

# Određivanje normalne konzistencije i specifične električne provodnosti portland cementnih pasti uz dodatak različitih frakcija otpadnog ambalažnog stakla

---

**Krešo, Antonija**

**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://um.nsk.hr/um:nbn:hr:167:422937>

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

*Download date / Datum preuzimanja:* **2024-11-20**

*Repository / Repozitorij:*

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



UNIVERSITY OF SPLIT



DIGITALNI AKADEMSKI ARHIVI I REPOZITORIJI

**SVEUČILIŠTE U SPLITU  
KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET**

**ODREĐIVANJE NORMALNE KONZISTENCIJE I SPECIFIČNE  
ELEKTRIČNE PROVODNOSTI PORTLAND CEMENTNIH PASTI UZ  
DODATAK RAZLIČITIH FRAKCIJA OTPADNOG AMBALAŽNOG  
STAKLA**

**ZAVRŠNI RAD**

**ANTONIJA KREŠO  
MATIČNI BROJ: 913**

**Split, listopad 2017.**



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

**ODREĐIVANJE NORMALNE KONZISTENCIJE I SPECIFIČNE  
ELEKTRIČNE PROVODNOSTI PORTLAND CEMENTNIH PASTI UZ  
DODATAK RAZLIČITIH FRAKCIJA OTPADNOG AMBALAŽNOG  
STAKLA**

**ZAVRŠNI RAD**

**ANTONIJA KREŠO  
Matični broj: 913**

**Split, listopad 2017.**

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

**DETERMINATION OF NORMAL CONSISTANCY AND SPECIFIC  
ELECTRICAL CONDUCTIVITY OF PORTLAND CEMENT PASTES  
WITH THE ADDITION OF THE DIFFERENT FRACTIONS OF WASTE  
CONTAINER GLASS**

**BACHELOR THESIS**

**ANTONIJA KREŠO  
Parent number: 913**

**Split, October 2017.**

## TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

ZAVRŠNI RAD

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

**Znanstveno područje:** Tehničke znanosti

**Znanstveno polje:** Kemijско inženjerstvo

**Tema rada** je prihvaćena na 21. sjednici Fakultetskog vijeća Kemijско-tehnološkog fakulteta održanoj dana 30. studenog 2016. godine.

**Mentor:** doc. dr. sc. Damir Barbir

**Pomoć pri izradi:**

### ODREĐIVANJE NORMALNE KONZISTENCIJE I SPECIFIČNE ELEKTRIČNE PROVODNOSTI PORTLAND CEMENTNIH PASTI UZ DODATAK RAZLIČITIH FRAKCIJA OTPADNOG AMBALAŽNOG STAKLA

Antonija Krešo, 913

#### Sažetak:

U ovom radu ispitivan je utjecaj dodatka otpadnog ambalažnog stakla različitih frakcija na normalnu konzistenciju cementnih pasti. Ispitivanja su provedena na portland cementnim pastama uz dodatak stakla s udjelom 20 mas. % različitih frakcija (<45 $\mu$ m, 125-250  $\mu$ m i 250-500  $\mu$ m) pri 24 °C i 1007 hPa. Uvođenjem otpadnog ambalažnog stakla u sustav cement-voda, reakcijski sustav se proširuje i postaje složeniji. Javljaju se nove interakcije u sustavu, a kao posljedica toga uspostavljaju se nove ravnoteže i ravnotežni sustavi. Početak vremena vezivanja za određenu vrstu cementa odgovara vremenu nastanka maksimalne specifične vodljivosti. Iz rezultata se može zaključiti da normalna konzistencija cementnih pasti ne ovisi samo o kemijском sastavu cementa, nego i o specifičnoj površini cementnog praha, finoći mljevenja otpadnog ambalažnog stakla, vodocementnom faktoru i temperaturi. Dodatkom otpadnog ambalažnog stakla vrijednosti specifične električne provodnosti opadaju osim za najfiniju frakciju. Uz dodavanje finije i srednje fine frakcije otpadnog ambalažnog stakla, vrijeme postizanja maksimalne specifične provodnosti se odgađa.

**Ključne riječi:** portland cement, otpadno ambalažno staklo, normalna konzistencija, specifična električna provodnost

**Rad sadrži:** 32 stranice, 9 slika, 5 tablica, 0 priloga, 18 literaturnih reference

**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:** 31. listopada 2017.

**Rad je u tiskanom i elektroničkom obliku pohranjen** u Knjižnici Kemijско-tehnološkog fakulteta Split, Rudera Boškovića 35.

## BASIC DOCUMENTATION CARD

### BACHELOR THESIS

**University of Split**  
**Faculty of Chemistry and Technology Split**  
**Undergraduate Study of Chemical Technology**

**Scientific area: Technical Sciences**

**Scientific field: Chemical engineering**

**Thesis subject** was approved by Faculty Council of Faculty of Chemistry and Technology, session no.21. from 30 November 2016.

**Mentor: Ph. D. Damir Barbir, assistant prof.**

**Technical assistance:**

#### **DETERMINATION OF NORMAL CONSISTENCY AND SPECIFIC ELECTRICAL CONDUCTIVITY OF PORTLAND CEMENT PASTES WITH THE ADDITION OF THE DIFFERENT FRACTIONS OF WASTE CONTAINER GLASS**

Antonija Krešo, 913

**Abstract:**

The paper analyzes the effect of the addition of various fraction of waste container glass on normal consistency of cement pastes. Tests were carried out on portland cement paste with addition of 20 wt. % of waste glass with different fractions (<45  $\mu\text{m}$ , 125-250  $\mu\text{m}$  and 250-500  $\mu\text{m}$ ) at 20 °C i 1007 hPa. By introducing waste container glass into the cement-water system, the reaction system is expanding and becoming more complex. New interactions are occurring in the system, and as a result new equilibrium and equilibrium systems are established. The start of binding time for a particular type of cement corresponds to the time of occurrence of maximum specific conductivity. From the results it can be concluded that the normal consistency of cement paste depends not only on the chemical part of the cement but also on the specific surface of the cement pores, fine milling of the waste container glass, water factor and temperature. With the addition of waste container glass, the value of electrical conductivity decreases except for the finest fraction. With the addition of fine and medium fine fractions of waste container glass it takes more time to achieve maximum specific electrical conductivity.

**Keywords:** portland cement, waste container glass, normal consistency, specific electrical conductivity

**Thesis contains:** 32 pages, 9 figures, 5 tables, 0 supplements, 18 references

**Original in:** Croatian

**Defence committee**

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

**Defence date:** September 29, 2017.

**Printed and electronic version of thesis is deposited in** Library of Faculty of Chemistry and Technology Split, Rudera Boškovića 35.

Rad je izrađen u Zavodu za anorgansku tehnologiju Kemijsko-tehnološkog fakulteta, pod mentorstvom doc. dr. sc. Damira Barbira u razdoblju od svibnja do listopada 2017. godine.



*Veliku zahvalnost, u prvom redu, dugujem mentoru doc. dr. sc. Damiru Barbiru na predloženoj temi, pruženoj pomoći te uloženom trudu pri izradi ovog završnog rada.*

*Zahvaljujem se i sveukupnom osoblju Zavoda za anorgansku tehnologiju koji su mi pomogli u realizaciji rada.*

*Veliko hvala i svim mojim kolegama i prijateljima koji su mi vrijeme provedeno na fakultetu uljepšali svojim prisustvom i pomogli da to razdoblje smatram lijepim dijelom svog života.*

*Najveće hvala mojim roditeljima i braći na velikom razumijevanju, strpljenju i podršci, bez kojih sve ovo što sam dosad postigla ne bi bilo moguće.*

## **ZADATAK ZAVRŠNOG RADA**

- Otpadno ambalažno staklo usitniti, oprati i osušiti pri temperaturi 105 °C. Nakon toga, samljeti u kugličnom mlinu i prosijati kroz seriju laboratorijskih sita (tri frakcije: <math><45 \mu\text{m}</math>, <math>125-250 \mu\text{m}</math> i <math>250-500 \mu\text{m}</math>).
- Portland cement CEM I osušiti pri 105 °C do konstantne mase.
- Odrediti kemijski sastav cementa i otpadnog stakla EDXRF uređajem.
- Provesti određivanje normalne konzistencije portland cementnih pasti uz dodatak 20 mas.% različitih frakcija otpadnog ambalažnog stakla prema standardu HRN.B.C.8.023.
- Na osnovi rezultata zaključiti o utjecaju dodatka i finoće mliva otpadnog ambalažnog stakla na hidratacijske procese portland cementa CEM I.

## SAŽETAK

U ovom radu ispitivan je utjecaj dodatka otpadnog ambalažnog stakla različitih frakcija na normalnu konzistenciju cementnih pasti. Ispitivanja su provedena na portland cementnim pastama uz dodatak stakla s udjelom 20 mas. % različitih frakcija ( $<45\mu\text{m}$ ,  $125\text{-}250\mu\text{m}$  i  $250\text{-}500\mu\text{m}$ ) pri  $24\text{ }^{\circ}\text{C}$  i  $1007\text{ hPa}$ .

Uvođenjem otpadnog ambalažnog stakla u sustav cement-voda, reakcijski sustav se proširuje i postaje složeniji. Javljaju se nove interakcije u sustavu, a kao posljedica toga uspostavljaju se nove ravnoteže i ravnotežni sustavi. Početak vremena vezivanja za određenu vrstu cementa odgovara vremenu nastanka maksimalne specifične vodljivosti.

Iz rezultata se može zaključiti da normalna konzistencija cementnih pasti ne ovisi samo o kemijskom sastavu cementa, nego i o specifičnoj površini cementnog praha, finoći mljevenja otpadnog ambalažnog stakla, vodocementnom faktoru i temperaturi. Dodatkom otpadnog ambalažnog stakla vrijednosti specifične električne provodnosti opadaju osim za najfiniju frakciju. Uz dodavanje finije i srednje fine frakcije otpadnog ambalažnog stakla, vrijeme postizanja maksimalne specifične provodnosti se odgađa.

Ključne riječi: portland cement, otpadno ambalažno staklo, normalna konzistencija, specifična električna provodnost

## SUMMARY

The paper analyzes the effect of the addition of various fraction of waste container glass on normal consistency of cement pastes. Tests were carried out on portland cement paste with addition of 20 wt. % of waste glass with different fractions ( $<45 \mu\text{m}$ ,  $125\text{-}250 \mu\text{m}$  and  $250\text{-}500 \mu\text{m}$ ) at  $20 \text{ }^\circ\text{C}$  i  $1007 \text{ hPa}$ . By introducing waste container glass into the cement-water system, the reaction system is expanding and becoming more complex. New interactions are occurring in the system, and as a result new equilibrium and equilibrium systems are established. The start of binding time for a particular type of cement corresponds to the time of occurrence of maximum specific conductivity.

From the results it can be concluded that the normal consistency of cement paste depends not only on the chemical part of the cement but also on the specific surface of the cement pores, fine milling of the waste container glass, water factor and temperature. With the addition of waste container glass, the value of electrical conductivity decreases except for the finest fraction. With the addition of fine and medium fine fractions of waste container glass it takes more time to achieve maximum specific electrical conductivity.

Keywords: portland cement, waste container glass, normal consistency, specific electrical conductivity

## **SADRŽAJ**

<b>UVOD</b>	1
<b>1. OPĆI DIO</b>	2
1.1. Otpad	3
1.1.1. Klasifikacija otpada	3
1.2. Otpadno staklo	4
1.2.1. Recikliranje otpadnog stakla	5
1.3. Upotreba otpadnog stakla kao građevnog materijala	7
1.4. Portland cement	8
1.5. Hidratacija portland cementa	11
1.5.1. Hidratacija portland cementa uz dodatak otpadnog ambalažnog stakla	14
1.6. Određivanje normalne konzistencije cementnih pasti Vicatovim aparatom	15
1.7. Određivanje specifične električne provodnosti cementnih pasti	17
<b>2. EKSPERIMENTALNI DIO</b>	18
2.1. Karakterizacija uzoraka	19
2.2. Priprema uzoraka	20
2.3. Opis aparature i postupak mjerenja	21
<b>3. REZULTATI I RASPRAVA</b>	24
<b>4. ZAKLJUČCI</b>	29
<b>5. LITERATURA</b>	31

## UVOD

U fizikalnom smislu, staklo je "kruta tekućina" tj. pothlađena talina amorfne sastava. Nastaje taljenjem sirovina i brzim hlađenjem taline do velike viskoznosti bez kristalizacije, pri čemu se zadržava zatečena struktura tekućine. Upotrebljava se kao prijeko potreban materijal u svakodnevnom životu, građevinarstvu, industriji, medicini, znanosti, umjetnosti i ostalom.

S obzirom da je odlaganje, odnosno zbrinjavanje otpada postalo jednim od glavnih problema današnjice, tehnološka znanost potiče izdvajanje materijala iz otpada i njegovu ponovnu upotrebu. Na taj način smanjuje se potrošnja dragocjene prirodne sirovine, uvoz sekundarnih sirovina, potrošnja energije, štedi se prostor na odlagalištu te se smanjuje onečišćenje tla, vode i zraka. Na primjer, otpadno ambalažno staklo koristi se kao dodatak portland cementu. Kao posljedica toga javljaju se nove interakcije u sustavu, reakcijski sustav se proširuje i postaje složeniji. Na taj način dobiva se cementna pasta s programiranim svojstvima kao što su povećana stabilnost i trajnost prema kemijskoj koroziji. Prednost ovog postupka je povećanje ekonomičnosti proizvodnje cementa.

Zadatak ovog rada je određivanje normalne konzistencije portland cementnih pasti uz dodatak otpadnog ambalažnog stakla različitih frakcija ( $<45 \mu\text{m}$ ,  $125\text{-}250 \mu\text{m}$  i  $250\text{-}500 \mu\text{m}$ ). Na osnovi rezultata može se dobiti uvid o utjecaju otpadnog ambalažnog stakla na konzistenciju portland cementnih pasti.

1. OPĆI DIO

## 1.1. Odpad

Zbog razvoja tehnologije, velikog porasta stanovništva i koncentriranja stanovništva u gradove, društvo se sve više susreće s problemom otpada. Naime, nagomilavanje otpada i njegovo neadekvatno zbrinjavanje postalo je globalni problem čovječanstva, s tendencijom sve izraženijeg ugrožavanja okoliša.

Otpad čine stvari ili predmeti koje je posjednik odbacio, namjerava ili ih mora odbaciti, a čije su sakupljanje, prijevoz i obrada nužni u zaštiti javnog interesa. Otpad nije smeće. Drugim riječima, otpad su sirovine na krivom mjestu jer sadrže prirodne vrijednosti, sirovine i energiju. Problem nastaje onda kada se sav otpad gomila na odlagalištima otpada. Odlagališta otpada, od optimalnog rješenja postaju problem. Šire neugodne mirise, opasne plinove, te zagađene i otrovne procjedne vode. Svi ti nusprodukti štetni su za živi svijet i atmosferu. Odlagališta treba sanirati i zatvarati te se količina otpada na odlagalištima mora smanjiti.

Riješiti problem otpada ne znači ukloniti ga, nego djelovati preventivno u sprečavanju njegovog nastajanja. Jedan prilično jednostavan i brz način je sortiranje, recikliranje. Uz recikliranje, dolazi i općenito smanjivanje količine otpada i smeća te njegova ponovna uporaba.

O postupanju s otpadom mora razmišljati svaki pojedinac, država, ali i posebno najneposredniji oblik uprave – jedinice lokalne i regionalne samouprave. To znači da je nužna promjena ustaljenih navika i zamjena novim korisnim metodama u zbrinjavanju.

### 1.1.1. Klasifikacija otpada

Osnovna podjela otpada razmatra se prema mjestu nastanka i prema svojstvima.

Prema mjestu nastanka dijeli se na :

- *Komunalni otpad* - kruti otpad koji nastaje u stambenim naseljima, a uključuje smeće iz domaćinstava, industrije i obrtništva, vrtni i tržišni otpad, razni komadni otpad, građevinski otpad, ostatke od obrade komunalnih otpadnih voda.  
U principu, komunalni otpad spada u nadležnost komunalnih poduzeća.
- *Tehnološki (industrijski) otpad* – nastaje u proizvodnim procesima, u gospodarstvu, ustanovama i uslužnim djelatnostima, a po količini, sastavu i svojstvima razlikuje se od



komunalnog otpada.

- *Posebne kategorije otpada* - biootpad, otpadni tekstil i obuća, otpadna ambalaža, otpadne gume, otpadna ulja, otpadne baterije i akumulatori, otpadna vozila, medicinski otpad, građevni otpad, otpadni električni i elektronički uređaji i dr.

Prema svojstvima dijeli se na:

- *Opasni otpad* – svaki otpad koji sadrži tvari koje imaju neko od sljedećih svojstava - eksplozivnost, reaktivnost, zapaljivost, nadražljivost, štetnost, toksičnost, infektivnost, kancerogenost, mutagenost, teratogenost, ekotoksičnost, svojstvo oksidiranja, svojstvo nagrizanja i svojstvo otpuštanja otrovnih plinova kemijskom reakcijom ili biološkom razgradnjom.

Potječe iz industrije, poljoprivrede, ustanova (instituti, bolnice i laboratoriji).

- *Inertni otpad* – neopasni otpad koji ne podliježe značajnim fizikalnim, kemijskim ili biološkim promjenama. Inertni otpad je netopiv u vodi, nije goriv, niti na koji drugi način reaktivan, a ni biorazgradiv, pa ne ugrožava okoliš. S tvarima s kojima dolazi u dodir ne djeluje tako da bi to utjecalo na zdravlje ljudi, životinjskog i biljnog svijeta ili na povećanje dozvoljenih emisija u okoliš.<sup>1</sup>

## 1.2. Otpadno staklo

Staklo je materijal kojeg ljudi koriste već tisućama godina, a koji se ne nalazi u prirodi. Upotrebljava se u mnogim područjima: u građevinarstvu, u prehrambenoj i elektroničkoj industriji, za izradu instrumenata, ukrasnih predmeta itd. U današnje vrijeme može se koristiti kao materijal za sve konstruktivne i dekorativne dijelove kuće ili neke druge građevine.

Staklo je u fizikalnom smislu „kruta tekućina“, tj. jako pothlađena talina. Drugim riječima, to je amorfnu 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.

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.<sup>2</sup>

Glavne vrste silikatnih stakala:

- natrijsko-kalcijsko
- kalijsko-kalcijsko
- olovno staklo
- borosilikatno
- alumosilikatno staklo.

Ambalažno staklo, zbog svoje vrlo velike kemijske postojanosti, praktički je nezamjenljiv ambalažni materijal. Za njegovu se proizvodnju u najvećoj mjeri rabi natrijsko-kalcijsko staklo, koje se proizvodi od jeftinih sirovina (kremeni pijesak, soda, vapnenac, dolomit, stakleni lom). Od njega se proizvode boce za pakiranje vina, piva i mineralne vode, boce za napitke i sokove, staklenke za prehrambene proizvode, itd. Staklo se može obojiti dodavanjem metalnih soli, a može biti i obojeno po površini. Kao dodatak za bojanje koriste se kobaltov oksid (plavo), kromit (zeleno), pirit (smeđe), a dodavanjem aluminijevog oksida daje mu kemijsku otpornost.<sup>2</sup>

S obzirom na upotrebu, staklena ambalaža može biti povratna ili jednokratna. Prednost otpadne staklene ambalaže je mogućnost potpune reciklaže (bezbroy puta) i ponovnog korištenja.

### **1.2.1. Recikliranje otpadnog stakla**

Najvažnije sirovine za proizvodnju stakla danas nisu samo kvarcni pijesak, soda ili kalcit već i korišteno staklo. Čak 90 % zelenog stakla čini pretaljeno korišteno staklo, dok kod smeđeg stakla taj udio iznosi do 70 %, a kod bijelog do 60 %.

Recikliranje značajno čuva resurse. Recikliranjem stakla ne štete se samo sirovine, već i energija, jer se stakleni krš lakše tali od sirovina. Staklo je moguće 100 % reciklirati. Staro se staklo može pretaliti bezbroy puta, a da pritom ne gubi na kvaliteti. Upotrebljava se kao vrijedna sirovina za proizvodnju nove staklene ambalaže. Od jedne tone otpadnog stakla, uz dodatak

energije, dobit će se jedna tona novih staklenki, jednake kvalitete.<sup>3</sup>

Prednosti recikliranja su:

- ušteda prirodne sirovine,
- ušteda energije,
- korištenjem starog stakla smanjuje se potrošnja primarnih sirovina,
- smanjuje se onečišćenje okoliša i
- štedi se prostor na odlagalištima otpada.

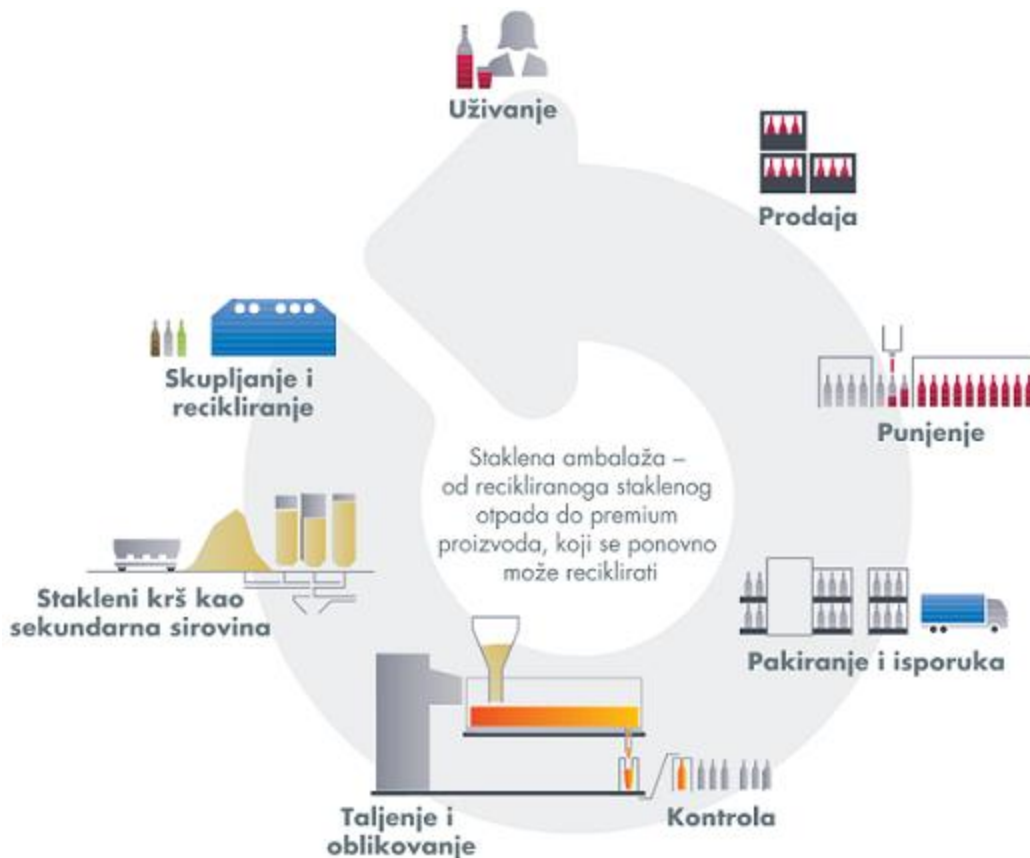
U idealnim uvjetima staklo se može neograničeno mnogo puta reciklirati. Pri tome treba navesti dva osnovna izvora staklenog loma:

- poduzeća koja koriste ambalažno staklo u svojoj proizvodnji – tehnološki stakleni lom
- komunalna poduzeća – koja prikupljaju stakleni lom od građanstva.

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),
- do maloprodaje (trgovine) i ugostiteljstva (restorani i kafići),
- do potrošača,
- te preko sakupljača – tvrtke koje preuzimaju sakupljeno staklo od trgovina ili iz spremnika za odlaganje stare staklene ambalaže do *Vetropack Straže* u kojoj postoji pogon za prerađivanje stare staklene ambalaže.<sup>4</sup>

Važno je spomenuti da se cijelo ambalažno staklo ne može reciklirati na ovaj način, već je potrebno pronaći druga rješenja. Jedan od načina je zbrinjavanje u cementnim kompozitima, pogotovo ako je riječ o obojenom ambalažnom staklu opterećenom teškim metalima.



**Slika 1.** *Kružni tok proizvoda ambalažnog stakla<sup>4</sup>*

### **1.3. Upotreba otpadnog stakla kao građevnog materijala**

Smatra se da je građevinarstvo jedna od djelatnosti koja troši najveću količinu prirodnih resursa kao što su agregat, voda, drvo te različite prirodne sirovine za proizvodnju legura. Otpadno staklo predstavlja veliki problem u okolišu, uglavnom zbog neadekvatnih odlagališta. Uz povećani pritisak na okoliš te potrebu za smanjenjem čvrstog otpada i recikliranjem, građevinska industrija je usvojila niz metoda za postizanje tog cilja.

Korištenje riječnog pijeska kao finog agregata dovodi do eksploatacije prirodnih resursa, smanjenja gornje granice podzemnih voda, potapanja mostova i erozije riječnog korita. Nastali štetni učinci mogu se smanjiti upotrebom otpadnog stakla kao građevnog materijala. Stakleni

otpad se drobi i nastaju frakcije određenih veličina koje služe kao agregat u raznim primjenama kao što je filtriranje vode, žbukanje, pokrivanje pijeska za sportske travnjake i zamjenu pijeska u betonu.<sup>5</sup> Budući da otpadno staklo, dobiveno iz različitih procesa recikliranja podnosi teret i pruža odgovarajuću stabilnost koristi se kao cestovno građevinski agregat za asfaltno popločavanje. Može se upotrijebiti i kao agregat u betonu pri izgradnji građevina.

#### **1.4. Portland cement**

Cement je fino mljeveni praškasti materijal, koji pomiješan s vodom, kemijskim reakcijama i pratećim fizikalnim procesima prelazi u čvrstu cementnu pastu ili cementni kamen. Time postepeno razvija svoja kohezijska i adhezijska svojstva, koja omogućavaju povezivanje zrna stijena i minerala u kontinuiranu, čvrstu masu betona.<sup>4</sup>

S obzirom na upotrebu cementa kao veziva u graditeljstvu, a posebno u suvremenom graditeljstvu gdje se od veziva traži da udovolji nizu posebnih zahtjeva s naglašenim vezivnim svojstvima u različitim uvjetima primjene, današnja suvremena tehnološka proizvodnja cementa omogućuje proizvodnju različitih vrsta i tipova cementa koje su standardizirane i prema Standardima može ih se različito podijeliti. Prema tome, cemente kao izrazita hidraulična veziva može se najjednostavnije podijeliti na silikatni ili portland-cement i 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 (PC), čisti portland cement
2. Portland cementi s dodacima troske i/ili pucolana
3. Bijeli cement
4. Metalurški cement
  - a. cement visoke peći
  - b. željezni portland cement
5. Pucolanski cement
6. Aluminatni cement (AC)

koji su određeni po Standardima.<sup>6</sup>

Silikatni ili portland cement, PC, je najvažnija vrsta cementa koja se uopće proizvodi kao mineralno hidraulično vezivo. U osnovi, portland cement kojeg je ispravnije nazivati silikatnim cementom dobiva se termičkom obradom ili žarenjem odgovarajuće sirovine pri temperaturi oko 1350 - 1450 °C. Tako "pečeni" proizvod predstavlja cementni klinker, koji se nakon hlađenja i uklanjanja slobodnog vapna,  $\text{CaO}_{sl}$ , melje zajedno s određenim iznosom 2 – 4 mas.% prirodnog gipsa ili sadre,  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , što tek tada predstavlja konačni proizvod.<sup>6</sup>

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:

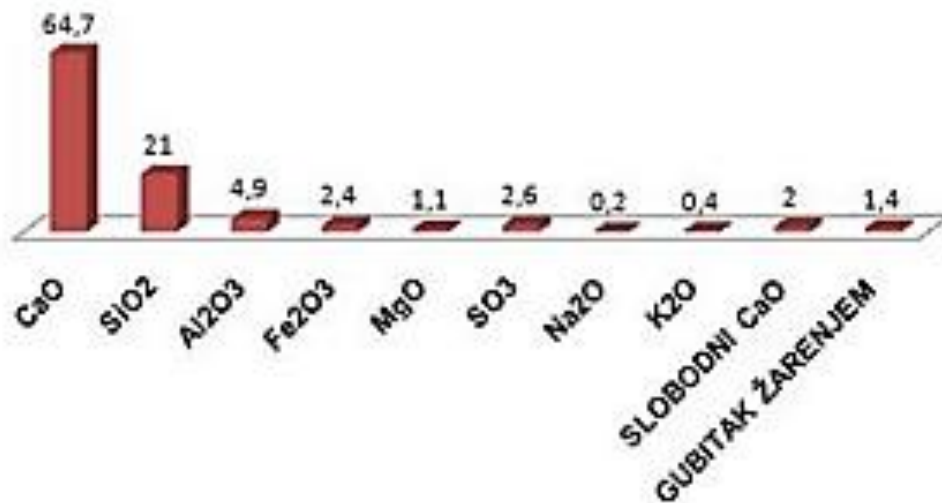
$$\text{vapnenac} : \text{glinena komponenta} = 3 : 1$$

Zbog nedostatka prirodnih minerala, sve češće se kao sirovina koristi umjetna pripremljena smjesa koja se komponira i podešava dodatkom pojedinih komponenti iz različitih izvora.

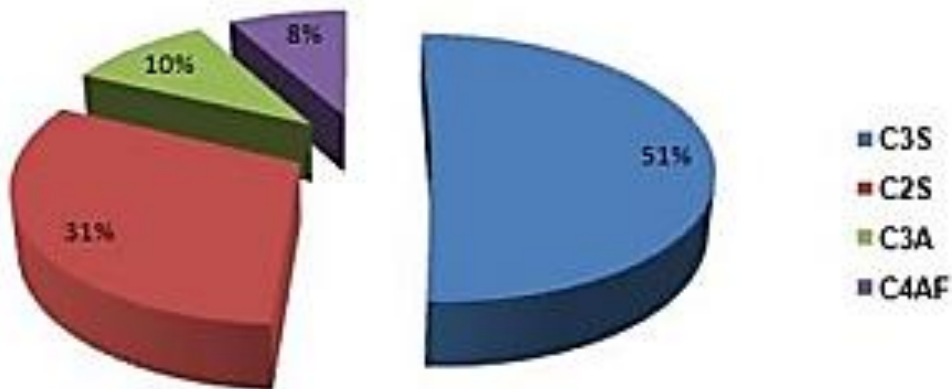
U običnom portland-cementnom klinkeru formiraju se četiri glavna složena spoja koji su nosioci svojstava cementa, a to su: trikalcijev silikat ( $\text{C}_3\text{S}$ ), dikalcijev silikat ( $\text{C}_2\text{S}$ ), trikalcijev aluminat ( $\text{C}_3\text{A}$ ) i tetrakalcijev aluminat-ferit ( $\text{C}_4\text{AF}$ ) koji ujedno čine četiri glavne mineralne faze: alit, belit, aluminatnu te feritnu (celit) fazu. Od glavnih sastojaka sirovine,  $\text{SiO}_2$  je izrazito kiseo, a  $\text{CaO}$  izrazito bazičan, dok su  $\text{Al}_2\text{O}_3$  i  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  u odnosu na živo vapno kiselog karaktera. U portland cementnom klinkeru, osim četiri glavna konstituenta, postoje i tvari koje nisu glavni sastojci u sirovinama. Označavaju se kao prateći sastojci, tj. one supstancije čije su količine ograničene bilo normativnim propisima, bilo iskustvenim vrijednostima. U takve sastojke spadaju kristalni oblici slobodnog vapna ( $\text{CaO}$ ) te magnezija ( $\text{MgO}$ ) koji do količine oko 2 % mase mogu biti vezani u glavnim mineralima klinkera, a iznad te količine ostaju slobodni pri čemu reagirajući s vodom mogu uzrokovati bujanje te pojavu pukotina. Od manje zastupljenih sastojaka cementa (ograničeno do 0,6 % mase) važnu ulogu imaju alkalni oksidi  $\text{Na}_2\text{O}$  i  $\text{K}_2\text{O}$ , tzv. alkalije, koje mogu reagirati s nekim reaktivnim agregatima te izazvati razaranje betona. Također, treba spomenuti i sumpor koji u sirovinama za klinker dolazi u obliku sulfata te formira alkalne sulfate koji su potrebni za reguliranje procesa vezanja i očvršćivanja; kloride koji nepovoljno utječu u daljnjoj uporabi cementa; fluoride koji se namjerno dodaju u klinker radi snižavanja temperature te fosfate čije se prisustvo izbjegava, jer mogu pogoršati čvrstoću cementa.<sup>7</sup>

Tipični kemijski sastava portland cementa određenog kemijskom analizom oksida prikazan je na dijagramu (slika 2). Gubitak žarenjem naveden u dijagramu javlja se zbog zagrijavanja do 1000 °C, čime ispari sva voda i izdvaja se vezani ugljikov dioksid.<sup>8</sup>

Ujedno je prikazan i izračunat (prema Bogueu) udio složenih kemijskih spojeva koji se još nazivaju minerali cementa.



Slika 2. Tipični kemijski sastav portland cementa<sup>8</sup>



Slika 3. Tipični mineraloški sastav portland cementa<sup>8</sup>

Stvaranje minerala klinkera ili sinteza cementnog klinkera odvija se provedbom procesa sinteriranja i odvijanjem visokotemperaturnih reakcija u krutom stanju. Za provedbu procesa poseban značaj imaju međusobni površinski dodiri reaktanata, gdje reakcijom nastaje produkt kao međusloj između još neizreagiranih reaktanata i koji je prepreka daljnoj reakciji. Procesom sinteriranja, koji je spontani proces u kojem je pogonska sila velika površinska energija reakcijskog sustava, ukupna razvijenost površine sustava se smanjuje, što za posljedicu ima i smanjivanje poroznosti produkta odnosno povećanje njegove gustoće u odnosu na reaktante.<sup>6</sup> Mehanizmi prijenosa tvari kod sinteriranja ovise o nizu faktora, a mogu se odvijati isparavanjem i kondenzacijom, površinskom difuzijom te plastičnim i viskoznim tokom.

### **1.5. Hidratacija portland cementa**

Hidratacija je proces koji se javlja kada se cement kao vezivo pomiješa s vodom. Pri tome se odvija niz kemijskih reakcija između sastojaka ili konstituenata cementnog klinkera, dodanih sulfata (sadra ili gips) i vode. Fizikalno-kemijske reakcije se međusobno preklapaju i različitih su brzina. One se odvijaju do uspostavljanja ravnoteže i odvijaju se dok ne ponestane reaktanata ili slobodnog prostora za nastajanje hidratacijskih produkata. Nakon određenog vremena, reakcijski sustav se počinje ugušćivati pri čemu dolazi do nagle promjene i porasta viskoznosti. Ta nagla promjena i porast viskoznosti sustava definiraju tzv. "početak vezivanja".

Posljedica kemijskih reakcija između sastojaka cementa i vode je pretvorba plastične, fluidne ("kvazi tekuće") i obradljive cementne paste u čvrstu kamenu sličnu tvorevinu koja ne pokazuje svojstva fluidnosti i plastičnosti. Stabilizacija oblika stvrdnute mase cementne paste predstavlja kraj vezivanja. Prelazak iz fluidno-plastičnog stanja u čvrsto kamenu slično stanje naziva se vezivanjem cementa. Solidifikacija je posljedica formiranja međusobno isprepletenih produkata hidratacije koji čine prolaznu promjenu u cementnoj pasti tijekom njenog prijelaza u konačno stanje.

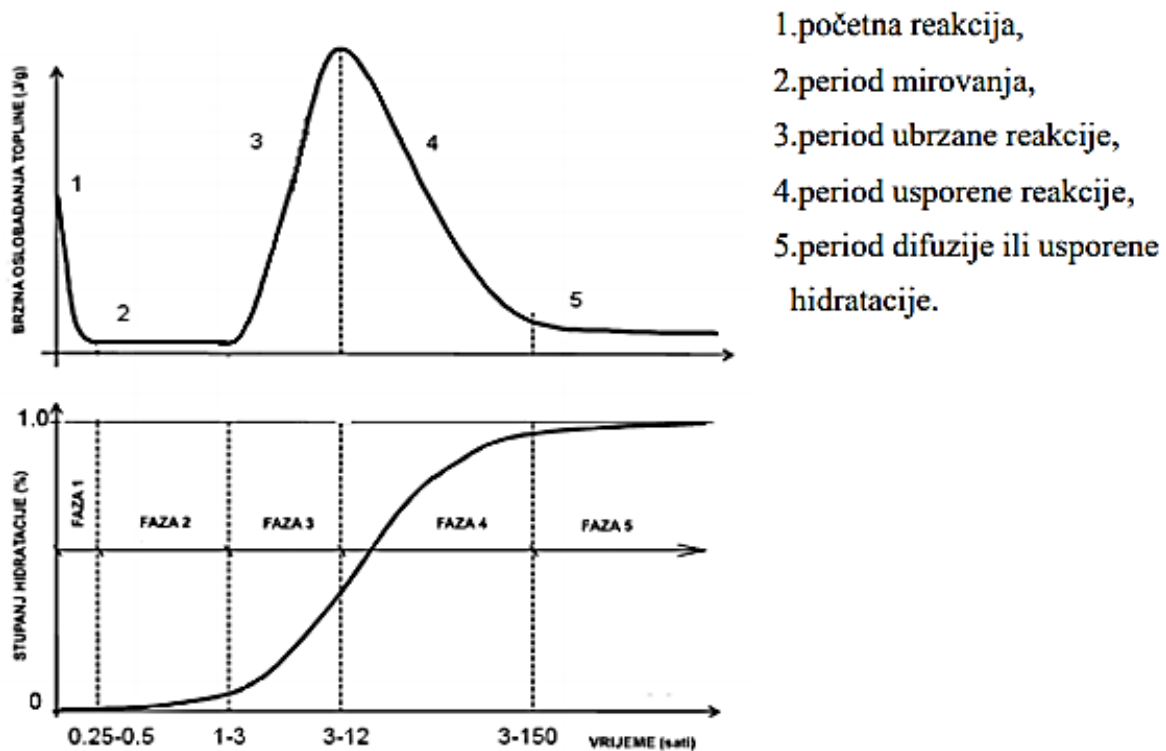
Reakcijski sustav cement-voda još je složeniji zbog velikog broja anhidrida, krutih hidratacijskih spojeva i vode bogate različitim ionima. U tako složenom reakcijskom sustavu teško je uopće definirati pojedinačne faze procesa, kao i uvjete uspostavljanja pojedinih ravnoteža. Ovaj reakcijski sustav pokazuje karakteristike fino disperznih heterogenih sustava u



kojima su brzina i mehanizmi usko vezani za granične površine faza.

Hidratacija cementa je egzoterman proces gdje u samom kontaktu s vodom dolazi do odvijanja različitih reakcija svih konstituanata prisutnih u cementu. Budući da su reakcije minerala klinkera uglavnom egzotermne, u eksperimentima se vrlo često koristi kalorimetrija kao instrumentalna metoda kojom se prate reakcije hidratacije cementa, te se pomoću iste tehnike određuju i utjecaji različitih dodataka cementima. Karakterističan oblik krivulje brzine oslobođene topline kao i pripadajućeg stupnja hidratacije za pojedinačnu mjerenu vrijednost je prikazano na slici 4.

U periodu hidratacije cementa postoji pet karakterističnih stanja različitih brzina hidratacije:

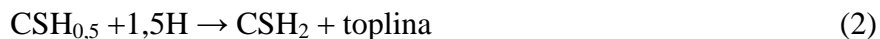


**Slika 4.** Ovisnost topline hidratacije i stupanja hidratacije o vremenu hidratacije<sup>9</sup>

Početna reakcija hidratacije, period naglog oslobađanja topline koji traje do cca.10 min., može se pripisati efektima brzine kvašenja cementa i hidratacije vapna:<sup>10</sup>



Glavni doprinos razvoju topline potječe zbog prijelaza kalcijevog sulfata poluhidrata u dihidrat gipsa.



Nakon toga slijedi period mirovanja u kojem na anhidridnom zrnu nastaje zaštitna ovojnica od produkata hidratacije. Ona usporava daljnju hidrataciju te koncentracija silikatnih iona opada, dok koncentracija  $Ca^{2+}$  iona ostaje nepromijenjena što ukazuje na taloženje C-S-H faze niskog C/S omjera. Trajanje perioda mirovanja ovisit će o temperaturi tj. povećanjem temperature skraćuje se trajanje ovog perioda. Osim o temperaturi, trajanje ovog perioda ovisno je i o V/C omjeru, veličini čestica cementa, dodacima i defektima struktura mineralnih komponenti. Pucanjem zaštitne ovojnice C-S-H ili povećanja njezine propusnosti završava ovaj period.<sup>10</sup>

U periodu ubrzavanja procesa hidratacije započinje precipitacija  $Ca(OH)_2$  uz izdvajanje i C-S-H faze koja utječe na zgušnjavanje mase i označava vrijeme početka vezanja. Maksimalna brzina hidratacije odgovara maksimalno oslobođenoj toplini. U ovom periodu stvara se velika količina C-S-H faze a razvijena toplina doseže maksimum.

Proces hidratacije se naknadno usporava zbog nastajanja hidratacijskih produkata koji ugušćuju produkt te se usporavanje procesa odvija sve do trenutka kada sveukupna brzina hidratacije ne bude kontrolirana brzinom difuzije vode kroz nastale hidratacijske produkte do same površine preostale anhidridne čestice minerala klinkera. Na slici 5 prikazano je da se reakcije hidratacije od samog početka odvijaju na površini anhidridne čestice cementa (smjesa različitih minerala klinkera) te da se produkti hidratacije na tim mjestima i talože.



Slika 5. Vremenske faze hidratacije portland cementa<sup>11</sup>

### 1.5.1. Hidratacija portland cementa uz dodatak otpadnog ambalažnog stakla

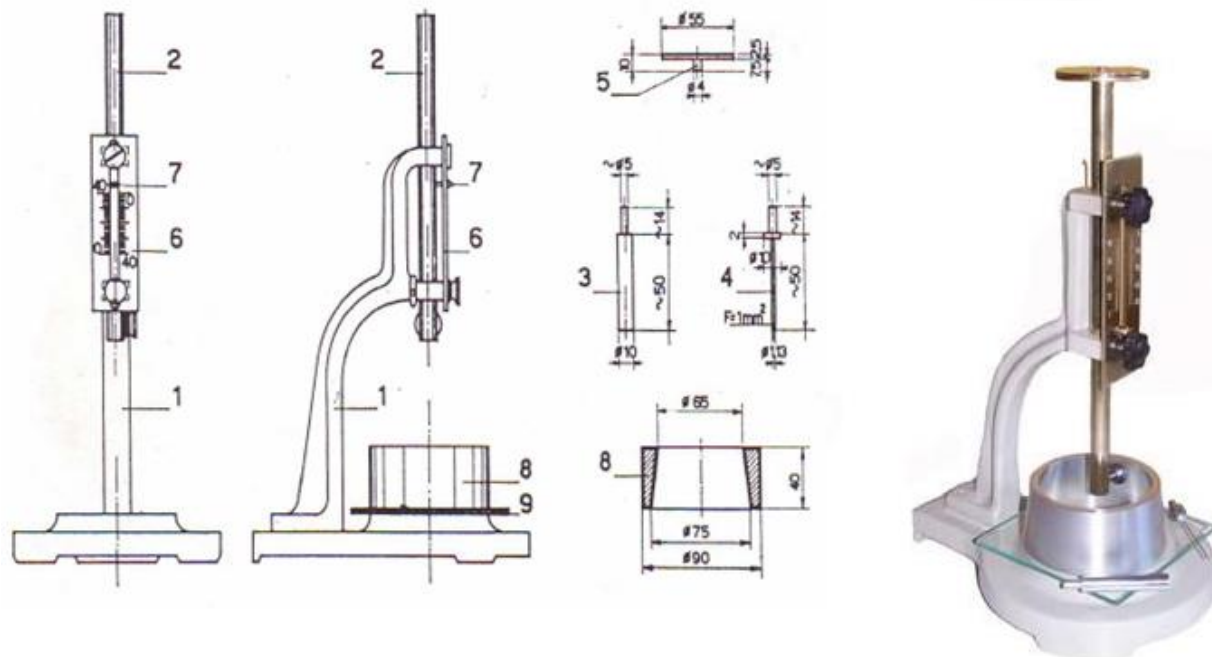
Hidratacija portland cementa uz dodatak otpadnog ambalažnog stakla je proces u kojem dolazi do otapanja i precipitacije. Pri tome se istovremeno odvijaju različite hidratacijske reakcije koje međusobno utječu jedna na drugu. Za praćenje procesa hidratacije koriste se

elektroanalitička metoda, konduktometrija. Tako se može odrediti brzina oslobađanja i sadržaj alkalija koji se oslobađaju iz staklenog praha te električna provodnost. Prema provedenim istraživanjima, cementne paste s najvećim udjelom stakla kao zamjenskim dodatkom pokazuju najmanju vrijednost električne provodnosti što dovodi do zaključka da smanjeni udio  $K^+$  i  $Na^+$  iona, koji je uzrokovan nižim sadržajem cementa, nije nadomješten pomoću alkalija iz staklenog praha. U ranoj fazi oslobađaju se alkalije topljive u vodi što dovodi do povećanja provodnosti. Uočljivo je da stakleni prah oslobađa vrlo mali dio natrijevih iona u otopini.<sup>12</sup> Cementne paste koje sadrže otpadno ambalažno staklo pokazuju veći sadržaj vode od čiste paste, što dovodi do zaključka da stakleni prah olakšava hidrataciju cementa.

## **1.6. Određivanje normalne konzistencije cementnih pasti Vicatovim aparatom**

Pod pojmom normalna konzistencija podrazumijeva se određena ugušćenost cementne paste koja je dobivena miješanjem cementa i vode pri čemu je definirano penetriranje konusa Vicatova aparata u tako pripremljenu cementnu pastu. Vodocementni faktor ili V/C - faktor je omjer koji predstavlja količinu vode koja je dodana cementu radi dobivanja cementne paste odnosno maseni udio vode prema cementu. Određivanje normalne konzistencije se provodi da bi se rezultati određenih ispitivanja međusobno mogli uspoređivati i da bi se određena mjerenja mogla ponavljati uz iste uvjete.

Vicatov postupak koristi se za određivanje cementne paste normalne konzistencije te za određivanje početka i kraja vezivanja cementne paste. Pritom se kao mjera koristi otpornost na prodiranje valjka/igle u cementnu pastu. Ispitivanje se provodi u skladu sa normom HRN EN 196-3.<sup>13</sup>



**Slika 6.** Shema aparature za određivanje vremena vezivanja i normalne konzistencije po Vicat-u

Aparatura se sastoji iz sljedećih osnovnih dijelova:

1 - stalak, 2 - pokretna sonda, 3 - valjak  $d = 10$  mm, 4 - čelična igla poprečnog presjeka  $1 \text{ mm}^2$ , 5 - uteg, 6 - skala, 7 - kazaljka, 8 -konični prsten, držač uzorka, 9 -staklena pločica  $120 \text{ mm} \times 120 \text{ mm} \times 3 \text{ mm}$ .

Ukoliko se određuje normalna konzistencija, u donji dio Vicatovog aparata, sondu, stavlja se valjak,a za određivanje početka i kraja vezivanja valjak se zamjenjuje iglom. Mjerenje i očitavanje se ponavljaju sve dok se valjak odnosno igla ne zaustavi na  $5 - 7$  mm iznad podloge. Kao i kod određivanja normalne konzistencije tako i kod određivanja početka i kraja vezivanja temperatura cementa, vode i prostorije za vrijeme mjerenja mora biti  $20 \pm 2$  °C,a relativna vlažnost prostorije  $65 \pm 5$  %.<sup>6</sup>

## 1.7. Određivanje specifične električne provodnosti cementnih pasti

Mjerenjem specifične električne provodnosti cementnih pasti dobiju se informacije o dinamici sustava i reakcijama koje se odvijaju prilikom formiranja očvrste cementne paste. Testovi vezivanja cementnih pasti provedeni kontinuiranim praćenjem specifične električne provodnosti pokazali su da vrijeme početka vezivanja cementnih pasti odgovara vremenu pojavljivanja maksimalne provodnosti cementnih pasti. Specifična električna provodnost ovisi o koncentraciji prisutnih iona i njihovoj pokretljivosti pod utjecajem električnog polja.

Hidratacija se odvija u nekoliko karakterističnih faza. U prvoj fazi hidratacije, dolazi do brzog otapanja klinkera i gipsa, pri čemu specifična električna provodnost raste jer ioni prelaze u otopinu i povećava se koncentracija kalcijevih i aluminatnih iona, sulfata te alkalija u tekućoj fazi. Povećanju koncentracija doprinose ovi spojevi: Ca-silikati povišenju  $\text{Ca}^{2+}$  i  $\text{OH}^-$ , Ca-aluminati (i feriti) povišenju  $\text{Ca}^{2+}$  i  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ , Ca-sulfati povišenju  $\text{Ca}^{2+}$  i  $\text{SO}_4^{2-}$ , alkalijski sulfati povišenju  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$  i  $\text{SO}_4^{2-}$ .<sup>14</sup> Nakon toga počinje faza mirovanja koja traje nekoliko sati. Dolazi do porasta koncentracija  $\text{Ca}^{2+}$  iona u tekućoj fazi i posljedično do povećanja specifične provodnosti otopine. U ovoj fazi postiže se maksimalna vrijednosti specifične električne provodnosti, otopina postaje prezasićena i započinje taloženje  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  što dovodi do smanjenja provodnosti i označava početak akceleracije. Tada se nastavlja kristalizacija  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  iz otopine i rast C-S-H faza, toplina hidratacije raste, a provodnost opada. Slijedi faza usporavanja u kojoj se postupno ugušćuje hidratacijski produkt te se smanjuje poroznost i prijelaz iona na granici čvrsto-tekuće. U zadnjoj fazi odvija se difuzija. Prijelaz iona se usporava te specifična provodnost opada, a proces je potpuno kontroliran difuzijom iona.

## **2. EKSPERIMENTALNI DIO**

## 2.1. Karakterizacija uzoraka

U radu su korištene sljedeće komponente uzorka:

- portland cement CEM I
- otpadno ambalažno staklo
- redestilirana voda

Portland cement prema normi (HRN EN 197-1, HRN EN 197-2) CEM I 42,5 R je komercijalni proizvod cementare CEMEX Hrvatska iz Kaštel Sućurca. Ovu vrstu cementa odlikuju različite karakteristike:

- vrlo visoka i rana čvrstoća
- kratak period početka vezivanja
- optimalna obradljivost
- znatan razvoj topline hidratacije.<sup>15</sup>

Kemijski sastav, određen EDXRF-eng. Energy Dispersive X-ray Fluorescence uređajem, i fizikalno mehanička svojstva prikazana su u tablici 1.

**Tablica 1.** Kemijski sastav i fizikalno-mehanička svojstva portland cementa CEM I 42,5 R

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



Otpadno ambalažno staklo je oprano i usitnjeno, a potom osušeno pri temperaturi 105 °C. Nakon toga mljeveno u kugličnom mlinu sat vremena i na kraju prosijano kroz seriju laboratorijskih sita kako bi dobili tri različite frakcije (<45 µm, 125-250 µm i 250-500 µm). Kemijski sastav određen je metodom rendgenske fluorescentne analize u EDXRF uređaju i prikazan je u tablici 2.

**Tablica 2.** *Kemijski sastav otpadnog ambalažnog stakla*

Sastojak	Udjel, mas. %
SiO <sub>2</sub>	72,25
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,54
MgO	1,18
K <sub>2</sub> O	1,15
CaO	15,60

Redestilirana voda specifične provodnosti 2 µS/cm.

## 2.2. Priprema uzorka

Uzorci za mjerenje normalne konzistencije pripremljeni su homogenizacijom portland cementa CEM 42,5 R i otpadnog ambalažnog stakla.

Na analitičkoj vagi izmjeri se točno 240 g cementa i 60 g stakla. Masa krutih uzoraka se promiješa na suho kako bi se dobio homogeni prah kojem se pipetom doda određena količina redestilirane vode. Količina dodane vode za svaki uzorak cementa i stakla prikazana je u tablici 3. Mjerenja su izvršena u termostatu pri temperaturi 20 °C.

**Tablica 3.** *Količina dodane redestilirane vode za pojedini uzorak cementa i otpadnog stakla*

Uzorak	Volumen redestilirane vode, ml	V/C <sub>NK</sub>
CEM I	90	0,30
CEM I + staklo < 45µm	102	0,33
CEM I + staklo 125-250µm	90	0,30
CEM I + staklo 250-500µm	81	0,27

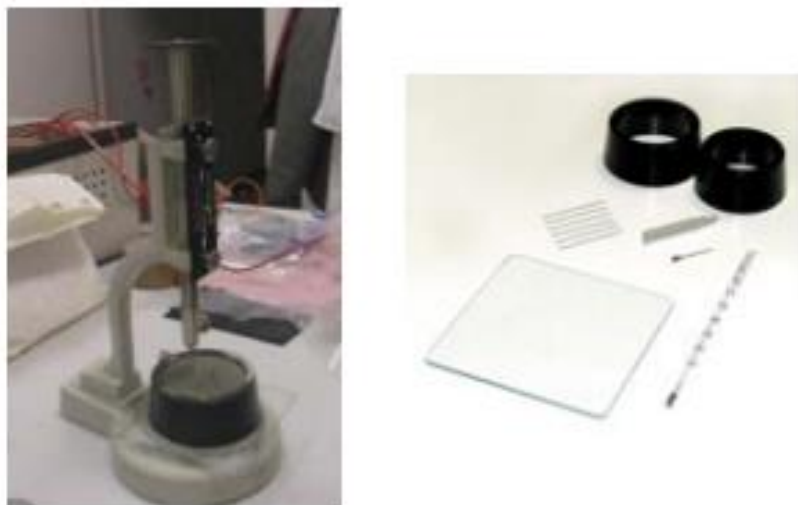
### 2.3. Opis aparature i postupak mjerenja

Cementna pasta standardne konzistencije je u stanju minimuma pora, što je posljedica maksimalnih sila privlačenja među česticama cementa i vode. U tom stanju vrlo male promjene u količini dodane vode značajno mijenjaju konzistenciju cementne paste.

Na Vicatov aparat postavi se valjak umjesto igle. Potom se valjak s pokretnom sondom spusti do staklene površine, a pločica sa skalom se podese tako da kazaljka pokazuje donju nulu skale. Skala se učvrsti te se sonda s valjkom podigne i fiksira. Nakon što je uzorak pripremljen, opisan u dijelu priprema uzorka, cement i voda se pomiješaju prema zadanom omjeru, smjesa se konstantno miješa 3 minute da bi se dobila kompaktna masa. S dobivenom cementnom pastom se odmah puni konusni prsten koji je prethodno namazan uljem i postavljen na staklenu pločicu. Po potrebi se lagano protrese i gornja površina se zaravna staklenom pločicom. Sonda s valjkom na Vicatovom aparatu se postavi u centar prstena na površinu paste i zakoči se s vijkom. Nakon

toga se otpusti vijak kako bi valjak mogao slobodno, vlastitom težinom, prodrijeti u pastu. Položaj kazaljke na skali očita se nakon 30 sekundi.

Na slici 7 prikazan je Vicatov aparat i pribor potreban za provođenje eksperimenta.



**Slika 7.** Vicatov aparat i pribor

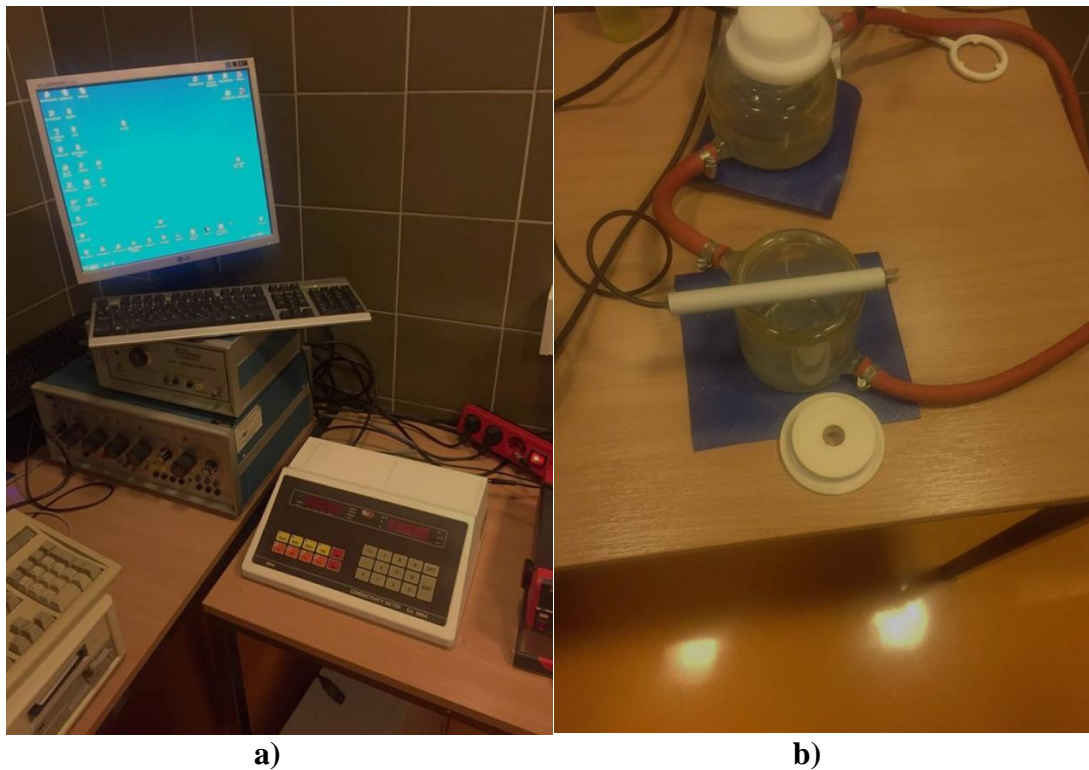
Za određivanje procesa hidratacije cementa provedena su konduktometrijska mjerenja pomoću mikroprocesorskog konduktometra MA 5964–ISKRA. Ovaj konduktometar je visoko precizni uređaj za mjerenje specifične električne provodnosti, koji je povezan na računalo koje pohranjuje i obrađuje unesene vrijednosti. Mikroprocesorski konduktometar vrši mjerenja specifične električne provodnosti u širokom mjernom području i to od  $10^{-3}$   $\mu\text{S}/\text{cm}$  do  $1,3 \cdot 10^3$   $\text{mS}/\text{cm}$ , te u temperaturnom području  $-50$  do  $200$   $^{\circ}\text{C}$  uz veliku univerzalnost i jednostavnost pri mjerenju.

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

- trenutna temperatura uzorka (TA) =  $20$   $^{\circ}\text{C}$
- referenta temperatura uzorka (TR) =  $20$   $^{\circ}\text{C}$
- karakteristika elektrode od nehrđajućeg čelika kao konduktometrijske ćelije.<sup>17</sup>

Pripremljeni uzoci cementnih pasti stave se u plastične čašice, koje se potom prenesu u termostatiranu staklenu posudu s dvostrukim stijenkama kroz koju cirkulira voda zadane temperature. U uzorke se uroni elektroda od nehrđajućeg čelika. Na mjernu posudu postavi se poklopac kroz koji prolazi elektroda konduktometrijske ćelije. Konduktometar svakih 5 min vrši mjerenja te podatke šalje računalu na obradu.

Slika 8 prikazuje računalo i digitalni konduktometar (a) te mjernu posudu i elektrodu od nehrđajućeg čelika



a)

b)

**Slika 8.** Aparatura za određivanje specifične provodnosti:

*a) osobno računalo i konduktometar MA 5964 b) ćelija za termostatiranje i elektroda od nehrđajućeg čelika*

### **3. REZULTATI I RASPRAVA**

Primjenom Vicatovog aparata određena je normalna konzistencija cementnih pasti industrijskog cementa CEM I 42,5 R uz dodatak 20 mas.% različitih frakcija otpadnog ambalažnog stakla. Dobiveni rezultati prikazani su u tablici 4.

**Tablica 4.** Rezultati određivanja normalne konzistencije Vicatovim aparatom

Uzorak	Visina zaustavljanja sonde, mm	V/C <sub>NK</sub>
CEM I	6	0,30
CEM I + staklo < 45µm	5	0,33
CEM I + staklo 125-250µm	5	0,30
CEM I + staklo 250-500µm	6	0,27

Iz dobivenih rezultata vidljivo je da kod čistog cementa mase 300 g normalna konzistencija odnosno V/C faktor iznosi 0,30, dok se ta vrijednost kod uzoraka uz dodatak otpadnog ambalažnog stakla razlikuje osim za srednju frakciju, frakciju finoće mliva 125-250 µm. Za frakciju manju od 45 µm ona iznosi 0,33, a za frakciju od 250 do 500 µm normalna konzistencija ima vrijednost 0,27. Prisutnost recikliranih staklenih čestica manjih od 45 µm veže najveću količinu vode koja se koristi pri proizvodnji betona jer je veća površina izložena reakcijama s vodom.

**Tablica 5.** Rezultati određivanja specifične električne provodnosti cementnih pasti uz dodatak 20 mas.% različitih frakcija otpadnog ambalažnog stakla pri temperaturi 20 °C i  $V/C_{NK}$

Vrijeme, min	Specifična električna provodnost, mS/cm			
	CEM I	CEM I + staklo < 45 $\mu$ m	CEM I + staklo 125-250 $\mu$ m	CEM I + staklo 250-500 $\mu$ m
0	13,78	14,51	13,44	13,57
5	14,56	15,06	14,07	12,99
10	14,7	15,12	14,16	12,93
15	14,81	15,2	14,26	12,98
20	14,91	15,29	14,36	13,06
25	15,02	15,38	14,47	13,15
30	15,12	15,47	14,58	13,24
35	15,23	15,55	14,69	13,34
40	15,33	15,66	14,79	13,43
45	15,42	15,76	14,89	13,51
50	15,52	15,84	14,99	13,59
55	15,61	15,94	15,09	13,68
60	15,7	16,02	15,18	13,75
65	15,78	16,11	15,27	13,83
70	15,86	16,19	15,36	13,9
75	15,95	16,26	15,45	13,97
80	16,03	16,33	15,53	14,05
85	16,11	16,4	15,61	14,11
90	16,2	16,48	15,7	14,19
95	16,25	16,55	15,78	14,25
100	16,31	16,62	15,86	14,31
105	16,36	16,69	15,93	14,36
110	16,39	16,75	16	14,28

115	16,32	16,81	16,08	14,14
120	16,17	16,88	16,13	14,05
125	16,06	16,93	16,09	13,99
130	15,98	16,92	15,96	13,92
135	15,91	16,77	15,84	13,86
140	15,85	16,62	15,77	13,8
145	15,78	16,53	15,72	13,74
150	15,71	16,46	15,66	13,66
155	15,63	16,4	15,61	13,6
160	15,55	16,34	15,56	13,52
165	15,47	16,28	15,49	13,44
170	15,40	16,22	15,43	13,36
175	15,33	16,14	15,37	13,28
180	15,27	16,06	15,3	13,19

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

Iz dobivenih rezultata vidljivo je da kod čistog cementa maksimalna vrijednost specifične električne provodnosti iznosi 16,39 mS/cm. Dodatkom 20 mas.% otpadnog ambalažnog stakla različitih frakcija, vrijednost maksimalne specifične električne provodnosti se mijenja. Za frakciju manju od 45  $\mu\text{m}$  iznosi 16,93 mS/cm, a za frakciju od 125 do 250  $\mu\text{m}$  16,13 mS/cm, dok frakcija od 250 do 500  $\mu\text{m}$  ima vrijednost 14,36 mS/cm.

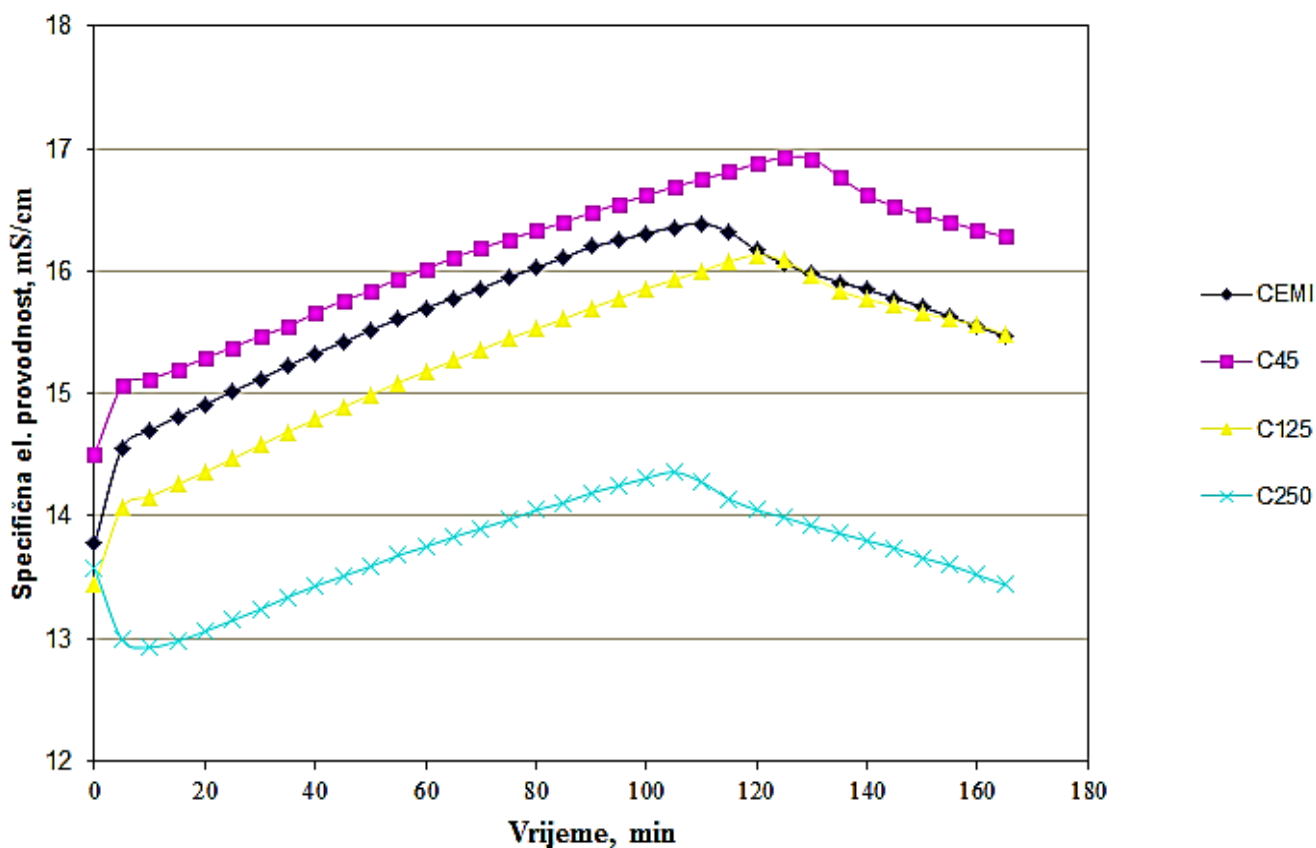
Dodavanje otpadnog ambalažnog stakla utječe na vrijeme pojave maksimalne provodnosti cementnih pasta, odnosno na početak vezivanja. Maksimalne specifične električne provodnosti uzoraka cementnih pasti, bez i uz dodatak otpadnog ambalažnog stakla pojavljuju se u intervalu od 105-125 min. Za uzorak CEM I maksimum je postignut nakon 110 min, a dodatkom otpadnog ambalažnog stakla finije i srednje frakcije vrijeme postizanja maksimuma se odgađa. Za frakciju manju od 45  $\mu\text{m}$  maksimum se postiže nakon 125 min, a za frakciju od 125 do 250  $\mu\text{m}$  nakon 120 min. Uz dodatak frakcije od 125 do 250  $\mu\text{m}$  maksimalna vrijednost specifične električne provodnosti postiže se za 105 min.



Dodatak otpadnog ambalažnog stakla najfinije frakcije uzorkuje rast specifične električne provodnosti dok dodavanjem srednje i krupnije frakcije ta vrijednost opada. Cement je aktivna komponenta čiji ioni doprinose električnoj provodnosti pasta i ne mogu se nadoknaditi pomoću alkalija iz otpadnog stakla. Nakon maksimuma, specifična provodnost kontinuirano opada jer dolazi do početka vezivanja i otvrdnjavanja cementne paste.

Prema drugim provedenim istraživanjima dobiveno je da dolazi do preklapanja vremena pojave maksimalne specifične provodnosti cementnih pasti, bez dodatka i uz dodatak otpadnog ambalažnog stakla te iznosi 135 min. Iz dobivenih rezultata, vidljivo je da finoća mliva otpadnog ambalažnog stakla gotovo ne utječe na vrijeme pojave maksimalne specifične provodnosti.<sup>18</sup>

Na slici 9 prikazane su dobivene vrijednosti specifične električne provodnosti uzoraka u ovisnosti o vremenu hidratacije.



**Slika 9.** Ovisnost vrijednosti specifičnih električnih provodnosti uzoraka cementnih pasti uz dodatak 20 mas.% različitih frakcija otpadnog ambalažnog stakla pri temperaturi 20 °C i V/C<sub>NK</sub> o vremenu hidratacije

#### **4. ZAKLJUČCI**

Na temelju provedenih mjerenja i dobivenih rezultata može se zaključiti:

- Dodatkom otpadnog ambalažnog stakla složeni reakcijski sustav voda-cement postaje još složeniji. Javljaju se nove interakcije u sustavu, a kao posljedica toga uspostavljaju se nove ravnoteže i ravnotežni sustavi.
- Sitnije frakcije zahtjevaju veći V/C faktor jer vežu veću količinu vode.
- Normalna konzistencija cementnih pasti ne ovisi samo o kemijskom sastavu cementa, nego i o specifičnoj površini cementnog praha, finoći mljevenja otpadnog ambalažnog stakla, vodocementnom faktoru i temperaturi.
- Uzorak čistog portland cementa CEM I dostiže najveću vrijednost maksimalne specifične električne provodnost od 16,39 mS/cm.
- Dodavanjem otpadnog ambalažnog stakla vrijednosti specifične provodnosti opadaju osim za najfiniju frakciju.
- Uz dodavanje finije i srednje fine frakcije otpadnog ambalažnog stakla, vrijeme postizanja maksimalne specifične provodnosti se odgađa.

## **5. LITERATURA**

1. J. Kufrin, Z. Milanović, D. Sinčić. Program izobrazbe: Odgovorno gospodarenje otpadom, Algebra d.o.o., Zagreb, 2015.
2. I. Brnardić, T. Sofilić. Održivo gospodarenje otpadom, Sveučilište u Zagrebu, Sisak, 2015.
3. L. Ćurković, Keramika, beton i drvo, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2014.
4. <http://www.vetropack.hr/hr/staklo/recikliranje/> (07.10. 2017).
5. P. Krolo, Tehnologija veziva i kompozitnih materijala, Kemijsko-tehnološki fakultet, Split, 1999.
6. <https://hr.wikipedia.org/wiki/Cement> (08.10.2017.).
7. V. Ukrainczyk, Beton-Struktura, Svojstva, Tehnologija, Alcor, Zagreb, 2001.
8. N. Bijelić, Praćenje transformacije cementnih kompozita iz pseudo-viskozno u kruto stanje elastičnim valovima, Građevinski fakultet, Zagreb, 2009.
9. D. Jozić, Studija utjecaja letećeg pepela iz termoelektrane na fizikalno-kemijska svojstva i ponašanje cementnog kompozita, Doktorska disertacija, Kemijsko-tehnološki fakultet, Split, 2007.
10. E. M. Saravanos, Engineering Properties Of High Performance Concrete Containing Large Volume Of Class C Fly Ash, Ph. D. Thesis, University of Saskatchewan, Canada, 1995.
11. N. Schwarz, N. Neithalath. Influence of a fine glass powder on cement hydration, *Cement and Concrete Research*, 38, (2008) 429-436.
12. A. Đureković, Cement, cementni kompoziti i dodaci za cement, IGH i Školska knjiga, Zagreb, 1996.
13. M. Iqbal Malik, M. Bashir, S. Ahmad, T. Tariq, U. Chowdhary, Study of Concrete Involving Use of Waste Glass as Partial Replacement of Fine Aggregates, *IOSR Journal of Engineering* 3 (2013) 7-13.
14. <http://www.enciklopedija.hr/natuknica.aspx?id=57714> (14.10.2017.).
15. <http://www.cemex.hr> (14.10.2017.).
16. J. Zelić, Z. Osmanović, Čvrstoća i trajnost cementnih kompozita, Kemijsko-tehnološki fakultet, Split, 2014.
17. Tehničko upustvo za korištenje konduktometra MA 5964. s.l., ISKRA, 1985.
18. N. Čačinović, Utjecaj dodatka i finoće mliva otpadnog ambalažnog stakla na specifičnu električnu provodnost cementnih pasti, Završni rad, Kemijsko-tehnološki fakultet, Split, 2017.