASTE

Nives Čačinović, 890

SAŽETAK: U ovom radu provedeno je određivanje specifične električne provodnosti cementnih pasti, bez dodatka i uz dodatak 20 mas. % otpadnog ambalažnog stakla različite finoće mliva (<45 μm, 125-250 μm, 250-500 μm). Mjerenja su provedena u termostatu pri 20 °C i pri vodocementnom, V/C = 0,5 i voda/kruto omjeru, V/K = 0,5. Sve dobivene krivulje ovisnosti specifične električne provodnosti o vremenu hidratacije cementnih pasti imaju sličan grafički oblik s naglašenim vrhom maksimalne provodnosti. Vrijeme početka vezivanja za pojedini tip cementa odgovara vremenu pojave maksimalne specifične provodnosti. Iz rezultata se može zaključiti da dodatak otpadnog ambalažnog stakla uzrokuje pad vrijednosti specifične električne provodnosti. Finoća mliva nema značajan utjecaj na vrijeme pojave i vrijednost maksimalne električne provodnosti. Također, dodatak otpadnog stakla ne utječe na početak vezivanja cementnih pasti. Budući da su za svaki uzorak provedena po dva mjerenja, uočena je dobra ponovljivost mjernih podataka.

Ključne riječi: Portland cement; otpadno ambalažno staklo; specifična električna provodnost; konduktometar; hidratacija

Rad sadrži: 32 stranice, 10 slika, 5 tablica, 15 literaturnih referenci
Jezik izvornika: hrvatski

Sastav povjerenstva za obranu:

1. prof. dr. sc. Pero Dabić - predsjednik
2. izv. prof. dr. sc. Miroslav Labor - član
3. doc. dr. sc. Damir Barbir – član-mentor

Datum obrane: 11. srpnja 2017.

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

Scientific area: Technical Sciences
Scientific field: Chemical Engineering
Thesis subject was approved by Faculty Council of Faculty of Chemistry and Technology, session no. 21 from November 30th 2016.
Mentor: Ph.D. Damir Barbir, Assistant prof.
Technical assistance:

THE INFLUENCE OF ADDITION AND FINENESS OF WASTE CONTAINER GLASS ON SPECIFIC ELECTRICAL CONDUCTIVITY OF CEMENT PASTE

Nives Čačinović, 890

Abstract: In this paper, the determination of the specific electrical conductivity of the cement pastes was carried out without the addition and with addition of 20 wt. % of waste container glass with different fineness (<45 μm, 125-250 μm, 250-500 μm). The measurements were carried out in a thermostat at 20 °C and at the water/cement ratio, W/C=0.5 and water/solid ratio, W/S=0.5. All obtained curves of specific electrical conductivity dependence on the hydration time of the cement paste have a similar graphical shape with a pronounced peak of maximum conductivity. The start of binding time for a particular type of cement corresponds to the time of occurrence of maximum specific conductivity. From the results it can be concluded that the addition of waste container glass decreases specific electrical conductivity values. The different particle size of waste glass does not have a significant influence on the time of appearance and the value of maximum electrical conductivity. Also, the addition of waste glass does not affect the start of binding time of cement pastes. Since two measurements were performed for each sample, good repeatability of metric data was observed.

Keywords: Portland cement; waste container glass; specific electrical conductivity; conductivity meter; hydration

Thesis contains: 32 pages, 10 figures, 5 tables, 15 references

Original in: Croatian

Defence committee:

1. Ph.D. Pero Dabić, Full prof. - chair person
2. Ph.D. Miroslav Labor, Associate prof. - member
3. Ph.D. Damir Barbir, Assistant prof. – supervisor

Defence date: July 11 2017.

Printed and electronic (pdf format) version of thesis is deposed 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 doc. dr. sc. Damira Barbira, u razdoblju od svibnja do srpnja 2017. godine.

Zahvaljujem se mentoru doc. dr. sc. Damiru Barbiru na predloženoj temi, stručnoj pomoći tijekom mjerenja i savjetima prilikom izrade završnog rada.

Također veliko hvala i svim djelatnicima Zavoda za anorgansku tehnologiju.

ZADATAK ZAVRŠNOG RADA

- Otpadno ambalažno staklo usitniti, oprati i osušiti pri temperaturi 105 °C. Nakon toga, samljeti u kugličnom mlinu i prosijati kroz seriju laboratorijskih sita (tri frakcije: <45μm, 125-250 μm i 250-500 μm).

- Portland cement CEM I sušiti pri 105 °C do konstantne mase.

- Odrediti kemijski sastav otpadnog ambalažnog stakla i CEM I metodom rendgenske fluorescentne analize.

- Pripraviti cementne paste uz dodatak 20 mas. % različitih frakcija otpadnog ambalažnog stakla. Napraviti po dva uzorka za svaku frakciju otpadnog stakla. Mjerenja provesti u termostatu pri 20 °C i pri vodocementnom, V/C = 0,5 i voda/kruto omjeru, V/K = 0,5.

- Nakon provedenih mjerenja rezultate obraditi u Microsoft Excelu te nacrtati grafove ovisnosti specifične električne provodnosti o vremenu hidratacije cementnih pasti.

- Na osnovu rezultata zaključiti o utjecaju dodatka i finoće mliva otpadnog ambalažnog stakla na hidratacijske procese portland cementa CEM I.

SAŽETAK

U ovom radu provedeno je određivanje specifične električne provodnosti cementnih pasti, bez dodatka i uz dodatak 20 mas. % otpadnog ambalažnog stakla različite finoće mliva (<45 μm, 125-250 μm, 250-500 μm). Mjerenja su provedena u termostatu pri 20 °C i pri vodocementnom, V/C = 0,5 i voda/kruto omjeru, V/K = 0,5.

Sve dobivene krivulje ovisnosti specifične električne provodnosti o vremenu hidratacije cementnih pasti imaju sličan grafički oblik s naglašenim vrhom maksimalne provodnosti. Vrijeme početka vezivanja za pojedini tip cementa odgovara vremenu pojave maksimalne specifične provodnosti.

Iz rezultata se može zaključiti da dodatak otpadnog ambalažnog stakla uzrokuje pad vrijednosti specifične električne provodnosti. Finoća mliva nema značajan utjecaj na vrijeme pojave i vrijednost maksimalne električne provodnosti.

Također, dodatak otpadnog stakla ne utječe na početak vezivanja cementnih pasti. Budući da su za svaki uzorak provedena po dva mjerenja, uočena je dobra ponovljivost mjernih podataka.

Ključne riječi: Portland cement; otpadno ambalažno staklo; specifična električna provodnost; konduktometar; hidratacija

SUMMARY

In this paper, the determination of the specific electrical conductivity of the cement pastes was carried out without the addition and with addition of 20 wt. % of waste container glass with different fineness (<45 μm, 125-250 μm, 250-500 μm). The measurements were carried out in a thermostat at 20 °C and at the water/cement ratio, W/C=0.5 and water/solid ratio, W/S=0.5.

All obtained curves of specific electrical conductivity dependence on the hydration time of the cement paste have a similar graphical shape with a pronounced peak of maximum conductivity. The start of binding time for a particular type of cement corresponds to the time of occurrence of maximum specific conductivity.

From the results it can be concluded that the addition of waste container glass decreases specific electrical conductivity values. The different particle size of waste glass does not have a significant influence on the time of appearance and the value of maximum electrical conductivity.

Also, the addition of waste glass does not affect the start of binding time of cement pastes. Since two measurements were performed for each sample, good repeatability of metric data was observed.

Keywords: Portland cement; waste container glass; specific electrical conductivity; conductivity meter; hydration

Sadržaj

UVOD 1

1. OPĆI DIO 2

1.1. Održivi razvoj 3

1.2. Definicija i klasifikacija otpada 3

1.3. Otpadno staklo 4

1.4. Recikliranje ambalažnog stakla 5

1.5. Upotreba otpadnog stakla u građevinarstvu 6

1.5.1. Dodatak otpadnog stakla kao agregata 7

1.5.2. Dodatak otpadnog stakla kao zamjenskog dodatka cementu 8

1.6. Portland cement 8

1.7. Hidratacija portland cementa 11

1.7.1. Hidratacija portland cementa uz dodatak otpadnog ambalažnog stakla 13

1.8. Metode i tehnike praćenja procesa hidratacije cementa 14

1.8.1. Konduktometrija 14

1.8.2. Instrumenti za mjerenje električne provodnosti 15

1.8.3. Specifična električna provodnost cementnih pasti 16

2. EKSPERIMENTALNI DIO 3

2.1. Karakterizacija uzoraka 18

2.2. Priprema uzoraka 19

2.3. Opis aparature i postupak mjerenja 20

2.4. Određivanje konstante mjerne elektrode konduktometra 22

3. REZULTATI I RASPRAVA 18

4. ZAKLJUČCI 31

5. LITERATURA 32

UVOD

Cement je jedan od najpopularnijih i široko primjenjivih građevnih materijala. Proizvodnja portland cementa stalno je u porastu te ju je stoga bitno voditi prema značajkama održivog razvoja. Pridaje se velika važnost ekonomičnoj proizvodnji, štednji mineralnih sirovina i energije, napretku u kvaliteti proizvoda te smanjenju negativnih utjecaja na okoliš. Zbog tih karakteristika, cementna industrija postaje jedna od najvećih korisnika sekundarnih sirovina, odnosno zbrinjava mnoge vrste otpadnih tvari, uključujući i otpadno ambalažno staklo.

Cement ima izrazita hidraulična svojstva koja su uzrokovana reakcijama hidratacije njegovih sastojaka. Proces hidratacije podrazumijeva reakciju između fino usitnjenog veziva, tj. cementa i vode pri čemu nastaju različiti stabilni hidratni i u vodi netopljivi ili vrlo slabo topljivi spojevi. Ako se u reakcijski sustav uvode dodaci, sustav se proširuje i postaje složeniji.

Mjerenjem specifične električne provodnosti cementnih pasta može se zaključiti o utjecaju dodatka i finoće mliva otpadnog ambalažnog stakla na hidratacijske procese portland cementa. Pojava maksimalne vrijednosti specifične električne provodnosti, pika na osi hidratacije, određuje početak vezivanja cementnog kompozita.

1. OPĆI DIO

1.1. Održivi razvoj

Održivi razvoj je razvoj koji zadovoljava potrebe sadašnjih generacija bez ugrožavanja mogućnosti budućih generacija u zadovoljavanju njihovih potreba. Osnovni je cilj osigurati održivo korištenje prirodnih resursa i dugoročno očuvati kakvoću okoliša, biološku raznolikosti i krajobraz. Održivi razvoj se promatra s okolišnog, ekonomskog i socijalnog stajališta. Ekonomski ciljevi (gospodarski rast, produktivnost, konkurentnost) optimiziraju se uz uvažavanje ekoloških ciljeva (integritet ekosustava, biološka raznolikost) i socijalnih zahtjeva (humanizacija rada, zajedničko upravljanje, kulturni identitet) koji su u stalnoj međusobnoj interakciji.

Održivi razvoj podrazumijeva uravnotežen i pravičan gospodarski razvoj koji se može održati u dužem vremenskom razdoblju te smanjenje siromaštva, kroz osnaživanje siromašnih i osiguranje njihovog boljeg pristupa neophodnim uslugama i sredstvima.[1] Ono uključuje sudjelovanje svih zainteresiranih strana u procese odlučivanja (nacionalne i lokalne vlasti, organizacije civilnog društva, poslovni sektor, profesionalne organizacije, sindikati), uz promoviranje dijaloga i postizanje povjerenja kako bi se razvio društveni kapital. Osnovni je cilj održivog razvoja očuvanje i pažljivo upravljanje neobnovljivih resursa te racionalna upotreba energije i prirodnih izvora (vode, zemljišta, šuma itd.). Također, želi se smanjiti količina otpada, učinkovito spriječiti i kontrolirati zagađenje okoliša. Održivi razvoj ima u cilju i unaprijediti sustav obrazovanja i zdravstva te zaštititi kulturni identitet, tradiciju i nasljeđe.

1.2. Definicija i klasifikacija otpada

Tijekom druge polovice 20. st. dolazi do brzog razvoja tehnologije, naglog porasta broja stanovnika i urbanizacije što uzrokuje značajno povećanje količine otpada. Prema zakonu o održivom gospodarenju otpadom, otpad je svaka tvar ili predmet koji posjednik odbacuje, namjerava ili mora odbaciti. Otpadom se smatra i svaki predmet koji je potrebno sakupiti, transportirati i obraditi u svrhu zaštite javnog interesa. Otpad nastaje u svim sferama ljudske djelatnosti i problem je suvremene civilizacije. Otpad nije smeće, već neiskorišteni odbačeni otpad postaje smeće.[2] Klasifikacija otpada je prvi korak u pravilnom gospodarenju otpadom. Nakon toga mogu se planirati daljnje aktivnosti vezane uz oporabu i zbrinjavanje, ovisno o tome o kojoj vrsti otpada se radi.

Otpad se prema svojstvima dijeli na: inertni, neopasan i opasan otpad, a prema mjestu nastanka na: komunalni, proizvodni i otpad posebne kategorije.

Opasni otpad je svaki otpad koji sadrži jedno ili više sljedećih svojstava: eksplozivnost, reaktivnost, zapaljivost, nadražljivost, štetnost, toksičnost, infektivnost, kancerogenost, mutagenost, teratogenost, ekotoksičnost, svojstvo oksidiranja, svojstvo nagrizanja i svojstvo otpuštanja otrovnih plinova kemijskom reakcijom ili biološkom razgradnjom. Neopasni otpad je otpad koji ne posjeduje niti jedno od svojstava opasnog otpada. Inertni otpad je otpad koji ne podliježe značajnim fizičkim, kemijskim ili biološkim promjenama. Netopiv je u vodi, nije goriv, niti je biorazgradiv.

Komunalni otpad je otpad iz kućanstava, otpad koji nastaje čišćenjem javnih površina i otpad koji je po svojstvima sličan otpadu iz kućanstava, a koji nastaje u gospodarstvu, ustanovama i uslužnim djelatnostima. Proizvodni otpad je otpad koji nastaje u proizvodnom procesu u industriji, obrtu, gospodarstvu i drugim procesima. Posebnom kategorijom otpada smatra se biootpad, otpadni tekstil i obuća, otpadna ambalaža, otpadne gume, otpadna ulja, otpadne baterije i akumulatori, otpadna vozila, otpad koji sadrži azbest, medicinski otpad, otpadni električni i elektronički uređaji i oprema, otpadni brodovi, morski otpad, građevni otpad, otpadni mulj iz uređaja za pročišćavanje otpadnih voda, otpad iz proizvodnje titan dioksida, otpadni poliklorirani bifenili i poliklorirani terfenili.[3]

1.3. Otpadno staklo

Staklo je anorganska, amorfna, uglavnom prozirna tvar koja se dobiva taljenjem mješavine materijala, kao što je kvarcni pijesak, soda i vapnenac, pri visokoj temperaturi i brzim hlađenjem taline do velike viskoznosti, tj. do očvršćivanja u uvjetima u kojima ne nastaje kristalizacija već se zadržava struktura tekućine. Kada je otpadno staklo usitnjeno toliko da se dobije prah, ono pokazuje svojstva agregatnog materijala. Staklo ima vrlo široku upotrebu u današnjem vremenu, kako u svakodnevnom životu, tako i u industriji, građevinarstvu, medicini, umjetnosti i znanosti što dovodi do značajnog rasta količine otpadnog stakla.

U kemijskom pogledu, staklo je smjesa silikata te alkalijskih i zemnoalkalijskih oksida. Najčešće je građeno od tetraedara silicijeva dioksida (SiO_2) kao osnovnih jedinica, u kojima se silicijev atom nalazi u središtu, a kisikovi atomi na kutovima.[4] Tetraedri su međusobno povezani preko kisikovih mostova i tako čine nepravilnu

mrežastu strukturu. Staklo je inertni i vrlo postojan materijal koji je otporan na djelovanje vode, kiselina (osim fluorovodične), soli, alkohola i drugih organskih otapala.

Prema kemijskom sastavu, staklo se dijeli na više vrsta, a to su: natrijsko, olovno, borosilikatno, alumosilikatno te kvarcno staklo. Klasifikacija stakla može se vršiti i prema namjeni te se razlikuje: prozorsko, ambalažno, optičko, laboratorijsko, sigurnosno, vodeno staklo te staklena vlakna i staklokeramika.

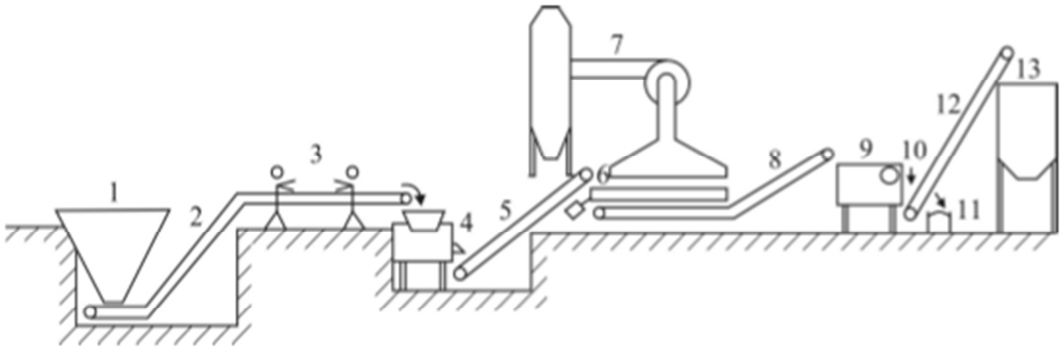
Od natrijskog stakla se proizvodi prozorsko i ambalažno staklo (boce za pakiranje vina, piva, mineralne vode, sokova itd.). Sastav mu približno određuje formula $Na_2O{\cdot}CaO{\cdot}6SiO_2$, ali sadrži manje udjele magnezijevog i aluminijevog oksida.

Razlikuju se dvije vrste otpadnog stakla: bezbojno i obojeno.[5] Većina bezbojnog otpadnog stakla se učinkovito reciklira, dok se obojeno otpadno staklo baca na odlagališta i ima nisku stopu recikliranja. Kako staklo nije biorazgradivo, odlagališta ne osiguravaju okolišno prihvatljiva rješenja te zbog toga postoji velika potreba za iskorištenjem otpadnog stakla, a jedan od načina je u građevinarstvu kao zamjenski dodatak cementu.

1.4. Recikliranje ambalažnog stakla

Otpadno staklo je sekundarna sirovina, koja se može neograničeno puta reciklirati.[6] Recikliranjem otpadnog stakla štede se prirodne sirovine (upotrebom 1000 kg starog stakla uštedi se 700 kg pijeska, 200 kg kalcita, 200 kg sode) i energija. Korištenjem starog stakla smanjuje se potrošnja primarnih sirovina te se štedi prostor na odlagalištima otpada. Otpadno staklo je inertni materijal i predstavlja vrijednu sirovu za čiju se reciklažu koriste različiti tehnološki procesi. Osnovne faze tehnološkog procesa su: separacija, drobljenje i skladištenje čistog usitnjenog stakla.

Na slici 1 prikazana je tehnološka shema postrojenja za reciklažu otpadnog stakla, a oznake na slici predstavljaju sljedeće dijelove postrojenja: 1-lijevak, 2-transporter, 3-ručno odstranjivanje nečistoća (keramika, kamenje, plastika), 4-drobilice, 5-transporter, 6-vibracijsko sito, 7-odvajanje papira i ostalih lakih materijala, 8-transporter, 9-separator metalnih predmeta, 10-čisto usitnjeno staklo, 11-izdvojeni metalni materijal, 12-transporter i 13-skladište čistog usitnjenog stakla.



Slika 1. *Tehnološka shema postrojenja za separaciju stakla*[6]

Ako stakleni otpad nije sortiran, proces reciklaže započinje odvajanjem stakla od ostalog otpada što se može izvršiti ručno ili pomoću specijalnih uređaja. Materijal se sipa u lijevak te prolaskom kroz lijevak dolazi na pokretnu traku. Pri ručnoj separaciji, radnici uklanjaju kamenje, predmete od keramike i plastike te vrše i razvrstavanje stakla po boji. Nakon toga, staklo ulazi u drobilicu gdje se usitnjava te se pomoću vibracijskih sita vrši razdvajanje zrnatog materijala na dvije ili više frakcija, a veličine čestica su od velikog značaja za njegovo ponovno korištenje u proizvodnji. Tijekom ove faze, uklanja se i papir te drugi laki materijali, a pomoću magnetnog separatora izdvajaju se metalni predmeti iz stakla. Na kraju se dobiva čisto usitnjeno staklo, odnosno stakleni lom koji se odlaže u skladišni prostor.

Stakleni lom je važna sirovina za proizvodnju stakla koja se dodaje iz ekoloških i ekonomskih razloga. Udjel staklenoga loma u osnovnim sirovinama iznosi 25 do 80%. Otpadno ambalažno staklo primjenjuje se u građevinarstvu, poljoprivredi, arhitekturi, u industriji hrane i pića kao ambalažno staklo te u filtrima za pročišćavanje vode.

1.5. Upotreba otpadnog stakla u građevinarstvu

U građevinarstvu pri proizvodnji betona, najraširenijeg građevinskog materijala, troši se najviše prirodnih resursa te je zbog ekonomskih i ekoloških čimbenika potrebno naći odgovarajuća rješenja. Korištenje riječnog pijeska kao finog agregata dovodi do eksploatacije prirodnih resursa, smanjenja gornje granice podzemnih voda, potapanja mostova i erozije riječnog korita. Nastali štetni učinci mogu se smanjiti upotrebom otpadnog stakla kao građevinskog materijala. Stakleni otpad se

drobi i dobivaju se frakcije određenih veličina koje služe kao agregat u raznim primjenama kao što je filtriranje vode, žbukanje, pokrivanje pijeska za sportski travnjak i zamjenu pijeska u betonu.[7]

Istraživanja su pokazala da se otpadno staklo, dobiveno iz različitih procesa recikliranja, može koristiti kao cestovno građevinski agregat za asfaltno popločavanje jer pruža odgovarajuću stabilnosti i podnosi teret. Ono se može upotrijebiti i kao agregat u betonu pri izgradnji građevina, a otpad koji ima visok sadržaj silicijevog oksida dodaje se cementu kao zamjena za pucolanski materijal. Upotrebom otpadnog stakla smanjuju se troškovi proizvodnje jer se umjesto dragocjenih prirodnih resursa koristi otpad koji se na ovaj način zbrinjava te se time doprinosi zaštiti okoliša.

1.5.1. Dodatak otpadnog stakla kao agregata

Agregat čini približno tri četvrtine volumena određene mase betona i njegova zrna čine skelet koji daje krutost betonu. Također, osigurava dimenzionalnu stabilnost betona, tj. umanjuje dugotrajne volumne promjene te je relativno jeftin što osigurava ekonomičnost betonskih konstrukcija.

Istraživanja su pokazala da korištenje 30 do 70% otpadnog stakla kao agregata u betonu, do 100 μm, nema štetnog učinka na makroskopskoj razini već dolazi do poboljšanja mehaničke izvedbe cementnog morta, odnosno povećanja vrijednosti modula loma. Utvrđeno je da se korištenjem otpadnog stakla kao agregata postiže dobro povezivanje između cementne paste i stakla te da staklo sprječava širenje pukotina. Prisutnost recikliranih staklenih čestica smanjuje propusnost betona i količinu vode koja se koristi pri proizvodnji betona.

Međutim, postoji zabrinutost glede upotrebe otpadnog stakla kao finog agregata u betonu zbog kemijske reakcije koja se odvija između alkalija u cementu i silicijevog dioksida u agregatu i nastajanja silika gela. On u prisutnosti vlage bubri te uzrokuje ekspanziju i dovodi do pucanja betona te tako smanjuje njegovu čvrstoću. Što je veća veličina čestica stakla to je veća vjerojatnost da će doći do pojave ove reakcije.

1.5.2. Dodatak otpadnog stakla kao zamjenskog dodatka cementu

Pri proizvodnji cementa, samljevenom se portlandskom klinkeru i gipsu dodaju različiti dodaci zbog ekonomskih razloga jer se najskuplji dio portlandskog cementa (cementni klinker) zamjenjuje, u što većem udjelu, jeftinim materijalom koji bi se mogao uklopiti u složene hidratacijske procese. Dodavanjem "stranih" materijala portlandskom kompozitu dolazi do povoljnih promjena njegovih svojstava za vrijeme plastičnog ili očvrslog stanja kompozita. Dodaci portlandskom cementu su najčešće industrijski otpadni materijali koji se dodaju u iznosu od 5 i više mas. % u odnosu na masu cementa.

Kao zamjenski dodatak cementu može se koristiti otpadno ambalažno staklo. Ono služi kao zamjena za pucolane, odnosno materijale koji pri sobnoj temperaturi imaju sposobnost reagiranja i vezivanja znatne količine vapna te stvaraju produkte hidratacije vezivnih svojstava. Fino usitnjeno staklo, odgovarajući je amorfni silicijev dioksid koji u prisutnosti vode može reagirati s otopljenim kalcijevim hidroksidom, posljedično oblikujući hidratizirane spojeve na sličan način poput pucolanskih materijala, kao što su lebdeći pepeo, granulirana troska visoke peći i filtarska SiO_2 prašina.[8] Objavljena istraživanja su pokazala da se "pucolanska aktivnost" staklenog praha povećava sa smanjenjem veličina čestica stakla. Frakcije s manjim veličinama čestica otpadnog stakla dovode do veće tlačne čvrstoće i manje ekspanzije u betonskim kompozitima tijekom rane i kasne faze vezivanja u usporedbi s betonom koji sadrži lebdeći pepeo.

1.6. Portland cement

Silikatni ili portland cement je mineralno hidraulično vezivo koje se proizvodi složenim tehnološkim procesom. Cjeloviti tehnološki proces sastoji se od četiri osnovna koraka: proizvodnje sirovine, proizvodnje portlandskog klinkera, proizvodnje portlandskog cementa te pakiranja i prijevoza.

U osnovi, portland 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, CaO_{sl}, melje zajedno s određenim iznosom 2 – 4 mas. % prirodnog gipsa ili sadre, $CaSO_4 \cdot 2H_2O$, što tek tada predstavlja konačni proizvod.[9]

Sirovine za proizvodnju cementnog klinkera mogu biti prirodni minerali ili umjetno pripremljene sirovinske smjese. Polazna prirodna sirovina je smjesa karbonatne i glinene komponente koja se dobije miješanjem vapnenca i gline u omjeru 3:1. Zbog nedostatka prirodnih minerala, sve češće se kao sirovina koristi umjetna pripremljena smjesa koja se komponira i podešava dodatkom pojedinih komponenti iz različitih izvora. Glavne komponente cementnog klinkera su CaO, SiO_2, Al_2O_3, Fe_2O_3, a kao sporedne se javljaju MgO, K_2O, SO_3, P_2O_5, FeO i dr. Od glavnih sastojaka sirovine, SiO_2 je izrazito kiseo, a CaO izrazito bazičan, dok su Al_2O_3 i Fe_2O_3 u odnosu na živo vapno kiselog karaktera. Prosječni kemijski sastav portland cementnog klinkera prikazan je u tablici 1.

Tablica 1. *Prosječni kemijski sastav portland cementnog klinkera*[9]

Sastojak	w,(mas.%)	Sastojak	w,(mas.%)
SiO_2	16-26	CaO	58-67
Al_2O_3	4-8	MgO	1-5
Fe_2O_3	2-5	Na_2O+K_2O	0-1
Mn_2O_3	0-3	SO_3	0,1-2,5
TiO_2	0-0,5	P_2O_5	0-1,5
Gubitak žarenjem	0-0,5		

Sinteza cementnog klinkera događa se provedbom procesa sinteriranja i odvijanjem visokotemperaturnih reakcija u krutom i djelomično tekućem stanju. Kod stvaranja klinker minerala poseban značaj imaju međusobni površinski dodiri reaktanata, gdje se reakcijom stvara produkt kao međusloj između još neizreagiranih reaktanata, te brzina difuzije jedne ili obje komponente kroz sloj nastalog produkta. Kod procesa sinteriranja dolazi do promjena oblika i veličine pora u materijalu, odnosno smanjuje se poroznost produkata. Mehanizmi prijenosa tvari kod sinteriranja ovise o nizu faktora, a mogu se odvijati isparavanjem i kondenzacijom, površinskom difuzijom te plastičnim i viskoznim tokom. U portland cementu se formiraju četiri glavne mineralne faze, a to su: alit, belit, aluminatna i feritna faza te su oni nositelji svojstava cementnog veziva. Trikalcijev silikat (alit) glavni je mineral klinkera te njegov udjel prelazi 50% mase svih sastojaka, a zajedno s belitom čini oko 75 do 80% aktivne mineralne komponente u portlandskom cementu. Osnovna svojstva vezivnih minerala klinkera prikazana su u tablici 2.

Tablica 2. *Osnovna svojstva vezivnih minerala cementnog klinkera (cementa)*[10]

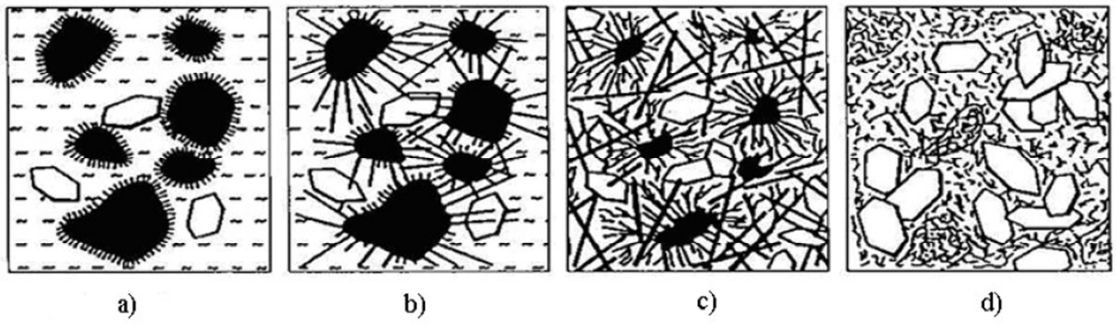
Sastojak	Utjecaj na svojstva
C_3S – alit	- vrlo brzo hidratizira i očvršćava, - doprinosi ranoj čvrstoći (povećana toplina hidratacije), - za cemente većih ranih čvrstoća treba povećati količinu C_3S.
β-C_2S – belit	- sporo hidratizira i očvršćava, - utječe na kasniji prirast čvrstoće (niska toplina hidratacije), - za cemente niske toplinske hidratacije treba povećati količinu C_2S.
C_3A – aluminatna faza	- doprinosi ranoj čvrstoći (velika toplina hidratacije), - reakcijom sa sulfatima stvara etringit – što je nepoželjno - za sulfatnootporne cemente treba smanjiti količinu C_3A.
C_4AF – aluminat-feritna faza	- nema značajnijeg utjecaja na svojstva, - utječe jedino na boju cementa (više C_4AF → sivi cement, manje C_4AF → svjetliji cement).

Kao zamjena za dio skupog portlandskog klinkera dodaju se prirodni, aktivni i latentni hidraulični dodaci cementu koji pri hidrataciji tvore čvrste produkte. S jednakim ciljem dodaju se industrijski otpadni materijali poput filtarske SiO_2 prašine, troske, lebdećeg pepela itd. Zamjenski dodatci cementu uzrokuju nešto sporiji razvoj mehaničkih čvrstoća cementnog kompozita u ranim periodima hidratacije, ali pozitivno utječu na otpornost i stabilnost cementnog kompozita prema kemijskoj agresiji. Prirodni gips se dodaje cementnom klinkeru i služi kao regulator vremena vezivanja te utječe na svojstva obradljivosti i ugradljivosti svježe pripremljenih cementnih kompozitnih materijala. Svojstva portland cementa mogu se poboljšati dodatkom raznih anorganskih

aditiva poput ubrzivača, usporivača, plastifikatora, superplastifikatora, aeranata, dodataka protiv smrzavanja itd.

1.7. Hidratacija portland cementa

Proces hidratacije je vrlo složen fizikalno-kemijski proces koji nastaje kada se cement kao vezivo pomiješa s vodom. Između sastojaka ili konstituenata cementnog klinkera, dodanih sulfata (gips ili sadra) i vode odvijaju se kemijske reakcije koje se međusobno preklapaju i čije su brzine različite. One teku u smjeru uspostavljanja ravnoteže i odvijaju se dok ne ponestane reaktanata ili slobodnog prostora za nastajanje hidratacijskih produkata. Složeni reakcijski sustav počinje se ugušćavati i dolazi do nagle promjene i porasta viskoznosti sustava, odnosno do "početka vezivanja". Posljedica kemijskih reakcija između sastojaka cementa i vode je pretvorba fluidne, plastične i obradljive cementne paste u čvrstu kamenu sličnu tvorevinu. Završetak vezivanja karakterizira stvrdnjavanje cementne paste. Solidifikacija, odnosno vezivanje cementa, je prijelaz iz fluidnog i plastičnog stanja u kruto, konačno stanje, kao što je prikazano na slici 2, a ona je posljedica formiranja međusobno isprepletenih produkata hidratacije.



Slika 2. *Shematski prikaz stvaranja strukture očvrsle cementne paste*[10]

Oznake na slici 2: a) plastična faza, b) faza vezivanja, c) osnovni kostur očvrsle faze, d) "stabilni" kostur očvrsle paste.

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.[11]

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.

Hidratacija C_2S ili alita

Trikalcijev silikat (alit) hidratizira prema jednadžbi:

$$2C_3S + 7H \rightarrow C_3S_2H_4 + 3CH \quad (1)$$

Reakcija je egzotermna i dolazi do oslobađanja $Ca(OH)_2$ te formiranja slabo kristaličnog, gotovo amorfnog produkta, $C_3S_2H_4$, a koji se u kemiji cementa naziva još C-S-H produktom. U C-S-H produktu, međusobni odnosi komponenata nisu konstantni, već ovise o uvjetima njegova nastajanja i mijenjaju se tijekom hidratacijskog procesa, a on je ujedno i glavni nositelj razvoja mehaničkih osobina u cementnom vezivu poslije 7 do 28 dana zbog toga što tvori kontinuiranu matricu u pastama.

Hidratacija C_2S ili belita

Dikalcijev silikat, C_2S, hidratizira prema jednadžbi:

$$2C_2S + 5H \rightarrow C_3S_2H_4 + CH \quad (2)$$

To je egzoterman proces, ali se oslobađa manje topline u odnosu na hidrataciju C_3S. Produkti reakcije su istovrsni s produktima reakcije u sustavu C_3S-voda, samo što se reakcija C_2S s vodom odvija 10 do 30 puta sporije prije nego što reakcije postanu kontrolirane difuzijom.[11] Usporedbom jednadžbi hidratacije alita i belita, može se uočiti da alit daje znatno veću količinu CH, dok belit sadrži veći udio daleko bitnijeg C-S-H produkta.

Hidratacija C_3A

Hidratacija trikalcijeva aluminata značajno utječe na svojstva vezivanja cementa, reologiju svježeg cementnog kompozita i njegovo rano očvršćivanje te je zbog toga važan korak u ukupnom procesu hidratacije cementa. U običnom (čistom) portlandskom cementu hidratacija C_3A odvija se uvijek uz prisutnost gipsa, odnosno sulfata, ali osnovna reakcija aluminata i vode može teći i bez prisutnosti gipsa ili sulfata.[11]

Čista aluminatna faza hidratizira prema jednadžbi:

$$2C_3A + 21H \rightarrow C_4AH_{13} + C_2AH_8 \quad (3)$$

Povišenje temperature, uslijed visoke topline hidratacije, uzrokuje prijelaz heksagonskih hidrata u kubične hidrate, što se može prikazati sljedećom jednadžbom:

$$C_4AH_{13} + C_2AH_8 \rightarrow 2C_3AH_6 + 9H \quad (4)$$

Uz prisutnost vapna (CH), aluminatna faza reagira s vodom prema jednadžbi:

$$C_3A + CH + 12H \rightarrow C_4AH_{13} \quad (5)$$

U prisutnosti gipsa, uz vapno, aluminatna faza hidratizira stvarajući etringit, $C_3A(C\hat{S})_3H_{32}$, što se može prikazati jednadžbom (6), a on se taloži na površini hidratiziranih C_3S zrnaca i tako stvara prepreku brzoj hidrataciji.

$$C_3A + 3C\hat{S}H_2 + 26H \rightarrow C_3A(C\hat{S})_3H_{32} \quad (6)$$

Kada se gips potroši, etringit reagira s C_4AH_{13} dajući monosulfat aluminat hidrat, $C_4A\hat{S}H_{12}$, prema jednadžbi:

$$2C_4AH_{13} + C_3A(C\hat{S})_3H_{32} \rightarrow 3C_4A\hat{S}H_{12} + 2CH + 20H \quad (7)$$

Preostali C_3A dalje hidratizira dajući C_4AH_{13}, a kao konačan produkt nastaje čvrsta otopina $C_4A\hat{S}H_{12}$ i C_4AH_{13}. U prvih 24 sata nakon kontakta s vode, glavni nositelj čvrstoće cementnog kompozita je trikalcijev aluminat.

Hidratacija C_4AF

Hidratacija C_4AF je analogna hidrataciji C_3A, ali nije tako burna.

U prisutnosti vapna, hidratacija feritne faze se može prikazati jednadžbom:

$$C_2A_{0,5}F_{0,5} + 2CH + 11H \rightarrow C_4A_{0,5}F_{0,5}H_{13} \quad (8)$$

U prisutnosti kalcijeva hidroksida i gipsa, hidratacijom C_4AF nastaje etringitna faza ili AF_t faza prema jednadžbi:

$$C_2A_{0,5}F_{0,5} + CH + 3C\hat{S}H_2 + 25H \rightarrow C_3A_{0,5}F_{0,5}(C\hat{S})_3H_{32} \quad (9)$$

Kada se sav gips potroši, $C_4A_{0,5}F_{0,5}H_{13}$ reagira s etringitnom fazom i nastaje monosulfatni hidrat ili AF_m faza prema jednadžbi:

$$2C_4A_{0,5}F_{0,5}H_{13} + C_3A_{0,5}F_{0,5}(C\hat{S})_3H_{32} \rightarrow 3C_3A_{0,5}F_{0,5}C\hat{S}H_{12} + 2CH + 20H \quad (10)$$

Nastale AF_t, AF_m, i $C_4A_{0,5}F_{0,5}H_{13}$ faze slične su po strukturi aluminatnim fazama i stvaraju s njima čvrste otopine.[11] U svim periodima, feritna faza podjednako pridonosi čvrstoći cementnih kompozita.

1.7.1. Hidratacija portland cementa uz dodatak otpadnog ambalažnog stakla

Hidratacija portland cementa uz dodatak otpadnog stakla složen je proces otapanja i precipitacije u kojem se različite hidratacijske reakcije odvijaju istovremeno i pri tome utječu jedna na drugu. Napredovanje procesa odražava se na razvoj fizikalnih, kemijskih, mehaničkih i električnih svojstava paste. Proces hidratacije može se pratiti elektroanalitičkom metodom, konduktometrijom, pomoću koje se mjeri električna

provodnosti te se tako može odrediti sadržaj alkalija koji je oslobođen iz staklenog praha i dobiti informacije o brzini oslobađanja alkalija. Prema istraživanju, u vrlo ranoj dobi, cementne paste s najvećim udjelom stakla kao zamjenskim dodatkom pokazuju najmanju vrijednost električne provodnosti što dovodi do zaključka da smanjeni udjel K^+ i Na^+ iona, koji je uzrokovan nižim sadržajem cementa, nije nadomješten pomoću alkalija iz staklenog praha. Uočljivo povećanje provodnosti javlja se u prvih par sati što ukazuje na to da se u tom vremenu oslobađaju alkalije topljive u vodi. Utvrđeno je da stakleni prah oslobađa vrlo mali dio natrijevih iona u otopini.[12] Cementne paste koje sadrže otpadno ambalažno staklo pokazuju veći sadržaj vode od čiste paste, što dovodi do zaključka da stakleni prah olakšava hidrataciju cementa.

1.8. Metode i tehnike praćenja procesa hidratacije cementa

Konduktometija je elektroanalitička metoda koja se koristi pri praćenju procesa hidratacije cementa. Ona se zasniva na mjerenju električne vodljivosti, odnosno na brzini prijenosa električnog naboja kroz tvar, koja je uvjetovana postojanjem slobodnih nositelja električnih naboja. U elektrolitnim otopinama, kao što su otopine u reakcijskom sustavu cement-voda, prenositelji elektrolitičkih naboja su ioni. Električna vodljivost ovisi o koncentraciji iona i njihovoj pokretljivosti pod utjecajem električnog polja, a svi prisutni ioni u otopini sudjeluju u električnoj vodljivosti. Koliki je doprinos pojedine ionske vrste ukupnoj električnoj vodljivosti ovisi o relativnoj koncentraciji i električnoj pokretljivosti dane ionske vrste u otopini.[13] Ukupna koncentracija iona u elektrolitnoj otopini može se odrediti mjerenjem električne vodljivosti, a mjerenja se vrše u konduktometrijskim ćelijama.

1.8.1. Konduktometrija

Ioni putuju različitim brzinama između elektroda konduktometrijske ćelije pod utjecajem električnog polja određene jakosti. Negativni ioni putuju prema pozitivnoj elektrodi, a pozitivni ioni prema negativnoj elektrodi, a takvo usmjereno putovanje iona predstavlja električnu struju. Mjerenjem izmjenične struje, koja nastaje uslijed narinutog napona, može se odrediti vodljivost elektrolita. Prema Ohmovom zakonu, jakost električne struje kroz otopinu proporcionalna je narinutom naponu, a obrnuto

proporcionalna električnom otporu. Električna vodljivost je recipročna vrijednost električnog otpora, a jedinica je Siemens ($S = \Omega^{-1}$).

Električna vodljivost otopina u ćeliji ovisi o koncentraciji i električnoj pokretljivosti iona, o presjeku stupca otopine između elektroda kroz što se odvija tok električne struje i o razmaku između elektroda ćelije, prema relaciji:

$$G = \kappa \frac{A}{l} \tag{11}$$

gdje je κ električna provodnost odnosno električna konduktivnost otopine, A površina presjeka otopine kroz koji se odvija tok struje, a l razmak između elektroda ćelije.[13]

Omjer l/A, koji se naziva konstanta ćelije, određuje se eksperimentalno i to tako da se mjeri vodljivost otopine kojoj je električna provodnost poznata. Upotrebom konduktometrijske ćelije s poznatom konstantom ćelije može se odrediti električna provodnost ispitivane otopine mjerenjem vodljivosti, prema relaciji:

$$\kappa = G \cdot \mathrm{C} \tag{12}$$

gdje je:

κ – električna provodnost, S cm^{-1}

C – konstanta konduktometrijske ćelije, cm^{-1}

G – električna vodljivost, S.

Frekvencija izmjeničnog napona izabire se ovisno o električnoj provodnosti ispitivane otopine. Kod većih provodnosti primjenjuje se izmjenični napon frekvencije od 50 Hz do 1000 Hz. Što je veća frekvencija to je točnost mjerenja veća, odnosno manji je učinak polarizacije elektroda.

1.8.2. Instrumenti za mjerenje električne provodnosti

Mjerenje električne provodnosti može se izvršiti različitim mjernim instrumentima. Impedancijski mjerni most služi za mjerenje impedancije, odnosno ukupnog električnog otpora u krugu izmjenične struje, uspoređujući impedanciju konduktometrijske ćelije sa standardnom impedancijom. Ako se zna koliko iznosi impedancija ćelije može se na posredan način doći do vrijednosti električne provodnosti. Napajanje impedancijskog mosta se vrši izmjeničnim naponom, a njegova vrijednost treba biti što manja.

Iako se impedancijskim mostom postiže vrlo velika točnost mjerenja, danas se isključivo koriste instrumenti s izravnim očitanjem vodljivosti u kojima su glavni

elektronički dijelovi izrađeni uz uporabu oscilacijskih pojačala. Elektronički oscilatori služe kao izvor signala pobude i pomoću njih se dobiva izmjenični napon željenih frekvencija (od 1 do 4 kHz). Mnoge suvremene mjerne naprave imaju ugrađene mikroprocesore kojima se obavlja automatska promjena frekvencije signala pobude, promjena mjernog područja, kontrola procesa mjerenja, obrada i prikaz izmjerenih veličina.[13]

1.8.3. Specifična električna provodnost cementnih pasti

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

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, uzrokujući tako povišenje koncentracije kalcijevih i aluminatnih iona, sulfata te alkalija u tekućoj fazi. Povišenju tih koncentracija najviše doprinose ovi spojevi: Ca-silikati povišenju Ca^{2+} i OH^-, Ca-aluminati (i feriti) povišenju Ca^{2+} i $Al(OH)_4^-$, Ca-sulfati povišenju Ca^{2+} i SO_4^{2-}, alkalijski sulfati povišenju K^+, Na^+ i SO_4^{2-}.[11] Zatim slijedi period mirovanja koji traje nekoliko sati, a tijekom kojeg polako raste koncentracija 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 $Ca(OH)_2$ što uzrokuje smanjuje provodnosti i označava početak perioda akceleracije. Za vrijeme tog perioda nastavlja se kristalizacija $Ca(OH)_2$ 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 iona.

2. EKSPERIMENTALNI DIO

2.1. Karakterizacija uzoraka

Portland cement CEM I

U radu je korišten portland cement CEM I koji je sušen pri temperaturi 105 °C do konstantne mase. CEM I je komercijalni proizvod cementare CEMEX Hrvatska iz Kaštel Sućurca.[14] Karakteristike korištenog cementa su: vrlo visoka rana i konačna čvrstoća, kratak period početka vezivanja, optimalna obradivost te znatan razvoj topline hidratacije. Kemijski sastav i fizikalno-mehanička svojstva portland cementa CEM I prikazani su u tablici 3.

Tablica 3. *Kemijski sastav i fizikalno-mehanička svojstva portland cementa CEM I 42,5 R*

Sastojak	Udjel, mas. %	Fizikalno svojstvo i mjerna veličina	Iznos
SiO_2	22,85	Specifična površina po Blaine-u, $cm^2\ g^{-1}$	3300
Al_2O_3	4,81	Standardna konzistencija, mas. %	26
Fe_2O_3	2,79	Početak vezivanja, min	85
CaO	65,23	Kraj vezivanja, min	150
MgO	1,61	Prosječne čvrstoće na savijanje, MPa	
SO_3	3,00	- na 3 dana	6,52
K_2O	1,89	- na 28 dana	8,44
Ti	0,37	Prosječne čvrstoće na tlak, MPa	
Mn_2O_3	0,12	- na 3 dana	33,50
Cr_2O_3	0,04	- na 28 dana	50,70
Gubitak žar.	0,04		

Otpadno ambalažno staklo

Otpadno ambalažno staklo je oprano, usitnjeno i osušeno pri temperaturi 105°C. Zatim je samljeveno u kugličnom mlinu i prosijano kroz seriju laboratorijskih sita te su dobivene tri frakcije: <45 μm, 125-250 μm i 250-500 μm. Gotovi uzorci prikazani su na slici 3, a kemijski sastav otpadnog ambalažnog stakla određen je metodom rendgenske fluorescentne analize i prikazan u tablici 4.



Slika 3. *Frakcije uzoraka otpadnog ambalažnog stakla*

Tablica 4. *Kemijski sastav otpadnog ambalažnog stakla*

Sastojak	Udjel sastojka, mas. %
SiO_2	72,25
Al_2O_3	2,54
MgO	1,18
K_2O	1,15
CaO	15,60

Voda za hidrataciju

Za pripremu cementnih pasta korištena je redestilirana voda, specifične provodnosti 2 µS/cm.

2.2. Priprema uzoraka

Uzorci za provedbu mjerenja specifične provodnosti cementnih pasti pripremljeni su homogenizacijom portland cementa CEM I i otpadnog ambalažnog stakla s redestiliranom vodom. Različite frakcije otpadnog ambalažnog stakla dodaju se u iznosu od 20 mas. %.

Cementna pasta, s vodocementnim omjerom (V/C) 0,5, pripremi se tako da se na analitičkoj vagi izmjeri točno 100 g uzorka. Uzorak s dodatkom mljevenog stakla promiješa se na suho da se dobije homogeni prah u kojeg se zatim pomoću pipete dodaje 50 mL redestilirane vode (V/K=0,5) i miješa 3 minute te se dobiva kompaktna masa. Nakon toga, cementna pasta se prenese u termostatirani držač uzorka pri temperaturi od 20 °C. Mjerna posuda se poklopi poklopcem, a u uzorak se uroni elektroda konduktometrijske ćelije i vrši se mjerenje specifične provodnosti svakih 5 min pomoću konduktometra koji je povezan s računalom gdje se pohranjuju rezultati mjerenja. Konduktometrijska mjerenja provedena su na osam pripravljenih uzorka, od toga po dva uzorka za svaku frakciju otpadnog ambalažnog stakla te dva uzorka čistog portland cementa.

2.3. Opis aparature i postupak mjerenja

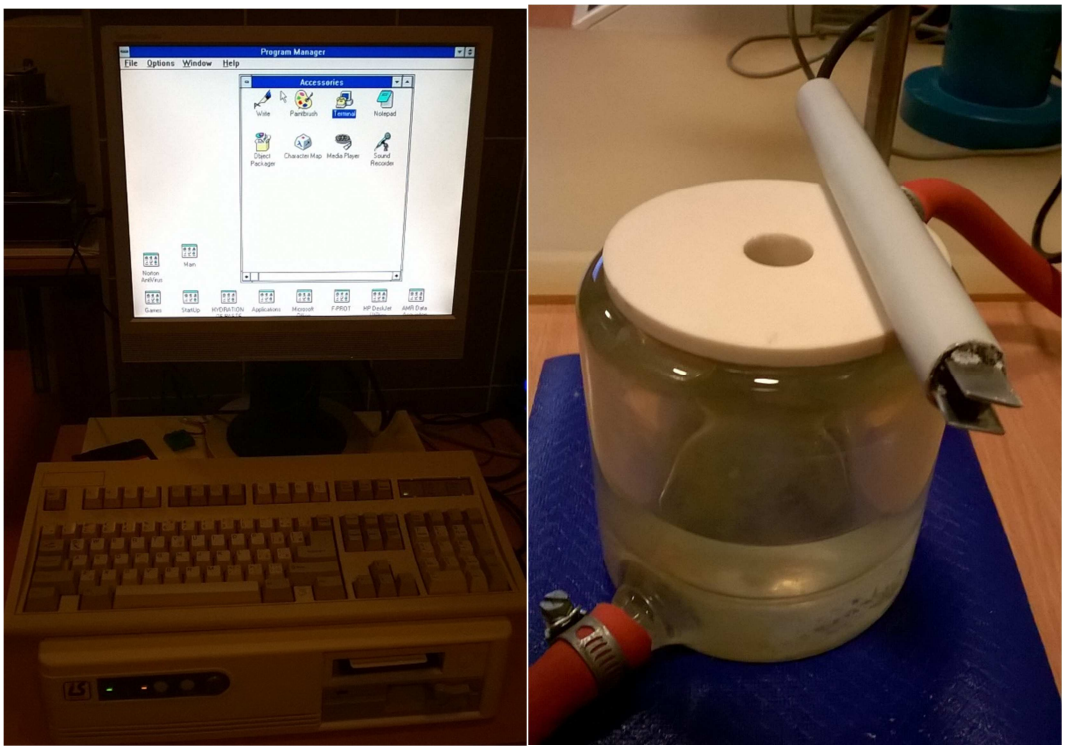
Za praćenje procesa hidratacije cementa korišten je mikroprocesorski konduktometar MA 5964 – ISKRA.[15] Konduktometar je visoko precizni uređaj i povezan je na osobno računalo koje pohranjuje dobivene vrijednosti mjerenja. Mjerenje specifične provodnosti, u točno određenim vremenskim intervalima, može se vršiti u širokom mjernom području i to od 10^{-3} μS/cm do $1.3 \cdot 10^{3}$ mS/cm te u temperaturnom području od -50 do 200 °C uz veliku univerzalnost i jednostavnost pri mjerenju. U svrhu pohranjivanja podataka preko računala koristi se serijski digitalni izlaz RS 232 C.

Elektroda konduktometrijske ćelije je od nehrđajućeg čelika (prokroma) uz konstantu mjerne elektrode C=0,2654 cm^{-1}. Nakon uključivanja konduktometra i računala, postavljaju se parametri koji moraju biti konstantni tijekom mjerenja, a to su:

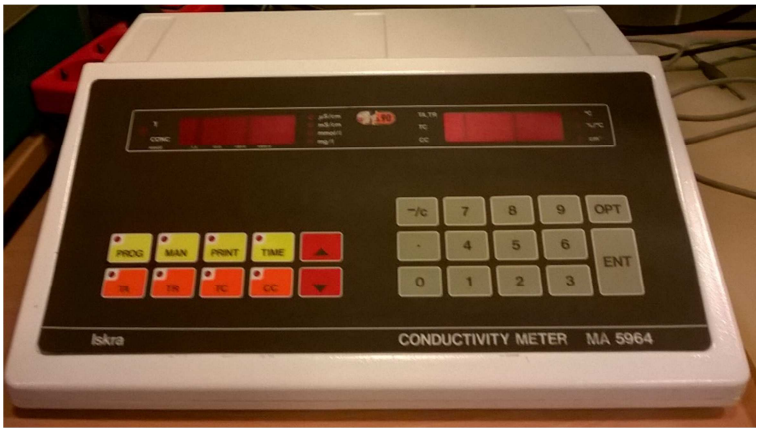
- trenutna temperatura uzorka (TA) = 20 °C
- referenta temperatura uzorka (TR) = 20 °C
- karakteristika elektrode od nehrđajućeg čelika kao konduktometrijske ćelije.

Pripremljen kompaktni uzorak cementne paste prenese se u termostatiranu staklenu posudu s dvostrukim stjenkama kroz koju cirkulira voda zadane temperature. Uzorak se poklopi poklopcem koji ima rupu na sredini kroz koju prolazi elektroda konduktometrijske ćelije. Svakih 5 minuta, konduktometar šalje računalu rezultate mjerenja te ih on pohranjuje. Mjerenje je završeno kada se postigne kontinuirani pad vrijednosti specifičnih provodnosti.

Na slici 4 prikazano je računalo (a), mjerna posuda – ćelija s dvostrukim stjenkama i elektroda od nehrđajućeg čelika (b) te digitalni konduktometar (c).



a) **b)**



c)

Slika 4. *Aparatura za određivanje specifične provodnosti:*
a) *osobno računalo,* ***b)*** *ćelija za termostatiranje i elektroda od nehrđajućeg čelika,*
c) *konduktometar MA 5964*

Za određivanje kemijskog sastava otpadnog ambalažnog stakla i portland cementa korišten je stolni EDXRF uređaj, model Twin-X. Pomoću njega određuje se sadržaj metalnih iona u uzorku, a njegov rad zasniva se na načelu energijske disperzije fluorescentne X-zrake pri određivanju koncentracije (mg/L) određenih elemenata u širokom rasponu materijala. Twin-X je uređaj s dvije analitičke glave: Fokus - 5+ detektor i PIN diodni detektor. Fokus - 5+ detektor omogućuje određivanje kemijskih elemenata s niskim atomskim brojem, dok PIN diodni detektor omogućuje određivanje kemijskih elemenata u širokom rasponu.

Analitičke glave nalaze se u zračnom okruženju, dok detektorska glava Fokus - 5+ može biti smještena u opciji „helijeve čistoće“. Prednosti zamjene zraka s helijem su sljedeće: poboljšava se niskoenergijska učinkovitost u trenucima kad niskoenergijske X-zrake imaju više mogućnosti biti absorbirane u zraku te se eliminiraju argonovi „pikovi“ iz zraka koji se mogu preklapati s drugim pikovima od značaja za analizu. Rotirajuća ploča s držačima uzoraka može primiti do 10 uzoraka odjednom, a okretač osigurava veću preciznosti i točnosti mjerenja nehomogenih uzoraka kao što su praškovi i granule. Na slici 5 prikazan je EDXRF uređaj za kvantitativnu analizu.



Slika 5. *EDXRF uređaj, model Twin-X s tipkovnicom i ekranom vlastitog računala.*

2.4. Određivanje konstante mjerne elektrode konduktometra

Za kalibriranje ćelije odnosno za utvrđivanje konstante mjerne elektrode koristi se otopina KCl čija koncentracija iznosi 0,1 mol/L. Postupak se provodi tako da se

ćelija za termostatiranje ispuni vodom i standardnom otopinom u čašici te se termostatira pri temperaturi od 20 °C. Zatim se uranja elektroda, a mjehurići zraka se uklanjaju laganom vrtnjom. Nakon uključivanja konduktometra, unose se odgovarajuće vrijednosti za konstantu mjerne elektrode, trenutnu i referentnu temperaturu.

Elektrodu je potrebno isprati tri puta destiliranom vodom te jednom otopinom KCl kako bi se održala konstanta mjerne elektode i kako bi mjerenje bilo što točnije. Kada se postigne konstantna temperatura, vrši se očitavanje mjernih vrijednosti. Ako izmjerena provodnost odstupa od očekivane mjerne vrijednosti otopine KCl tada se upisuje druga vrijednost konstante mjerne elektrode dok se ne dobije zadovoljavajuća provodnost otopine. Određena vrijednost konstante mjerne elektrode iznosi 0,2654 cm^{-1}.

3. REZULTATI I RASPRAVA

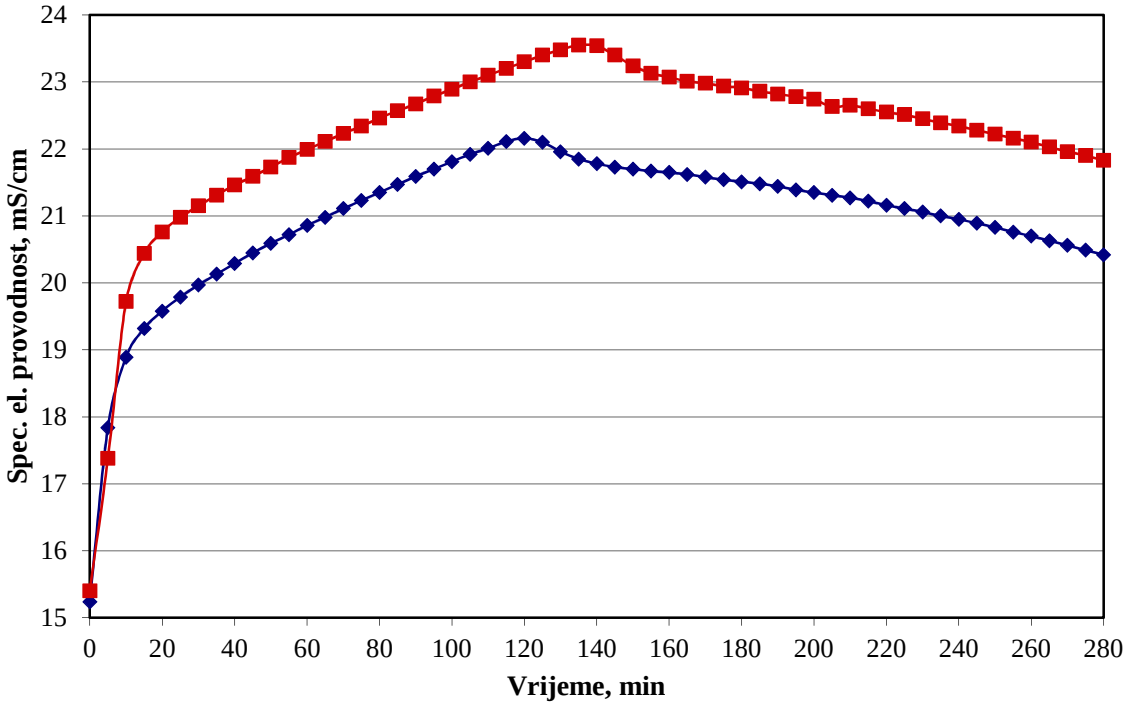
Rezultati određivanja specifične električne provodnosti cementnih pasta, odnosno portland cementa CEM I i otpadnog ambalažnog stakla različite finoće mliva prikazani su u tablici 5 i grafički na slikama 6-9.

Tablica 5. *Rezultati određivanja specifične električne provodnosti cementnih pasti*

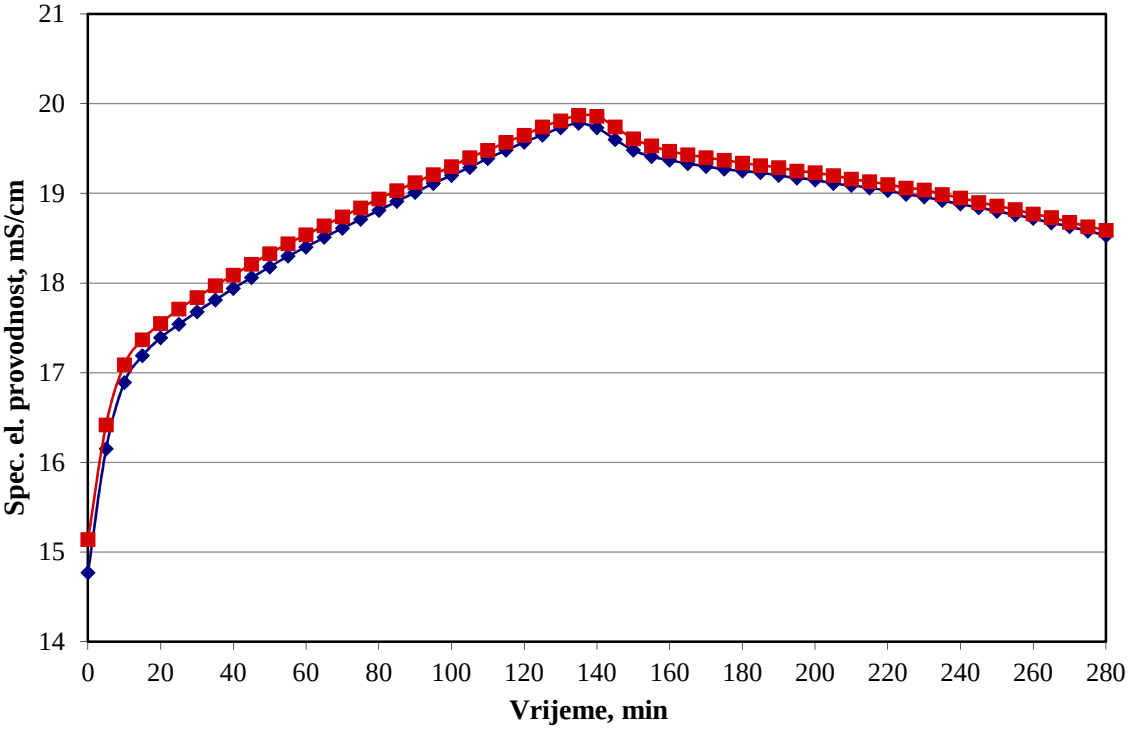
Vrijeme min	**Specifična električna provodnost, mS/cm**							
	CEM I		**CEM I + 20 mas. % S <45 µm**		**CEM I + 20 mas. % S 125-250 µm**		**CEM I + 20 mas. % S 250-500 µm**	
0	15,24	15,4	14,77	15,14	14,76	13,76	13,44	14,24
5	17,84	17,38	16,15	16,42	16,17	15,34	14,91	15,82
10	18,89	19,72	16,89	17,09	17,01	16,59	16,24	16,81
15	19,32	20,44	17,19	17,37	17,32	17,01	16,67	17,13
20	19,58	20,76	17,39	17,55	17,51	17,24	16,94	17,31
25	19,79	20,98	17,54	17,71	17,68	17,41	17,08	17,44
30	19,97	21,15	17,68	17,84	17,82	17,56	17,23	17,64
35	20,13	21,31	17,81	17,97	17,95	17,7	17,35	17,71
40	20,29	21,46	17,94	18,09	18,07	17,83	17,49	17,85
45	20,45	21,59	18,06	18,21	18,2	17,95	17,61	17,95
50	20,59	21,73	18,18	18,33	18,31	18,07	17,73	18,1
55	20,72	21,87	18,3	18,44	18,42	18,19	17,85	18,18
60	20,86	21,99	18,4	18,54	18,53	18,32	17,96	18,27
65	20,98	22,11	18,51	18,64	18,64	18,42	18,07	18,37
70	21,11	22,23	18,61	18,74	18,74	18,51	18,17	18,48
75	21,23	22,34	18,71	18,84	18,84	18,62	18,29	18,58
80	21,35	22,46	18,81	18,94	18,94	18,72	18,36	18,67
85	21,47	22,57	18,91	19,03	19,03	18,82	18,48	18,76
90	21,59	22,67	19,01	19,12	19,13	18,91	18,57	18,84
95	21,7	22,79	19,11	19,21	19,22	19,01	18,64	18,96
100	21,81	22,89	19,2	19,3	19,31	19,11	18,76	19,06
105	21,92	23	19,29	19,4	19,41	19,2	18,85	19,11
110	22,01	23,1	19,39	19,48	19,5	19,29	18,94	19,21
115	22,11	23,2	19,48	19,57	19,59	19,39	19,03	19,3
120	22,16	23,3	19,57	19,65	19,68	19,48	19,14	19,4
125	22,1	23,4	19,65	19,74	19,77	19,57	19,19	19,46
130	21,96	23,48	19,73	19,81	19,85	19,65	19,28	19,55
135	21,85	23,55	19,78	19,87	19,92	19,71	19,27	19,62
140	21,78	23,54	19,73	19,86	19,97	19,71	19,16	19,69
145	21,73	23,4	19,6	19,74	19,93	19,6	19,03	19,68
150	21,7	23,24	19,48	19,61	19,8	19,46	18,98	19,55

155	21,67	23,13	19,41	19,53	19,68	19,38	18,91	19,42
160	21,65	23,07	19,37	19,47	19,6	19,32	18,86	19,36
165	21,62	23,01	19,33	19,43	19,55	19,29	18,85	19,3
170	21,58	22,98	19,3	19,4	19,51	19,26	18,82	19,27
175	21,54	22,94	19,27	19,37	19,48	19,24	18,82	19,22
180	21,51	22,91	19,25	19,34	19,45	19,21	18,8	19,19
185	21,48	22,86	19,23	19,31	19,43	19,18	18,75	19,17
190	21,44	22,82	19,2	19,29	19,4	19,16	18,71	19,13
195	21,39	22,78	19,17	19,25	19,37	19,13	18,67	19,13
200	21,35	22,74	19,15	19,23	19,34	19,11	18,63	19,12
205	21,31	22,63	19,11	19,2	19,31	19,07	18,6	19,08
210	21,27	22,65	19,09	19,16	19,29	19,04	18,57	19,05
215	21,22	22,6	19,06	19,13	19,25	19,02	18,54	19,02
220	21,16	22,55	19,03	19,1	19,23	18,99	18,51	18,99
225	21,11	22,51	18,99	19,06	19,19	18,96	18,48	18,97
230	21,06	22,45	18,96	19,04	19,16	18,92	18,46	18,97
235	21	22,39	18,92	18,99	19,12	18,89	18,44	18,93
240	20,95	22,34	18,88	18,95	19,09	18,85	18,42	18,88
245	20,89	22,28	18,84	18,9	19,05	18,82	18,4	18,86
250	20,83	22,22	18,8	18,86	19,01	18,78	18,38	18,83
255	20,76	22,16	18,76	18,82	18,97	18,74	18,36	18,79
260	20,7	22,1	18,72	18,77	18,93	18,7	18,34	18,76
265	20,63	22,03	18,67	18,73	18,89	18,66	18,32	18,73
270	20,56	21,96	18,63	18,68	18,85	18,62	18,3	18,71
275	20,49	21,9	18,58	18,63	18,8	18,58	18,28	18,66
280	20,42	21,83	18,53	18,59	18,75	18,53	18,26	18,61

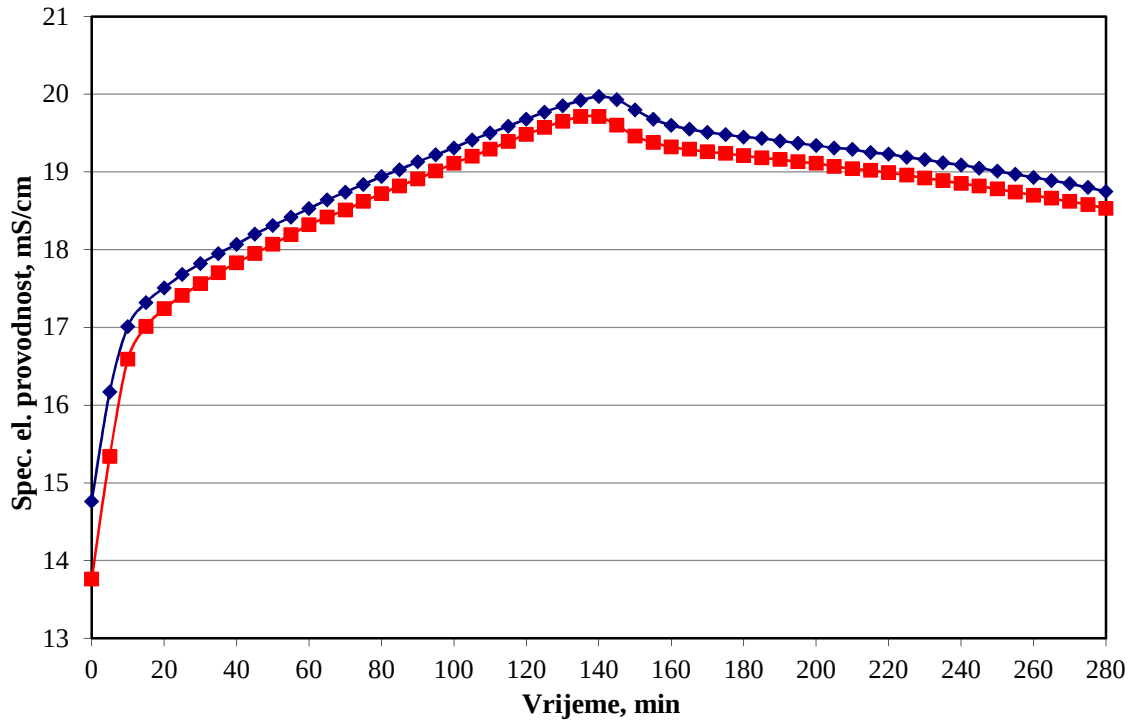
U tablici 5 polja označena crvenom bojom predstavljaju maksimalne vrijednosti specifične električne provodnosti za svaki od izmjerenih uzoraka.



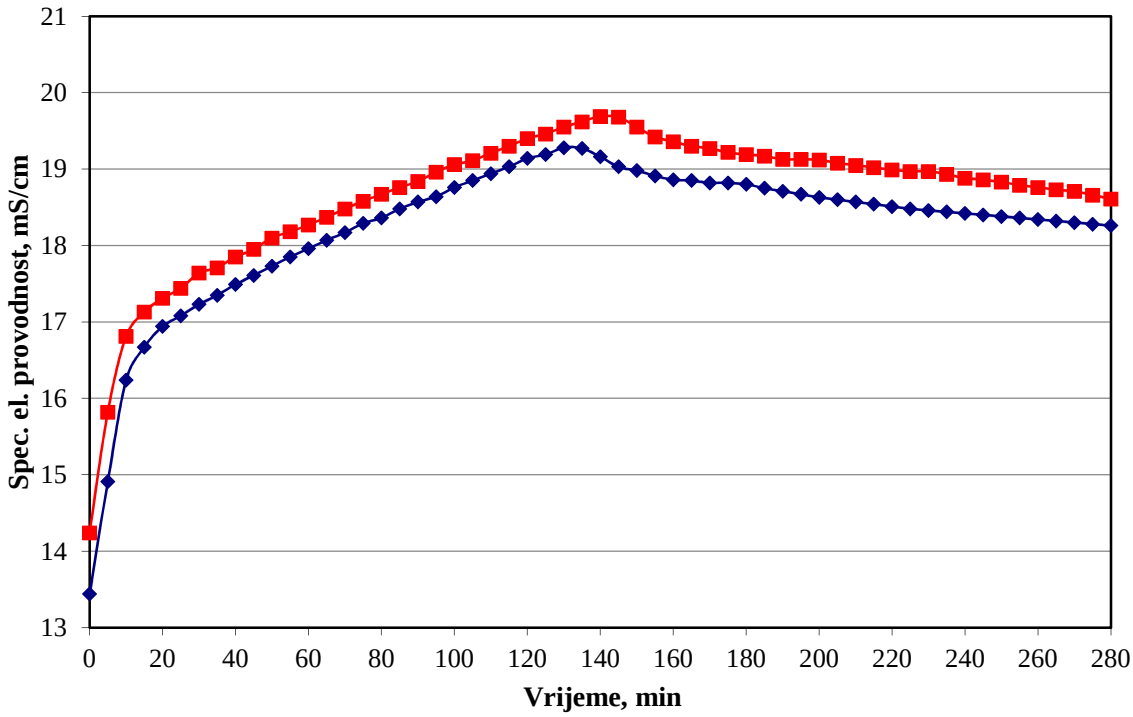
Slika 6. *Ovisnost specifične električne provodnosti portland cementa CEM I bez dodatka stakla o vremenu hidratacije*



Slika 7. *Ovisnost specifične električne provodnosti portland cementa uz dodatak 20 mas. % otpadnog stakla frakcije manje od 45 μm o vremenu hidratacije*

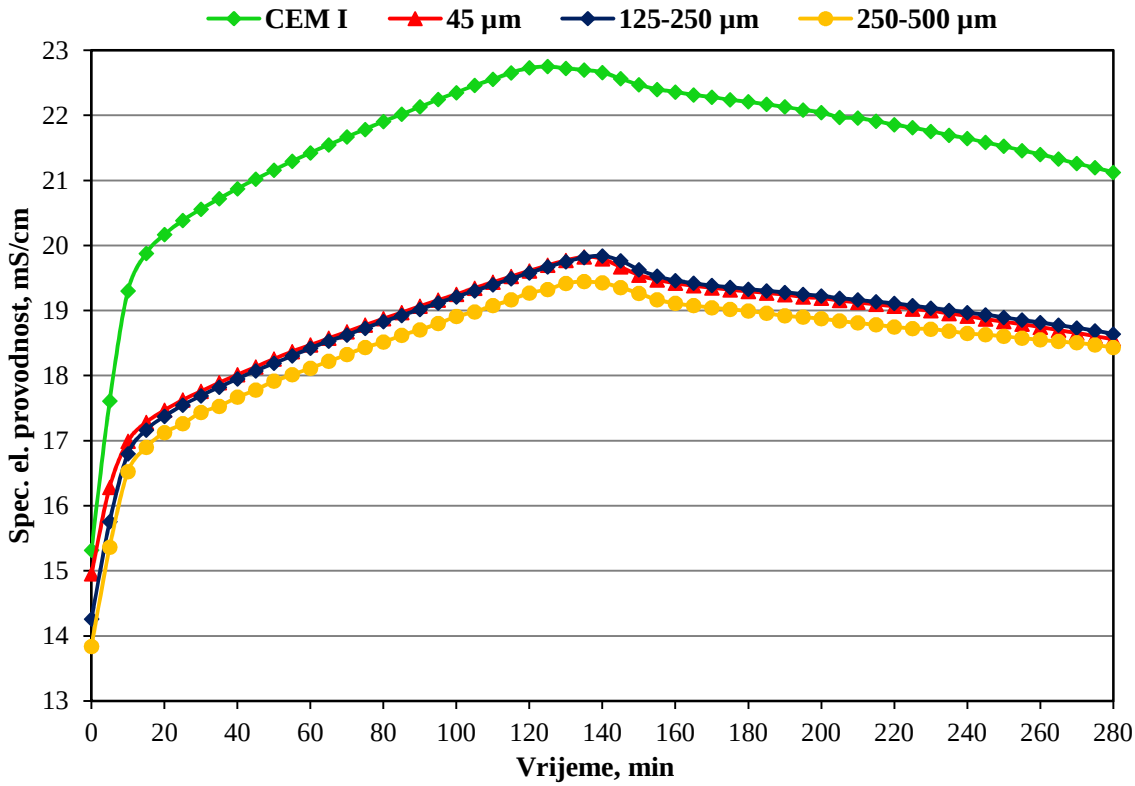


Slika 8. *Ovisnost specifične električne provodnosti portland cementa uz dodatak 20 mas. % otpadnog stakla frakcije od 125 do 250 μm o vremenu hidratacije*



Slika 9. *Ovisnost specifične električne provodnosti portland cementa uz dodatak 20 mas. % otpadnog stakla frakcije od 250 do 500 μm o vremenu hidratacije*

Za svaki uzorak provedena su dva mjerenja, a dobivene srednje vrijednosti specifične električne provodnosti uzoraka u ovisnosti o vremenu hidratacije prikazane su na slici 10.



Slika 10. *Ovisnost srednjih vrijednosti specifičnih električnih provodnosti uzoraka o vremenu hidratacije*

Sve dobivene krivulje, predočene slikama 5-8, imaju sličan grafički oblik s naglašenim vrhom maksimalne provodnosti, mjereno pri 20 °C i pri vodocementnom, V/C = 0,5 i voda/kruto omjeru, V/K = 0,5. U svim uzorcima, udjel otpadnog ambalažnog stakla je isti te iznosi 20 mas. %, a različita je finoća mliva stakla (45 µm, 125-250 µm, 250-500 µm).

Na slici 9 može se uočiti da dodatak otpadnog ambalažnog stakla uzrokuje pad vrijednosti specifične električne provodnosti. Kod čistog cementa, vrijednost maksimalne specifične električne provodnosti iznosi 23,55 mS/cm, dok je ta vrijednost kod uzoraka uz dodatak otpadnog ambalažnog stakla nešto niža. Za frakciju manju od 45 µm iznosi 19,87 mS/cm, a za frakciju od 125 do 250 µm iznosi 19,97 mS/cm, dok frakcija od 250 do 500 µm ima najnižu vrijednost u iznosu od 19,69 mS/cm. Pad vrijednosti specifične provodnosti cementnih pasta uz dodatak stakla uzrokuje smanjenje udjela cementa, koji je zapravo aktivna komponenta i čiji ioni pridonose

električnoj vodljivosti pasta i ne mogu se nadoknaditi pomoću alkalija iz otpadnog stakla. Uzorci uz dodatak ambalažnog stakla različitih finoća mliva gotovo da ne pokazuju odstupanja u vrijednostima električne provodnosti. Nakon postignutog maksimuma, specifična provodnost kontinuirano opada jer dolazi do početka vezivanja i otvrdnjavanja cementne paste.

Otpadno ambalažno staklo nema veliki utjecaj na vrijeme pojave maksimalne provodnosti cementnih pasta, odnosno na početak vezivanja. Čak dolazi i do preklapanja vremena pojave maksimalne specifične provodnosti cementnih pasti, bez dodatka i uz dodatak otpadnog ambalažnog stakla te iznosi 135 min. Iz dobivenih rezultata, vidljivo je da finoća mliva otpadnog ambalažnog stakla gotovo ne utječe na vrijeme pojave maksimalne specifične provodnosti. Budući da su za svaki uzorak provedena po dva mjerenja, uočena je dobra ponovljivost mjernih podataka.

4. ZAKLJUČCI

Na temelju provedenih mjerenja i dobivenih rezultata može se zaključiti:

- Konduktometrijska metoda omogućuje kontinuirano praćenje i utjecaj dodatka otpadnog ambalažnog stakla na hidratacijske procese portland cementa.

- Sve dobivene krivulje uzoraka cementnih pasta određene pri V/K = 0,5 i T = 20 °C pokazuju sličan grafički oblik.

- Uzorak čistog portland cementa CEM I dostiže najveću vrijednost maksimalne specifične električne provodnost od 23,55 mS/cm.

- Dodatak otpadnog ambalažnog stakla uzrokuje pad vrijednosti specifične provodnosti.

- Uzorci uz dodatak različitih frakcija otpadnog stakla imaju niže vrijednosti maksimalne specifične električne provodnosti.

- Finoća mliva otpadnog stakla nema značajan utjecaj na vrijednost maksimuma specifične provodnosti.

- Dodatak i finoća mliva otpadnog ambalažnog stakla gotovo da ne utječu na vrijeme pojave maksimalne specifične provodnosti.

- Za svaki uzorak provedena su po dva mjerenja te je uočena dobra ponovljivost mjernih podataka.

5. LITERATURA

1. L. Pavić-Rogošić, *Održivi razvoj,* Odraz, Zagreb, 2010.

2. D. Kemeter, *Održivo gospodarenje otpadom,* Međimursko veleučilište, Čakovec, 2015.

3. Hrvatski sabor, *Zakon o održivom gospodarenju otpadom,* Narodne novine, Zagreb, 2013.

4. http://www.enciklopedija.hr/natuknica.aspx?id=57714 (12.6.2017.)

5. R. Siddique, *Waste Materials and By-Products in Concrete,* Springer, Berlin, 2008.

6. S. Simić, M. Stanojević, N. Karličić, Specifičnosti upravljanja otpadnim staklom, *Zbornici Kongresa o procesnoj industriji* 1 (2017) 1-7.

7. M. Iqbal Malik, M. Bashir, S. Ahmad, T. Tariq, U. Chowdhary, Study of Concrete Involving Use of Waste Glass as Partial Replacement of Fine Aggregates, *IOSR Journal of Engineering* 3 (2013) 8-13.

8. S. Abdallah, M. Fan, Characteristics of concrete with waste glass as fine aggregate replacement, *International Journal of Engineering and Technical Research* 2 (2014) 11-17.

9. P. Krolo, *Tehnologija veziva i kompozitnih materijala,* Kemijsko-tehnološki fakultet, Split, 1999.

10. A. Đureković, *Cement, cementni kompozit i dodaci za cement,* IGH i Školska knjiga, Zagreb, 1996.

11. J. Zelić, Z. Osmanović, *Čvrstoća i trajnost cementnih kompozita,* Kemijsko-tehnološki fakultet, Split, 2014.

12. N. Schwarz, N. Neithalath, Influence of a fine glass powder on cement hydration, *Cement and Concrete Research* 38 (2008) 429–436.

13. I. Piljac, *Elektroanalitičke metode,* RMC Zagreb, Zagreb, 1995.

14. *Tehnička uputa za rasuti cement CEM I 42,5 R,* CEMEX Hrvatska, 2014.

15. *Tehničko upustvo za korištenje konduktometra MA 5964.,* ISKRA, 1985.