Utjecaj dodataka i finoće mliva otpadnog ambalažnog stakla na razvoj topline hidratacije industrijskog portland cementa CEM I

Varešković, Julijana

Master's thesis / Diplomski rad

2016

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:167:205434

Rights / Prava: In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

Download date / Datum preuzimanja: **2024-03-28**

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 RAZVOJ TOPLINE HIDRATACIJE INDUSTRIJSKOG PORTLAND CEMENTA CEM I

DIPLOMSKI RAD

JULIJANA VAREŠKOVIĆ

Matični broj: 138

Split, listopad 2016.

SVEUČILIŠTE U SPLITU

KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET

DIPLOMSKI STUDIJ KEMIJSKE TEHNOLOGIJE

SMIJER MATERIJALI

UTJECAJ DODATKA I FINOĆE MLIVA OTPADNOG AMBALAŽNOG STAKLA NA RAZVOJ TOPLINE HIDRATACIJE INDUSTRIJSKOG PORTLAND CEMENTA CEM I

DIPLOMSKI RAD

JULIJANA VAREŠKOVIĆ

Matični broj: 138

Split, listopad 2016.

UNIVERSITY OF SPLIT

FACULTY OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

GRADUATE STUDY OF CHEMICAL TECHNOLOGY

ORIENTATION MATERIALS

THE INFLUENCE OF ADDITION AND FINENESS OF WASTE CONTAINER GLASS IN THE DEVELOPMENT OF HEAT OF HYDRATION OF PORTLAND CEMENT TYPE CEM I

DIPLOMA THESIS

JULIJANA VAREŠKOVIĆ

Parent number: 138

Split, october 2016.

TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

DIPLOMSKI RAD

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

Znanstveno područje:Tehničke znanosti
Znanstveno polje: Kemijsko inženjerstvo
Tema rada je prihvaćena na 4. sjednici Fakultetskog vijeća Kemijsko-tehnološkog fakulteta održanoj dana 09. prosinca 2015.

Mentor: doc. dr. sc. Damir Barbir
Pomoć pri izradi:

UTJECAJ DODATKA I FINOĆE MLIVA OTPADNOG AMBALAŽNOG STAKLA NA RAZVOJ TOPLINE HIDRATACIJE INDUSTRIJSKOG CEMENTA CEM I

Julijana Varešković, 138

Sažetak: U ovom radu provedeno je određivanje topline hidratacije industrijskog portland cementa, CEM I 42,5 R bez dodatka i uz dodatak otpadnog ambalažnog stakla različite finoće mliva (<45 µm i 125-250 µm). Određivanje topline provedeno je korištenjem diferencijalnog mikrokalorimetra tijekom prvih 48 sati hidratacije pri 20 °C i uz vodocementni omjer, V/C = 0,5, odnosno voda-kruto omjer, V/K = 0,5. Udjel otpadnog ambalažnog stakla bio je 10, 20 i 30 mas. %. Toplina hidratacije, brzina oslobađanja topline i stupanj proreagiranosti za uzorke cementnih kompozita bez dodatka i s različitim dodatkom otpadnog ambalažnog stakla izračunati su pomoću računalnog programa „Hidratacija cementa“. Ukupno oslobođene topline do 48 sati hidratacije ukazuju da se povećanjem udjela otpadnog ambalažnog stakla registriraju manje vrijednosti toplina hidratacije i stupnja proreagiranosti kao i pojava krivulje maksimalne brzine hidratacije u kasnijim vremenima hidratacije. Finoća mliva otpadnog ambalažnog stakla neznatno utječe na ukupnu toplinu hidratacije kao i na stupanj proreagiranosti. Međutim rezultati ukazuju na odgađanje hidratacije korištenjem frakcije s većom veličinom čestica otpadnog ambalažnog stakla. Određene su funkcijske ovisnosti ukupno oslobođene topline i vremena pojave maksimalne hidratacije o udjelima otpadnog ambalažnog stakla za različite finoće mliva (<45 µm i 125-250 µm).

Ključne riječi: Portland cement, otpadno ambalažno staklo, hidratacija, diferencijalni mikrokalorimetar

Rad sadrži: 48 stranica, 18 slika, 12 tablica, 11 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: 06. listopada 2016.

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

BASIC DOCUMENTATION CARD

DIPLOMA THESIS

University of Split
Faculty of Chemistry and Technology Split
Graduate studyof Chemical Technology

Scientific area:Technicalscience
Scientific field: Chemical engineering
Thesis subject was approved by Faculty Council of Faculty of Chemistry and Technology, Session no. 4 date 09 December 2015.
Mentor: PhD. Damir Barbir, assistant professor
Technical assistance:

THE INFLUENCE OF ADDITION AND FINENESS OF WASTE CONTAINER GLASS IN THE DEVELOPMENT OF HEAT OF HYDRATION OF PORTLAND CEMENT TYPE CEM I

Julijana Varešković, 138

Abstract: In this study the heat of hydration of the industrial Portland cement CEM I 42.5 R without addition and with the addition of waste container glass with different fineness of grind (<45 micron sand 125-250 microns) was determined. Determination was carried out using a heat differential microcalorimetry during the first 48 hours of hydration at 20 °C and with a water-cement ratio V/C = 0.5, and water-solid ratio, V/K = 0.5. The content of waste container glass was 10, 20 and 30 wt. %. The heat of hydration, heat release rate and hydration degree for samples of cement composites without the addition and the addition of a variety of waste container glass were calculated using the computer program „Hidratacija cementa“. Total heat released until 48 hours hydration indicate that increasing the content of waste container glass register lower values of heat of hydration and hydration degree as well as the occurrence of the hydration maximum in the later times of hydration. The fineness of grind waste container glass slightly affects the total heat of hydration as well as the hydration degree. How ever the results indicate a more delay in hydration using the fractions with higher particle size of the waste container glass. Functional dependences of released heat and the time of appearance of hydration maximums for samples with different content of waste glass with various fineness of grind (<45 micron sand 125-250 microns) were also determined.

Keywords: Portland cement, waste container glass, hydration, differential microcalorimetry

Thesis contains: 48 pages, 18 figures, 12 tables, 11 references

Original in: Croatian

Defence committee:

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

Defence date: 06 October 2016.

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

Diplomski 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 rujna 2016. godine.

ZAHVALA

Zahvaljujem se mentoru doc. dr. sc. Damiru Barbiru na brojnim savjetima i velikoj pomoći pri izradi ovog diplomskog rada.

Hvala cijeloj mojoj obitelji koja je na bilo kakav način pomogla prilikom mog studiranja.

Veliko hvala i svim mojim prijateljima i kolegama bez kojih studij ne bi prošao tako zanimljivo.

Najveće hvala mojim roditeljima i sestrama na velikom razumijevanju, strpljenju, povjerenju i bezgraničnoj ljubavi.

ZADATAK DIPLOMSKOG RADA

- Usitniti i oprati otpadno ambalažno staklo. Zatim ga osušiti pri temperaturi od 105 °C. Nakon toga, mljeti staklo u kugličnom mlinu sat vremena i prosijati kroz seriju laboratorijskih sita.
- Portland cement CEM I sušiti pri 105 °C do konstantne mase.
- Odrediti kemijski sastav otpadnog ambalažnog stakla i cementa metodom rendgenske fluorescentne analize.
- Odrediti termonaponske vrijednosti portland cementa CEM I i serije cementnih kompozita uz dodatak 10, 20 i 30 mas. % otpadnog ambalažnog stakla veličine zrna < 45 μm i frakcije od 125-250 μm pri 20 °C i V/C = 0,5 (V/K = 0,5).
- Izračunati ukupnu toplinu hidratacije, brzinu oslobađanja topline i stupanj proreagiranosti nakon 48 sati hidratacije.
- Dobivene rezultate obraditi te prikazati tabelarno i grafički i usporediti s podatcima iz literature.

SAŽETAK

U ovom radu provedeno je određivanje topline hidratacije industrijskog portland cementa, CEM I 42,5 R bez dodatka i uz dodatak otpadnog ambalažnog stakla različite finoće mliva (<45 μm i 125-250 μm).

Određivanje topline provedeno je korištenjem diferencijalnog mikrokalorimetra tijekom prvih 48 sati hidratacije pri 20 °C i uz vodocementni omjer, V/C = 0,5, odnosno voda-kruto omjer, V/K = 0,5. Udjel otpadnog ambalažnog stakla bio je 10, 20 i 30 mas. %.

Toplina hidratacije, brzina oslobađanja topline i stupanj proreagiranosti za uzorke cementnih kompozita bez dodatka i s različitim dodatkom otpadnog ambalažnog stakla izračunati su pomoću računalnog programa „Hidratacija cementa“.

Ukupno oslobođene topline do 48 sati hidratacije ukazuju da se povećanjem udjela otpadnog ambalažnog stakla registriraju manje vrijednosti toplina hidratacije i stupnja proreagiranosti kao i pojava krivulje maksimalne brzine hidratacije u kasnijim vremenima hidratacije.

Finoća mliva otpadnog ambalažnog stakla neznatno utječe na ukupnu toplinu hidratacije kao i na stupanj proreagiranosti. Međutim rezultati ukazuju na odgađanje hidratacije korištenjem frakcije s većom veličinom čestica otpadnog ambalažnog stakla.

Određene su funkcijske ovisnosti ukupno oslobođene topline i vremena pojave maksimalne brzine hidratacije o udjelima otpadnog ambalažnog stakla za različite finoće mliva (<45 μm i 125-250 μm).

Ključne riječi: Portland cement, otpadno ambalažno staklo, hidratacija, diferencijalni mikrokalorimetar

ABSTRACT

In this study the heat of hydration of the industrial Portland cement CEM I 42.5 R without addition and with the addition of waste container glass with different fineness of grind (<45 micron sand 125-250 microns) was determined.

Determination was carried out using a heat differential microcalorimetry during the first 48 hours of hydration at 20 °C and with a water-cement ratio V/C = 0.5, and water-solid ratio, V/K = 0.5. The content of waste container glass was 10, 20 and 30 wt. %.

The heat of hydration, heat release rate and hydration degree for samples of cement composites without the addition and the addition of a variety of waste container glass were calculated using the computer program „Hidratacija cementa“.

Total heat released until 48 hours hydration indicate that increasing the content of waste container glass register lower values of heat of hydration and hydration degree as well as the occurrence of the hydration maximum in the later times of hydration.

The fineness of grind waste container glass slightly affects the total heat of hydration as well as the hydration degree. How ever the results indicate a more delay in hydration using the fractions with higher particle size of the waste container glass.

Functional dependences of released heat and the time of appearance of hydration maximums for samples with different content of waste glass with various fineness of grind (<45 micron sand 125-250 microns) were also determined.

Keywords: Portland cement, waste container glass, hydration, differential microcalorimetry

SADRŽAJ

UVOD 1

1. OPĆI DIO 2

1.1. CEMENT KAO MINERALNO VEZIVO 3

1.2. VRSTE I SASTAV CEMENTA 4

1.2.1. Portland cement 5

1.3. HIDRATACIJA CEMENTA 7

1.3.1. Hidratacija trikalcijevog silikata-alita (C_3S) 8

1.3.2. Hidratacija dikalcijevog silikata-belita (C_2S) 9

1.3.3. Hidratacija trikalcijevog aluminata (C_3A) 10

1.3.4. Hidratacija trikalcijevog aluminat ferita (C_4AF) 11

1.3.5. Hidratacija portland cementa 11

1.3.5.1. Mehanizam hidratacije 12

1.3.5.2. Faze hidratacije 13

1.3.5.3. Kinetika hidratacije 15

1.3.5.4. Toplina hidratacije 16

1.4. DODATCI PORTLAND CEMENTU 16

1.4.1. Otpadno ambalažno staklo 17

1.5. METODE ODREĐIVANJA TOPLINE HIDRATACIJE 18

1.5.1. Određivanje topline hidratacije diferencijalnim kalorimetrom 19

2. EKSPERIMENTALNI DIO 20

2.1. CILJ RADA 21

2.2. MATERIJALI 21

2.2.1. Portland cement, CEM I 42,5 R 21

2.2.2. Otpadno ambalažno staklo 22

2.3. PRIPREME UZORAKA ZA MIKROKALORIMETRIJSKA MJERENJA 23

2.4. APARATURA 24

2.4.1. Diferencijalna mikrokalorimetrija 24

3. REZULTATI I RASPRAVA 27

4. ZAKLJUČCI 45

5. LITERATURA 47

UVOD

Staklo je u fizikalnom smislu „kruta tekućina“, tj. jako pothlađena talina. Drugim riječima staklo je amorfna tvar koja nastaje hlađenjem i skrućivanjem taline bez kristalizacije. Pri normalnim uvjetima je u čvrstom agregatnom stanju. Po svom kemijskom sastavu staklo je anorganske oksidne prirode. Sastav stakla se uvijek prikazuje sadržajem kiselih, baznih i amfoternih oksida, koji se u staklo uvode u obliku oksida, karbonata, silikata, sulfata, borata itd.

Uvođenjem određenih mas. % otpadnog ambalažnog stakla u sustav cement-voda, reakcijski sustav se proširuje te postaje složeniji. Javljaju se nove interakcije u sustavu, a kao posljedica toga uspostavljaju se nove ravnoteže i ravnotežni sustavi. Mjerenjem pojedinih veličina, određuje se toplina hidratacije, brzina oslobađanja topline te stupanj proreagiranosti i nastoji se definirati utjecaj dodatka otpadnog ambalažnog stakla na proces hidratacije.

Zadatak ovog rada je ispitivanje utjecaja dodatka otpadnog ambalažnog stakla različite finoće mliva (<45 µm te od 125-250 µm) na toplinu hidratacije portland cementa. Uspoređivanjem dobivenih rezultata topline, brzine oslobađanja topline, te stupnja proreagiranosti bez dodataka i sa dodatkom otpadnog ambalažnog stakla može se dobiti uvid o utjecaju otpadnog ambalažnog stakla na hidratacijske procese cementnog kompozita.

1. OPĆI DIO

1.1. CEMENT KAO MINERALNO VEZIVO

Veziva predstavljaju tvari čija je namjena da spajaju iste ili različite materijale u kompaktne cjeline. Ovo svojstvo spajanja važno je u graditeljstvu jer se na taj način realizira priprava građevinskih materijala kao osnovnih komponenti građenja te se tako osigurava stabilnost izgrađenih objekata. S obzirom na tako veliki značaj i ulogu samih veziva, u graditeljskoj praksi posebno značenje imaju anorganska mineralna veziva. Anorganska mineralna veziva po definiciji predstavljaju tvari anorganskog mineralnog podrijetla, koje pomiješane s vodom djelovanjem fizikalno-kemijskih procesa tijekom vremena stvrdnjavaju u krutu kamenu sličnu tvorevinu određene čvrstoće. Njihova osnovna namjena je priprava jednostavnih i složenih kompozita kao što su malteri ili žbuke i sve vrste betona.
Podjela veziva može se izvršiti na više načina:

a) prema načinu proizvodnje i temperaturi termičke obrade sirovine (glina, ilovača, gips, vapno, hidraulično vapno, magnezitno vezivo i tzv. Sorel cement, silikatni ili portland cement te aluminatni cement)
b) prema načinu stvrdnjavanja i očvršćivanja (hidraulična i nehidraulična veziva) i
c) prema kemijskom sastavu (cement-sve vrste, vapno-sve vrste, gips-sve vrste i glina-kao vezivo).

Sva anorganska mineralna veziva s izuzetkom veziva na bazi gipsa i magnezitnog veziva, pokazuju se kao višekomponentni sustavi u kojima osnovni sastojci tih veziva i njihova zastupljenost utječu na njihova svojstva te isto tako definiraju i njihovu podjelu te svrstavanje u veziva. Najzastupljenije komponente u anorganskim vezivima izražene u obliku kemijskih spojeva, oksida, su u pravilu: CaO, Al_2O_3 i SiO_2, što ih onda svrstava u trokomponentne reakcijske sustave.[1]

Prvo hidraulično vezivo, a danas i najrasprostranjenije u uporabi je cement. Cement je fini prah koji se dobiva pečenjem mješavine vapnenca, gline i željezne rudače pri 1450 °C. Procesom pečenja nastaje klinker, glavni sastojak cementa, koji se melje u fini prah s gipsom i drugih kemijskim dodatcima kako bi se dobio cement.[2]

Naziv cement susreće se u graditeljskoj praksi kao skupno ime za sve vrste veziva koje imaju izrazito hidraulična svojstva. Ova hidraulična svojstva cementa posljedica su

reakcija hidratacije njegovih konstituenata, pri čemu nastaju različiti stabilni hidratni i u vodi netopljivi ili vrlo slabo topljivi spojevi kao što su kalcijev silikat hidrati, kalcijev aluminat hidrati ili kalcijev aluminatferit hidrati te spojevi sa sulfatima. Stabilnost nastalih spojeva proizlazi iz načina vezane vode, a vezana je u obliku OH grupa.[1]

Proces hidratacije kao osnova procesa vezivanja i stvrdnjavanja svakog veziva, pa tako i cementa podrazumijeva reakciju između vrlo usitnjenog veziva, tj. cementa (cementni klinker + gips, ili cementni klinker + gips + drugi dodatci) i vode pri čemu nastaju produkti hidratacije s vezivnim svojstvima.[1]

1.2. VRSTE I SASTAV CEMENTA

Zahvaljujući suvremenoj proizvodnji cementa moguće je dobivanje različitih vrsta cementnih kompozita i tipova koji udovoljavaju nizu posebnih zahtjeva, a upotrebljavaju se u graditeljstvu. Cementi podliježu standardizaciji te ih se prema standardima može različito podijeliti. S obzirom da su izrazito hidraulična veziva (vežu i stvrdnjavaju pod vodom) cementi se dijele na silikatni ili portland cement, cemente koji se izvode iz čistog portland cementa te ostale cemente. Na taj način definira se 6 vrsta cementa i to:

1. silikatni ili portland cement, tj. čisti portland cement
2. portland cementi s dodatcima troske i/ili pucolana
3. bijeli cement
4. metalurški cement, koji može biti:
    a) cement visoke peći i
    b) željezni cement
5. pucolanski cement i
6. aluminatni cement (AC).

Kemijska analiza cementnog klinkera pokazuje da su glavne kemijske komponente: CaO, SiO_2, Al_2O_3 i Fe_2O_3. Radi lakšeg objašnjavanja sastava, imena komponenti se prikazuju skraćenicama, kako je prikazano u *tablici 1***.** Uz glavne komponente postoje i sporedne ili minor komponente kao što su: MgO, K_2O, SO_3, P_2O_5, FeO itd. Osnovne komponente međusobno reagiraju pri zadanim uvjetima i stvaraju tzv. cementni klinker. Ove reakcije stvaranja cementnog klinkera se odvijaju u krutom stanju. Za provedbu

ovih reakcija vrlo su važni površinski dodiri reaktanata. Reakcije u čvrstom stanju se odigravaju odmah nakon dehidroksilacije glina i termičkih disocijacija karbonata. Nakon ovih reakcija slijede procesi sinteriranja i djelomičnog taljenja klinkera.

Tablica 1. *Oznake komponenti u kemiji cementa.*[3]

Formula	Oznaka	Formula	Oznaka
CaO	C	SiO_2	S
Al_2O_3	A	Fe_2O_3	F
MgO	M	K_2O	K
SO_3	$\overline{S}$	H_2O	H

1.2.1. Portland cement

Anorgansko mineralno vezivo koje se najčešće koristi u graditeljstvu je silikatni ili portland cement. Portland cement definiran je kao hidraulični cement, proizveden mljevenjem klinkera u prah, koji se sastoji uglavnom od hidrauličnih kalcijevih silikata i aluminata (klinker minerala) jednog ili više oblika kalcijeva sulfata (gipsa) koji je dodan tijekom mljevenja.

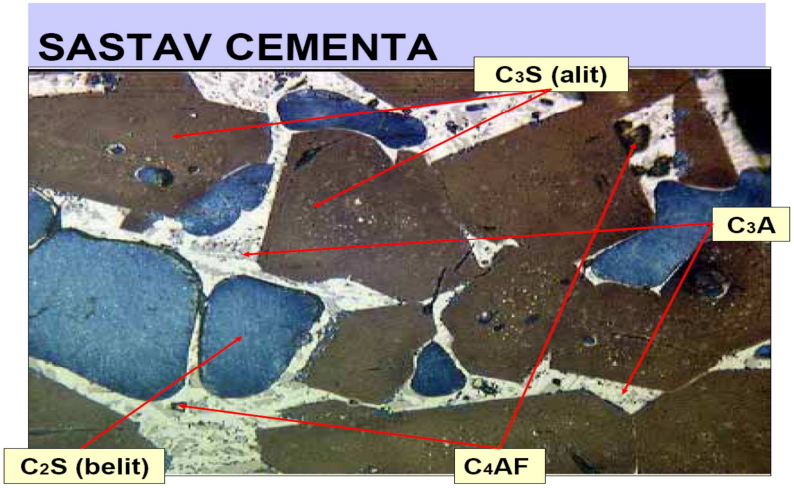
Prema hrvatskom standardu, HRN EN 197-1, portland cementom se definira svaki cement koji je proizveden od portland cementnog klinkera, regulatora vezivanja (prirodne sadre ili gipsa), uključujući i cemente kojima je portland cementni klinker zamijenjen troskom visokih peći i/ili pucolanom do maksimalnog udjela od 30 mas. %.[4]

Prvi pravi portland cement proizveo je I. C. Johnson 1844. godine pečenjem pri temperaturi sinteriranja. Proizvodnja portland cementa se brzo širila svijetom, pa je i njegova kvaliteta bila vrlo različita. Kao sirovine za portland cement mogu se koristiti prirodni materijali, ali i industrijski proizvodi. Polaznu smjesu za proizvodnju portland cementnog klinkera čini smjesa vapnenca i glinene komponente koje se dodaju u omjeru:

vapnenac : glinena komponenta = 3 : 1

Ta smjesa se zatim termički obrađuje pri temperaturi sinteriranja (1350-1450 °C). Na ovaj način proizveden je cementni klinker, koji se zatim hladi i oslobađa od slobodnog vapna. Nakon hlađenja, cementni klinker se melje uz dodatak 2-4 mas. % prirodnog gipsa, $CaSO_4 \cdot 2H_2O$. Prirodni gips služi kao regulator vremena vezivanja i kao takav utječe na obradljivost i ugradljivost svježe pripremljenih cementnih kompozita.[3]

Na *slici 1* prikazane su mineralne faze koje se formiraju u portland cementnom klinkeru: alit, belit, aluminatna i feritna faza.



Slika 1. *Minerali cementnog klinkera.*[3]

Alit ili trikalcijev silikat, C_3S, je glavni mineral običnog portland cementnog klinkera o kojem najviše ovisi čvrstoća cementa. Odgovoran je za čvrstoću cementa na 7 ili 28 dana. Pri hidrataciji oslobađa toplinu od oko 502 J g^{-1}.

Belit ili dikalcijev silikat, C_2S, za razliku od alita, stvrdnjava sporije, ali konačne čvrstoće su jednake čvrstoćama alita. Belit daje čvrtoću cementu u vremenskom periodu od jedne godine i kasnije. Toplina hidratacije iznosi oko 251 J g^{-1}.

Aluminatna faza ili trikalcijevaluminat, C_3A, u prvom danu daje početnu čvrstoću cementnom vezivu. S vodom burno reagira i oslobađa 866 J g^{-1} toplinske energije.

Alumo-feritna faza ili tetrakalcijev aluminat ferit, C_4AF, je čvrsta otopina koja kristalizira rompski. Ova faza neznatno utječe na čvrstoću cementnog veziva i kristalizira kao posljednji klinker mineral prizmatičnog oblika. Tali se pri 1410 °C. S vodom brzo reagira, ali ne kao aluminatna faza, te pri tom oslobađa 419 J g^{-1}.

U ograničenim količinama u cementu ima još i slobodnog vapna, magnezijeva oksida, alkalija i sulfata. Pod hidratacijom cementa podrazumijeva se sveukupno djelovanje čestica cementa i vode, koja obuhvaća fizikalno-kemijsku disperziju cementa u vodi, kemijsku reakciju formiranja hidrata, pojavu apsorpcije, difuzije i sl.

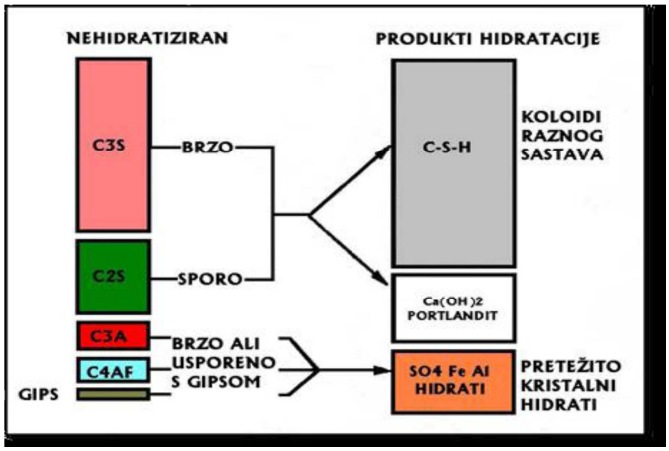
1.3. HIDRATACIJA CEMENTA

Da bi se što bolje razumjela fizikalna svojstva cementa te utjecaj pojedinih dodataka na njegovu hidrataciju i svojstva hidratiziranog cementnog kompozita, potrebno je upoznati samu hidrataciju portland cementa te karakteristike produkata koji nastaje njegovom hidratacijom.[4] Proces hidratacije portland cementa je složen radi njegovog kompleksnog sastava.

Proces koji nastaje miješanjem cementa kao veziva s vodom naziva se hidratacija. Reakcija hidratacije cementa ovisi o temperaturi pri kojoj se odvija. Pri višim temperaturama hidratacija je brža. Reakcije hidratacije su dugotrajne reakcije, teku u smjeru uspostave ravnoteže i odvijaju se dok ima reaktanata ili slobodnog prostora za formiranje hidratacijskih produkata. Produkti hidratacije (kalcijev silikat hidrati) nazivaju se C-S-H gel. Proces hidratacije je egzoterman proces odnosno proces pri kojemu dolazi do oslobađanja topline. Toplina koja se oslobodi tijekom procesa hidratacije jednaka je zbroju toplina hidratacije osnovnih mineralnih sastojaka cementa. Ovisno o kemijskom sastavu cementa oslobodi se i do 500 J g^{-1} topline.

Reakcijski sustav cement-voda je vrlo složen sustav i u njemu je teško definirati pojedine faze procesa i uvjete uspostave ravnoteže. Tri osnovne teorije koje pokušavaju objasniti proces hidratacije su: Le Chatelierova kristalizacijska teorija (1887. god.), Michaelisova koloidna teorija (1892.-1900. god.) te Bajkowa koloidno-kristalizacijska teorija (1930. god.). Radi složenosti cementa kao materijala, reakcije hidratacije pokušavaju se objasniti preko hidratacije pojedinačnih sastojaka cementnog klinkera.

Sastav cementa može se prikazati s četiri osnovna minerala klinkera (alit, belit, trikalcijev aluminat i tetrakalcijev aluminat ferit), tako se uvid u hidrataciju cementa može dobiti prikazom hidratacije ovih pojedinih minerala klinkera kao na *slici 2*.



Slika 2. *Shematski prikaz glavnih konstituenata i produkata hidratacije portland cementnog klinkera (veličina pravokutnika približno odgovara volumnom udjelu sastojaka).*[5]

1.3.1. Hidratacija trikalcijevog silikata - alita (C_3S)

Trikalcijev silikat, odnosno alit je glavni konstituent svih vrsta portland cementa. Njegov udjel najčešće prelazi 50 % mase svih konstituenata, a zajedno s dikalcijevim silikatom, odnosno belitom čini oko 70-80 % aktivne mineralne komponente portland cementa. Za većinu svojstava portland cementnog kompozita alit je najbitniji sastojak. U dodiru s vodom počinje proces hidratacije koji se može opisati *reakcijama 1* i *2*.

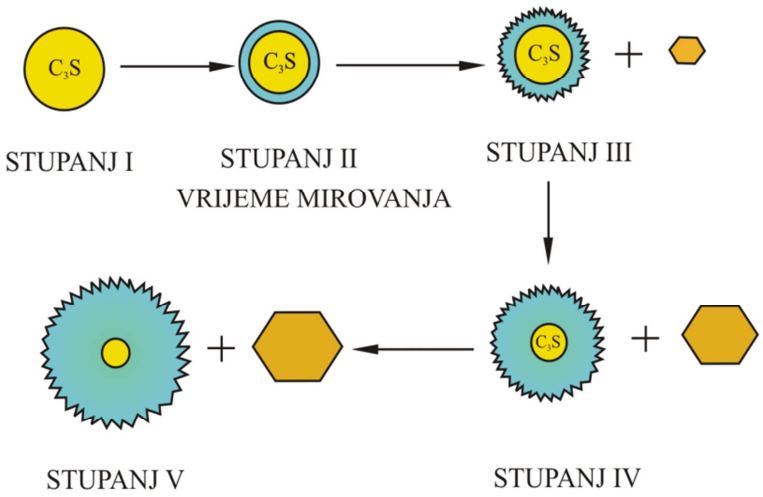
$$2C_3S + 7H \rightarrow C_3S_2H_4 + 3CH \qquad \Delta H = -1114\ kJ/mol \qquad (1)$$

ili pojednostavljeno:

$$2C_3S + (6\text{-}8)H \rightarrow C\text{-}S\text{-}H + 3CH \qquad (2)$$

To je egzotermni proces, u kojem se oslobađa kalcijev hidroksid (CH), poznat pod nazivom portlandit te formira slabo kristaličan, gotovo amorfan produkt. Taj produkt u jednadžbi je predstavljen formulom $C_3S_2H_4$ ($3CaO{\cdot}2SiO_2{\cdot}4H_2O$) koji se u kemiji cemenata naziva C-S-H produktom. U simbolu C-S-H crticama se želi istaknuti da međusobni odnosi komponenata u tom produktu nisu stalni, već ovise o uvjetima njegova nastajanja i mijenjaju se tijekom hidratacijskog procesa. Kombinacijom tehnika istraživanja određeno je da C-S-H produkt ima slojevitu i dvodimenzionalnu strukturu.

Na *slici 3* shematski je prikazana hidratacija C_3S-a.



Slika 3. *Shematski prikaz hidratacije C_3S-a.*[3]

1.3.2. Hidratacija dikalcijevog silikata-belita (C_2S)

Hidratacija belita ili C_2S-a prikazana je *jednadžbama 3* i *4*:

$$2C_2S + 5H \rightarrow C_3S_2H_4 + CH \qquad \Delta H = -262\ kJ/mol \tag{3}$$

ili pojednostavljeno:

$$2C_2S + (4\text{-}6)H \rightarrow C\text{-}S\text{-}H + CH \tag{4}$$

Reakcija je egzotermna, ali manje u usporedbi s hidratacijom C_3S. Produkti reakcije istovrsni su produktima reakcije C_3S-voda, samo što se reakcija C_2S s vodom odvija 10 do 30 puta sporije prije nego što reakcije postanu kontrolirane difuzijom. Usporedbom jednadžbi reakcija za hidrataciju C_3S i C_2S, može se uočiti da alit daje znatno veću količinu CH, dok je među produktima hidratacije C_2S razmjerno veći udio C-S-H produkta. Prema tome može se očekivati da konačna čvrstoća belitnih cementnih kompozita bude viša od alitnih. Razvijena toplina koja je manja kod hidratacije C_2S nego kod C_3S, također može biti preferirana kod određenih cementnih kompozita.

Produkti hidratacije C_2S se ne razlikuju u odnosu na produkte hidratacije C_3S, što je vidljivo iz same kemijske reakcije. Međutim, kao što je već naglašeno prethodno u tekstu ova faza je znatno manje kemijski reaktivna u odnosu na C_3S.

1.3.3. Hidratacija trikalcijevog aluminata (C_3A)

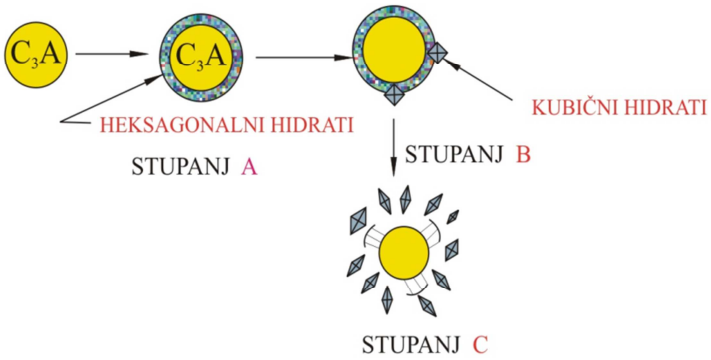
Hidratacija aluminatne faze ili C_3A prikazana je *jednadžbama 5* i *6*:

$$2\ C_3A\ +\ 21\ H\ \rightarrow\ C_4AH_{13}\ +\ C_2AH_8 \qquad (5)$$

ili pojednostavljeno

$$C_4AH_{13} + C_2AH_8\ \rightarrow\ 2\ C_3AH_6\ + 9\ H \qquad (6)$$

Na *slici 4* shematski je prikazana hidratacija C_3A.



Slika 4. *Shematski prikaz hidratacije C_3A.*[3]

Aluminatna faza s vodom veoma burno reagira prema *jednadžbama 5* i *6*. Zbog visoke topline hidratacije, koja je karakteristična za hidrataciju ovog minerala, dolazi do povećanja temperature (80-100 °C) koja uzrokuje i spontani prijelaz heksagonskih kristala u kubične, jer su heksagonski kristali nestabilni što je prikazano na *slici 4*.

Kako se pri proizvodnji portland cementa pri mljevenju cementnog klinkera dodaje gips ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$ ili $C\hat{S}H_2$), to se proces hidratacije modificira te reakcijom nastaje etringit, što je opisano *jednadžbom 7*, koji stvara zaštitnu ovojnicu na anhidridnim česticama

C_3A koji ima ulogu prevencije brze hidratacije C_3A odnosno služi kao regulator brzine vezivanja, a posljedica je dodatka gipsa u fazi proizvodnje cementa.

$$C_3A + 26H + 3C\hat{S}H_2 \rightarrow C_6A\hat{S}_3H_{32} \quad (7)$$

gips etringit

1.3.4. Hidratacija trikalcijevog aluminat ferita (C_4AF)

Hidratacija feritne faze je slična hidrataciji C_3A ali je C_4AF znatno manje reaktivna od C_3A. U odsutnosti gipsa hidratacijom C_4AF nastaje Fe(III) supstituirana C_3AH_{13} faza prema *jednadžbi 8*:

$$C_2A_{0.5}F_{0.5} + 2CH + 11H \rightarrow C_4A_{0.5}F_{0.5}H_{13} \quad (8)$$

U prisutnosti vapna i gipsa feritna faza hidratacijom daje trisulfatnu fazu s ugrađenim Fe(III) ionima u strukturi hidrata prema *jednadžbi 9*:

$$C_2A_{0.5}F_{0.5} + CH + 3C\hat{S}H_2 + 25H \rightarrow C_3A_{0.5}F_{0.5}(C\hat{S})_3H_{32} \quad (9)$$

(AFt-faza)

Ako je sav gips utrošen u drugim reakcijama tada $C_4A_{0.5}F_{0.}5H_{13}$ reagira s AFt-fazom te stvara monosulfatnu hidratnu ili AFm-fazu prema *jednadžbi 10*:

$$2C_4A_{0.5}F_{0.5}H_{13} + C_3A_{0.5}F_{0.5}(C\hat{S})_3H_{32} \rightarrow 3(C_3A_{0.5}F_{0.5}C\hat{S}H_{12}) + 2CH + 20H \quad (10)$$

(AFt-faza) (AFm-faza)[3]

Mehanizam ove reakcije je sličan mehanizmu C_3A, međutim nije poznato do koje mjere AFt-faza može usporiti reakciju i stvoriti prepreku hidrataciji.[6]

1.3.5. Hidratacija portland cementa

Ovim procesom se odvija niz kemijskih reakcija između sastojaka cementnog klinkera, dodanih sulfata (sadra ili gips) i vode, koje se pri odvijanju međusobno preklapaju ali su im brzine različite.

Nakon određenog vremena reakcijski sustav se počinje ugušćivati i to kada dođe do nagle promjene, tj. porasta viskoznosti sustava. Taj porast viskoznosti odnosno ta nagla promjena označava „početak vezivanja“, dok „kraj vezivanja“ karakterizira pojava stabilizacije oblika stvrdnute mase cementne paste.

Procesom hidratacije molekule vode obavijaju ione čvrstih čestica cementa i omogućuju njihovo bolje sređivanje u novonastali gel i kristalne strukture. Silikati i aluminati pritom formiraju produkte hidratacije (hidrate), a zamiješana cementna pasta prelazi u čvrstu masu.
U kemijskom smislu hidratacija portland cementa je kompleksan proces otapanja i taloženja u kojem se za razliku od prethodno opisanih reakcija za pojedinačne minerale portlandskog klinkera, različite hidratacijske reakcije odvijaju istovremeno pri čemu utječu jedna na drugu.

Napredovanje hidratacije cementa utječe na razvoj kemijskih, fizikalnih, mehaničkih i električnih svojstava paste ili betona. S obzirom na to hidratacija se može pratiti mjerenjem promjena kemijskog sastava, entalpije, brzine prolaska ultrazvuka, promjene volumena te promjene u konzistenciji i čvrstoći cementne paste.

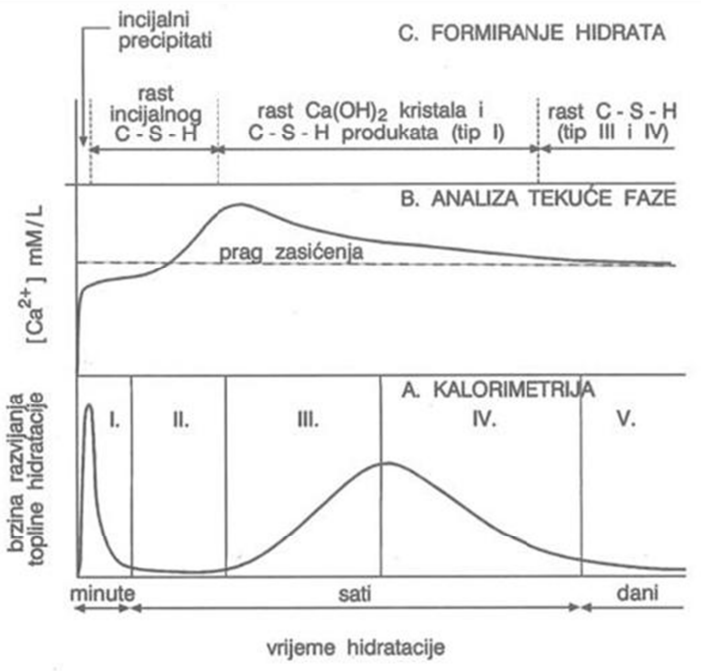
1.3.5.1. Mehanizam hidratacije

Kao što je već rečeno hidratacija portland cementa vrlo je složena zbog međusobnih interakcija niza različitih reakcija.
Kao model za hidrataciju cementa često se koristi hidratacija alita, zbog toga što alit i belit čine 80% ukupne hidraulične komponente portland cementa te se većina C-S-H produkta formira iz alita u ranom periodu hidratacije. Međutim spoznaje o utjecaju aluminatnih faza i drugih sastojaka na hidrataciju Ca-silikata u portland cementu još uvijek su nedostupne, pa za mehanizam hidratacije još nema jedinstvenog prijedloga. Hidratacija alita mora se promatrati u prisutnosti sulfatnih i aluminatnih iona. Silikati i aluminati mogu se inkorporirati u C-S-H faze te na taj način utječu na njegove strukturne karakteristike i na optimalne količine gipsa.

Prisutnost aluminatne faze i gipsa ili alkalija znatno odgađa početak najsporijeg hidratacijskog stupnja s difuzijskom kontrolom.[4]

1.3.5.2. Faze hidratacije

Napredovanje procesa hidratacije utječe na kemijska, fizikalna i mehanička svojstva cementne paste. Registriranjem idealizirane kalorimetrijske krivulje kao što je shematski prikazano na *slici 5* ostvaruje se mogućnost praćenja napredovanja procesa hidratacije.



Slika 5. *Shematski prikaz hidratacije portland cementa.*[1]

Sa slike je vidljivo da se stvara pet faza koje se mogu podijeliti na:

FAZA I (predindukcijski period ili inicijalni period)

FAZA II (indukcijski period),

FAZA III (ubrzavajući period),

FAZA IV (period usporavanja) i

FAZA V (period difuzije).

Faza I (predindukcijski period)

Nakon prvog kontakta cementa s vodom dolazi do ekstremno brzih reakcija prelaska iona u otopinu. Te reakcije u vrlo kratkom vremenu postižu maksimalnu brzinu što je vidljivo s krivulje topline dobivene hidratacijom, tzv. krivulje hidratacijske topline. Toplina razvijena u ovoj fazi nastala razvijanjem prvih hidratacijskih produkata traje

samo nekoliko minuta. Razvijene topline potječu od slobodnog vapna i vode, otapanja i hidrolize cementnih čestica, kao i reakcije aluminatne faze.

Faza II (indukcijski period)

Brzina razvijanja topline naglo opada i ostaje konstantna nekoliko sati, tj. nastupa period spore reakcije. U ovoj fazi nastavljaju se promjene iz predindukcijskog perioda, rastu koncentracije Ca^{2+} iona i OH^- iona, ali ne linearno. Također u indukcijskom periodu dolazi do prezasićenja na $Ca(OH)_2$ dok koncentracija silikatnog iona pada. Indukcijski period u sustavu cement-voda može biti kratak. Dodatci za beton mogu znatno utjecati na trajanje indukcijskog perioda. Smatra se da je završetak indukcijskog perioda uzrokovan nukleacijom novog hidratacijskog produkta (C-S-H ili $Ca(OH)_2$).

Faza III (ubrzavajući period)

U ovom periodu dolazi do početka nukleacije i rasta nastalih C-S-H faza i $Ca(OH)_2$. Na česticama nastaju tanke ljuske C-S-H faze kao i nešto štapićastih AFt produkata. U daljnjem tijeku hidratacije snižava se koncentracija Ca^{2+} iona u tekućoj fazi, te se razvija velika količina topline. Isto tako počinju se stvarati tanke pločice $Ca(OH)_2$, dok C-S-H faze počinju uspostavljati vezu između zrna i kontinuiranog kostura novonastalih produkata. Faza ubrzavanja najčešće traje nekoliko sati nakon čega nastupa faza usporavanja.

Faza IV i V (period usporavanja i difuzije)

Predložene su tri pretpostavke za tumačenje perioda usporavanja:

1. otapanje C_3S postaje limitirajući korak za brzinu hidratacije,
2. difuzija reaktanata kroz sve deblji sloj hidratacijskih produkata postaje za brzinu hidratacije također limitirajući korak,
3. formiranje hidrata inhibirano je ponestajanjem slobodnog prostora u hidratizirajućem kompozitu.

U ovom periodu se odvija reakcija između najveće količine gipsa i C_3A te nastaje etringit (AFt produkt). Ukoliko nema dovoljno sulfata, etringit se otapa i reagira s $Al(OH)_4^-$ dajući monosulfoaluminat hidrat (AFm produkt). Nakon toga slijedi period usporavanja hidratacije koji je izražen malom količinom razvijene topline. Ovaj proces je kontroliran difuzijom ionskih vrsta te odlaganjem produkata u sustavu čija je poroznost smanjena.[3,4,5,7]

1.3.5.3. Kinetika hidratacije

Stupanj hidratacije glavnih konstituenata u portland cementu uobičajeno se određuje kvantitativnom rendgenskom analizom.
Većina cementa izreagira s vodom već u prvih nekoliko dana, međutim pojedini sastojci klinkera reagiraju različitim brzinama. Prema reaktivnosti poredak čistih mineralnih faza portland cementnog klinkera je: $C_3A > C_3S > C_4AF > C_2S$. Međutim bitan utjecaj na sastav klinkera i njegovu reaktivnost imaju upotrebljene sirovine za njegovo dobivanje.

Finoća cementa povećava brzinu hidratacije, pri čemu važnu ulogu ima raspodjela anhidritnih čestica. Raspodjela veličine anhidritnih čestica klinkera, koje reagiraju s vodom ili vodenom otopinom, utječe na vrijeme početka i trajanja pojedinog od triju osnovnih procesa koji kotroliraju brzinu hidratacije cementa, a to su:

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

Brzina hidratacije cementa ovisi i o utjecajima okoline. Jedan od njih je temperatura. Povišenjem temperature povećava se početna brzina hidratacije, međutim u kasnijim periodima stupanj hidratacije i čvrstoće mogu biti manji. Pri povišenoj temperaturi u reakcijama hidratacije brže se troši gips, a smanjuje se stabilnost formiranih AFt-faza.

Osim utjecaja okolne temperature hidratizirajućem cementnom kompozitu temperaturu uvjetuje i temperaturno stanje polaznih komponenata (cementa, vode, agregata) te vrsta i količina upotrebljenog cementa, odnosno njegova hidratacijska toplina.[4]

1.3.5.4. Toplina hidratacije

Toplina hidratacije je toplina koja se oslobađa reakcijom cementa i vode. Ta oslobođena toplina kod običnih građevinskih radova gubi se isijavanjem u okolinu, međutim kod masivnih objekata u tako velikoj masi može doseći i vrlo visoke vrijednosti. Zbog slabe toplinske vodljivosti betona može doći do znatnih promjena i porasta temperature u masi betona. Takvo unutarnje zagrijavanje dovodi do povećanja brzine hidratacije, što uvjetuje brzinu sušenja betonske mase te povećanje skupljanja i pojave lokalnih naprezanja. Na taj način stvaraju se uvjeti za nastajanje brojnih šupljina i pukotina u betonu koji stvrdnjava te se narušava kompaktnost betona i istovremeno otvara put za ulaz agresivnih voda u betonsku masu, koje dovršavaju njegovo razaranje. Zbog toga je vrlo važno poznavati toplinu hidratacije cementa. Cement je jedini termički aktivni sastojak koji daje sliku o količini i temperaturi koja bi se mogla postići u masi objekta primjenom tog cementa.

1.4. DODATCI PORTLAND CEMENTU

Utjecaji na hidrataciju portland cementa mogu se podijeliti na: vanjske (omjer između vode i veziva, tj. cementa (V/C-omjer), temperatura, način pripreme svježe paste i slično) i na utjecaje koji su vezani za prirodu svih komponenata u cementnom kompozitu. Portland cementu se dodaju različiti dodatci (aditivi) i to uglavnom radi utjecaja 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 cementom 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.[8]

1.4.1. Otpadno ambalažno staklo

Staklo je u fizikalnom smislu jako pothlađena talina. Nadalje, staklo je amorfna tvar koja nastaje hlađenjem i skrućivanjem taline bez kristalizacije. Pri normalnim uvjetima je u čvrstom agregatnom stanju. Staklo je anorganske oksidne prirode i uvijek se prikazuje sadržajem kiselih, baznih i amfoternih oksida, koji se u staklo uvode u obliku oksida, karbonata, silikata, sulfata, borata itd.

Stakla se općenito klasificiraju i nazivaju prema svome kemijskom sastavu i/ili prema namjeni. Za silikatna stakla kemijski naziv odnosi se na onaj oksid koji je, osim silicijevog dioksida u njima karakterističan ili najviše zastupljen.

Glavne vrste silikatnih stakala:

1) Natrijsko-kalcijsko (natrijsko)
2) Kalijsko-kalcijsko (kalijsko)
3) Olovno staklo
4) Borosilikatno
5) Alumosilikatno staklo.

Ambalažno staklo obuhvaća najrazličitije vrste boca za piće (boce za vino, pivo, žestoka pića, sokove, bezalkoholna osvježavajuća pića, mineralnu vodu i sl.), staklenke za prehrambene proizvode, boce i spremnike za kemikalije, bočice za lijekove, kozmetičke proizvode itd.

Najčešće je to natrijsko-kalcijsko staklo, kemijski neutralno, prozirno ili obojeno, a izrađuje se strojnim puhanjem.

Staklo za bezbojne boce sadrži 71-73 % SiO_2, 12,5-13 % Na_2O, 9-12 % CaO, 0,1-3 % MgO i 1,4-2,5 % Al_2O_3. Dodatak Al_2O_3 daje mu kemijsku otpornost (interakcija stakla, ambalaže sa sadržajem), dok dodatak oksida željeza, mangana ili kroma staklo boji zeleno ili smeđe. Također cilindrični ili sferični oblik daje boci veću otpornost prema unutarnjem tlaku.[9]

1.5. METODE ODREĐIVANJA TOPLINE HIDRATACIJE

Toplina hidratacije ne ovisi samo o kemijskom sastavu cementa nego i o konstitucijskom stanju u kojem se klinker nalazi, tj. o odnosu kristalne i staklaste faze, načinu obrade klinkera po izlasku iz peći, specifičnoj površini cementnog praha odnosno finoći mljevenja, vodocementnom faktoru, prethodnoj hidrataciji te o temperaturi.

Određivanje topline hidratacije cementa ima dvostruki cilj:

- da se utvrde termokemijska svojstva cementa, čime se utvrđuje je li cement visoke ili niske topline hidratacije, kako bi se na temelju tih rezultata mogla razraditi tehnologija niskotermičkih cemenata
- da se predvide moguća termička naprezanja u građevinskom objektu (betonu) kao posljedica topline nastale hidratacijom.

Metode određivanja topline hidratacije mogu se podijeliti na računske i eksperimentalne. Eksperimentalne metode izvode se pomoću kalorimetrijskih uređaja, te se s obzirom na vrstu i namjenu kalorimetra koriste dva tipa: kalorimetri s konstantnom i kalorimetri s promjenjivom temperaturom. Eksperimentalno određivanje topline hidratacije provodi se na dva načina: direktnom metodom ili indirektnom metodom.

U metode direktnog mjerenja spadaju adijabatska metoda i metoda termos boca, a u metode indirektnog mjerenja spada metoda otpanja.

Kod adijabatske metode nema izmjene topline između uzorka i okoline. Radi se o kalorimetru u kojem razvijena toplina ostaje akumulirana.

Kod metode termos boca razvijena toplina dijelom ostaje akumulirana u kalorimetru, a dijelom prelazi u vanjski medij, odnosno u vodu u kojoj se nalazi uronjena termos boca.

Kod metode otapanja određivanje topline hidratacije cementa temelji se na primjeni Hessovog zakona, prema kojem promjena u toplinskom sadržaju jednog sustava, pri prijelazu iz jednog u drugo stanje ne ovisi o putu kojim se vrši prijelaz, nego samo o početnom i konačnom stanju sustava.[1]

1.5.1. Određivanje topline hidratacije diferencijalnim kalorimetrom

Mikrokalorimetrija je suvremena istraživačka tehnika koja ima dvostruku primjenu kao analitička tehnika i termodinamička tehnika. Toplinski sadržaj (entalpija) je veličina koja je karakteristična i konstantna za određenu tvar, kao što je i njezina molekulska masa. Ako se još odredi i pokretačka sila reakcije (Gibbsova slobodna energija) i izračuna promjena entropije, termodinamička sila reakcije je upotpunjena. Pod pojmom „mikrokalorimetrija“ podrazumijeva se istraživačka tehnika koja omogućava kvantitativna određivanja topline u iznosu od $4 \cdot 10^{-4}$ J i više, registrira temperaturne promjene od 10^{-7} do 10^{-8} °C, uz male količine reakcijskih komponenti veličine µm u radnom volumenu uređaja 10 cm^3. Mikrokalorimetrija je kontinuirana i izravna metoda kod koje su subjektivne i sustavne pogreške zanemarive. Tijekom određivanja nije potrebno ni prekidati reakciju ni uzimati uzorke za analizu. Mikrokalorimetri također, omogućavaju praćenje fizikalno-kemijskih promjena, a razlikuju se:

- ✓ izoperibolni
- ✓ izotermni (s faznim prijelazom i s termoelektričnom pumpom)
- ✓ adijabatski i
- ✓ kondukcijski.

Osnovni kalorimetrijski uređaji mogu biti izvedeni kao zatvoreni ili otvoreni kalorimetri. Kod zatvorenih mjerenje se izvodi uz konstantan volumen pa je izmjerena toplina jednaka promjeni unutarnje energije sustava ΔU. Kod otvorenih kalorimetara mjerenje se izvodi uz konstantan tlak pa je izmjerena toplina reakcije jednaka promjeni entalpije ΔH. Razlika između ΔU i ΔH bit će značajna kod procesa u kojima sudjeluju plinovi, tj. kod procesa gdje se plinovi stvaraju ili apsorbiraju.

U diferencijalnim kalorimetrima primjenjuje se sustav s dvije kalorimetrijske jedinice, a od njih se traži velika osjetljivost. Kod ovakvih kalorimetara primjenjuje se diferencijalni signal između dvije serije termoparova. Proces mikrokalorimetrije odvija se samo u jednoj od kalorimetrijskih jedinica, a druga služi kao referentna jedinica čime se uklanjaju ili smanjuju pogreške utjecaja okoline.

2. EKSPERIMENTALNI DIO

2.1. CILJ RADA

U eksperimentalnom dijelu rada ispitivan je utjecaj dodatka otpadnog ambalažnog stakla različite finoće mliva (<45 µm te od 125-250 µm) na toplinu hidratacije portland cementa CEM I 42,5 R pri temperaturi 20 °C i omjeru voda-kruto V/K = 0,5 uz dodatak 10, 20 i 30 mas. % otpadnog ambalažnog stakla prvo finoće mliva <45 µm, a zatim i finoće mliva od 125-250 µm.

Uspoređivanjem dobivenih rezultata topline, brzine oslobađanja topline, te stupnja hidratacije bez dodataka i s dodatkom otpadnog ambalažnog stakla mogu se izvesti zaključci o utjecaju otpadnog ambalažnog stakla na hidratacijske procese cementnog kompozita.

2.2. MATERIJALI

2.2.1. Portland cement, CEM I 42,5 R

U radu je korišten portland cement prema normi (HRN EN 197-1, HRN EN 197-2) CEM I 42,5 R kao komercijalni proizvod cementare CEMEX Hrvatska iz Kaštel Sućurca. Ovu vrstu cementa odlikuju različite karakteristike, a to su: vrlo visoka i rana čvrstoća, kratak period početka vezivanja, optimalna obradljivost te znatan razvoj topline hidratacije.[10]

Kemijski sastav (određen EDXRF-eng. Energy Dispersive X-ray Fluoroscence uređajem prikazanim na *slici 6*) i fizikalno mehanička svojstva prikazana su u *tablici 2*.



Slika 6. *EDXRF uređaj za kvantitativnu analizu.*

Tablica 2. *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 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_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		

2.2.2. Otpadno ambalažno staklo

Otpadno ambalažno staklo prikazano na *slici 7* je usitnjeno i oprano, zatim sušeno pri temperaturi 105 °C. Nakon toga samljeveno u kugličnom mlinu sat vremena i na kraju prosijano kroz seriju laboratorijskih sita. Kemijski sastav određen je metodom rendgenske fluorescentne analize u EDXRF uređaju i prikazan je u *tablici 3*.



Slika 7. *Korišteno otpadno ambalažno staklo.*

Tablica 3. *Kemijski sastav otpadnog ambalažnog stakla.*

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

2.3. PRIPREMA UZORAKA ZA MIKROKALORIMETRIJSKA MJERENJA

Uzorci za mikrokalorimetrijska mjerenja pripremljeni su homgenizacijom portland cementa CEM I 42,5 R i otpadnog ambalažnog stakla s ultračistom vodom (2 mL). Masa uzorka iznosila je 4,0 g. Vodocementni (V/C), odnosno voda/kruto (V/K) omjer je konstantan i njegov iznos za sve uzorke je 0,5. Udjel otpadnog ambalažnog stakla iznosio je 10, 20 i 30 % u odnosu na masu cementa. Temperatura mjerenja u diferencijalnom mikrokalorimetru bila je 20 °C.

U *tablici 4* prikazane su korištene mase otpadnog ambalažnog stakla i cementa u uzorku od 4,0 g.

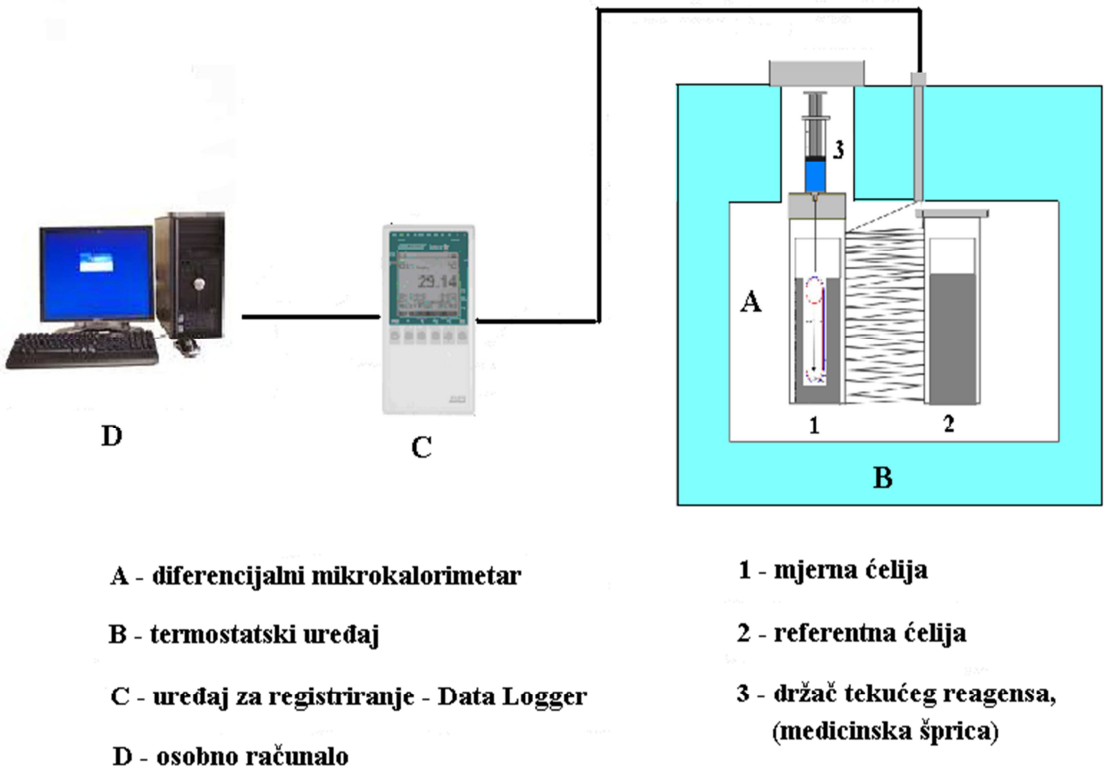
Tablica 4. Korištene *mase otpadnog ambalažnog stakla različite finoće mliva i portland cementa u masi uzorka od 4,0 g.*

Finoća mliva <45 µm			Finoća mliva 125-250 µm		
Uzorak	Masa cementa, g	Masa otpadnog ambalažnog stakla, g	Uzorak	Masa cementa, g	Masa otpadnog ambalažnog stakla, g
C	4,0	0,0	C	4,0	0,0
C10	3,6	0,4	C102	3,6	0,4
C20	3,2	0,8	C202	3,2	0,8
C30	2,8	1,2	C302	2,8	1,2

2.4. APARATURA

2.4.1. Diferencijalna mikrokalorimetrija

Aparatura (prikazana na *slici 8*) se sastoji od nekoliko osnovnih dijelova kojima se mogu pratiti i određivati toplinski učinci procesa i reakcija koji se događaju u reakcijskom sustavu cement-dodatak-voda. Osnovni dijelovi aparature su: DMK (diferencijalni mikrokalorimetar) s termostatskim uređajem, DATA Logger ALMEMO 2390-8 i osobno računalo.



Slika 8. *Aparatura za praćenje razvijanja topline hidratacije.*[3]

Određivanje točne mase uzorka vrši se pomoću analitičke vage, nakon čega se odvaga stavlja u držač uzorka, a zatim u mjernu ćeliju kalorimetra. Držač uzorka izrađen je od dva dijela: vanjski dio je izrađen od Al-folije, a unutrašnji dio od polietilenske folije (PE). Tanka polietilenska vrećica otporna je na agresivnost reakcijske smjese cementa i vode. Vanjska Al-folija osigurava dobar i brz prijenos topline na stjenke mjerne ćelije mikrokalorimetra. Dimenzije držača odgovaraju dimenzijama reakcijske ćelije. Držač tekuće faze je zapravo medicinska šprica točno definiranog volumena. U uzorku cementa napravi se rupa tako da je debljina sloja uzorka u svim smjerovima približno

jednaka u cilju ravnomjernog kontakta između cementa i vode. Uzorak je spreman za mjerenje kada se mikrokalorimetrijska ćelija zatvori čepom u kojem se nalazi šprica s vodom. Nakon toga uključi se Data Logger, tj. uređaj za registriranje mjerne veličine, kojim se prati toplinsko uravnoteženje temperature u mjernoj i referentnoj ćeliji. Uzorak se termostatira dok vrijednost promjene naponske veličine registrirane na Data Loggeru ne postignu vrijednosti manje od ± 1,0 $\mu V\ h^{-1}$. Kada se postigne ovo stanje (nakon 48 sati), započinje se mjerenje pritiskom medicinske šprice, čime se ostvaruje kontakt cementa s vodom. Tim kontaktom definiran je početak hidratacije. Izmjerene vrijednosti oslobođene topline hidratacije u ovisnosti o vremenu, $\Delta U = f(t)$, unose se u računalo, gdje se vrši obrada podataka te dobiva grafički prikaz rezultata u obliku DMK-krivulje (diferencijalne mikrokalorimetrijske krivulje). Dobiveni rezultati se pomoću računalnog programa „Hidratacije cementa“ obrađuju i izrađuju sljedeće veličine kao što su:

→ topline hidratacije

→ brzina oslobađanja topline i

→ stupanj proreagiranosti u ovisnosti o vremenu hidratacije.

Ovaj program prati funkciju $\Delta(t) = f(t)$ te očitava parove zabilježenih vrijednosti Data Loggera za svako određeno vrijeme i prati jednadžbu:

$$Q(t) = Q_1(t) + Q_2(t) \tag{11}$$

gdje je:

Q(t)-ukupna odlobođena toplina tijekom procesa hidratacije

$Q_1(t)$-toplina koja se oslobodi u mjernoj ćeliji i koja uzrokuje promjene temperature

$Q_2(t)$-toplina koja se izmjeni s okolinom.

Toplina koja se oslobodi u mjernoj ćeliji ; Q_1 :

$$Q_1(t) = (C_p / g_0) \cdot \Delta(t) \tag{12}$$

Toplina koja se izmjeni s okolinom, može se prikazati izrazom:

$$Q_2(t) = (C_p / g_0) \cdot \beta \cdot S \cdot P(t) \tag{13}$$

Uvrštavanjem gornjih izraza u jednadžbu dobiva se:

$$Q(t) = (C_p / g_0) \cdot \Delta(t) + (C_p / g_0) \cdot \beta \cdot S \cdot P(t) \tag{14}$$

gdje je:

C_p-toplinski kapacitet praznog uređaja, J/°C,

C_p (cem), C_p (H_2O), C_p (PE), C_p (Al)-toplinski kapaciteti cementa, vode, PE i Al koji se unose u kalorimetar prilikom mjerenja, a iznose:

$$C_p\ (cem) = m_{cem} \cdot c_p(cem) \qquad c_p(cem) = 0{,}8372\ J\ g^{-1}\ °C^{-1} \qquad (15)$$

$$C_p\ (H_2O) = m_{H2O} \cdot c_p(H_2O) \qquad c_p(H_2O) = 4{,}1860\ J\ g^{-1}\ °C^{-1} \qquad (16)$$

$$C_p(PE) = m_{PE} \cdot c_p(PE) \qquad c_p(PE) = 2{,}0930\ J\ g^{-1}\ °C^{-1} \qquad (17)$$

$$C_p\ (Al) = m_{Al} \cdot c_p(Al) \qquad c_p(Al) = 0{,}8958\ J\ g^{-1}\ °C^{-1} \qquad (18)$$

g_e-faktor proporcionalnosti, µV/°C

β-konstanta hlađenja, min^{-1}

Δ(t)-izmjerena vrijednost naponske veličine.

Toplina koju oslobađa jedinica mase cementa određuje se dijeljenjem ukupno oslobođene topline s masom uzorka, prema jednadžbi:

$$q(t) = Q(t) / m \qquad (19)$$

gdje je:

Q(t)-toplina hidratacije u određenom vremenu t,

m-masa ispitivanog uzorka (cement + otpadno ambalažno staklo)

Mkrokalorimetrija se smatra općenitom analitičkom metodom, ona se može koristiti i za određivanje stupnja proreagiranosti kod praćenja procesa.

Stupanj proreagiranosti je definiran kao odnos oslobođene topline u vremenu Q(t) i ukupne oslobođene topline, Q_{uk}:

$$\alpha(t) = Q(t) / Q_{uk} \qquad (20)$$

proces hidratacije se odvija određenim intenzitetom i brzinom, pa se smatra da se sva toplina osobodi u prva 72 sata hidratacije. Stoga se toplina hidratacije nakon 72 sata može zamijeniti s vrijednošću ukupno oslobođene topline gdje slijedi da je:

$$Q_{72} = Q_{uk} \qquad (21)$$

Odnosno stupanj proreagiranosti α:

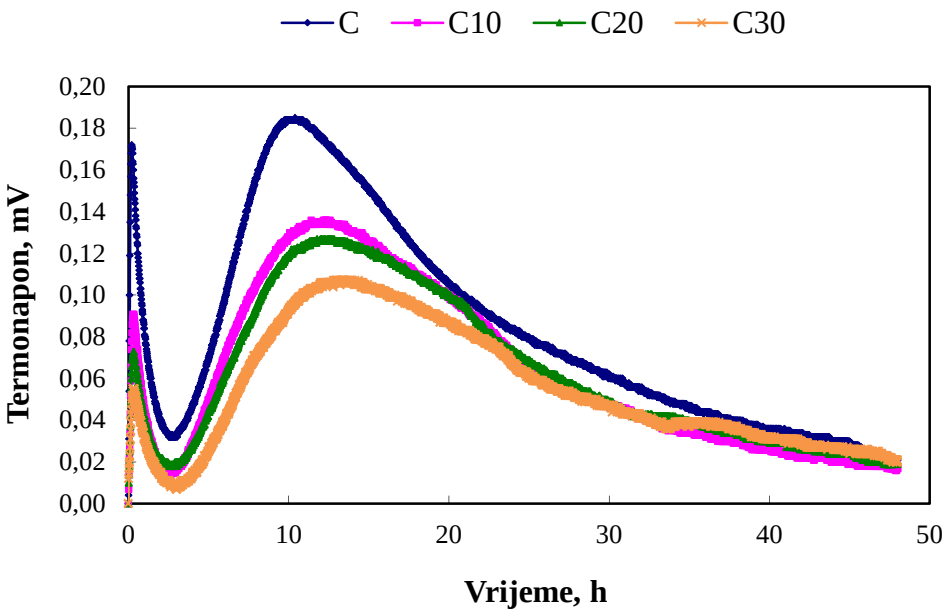
$$\alpha(t) = Q(t) / Q_{72} \qquad (22)$$

Osim pomoću diferencijalne kalorimetrije, stupanj proreagiranosti se može odrediti i drugim metodama kao npr. metodama otapanja. Ove metode nisu izravne niti omogućuju kontinuirano praćenje topline hidratacije zbog toga je potrebno zaustavljati proces u određenom vremenu hidratacije, što može prouzročiti određene poteškoće pri reproducibilnosti rezultata.

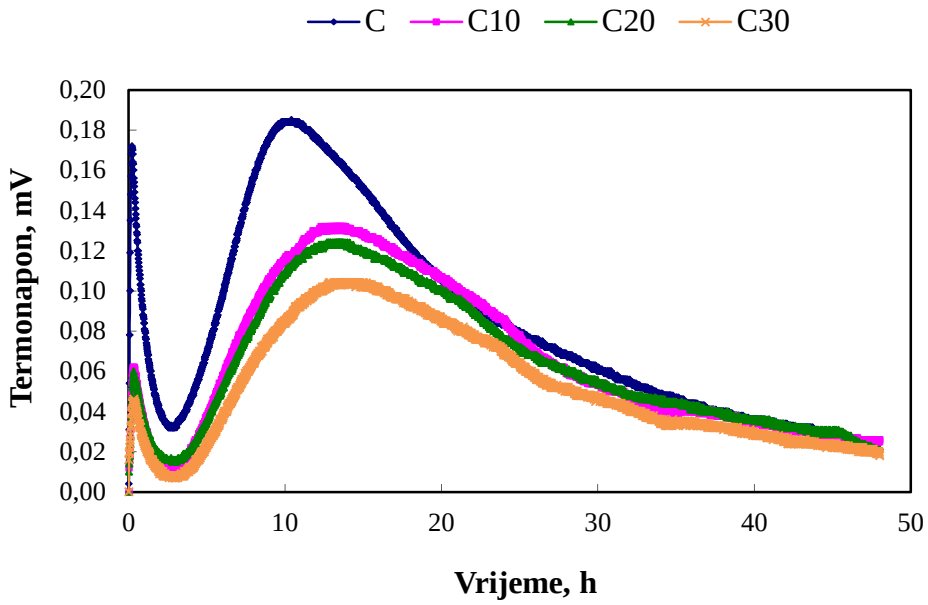
3. REZULTATI I RASPRAVA

Primjenom diferencijalne mikrokalorimetrije dobiveni su rezultati ovisnosti diferencijalnog naponskog signala ΔU u ovisnosti o vremenu hidratacije za portland cement CEM I 42,5 R bez dodataka i uz dodatak (10, 20 i 30) mas. % otpadnog ambalažnog stakla. Hidratacija se odvijala pri temperaturi 20 °C. Rezultati termonapona su prikazani u *tablicama 5-11* te pomoću DMK krivulja.

Termonaponske vrijednosti za uzorke cementa bez dodatka i uz različite dodatke (10, 20, 30) mas. % otpadnog ambalažog stakla finoće mliva <45 μm određene diferencijalno mikrokalorimetrijom prikazane su na *slici 9* te za finoću mliva 125-250 na *slici 10*. Tijekom hidratacije javljaju se efekti koji se očituju u obliku maksimuma i minimuma u različitim vremenima. Prvi pikovi se javljaju odmah nakon kontakta vode i cementnog kompozita i traju kratko. U tom periodu koji se može nazvati početnim odvijaju se reakcije kvašenja, otapanja i hidrolize. Neposredno nakon kontakta cementa s vodom odvija se izmjena iona između čvrste i tekuće faze. Položaj i veličinu maksimuma određuje udio dodatka otpadnog ambalažnog stakla u cementnom kompozitu. Kod uzorka bez dodatka otpadnog ambalažnog stakla registrira se vrlo izražen glavni maksimum, a povećanjem udjela otpadnog ambalažnog stakla taj maksimum postaje sve manje izražen. Također povećanjem udjela otpadnog ambalažnog stakla maksimumi poprimaju sve niže vrijednosti i pomiču se udesno što se može objasniti kasnijim vremenom hidratacije. Nakon maksimuma pojavljuje se period usporavanja hidratacije kojeg karakterizira manja količina razvijene topline i smanjena ukupna brzina hidratacije.



Slika 9. *Ovisnost termonapona o vremenu hidratacije cementnih uzoraka uz različite dodatke otpadnog ambalažnog stakla finoće mliva <45 µm.*



Slika 10. *Ovisnost termonapona o vremenu hidratacije cementnih uzpraka uz različite dodatke otpadnog ambalažnog stakla finoće mliva 125-250 µm.*

Uz primjenu odgovarajućeg računalnog programa te konstantnih karakteristika mjernog uređaja i toplinskih kapaciteta (cement, voda, polietilenska vrećica i aluminijska folija) moguće je izračunati rezultate topline hidratacije, brzine oslobađanja topline te stupnja proreagiranosti.

Vrijednosti topline hidratacije, brzine oslobađanja topline i stupnja proreagiranosti cementnih uzoraka bez dodatka i uz različite dodatke otpadnog ambalažnog stakla finoće mliva <45 µm i finoće mliva 125-250 µm prikazani su u *tablicama 5-11* i grafički na *slikama 11-16*.

Tablica 5. *Vrijednosti topline hidratacije, brzine oslobađanja topline te stupnja proreagiranosti u ovisnosti o vremenu hidratacije za uzorak čistog cementa bez dodataka.*

Vrijeme	Termonapon	Toplina hidratacije	Brzina oslobađanja topline	Stupanj proreagiranosti
h	μV	$J\ g^{-1}$	$J\ g^{-1}\ h^{-1}$	α
0	0	0,0000	0,0000	0,0000
1	84	5,0140	5,0140	0,0179
2	40	6,3747	1,3607	0,0228
3	33	7,8554	1,4808	0,0281
4	47	10,2574	2,4020	0,0366
5	69	13,8015	3,5440	0,0493
6	97	18,7479	4,9464	0,0670
7	129	25,2621	6,5142	0,0902
8	156	32,9967	7,7346	0,1178
9	176	41,5950	8,5983	0,1486
10	184	50,4263	8,8313	0,1801
11	183	59,1001	8,6738	0,2111
12	176	67,3683	8,2682	0,2406
13	168	75,2446	7,8763	0,2687
14	160	82,7412	7,4966	0,2955
15	150	89,7386	6,9975	0,3205
16	140	96,2614	6,5228	0,3438
17	131	102,3693	6,1079	0,3656
18	121	107,9903	5,6210	0,3857
19	113	113,2560	5,2657	0,4045
20	105	118,1420	4,8860	0,4219
21	100	122,8273	4,6853	0,4387
22	93	127,1560	4,3286	0,4541
23	88	131,2718	4,1158	0,4688
24	84	135,2099	3,9381	0,4829
25	79	138,8985	3,6886	0,4961
26	76	142,4691	3,5706	0,5088
27	72	145,8377	3,3686	0,5208
28	68	149,0164	3,1787	0,5322
29	64	152,0052	2,9888	0,5429
30	61	154,8639	2,8587	0,5531
31	58	157,5802	2,7163	0,5628
32	54	160,0944	2,5142	0,5718
33	52	162,5381	2,4437	0,5805
34	48	164,7675	2,2294	0,5885
35	46	166,9264	2,1589	0,5962
36	44	168,9904	2,0640	0,6035
37	41	170,8998	1,9094	0,6104
38	40	172,7862	1,8864	0,6171
39	37	174,5057	1,7195	0,6232
40	36	176,2022	1,6965	0,6293
41	35	177,8512	1,6490	0,6352
42	34	179,4528	1,6016	0,6409
43	32	180,9472	1,4944	0,6462
44	30	182,3467	1,3995	0,6512
45	29	183,7110	1,3643	0,6561
46	25	184,8487	1,1377	0,6602
47	23	185,9159	1,0672	0,6640
48	21	186,8883	0,9723	0,6675

Tablica 6. *Vrijednosti topline hidratacije, brzine oslobađanja topline te stupnja hidratacije u ovisnosti o vremenu hidratacije za uzorak cementa uz dodatak 10 % otpadnog ambalažnog stakla finoće mliva <45 μm.*

Vrijeme	Termonapon	Toplina hidratacije	Brzina oslobađanja topline	Stupanj proreagiranosti
h	μV	J g^{-1}	J g^{-1} h^{-1}	α
0	0	0,0000	0,0000	0,0000
1	46	2,7458	2,7458	0,0098
2	19	3,3175	0,5717	0,0118
3	16	4,0403	0,7228	0,0144
4	30	5,6354	1,5951	0,0201
5	50	8,2531	2,6178	0,0295
6	71	11,8799	3,6267	0,0424
7	90	16,3840	4,5041	0,0585
8	106	21,6109	5,2269	0,0772
9	118	27,3584	5,7476	0,0977
10	128	33,5562	6,1978	0,1198
11	132	39,8704	6,3143	0,1424
12	135	46,3148	6,4444	0,1654
13	134	52,6629	6,3481	0,1881
14	131	58,8441	6,1812	0,2102
15	126	64,7635	5,9194	0,2313
16	120	70,3860	5,6224	0,2514
17	115	75,7833	5,3973	0,2707
18	110	80,9433	5,1600	0,2891
19	106	85,9256	4,9824	0,3069
20	99	90,5391	4,6134	0,3234
21	94	94,9396	4,4006	0,3391
22	86	98,9238	3,9842	0,3533
23	80	102,6476	3,7238	0,3666
24	73	106,0270	3,3793	0,3787
25	67	109,1338	3,1068	0,3898
26	61	111,9557	2,8220	0,3998
27	58	114,6720	2,7163	0,4095
28	54	117,1862	2,5142	0,4185
29	50	119,5106	2,3243	0,4268
30	48	121,7644	2,2539	0,4349
31	45	123,8637	2,0992	0,4424
32	42	125,8205	1,9568	0,4494
33	38	127,5753	1,7548	0,4556
34	37	129,3192	1,7440	0,4619
35	34	130,8964	1,5771	0,4675
36	33	132,4505	1,5541	0,4730
37	30	133,8377	1,3873	0,4780
38	31	135,3214	1,4836	0,4833
39	27	136,5540	1,2327	0,4877
40	26	137,7759	1,2218	0,4921
41	24	138,8906	1,1147	0,4960
42	23	139,9700	1,0795	0,4999
43	22	141,0020	1,0320	0,5036
44	20	141,9269	0,9249	0,5069
45	21	142,9359	1,0090	0,5105
46	19	143,8132	0,8774	0,5136
47	18	144,6554	0,8421	0,5166
48	17	145,4501	0,7947	0,5195

Tablica 7. *Vrijednosti topline hidratacije, brzine oslobađanja topline te stupnja hidratacije u ovisnosti o vremenu hidratacije za uzorak cementa uz dodatak 20 % otpadnog ambalažnog stakla finoće mliva <45 μm.*

Vrijeme	Termonapon	Toplina hidratacije	Brzina oslobađanja topline	Stupanj proreagiranosti
h	μV	J g^{-1}	J g^{-1} h^{-1}	α
0	0	0,0000	0,0000	0,0000
1	42	2,5070	2,5070	0,0090
2	22	3,3067	0,7997	0,0118
3	20	4,2316	0,9248	0,0151
4	27	5,5987	1,3671	0,0200
5	44	7,8950	2,2963	0,0282
6	62	11,0579	3,1629	0,0395
7	79	15,0154	3,9576	0,0536
8	94	19,6605	4,6451	0,0702
9	110	25,0772	5,4167	0,0896
10	119	30,8356	5,7583	0,1101
11	124	36,7823	5,9468	0,1314
12	127	42,8470	6,0647	0,1530
13	126	48,8154	5,9683	0,1743
14	124	54,6766	5,8612	0,1953
15	122	60,4428	5,7663	0,2159
16	118	65,9947	5,5519	0,2357
17	114	71,3568	5,3621	0,2548
18	110	76,5290	5,1722	0,2733
19	104	81,3920	4,8630	0,2907
20	100	86,0896	4,6976	0,3075
21	94	90,4779	4,3883	0,3231
22	86	94,4621	3,9842	0,3374
23	78	98,0665	3,6044	0,3502
24	74	101,5300	3,4635	0,3626
25	68	104,6843	3,1543	0,3739
26	64	107,6731	2,9888	0,3845
27	59	110,4124	2,7393	0,3943
28	55	112,9741	2,5617	0,4035
29	51	115,3459	2,3718	0,4119
30	49	117,6472	2,3013	0,4202
31	44	119,6745	2,0273	0,4274
32	42	121,6436	1,9691	0,4344
33	42	123,6371	1,9935	0,4416
34	41	125,5710	1,9338	0,4485
35	40	127,4573	1,8864	0,4552
36	38	129,2365	1,7792	0,4616
37	35	130,8611	1,6246	0,4674
38	34	132,4627	1,6016	0,4731
39	33	134,0168	1,5541	0,4786
40	30	135,4041	1,3873	0,4836
41	29	136,7683	1,3642	0,4885
42	27	138,0254	1,2571	0,4929
43	26	139,2473	1,2218	0,4973
44	24	140,3620	1,1147	0,5013
45	25	141,5608	1,1989	0,5056
46	21	142,5087	0,9479	0,5090
47	21	143,5055	0,9968	0,5125
48	19	144,3828	0,8774	0,5157

Tablica 8. *Vrijednosti topline hidratacije, brzine oslobađanja topline te stupnja hidratacije u ovisnosti o vremenu hidratacije za uzorak cementa uz dodatak 30 % otpadnog ambalažnog stakla finoće mliva <45 μm.*

Vrijeme	Termonapon	Toplina hidratacije	Brzina oslobađanja topline	Stupanj proreagiranosti
h	μV	J g^{-1}	J g^{-1} h^{-1}	α
0	0	0,0000	0,0000	0,0000
1	31	1,8504	1,8504	0,0066
2	14	2,3071	0,4567	0,0082
3	8	2,6134	0,3064	0,0093
4	13	3,2916	0,6782	0,0118
5	25	4,6249	1,3333	0,0165
6	40	6,7069	2,0820	0,0240
7	56	9,5606	2,8536	0,0341
8	71	13,1139	3,5534	0,0468
9	83	17,2002	4,0863	0,0614
10	93	21,7367	4,5365	0,0776
11	100	26,5688	4,8321	0,0949
12	106	31,6734	5,1046	0,1131
13	106	36,7047	5,0313	0,1311
14	106	41,7359	5,0313	0,1491
15	103	46,5881	4,8522	0,1664
16	101	51,3576	4,7695	0,1834
17	99	56,0322	4,6746	0,2001
18	95	60,4924	4,4603	0,2160
19	90	64,7031	4,2107	0,2311
20	87	68,7959	4,0928	0,2457
21	83	72,6866	3,8907	0,2596
22	79	76,3874	3,7008	0,2728
23	75	79,8983	3,5110	0,2854
24	67	82,9807	3,0823	0,2964
25	60	85,7430	2,7623	0,3062
26	58	88,4715	2,7285	0,3160
27	54	90,9857	2,5142	0,3249
28	51	93,3697	2,3840	0,3335
29	49	95,6710	2,3013	0,3417
30	47	97,8774	2,2064	0,3496
31	43	99,8695	1,9921	0,3567
32	41	101,7911	1,9216	0,3635
33	39	103,6178	1,8267	0,3701
34	37	105,3495	1,7317	0,3762
35	37	107,1057	1,7562	0,3825
36	38	108,9216	1,8159	0,3890
37	38	110,7253	1,8037	0,3954
38	35	112,3499	1,6246	0,4012
39	33	113,8917	1,5419	0,4068
40	31	115,3387	1,4470	0,4119
41	30	116,7504	1,4117	0,4170
42	30	118,1744	1,4239	0,4221
43	28	119,4789	1,3046	0,4267
44	26	120,6886	1,2096	0,4310
45	26	121,9226	1,2341	0,4354
46	26	123,1567	1,2341	0,4398
47	24	124,2714	1,1147	0,4438
48	20	125,1718	0,9004	0,4470

Tablica 9. *Vrijednosti topline hidratacije, brzine oslobađanja topline te stupnja hidratacije u ovisnosti o vremenu hidratacije za uzorak cementa uz dodatak 10 % otpadnog ambalažnog stakla finoće mliva 125-250 µm.*

Vrijeme	Termonapon	Toplina hidratacije	Brzina oslobađanja topline	Stupanj proreagiranosti
h	µV	J g^{-1}	J g^{-1} h^{-1}	α
0	0	0,0000	0,0000	0,0000
1	34	2,0295	2,0295	0,0072
2	15	2,5092	0,4797	0,0090
3	12	3,0421	0,5329	0,0109
4	21	4,1489	1,1068	0,0148
5	38	6,1604	2,0115	0,0220
6	58	9,1578	2,9975	0,0327
7	76	12,9852	3,8274	0,0464
8	92	17,5476	4,5624	0,0627
9	106	22,7500	5,2024	0,0813
10	116	28,3782	5,6282	0,1014
11	122	34,2422	5,8641	0,1223
12	130	40,5105	6,2682	0,1447
13	132	46,8003	6,2898	0,1671
14	130	52,9462	6,1460	0,1891
15	128	58,9973	6,0510	0,2107
16	125	64,8937	5,8964	0,2318
17	120	70,5283	5,6346	0,2519
18	116	75,9854	5,4570	0,2714
19	110	81,1331	5,1478	0,2898
20	106	86,1155	4,9824	0,3076
21	101	90,8483	4,7328	0,3245
22	96	95,3438	4,4955	0,3405
23	90	99,5423	4,1985	0,3555
24	86	103,5753	4,0331	0,3699
25	76	107,0604	3,4851	0,3824
26	70	110,3096	3,2492	0,3940
27	63	113,2143	2,9047	0,4043
28	59	115,9658	2,7515	0,4142
29	56	118,5872	2,6214	0,4235
30	53	121,0661	2,4790	0,4324
31	50	123,4027	2,3366	0,4407
32	48	125,6565	2,2539	0,4488
33	43	127,6364	1,9799	0,4558
34	41	129,5580	1,9216	0,4627
35	40	131,4444	1,8864	0,4694
36	41	133,4026	1,9583	0,4764
37	39	135,2293	1,8267	0,4830
38	39	137,0804	1,8511	0,4896
39	37	138,8122	1,7318	0,4958
40	34	140,3893	1,5771	0,5014
41	34	142,0031	1,6138	0,5072
42	32	143,4975	1,4944	0,5125
43	31	144,9567	1,4592	0,5177
44	29	146,3088	1,3520	0,5225
45	28	147,6255	1,3168	0,5272
46	26	148,8352	1,2096	0,5316
47	26	150,0693	1,2341	0,5360
48	26	151,3033	1,2341	0,5404

Tablica 10. *Vrijednosti topline hidratacije, brzine oslobađanja topline te stupnja hidratacije u ovisnosti o vremenu hidratacije za uzorak cementa uz dodatak 20 % otpadnog ambalažnog stakla finoće mliva 125-250 µm.*

Vrijeme	Termonapon	Toplina hidratacije	Brzina oslobađanja topline	Stupanj proreagiranosti
h	µV	J g^{-1}	J g^{-1} h^{-1}	α
0	0	0,0000	0,0000	0,0000
1	35	2,0892	2,0892	0,0075
2	19	2,7954	0,7062	0,0100
3	16	3,5181	0,7228	0,0126
4	22	4,6357	1,1176	0,0166
5	36	6,5156	1,8799	0,0233
6	53	9,2391	2,7235	0,0330
7	69	12,7098	3,4707	0,0454
8	83	16,8205	4,1107	0,0601
9	97	21,5958	4,7752	0,0771
10	109	26,9161	5,3204	0,0961
11	116	32,5076	5,5915	0,1161
12	121	38,3120	5,8044	0,1368
13	123	44,1746	5,8626	0,1578
14	123	50,0128	5,8382	0,1786
15	120	55,6719	5,6591	0,1988
16	116	61,1289	5,4570	0,2183
17	113	66,4557	5,3268	0,2373
18	108	71,5208	5,0651	0,2554
19	104	76,4082	4,8874	0,2729
20	100	81,1058	4,6976	0,2897
21	96	85,6135	4,5077	0,3058
22	89	89,7523	4,1388	0,3205
23	83	93,6185	3,8662	0,3344
24	76	97,1403	3,5218	0,3469
25	71	100,4491	3,3089	0,3587
26	67	103,5804	3,1312	0,3699
27	64	106,5814	3,0011	0,3806
28	60	109,3804	2,7990	0,3906
29	57	112,0492	2,6688	0,4002
30	54	114,5757	2,5264	0,4092
31	52	117,0194	2,4437	0,4179
32	48	119,2488	2,2294	0,4259
33	46	121,4077	2,1589	0,4336
34	46	123,5911	2,1834	0,4414
35	45	125,7148	2,1237	0,4490
36	43	127,7313	2,0165	0,4562
37	40	129,5932	1,8619	0,4628
38	39	131,4321	1,8389	0,4694
39	37	133,1639	1,7318	0,4756
40	36	134,8604	1,6965	0,4816
41	35	136,5094	1,6490	0,4875
42	32	137,9916	1,4822	0,4928
43	31	139,4508	1,4592	0,4980
44	31	140,9222	1,4714	0,5033
45	30	142,3339	1,4117	0,5083
46	27	143,5788	1,2449	0,5128
47	23	144,6216	1,0428	0,5165
48	21	145,5939	0,9723	0,5200

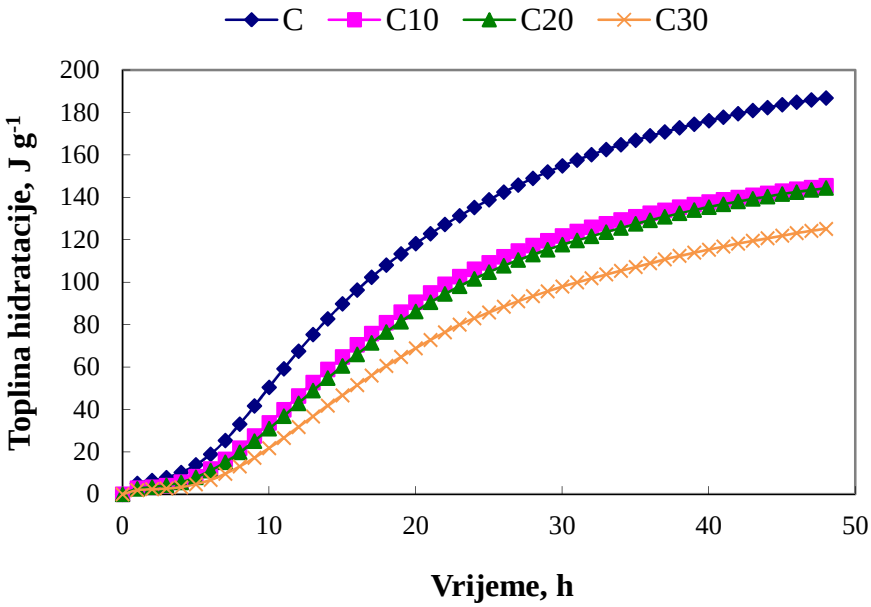
Tablica 11. *Vrijednosti topline hidratacije, brzine oslobađanja topline te stupnja hidratacije u ovisnosti o vremenu hidratacije za uzorak cementa uz dodatak 30 % otpadnog ambalažnog stakla finoće mliva 125-250 µm.*

Vrijeme	Termonapon	Toplina hidratacije	Brzina oslobađanja topline	Stupanj proreagiranosti
h	µV	J g^{-1}	J g^{-1} h^{-1}	α
0	0	0,0000	0,0000	0,0000
1	25	1,4923	1,4923	0,0053
2	10	1,7835	0,2913	0,0064
3	7	2,0791	0,2956	0,0074
4	12	2,7098	0,6307	0,0097
5	23	3,9360	1,2262	0,0141
6	37	5,8633	1,9274	0,0209
7	52	8,5149	2,6516	0,0304
8	64	11,6993	3,1845	0,0418
9	76	15,4534	3,7540	0,0552
10	84	19,5382	4,0848	0,0698
11	94	24,1222	4,5839	0,0862
12	100	28,9420	4,8198	0,1034
13	103	33,8676	4,9256	0,1210
14	104	38,8161	4,9486	0,1386
15	104	43,7525	4,9363	0,1563
16	101	48,5097	4,7573	0,1732
17	97	53,0649	4,5552	0,1895
18	92	57,3705	4,3056	0,2049
19	90	61,6179	4,2474	0,2201
20	85	65,5913	3,9734	0,2343
21	81	69,3870	3,7957	0,2478
22	77	72,9929	3,6059	0,2607
23	74	76,4686	3,4757	0,2731
24	70	79,7423	3,2736	0,2848
25	64	82,7067	2,9644	0,2954
26	58	85,3863	2,6796	0,3050
27	53	87,8408	2,4545	0,3137
28	50	90,1773	2,3366	0,3221
29	49	92,4909	2,3136	0,3303
30	47	94,6973	2,2064	0,3382
31	44	96,7490	2,0518	0,3455
32	42	98,7181	1,9691	0,3526
33	38	100,4729	1,7548	0,3588
34	34	102,0378	1,5649	0,3644
35	35	103,7113	1,6735	0,3704
36	35	105,3725	1,6613	0,3763
37	32	106,8547	1,4822	0,3816
38	32	108,3736	1,5189	0,3870
39	30	109,7731	1,3995	0,3920
40	29	111,1373	1,3643	0,3969
41	28	112,4541	1,3168	0,4016
42	25	113,6041	1,1499	0,4057
43	25	114,7907	1,1866	0,4100
44	24	115,9176	1,1269	0,4140
45	23	116,9971	1,0795	0,4178
46	23	118,0888	1,0917	0,4217
47	20	119,0014	0,9126	0,4250
48	18	119,8313	0,8299	0,4280

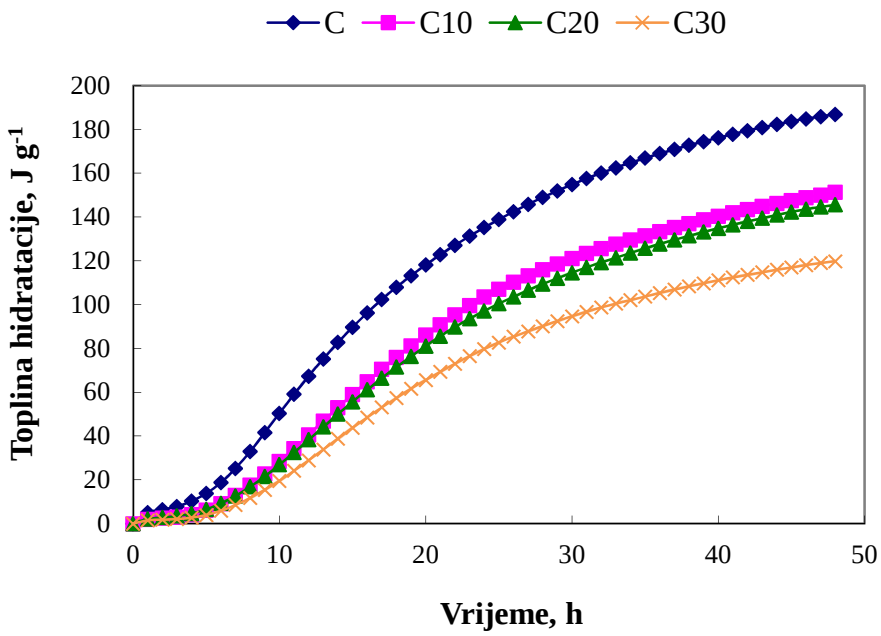
Iz dobivenih rezultata vidljiv je utjecaj otpadnog ambalažnog stakla na toplinu hidratacije. Povećanjem udjela otpadnog ambalažnog stakla opada konačna vrijednost topline u prvih 48 sati hidratacije. Vrijednost topline hidratacije cementa bez dodatka iznosi 186,8883 J g^{-1}. Uzorak uz dodatak 10 mas. % otpadnog ambalažnog stakla finoće mliva <45 µm razvija toplinu hidratacije od 145,4501 J g^{-1}, dok uzorak uz 30 mas. % finoće mliva <45 µm razvija toplinu hidratacije od 125,1718 J g^{-1}. Rezultati su očekivani zbog toga što se smanjuje udjel cementa koji je zapravo aktivna komponenta koja oslobađa toplinu.

Uzorak koji sadrži 10 mas. % otpadnog ambalažnog stakla finoće mliva 125-250 µm razvija toplinu hidratacijeod 153,3033 J g^{-1}, dok uzorak koji sadrži 30 mas. % otpadnog ambalažnog stakla finoće mliva 125-250 µm razvija toplinu hidratacije od 119,8313 J g^{-1}. Također rezultati pokazuju da se smanjuje udjel aktivne komponente koja oslobađa toplinu tj. udjel cementa.

Finoća mliva neznatno utječe na toplinu hidratacije. Kao što je već navedeno za udjel 10 mas. % otpadnog ambalažnog stakla finoće mliva <45 µm razvijena toplina hidratacije iznosi 145,4501 J g^{-1}, dok za isti udjel otpadnog ambalažnog stakla finoće mliva 125-250 µm razvijena toplina iznosi 153,3033 J g^{-1}.



Slika 11. *Ovisnost topline hidratacije o vremenu hidratacije za različite dodatke otpadnog ambalažnog stakla finoće mliva <45 µm.*

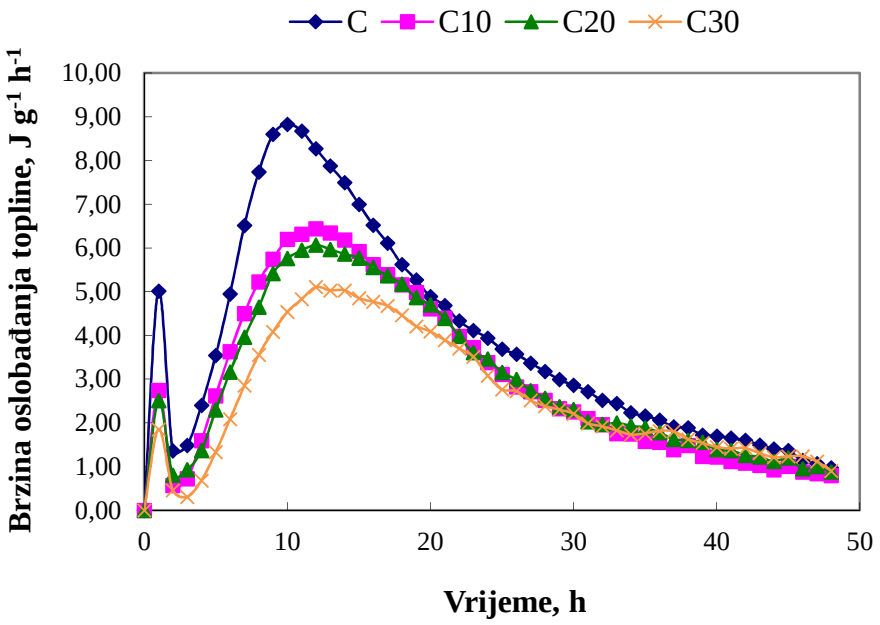


Slika 12. *Ovisnost topline hidratacije o vremenu hidratacije za različite dodatke otpadnog ambalažnog stakla finoće mliva 125-250 µm.*

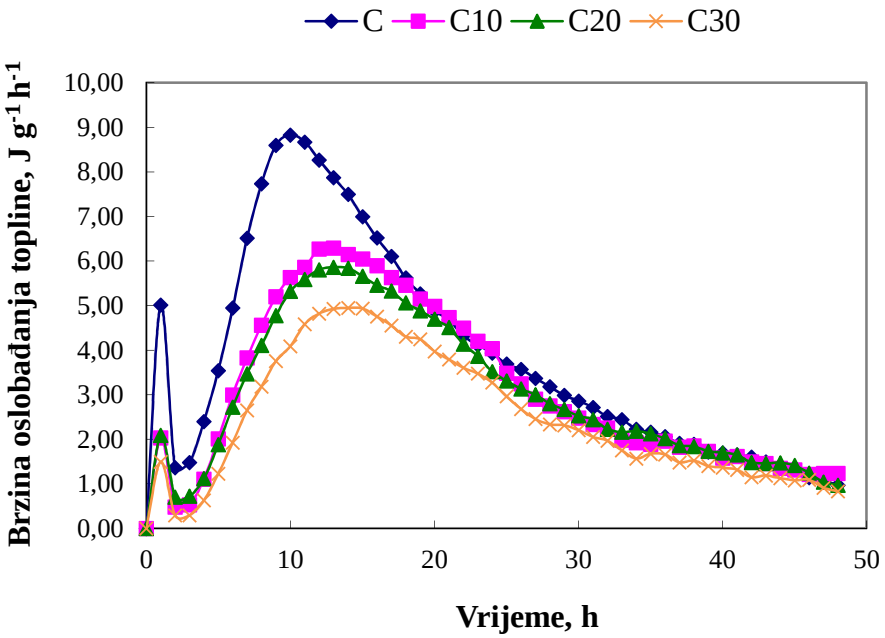
Krivulje brzine oslobađanja topline ponašaju se na isti način kao i krivulje termonapona. Iz rezultata za brzinu oslobađanja topline vidi se da udjel dodanog otpadnog ambalažnog stakla smanjuje brzinu oslobađanja topline i također vremenski odgađa pojavu maksimuma brzine oslobađanja topline. Maksimalna brzina oslobađanja topline za cementni uzorak bez dodatka iznosi 8,8313 J g^{-1} h^{-1}, a vrijeme postizanja te vrijednosti je 10 h. Maksimalna brzina osobađanja topline za dodatak 10 mas. % otpadnog ambalažnog stakla finoće mliva <45 µm iznosi 6,4444 J g^{-1} h^{-1} te vrijeme postizanja te vrijednosti 12 h, dok za dodatak 30 mas. % otpadnog ambalažnog stakla iste finoće mliva iznosi 5,1045 J g^{-1} h^{-1}.

Za dodatke 10 mas. % i 30 mas. % otpadnog ambalažnog stakla finoće mliva 125-250 vrijednosti maksimalnih brzina oslobađanja su 6,2898 J g^{-1} h^{-1} (za dodatak 10 mas. %), a vrijeme postizanja te vrijednosti je 13 h i 4,9486 J g^{-1} h^{-1} (za dodatak 30 mas. %).

Finoća mliva dodatno odgađa vrijeme postizanja maksimalne brzine oslobađanja topline za krupnije čestice otpadnog ambalažnog stakla što je i očekivano dok na maksimalnu brzinu neznatno utječe.



Slika 13. *Ovisnost brzine oslobađanja topline o vremenu hidratacije za različite dodatke otpadnog ambalažnog stakla finoće mliva <45 µm.*



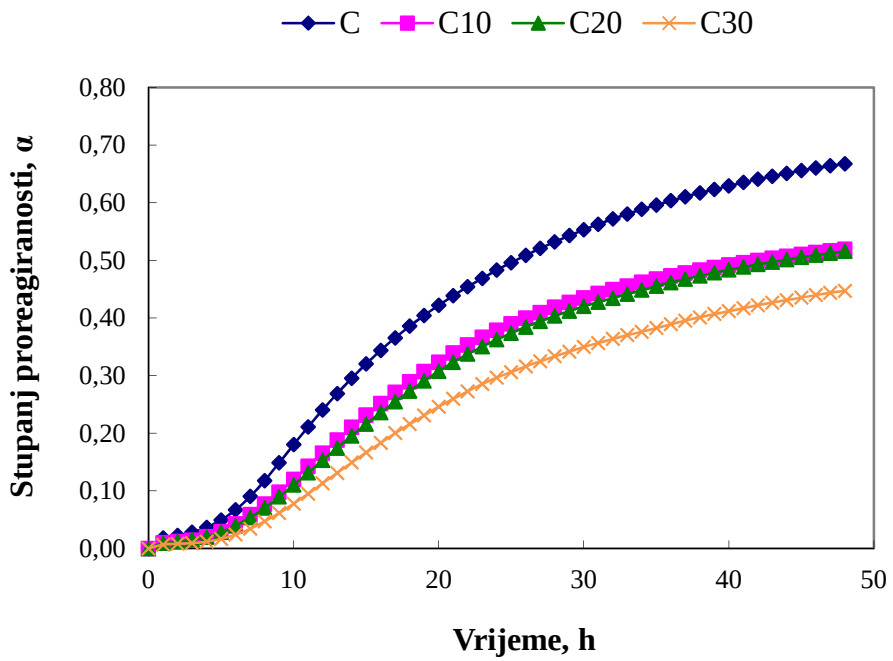
Slika 14. *Ovisnost brzine oslobađanja topline o vremenu hidratacije uz različite dodatke otpadnog ambalažnog stakla finoće mliva 125-250 µm.*

Krivulje stupnja proreagiranosti pokazuju sličnost s ponašanjem krivulja topline hidratacije.

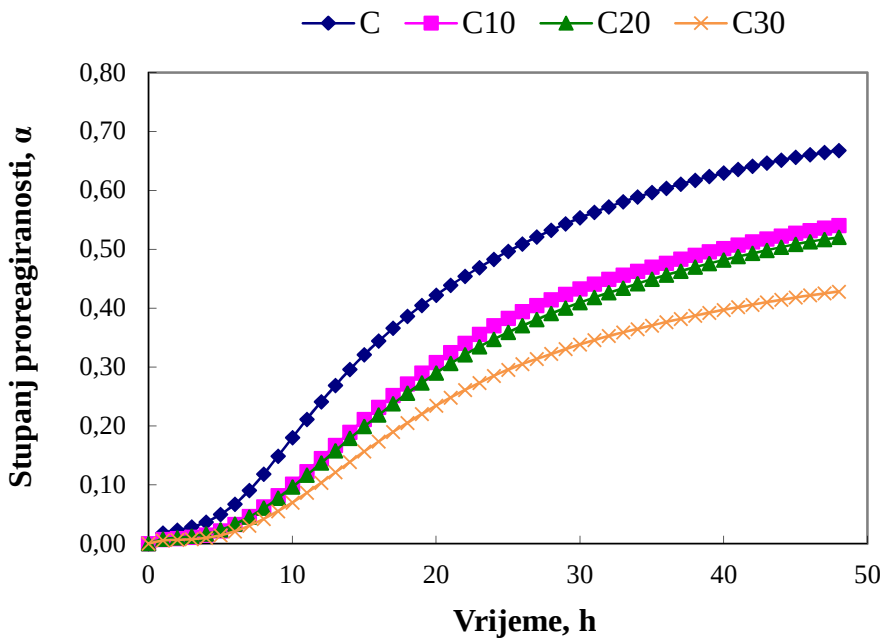
Iz analize rezultata vidljvo je da stupanj proreagiranosti ovisi o udjelu otpadnog ambalažnog stakla u uzorku. Vidljivo je da se povećanjem udjela smanjuju vrijednosti stupanja proreagiranosti. Uzorak bez dodatka ima najveću vrijednost stupnja proreagiranosti i iznosi α = 0,6675. Vrijednost stupnja proreagiranosti za cementni kompozit uz dodatak 10 mas. % otpadnog ambalažnog stakla finoće mliva <45 µm iznosi α = 0,5195, dok za cementni kompozit uz dodatak 30 mas. % otpadnog ambalažnog stakla iste finoće mliva iznosi α = 0,4470. Stupanj proreagiranosti se također smanjuje povećanjem udjela otpadnog ambalažnog stakla u cementnom kompozitu.

Vrijednost stupnja proreagiranosti za uzorak s 10 mas. % otpadnog ambalažnog stakla finoće mliva 125-250 µm iznosi α = 0,5404, dok za udjel 30 mas. % otpadnog ambalažnog stakla iste finoće mliva iznosi α = 0,4280.

Finoća mliva otpadnog ambalažnog stakla neznatno utječe na stupanj proreagiranosti.



Slika 15. *Ovisnost stupnja proreagiranosti o vremenu hidratacije za različite dodatke otpadnog ambalažnog stakla finoće mliva <45 µm.*

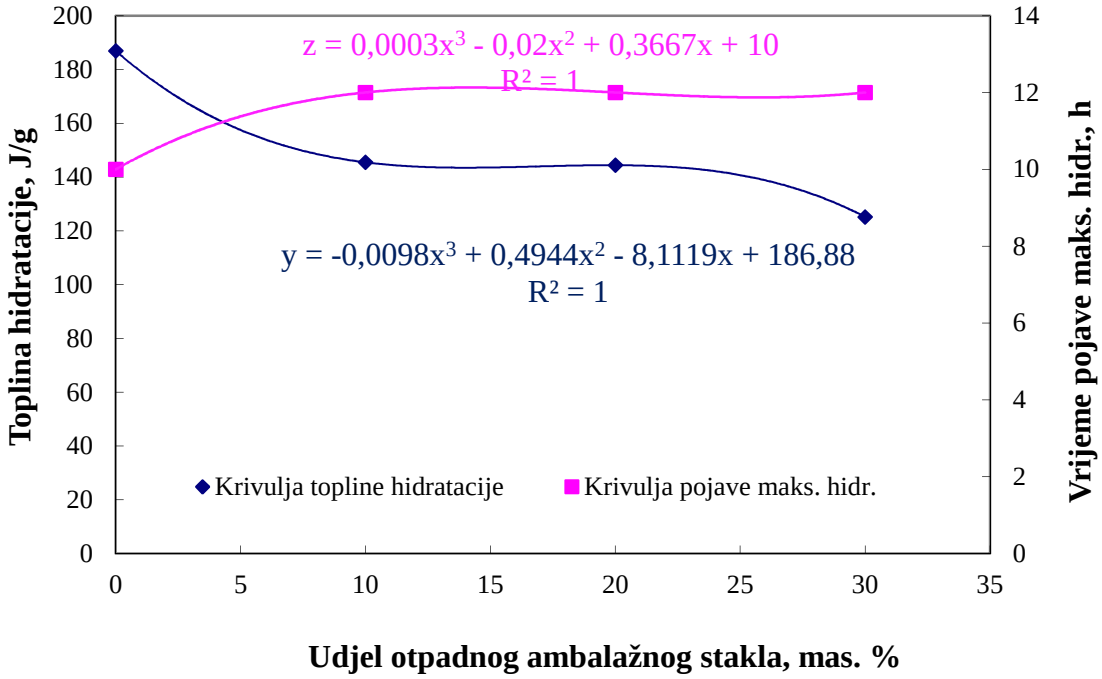


Slika 16. *Ovisnost stupnja proreagiranosti o vremenu hidratacije za različite dodatke otpadnog ambalažnog stakla finoće mliva 125-250 µm.*

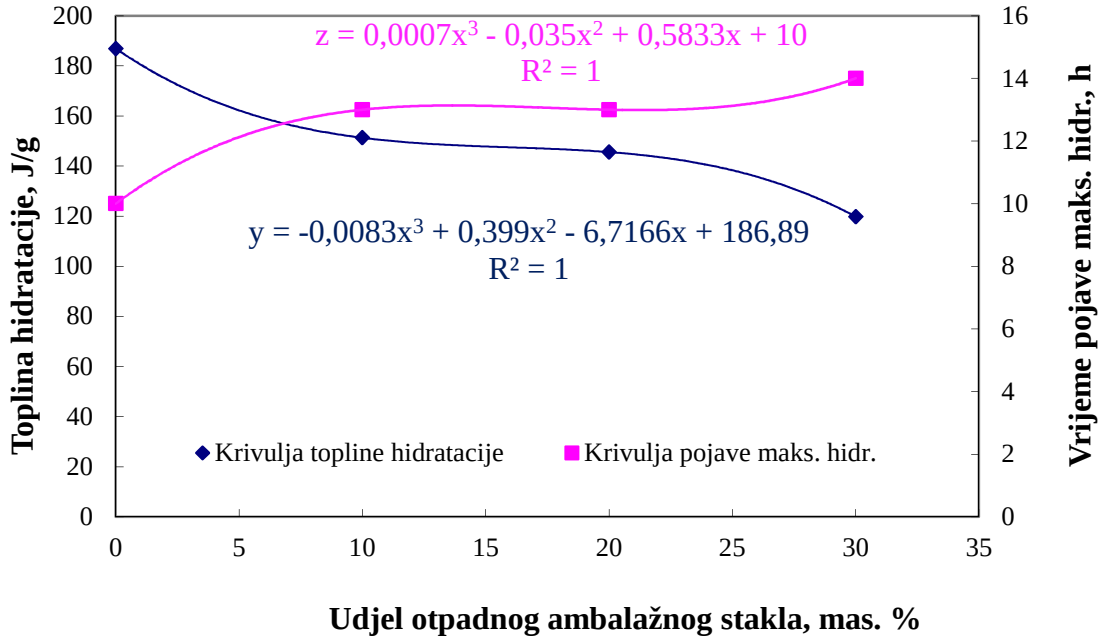
Na temelju dobivenih rezultata prikazanih u *tablicama 5-11* ovisnost ukupno oslobođene topline za vrijeme hidratacije u prvih 48 sati i vremena pojave maksimalne brzine hidratacije o udjelu dodatka otpadnog ambalažnog stakla prikazani su u *tablici 12*.

Tablica 12. *Prikaz rezultata ovisnosti ukupne topline hidratacije oslobođene nakon 48 sati i vremena pojave maksimuma na krivulji brzine oslobađanja hidratacije o udjelu otpadnog ambalažnog stakla različitih finoća.*

Uzorak	Finoća mliva otpadnog ambalažnog stakla <45 µm		Finoća mliva otpadnog ambalažnog stakla 125-250 µm	
	Ukupno oslobođena toplina, J g^{-1}	Vrijeme pojave maksimuma na krivulji brzine hidratacije, h	Ukupno oslobođena toplina, J g^{-1}	Vrijeme pojave maksimuma na krivulji brzine hidratacije, h
C	186,8883	10,00	186,8883	10,00
C10	145,4501	12,36	151,3033	13,35
C20	144,3828	12,90	145,5939	13,68
C30	125,1718	13,92	119,8313	14,43



Slika 17. *Ovisnost topline hidratacije i vremena pojave maksimalne brzine hidratacije o udjelu otpadnog ambalažnog stakla finoće mliva <45 µm.*



Slika 18. *Ovisnost topline hidratacije i vremena pojave maksimalne brzine hidratacije o udjelu otpadnog ambalažnog stakla finoće mliva 125-250 µm.*

Primjena krupnije frakcije otpadnog ambalažnog stakla neznatno utječe na ukupnu toplinu hidratacije kao i na stupanj proreagiranosti. Međutim krupnije čestice otpadnog ambalažnog stakla dodatno usporavaju hidrataciju. Pomoću ovih modela moguće je procijeniti vrijednosti ukupno oslobođene topline i vrijeme pojave maksimalne brzine hidratacije za uzorke cementnih kompozita uz različite dodatke otpadnog ambalažnog stakla (0-30 mas. %).

Prema *slici 17* ovisnost oslobođene topline hidratacije o udjelu otpadnog ambalažnog stakla finoće mliva <45 µm opisana je funkcijom:

$$y = -0{,}0098x^3 + 0{,}4944x^2 - 8{,}1119x + 186{,}88 \quad (23)$$

a ovisnost vremena pojave maksimalne brzine oslobađanja topline o udjelu otpadnog ambalažnog stakla finoće mliva 125-250 µm opisuje funkcija:

$$z = 0{,}0003x^3 - 0{,}02x^2 + 0{,}3667x + 10 \quad (24)$$

gdje je:

x- količina dodanog otpadnog ambalažnog stakla

y- oslobođena toplina, J g^{-1}

z- vrijeme pojave maksimalne brzine hidratacije, h.

Primjer proračuna ukupno oslobođene topline i vremena pojave maksimalne brzine hidratacije za dodatak otpadnog ambalažnog stakla 8 mas. %:

$y = -0{,}0098x^3 + 0{,}4944x^2 - 8{,}1119x + 186{,}88$

$y = -0{,}0098 \cdot 8^3 + 0{,}4944 \cdot 8^2 - 8{,}1119 \cdot 8 + 186{,}88$

$y = 158{,}644$ J g^{-1}

$z = 0{,}0003x^3 - 0{,}02x^2 + 0{,}3667x + 10$

$z = 0{,}0003 \cdot 8^3 - 0{,}02 \cdot 8^2 + 0{,}3667 \cdot 8 + 10$

$z = 11{,}807$ h

4. ZAKLJUČCI

Na temelju provedenih mjerenja i dobivenih rezultata može se zaključiti:

- Mikrokalorimetrijska metoda omogućuje kontinuirano praćenje i određivanje utjecaja otpadnog ambalažnog stakla na proces hidratacije portland cementa.
- Dodatkom otpadnog ambalažnog stakla u reakcijski sustav voda-cement događaju se promjene mjerene veličine (termonapona) tijekom hidratacije cementnog kompozita.
- Ukupno oslobođene topline do 48 sati hidratacije ukazuju da se s povećanjem udjela otpadnog ambalažnog stakla smanjuju vrijednosti oslobođenih toplina te pojava maksimalne brzine hidratacije u kasnijim vremenima hidratacije.
- Povećanjem udjela otpadnog ambalažnog stakla stupanj proreagiranosti se smanjuje.
- Primjena krupnije frakcije otpadnog ambalažnog stakla neznatno utječe na ukupnu toplinu hidratacije i na stupanj proreagiranosti. Međutim krupnije čestice otpadnog ambalažnog stakla dodatno usporavaju hidrataciju.
- Pomoću dobivenih modela moguće je točno procijeniti ukupno oslobođenu toplinu i vrijeme pojave maksimalne brzine hidratacije za cementne kompozite uz različite dodatke otpadnog ambalažnog stakla (0-30 mas.%).

5. LITERATURA

1. P. Krolo, Tehnologija veziva i kompozitnih materijala, KTF, Split, 1999.
2. http://www.cemex.hr/cement.aspx (08.08.2016.)
3. D. Barbir, Studija utjecaja štetnih otpada na procese hidratacije i fizikalno-kemijska te mehanička svojstva cementnih kompozita,disertacija, KTF, Split, 2013.
4. A. Đureković, Cement, cementni kompoziti i dodatci za beton, IGH i Školska knjiga, Zagreb, 1996.
5. J. Barbalić, Mjerenje i modeliranje tijeka topline hidratacije u betonu, Građevinski fakultet, Zagreb, 2011.
6. I. Knezović, Primjena termičkih metoda u analizi procesa hidratacije cementa, Završni rad, KTF, Split, 2010.
7. I. Jelinić, Kemizam hidratacije portland cementa u normalnim uslovima, Cement 4 (1966) 155-170.
8. D. Bjegović, N. Štirmer, Teorija i tehnologija betona, Građevinski fakultet, Zagreb, 2012.
9. J. Zelić, Anorganski procesi u heterogenim sustavima, KTF, Split, 2015.
10. http://www.cemex.hr/CEMI42,5R.aspx (11.09.2016.)
11. https://www.google.hr/search?q=recikliranje+stakla&biw=1366&bih=623&tbm=isch&tbo=u&source=univ&sa=X&ved=0ahUKEwipwdWDnJLPAhWBoRQKHdB_DUYQsAQIKw#imgrc=VP_oPEtsDSf7iM%3A (13.09.2016.)