Provodnost cementnih pasti pri normalnoj konzistenciji uz dodatak otpadne građevinske opeke

Vrljičak, Anamarija

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:167:114712

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

PROVODNOST CEMENTNIH PASTI PRI NORMALNOJ KONZISTENCIJI UZ DODATAK OTPADNE GRAĐEVINSKE OPEKE

ZAVRŠNI RAD

Anamarija Vrljičak

Matični broj: 1485

Split, studeni 2017.

SVEUČILIŠTE U SPLITU

KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET

STRUČNI STUDIJ

SMJER: KEMIJSKA TEHNOLOGIJA I MATERIJALI

PROVODNOST CEMENTNIH PASTI PRI NORMALNOJ KONZISTENCIJI UZ DODATAK OTPADNE GRAĐEVINSKE OPEKE

ZAVRŠNI RAD

Anamarija Vrljičak

Matični broj: 1485

Split, studeni 2017.

UNIVERSITY OF SPLIT

FACULTY OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

GRADUATE STUDY

STUDY ORIENTATION: CHEMICAL TECHNOLOGY AND MATERIALS

CONDUCTIVITY OF CEMENT PASTES AT NORMAL CONSISTENCY WITH THE ADDITION OF WASTE CONSTRUCTION BRICK

BACHELOR THESIS

Anamarija Vrljičak

Parent number: 1485

Split, November 2017.

TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

ZAVRŠNI RAD

Sveučilište u Splitu

Kemijsko-tehnološki fakultet u Splitu

Stručni studij kemijske tehnologije i materijala

Znanstveno područje: Tehničke znanosti

Znanstveno polje: Kemijsko inženjerstvo

Tema rada je prihvaćena na 21. sjednici Fakultetskog vijeća Kemijsko-tehnološkog fakulteta održanoj 30. studenog 2016.

Mentor: prof. dr. sc. Pero Dabić

Pomoć pri izradi:

PROVODNOST CEMENTNIH PASTI PRI NORMALNOJ KONZISTENCIJI UZ DODATAK OTPADNE GRAĐEVINSKE OPEKE

Anamarija Vrljičak,

Sažetak: U ovome radu Vicatovim aparatom provedeno je određivanje normalne konzistencije cementnih pasti pripravljenih od CEM I te uz dodatak mljevene opeke s masenim udjelom od w = 5-30 mas.%.
Cementnim pastama pripravljenim uz voda/kruto omjer koji zadovoljava normalnu konzistenciju, $(V/K)_{NK}$, pri 20 °C, kontinuirano je praćena specifična električna provodnost do pojave maksimuma. Određena je matematička funkcijska ovisnost omjera $(V/K)_{NK}$ i vremena pojave maksimalne specifične provodnosti o udjelu opeke.
Utvrđeno je da povećani dodatak mljevene opeke podiže vrijednost omjera $(V/K)_{NK}$ te je potrebno i dulje vrijeme do pojave maksimalne električne provodnosti cementnih pasti što ukazuje na blago odgađanje početka vezanja cementnih pasti.

Ključne riječi: Portland cementne paste, mljevena opeka, Vicatov aparat, specifična električna provodnost.

Rad sadrži: 34 stranice, 16 slika, 8 tablica, 8 literaturnih referenci

Jezik izvornika: hrvatski

Sastav Povjerenstva za obranu:

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

Datum obrane: 15. studeni 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

Graduate study of Chemical Technology and Materials

Scientific area: Technical Sciences

Scientific field: Chemical Engineering

Thesis subject was approved by Faculty Council of Faculty of Chemistry and Technology, Session no 21 date 30th November 2016.

Supervisor: Pero Dabić, PhD, full prof.

Technical assistance: CONDUCTIVITY OF CEMENT PASTES AT NORMAL CONSISTENCY WITH THE ADDITION OF WASTE CONSTRUCTION BRICK

Abstract: In this study, Vicat's apparatus was used to determine the normal consistency of cement pastes prepared from CEM I and with the addition of minced bricks with mass fractions w = 5-30 wt %.

The cement paste prepared with a water / solid ratio which satisfies a normal consistency, $(W/S)_{NC,}$ at 20 °C , the specific electrical conductivite was constantly followed up to the maximum. The mathematical function dependence of the ratio $(W/S)_{NC}$ and the time of appearance of the maximum specific conductivity of the brick portion was determined.

It is established that the increased addition of minced brick increases the $(W/S)_{NC}$ and it takes a longer time to reach such maximum electrical of conductivity of cement paste whats indicate slightly delaying the start of the binding cement pastes.

Keywords: Portland cement paste, minced brick, Vicat apparatus, specific electrical conductivity.

Thesis contains: 34 pages, 16 figures, 8 tables, 8 references

Original in: Croatian

Defence committee:

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

Defence date: 15th November 2017.

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

Završni rad je izrađen u Zavodu za anorgansku tehnologiju**,** Kemijsko-tehnološkog fakulteta u Splitu pod mentorstvom prof. dr. sc. Pere Dabića u razdoblju od travnja do rujna 2017. godine.

ZAHVALA

Veliku zahvalnost, u prvom redu, dugujem svom mentoru prof. dr. sc. Peri Dabiću koji mi je pomogao svojim savjetima i stručnoj pomoći tijekom mjerenja i izrade završnog rada, i što je uvijek imao strpljenja i vremena za moje brojne upite.

Hvala cijeloj mojoj obitelji i prijateljima, a posebna zahvala mojim roditeljima i sestrama koji su uvijek bili tu za mene i bez kojih sve ovo što sam do sad postigla ne bi bilo moguće.

ZADATAK ZAVRŠNOG RADA

- Vicatovim aparatom odrediti vodocementni omjer, V/C koji odgovara normalnoj konzistenciji $(V/C)_{NK}$ cementa CEM I pri 20 °C.

- Odrediti omjer voda-kruto (voda - cement+dodatak) za normalnu konzistenciju
- $(V/K)_{NK}$ uz dodatak od 5, 10, 15, 20, 25 i 30 mas.% mljevene opeke.

- Pri 20 °C provesti kontinuirano praćenje specifične električne provodnosti do pojave maksimalne provodnosti cementnih pasti uz $(V/C)_{NK}$ i $(V/K)_{NK}$ uz dodatak od 5, 10, 15, 20, 25 i 30 mas.% mljevene opeke.

- Dobivene rezultate prikazati tabelarno i grafički. Na osnovi provedenih mjerenja odrediti matematičku ovisnost $(V/K)_{NK}$ te vrijeme do maksimalne specifične električne provodnosti o udjelu dodane mljevene opeke.

SAŽETAK

U ovome radu Vicatovim aparatom provedeno je određivanje normalne konzistencije cementnih pasti pripravljenih od CEM I te uz dodatak mljevene opeke s masenim udjelom od w = 5-30 mas.%.

Cementnim pastama pripravljenim uz voda/kruto omjer koji zadovoljava normalnu konzistenciju, $(V/K)_{NK,}$ pri 20 °C, kontinuirano je praćena specifična električna provodnost do pojave maksimuma. Određena je matematička funkcijska ovisnost omjera $(V/K)_{NK}$ i vremena pojave maksimalne specifične provodnosti o udjelu opeke.

Utvrđeno je da povećani dodatak mljevene opeke podiže vrijednost omjera $(V/K)_{NK}$ te je potrebno i dulje vrijeme do pojave maksimalne električne provodnosti cementnih pasti što ukazuje na blago odgađanje početka vezanja cementnih pasti.

SUMMARY

In this study, Vicat's apparatus was used to determine the normal consistency of cement pastes prepared from CEM and with the addition of minced bricks with mass fractions w = 5-30 wt %.

The cement paste prepared with a water / solid ratio which satisfies a normal consistency, $(W/S)_{NC}$, at 20 °C, the specific electrical conductivite was constantly followed up to the maximum. The mathematical function dependence of the ratio $(W/S)_{NC}$ and the time of appearance of the maximum specific conductivity of the brick portion was determined.

It is established that the increased addition of minced brick increases the $(W/S)_{NC}$ ratio and it takes a longer time to reach such maximum of electrical conductivity of cement paste whats indicate slightly delaying the start of the binding cement pastes.

Sadržaj

UVOD 1
1. OPĆI DIO 2
1.1. CEMENT 2
1.2. PORTLAND CEMENT 2
1.2.1. Osnove proizvodnje 3
1.2.2. Sirovine za portland cement 3
1.2.3. Proizvodnja portland cementa 3
1.2.4. Kemijski i mineraloški sastav portland cementa 5
1.3. HIDRATACIJA I VEZIVANJE CEMENTA 8
1.4. HIDRATACIJA PORTLAND CEMENTA 8
1.4.1. Faktori koji utječu na hidrataciju 10
1.5. DODATCI CEMENTU 11
1.5.1. Otpadna građevinska opeka 12
1.6. ELEKTRIČNA PROVODNOST 13
1.6.1. Specifična električna provodnost cementne paste 13
1.6.2. Specifična električna provodnost cementne paste uz dodatke 14
1.6.3. Instrumenti za mjerenje električne provodnosti 14
2. EKSPERIMENTALNI DIO 16
2.1. CILJ RADA 16
2.2. MATERIJALI 16
2.3. PRIPREMA UZORKA 17
2.4. APARATURA 18
3. REZULTATI I RASPRAVA 22
4. ZAKLJUČCI 33
5. LITERATURA 34

UVOD

Građevinarstvo predstavlja jedan od glavnih pokazatelja razvitka i prosperiteta društva, a jedan od najvažnijih građevinskih materijala je cement. Pod nazivom cement podrazumijeva se vezivna komponenta u nekom kompozitnom materijalu, pri čemu se najčešće misli na portland ili silikatni cement. Osim portland cementa rabi se i bijeli cement, aluminatni ili taljeni cement, bušotinski cement te još neke vrste. U nacionalnom je interesu da građevinski materijal ne završi na divljim odlagalištima, nego da se kontrolirano odlaže i u potpunosti reciklira, kako bi se ponovno iskoristio za građevinske namjene. Ukoliko se uvode dodatci u sustav cement-voda, sustav se proširuje i tako postaje složeniji. Mjerenjem i određivanjem pojedinih mjernih veličina, kao parametra procesa, prati se provodnost u tom novom, proširenom sustavu gdje se nastoji definirati utjecaj dodatka na te procese. Postoje razni dodatci za cement. To mogu biti ubrzivači, usporivači, superplastifikatori, plastifikatori, aeranti i drugi. U ovom radu ispitivan je utjecaj različitog dodatka 5-30 mas.% otpadne građevinske opeke, tijekom koje su se javljale dodatne interakcije u sustavu. Zbog toga se uspostavlja i nova ravnoteža i novi ravnotežni sustavi. Zadatak je bio definirati utjecaj građevinske opeke na te procese i usporediti krivulje specifične provodnosti bez dodatka i s dodatkom.

1. OPĆI DIO

1.1. CEMENT

Cement je građevinski vezivni materijal dobiven pečenjem i usitnjavanjem vapnenca i lapora u fini prah. Naziv cement uobičajeno označava vezivnu komponentu u nekom kompozitnom materijalu, pri čemu se najčešće misli na beton ili mort. Definicija cementa prema prijedlogu europske norme za cement ENV 197-1 je: "Cement je hidrauličko vezivo, tj. fino mljeveni anorganski materijal koji pomiješan s vodom daje cementno vezivo koje se procesom hidratacije veže i otvrdnjava pri čemu nastaju produkti hidratacije s vezivnim svojstvima, a nakon otvrdnjavanja ima postojani volumen".[1] U praksi se obično pod pojmom "cement" podrazumijeva silikatni ili portland cement, koji se dobiva miješanjem i mljevenjem pečenog cementnog klinkera i gipsa pečenjem odgovarajuće sirovine do temperature sinteriranja pri 1350-1450 °C. Tako pečeni proizvod naziva se cementni klinker koji nakon mljevenja i uz dodatak gipsa predstavlja konačni proizvod - portland cement. Prema kemijskom sastavu cement se dijeli na dvije skupine, **silikatne** i **aluminatne** cemente. **Silikatni** cementi dobivaju se pečenjem lapora i vapnenca. Najznačajniji iz skupine silikatnih cementa je portland cement, koji služi i kao baza za proizvodnju metalurških, pucolanskih i supersulfatnih cementa. Jedna od vrsta portland cementa je i bijeli portland cement koji se dobiva pečenjem kaolina i vapnenca. **Aluminatni** cementi dobivaju se pečenjem boksita i vapnenca, koriste se pri izradi vatrostalnih betona, kao i pri betoniranju na vrlo niskim temperaturama. Osim tih vrsta cementa postoje još:

- cement opće namjene

- metalurški cement

- bijeli portland cement

- sulfatno otporni cement.

1.2. PORTLAND CEMENT

1.2.1. Osnove proizvodnje

Proizvodnja portland cementa složen je tehnološki proces u kojem polazni materijal (sirovine) bitno izmjeni svoj sastav i svojstva transformirajući se u portland cementni klinker (PC klinker), koji pak poslije meljave s gipsom, u primjeni (uz dodatak vode) kao cementno vezivo (cementna pasta), ponovno mijenja sastav[1]. Taj niz promjena može se prikazati ovom shemom:

sirovina → PC klinker → cementna pasta

sastav

$CaO, SiO_2 \rightarrow C_3S, C_2S \rightarrow$ C-S-H

$Al_2O_3, Fe_2O_3 \rightarrow C_3A, C_4AF \rightarrow AF_m, AF_t$, faze.

Shema ujedno upućuje i na osnovni oksidni sastav sirovinske smjese za proizvodnju portland cementnog klinkera.

1.2.2. Sirovine za portland cement

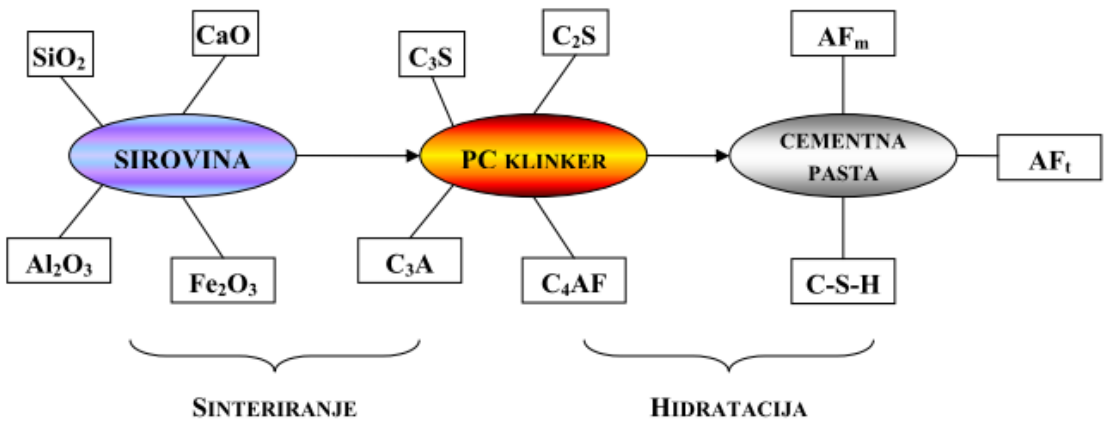
Sirovine za proizvodnju cementa odnosno cementnog klinkera mogu biti prirodni minerali, ali i industrijski produkti. Polazni materijali moraju sadržavati glavne kemijske sastojke cementa, tj. kalcijev oksid, silicijev dioksid, zatim komponentu s aluminijevim oksidom i naposljetku željezov oksid. Ti se sastojci vrlo rijetko u nekoj sirovini nalaze u željenom omjeru. Stoga se najčešće moraju proračunati omjeri za smjesu koja će imati jednu komponentu bogatu vapnom (vapnena komponenta) i drugu komponentu siromašnu vapnom, ali sa znatnim udjelom silicijeva dioksida, gline i željezovog oksida (glinena komponenta). Te dvije glavne komponente najčešće su vapnenac i glina ili vapnenac i lapor.[1]

1.2.3. Proizvodnja portland cementa

Proizvodnja portland cementa je složeni tehnološki proces. Sastoji se od velikog broja osnovnih i sporednih operacija i kemijskih procesa. Uobičajeno se cjeloviti tehnološki proces proizvodnje portland cementa sagledava kroz četiri podprocesa:

1. priprema sirovine,
2. proizvodnja portland cementnog klinkera,
3. proizvodnja portland cementa i
4. pakiranje i transport.

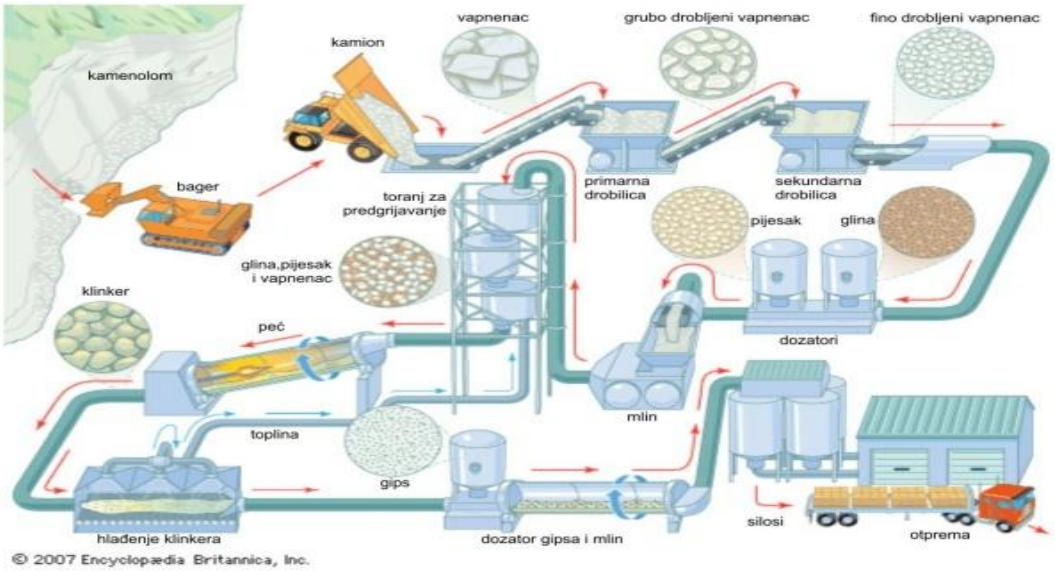
U ovim procesima dolazi do višestruke izmjene sastava i svojstava, prvo osnovne sirovine potom portland cementnog klinkera te zatim i cementne paste u eksploataciji (slika 1).



Slika1. Shematski prikaz promjene oblika tijekom pečenja i hidratacije dobivenog portland cementa[2]

Toplinskom obradom pripremljene sirovinske smjese u rotacijskim pećima, pri 1400-1500 °C, nastaje cementni klinker. Klinker se zatim, uz dodatak gipsa melje i istovremeno homogenizira u sitni prah portland cementa.

Na slici 2 je shematski prikaza procesa proizvodnje portland cementa.



Slika 2. Tehnološki proces proizvodnje portland cementa[3]

1.2.4. Kemijski i mineraloški sastav portland cementa

Portland cementni klinker (odnosno cement) je višekomponentni i višefazni sustav čvrstih otopina. Dobiva se pečenjem homogene sirovinske smjese mineralnog podrijetla čije osnovne sastojke predstavljaju oksidi kalcija i silicija, a u manjoj mjeri oksidi aluminija. Kemijski sastav portland cementa najčešće se opisuje udjelom oksida. Uz glavne minerale cementi mogu sadržavati i sporedne okside koji su u osnovi nepovoljni (npr. magnezijev i natrijev oksid)te okside u vrlo malim količinama, koji mogu imati vrlo značajan i pozitivan utjecaj na svojstva cementa, što je i prikazano u sljedećoj tablici.

Tablica 1. Kemijski sastav portland cementa[4]

SASTOJAK (racionalna kemija)	KRATICA (kemija cementa)	POSTOTAK MASE (%)
CaO	C	58-67
SiO_2	S	16-26
Al_2O_3	A	4-8
Fe_2O_3	F	2-5
MgO	M	1-5
Na_2O+K_2O	N+K	0-1
SO_3	$\overline{S}$	0,1-2,5
Mn_2O_3		0-3
P_2O_5		0-1,5
TiO_2		0-0,5
Gubitak žarenjem		0-0,5

U običnom portland cementnom klinkeru formiraju se četiri glavne mineralne faze: alit, belit, aluminatna i feritna faza. Tipični sastav portland cementa prikazan je u tablici 2.

Tablica 2. Mineraloški sastav portland cementa[4]

NAZIV	KEMIJSKA FORMULA	OZNAKA
Trikalcijev silikat	$3CaO{\cdot}SiO_2$	C_3S
Dikalcijev silikat	$2CaO{\cdot}SiO_2$	C_2S
Trikalcijev aluminat	$3CaO{\cdot}Al_2O_3$	C_3A
Tetrakalcijev aluminat ferit	$4CaO{\cdot}Al_2O_3{\cdot}Fe_2O_3$	C_4AF
Gips	$CaSO_4{\cdot}2H_20$	$C\overline{S}H_2$

Minerali klinkera nisu čisti kemijski spojevi, nego su “onečišćeni“ ugradnjom stranih izomorfnih iona. Time nastaju supstituirane faze. Ako neka čista faza ima više

polimorfnih oblika, onda se ugradnjom "onečišćenja" formiraju supstituirane polimorfne modifikacije.

Alit (tj. C_3S s "onečišćenjima") glavni je mineral portland cementnog klinkera. Njegov maseni udjel veći je od 50 % te je za većinu svojstava portland cementnog kompozita najbitniji sastojak. Čvrstoća cementa najviše ovisi o alitu. C_3S se formira reakcijom C_2S i CaO pri temperaturama višim od 1250 °C, jer pri temperaturama nižim od 1250 °C dolazi do raspada na C_2S i CaO. Poznato je sedam polimorfnih modifikacija čistog C_3S-a.

Belit je uglavnom β-modifikacija C_2S-a. Dobiva se prilikom pečenja klinkera pri temperaturi sinteriranja iznad otprilike 1420 °C. U polimorfiji belita poznato je pet oblika. Pojedine polimorfne modifikacije C_2S-a mogu se stabilizirati ugradnjom različitih "minor" elemenata. Minor elementi, kao što su Mg, Al ili K, stabiliziraju β formu koja se zbog naglog hlađenja klinkera tijekom proizvodnje pojavljuje kao najčešća modifikacija u cementu.

Trikalcijev aluminat-aluminatna faza (C_3A)-nema polimorfnih modifikacija. U velikom temperaturnom intervalu stabilna je samo kubična forma. Polimorfne modifikacija nastaju tek ugradnjom "minor" elemenata. Vrlo brzo reagira s vodom, ali nema posebno izražene hidraulične karakteristike, no koristan je za postizanje ranih čvrstoća cementa.

Tetrakalcijev aluminat-alumo-feritna faza (C_4AF) neznatno utječe na porast čvrstoće cementa. Osim toga što se njime regulira vrijeme vezanja, postiže se formiranje etringita koji u ranoj fazi očvršćavanja cementa ima prostora za nastajanje, a da pri tome ne razara strukturu cementnog kamena i time pomaže reguliranju skupljanja tijekom sušenja.

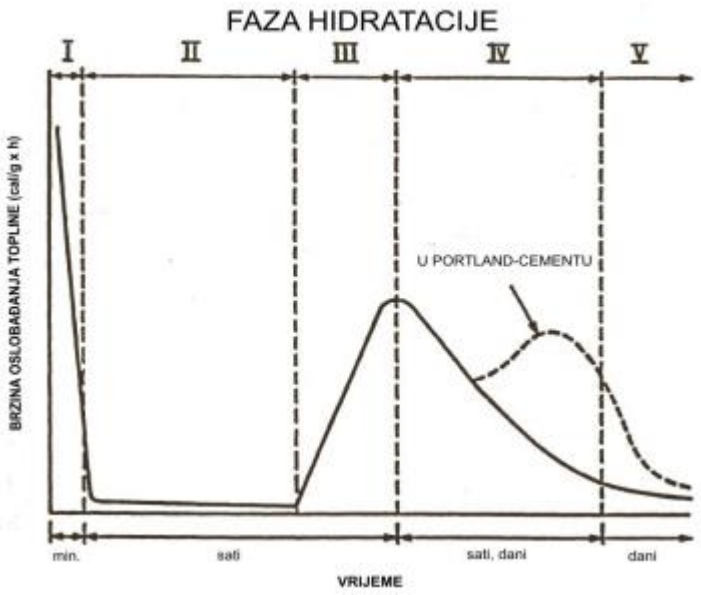
1.3. HIDRATACIJA I VEZIVANJE CEMENTA

Da bi se razumjelo razvijanje fizikalnih svojstava cementnog veziva i djelovanja pojedinih vrsta dodataka za beton, potrebno je upoznati glavne aspekte hidratacije portland cementa i karakteristike očvrsle cementne paste. Kada se cement i voda pomiješaju započinje niz kemijskih reakcija čiji je rezultat skrućivanje, očvršćivanje, razvijanje topline i konačno razvijanje dugoročne čvrstoće. Cjelokupni proces naziva se hidratacija koja je veoma složen proces, zbog toga što je portland cement složeni kompozit, tj. heterogena mješavina četiri osnovna konstituenata C_3S, C_2S, C_3A i C_4AF. Reakcija hidratacije cementa ovisi o temperaturi pri kojoj se odvija, a proces hidratacije je egzoterman proces. Poznavanje reakcije hidratacije pojedinih konstituenata klinkera osnova je za razumijevanje kompleksnih reakcija koje se zbivaju u hidratizirajućem cementu u različitim uvjetima. Hidratacija se odvija tako da molekule vode obavijaju ione čvrstih čestica cementa i omogućavaju njihovo bolje sređivanje u novonastale gel-strukture i kristalne strukture.

1.4. HIDRATACIJA PORTLAND CEMENTA

Hidratacija portland cementa slijed je kemijskih reakcija između konstituenata portland cementnog klinkera, kalcijeva sulfata i vode, a koje se u odvijanju međusobno preklapaju i čije su brzine različite. Kemijska reakcija između cementa i vode odvija se na granici faza vode i čestica cementa tvoreći, u početku, uglavnom kalcijev hidroksid i cementni gel te nešto etringita. Jedna od posljedica kemijske reakcije između cementnih sastojaka i vode je ugušćivanje do konačnog skrućivanja, tj. mijenja se iz materijalnog sustava koncentriranog flokulama u viskozno-elastičnu čvrstu strukturu, koja je sposobna, određeno kratko vrijeme, izdržati opterećenje pritiskom bez značajnih deformacija. Reakcije hidratacije teku dok ne ponestane ili reaktanata ili slobodnoga prostora za formiranje hidratacijskih produkata, a to uvjetuje zaustavljanje reakcija. Napredovanje hidratacije cementa odražava se na razvoj kemijskih, fizikalnih, mehaničkih i električnih svojstava cementne paste ili betona, što čini osnovu za eksperimentalno praćenje hidratacije, mjerenje promjena kemijskog sastava, entalpije,

brzine prolaska ultrazvuka, promjene volumena te promjene u konzistenciji i čvrstoći cementne paste. Pojednostavljen, ali uobičajeni način praćenja napredovanja reakcija hidratacije portland cementa je pomoću krivulja razvijanja topline (slika 3).



Slika 3. Krivulja razvijene topline tijekom hidratacije C_3S-a i portland cementa[5]

FAZA I (predindukcijski period ili inicijalni period),

FAZA II (indukcijski period),

FAZA III (ubrzavajući period),

FAZA IV (period usporavanja),

FAZA V (period difuzije).

FAZA I- Nakon prvog kontakta C_3S-a s vodom, u početnom periodu, čije se trajanje mjeri minutama, reakcije su ekstremno brze uz nagli razvoj topline hidratacije, odnosno brzi prijelaz Ca^{2+} iona u otopinu. Ova faza započinje odmah nakon što je voda dodana cementu. Početna visoka vrijednost topline hidratacije uzrokovana je reakcijom C_3A i gipsa kojom nastaje etringit. Za vrijeme ove faze alkalnost cementne paste se naglo povećava na pH veći od 12. Formiranje etringita usporava hidrataciju C_3A te brzina reakcije naglo pada i nastupa indukcijski period. Ova faza uglavom traje od 15 do 30

minuta. Budući da ova faza nastaje u betonari ili u mikseru, pri čemu je beton u plastičnom stanju, jedini utjecaj ove faze je na temperaturu svježeg betona.

FAZA II- U ovoj fazi nastupa period u kojem gotovo nema reakcija. Na slici se to vidi kao kontinuirani stupanj hidratacije. Ovo je faza u kojoj je moguća ugradnja i rukovanje portland cementom, odnosno betonom. Prije početka vezanja može doći do izdvajanja vode. Pri sobnoj temperaturi ova faza traje između 1 i 3 sata. Početak vezanja uglavnom nastaje na kraju ove faze i cementna pasta postaje zamjetno kruća. Kada koncentracija kalcijevih i hidroksidnih iona dosegne kritičnu vrijednost reakcije C_3S i C_3A nastavljaju se ubrzanim tijekom te nastupa faza akceleracije.

FAZA III- U ovoj fazi postiže se maksimalna brzina oslobađanja topline hidratacije. Ova faza može trajati od 3 do 12 sati ovisno o kemijskom sastavu cementa i temperaturi njegovanja. Za vrijeme ove faze cementna pasta je podložna jakom puzanju ukoliko je izložena opterećenju. Ova faza se ubrzava prisutnošću alkalija i povećanjem finoće mliva cementa.

FAZA IV- U ovoj fazi reakcije se usporavaju i većina reakcija hidratacije će se izvršiti. Budući da je brzina reakcije vrlo mala, malo je i oslobađanje topline. Ova faza može trajati od 4 do 150 sati.

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

1.4.1. Faktori koji utječu na hidrataciju

Tijekom hidratacije mijenja se odnos tipova reakcija. Interakcija na granici faza dominantna je u periodu rane hidratacije dok difuzijska reakcija nastupa u kasnom periodu hidratacije. Način na koji različiti tipovi reakcija reagiraju na promjene temperature je različit. Također, različite komponente klinkera različito reagiraju na temperaturne promjene. Efekt temperature na brzinu reakcije kakav se uočava na makrorazini je u stvari sumarni rezultat temperaturnih utjecaja na različite komponente

klinkera i različite tipove reakcija. Parametri koji utječu na brzinu hidratacije, odnosno određuju oblik krivulje hidratacije su:

- Vrsta cementa - cement na proces hidratacije utječe svojim kemijskim sastavom i finoćom mliva.
- Vodo-cementni omjer - predstavlja odnos mase vode i mase cementa u mješavini.
- Temperatura pri kojoj se odvija reakcija - brzina većine kemijskih reakcija se ubrzava s povećanjem temperature na kojoj se reakcija odvija.
- Prisutnost mineralnih i kemijskih dodataka - mineralnim i kemijskim dodatcima može se utjecati na hidrataciju cementa.

1.5. DODATCI CEMENTU

Dodatci portland cementu su tvari koje se dodaju s ciljem kako bi se poboljšala ili dobila veziva s novim, tj. programiranim svojstvima.

Ona obično utječu na fizikalno-kemijska svojstava cementa, kao što su na primjer: reološka svojstva, tlačna i savojna čvrstoća, dinamički modul elastičnosti, razvoj mikrostrukture, toplina hidratacije, trajnost i otpornost. Ovi dodatci su uglavnom industrijski otpadni materijal koji se pravilnom primjenom mogu iskoristiti kao komponenta sirovine za industriju građevinskih materijala. Njihovim uvođenjem u reakcijski sustav povećava se ekonomičnost dobivanja cementa, jer je cijena ovih dodataka puno niža od cijene proizvodnje cementnog klinkera. Mineralni dodatci s obzirom na njihovo podrijetlo mogu se podijeliti na: prirodne (vulkanski pepeo) i industrijske dodatke (leteći pepeo, troska visokih peći i ostale). Tijekom mljevenja i homogenizacije, cementnom klinkeru se osim gipsa mogu dodavati i neki drugi kemijski i mineralni dodatci. Kemijski dodatci dodaju se u vrlo malim količinama, da bi se olakšalo mljevenje ili da bi se modificirala svojstva cementa. Mineralni dodatci dodaju se radu uštede energije, koja se troši na pečenje portland cementnog klinkera. Kao dodatci portland cementnom klinkeru mogu se upotrijebiti:

- granulirana troska,
- pucolanski materijali,
- leteći pepeli,
- pečeni škriljevci,
- vapnenac,
- filtarska SiO_2 prašina,
- punila (prirodna ili industrijska),
- kalcijev sulfat,
- aditivi i
- otpadna građevinska opeka.

1.5.1. Otpadna građevinska opeka

Građevinski otpad je raznovrstan i može predstavljati značajne sekundarne sirovine. Uglavnom nastaje u procesu izgradnje, obnavljanja ili rušenja zgrada ili nekih drugih objekata, izgradnje i obnavljanja puteva, mostova i ostaloga. Građevinski otpad nastaje svakodnevno u velikim količinama te je neupitna težnja za njegovim što boljim iskorištenjem. Građevinski otpad može se iskoristiti tako da ga se reciklira. Recikliranjem se smanjuje velika količina otpada i čuva prirodne izvore te se smanjuje troškove prerade. Osnovni procesi u okviru reciklaže materijala su sortiranje, lomljenje i ispitivanje kako bi se dobili agregati koji se ponovno koriste u različitim područjima građevinarstva. Glavne količine građevinskog otpada su mineralnog porijekla i primarno se mogu koristiti kao reciklirani agregat za izgradnju ceste ili nakon dodatnih ispitivanja i kao agregat za proizvodnju betonskih proizvoda. Reciklirana opeka se uspješno može upotrijebiti kao agregat za proizvodnju betona i ukloniti iz protoka građevinskog otpada, a to vodi do očuvanja prirodnih resursa, ali stvara i novu vrijednost.

Građevinski otpad i to oko 80 %, ovisno o porijeklu i sastavu, uz određene tehnologije recikliranja može se ponovno iskoristiti kao ekonomski vrijedna sirovina za uporabu.[6]

1.6. ELEKTRIČNA PROVODNOST

Konduktometrija je elektroanalitička metoda u kojoj se mjeri električna vodljivost. Električna vodljivost uvjetovana je postojanjem slobodnih nositelja električnih naboja. Prenositelji električnih naboja u otopinama i talinama soli su ioni. Jedinica električne provodnosti je S m^{-1}, a često i S cm^{-1} te mS cm^{-1}. Električna vodljivost elektrolitnih otopina ovisi o koncentraciji iona i o njihovoj pokretljivosti pod utjecajem električnog polja. Pod utjecajem električnog polja odvija se putovanje iona prema elektrodama. Pozitivni ioni putuju prema negativnoj elektrodi, a negativni ioni prema pozitivnoj elektrodi. Ovo usmjereno putovanje iona predstavlja električnu struju kroz otopinu. Recipročna vrijednost električnog otpora je električna vodljivost otopine.

Mjerenje električne vodljivosti provodi se primjenom konduktometra s konduktometrijskim ćelijama. Konduktometrijske ćelije su pogodne jer nemaju uzrokovanih efekata rubnih polja i jer je cjelokupno mjerno polje između tijela elektroda. Upotrebom ćelije s poznatom konstantom može se odrediti električna provodnost[7] ispitivane otopine prema relaciji:

$$\kappa = G \cdot C \qquad (1)$$

gdje je:

κ - električna provodnost

G - provodljivost i

C - konstanta konduktometrijske ćelije.

1.6.1. Specifična električna provodnost cementne paste

Specifična električna provodnost cementne paste ovisi o koncentraciji prisutnih iona i njihovoj pokretljivosti pod utjecajem električnog polja, a određuje se pomoću konduktometra. Za vrijeme hidratacije, praćenjem električne provodnosti mogu se dobiti informacije o dinamici sustava i o reakcijama koje se odvijaju tijekom stvaranja

očvrsle cementne paste. Vrijeme pojave maksimuma specifične električne provodnosti odgovara vremenu početka vezanja. Tijek hidratacije može se podijeliti na nekoliko karakterističnih perioda.

U početnom periodu hidratacije dolazi do brzog otapanja klinkera i gipsate ioni prelaze u otopinu i povećavaju joj provodnost. Nakon nekoliko minuta otopina je prezasićena i počinje taloženje CSH što usporava hidrataciju.

U periodu mirovanja reakcije su sporije te otopina postaje bogata Ca-ionima, a u prisutnosti gipsa otopina može postati prezasićena što dovodi do njegovog taloženja i do malog smanjenja provodnosti nakon što dostigne maksimum. Daljnim procesom hidratacije dolazi do perioda akceleracije, gdje dolazi do povećanja brzine oslobađanja topline i pada provodnosti.

Tijekom stvrdnjavanja dolazi do trošenja gipsa te povećanjem topline hidratacije dolazi do ubrzanih reakcija. Gustoća se još više povećava što sprječava prodiranje vode i reakcije se usporavaju. Provodnost suspenzije se sporo povećava.

1.6.2. Specifična električna provodnost cementne paste uz dodatke

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

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

1.6.3. Instrumenti za mjerenje električne provodnosti

Pri mjerenju provodnosti elektrolita upotrebljava se izmjenična struja. Naime, ne može se upotrebljavati istosmjerna struja jer bi došlo do elektrolize koja bi pak uzrokovala polarizaciju elektroda te izmijenila sastav elektrolita u njihovoj blizini.

Frekvenciju izmjeničnog napona za mjerenje vodljivosti izabire se ovisno o električnoj provodnosti ispitivane otopine. Kod niskih provodnosti, provodnost se može odrediti čak i mjerenjem istosmjerne struje kroz ćeliju. Kod veće provodnosti koriste se frekvencije od 50 Hz do 100 Hz, a što je veća frekvencija veća je i točnost mjerenja.

Kod mjerenja provodnosti može se koristiti nekoliko različitih mjernih instrumenata. Za mjerenje provodnosti izmjeničnom strujom koristi se Mullardov konduktometar. Taj instrument je ustvari modificirani Wheatstoneov most.

Danas su u upotrebi visoko precizni, digitalni instrumenti s operacijskim pojačalima s visokim ulaznim otporom te mikroprocesima za obradu mjernih podataka.[7]

2. EKSPERIMENTALNI DIO

2.1. CILJ RADA

U eksperimentalnom dijelu rada ispitivan je utjecaj otpadne građevinske opeke na pojavu maksimuma električne provodnosti cementnih pasti. Prvo se Vicatovim aparatom odredi normalna konzistencija cementnih pasti pripravljenih od CEM I uz dodatak mljevene opeke s masenim udjelom od w = 5-30 %te se nakon toga cementnim pastama kontinuirano prati specifična električna provodnost do pojave maksimuma.

2.2. MATERIJALI

Portland cement CEM I 42,5 R

U radu je korišten portland cement prema normi (HRN EN 197-1, HRN EN 197-2) CEM I 42,5 R kao komercijalni proizvod cementare CEMEX Hrvatska iz Kaštel Sućurca. Ovu vrstu cementa odlikuju različite karakteristike, a to su: rana i konačna čvrstoća, kratak period početka vezanja, optimalna obradljivost te znatan razvoj topline hidratacije. Kemijski sastav i fizikalno-mehanička svojstva prikazani su u tablici 3.

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

Sastojak	Udjel sastojka, mas.%	Fizikalno svojstvo i mjerna veličina	Iznos
SiO_2	22,85	Specifična površina po Blaine-u, cm^2/g	3300
Al_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	

Nastavak tablice 3.

Mn_2O_3	0,12	-na 3 dana	33,50
Cr_2O_3	0,04	-na 28 dana	50,70
Gubitak žar.	0,04		

Otpadna građevinska opeka

Otpadna građevinska opeka je izlomljena, samljevena u tarioniku i mlinu. Nakon toga je osušena do konstantne mase pri temperaturi 105 º C te prosijana kroz standardno sito od 4900 očica/cm^2. Kemijski sastav je određen s EDXRF aparatom i prikazan je u tablici.

Tablica 4. Kemijski sastav otpadne građevinske opeke

Otpadna građevinska opeka	
sastojak	mas.%
SiO_2	63,42
Al_2O_3	15,36
Fe_2O_3	6,18
K_2O	3,03
CaO	6,60
MgO	2,99

2.3. PRIPREMA UZORKA

Cementne paste za konduktometrijska mjerenja pripravljene su od cementa CEM I i redestilirane vode, uz različite udjele otpadne građevinske opeke. Masa uzorka je bila konstantna, 100 g. Vodocementni (V/C) i voda-kruto (V/K) omjeri odrede se pomoću Vicatova aparata. Udjel otpadne građevinske opeke iznosio je w = 5, 10, 15, 20, 25 i 30 mas.% u odnosu na cement.

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

Uzorak	w (otpadne građevinske opeke), %	m (CEM I) g	m (otpadne građevinske opeke) g	m (vode) g	V/K
CEM I	0	100	0	30	0,300
CEM I_5	5	95	5	31,100	0,311
CEM I_{10}	10	90	10	32,700	0,327
CEM I_{15}	15	85	15	34,200	0,342
CEM I_{20}	20	80	20	35,000	0,350
CEM I_{25}	25	75	25	35,400	0,354
CEM I_{30}	30	70	30	35,800	0,358

Uz pomoć konduktometra provedena su konduktometrijska mjerenja određivanja specifične provodnosti 6 različitih uzoraka pri temperaturi 20 °C.

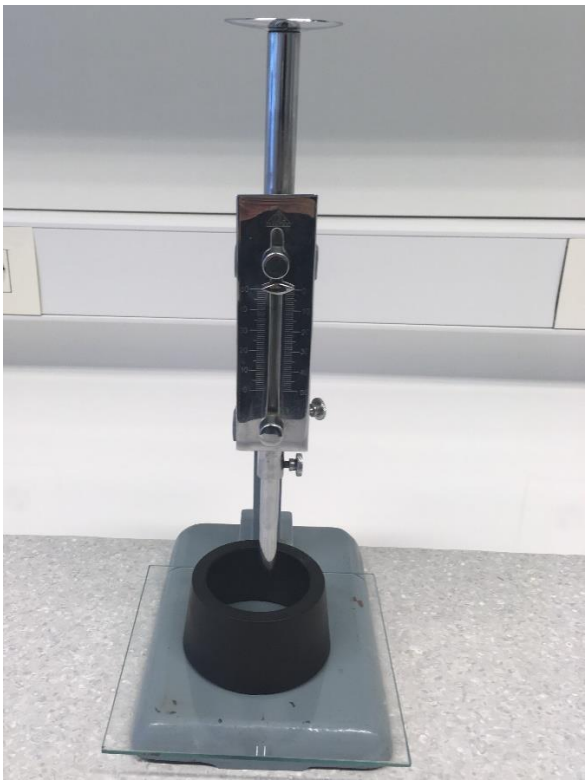
Priprema uzorka vršila se na način da se na analitičkoj vagi izvaže točno 100 g cementa. Uzorak se sastoji od smjese cementa CEM I i određenog udjela otpadne građevinske opeke. Nakon vaganja smjesi se doda određena količina redestilirane vode pomoću pipete. Zbog homogenizacije smjese komponente je potrebno miješati 3 min. Uzorak se prenese u držač uzorka i termostatira pri temperaturi 20 °C.

U međuvremenu se pokrene računalni program kojim se prati i upisuje vrijednost specifične provodnosti svakih 5 minuta.

2.4. APARATURA

Vicatov aparat

Određivanje cementne paste standardne konzistencije se vrši Vicatovim aparatom (slika 4). Masa cementa određuje se pomoću vage s točnošću vaganja od ±0,1g, a količina vode pomoću menzure s točnošću mjerenja volumena od 1%.



Slika 4. Vicatov aparat

Nakon vaganja cementa i vode, cement se stavi u posudu i onda mu se doda voda. Miješa se 3 minute i nakon toga cementnu pastu prenese se u prstente se zagladi i poravna s rubom prstena. Sonda s valjkom postavi se u centar posude na površinu paste i zakoči se vijkom. Vijak se zatim otpusti tako da valjak slobodno, vlastitom težinom, prodre u pastu. Ako se valjak, nakon 30 sekundi, zaustavi na (6±1) mm iznad staklene podloge, tada je cementna pasta standardne konzistencije. Ukoliko se valjak zaustavi na nekoj drugoj vrijednosti, tada se treba zamiješati nova pasta s većom ili manjom količinom vode te ponoviti postupak.

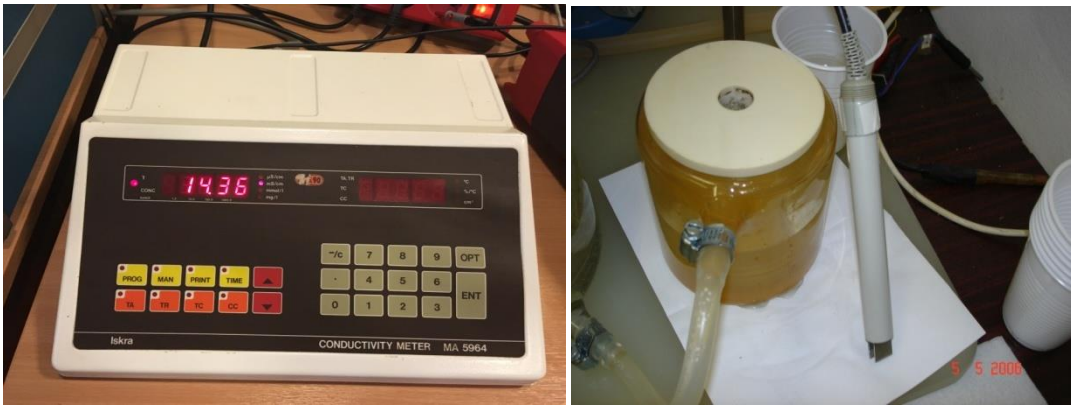
Konduktometar

Konduktometar je visoko precizni uređaj za mjerenje specifične električne provodnosti koji je povezan na osobno računalo kojim se pohranjuju i obrađuju unesene vrijednosti. Mikroprocesorski konduktometar vrši mjerenja specifične električne provodnosti u širokom mjernom području i to od 10^{-3} µS/cm do $1{,}3 \cdot 10^{3}$ mS/cm te u temperaturnom području -50 do 200 ^{o}C uz veliku univerzalnost i jednostavnost pri mjerenju. U svrhu dokumentiranja podataka preko računala koristi se serijski digitalni izlaz RS 232 C, koji

omogućuje ispisivanje rezultata u točno određenim vremenskim intervalima na računalu ili printeru.

Elektroda konduktometrijske ćelije koja je korištena za mjerenje specifične električne provodnosti cementa je od nehrđajućeg čelika (prokroma) s vrijednosti konstante ćelije C = 0,2850 cm^{-1}. Kao referentni uzorak za određivanje konstante ćelije korištena je standardna otopina KCl, 0,1 mol/L, standardne vodljivosti κ = 12,9 mS/cm, pri 25 ^{o}C.

Pripremljene uzorke cementnih pasti u držačima uzoraka, prenese se u termostatiranu staklenu posudu s dvostrukim stijenkama kroz koju cirkulira voda zadane temperature. U tako pripremljene uzorke uranja se elektroda od nehrđajućeg čelika, koja se prethodno ispolira, mjerna posuda se poklopi poklopcem kroz koji prolazi elektroda konduktometrijske ćelije. Nakon toga provjerava se termostat, upali se miješalica i mreža, zatim hlađenje. Konduktometar je spojen na računalo preko kojeg se svakih 5 minuta vrši ispis mjerenja. Mjerenje je završeno kada mjerene vrijednosti električne provodnosti kontinuirano padaju. Na slici 5 prikazan je digitalni konduktometar, koji je priključen na računalo te mjerna posuda – ćelija s dvostrukim stijenkama i mjerna elektroda konduktometrijske ćelije.



a) b)

Slika 5. Aparatura za kontinuirano praćenje specifične električne provodnosti*:*

a) konduktometar MA 5964
b) ćelija za termostatiranje i elektroda konduktometrijske ćelije

Na slici 6. prikazani su uzorci cementnih pasti uz dodatak 0-30 mas.% otpadne građevinske opeke, nakon određivanja specifične električne provodnosti izvađeni iz držača uzorka.



Slika 6. Uzorci cementnih pasti uz dodatak 0-30 mas.% otpadne građevinske opeke nakon određivanja specifične električne provodnosti.

3. REZULTATI I RASPRAVA

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

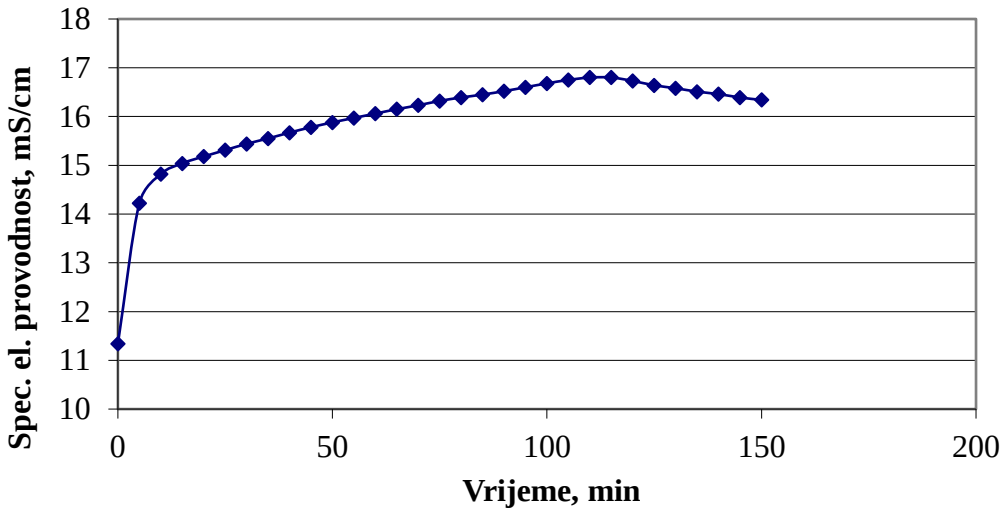
Tablica 6. Rezultati određivanja specifične električne provodnosti cementne paste uz dodatak 0 – 30 mas.% otpadne građevinske opeke izmjereno pri 20 °C.

Vrijeme	V/C=0,3	V/K=0,311	V/K=0,327	V/K=0,342	V/K=0,35	V/K=0,354	V/K=0,358
min	0% opeke	5% opeke	10% opeke	15% opeke	20% opeke	25% opeke	30% opeke
0	14,22	11,37	11,91	12,37	13,62	13,30	11,19
5	14,82	13,26	14,38	13,98	14,43	14,11	12,81
10	15,04	14,31	14,54	14,53	14,48	14,16	13,47
15	15,18	14,70	14,66	14,64	14,54	14,22	13,82
20	15,31	14,93	14,77	14,75	14,61	14,29	13,92
25	15,44	15,11	14,88	14,85	14,70	14,38	14,01
30	15,55	15,25	14,99	14,95	14,80	14,48	14,10
35	15,67	15,39	15,10	15,04	14,89	14,57	14,20
40	15,78	15,52	15,20	15,13	14,98	14,66	14,29
45	15,88	15,64	15,30	15,23	15,07	14,75	14,37
50	15,97	15,76	15,40	15,32	15,17	14,85	14,46
55	16,06	15,87	15,50	15,41	15,26	14,94	14,55
60	16,15	15,97	15,59	15,50	15,35	15,03	14,63
65	16,23	16,07	15,68	15,58	15,42	15,10	14,70
70	16,32	16,12	15,76	15,66	15,49	15,17	14,77
75	16,39	16,17	15,84	15,75	15,58	15,26	14,86
80	16,45	16,26	15,92	15,84	15,66	15,34	14,94
85	16,52	16,36	15,99	15,91	15,74	15,42	15,02
90	16,60	16,44	16,07	15,99	15,81	15,49	15,09
95	16,68	16,52	16,15	16,08	15,89	15,57	15,17
100	16,75	16,60	16,22	16,14	15,96	15,64	15,24
105	16,80	16,67	16,30	16,20	16,03	15,71	15,31
110	16,80	16,72	16,37	16,26	16,10	15,78	15,38
115	16,73	16,65	16,43	16,31	16,16	15,84	15,45
120	16,64	16,51	16,42	16,37	16,21	15,89	15,51
125	16,58	16,41	16,35	16,37	16,25	15,93	15,58
130	16,51	16,34	16,21	16,26	16,19	15,87	15,62

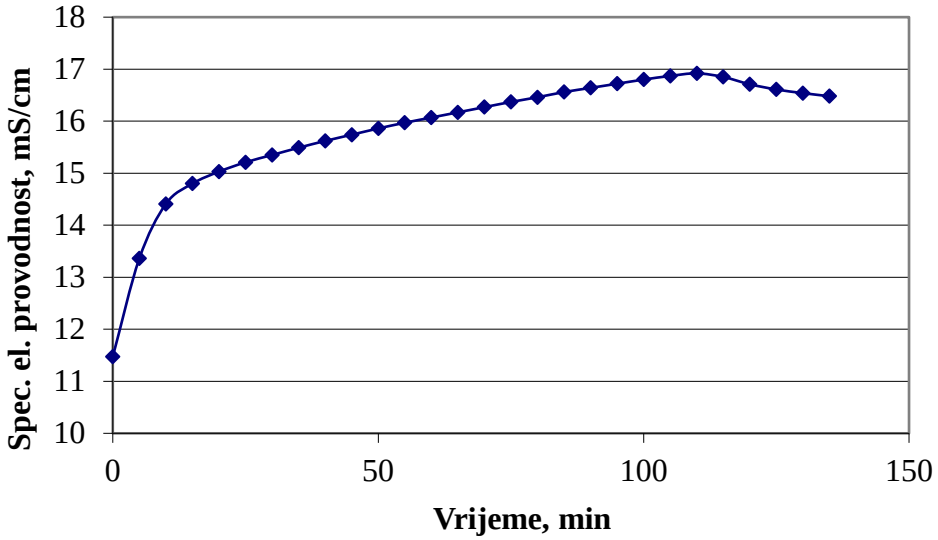
Nastavak tablice 6.

135	16,46	16,28	16,11	16,11	16,01	15,69	15,58
140	16,39	16,22	16,04	16,02	15,90	15,58	15,43
145	16,34	16,16	15,97	15,96	15,83	15,51	15,32
150	16,29	16,10	15,90	15,91	15,77	15,45	15,25
155	16,24	16,04	15,83	15,91	15,72	15,40	15,21
160	16,19	15,98	15,76	15,91	15,67	15,35	15,17

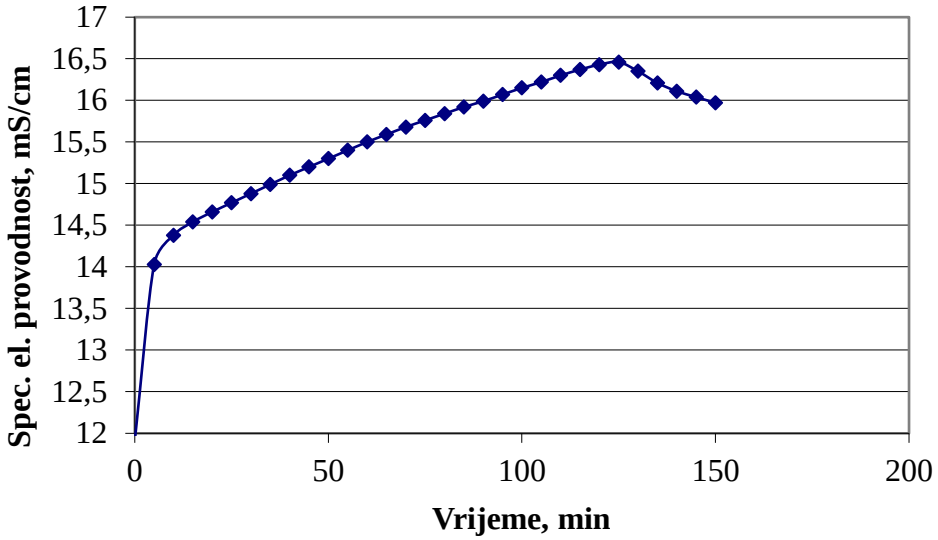
Grafički prikaz specifične električne provodnosti cementnih pasti CEM I uz dodatak otpadne građevinske opeke prikazani su na slikama 7-13.



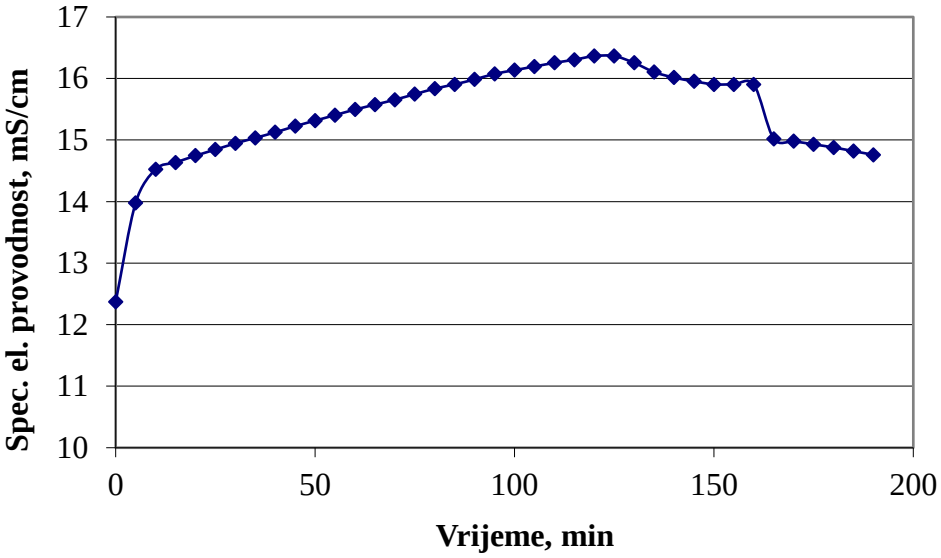
Slika 7. Specifična električna provodnost cementne paste CEM I uz V/C = 0,3 i T = 20 °C u ovisnosti o vremenu hidratacije.



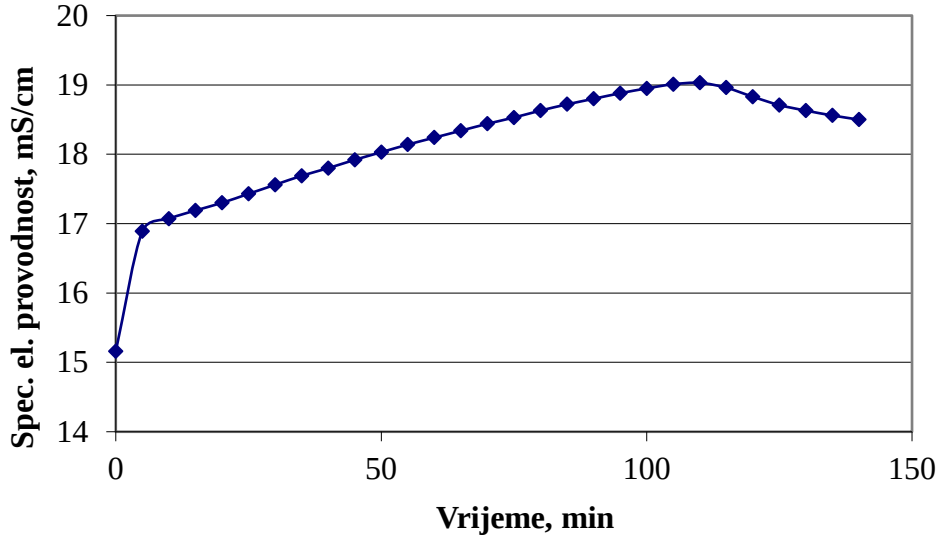
Slika 8. Specifična električna provodnost cementne paste uz dodatak 5% otpadne građevinske opeke u ovisnosti o vremenu hidratacije, V/K = 0,311 i T = 20 °C.



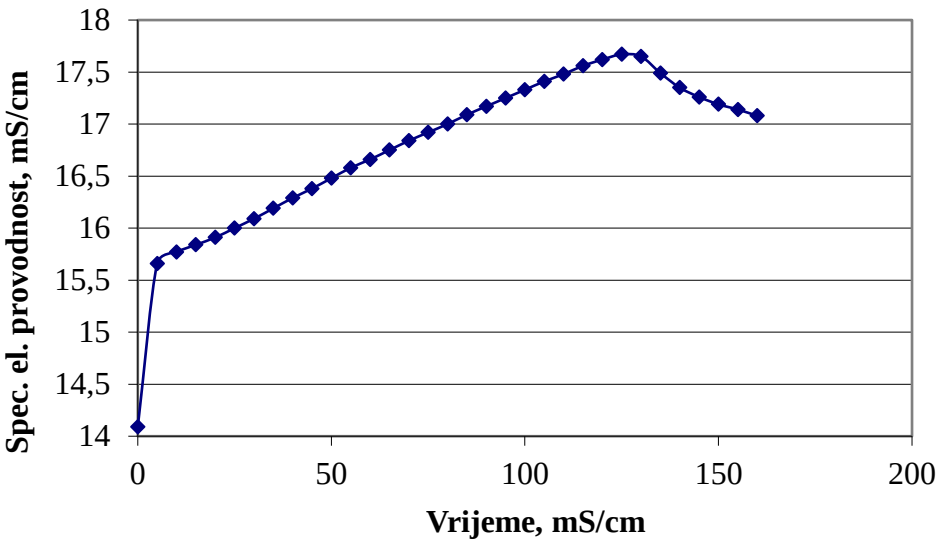
Slika 9. Specifična električna provodnost cementne paste uz dodatak 10% otpadne građevinske opeke u ovisnosti o vremenu hidratacije, V/K = 0,327 i T = 20 °C



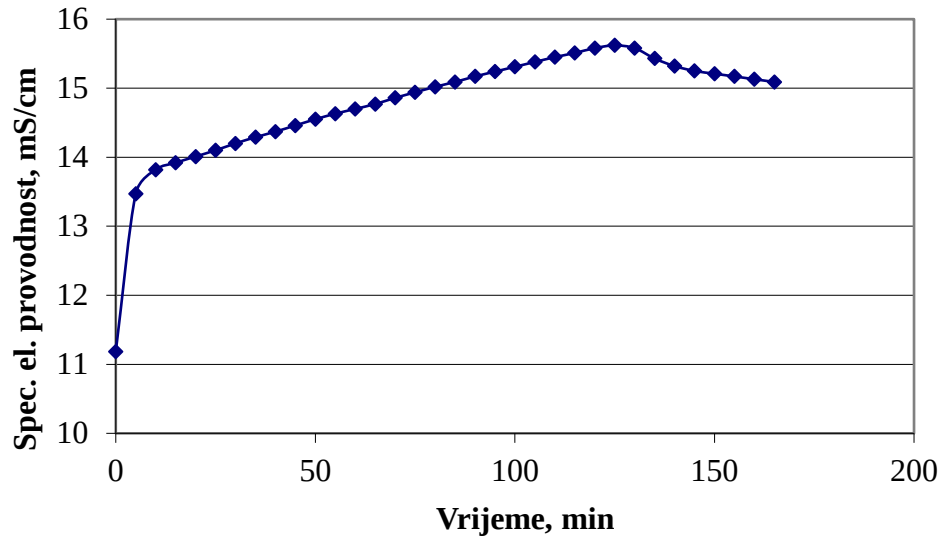
Slika 10. Specifična električna provodnost cementne paste uz dodatak 15% otpadne građevinske opeke u ovisnosti o vremenu hidratacije, V/K = 0,342 i T = 20 °C.



Slika 11. Specifična električna provodnost cementne paste uz dodatak 20% otpadne građevinske opeke u ovisnosti o vremenu hidratacije, V/K = 0,35 i T = 20 °C.



Slika 12. Specifična električna provodnost cementne paste uz dodatak 25% otpadne građevinske opeke u ovisnosti o vremenu hidratacije, V/K = 0,354 i T = 20 °C.



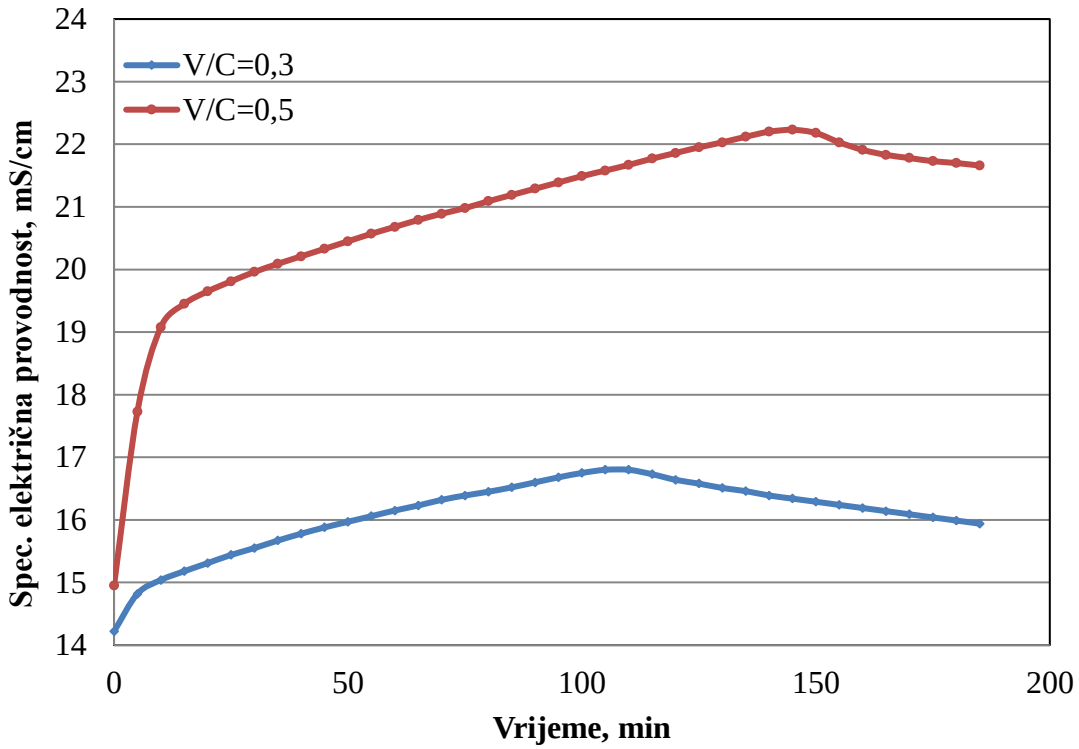
Slika 13. Specifična električna provodnost cementne paste uz dodatak 30% otpadne građevinske opeke u ovisnosti o vremenu hidratacije, V/K = 0,358 i T = 20 °C.

Tablica 7. Rezultati određivanja specifične električne provodnosti pri T=20 °C i V/C= 0,3 normalne konzistencije i V/C = 0,5 bez dodatka otpadne građevinske opeke.

Vrijeme, min	Specifična električna provodnost, mS/cm	
	V/C=0,3	V/C=0,5
0,00	14,22	14,95
5,00	14,82	17,73
10,00	15,04	19,08
15,00	15,18	19,45
20,00	15,31	19,65
25,00	15,44	19,81
30,00	15,55	19,96
35,00	15,67	20,09
40,00	15,78	20,21
45,00	15,88	20,33
50,00	15,97	20,45
55,00	16,06	20,57
60,00	16,15	20,68
65,00	16,23	20,79
70,00	16,32	20,89
75,00	16,39	20,98
80,00	16,45	21,09
85,00	16,52	21,19
90,00	16,60	21,29
95,00	16,68	21,39
100,00	16,75	21,49
105,00	16,80	21,58
110,00	16,80	21,67
115,00	16,73	21,77
120,00	16,64	21,86
125,00	16,58	21,95
130,00	16,51	22,03
135,00	16,46	22,12
140,00	16,39	22,20
145,00	16,34	22,23
150,00	16,29	22,18
155,00	16,24	22,03
160,00	16,19	21,91
165,00	16,14	21,83
170,00	16,09	21,78
175,00	16,04	21,73

Nastavak tablice 7.

180,00	15,99	21,70
185,00	15,94	21,66



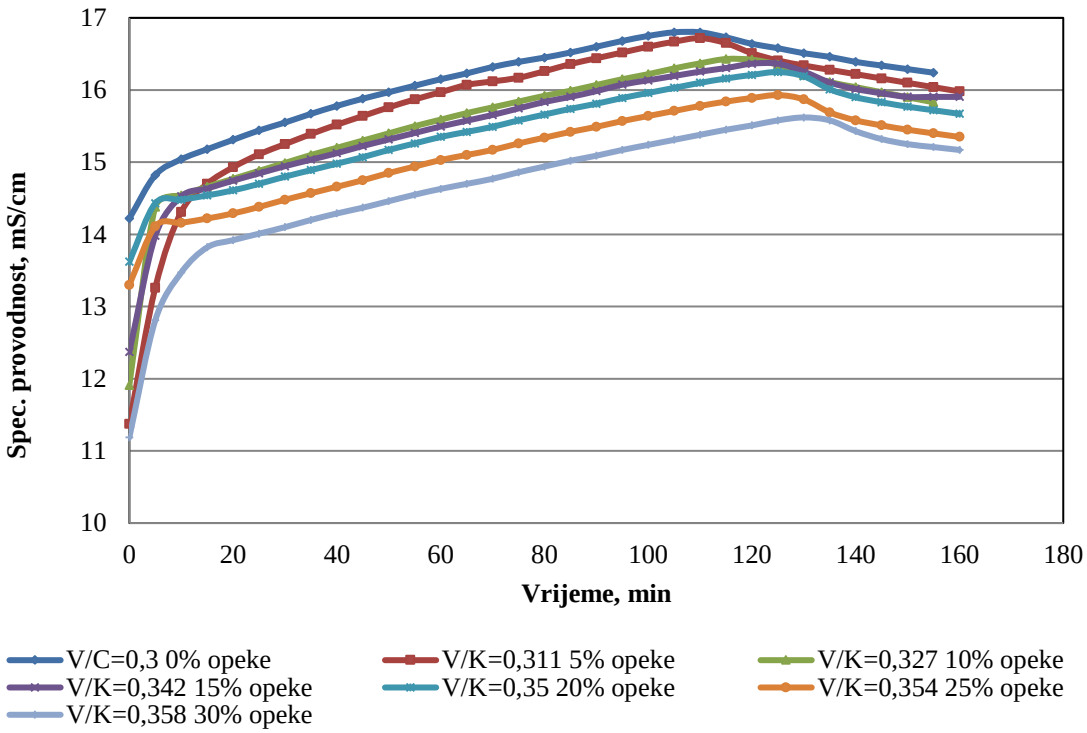
Slika 14. Ovisnost specifične električne provodnosti cementne paste o vremenu hidratacije za uzorak CEM I uz vodocementni omjer, V/C= 0,5 bez dodataka i za uzorak CEM I uz vodo-cementni omjer, V/C=0,3 koji odgovara normalnoj konzistenciji.

Cilj ovog rada je određivanje specifične električne provodnosti cementa CEM I s dodatkom otpadne građevinske opeke radi utvrđivanja prihvatljivog udjela dodatka u sustavu cement – opeka i dobivanje matematičkog modela pomoću kojega se može izračunati vrijeme do pojave maksimuma za bilo koji udjel otpadne građevinske opeke. Rezultati mjerenja specifične električne provodnosti cementne paste uz dodatak 0-30 mas.% otpadne građevinske opeke izmjereni pri T = 20 °C i V/K omjerima koji zadovoljavaju normalnu konzistenciju prikazani su u tablici 6. Ovisnost specifične električne provodnosti cementne paste o vremenu hidratacije za uzorak CEM I uz dodatak 0-30 mas.% otpadne građevinske opeke prikazani su na slikama 7-13.

Rezultati određivanja specifične električne provodnosti pri T = 20 °C i V/C = 0,3 normalne konzistencije i V/C = 0,5 bez dodatka otpadne građevinske opeke prikazani su u tablici 7.

Na istom grafu je prikazana ovisnost specifične električne provodnosti cementne paste o vremenu hidratacije za uzorak CEM I s V/C = 0,3 normalne konzistencije i uzorak cementne paste s V/C = 0,5 bez dodataka (slika 14). Iz grafa se vidi da uz V/C = 0,5 specifična električna provodnost iznosi 22,23 mS/cm što upućuje na povećani sadržaj tekuće faze, sa više slobodnih iona. Pri V/C = 0,3 specifična električna provodnost iznosi 16,80 mS/cm. Ova vrijednost je dobivena jer je pasta pripravljena uz manje vode te je i manje vodljivih iona. Vrijeme pojave maksimuma specifične električne provodnosti predstavlja ujedno i početak vezanja. Po standardu je minimalno 60 minuta potrebno do početka vezanja, a iz grafa se vidi da je taj uvjet zadovoljen, jer pri V/C = 0,5 iznosi 145 minuta, a pri V/C = 0,3 iznosi 110 minuta. Za pripravu cementnih pasti u praksi se koristi vodocementni omjer koji odgovara normalnoj konzistenciji iz razloga da se doda optimalna količina vode te da cementni kamen ima zadovoljavajuću čvrstoću. Vodocementni omjer, V/C= 0,5 , koristi se pri mjerenjima određivanja topline hidratacije, radi osiguranja potpunog kvašenja cementa. Pri ovim mjerenjima najviši intenzitet topline hidratacije dobiven je bez dodatka otpadne građevinske opeke, dok povećanjem udjela otpadne građevinske opeke maksimumi poprimaju niže vrijednosti i pojavljuju se u kasnijim vremenima hidratacije.[8] U završnom radu[8] ispitivana je toplina hidratacije sustava portland cementa CEM I i 0,3% plastifikatora “Aquarex directa“ bez dodataka te uz dodatak otpadne građevinske pri 20 °C i uz vodocementni omjer, V/C = 0,5 i voda-kruto omjer, V/K = 0,5.

Slično ponašanje je i pri određivanju specifične električne provodnosti koje je provedeno u ovom radu, što se vidi na slici 15.



Slika 15. Ovisnost specifične električne provodnosti cementne paste CEM I o vremenu hidratacije uz dodatake w = 0 - 30 mas.% otpadne građevinske opeke pri vodo-cementnim omjerima koji zadovoljavaju normalnu konzistenciju i T = 20 ºC.

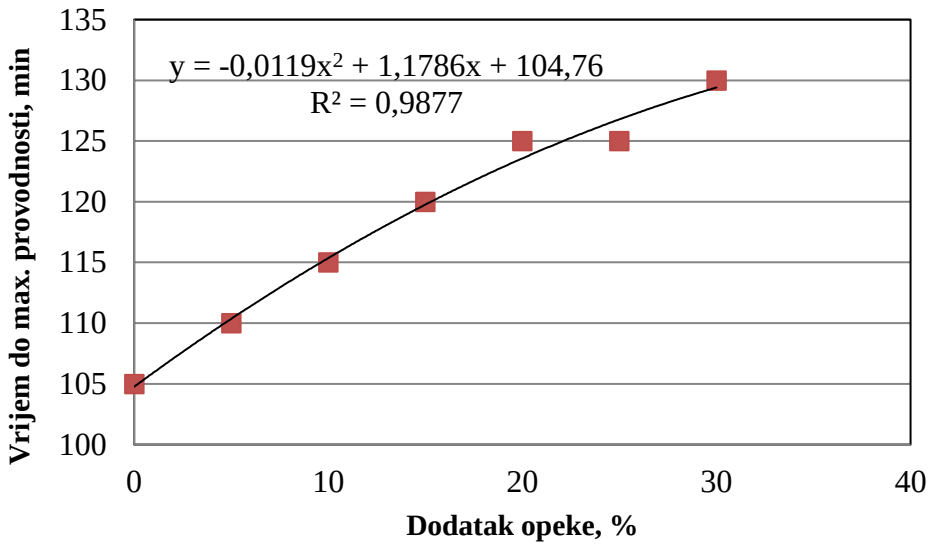
Iz slike se vidi da uz dodatak otpadne građevinske opeke vrijednosti specifične električne provodnosti postaju niže i da se maksimumi odgađaju.

Prikaz vremena hidratacije do pojave maksimuma na krivulji κ = f(t) za pojedini udjel otpadne građevinske opeke u cementnoj pasti prikazan je u tablici 8.

Tablica 8. Prikaz vremena pojave maksimalne specifične provodnosti za pojedini udjel otpadne građevinske opeke u cementnoj pasti.

Dodatak opeke %	Vrijeme do maks. provodnosti* min
0	105
5	110
10	115
15	120
20	125
25	125
30	130

* V/ K za normalnu konzinstenciju



Slika 16. Grafički prikaz ovisnosti vremena pojave maksimuma specifične električne provodnosti cementnih pasti o dodatku otpadne građevinske opeke.

Na osnovi tablice 8 konstruiran je dijagram (slika 16) ovisnosti vremena pojave maksimuma specifične provodnosti cementnih pasti o dodatku otpadne građevinske opeke. Na osnovu toga određen je matematički model koji dobro opisuje mjerne podatke te je kvadratno odstupanje relativno malo. Na osnovu matematičkog modela može se izračunati (ili s krivulje očitati) vrijeme pojave maksimuma za bilo koji dodatak otpadne građevinske opeke u rasponu od 0 do 30 mas.%. Na slici 16. markeri (crveno označeni) predstavljaju dobivenu mjernu vrijednost vremena pojave maksimuma specifične električne provodnosti o udjelu dodatka opeke, dok puna crta predstavlja matematičku funkciju ovisnosti vremena pojave maksimalne provodnosti o udjelu otpadne građevinske opeke.

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

$y = 0{,}012x^2 + 1{,}179x + 104{,}8$

gdje je:

y - vrijeme pojave maksimalne specifične provodnosti izražena u minutama, min

x - udjel otpadne građevinske opeke, mas.%

Slaganje matematičkog modela s eksperimentalnim podatcima opisuje R^2 vrijednost, koja iznosi $R^2 = 0,987$ što je zadovoljavajuće.

Primjer:

Ako je zadani udjel smjese dodatka 1,5 mas.%, x = 1,5te se ta vrijednost uvrsti u jednadžbu kako slijedi:

$$y = 0,012 \times 1,5^2 + 1,179 \times 1,5 + 104,8$$

$$y = 106,6 \text{ min.}$$

Izračunata vrijednost za y iznosi 106,6 što predstavlja vrijeme pojave maksimuma specifične provodnosti u minutama. Izmjereno vrijeme pojave maksimuma očitano sa slike 16, iznosi 106,6 minuta. Ovo potvrđuje da matematički model dobro opisuje sustav cement – voda – opeka te da je moguće izračunati vrijeme do pojave maksimuma za bilo koji udjel otpadne građevinske opeke.

4. ZAKLJUČCI

Na temelju dobivenih rezultata može se zaključiti:

- Određivanjem specifične provodnosti u cementnim pastama s dodatcima 0-30 mas.% otpadne građevinske opeke pri vodocementnom omjeru koji zadovoljava normalnu konzistenciju može se odrediti utjecaj takvog dodatka na početak vremena vezanja cementnog kompozita na osnovi pojave maksimuma specifične provodnosti.

- Za veće udjele otpadne građevinske opeke vrijednosti specifične električne provodnosti su niže, a maksimumi se pojavljuju u kasnijim vremenima.

- U cementnim pastama s dodatcima 0-30 mas.% otpadne građevinske opeke i vodocementnom omjeru koji zadovoljava normalnu konzistenciju određena je matematička funkcija ovisnosti vremena pojave maksimuma o udjelu otpadne građevinske opeke (f(y)): $y = 0{,}012x^2 + 1{,}179x + 104{,}8$ i $R^2 = 0{,}987$.

5. LITERATURA

1. A. Đureković, Cement, cementni kompoziti i dodatci za beton, IGH i Školska knjiga, Zagreb, 1996.

2. D. Barbir, Studija utjecaja štetnih otpada na procese hidratacije i fizikalno-kemijska te mehanička svojstva cementnih kompozita, doktorska disertacija, KTF, Split, 2013.

3. http://rudar.rgn.hr/ (5. 10. 2017.)

4. F. M. Lea, The Chemistry of Cement and Concrete, ed. P. Hewlett, Elsevier science & technology books, New York 2004.

5. P. Krolo, Tehnologija veziva i kompozitni materijali, Kemijsko-tehnološki fakultet, Split, 1999.

6. http://www.gradimo.hr/clanci (8. 10. 2017.)

7. I. Piljac, Elektroanalitičke metode, RMC, Zagreb, 1995.

8. M. Varešković, Određivanje topline hidratacije cementa CEM I uz dodatak otpadne građevinske opeke i aditiva "AQUAREX DIRECTA", završni rad, Kemijsko-tehnološki fakultet, Split, 2017.