Utjecaj finoće mliva otpadnog ambalažnog stakla na pucolanska svojstva portland cementnog kompozita

Ramljak, Anja

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:167:484494

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 FINOĆE MLIVA OTPADNOG AMBALAŽNOG STAKLA NA PUCOLANSKA SVOJSTVA PORTLAND CEMENTNOG KOMPOZITA

ZAVRŠNI RAD

ANJA RAMLJAK

Matični broj: 816

Split, rujan 2017.

SVEUČILIŠTE U SPLITU

KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET

PREDDIPLOMSKI STUDIJ KEMIJSKE TEHNOLOGIJE

SMJER: KEMIJSKO INŽENJERSTVO

UTJECAJ FINOĆE MLIVA OTPADNOG AMBALAŽNOG STAKLA NA PUCOLANSKA SVOJSTVA PORTLAND CEMENTNOG KOMPOZITA

ZAVRŠNI RAD

ANJA RAMLJAK

Matični broj: 816

Split, rujan 2017.

UNIVERSITY OF SPLIT

FACULTY OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

UNDERGRADUATE STUDY OF CHEMICAL TEHNOLOGY

STUDY ORIENTATION: CHEMICAL ENGINEERING

THE INFLUENCE OF FINENESS OF WASTE CONTAINER GLASS ON POZZOLANIC PROPERTIES OF PORTLAND CEMENT COMPOSITES

BACHELOR THESIS

ANJA RAMLJAK

Parent number: 816

Split, September 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 održanoj dana 30. studenog 2016.

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

UTJECAJ FINOĆE MLIVA OTPADNOG AMBALAŽNOG STAKLA NA PUCOLANSKA SVOJSTVA PORTLAND CEMENTNOG KOMPOZITA

Anja Ramljak, 816

Sažetak: U ovom radu provedeno je ispitivanje pucolanske aktivnosti industrijskog portland cementa, CEM I 42,5 R uz dodatak otpadnog ambalažnog stakla različite finoće mliva (<45 μm, 125-250 μm i 250-500 μm). Kemijski sastav portland cementa određuje se pomoću EDXRF uređaja. Pripremljeno je 6 uzoraka uz dodatak otpadnog ambalažnog stakla različite finoće mliva. Uzorci su se termostatirali 8 dana pri 40 °C. Nakon njihovog termostatiranja, svaki uzorak se profiltrira kroz Büchnerov lijevak te se tako odvoji tekuća faza od krute. Titracijom uzoraka s HCl-om i EDTA odredi se ukupni alkalitet i koncentracija CaO u vodenoj otopini iznad uzorka. Rezultati ispitivanja potvrdili su pucolansku aktivnost uzoraka s finoćom mliva <45 μm i 125-250 μm jer se eksperimentalne točke nalaze ispod krivulje zasićenja u dijagramu izotermne topljivosti kalcijeva hidroksida. Uzorak s frakcijom 250-500 μm nije pokazao pucolansku aktivnost jer se eksperimentalne točke nalaze iznad dane krivulje. Rezultati ovoga rada su potvrdili mogućnost primjene otpadnog ambalažnog stakla finoće mliva < 45 μm i 125-250 μm kao zamjenskog dodatka portland cementu.

Ključne riječi: portland cement, otpadno ambalažno staklo, pucolanska aktivnost
Rad sadrži: 28 starnica, 11 slika, 5 tablica, 12 literaturnih referenci
Jezik izvornika: hrvatski
Sastav povjerenstva za obranu:

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

Datum obrane: 28. rujna 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 Chemistry and Tehnology, session no. 21. date 30th November 2016.
Mentor: Damir Barbir, PhD, assistant professor
Tehnical assistance:

THE INFLUENCE OF FINENESS OF WASTE CONTAINER GLASS ON POZZOLANIC PROPERTIES OF PORTLAND CEMENT COMPOSITES

Anja Ramljak, 816

Abstract: In this study pozzalanic activity of the industrial Portland cement CEM I 42,5 R with the addition of waste container glass with different fineness of grind (<45 μm, 125-250 μm i 250-500 μm). The chemical composition of portland cement is determined by the EDXRF device. Six samples were prepared with the addition of waste container glass with different fineness of grind. Samples were thermostated for 8 days at 40 °C. After their thermostation, each sample was filtered through a Büchner funnel and the solid phase was separated. Total alkalinity and CaO concentration of samples is determines by titration with CaO and EDTA in the aqueous solution above the sample. The test results confirmed the pozzalanic activity of samples with fineness of grind <45 μm and 125-250 μm since the experimental points are below the saturation curve in the isothermal solubility graph of calcium hydroxide. The 250-500 μm sample did not confirm the pozzalanic activity because the experimental points are above the curve. The results of this study confirmed the possibility of using of waste container glass with fineness of grind <45 μm and 125-250 μm as a replacement addition for portland cement.

Keywords: portland cement, waste container glass, pozzalanic activity
Thesis contains: 28 pages, 11 figures, 5 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: 28th September 2017.

Printed and electronic (pdf format) version of thesis is deposedin 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 ožujka do svibnja 2017. godine.

ZAHVALA

Zahvaljujem se mentoru doc. dr. sc. Damiru Barbiru na pomoći i korisnim savjetima tijekom izrade ovog završnog rada.

Veliko hvala mojoj obitelji na iznimnoj podršci tijekom cijelog studiranja.

Hvala i mojim kolegama i prijateljima koji su mi uljepšali ovo studiranje.

ZADATAK ZAVRŠNOG RADA

- Usitniti i oprati 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 (tri frakcije: <45 μm, 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 portland cementa metodom rengenske fluorescentne analize.
- Pripraviti uzorke portland cementa uz dodatak različitih frakcija otpadnog ambalažnog stakla prema standardu HRN EN 196-5: 2005. Napraviti po dva uzorka za svaku frakciju otpadnog stakla. Uzorke termostatirati 8 dana pri temeperaturi od 40 °C.
- Ispitati i ocijeniti pucolansku aktivnost cementnih uzoraka uz dodatak različitih frakcija otpadnog stakla.
- Na osnovi dobivenih rezultata raspraviti o svojstvima otpadnog ambalažnog stakla kao zamjenskog dodatka portland cementu.

SAŽETAK

U ovom radu provedeno je ispitivanje pucolanske aktivnosti industrijskog portland cementa, CEM I 42,5 R uz dodatak otpadnog ambalažnog stakla različite finoće mliva (<45 μm, 125-250 μm i 250-500 μm). Kemijski sastav portland cementa određuje se pomoću EDXRF uređaja. Pripremljeno je 6 uzoraka uz dodatak otpadnog ambalažnog stakla različite finoće mliva. Uzorci su se termostatirali 8 dana pri 40 °C. Nakon njihovog termostatiranja, svaki uzorak se profiltrira kroz Büchnerov lijevak te se tako odvoji tekuća faza od krute. Titracijom uzoraka s HCl-om i EDTA odredi se ukupni alkalitet i koncentracija CaO u vodenoj otopini iznad uzorka. Rezultati ispitivanja potvrdili su pucolansku aktivnost uzoraka s finoćom mliva <45 μm i 125-250 μm jer se eksperimentalne točke nalaze ispod krivulje zasićenja u dijagramu izotermne topljivosti kalcijeva hidroksida. Uzorak s frakcijom 250-500 μm nije pokazao pucolansku aktivnost jer se eksperimentalne točke nalaze iznad dane krivulje. Rezultati ovoga rada su potvrdili mogućnost primjene otpadnog ambalažnog stakla finoće mliva <45 μm i 125-250 μm kao zamjenskog dodatka portland cementu.

Ključne riječi: Portland cement, otpadno ambalažno staklo, pucolanska aktivnost.

SUMMARY

In this study pozzolanic activity of the industrial Portland cement CEM I 42,5 R with the addition of waste container glass with different fineness of grind (<45 μm, 125-250 μm i 250-500 μm). The chemical composition of portland cement is determined by the EDXRF device. Six samples were prepared with the addition of waste container glass with different fineness of grind. Samples were thermostated for 8 days at 40 °C. After their thermostation, each sample was filtered through a Büchner funnel and the solid phase was separated. Total alkalinity and CaO concentration of samples is determines by titration with CaO and EDTA in the aqueous solution above the sample. The test results confirmed the pozzalanic activity of samples with fineness of grind <45 μm and 125-250 μm since the experimental points are below the saturation curve in the isothermal solubility graph of calcium hydroxide. The 250-500 μm sample did not confirm the activity because the experimental points are above the curve. The results of this study confirmed the possibility of using of waste container glass with fineness of grind <45 μm and 125-250 μm as a replacement addition for portland cement.

Keywords: Portland cement, waste container glass, pozzalanic activity.

SADRŽAJ

UVOD ... 1
1. OPĆI DIO ... 2
1.1. DEFINICIJA I PODJELA OTPADA ... 2
1.2. OTPADNO AMBALAŽNO STAKLO ... 3
1.3. RECIKLIRANJE OTPADNOG STAKLA ... 4
1.3.1. Kružni tok proizvoda ... 5
1.4. UPOTREBA OTPADNOG STAKLA U GRADITELJSTVU ... 6
1.4.1. Otpadno staklo kao zamjenski dodatak agregatu ... 7
1.4.2. Otpadno staklo kao zamjenski dodatak cementu ... 7
1.5. PORTLAND CEMENT ... 7
1.5.1. Hidratacija portland cementa ... 10
1.6. ODREĐIVANJE PUCULANSKE AKTIVNOSTI ... 13
2. EKSPERIMENTALNI DIO ... 16
2.1. CILJ RADA ... 16
2.2. MATERIJALI ... 16
2.2.1. Portland cement, CEM I 42,5 R ... 16
2.2.2. Otpadno ambalažno staklo ... 17
2.3. PRIPREMA UZORAKA ZA KEMIJSKU ANALIZU ... 19
2.4. OCJENA PUCOLANITETA PREMA HRN EN 196-5:2005 ... 20
2.4.1. Kemikalije ... 21
2.4.2. Pribor ... 21
2.4.3. Određivanje koncentracije hidroksidnih iona (ukupni alkalitet) ... 22
2.4.4. Određivanje koncentracije kalcijeva oksida ... 23
3. REZULTATI ... 24
4. RASPRAVA ... 26
5. ZAKLJUČCI ... 27
6. LITERATURA ... 28

UVOD

Portland cement je najvažnija vrsta cementa koja se najviše upotrebljava u graditeljstvu. Njegova proizvodnja je složen tehnološki proces u kojem polazni materijal bitno izmjeni svoj sastav i svojstva.

Postupak proizvodnje cementa otkriven je u 19. stoljeću i već tada je to otkriće veoma utjecalo na graditeljstvo. S razvojem industrije i urbanizacije došlo je do povećanja količine otpada u svijetu. Velika količina otpada se odlaže na divlja odlagališta, koja nisu uređena niti zakonom propisana. Takav otpad (staklo, plastična ambalaža, elektronički uređaji) opasan je za biljnu i životinjsku populaciju jer dospjeva do površinskih i podzemnih voda, razara tlo, a na kraju i za samog čovjeka.

Kako bi se smanjila količina takvog otpada, najbolji način je racionalno postupati s njim tj. smanjiti proizvodnju novog otpada, reciklirati i ponovno upotrijebiti te ekonomično ga odlagati.

Jedan od načina da se smanji količina otpadnog ambalažnog stakla je njegova upotreba kao zamjenskog cementnog dodatka. Staklo se može usitniti do određene frakcije i kao takvo dodati cementu. Tako se znatno smanjuje količina otpada u okoliš, a s druge stranje smanjuju se troškovi proizvodnje cementa jer je dio cementa zamijenjen s jeftinijim dodatkom, koji dodan do određenog masenog % ne utječe na promjenu svojstva samog cementa. Zbog toga je ovaj način prihvatljiv kako s ekološkog tako i s ekonomskog stajališta.

Cilj ovog rada je odrediti pucolanska svojstva portland cementa uz dodatak otpadnog ambalažnog stakla različitih frakcija.

1. OPĆI DIO

1.1. DEFINICIJA I PODJELA OTPADA

Stvaranjem i odbacivanjem velikih količina najrazličitijih vrsta otpada u okoliš, koje on ne može apsorbirati, dolazi do narušavanja osnovnih zakonitosti u ekosustavu, koje su temelj za mehanizme samoregulacije. Otpad su tvari i predmeti koje je vlasnik odnosno proizvođač otpada (pravna ili fizička osoba) odbacio odnosno odložio, odnosno namjerava ih ili ih mora odložiti.

Otpad se može podijeliti na nekoliko grupa:

Podjela prema mjestu nastanka:

a) Komunalni otpad je otpad iz kućanstva, otpad koji nastaje čišćenjem javnih površina i otpad sličan onom iz kućanstva, a nastaje u gospodarstvu, ustanovama i uslužnim djelatnostima.

b) Tehnološki otpad je otpad koji nastaje u proizvodnim procesima u gospodarstvu, ustanovama i uslužnim djelatnostima, a po količinama, sastavu i svojstvima razlikuje se od komunalnog otpada.

U ovu skupinu još spadaju bolnički, poljoprivredni, stočarski te rudarski otpad.

Podjela prema svojstvima:

a) Opasni otpad je otpad koji sadrži tvari koje imaju jedno od navedenih svojstava: eksplozivnost, reaktivnost, nagrizanje, podražljivost, mutagentnost, ekotoksičnost i svojstvo otpuštanja otrovnih plinova kemijskom reakcijom ili biološkom razgradnjom.

b) Inertni otpad je otpad koji uopće ne sadrži ili sadrži malo tvari koje podliježu fizikalnoj, kemijskoj i biološkoj razgradnji pa ne ugrožava okoliš.

Otpad prema konzistenciji:

a) Tekući otpad nastaje u kućanstvima i u industriji. Cijena obrade industrijskog tekućeg otpada ovisi o lokaciji postrojenja, o pravilima koja definiraju kontrolu okoliša kao i o vrsti nastalog otpada. Da bi došlo do obrade i zbrinjavanja otpada u što većoj mjeri, treba udovoljiti sljedećem principu, a to je da industrija i zakonodavac razviju

metodu koja procjenjuje i određuje ekonomičnost obrade i zbrinjavanja otpada. Troškovi obrade mogu se dijelom ili u potpunosti prenijeti na potrošača. Ukoliko su troškovi preveliki, industrija može potražiti rješenja kao što su traženje subvencije vlade, promjena vrste proizvoda, udruživanje s konkurencijom u obradi otpada, prelociranje proizvodnje ili ublažavanje regula. Izvori nastajanja industrijskog tekućeg otpada su: poljoprivreda, proizvodnja pesticida, cementa i betona, prerada ugljena, proizvodnja energije, hrane, bezalkoholnih pića, benzina i plina, detergenata, u metalnoj proizvodnji i obradi, boje i tinte, u farmaceutici, u proizvodnji plastike i smola, gume, željeza, čelika, papira, drvnoj industriji i drugo.

b) Industrijski tekući otpad koji se ispušta značajno se međusobno razlikuje te ga treba klasificirati, a uz ostalo može sadržavati otopljene plinove ili krute čestice. Plinovi se u tom slučaju smatraju onečišćavala te se odvajaju i dalje obrađuju kao plinoviti otpad, kako to propisi zahtijevaju. Kruti otpad, također se odvaja filtriranjem, centrifugiranjem, ili sedimentacijom. Tada se „čisti“ tekući otpad obrađuje kao vodeni ili nevodeni (organski tekući otpad). Vodeni tekući otpad sadrži veliki udio vode i manje koncentracije otopljenih anorganskih i organskih materijala. Ako sadrži uglavnom otopljene organske tvari, tada se koriste biološke metode biodegradacije za saniranje otpada. Ukoliko sadrži uglavnom otopljene anorganske tvari, tada se primjenjuje fizikalni ili kemijski postupak obrade. Tekući otpad dalje se dijeli prema mogućnosti sagorijevanja. „Čisti“ organski tekući otpad može se spaliti, ali treba voditi računa o onečišćenju zraka.[1]

1.2. OTPADNO AMBALAŽNO STAKLO

Staklo je važna sirovina koja se u potpunosti može preraditi i iskoristiti u tehnološke svrhe. Ono je u fizikalnom smislu jako pothlađena talina. To je amorfna tvar koja nastaje hlađenjem i skrućivanjem taline bez kristalizacije. Staklo je anorganske oksidne prirode i uvijek se prikazuje sadržajem kiselih, baznih i amfoternih oksida, a oni se u staklo uvode u obliku karbonata, silikata i borata.

Pri normalnim uvjetima staklo je u čvrstom agregatnom stanju, a općenito se klasificiraju i nazivaju prema svom kemijskom sastavu 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:

- natrijsko-kalcijsko (natrijsko)
- kalijsko-kalcijsko (kalijsko)
- olovno staklo
- borosilikatno
- alumosilikatno staklo[2]

Staklena ambalaža predstavlja staklene boce za pića i hranu (boce za pivo, vino, sokove, žestoka pića, bezalkoholna osvježavajuća pića, mineralnu vodu i sl.), zatim spremnike za kemikalije, bočice za lijekove, kozmetičke proizvode itd.

Udjel stakla u komunalnom otpadu iznosi 10 %. Prednost staklene ambalaže je mogućnost potpune reciklaže (bezbroj puta), zbog toga je ono jedno od prioritetnih materijala.[3]

Najčešće se koristi natrijsko-kalcijsko staklo, koje je kemijski neutralno, prozirno ili obojeno. Staklo za bezbojne boce sadrži 71-73 % SiO_2, 12,5-13 % Na_2O, 9-12 % CaO, 0,1-3 % MgO, 1,4-2,5 % Al_2O_3. Dodatak Al_2O_3 daje mu kemijsku otpornost, dok dodatak oksida željeza, mangana ili kroma boji staklo zeleno ili smeđe.[2]

1.3. RECIKLIRANJE OTPADNOG STAKLA

Da bi staklena boca imala budućnost, mora se reciklirati. Pod pojmom recikliranje podrazumijeva se organizirano sakupljanje predmeta od istog materijala koji više ne mogu ili se ne žele koristiti, zatim njihovu ponovnu preradu u nove proizvode, i ponovnu uporabu.

Kako je staklo materijal koji se može u potpunosti preraditi i to bezbroj puta, treba prikupiti što veće količine starih staklenki i boca i vratiti ih u tvornicu stakla jer time:

- štede se prirodne sirovine (upotrebom 1000 kg starog stakla uštedi se 700 kg pijeska, 200 kg kalcita, 200 kg sode)

- štedi se energija (trošak energije pada za 2-3 % za svakih 10 % udjela starog stakla u smjesi)
- recikliranjem jedne boce uštedjet će se toliko energije koliko je potrebno žarulji od 60 W da svijetli 4 sata, računalu da radi 30 minuta, a televizor 20 minuta
- korištenjem starog stakla smanjuje se potrošnja primarnih sirovina i produljuje se životni vijek staklarske peći
- smanjuje se onečišćenje okoliša
- štedi se prostor na odlagalištima otpada.

1.3.1. Kružni tok proizvoda

Kružni tok proizvoda predstavlja put ambalažnog stakla od:

- proizvođača staklene ambalaže (Vetropack Straža),
- preko prerađivačke industrije (proizvođača hrane i pića koji svoje proizvode pakiraju u boce i staklenke),
- pa do maloprodaje (trgovine) i ugostiteljstva (restorani i kafići),
- te potrošača (svi koji popiju ili pojedu hranu ili piće pakiranu u bocu ili staklenku),
- pa onda preko sakupljača – tvrtke koje preuzimaju sakupljeno staklo od trgovina ili iz spremnika za odlaganje stare staklene ambalaže i odvoze ga,
- do proizvođača gdje postoji pogon za preradu stare staklene ambalaže. Tu se recikliraju stare boce i staklenke s područja cijele Hrvatske.[4]

Na *slici 1* je prikazan proces reciklaže stakla.



Slika 1. *Shematski prikaz procesa reciklaže stakla*[5]

1.4. UPOTREBA OTPADNOG STAKLA U GRADITELJSTVU

Posljednjih godina sve je veći svjetski zahtjev za izgradnjom zgrada, cesta i aerodroma, što je dovelo do lokalnog iscrpljivanja agregata. U nekim urbanim područjima ugrađuju se ogromne količine agregata koji su već korišteni, znači da lokalni materijali više nisu dostupni, a manjak se mora nadoknaditi uvozom materijala s drugih lokacija. Većina gradova ima površine pokrivene otpadom, koje su neugledne i sprečavaju da se velika područja zemlje koriste za bilo što drugo. Ako se u graditeljstvu koristi velika količina proizvedenog otpadnog materijala, umjesto prirodnih materijala, postoje tri prednosti: očuvanje prirodnih resursa, odlaganje otpadnih materijala (koje su često neugodne) i oslobađanje vrijedne zemlje za druge namjene. Staklo je uobičajeni proizvod koji se može naći u različitim oblicima: boce, staklenke, prozori i vjetrobrani, žarulje, katodne cijevi i sl. Ovi proizvodi imaju ograničen vijek trajanja i moraju se koristiti za izbjegavanje ekoloških problema vezanih uz njihove zalihe ili popunjavanje zemljišta. Veći broj kanala za reciklažu već postoji za oporabu stakla.[6]

1.4.1. Otpadno staklo kao zamjenski dodatak agregatu

Staklo je jedan od najstarijih sintetiziranih materijala, te zbog svoje jednostavne dostupnosti, ekonomičnosti, dobrih kemijskih, termičkih i mehaničkih svojstava, nalazi se u mnogim aplikacijama. Teoretski, staklo je 100 % reciklirani materijal, koji se može neograničeno reciklirati bez gubitka kvalitete. Njegovo recikliranje ima osobitu primjenu u graditeljstvu jer smanjuje troškove povezane s osnovnim sirovinama, te smanjuje potrošnju energije. Usitnjeno ambalažno staklo različitih frakcija uspješno se primjenjuje u graditeljstvu zbog dobre toplinske izolacije (stakloplastika i lagani agregati), agregati za laki beton i asfalt. Primjena otpadnog ambalažnog stakla kao fino usitnjenog aditiva može se koristiti za inženjering ECO- cementa s velikom količinom mineralnih aditiva. Reaktivna kompleksna smjesa na bazi silicijevog dioksida tijekom procesa mljevenja cementa pomiče mehaničku i kemijsku aktivaciju cementa i daje visoku čvrstoću i trajnost za izrađene betone od takvog cementa.[7]

1.4.2. Otpadno staklo kao zamjenski dodatak cementu

U današnje vrijeme zbog ekoloških i ekonomskih razloga inženjeri sve više pokušavaju smanjiti potrošnju sirovina, pa tako i potrošnju portland cementa. U ECO-cementu, relativno velike količine (do 70%) portland cementnog klinkera, može se zamjeniti, jeftino i lako uključujući otpadno staklo. Dodatkom stakla cementu dobije se kompleksna smjesa i FGMA (fino zemljani mineralni aditiv) staklo sadrži značajnu količinu amorfnog, visokoreaktivnog silicijevog dioksida koji će sudjelovati u pucolanskim reakcijama, ubrzanim prisutstvom natrijevih iona. Postoje različite tehnološke metode za proizvodnju ECO-cementa, a sama procjena učinka različitih skupina otpadnog stakla o svojstvima ECO-cementa važna je za razvoj i realizaciju ovog alternativnog recikliranja otpadnog stakla.[7]

1.5. PORTLAND CEMENT

Silikatni ili portland cement, PC, je najvažnija vrsta cementa koja se uopće proizvodi kao mineralno hidraulično vezivo. Njegova godišnja proizvodnja u svijetu je

tolika da je (već 90-tih godina XX. stoljeća) iznosila preko 1,5 milijardi tona, čime ga svrstava u najvažnije proizvode suvremene tehnologijske struke.

Portland cement definira se kao hidraulični cement, proizveden mljevenjem klinkera u prah, koji se sastoji uglavnom od hidrauličnih kalcijevih silikata i aluminata (minerala klinkera) jednog ili više oblika kalcijeva sulfata (gispa) koji je dodan tijekom mljevenja.[8]

Prvi pravi portland cement ili PC, proizveden je tek 1844., (I. C. Johnson), pečenjem pri temeperaturi sintriranja. U osnovi, portland cement kojeg je ispravnije nazivati silikatnim cementom dobiva se termičkom obradom ili žarenjem odgovarajuće sirovine pri temperaturi sintriranja, 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, silikatni, tj. portland cement.[9]

Sirovina za cement je smjesa karbonatne i glinene komponente, koja pokazuje približni sastav oko 75% kalcijeva karbonata i oko 25% gline. Prirodna sirovina, lapor ili tupina, sadrži upravo takav sastav, koji zadovoljava taj zadani omjer, koji se može prikazati kao:

karbonatna komponenta : glinena komponenta = 3 : 1

što je omogućavalo da se kao takva izravno žari, tj. peče u svrhu dobivanja cementa. Međutim, ovakve prirodne sirovine sve je manje pa se stoga uglavnom sirovina za dobivanje cementa komponira i podešava dodatkom pojedinih komponenti iz različitih izvora, da bi zadovoljila zadani sastav na ulazu u tehnološki proces proizvodnje cementa. Prirodni gips ili sadra dodaje se cementnom klinkeru kod mljevenja i služi kao regulator vremena vezivanja, što je vrlo važno i praktično svojstvo cementa, zbog čega je taj dodatak cementnom klinkeru određeno vrijeme u razvoju tehnologije cementa bio i strogo čuvana tajna proizvođača cementa. Dodatak gipsa utječe na svojstva obradljivosti i ugradljivosti svježe pripremljenih cementnih kompozitnih materijala, kao što su malteri i betoni.

Kako se cementni klinker dobiva provedbom procesa sintriranja i reakcijama u krutom stanju tj. međusobnim reakcijama između osnovnih kemijskih sastojaka CaO, Al_2O_3 i SiO_2 te Fe_2O_3, to se u njegovom sastavu mogu razlikovati točno definirani mineralni sastojci, kao mineral klinker. Sastav i udjel minerala klinkera ovisan je o sastavu sirovinske smjese te uvjetima provedbe zadanih procesa sinteze i uspostave ravnoteže u tom reakcijskom sustavu.

Prosječni kemijski sastav portland cementnog klinkera, odnosno udjeli njegovih oksida, obično se kreću u granicama koje prikazuje **tablica 1**, iz čega se vidi da su glavni kemijski sastojci CaO, Al_2O_3, SiO_2 i Fe_2O_3.

Tablica 1. *Prosječni kemijski sastav portland cementnog klinkera*

Sastojak	Udjel, (mas.%)	Sastojak	Udjel, (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	0,1-1,5
Gubitak žarenjem			0-0,5

Iz ovog osnovnog sastava u običnom ili normalnom portland cementnom klinkeru formiraju se četiri glavne mineralne faze: alit, belit, aluminatna i feritna faza.[8]

Na *slici 2* prikazane su navedene mineralne faze u portland cementnom klinkeru.



Slika 2. *Slikovni prikaz poprečnog presjeka zrna cementa.*

Iz ovog osnovnog sastava formiraju se četiri osnovne faze u portland cementnom klinkeru: alit, belit, aluminatna i feritna faza.

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 čvrstoću cementu u vremenskom periodu od jedne godine i kasnije. Toplina hidratacije iznosi oko 251 J g^{-1}.

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

Alumno-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 mineral klinker prizmatičnog oblika. Tali se pri 1410 °C. S vodom brzo reagira, ali ne kao aluminatna faza te se pri tome 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.[2]

1.5.1. Hidratacija portland cementa

Kada se cement kao vezivo pomiješa s vodom dolazi do procesa, koji se naziva hidratacija. Tim procesom odvija se niz kemijskih reakcija između sastojaka ili konstituenata cementnog klinkera, dodanih sulfata (sadra ili gips) i vode, a koje se u odvijanju međusobno preklapaju i čije su brzine različite. Ovakav složeni reakcijski sustav, procesima hidratacije, tijekom vremena se počinje ugušćavati, i to nakon određenog vremena, kada dolazi do nagle promjene i do porasta viskoznosti sustava. Ta nagla promjena i porast viskoznosti sustava definiraju tzv. "početak vezivanja". Do početka vezivanja posljedica kemijskih reakcija između sastojaka cementa i vode je transformacija plastične, fluidne ("kvazi tekuće") obradljive cementne paste u krutu ili čvrstu kamenu sličnu tvorevinu, koja ne pokazuje svojstva fluidnosti i plastičnosti. Kraj vezivanja karakteriziran je pojavom koja se sastoji u stabilizaciji oblika stvrdnute mase

cementne paste. Stoga se i prelazak iz fluidno-plastičnog stanja u kruto ili čvrsto, kamenu slično stanje ili solidifikacija naziva jednostavno vezivanjem cementa. Ova solidifikacija posljedica je stvaranja ili formiranja međusobno isprepletenih produkata hidratacije koji čine prolaznu promjenu u cementnoj pasti tijekom njenog prijelaza u konačno stanje, tj. otvrdlu pastu ili cementni kamen.

Reakcijski sustav **cement-voda,** je vrlo složen sustav, koji je sastavljen od velikog broja anhidrida, krutih hidratiziranih spojeva (hidrata) i vodene otopine bogate različitim ionima. U tako složenom reakcijskom sustavu teško je definirati pojedine faze procesa, kao i uvjete uspostave pojedinih ravnotežnih stanja. Ova složenost je i osnovni razlog što se proces hidratacije ne može opisati jednom kemijskom jednadžbom.

Hidratacijski procesi u realnim reakcijskim sustavima cementa i vode u odnosu na procese sa sintetiziranim cementnim smjesama čistih minerala klinkera, sulfata i vode su različiti i mnogo složeniji, a k tome su još i modificirani zbog prisutnosti drugih komponenti. Prisutne alkalije koje prelaze u tekuću fazu utječu na pH vrijednost, snižavaju potrebnu koncentraciju Ca^{2+}- iona za prezasićenje $Ca(OH)_2$ pa ubrzavaju reakcije u ranim fazama hidratacije. Isto tako alkalije utječu i na morfološke promjene C-S-H gela, što se odražava na čvrstoću i druga tehnološka svojstva dobivenog veziva. Reakcijski sustav cement-voda kao vrlo složeni sustav pokazuje karakteristike fino disperznih heterogenih sustava. Brzina reakcije i mehanizmi odvijanja procesa u tim sustavima su usko vezani za granične površine faza. U njima su komponente reakcijske smjese raspodijeljene u dvije ili više faza i reakcije se u njima mogu odvijati u volumenu jedne, jedne i druge ili na granici odnosno sučelju površina faza.

Odvijanje procesa obuhvaća i kemijsku reakciju i prijenos mase do granične površine reagiranja. Svaki od spomenutih procesa, kako kemijska reakcija tako i prijenos mase, mogu biti složeni i sastavljeni iz više stupnjeva, od kojih onaj čija je brzina najmanja određuje brzinu ukupne reakcije. Zbog svega toga kemijske i fizikalno-kemijske promjene te transformacije koje se javljaju pri hidrataciji cementnih spojeva, a koje se već dugi niz godina istražuju, zaokupljajući pozornost velikog broja istraživača u svijetu.

Minerali klinkeri od kojih se sastoji silikatni cement su bezvodni spojevi ili anhidridi. Oni se u dodiru s vodom kao reagensom prvo hidroliziraju, pri čemu se razara njihova kristalna rešetka, a ioni prelaze u otopinu nakon čega slijede procesi zasićenja i prezasićenja uz stavaranje novih spojeva, hidrata i hidroksida.

Hidratacija alita može se pojednostavljeno prikazati jednadžbama:

$$2\,(3\,CaO + SiO_2) + 6\,H_2O \rightarrow 3\,CaO \bullet 2\,SiO_2 \bullet 3\,H_2O + 3Ca(OH)_2 \quad (1)$$

ili

$$2\,C_3S + 6\,H_2O \rightarrow C_3S_2H_3 + 3\,Ca(OH)_2 \quad (2)$$

ili još jednostavnije

$$2\,C_3S + 6\,H \rightarrow C_3S_2H_3 + 3\,CH \quad (3)$$

Kako procesom hidratacije silikatnih komponenti iz cementnog klinkera , a time i silikatnog cementa ne nastaju silikatni hidrati točno definiranog sastava, što znači da su indeksi uz C, S i H promjenjivi, radi jednostavnosti prikaza hidratacije i C_3S i C_2S uobičajeno je iste označavati samo kao C-S-H. Iz toga razloga hidratacija C_3S općenito se prikazuje kao:

$$2\,C_3S + 6\,H \rightarrow C\text{-}S\text{-}H + 3\,CH \quad (4)$$

Hidrataciju C_2S, belita, pojednostavljeno prikazuju jednadžbe:

$$2\,(2\,CaO \bullet SiO_2) + 4\,H_2O \rightarrow 3\,CaO \bullet 2\,SiO2 \bullet 3\,H_2O + Ca(OH)_2 \quad (5)$$

ili

$$2\,C_2S + 4H_2O \rightarrow C_3S_2H_3 + Ca(OH) \quad (6)$$

odnosno

$$2\,C_2S + 4\,H \rightarrow C\text{-}S\text{-}H + CH \quad (7)$$

Reakcija je također egzotermna, ali manje nego kod alita. Usporedbom jednadži vidljivo je da alit daje znatno veću količinu CH, dok je među produktima hidratacije C_2S-a razmjerno veći udio C-S-H produkta.

Aluminatna faza, C_3A, hidratizira prema jednadžbi:

$$2\,(3\,CaO \bullet Al_2O_3\,) + 21\,H_2O \rightarrow 4\,CaO \bullet Al_2O_3 \bullet 13\,H_2O + 2\,CaO \bullet Al_2O_3 \bullet 8\,H_2O \quad (8)$$

ili

$$2\,C_3A + 21\,H \rightarrow C_4AH_{13} + C_2AH_8 \quad (9)$$

Trikalcijev aluminat je najaktivniji u dodiru s vodom. U normalnom portland cementu hidratacija C_3A odvija se uvijek u prisutnosti gipsa, odnosno sulfata, ali osnovna reakcija također može teći i bez prisutnosti gipsa ili sulfata. Gips se dodaje kako bi se

usporila reakcija C_3A i vode jer bi nagla reakcija bila nepovoljna za većinu namjena cementa.[9]

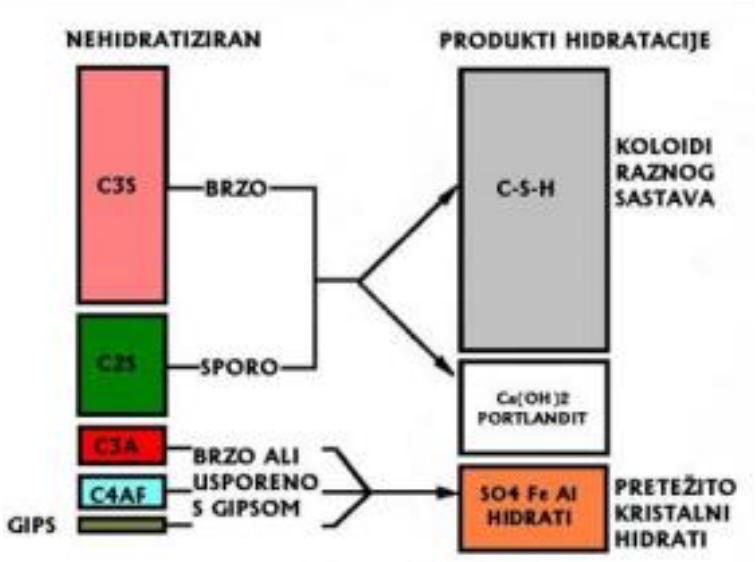
Aluminat-feritna faza, C_4AF, hidratizira slično aluminatnoj fazi, C_3A, ali ne tako burno. Uz prisutnost vapna hidratacija se može prikazati jednadžbom:

$$C_2A_{0,5}F_{0,5} + 2\ CH + 11\ H \rightarrow C_4A_{0,5}F_{0,5}H_{13} \quad (10)$$

U prisutnosti vapna, CH, i gipsa, CSH_2, hidratacijom feritne faze nastaje produkt sličan produktu hidratacije C_3A, a što se može prikazati jednadžbom:

$$C_2A_{0,5}F_{0,5} + CH + 3\ CSH_2 + 25\ H \rightarrow C_3A_{0,5}F_{0,5}(CS)3H_{32} \quad (11)$$

Ova faza je najmanje istraživana, te je reaktivnost C_4AF znatno manje od C_3A.[8]



Slika 3. *Shematski prikaz glavnih konstituenata i produkata hidratacije portland cementog klinkera.*[10]

1.6. ODREĐIVANJE PUCULANSKE AKTIVNOSTI

Pucolani su silikatni ili alumosilikatni materijali koji nemaju svojstvo vezivanja, ali u fino samljevenom obliku i prisutnosti vlage kemijski reagiraju s kalcijevim hidroksidom, $Ca(OH)_2$ pri sobnoj temepraturi pri čemu nastaju novi spojevi slični onima koji nastaju pri stvrdnjavanju hidrauličkih veziva (cementa). Takvo svojstvo naziva se pucolanska aktivnost. Pucolani se uglavnom sastoje od reaktivnog SiO_2 i

Al_2O_3. Reaktivni SiO_2 koji je prisutan kao slobodni SiO_2 ili je sadržan u alumosilikatima, odgovoran je za pucolansku reakciju.

Pucolanska aktivnost se, uobičajeno, određuje na dva načina:

- prema hrvatskoj normi HRN.B.C1.018: *Pucolani. Kvaliteta i ispitivanje* (iz 1959. godine), određivanjem mehaničkih čvrstoća uzorcima morta pucolan-vapno, poslije odležavanja u hermetički zatvorenoj posudi 1 dan pri temperaturi od 20 °C i 6 dana pri 55 °C.
- prema hrvatskoj normi HRN EN 196-5: 2005, *Metode ispitivanja cementa- 5. dio: Ispitivanje pucolaniteta za pucolanske cemente* (EN 196-5: 2005), određivanjem ukupnog alkaliteta (izraženog kao koncentracija OH-iona, mmol/L) i koncentracije $Ca(OH)_2$ (izražene kao CaO, mmol/L) u vodenoj otopini nakon 8-dnevne hidratacije uzorka cementa s dodatkom pucolana pri temperaturi od 40 °C.

Dva čimbenika uvjetuju reaktivnost amorfnog dijela pucolanskog materijala. To su: jakost kemijske veze Si-O i Al-O, i fizikalno stanje materijala. Aktivnost pucolanskog materijala može se promatrati preko dvaju mehanizama, tj. preko pucolanske reakcije i učinka ugradnje sitnih čestica (mikropunilo).

Pucolanska reakcija predstavlja reakciju između hidratacijom nastalog $Ca(OH)_2$ i amorfnog SiO_2 iz pucolana uz nastajanje C-S-H produkata, kako je prikazano jednadžbom:

$$Ca(OH)_2 + SiO_2 + H_2O \rightarrow \text{kalcijevi silikat hidrati (C-S-H faze)} \quad (12)$$

Shematski prikaz pucolanske reakcije prikazan je *na slici 4.*



Slika 4. *Shematski prikaz djelovanja čestica SiO_2 prašine (A) na strukturu cementnog kamena*[2]

2. EKSPERIMENTALNI DIO

2.1. CILJ RADA

U eksperimentalnom dijelu rada ispitivan je utjecaj dodatka otpadnog ambalažnog stakla različite finoće mliva (<45 μm, 125-250 μm te 250-500 μm) na pucolanska svojstva portland cementa CEM I.

Uspoređivanjem dobivenih rezultata bez dodatka i s dodatkom otpadnog ambalažnog stakla mogu se izvesti zaključci o utjecaju otpadnog ambalažnog stakla na svojstva 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 196-5: 2005.), proizvod tvornice CEMEX Hrvatska iz Kaštel Sućurca.[11] Cement je sušen pri temperaturi 105 °C do konstantne mase. Kemijski sastav određen pomoću EDXRF (eng. Energy Dispersive X-ray Fluoroscence) uređaja i fizičko-mehanička svojstva portland cementa prikazana su u **tablici 2.**

Tablica 2. *Kemijski sastav i fizikalno mehanička svojstva portland cementa CEM I 42,5 R*

Sastojak	**Udjel sastojka, mas %**	**Fizikalno svojstvo i mjerena veličina**	**Iznos**
SiO_2	22,85	Specifična površina po Blaine-u, cm^2/g	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
TiO_2	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 5* je oprano i usitnjeno, zatim sušeno pri temperaturi 105 °C. Nakon toga je samljeveno u kugličnom mlinu sat vremena i na kraju prosijano kroz seriju laboratorijskih sita, gdje su se dobile frakcije <45 μm, 125-250 μm te 250-500 μm, prikazane na s*lici 6.* Kemijski sastav određen je metodom rendgenske flourescentne analize u EDXRF uređaju i prikan je u **tablici 3**.



Slika 5. *Otpadno ambalažno staklo*



Slika 6. *Frakcije mliva otpadnog ambalažnog stakla*

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 KEMIJSKU ANALIZU

Pripremljeno je 6 uzoraka (svaka frakcija po 2 uzorka), uz ukupnu masu od 20 g. Omjer cementa i stakla u uzorku bio je 80:20, što je prikazano u **tablici 4**. Smjesa cementa i stakla prenesena je u tarionik, te je smjesa dodatno izmješana. Nakon toga, 100 mL prokuhane destilirane vode dodano je mješavini cementa i stakla, te boce s uzorcima su stavljene na termostatiranje 8 dana pri temperaturi od 40 °C, što je prikazano na *slici 7.* Nakon termostatiranja, boce su izvađene i otopine su filtrirane pod vakuumom kroz Büchnerov lijevak (*slika 8)* te je odvojena tekuća faza od krute.

Tablica 4. *Korištene mase otpadnog ambalažnog stakla različite finoće mliva i portland cementa u masi uzorka od 20 g*

Finoća mliva <45 μm		Finoća mliva 125-250 μm		Finoća mliva 250-500 μm	
Masa cementa, g	Masa otpadnog ambalažnog stakla, g	Masa cementa, g	Masa otpadnog ambalažnog stakla, g	Masa cementa, g	Masa otpadnog ambalažnog stakla, g
16	4	16	4	16	4
16	4	16	4	16	4



Slika 7. *Termostatirani uzorci tijekom eksperimenta*



Slika 8. *Aparatura za filtraciju kroz Büchnerov lijevak*

2.4. OCJENA PUCOLANITETA PREMA HRN EN 196-5: 2005

Prema standardu HRN EN 196-5: 2005, *Metode ispitivanja cementa-5. dio: Ispitivanje pucolaniteta za puculanske cemente*, pucolanska aktivnost se temelji na određivanju koncentracije kalcijevih iona, Ca^{2+} (izraženih kao CaO) prisutnih u vodenoj otopini koja je u kontaktu s hidratiziranim mješanim cementom, tj. binarnoj smjesi koja je

sastavljena od 80 mas. % cementa i 20 mas. % pucolana, frakcije otpadnog ambalažnog stakla, poslije određenog vremenskog razdoblja.

Ukupni alkalitet, prikazan kao koncentracija [OH^-]- iona, određuje se acidometrijskom titracijom s otopinom HCl (c = 0,1 mol/L), a koncentracija Ca^{2+} iona, izražena kao CaO, kompleksometrijskom titracijom.

2.4.1. Kemikalije

Kemikalije koje su korištene tijekom eksperimenta su:

- klorovodična kiselina HCl (c = 0,1 mol/L)
- indikator metilorange
- natrijev hidroksid, NaOH (γ = 100 g/L)
- EDTA otopina (c = 0,023 mol/L)
- indikator mureksid.

2.4.2. Pribor

Pribor korišten tijekom eksperimenta je:

- sušionik
- Büchnerov lijevak
- vakuum pumpa
- filtar papir
- pH metar.

2.4.3. Određivanje koncentracije hidroksidnih iona (ukupni alkalitet)

U 50 mL filtrata dodano je pet kapi indikatora metilorange i titrirano je klorovodičnom kiselinom, HCl (c = 0,1 mol/L). Točka ekvivalencije odgovarala je promjeni boje iz žute u narančastu (*slika 9).*

Koncentracija hidroksilnih iona, $[OH^-]$- iona, izračunava se prema relaciji:

$$[\mathrm{OH^-}] = \frac{1000 \cdot 0{,}1 \cdot V_1 \cdot f_1}{50} = 2 \cdot \mathrm{V_1} \cdot \mathrm{f_1} \qquad (13)$$

gdje je:

$[OH^-]$- koncentracija hidroksilnih iona, mmol/L

V_1- volumen otopine HCl (c = 0,1 mol/L) za titraciju, mL

f_1- faktor otopine HCl (c = 0,1 mol/L)



Slika 9. *Promjena boje tijekom titracije s HCl iz žute u narančastu*

2.4.4. Određivanje koncentracije kalcijeva oksida

U otopinu, nakon određivanja koncentracije [OH^-]- iona, dodano je 5 mL otopine NaOH, približno 50 mL indikatora mureksida i titrirano je otopinom EDTA do stalne promjene boje iz purpurne u ljubičastu *(slika 10).*

Prije i poslije titracije pH vrijednost otopine morala je biti najmanje 13, što je održavano dodatkom NaOH.

Koncentracija kalcijeva oksida, CaO, izračunava se prema relaciji:

$$[\mathrm{CaO}] = \frac{1000 \cdot 0{,}025 \cdot V_2 \cdot f_2}{50} = 0.5 \cdot \mathrm{V_2} \cdot \mathrm{f_2} \qquad (14)$$

gdje je:

[CaO]- koncentracija kalcijeva oksida, mmol/L

V_2- volumen EDTA (c = 0,025 mol/L) za titraciju, mL

f_2- faktor otopine EDTA (c = 0,025 mol/L)



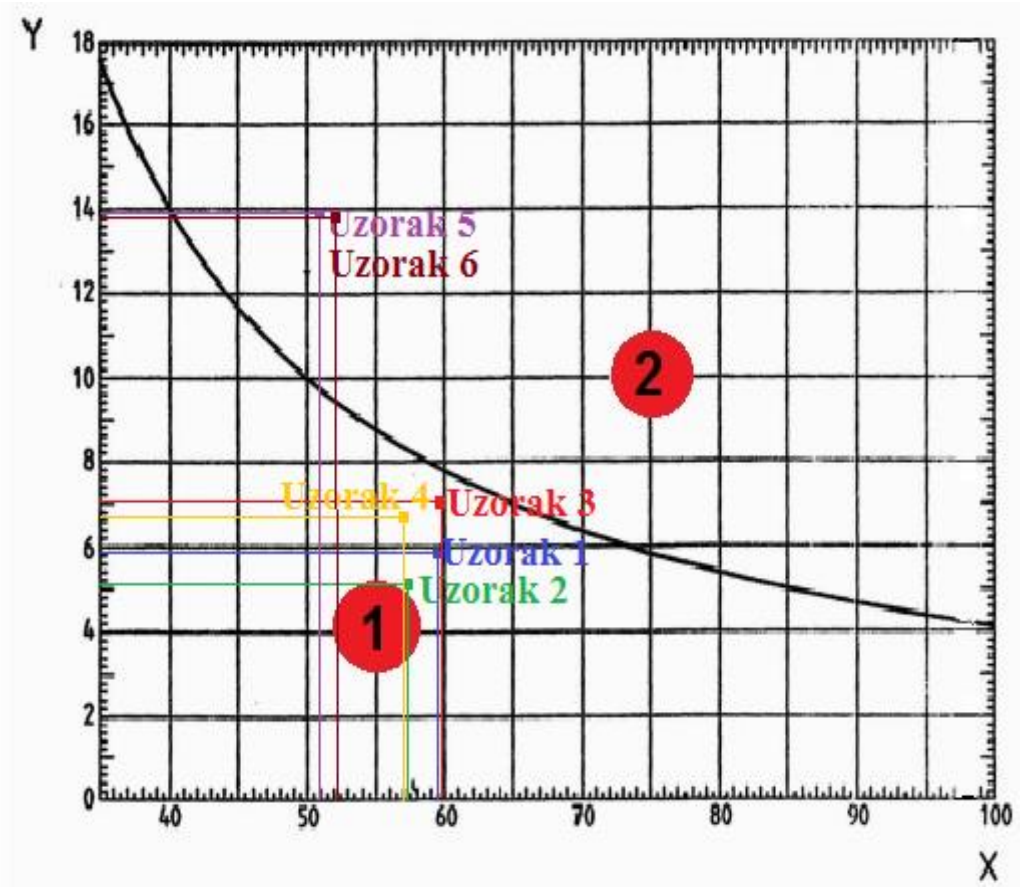
Slika 10. *Promjena boje tijekom titracije s EDTA iz purpurne u ljubičastu*

3. REZULTATI

U **tablici 5** prikazani su rezultati ispitivanja pucolanske aktivnosti uzoraka otpadnog ambalažnog stakla različitih frakcija prema hrvatskom standardu HRN EN 196: 2005.

Tablica 5. *Rezultati ispitivanja pucolanske aktivnosti uzoraka otpadnog ambalažnog stakla različitih frakcija prema HRN EN 196:2005*

	Ukupni alkalitet, mmol/L		**CaO, mmol/L**	
	Utrošak HCl-a (c = 0,1 mol/L), mL	[OH^-] mmol/L	Utrošak EDTA (c = 0,025 mol/L), mL	[CaO] mmol/L
Uzorak 1 (< 45 μm)	29,7	59,4	12,8	5,88
Uzorak 2 (< 45μm)	28,6	57,2	11,1	5,10
Uzorak 3 (125-250 μm)	29,9	59,8	15,3	7,03
Uzorak 4 (125-250 μm)	28,4	56,8	14,5	6,67
Uzorak 5 (250- 500 μm)	25,4	50,8	30,3	13,93
Uzorak 6 (250- 500 μm)	26,1	52,2	30,1	13,84



Slika 11. Dijagram izotermne topljivosti $Ca(OH)_2$ u ovisnosti o ukupnom alkalitetu otopine iznad uzorka pucolanskog cementa gdje je:

1- područje aktivnog pucolana

2- područje neaktivnog pucolana

4. RASPRAVA

Pucolani su silikatni i alumosilikatni materijali, koji nemaju latentna hidraulička svojstva, ali kemijski reagiraju s vapnom. U tim reakcijama nastaju spojevi koji imaju cementirajuće, hidrauličko svojstvo. To svojstvo naziva se pucolanska aktivnost.

Pucolanska aktivnost je to veća što je veći sadržaj amorfnih formi SiO_2 u pucolanskom materijalu.

Pucolanska reakcija je reakcija između hidratacijom nastalog kalcijeva hidroksida i amorfnog SiO_2 iz pucolana pri kojoj nastaju C-S-H faze prema reakciji 13:

$$Ca(OH)_2 + SiO_2 + H_2O \rightarrow C\text{-}S\text{-} \qquad (15)$$

Ovom reakcijom se iz cementne paste uklanja slobodni kalcijev hidroksid i time se pospješuje hidratacija alita i belita odgađanjem uspostave ravnoteže kemijske reakcije. Novonastale C-S-H faze popunjavaju prazni prostor u cementnog matriksu, čime se mijenja struktura pora, odnosno smanjuje se permeabilnost cementnog kompozita.

Ispitivanje je rađeno s dva uzorka, pa je uočena dobra ponovljivost rezultata. Rezultati ispitivanja pucolanske aktivnosti otpadnog ambalažnog stakla različitih frakcija, prema standardu HRN EN 196-5, potvrdili su pucolansku aktivnost (**tablica 5)** za finoće mliva <45 μm i 125-250 μm, budući da se koncentracija CaO u otopini nalazi ispod krivulje zasićenja (*slika 11*), dok finoća mliva 250-500 μm nije pokazala pucolansku aktivnost.

Dobiveni rezultati slažu se s podacima iz literature. Nekoliko autora je radilo ispitivanja s različitim frakcijama staklenog praha. Frakcije su bile različine veličine, jedne su bile manje, usitnjene, druge veće, krupnije frakcije.

Fino mljevene staklene frakcije pokazivale su dobru pucolansku aktivnost. Što je frakcija finija povećava se njena pucolanska reaktivnost te povećanjem temperature stvrdnjavanja povećava se pucolanska reaktivnost. Veće frakcije su se pokazale kao pucolanski neaktivne, odnosno njihova aktivnost bila je nešto ispod standarda za pucolanske materijale.

To znači da manje, praškaste frakcije otpadnog ambalažnog stakla mogu biti dobra i pogodna zamjena za cement.[12]

5. ZAKLJUČCI

Na temelju prikazanih rezultata i provedene rasprave može se zaključiti:

- Pucolani su silikatni i alumosilikatni materijali, koji nemaju latentna hidraulična svojstva, ali kemijski reagiraju s vapnom. U tim reakcijama nastaju spojevi koji imaju cementirajuće, hidrauličko svojstvo. To svojstvo naziva se pucolanska aktivnost. Otpadno ambalažno staklo treba samljeti do određene frakcije, da bi ono bilo pucolanski aktivno tj. da bi se moglo primjeniti kao pucolanski dodatak.
- Ispitivanje pucolanske aktivnosti prema standardu HRN EN 194-5, određivanjem ukupnog alkaliteta i koncentracije CaO u vodenoj otopini nakon osmodnevnog njegovanja uzoraka cementa uz dodatak otpadnog ambalažnog stakla različite finoće mliva pri 40 °C, potvrdila su pucolansku aktivnost dvaju uzoraka, finoće mliva <45 μm i 125-250 μm, budući da su eksperimentalne točke ležale ispod krivulje zasićenja u dijagramu izotermne topljivosti kalcijeva hidroksida. Uzorak finoće mliva 250-500 μm pokazao se kao pucolanski neaktivan jer su eksperimentalne točke ležale iznad krivulje zasićenja u dijagramu.
- Rezultati ovog rada potvrdili su mogućnost primjene otpadnog ambalažnog stakla finoće mliva <45 μm i 125-250 μm kao zamjenski dodatak cementu, dok se frakcija finoće mliva 250-500 μm pokazala kao puculanski neaktivni materijal, te se ne može primjeniti kao puculanski dodatak.

.

6. LITERATURA

1. Z. Hrnjak-Murgić, Gospodarenje polimernim otpadom, Fakultet Kemijskog Inženjerstva i Tehnologije, Zagreb, 2016.

2. J. Zelić, Anorganski procesi u heterogenim sustavima, Kemijsko- tehnološki fakultet, Split, 2015.

3. http://www.lotus91.hr/eko-kutak/ambalano-staklo.html (12.07.2017.)

4. http://recikliranje-stakla.com/recikliranje-stakla/ (12.07.2017.)

5.https://www.google.hr/search?q=recikliranje+otpadnog+stakla&rlz=1C1CHBF_enHR759HR759&source=lnms&tbm=isch&sa=X&ved=0ahUKEwiSzsLK3bDWAhVEuRQKHf3iA4IQ_AUICigB&biw=1366&bih=662#imgrc=auqWMTUGSfiBJM:
(12.07.2017.)

6. www.ijirset.com (05.09.2017)

7. www.ceramicbulletin.org (05.09.2017.)

8. P. Krolo, Tehnologija veziva i kompozitnih materijala, KTF, Split, 1999.

9. A. Đureković, Cement, cementni kompoziti i dodaci za beton, IGH i Školska knjiga, Zagreb, 1996.

10. J. Barbalić, Mjerenje i modeliranje tijeka topline hidratacije u betonu, Građevinski fakultet, Zagreb, 2011.

11. http://www.cemex.hr/ (14.09.2017.)

12. www.sciencedirect.com (20.09.2017.)