Određivanje početka i kraja vezivanja portland cementnih pasti uz dodatak različitih frakcija otpadnog ambalažnog stakla elektrokemijskom metodom

Stanković, Sara

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:167:478396

Rights / Prava: In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

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

Repository / Repozitorij:

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

zir.nsk.hr

UNIVERSITY OF SPLIT

dabar

DIGITALNI AKADEMSKI ARHIVI I REPOZITORIJI

SVEUČILIŠTE U SPLITU
KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET

ODREĐIVANJE POČETKA I KRAJA VEZIVANJA PORTLAND CEMENTNIH PASTI UZ DODATAK RAZLIČITIH FRAKCIJA OTPADNOG AMBALAŽNOG STAKLA ELEKTROKEMIJSKOM METODOM

ZAVRŠNI RAD

SARA STANKOVIĆ

Mat. br. 908

Split, rujan 2017.

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

ODREĐIVANJE POČETKA I KRAJA VEZIVANJA PORTLAND CEMENTNIH PASTI UZ DODATAK RAZLIČITIH FRAKCIJA OTPADNOG AMBALAŽNOG STAKLA ELEKTROKEMIJSKOM METODOM

ZAVRŠNI RAD

SARA STANKOVIĆ

Mat. br. 908

Split, rujan 2017.

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

DETERMINATION OF THE START AND THE END OF BINDING TIME OF PORTLAND CEMENT PASTES WITH THE ADDITION OF THE DIFFERENT FRACTIONS OF WASTE CONTAINER GLASS BY ELECTROCHEMICAL METHOD

BACHELOR THESIS

SARA STANKOVIĆ

Parent number: 908

Split, September 2017.

TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

ZAVRŠNI RAD

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

Znanstveno područje: Tehničke znanosti
Znanstveno polje: Kemijsko inženjerstvo
Tema rada je prihvaćena na 21. sjednici Fakultetskog vijeća Kemijsko-tehnološkog fakulteta održanoj dana 30. studenog 2016. godine.

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

ODREĐIVANJE POČETKA I KRAJA VEZIVANJA PORTLAND CEMENTNIH PASTI UZ DODATAK RAZLIČITIH FRAKCIJA OTPADNOG AMBALAŽNOG STAKLA ELEKTROKEMIJSKOM METODOM

Sara Stanković, 908

Sažetak:

U radu je ispitivan utjecaj dodatka otpadnog ambalažnog stakla različitih frakcija na vrijeme vezivanja cementnih kompozita primjenom elektrokemijske metode s Pb-Cu elektrodnim parom. Ispitivanja su provedena na portland cementnim pastama uz dodatak stakla s udjelom 20 mas.%. različitih frakcija (<45μm, 125-250 μm i 250-500 μm) pri normalnoj konzistenciji i pri V/C=0,5 odnosno V/K=0,5. 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. Pri V/C=0,5 odnosno V/K=0,5 otpadno ambalažno staklo značajnije usporava hidrataciju dok je za uzorke pri normalnoj konzistenciji taj utjecaj manji. Krupnije čestice otpadnog stakla više utječu na hidratacijske procese.

Ključne riječi: portland cement, otpadno ambalažno staklo, elektrokemijska metoda, vrijeme vezivanja

Rad sadrži: 44 stranice, 13 slika, 9 tablica , 0 priloga, 19 literaturnih referenci

Jezik izvornika: hrvatski

Sastav Povjerenstva za obranu:

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

Datum obrane: 29. rujna 2017.

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

BASIC DOCUMENTATION CARD

BACHELOR THESIS

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

Scientific area: Technical Sciences
Scientific field: Chemical engineering
Thesis subject was approved by Faculty Council of Faculty of Chemistry and Technology, session no.21. from 30 November 2016.

Mentor: Ph. D. Damir Barbir, assistant prof.
Technical assistance:

DETERMINATION OF THE START AND THE END OF BINDING TIME OF PORTLAND CEMENT PASTES WITH THE ADDITION OF THE DIFFERENT FRACTIONS OF WASTE CONTAINER GLASS BY ELECTROCHEMICAL METHOD

Sara Stanković, 908

Abstract:

The paper analyzes the effect of the addition of various fraction of waste container glass at the binding time of cement composites using an electrochemical method with a Pb-Cu electrode pair. Tests were carried out on portland cement paste with addition of 20 wt. % of waste glass with different fractions (<45 μm, 125-250 μm and 250-500 μm) at normal consistency and at W/C = 0.5 and W/S = 0.5 respectively. 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. At W/C = 0.5 and W/S = 0.5, the waste glass significantly slows down hydration while for samples with normal consistency this effect is smaller. Greater particles of waste glass have more effect on hydration processes.

Keywords: portland cement, waste container glass, electrochemical method, binding time

Thesis contains: 44 pages, 13 figures, 9 tables , 0 suplements, 19 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 deposed in Library of Faculty of Chemistry and Technology Split, Ruđera 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 srpnja 2017.godine.

Veliku zahvalnost dugujem svom mentoru doc. dr. sc. Damiru Barbiru koji mi je omogućio svu potrebnu opremu i pomogao svojim savjetima pri izradi ovog završnog rada i što je uvijek imao strpljenja i vremena za moje brojne upite. Zahvaljujem se i sveukupnom osoblju Zavoda za anorgansku tehnologiju koji su mi pomogli u realizaciji rada.

Zahvaljujem se svim svojim prijateljima i prijateljicama, koji su uvijek bili uz mene i bez kojih cijeli tijek mog studiranja ne bi prošao tako lako i zabavno. I na kraju, najveću zaslugu za ono što sam postigla pripisujem svojim roditeljima i braći, koji su uvijek bili TU, uz mene, bez obzira da li se radilo o teškim ili sretnim trenutcima i 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 ^{o}C. Nakon toga, samljeti u kugličnom mlinu i prosijati kroz seriju laboratorijskih sita (tri frakcije: <45 μm, 125-250 μm i 250-500 μm).

- Portland cement CEM I osušiti pri 105 ^{o}C do konstantne mase.

- Odrediti kemijski sastav cementa i otpadnog stakla EDXRF uređajem.

- Provesti određivanje početka i kraja vezivanja portland cementnih pasti uz dodatak 20 mas.% različitih frakcija otpadnog ambalažnog stakla elektrokemijskom metodom.

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

SAŽETAK

U radu je ispitivan utjecaj dodatka otpadnog ambalažnog stakla različitih frakcija na vrijeme vezivanja cementnih kompozita primjenom elektrokemijske metode s Pb-Cu elektrodnim parom. Ispitivanja su provedena na portland cementnim pastama uz dodatak stakla s udjelom 20 mas. %. različitih frakcija (<45μm, 125-250 μm i 250-500 μm) pri normalnoj konzistenciji i pri V/C=0,5 odnosno V/K=0,5. 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. Pri V/C=0,5 odnosno V/K=0,5 otpadno ambalažno staklo značajnije usporava hidrataciju dok je za uzorke pri normalnoj konzistenciji taj utjecaj manji. Krupnije čestice otpadnog stakla više utječu na hidratacijske procese.

Ključne riječi: portland cement, otpadno ambalažno staklo, elektrokemijska metoda, vrijeme vezivanja

SUMMARY

The paper analyzes the effect of the addition of various fraction of waste container glass at the binding time of cement composites using an electrochemical method with a Pb-Cu electrode pair. Tests were carried out on portland cement paste with addition of 20 wt. % of waste glass with different fractions (<45 μm, 125-250 μm and 250-500 μm) at normal consistency and at W/C = 0.5 and W/S = 0.5 respectively. 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. At W/C = 0.5 and W/S = 0.5, the waste glass significantly slows down hydration while for samples with normal consistency this effect is smaller. Greater particles of waste glass have more effect on hydration processes.

Keywords: portland cement, waste container glass, electrochemical method, binding time

SADRŽAJ

UVOD ... 1

1. OPĆI DIO ... 2

1.1. OTPAD ... 3

1.2. KLASIFIKACIJA OTPADA ... 3

1.3. OTPADNO STAKLO ... 4

1.4. RECIKLIRANJE AMBALAŽNOG STAKLA ... 6

1.5. ZAMJENSKI DODATCI PORTLAND CEMENTU ... 7

1.6. PORTLAND CEMENT ... 9

1.7. HIDRATACIJA PORTLAND CEMENTA ... 18

1.7.1. Hidratacija portland cementa uz dodatak otpadnog ambalažnog stakla ... 22

1.8. METODE ODREĐIVANJA VREMENA VEZIVANJA ... 23

1.8.1. Određivanje vremena vezivanja cementnih kompozita elektrokemijskom metodom ... 25

2. EKSPERIMENTALNI DIO ... 28

2.1. CILJ RADA ... 29

2.2. KARAKTERIZACIJA UZORAKA ... 29

2.3. PRIPREMA UZORAKA ... 32

2.4. OPIS APARATURE I POSTUPAK MJERENJA ... 32

3. REZULTATI I RASPRAVA ... 34

4. ZAKLJUČCI ... 40

5. LITERATURA ... 43

UVOD

Zbog povećanja svijesti o okolišu i nedostatnim kapacitetima odlagališta, upravljanje odnosno zbrinjavanje otpada postalo je jedno od glavnih ciljeva ekologije u svijetu. Kroz posljednjih nekoliko godina, tehnološka znanost potiče uporabu korištenja otpadnih materijala i nusproizvoda u vezivnim građevinskim materijalima. Tako se primjerice otpadno ambalažno staklo, kao dodatak portland cementu, dodaje radi priprave cementnih kompozita s programiranim svojstvima kao što su povećana stabilnost i trajnost prema kemijskoj koroziji. U industriji građevinskih materijala može se iskoristiti kao dragocjena sirovina, jer se povećava ekonomičnost proizvodnje cementa i cijena dodatka je niža od cijene proizvodnje cementnog klinkera. Samim tim se zbrinjava velika količina otpadnog materijala, smanjuju se troškovi uporabe energije i smanjuje štetni utjecaj na okoliš.

Silikatni ili portland cement predstavlja jedan od najvažnijih i najčešće korištenih vrsta cementa u graditeljstvu. Osim njegove prvobitne namjene, a to je uporaba u suvremenom graditeljstvu, ima jako važnu ulogu kako u zaštiti okoliša tako i u očuvanju ljudskog zdravlja. Miješanjem cementa s vodom dolazi do procesa hidratacije. Procesom hidratacije reakcijski sustav cement-voda prelazi iz fluidnog, plastičnog stanja tijekom vremena u kruto stanje, stanje cementnog gela, koje se formira u tvorevinu sličnu kamenu. Tijekom transformacije cementa, formiraju se produkti hidratacije, što za posljedicu ima porast viskoznosti sustava, gubitak plastičnosti i smanjenu obradljivost.

U ovom radu se ispituje utjecaj dodatka otpadnog ambalažnog stakla različitih frakcija na vrijeme vezivanja cementnih kompozita elektrokemijskom metodom s Pb-Cu elektrodnim parom pri normalnoj konzistenciji i pri V/C=0,5 odnosno V/K=0,5.

1. OPĆI DIO

1.1. OTPAD

Uz današnji način života, koji uključuje iskorištavanje i potrošnju značajnih količina neobnovljivih izvora energije, održivost života na Zemlji dovodi se u pitanje. Otpad je veliki problem suvremene civilizacije te je ključan za zaštitu okoliša. U njega se svrstava sve ono što se odbacuje ili ono što se mora odbaciti te predmeti ili tvari čije su skupljanje, prijevoz i obrada nužni za zaštitu javnog interesa. Za otpad se može reći da je nedovoljno otkriven izvor sirovina i energije, iako se u prvu ruku smatra da je to samo gomila neiskoristivih i odbačenih tvari. Čovjek svojim aktivnostima, indirektno ili direktno, utječe, mijenja i narušava prirodni okoliš. Temeljni cilj gospodarenja otpada je da se što manje otpada odloži na trajna odlagališta, a što više reciklira. To je koncept održivog razvoja koji govori da je potrebno čuvati prirodne resurse kako bi i buduće generacije mogle upravljati njime. Zbog toga je veoma važno pravilno gospodariti otpadom. Za uspješnu provedbu strategije zbrinjavanja otpada potrebno je imati odgovarajuću potporu na državnoj razini. Iako je recikliranje naizgled najbolji način zbrinjavanja, ono zahtijeva sudjelovanje velikog broja građana u odvojenom sakupljanju, što je u praksi teško provedivo. Problem koji se s vremenom javlja je i gubitak svojstava samog reciklata uslijed učestalog recikliranja, pa se kao krajnje rješenje za zbrinjavanje takvog otpada nameće energijska oporaba. Stoga se zaključuje kako je potrebno uskladiti obje strategije zbrinjavanja otpada kako bi se očuvali neobnovljivi prirodni resursi, zaštitio okoliš i zdravlje ljudi te potaknuo održivi gospodarski razvoj.

1.2. KLASIFIKACIJA OTPADA

Osnovna podjela otpada razmatra se prema svojstvima i prema mjestu nastanka. Prema svojstvima otpad može biti:

- *Opasni otpad* – je otpad koji sadrži tvari koje imaju jedno od navedenih svojstava: eksplozivnost, reaktivnost, nagrizanje, podražljivost, mutagentnost, ekotoksičnost i svojstvo otpuštanja otrovnih plinova kemijskom reakcijom ili biološkom razgradnjom.
- *Inertni otpad* – je otpad koji uopće ne sadrži ili sadrži malo tvari koje podliježu fizikalnoj, kemijskoj i biološkoj razgradnji, pa ne ugrožava okoliš.

Prema mjestu nastanka:

- *Komunalni otpad* – je otpad iz kućanstva, otpad koji nastaje čišćenjem javnih površina i otpad sličan onom iz kućanstva, a nastaje u gospodarstvu, ustanovama i uslužnim djelatnostima.
- *Tehnološki otpad* – je otpad koji nastaje u proizvodnim procesima u gospodarstvu, ustanovama i uslužnim djelatnostima, a po količini, sastavu i svojstvima razlikuje se od komunalnog otpada.
- *Posebne kategorije otpada* čine 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.

Osnovni preduvjet recikliranja ambalažnog otpada je odvojeno prikupljanje na mjestu nastanka. Prema važećem zakonu ovaj se otpad prikuplja, ovisno o vrstama materijala u odvojene spremnike koji imaju karakteristične boje.[1]

- zelena-----staklo
- bijela------bezbojno staklo
- plava------papir, karton
- siva--------metali
- žuta--------plastika
- smeđa-----drvo

1.3. OTPADNO STAKLO

Staklo je materijal kojeg ljudi koriste već tisućama godina, a danas se u kućanstvu najčešće nalazi u obliku staklene ambalaže. Proizvodi se od smjese sirovina i staklenog loma taljenjem pri temperaturi od 1600 °C te se staklena taljevina nakon toga prevodi u stakleni predmet. Staklo je u fizikalnom smislu „kruta tekućina“, tj. jako pothlađena talina. Drugim riječima, to je amorfna tvar koja nastaje hlađenjem i skrućivanjem taline bez kristalizacije. Pri normalnim uvjetima je u čvrstom agregatnom stanju. Po svom kemijskom sastavu staklo je anorganske oksidne prirode. Sastav stakla se uvijek prikazuje sadržajem kiselih, baznih i amfoternih oksida, koji se u staklo uvode u obliku oksida, karbonata, silikata, sulfata, borata itd.

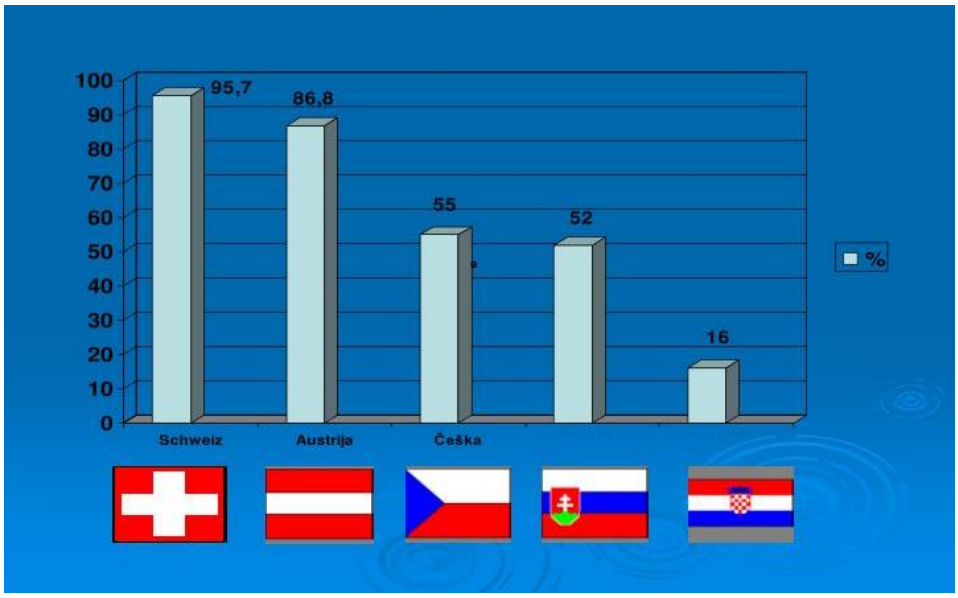
Stakla se općenito klasificiraju i nazivaju prema svome kemijskom sastavu i/ili prema namjeni. Za silikatna stakla kemijski naziv odnosi se na onaj oksid koji je, osim silicijevog dioksida u njima karakterističan ili najviše zastupljen.

Glavne vrste silikatnih stakala :

- Natrijsko-kalcijsko
- Kalijsko-kalcijsko
- Olovno staklo
- Borosilikatno
- Alumosilikatno staklo.

Tvrtka *Vetropack Straža* jedini je proizvođač ambalažnog stakla u Hrvatskoj i jedina tvornica koja ga reciklira. Tvornica preuzima sve količine otpadnog stakla u Hrvatskoj i još ga i uvozi, jer joj količina prikupljenog staklenog otpadnog krša u RH ne zadovoljava potrebe za sirovinom. Povećanje odvojenog prikupljanja bitno je jer omogućava da se poveća količina otpadnog stakla koja stiže u *Vetropack*. Time bi se smanjio njihov uvoz, povećala konkurentnost i otvorio prostor za povećanje proizvodnje i nova zelena radna mjesta. K tome, čuva se okoliš jer vrijedno staklo neće završiti na odlagalištu, nego će se vratiti u uporabu.[2]

U Hrvatskoj se reciklira i kompostira tek 16% otpada za razliku od drugih država kod kojih je znatno veći postotak, što je prikazano na slici 1.



Slika 1. *Recikliranje ambalažnog stakla u Hrvatskoj*.[3]

1.4. RECIKLIRANJE AMBALAŽNOG STAKLA

Jedno od odličnih svojstava ambalažnog stakla je mogućnost potpunog recikliranja. Također, može se pretaliti bezbroj puta, a da pritom ne gubi na kvaliteti. Upotrebljava se kao vrijedna sirovina za proizvodnju nove staklene ambalaže. Tako se od 1 tone staklenog loma, uz utrošak energije, dobije 1 tona novih staklenki, jednake kvalitete (zatvara se kružni tok proizvoda). Korištenje staklenog loma u proizvodnji staklene ambalaže ima određene prednosti:

- ✓ smanjuje se uporaba primarnih sirovina (pijesak i soda kojih u prirodi ima u ograničenim količinama) te se smanjuje i količina utrošene vode potrebne prilikom njihove eksploatacije,
- ✓ smanjuje se potrošnja energije,
- ✓ smanjuje se emisija štetnih plinova u atmosferu,
- ✓ rasterećuju se komunalne deponije (oko 8-10% smeća čini stakleni lom).

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

1. Poduzeća koja koriste ambalažno staklo u svojoj proizvodnji – tehnološki stakleni lom
2. Komunalna poduzeća – koja prikupljaju stakleni lim od građanstva

Na slici 2 prikazan je kružni tok proizvoda ambalažnog stakla.



Slika 2. *Kružni tok proizvoda ambalažnog stakla.* [4]

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 preradu stare staklene ambalaže.[4]

Ambalažno staklo obuhvaća najrazličitije vrste boca za piće (boce za vino, pivo, žestoka pića, sokove, bezalkoholna osvježavajuća pića, mineralnu vodu i sl.), staklenke za prehrambene proizvode, boce i spremnike za kemikalije, bočice za lijekove, kozmetičke proizvode itd. Najčešće je to natrijsko-kalcijsko staklo, kemijski neutralno, prozirno ili obojeno, a izrađuje se strojnim puhanjem. Staklo za bezbojne boce sadrži 71-73% SiO_2, 12,5-13% Na_2O, 9-12% CaO, 0,1-3% MgO i 1,4-2,5 % Al_2O_3. Dodatak Al_2O_3 daje mu kemijsku otpornost (interakcija stakla, ambalaže sa sadržajem), dok dodatak oksida željeza, mangana ili kroma staklo boji zeleno ili smeđe. Također cilindrični ili sferični oblik daje boci veću otpornost prema unutarnjem tlaku.[5]

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.

1.5. ZAMJENSKI DODATCI PORTLAND CEMENTU

Običnom portlandskom cementu, kompozitu koji se sastoji od samljevenog portlandskog klinkera i gipsa, dodaju se različiti dodatci zbog dvaju osnovnih razloga. Jedan je od tih razloga ekonomski, kada se najskuplji dio portlandskog cementa – klinker želi zamijeniti, po mogućnosti u što većem udjelu, jeftinijim materijalom, koji bi se mogao uklopiti u složene hidratacijske procese. Drugi razlog dodavanja "stranih" materijala portlandskom kompozitu je postizanje određenih povoljnijih promjena svojstava za vrijeme plastičnog ili očvrslog stanja kompozita.

Precizna podjela u određene kategorije takvih tvari koje utječu na hidrataciju i konačne čvrstoće portlandskog cementnog kompozita nije jednostavna. Prema jednom prijedlogu koji se odnosi samo na mineralne dodatke, klasificirano je pet grupa s obzirom na tip kemijskih reakcija u kojima ti mineralni dodatci sudjeluju tijekom hidratacije cementa:

- I. grupa – dodatci koji posjeduju potencijalno cementirajuće (hidraulično) svojstvo za koje je potreban aktivator (npr. sulfat). U tu grupu ubrajaju se brzo ohlađene troske visoke peći.
- II. grupa – dodatci koji posjeduju djelomično cementirajuće svojstvo (hidraulično) svojstvo, ali i pucolansko svojstvo. U tu grupu spadaju leteći pepeli s visokim sadržajem CaO (CaO>10 mas.%).
- III. grupa – dodatci s visokom pucolanskom aktivnošću. Tu se ubrajaju filtarska SiO_2 prašina iz proizvodnje ferosilicija ili čistog silicija (engl. *silica fume*) i pepeo rižinih ljuski (engl. *husk ash*).
- IV. grupa – dodatci klasificirani kao normalni (prirodni) pucolani.
- V.grupa – različiti mineralni dodtaci, npr. polagano ohlađene troske, slabo reaktivni pepeli rižinih ljuski ili pepeli iz termoelektrana.

Pucolanskom reakcijom, koja se navodi u ovoj podjeli (grupe II.-IV.), smatra se reakcija SiO_2 i vodene otopine $Ca(OH)_2$, a kojom također nastaju C-S-H produkti (označavan i kao pucolanski C-S-H produkt). Aktivnost pojedinog pucolana ne može se odrediti isključivo na osnovi kemijskog sastava, već i mineralni sastav materijala ima značajnu ulogu. Dva čimbenika uvjetuju reaktivnost amorfnog dijela pucolanskog materijala: jakost kemijske veze Si-O i Al-O te fizičko stanje pucolanskih materijala. U amorfnoj, staklastoj materiji kemijska veza Si-O, odnosno Al-O, slabija je nego veza tih istih atoma u sređenoj kristalnoj rešetki. Te se veze pod utjecajem vapna lakše cijepaju i dolazi do reakcije između sastojaka amorfne mase i vapna. Staklasta faza ima veći sadržaj energije i zato je reaktivnija od kristalnih faza jednakog kemijskog sastava. To je razlog zbog kojeg kemijski sastav ne ukazuje na to koji se materijal može upotrijebiti kao pucolanski dodatak.

1.6. PORTLAND CEMENT

Cement (lat. caementum – zidarski kamen) skupno je ime za hidraulično građevno vezivo koje samostalno očvrsne na zraku i pod vodom. Cement sličan današnjem prvi je proizveo engleski graditelj Smeaton 1756., ali ga je patentirao Joseph Aspdin 1824. godine. Ime Portland dao mu je već Smeaton zbog sličnog izgleda i čvrstoće s kvalitetnim građevinskim kamenom iz blizine grada Portlanda. Dvadesetak godina kasnije Englez Charles Johnson proizveo je cement do temperature sinteriranja. Od tada do danas industrija cementa intenzivno se razvija. Do kraja 19. stoljeća proces pečenja odvijao se u jamastim pećima, da bi 1885. Frederic Ransome patentirao rotacijsku peć za pečenje klinkera.[6]

Naziv cement susreće se u graditeljskoj praksi kao skupno ime za sve vrste veziva koje imaju izrazito hidraulična svojstva. Ova hidraulična svojstva cementa posljedica su reakcija hidratacije njegovih konstituenata, pri čemu nastaju različiti stabilni hidratni i u vodi netopljivi ili vrlo slabo topljivi spojevi kao što su kalcij- silikat hidrati, kalcij-aluminat hidrati ili kalcij-aluminat-ferit hidrati te spojevi sa sulfatima. U nastalim hidratima voda nije vezana kao molekularna voda, H_2O, već u obliku OH grupa iz čega proizlazi i stabilnost tako nastalih spojeva. Proces hidratacije kao osnova procesa vezivanja i stvrdnjavanja svakog veziva, pa tako i cementa podrazumjeva reakciju između vrlo fino usitnjenog veziva tj. cementa (cementni klinker + gips ili cementni klinker + gips + drugi dodatci) i vode pri čemu nastaju produkti hidratacije s vezivnim svojstvima.[7]

Definicija cementa prema prijedlogu europske norme za cement ENV 197-1 /2/ različita je od američke, jer pod isti pojam svrstava više vrsta cementa. Europska norma /2/ koristi se sljedećom definicijom: "Cement je hidraulično vezivo, to znači fino mljeveni anorganski materijal koji, pomiješan s vodom, daje cementno vezivo koje procesom hidratacije veže i otvrdnjava, te nakon otvrdnjavanja ostaje postojanog volumena također ispod vode."[8]

Cementi podliježu standardizaciji te ih se prema Standardima može različito podijeliti. S obzirom da su izrazito hidraulična veziva cementi se dijele 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), tj. čisti portland cement
2. Portland cementi s dodatcima troske i/ili pucolana
3. Bijeli cement
4. Metalurški cement, koji može biti:
    a) cement visoke peći
    b) željezni cement

5. Pucolanski cement
6. Aluminatni cement (AC).

No, ENV 197-1, kao novi europski standard, klasificira i definira cemente opće namjene i dijeli ih u 5 glavnih vrsta s ukupno 27 podvrsta i to:

CEM I – portland cement (samo jedna grupa),

CEM II – kompozitni portland cement (7 grupa s ukupno 15 podvrsta),

CEM III – metalurški cement (s tri grupe),

CEM IV – pucolanski cement (s dvije grupe),

CEM V – kompozitni cement (s dvije grupe)[7]

Sukladno ENV 197-1 kao dodatci portland-cementnom klinkeru mogu se uporabiti: granulirana troska visokih peći, pucolani (prirodni ili industrijski), leteći pepeli, pečeni škriljevci, vapnenac, filtarska SiO_2 prašina, punila (prirodna ili industrijska) te kalcij sulfat u obliku prirodne sadre ili gipsa kao regulatora vezanja i eventualno intenzifikatori mljevenja (do maksimalno 1 mas.% s obzirom na masu cementa). Kod uporabe pojedinih zamjenskih materijala za portland cementni klinker propisani su minimalni uvjeti za njihovu kakvoću. Među predloženim vrstama cementa pet tipova cementa sadrži manje od 40 mas.% portland cementnog klinkera, a jedan tip cementa sadrži samo 5 mas.% klinkera. Prema hrvatskom standardu ili hrvatskoj normi, HRN, portland-cementom se definira svaki cement koji je proizveden od portland cementnog klinkera, regulatora vezanja (prirodne sadre ili gipsa), uključujući i cement u kojima je portland-cementni klinker zamijenjen troskom visokih peći i/ili pucolanom do maksimalnog udjela od 30 mas.%. [7]

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 komponentnu s aluminijevim oksidom i naposljetku željezni oksid. Sastojci se vrlo rijetko u nekoj sirovini nalaze u željenom omjeru, stoga se moraju proračunati omjeri za smjesu koja će imati jednu komponentu bogatom vapnom, tj. vapnena komponenta i drugu komponentu siromašnu vapnom, ali sa znatnim udjelom silicijevog dioksida, gline i željezovog oksida, tzv.glinasta komponenta. Smjesa karbonatne i glinene komponente u omjeru 3:1 predstavlja sirovinu za proizvodnju portland-cementnog klinkera. Prirodna sirovina koja približno zadovoljava ovaj omjer naziva se lapor ili tupina. Termičkom obradom ili žarenjem ove sirovine dobiva se portland cementni klinker koji se miješanjem i mljevenjem uz dodatak gipsa ili sadre prevodi u portland cement.

Tipični proces proizvodnje cementa uključuje sljedeće faze :

- eksploataciju mineralnih sirovina
- pripremu (oplemenjivanje i homogenizacija) mineralnih sirovina za proizvodnju klinkera
- miješanje mineralnih sirovina, termičku obradu sirovina i proizvodnju klinkera
- mljevenje klinkera i dodavanje gipsa (i drugih dodataka) te pakiranje cementa.

Proizvodnja portland cementa je složen tehnološki proces u kojem polazni materijal bitno izmijeni svoj sastav i svojstva transformirajući se u portland cementni klinker, koji poslije meljave s gipsom u primjeni (uz dodatak vode) kao cementno vezivo, ponovno mijenja sastav. Niz promjena se može prikazati shemom :

sirovina	→	PC klinker	→	cementna pasta
sastav				
CaO, SiO_2	→	C_3S, C_2S	→	C-S-H
Al_2O_3, Fe_2O_3	→	C_3A, C_4AF	→	AF_m, AF_t faze.[8]

Ova shema ujedno i prikazuje osnovni oksidni sastav sirovinske smjese za proizvodnju portland cementnog klinkera.

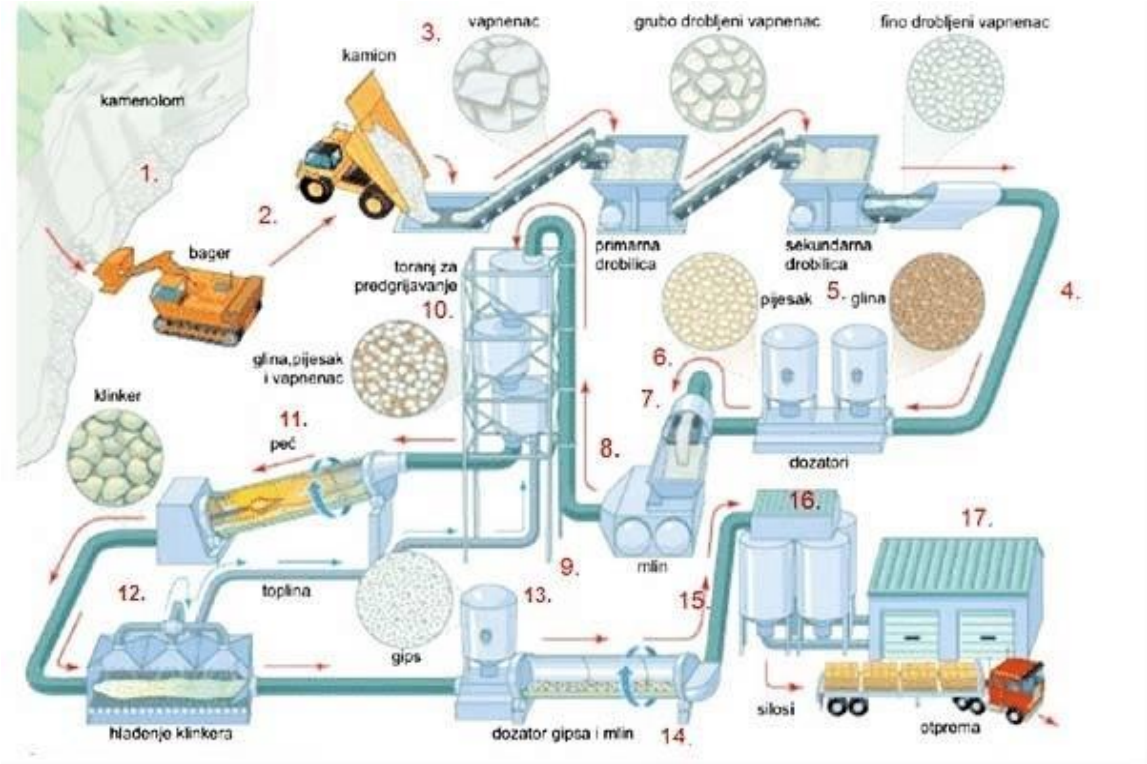
Toplinska obrada pripremljene sirovinske smjese za cementni klinker, što se obično naziva pečenjem klinkera, danas se najčešće obavlja u rotacijskim pećima, koje su s unutrašnje strane termički izolirane vatrostalnom opekom. Peći su 1,5° nagnute u odnosu na podlogu te prilikom rada rotiraju brzinom oko 3,46 okr./min. Protok sirovinskog „brašna“ omogućuju nagib peći i konstanta rotacija s vrha peći prema izlazu, koji je smješten na dnu u blizini samog plamenika. U modernoj proizvodnji cementnog klinkera zadržao se uglavnom suhi postupak, dok je mokri postupak gotovo napušten. Po suhom postupku drobljena se sirovina, da bi se mogla samljeti, suši prethodno u naročitim bubnjastim sušionicima pomoću vrućih plinova koji se dobivaju iz ložišta. Kad je sirovina manje vlažna, ona se suši i melje tako da se vrući zrak ili sagorjevni plinovi uvode u mlin. Sirovina se dodaje u mlin preciznim dozatorima tako da kemijski sastav sirovinske smjese odgovara po mogućnosti što više zahtijevanom sastavu portland cementa. Za razliku od suhog postupka, u mokrom postupku se sirovini pri mljevenju dodaje toliko vode (35%-45%) da se stvori mulj koji se može pumpati.[9] Pri takvom mljevenju troši se manje energije na jedinicu produkta nego pri suhom, ali se zato u mokrom postupku troši znatno više goriva za pečenje, zbog toga što treba ispariti veće količine vode iz sirovine.

U procesu pečenja cementnog klinkera služe postrojenja koja se sastoje od nekoliko dijelova:

- predgrijač,
- kalcinator,
- rotacijska peć i
- hladnjak za klinker.

Dijelovi mogu biti sukcesivno povezani ili izrazitije integrirani u jednu cjelinu. U modernim sustavima za pečenje cementnog klinkera sirovinski materijal nakon nekoliko minuta provedenih u višestupanjskom predgrijaču ulazi u kalcinator u kojem postiže temperaturu od 850 do 900 °C uz stupanj kalcinacije (otpuštanje CO_2) vapnene komponente od oko 95%, tj. oko 45% u pećima bez kalcinatora. Pri ulasku u zonu pečenja (zona sinteriranja), poslije kalcinatora, materijalu naglo raste temperatura iznad 1250 °C. Ova bitna faza u pečenju odnosno u formiranju mineralnih konstituenata

portland-cementnog klinkera je tzv. „sinteriranje“ koje se događa u zoni u kojoj je temperatura oko 1350-1450 °C. U procesu sinteriranja manji dio sirovinskog materijala je u rastaljenom stanju dok je ostalo u krutom stanju. Površinski dio krutine je rastaljen te postoji intersticijska faza između čestica krutine. Sinteza klinkera, tzv. klinkerizacija događa se iznad 1250 °C te pri tome udjel tekuće faze može iznositi i do 25%. S maksimalne temperature (1350 °C) portland-klinker se ohladi do otprilike 1250 °C prije nego što dođe u hladnjak u kojem dolazi do zamrzavanja postignutog ravnotežnog stanja nastalih mineral klinkera.[8] Usitnjavanje dobivenog klinkera s gipsom na određenu veličinu čestice je konačni korak u proizvodnji portland cementa. Proces usitnjavanja se vrši zajedničkim mljevenjem cementnog klinkera s gipsom (2-4% $CaSO_4$ x $2H_2O$) koji se dodaje u svrhu reguliranja vremena vezivanja cementa, tj. usporenja vezivanja pri hidrataciji. Takva samljevena smjesa se naziva portland cementom. Posebno se pažljivo u tijeku meljave treba održavati temperatura mljevenog cementnog materijala kako ne bi nastupila dehidratacija gipsa. To se postiže bilo upuhavanjem hladnoga zraka bilo isparavanjem uštrcane vode. Obični portland-cement najčešće se melje do specifične površine, mjerene Blaine metodom, u rasponu 300-380 m^2/kg. Sastav sirovine koja se uvodi u tehnološki proces proizvodnje cementnog klinkera mora tijekom provedbe procesa i reakcija njegove sinteze udovoljiti nastanje cementnog klinkera zadanog sastava i karakteristika. Da bi se udovoljilo tim zahtjevima, sirovina se karakterizira kroz tzv. cementne module. Vrijednosti tih modula su: hidraulični modul 1,7-2,3 te silikatni modul između 1,9-2,7 i aluminatni modul između 1,5-2,5. Standard vapna ili stupanj zasićenja vapnom treba zadovoljiti vrijednost od 66%-100%. Uz navedene kriterije, sirovinska smjesa mora zadovoljiti i granulometrijski sastav (veličina čestice od oko 75 μm) te mora biti dobro homogenizirana. Cement se tek tada povdrgava termičkoj obradi te procesu sinteze i stvaranja cementnog klinkera. Na slici 3 je shematski prikazan proces proizvodnje portland cementa.



Slika 3. *Shema tehnološkog procesa proizvodnje portland cementa*.[10]

Kemijski sastav cementa u osnovi je određen glavnim oksidima klinkera koji su vezani u mineralima cementa, a to su: aluminijev, kalcijev i silicijev. 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 (npr. barijev, fosforov, manganov i titanijev oksid), što je i prikazano u tablici 1.

Navedeni oksidi silicija, aluminija, željeza i kalcija procesom sinteriranja, odnosno visokotemperaturnim reakcijama u čvrstom stanju, prelaze u osnovne minerale portlandskog klinkera, koji određuju osnovna svojstva portlandskog cementa, a to su :

- trikalcijev silikat, $3CaO \cdot SiO_2 = C_3S$*, odnosno C_3S ili alit
- dikalcijev silikat, $2CaO \cdot SiO_2 = C_2S$*, odnosno C_2S ili belit
- trikalcijev aluminat, $3CaO \cdot Al_2O_3 = C_3A$*, odnosno C_3A ili aluminatna faza
- tetrakalcijev aluminat ferit, $4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3$, odnosno C_4AF ili feritna faza

Tablica 1. *Kemijski sastav cementa.*[11]

SASTOJAK	CEM I 42,5 R, (%)		CEM III/B 32,5 N SR-LH, (%)	
	Šarža 1	**Šarža 2**	**Šarža 1**	**Šarža 2**
SiO_2	20,71	20,32	28,47	29,36
Al_2O_3	5,37	5,62	9,36	9,20
Fe_2O_3	2,81	3,08	1,82	1,74
CaO	62,00	64,36	48,63	48,37
MgO	2,96	2,90	5,47	6,11
Na_2O	0,42	0,42	0,30	0,29
K_2O	0,80	1,03	0,46	0,57
SO_3	2,62	2,40	2,66	2,77
MnO	0,19	0,21	0,32	0,32
Cl^-	0,011	0,007	0,07	0,071
Gubitak žarenjem	3,23	1,12	1,91	

Sadržaj pojedinih minerala u portland cementu su prikazani u tablici 2.

Tablica 2. *Minerali klinkera i njihov sadržaj u portlandskom cementu.*[5]

Minerali klinkera	**Formula**	**Naziv**	**Sadržaj pojedinih minerala, mas. %**
Trikalcijev silikat	$3CaO \cdot SiO_2 = C_3S$*	Alit	45
Dikalcijev silikat	$2CaO \cdot SiO_2 = C_2S$*	Belit (α', α, γ, β) i Felit (ζ)	25
Trikalcijev aluminat	$3CaO \cdot Al_2O_3 = C_3A$*	-	12
Tetrakalcijev aluminat ferit	$4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3 = C_4AF$*	Brownmillerit	9

Nastali minerali klinkera su osnovni nositelji fizikalno-kemijskih i vezivnih svojstava konačnog proizvoda cementa. Minerali klinkera nisu čisti kemijski spojevi nego su oni onečišćeni ugradnjom stranih, izomorfnih iona.

Kemijska analiza omogućuje sliku o sastavu oksida u klinkeru, odnosno cementu. Koristeći se rezultatima analize R. H. Bogue razvio je postupak za izračunavanje potencijalnog mineraloškog sastava u portland-cementnom klinkeru, tj. postupak za izračunavanje potencijalno mogućih količina minerala cementa. U Bogueovim formulama umjesto oksida uvrštavaju se udjeli tih oksida u postotcima. Da bi se pri sastavljanju sirovine dobio optimalan odnos sirovina, određuju se i stalno kontroliraju, analizom sirovine prije pečenja i kontrolom nakon pečenja, odnosi između postotaka za sadržaj vapna te sadržaj silicijeva, aluminijeva i željezovog oksida. Međusobni odnos podataka nazvan je modulom, a pri tome razlikujemo hidraulični, silikatni i aluminijski modul te modul stupnja zasićenosti vapnom.[12]

Tablica 3. *Utjecaj mineralnih sastojaka na svojstva cementa*.[13]

Sastojak	Utjecaj na svojstvo	Udjel
C_3S $3CaO \cdot SiO_2$	↓ vrlo brzo hidratizira i očvršćiva ↓ doprinosi ranoj čvrstoći (povećana toplina hidratacije) ↓ povećati udjel za cemente ranih čvrstoća	~80% (bitni za očvršćivanje)
C_2S $2CaO \cdot SiO_2$	↓ sporo hidratizira i očvršćava ↓ utječe na kasniji prirast čvrstoće (niska toplina hidratacije) ↓ povećati udjel za cemente niske topline hidratacije	
C_3A $3CaO \cdot Al_2O_3$	↓ brza reakcija s vodom (velika toplina hidratacije) ↓ doprinosi vrlo ranoj čvrstoći (starost nekoliko sati) ↓ reakcijom sa sulfatima stvara etringit-nepoželjno ↓ smanjiti udjel za sulfatno-otporne cemente	~20% (bitni za vezivanje)
C_4AF $4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3$	↓ nema značajnijeg utjecaja na svojstva ↓ utječe jedino na boju cementa (smanjiti udjel za svjetliji cement)	

Alit (tj. C_3S) s „onečišćenjima“ je glavni mineral običnog portland cementnog klinkera (maseni udjel viši od 50%) o kojem najviše ovisi čvrstoća cementa. Dok je čisti C_3S mineral heksagonalan, alit je triklinski odnosno monoklinski. Formira se reakcijom C_2S i CaO pri temperaturama višim od 1250 °C.

Belit, C_2S postoji u pet različitih strukturnih modifikacija od kojih je najznačajnija za cemente β-modifikacija. Minor elementi kao što su Mg, Al ili K, nalaze se u sirovini za proizvodnju portland cementnog klinkera, te stabiliziraju β-formu koja se pojavljuje zbog naglog hlađenja klinkera u temperaturnom intervalu od 780-800 °C.

Aluminatna faza, C_3A za razliku od C_3S-a i C_2S-a nema polimorfnih modifikacija. U velikom temperaturnom intervalu stabilna je samo kubična forma. Trikalcijev aluminat vrlo brzo reagira s vodom, ali nema posebno izražene hidrauličke karakteristike. Dodatak sadre ili gipsa usporava njegovu burnu reakciju.

Alumo-feritna faza, C_4AF je čvrsta otopina C_2F-C_2A sustava. Nakon ugradnje "minor" elemenata najčešće ima sastav između C_4AF i C_6A_2F. Ova faza neznatno utječe na porast čvrstoće cementa. S vodom brzo reagira, ali ne tako kao C_3A faza.[14]

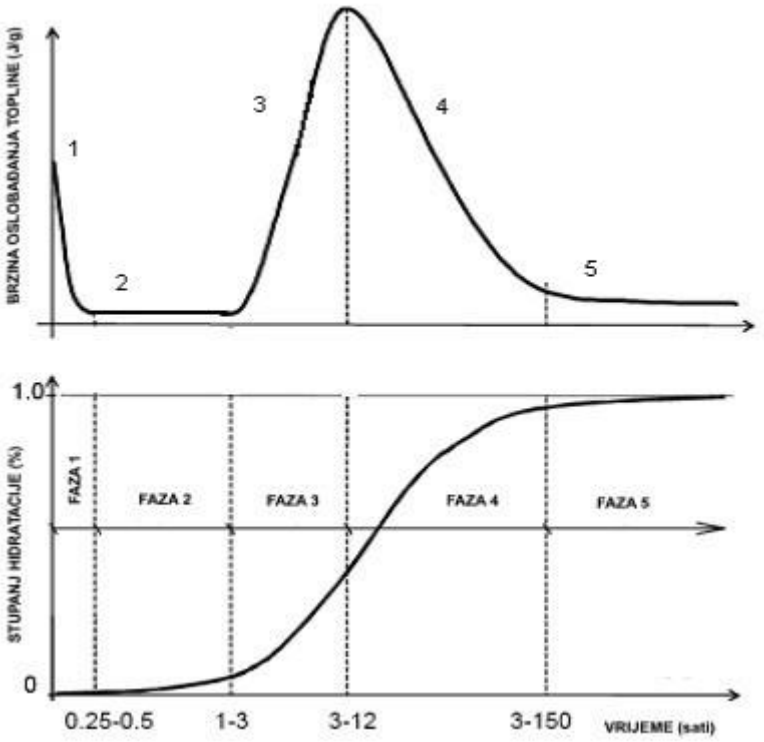
U portland cementnom klinkeru, osim četiri glavna konstituenta, postoje i tvari koje nisu glavni sastojci u sirovinama. Označavaju se kao prateći sastojci, tj. one supstancije čije su količine ograničene bilo normativnim propisima, bilo iskustvenim vrijednostima. U takve sastojke spadaju kristalni oblici slobodnog vapna (CaO) te magnezija (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. Važnu ulogu mogu imati i alkalni oksidi 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 sulfida 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.[10]

1.7. HIDRATACIJA PORTLAND CEMENTA

Minerali dobiveni kemijskim i termodinamičkim procesom određuju svojstva cementa, pa je stoga bitno poznavanje tijeka hidratacije. Do procesa hidratacije dolazi kada se cement kao vezivo pomiješa s vodom. Tim procesom se odvije niz kemijskih reakcija između sastojaka cementnog klinkera, dodanih sulfata (sadra ili gips) i vode[6]. Pri tome molekule vode obavijaju ione čvrstih čestica cementa i omogućuju njihovo bolje sređivanje u novonastale gel i kristalne strukture. Silikati i aluminati pritom formiraju produkte hidratacije tzv. hidrate, a zamiješana cementna pasta prelazi u čvrstu ili krutu masu. Ovakav složeni reakcijski sustav tijekom određenog vremena počinje se zgušćivati te dolazi do nagle promjene i porasta viskoznosti sustava. Ta pojava se definira kao "početak vezivanja". Početak vezivanja posljedica je kemijskih reakcija između sastojaka cementa i vode uslijed koje dolazi do transformacije plastične, fluidne ("kvazi tekuće") obradljive cementne paste u krutu ili čvrstu kamenu sličnu tvorevinu, koja ne pokazuje svojstva fluidnosti i plastičnosti. Kraj vezivanja karakteriziran je pojavom koja se sastoji u stabilizaciji oblika stvrdnute mase cementne paste. Stoga se i prelazak iz fluidno-plastičnog stanja u kruto, kamenu slično stanje ili solidifikacija naziva jednostavno vezivanjem cementa. Ova solidifikacija posljedica je formiranja međusobno isprepletenih produkata hidratacije koji čine prolaznu promjenu u cementnoj pasti tijekom njenog prijelaza u konačno stanje, tj. očvrslu pastu ili cementni kamen. Hidratacijski procesi u realnim reakcijskim sustavima cementa i vode u odnosu na procese sa sintetiziranim cementnim smjesama čistih minerala klinkera, sulfata i vode su različiti i mnogo složeniji, a k tome su još i modificirani zbog prisutnosti drugih minor komponenti. Prisutne alkalije koje prelaze u tekuću fazu utječu na pH, snizuju potrebnu koncentraciju Ca^{2+-} iona za prezasićenje $Ca(OH)_2$ pa ubrzavaju reakcije u ranim fazama hidratacije. Produkti hidratacije silikata (kalcij silikat hidrati) nazivaju se C-S-H gel.

Proces hidratacije je egzoterman proces, tj. proces u kojem dolazi do oslobađanja topline (toplina hidratacije). Ovisno o kemijskom sastavu cementa oslobodi se i do 500 J/g topline. Reakcija hidratacije cementa ovisi o temperaturi pri kojoj se odvija. Pri višoj temperaturi hidratacija je brža, što se odražava i na glavna svojstva očvrsle paste.

Brzina reakcije i mehanizmi odvijanja procesa u tim sustavima su usko vezani za granične površine faza. Svaki od spomenutih procesa mogu biti složeni i sastavljeni iz više stupnjeva, od kojih onaj čija je brzina najmanja određuje brzinu ukupne reakcije.



Slika 4. *Ovisnost topline hidratacije i stupnja hidratacije o vremenu hidratacije*[15].

U periodu hidratacije cementa postoji pet karakterističnih stanja različitih brzina hidratacije (slika 4.), a to su :

- početna reakcija
- period mirovanja
- period ubrzane reakcije
- period usporene reakcije i
- period difuzije ili usporene hidratacije

Budući da je reakcijski sustav cement-voda vrlo složen sustav, teško je definirati pojedine faze procesa i uvjete uspostave ravnoteže. Dosadašnje spoznaje o hidrataciji cementa izdvajaju tri teorije koje pokušavaju objasniti taj proces, a to su:

Le Chatelierova – kristalizacijska teorija iz 1887. god., Michaelisova – koloidna oko 1829.-1900.god. te Bajkowa – koloidno – kristalizacijska teorija od 1930. god. Radi složenosti cementa kao materijala, reakcije hidratacije pokušavaju se objasniti preko hidratacije pojedinačnih sastojaka cementnog klinkera odnosno klinker minerala.

Kako se sastav cementa može prikazati s četiri osnovna klinker minerala (alit, belit, trikalcij-aluminat i tetrakalcij-aluminat ferit), tako se uvid u hidrataciju cementa može dobiti prikazom hidratacije ovih pojedinih klinker minerala.

- Hidratacija alita ili C_3S:

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

pojednostavljeno:

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

- Hidratacija belita ili C_2S:

$$2C_2S + 5H \rightarrow C_3S_2H_4 + CH \quad (3)$$

pojednostavljeno:

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

- Hidratacija aluminatne faze ili C_3A:

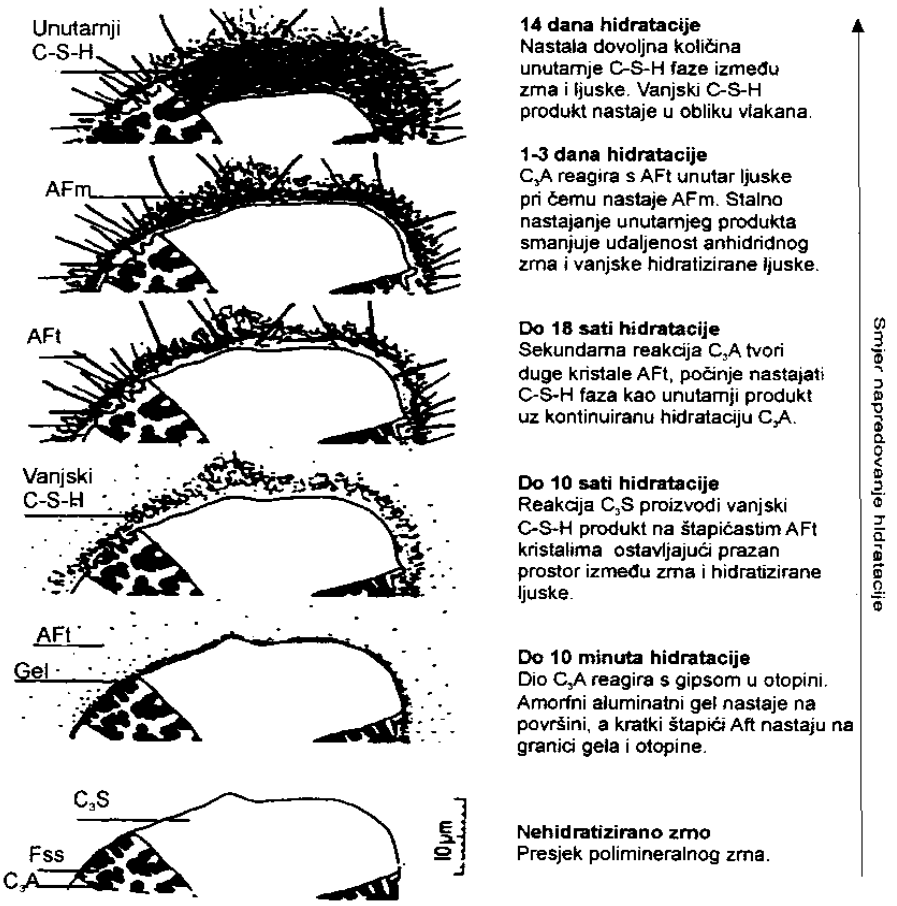
$$2C_3A + 21H \rightarrow C_4AH_{13} + C_2AH_8 \quad (5)$$

- Hidratacija aluminat-feritne faze ili C_4AF:

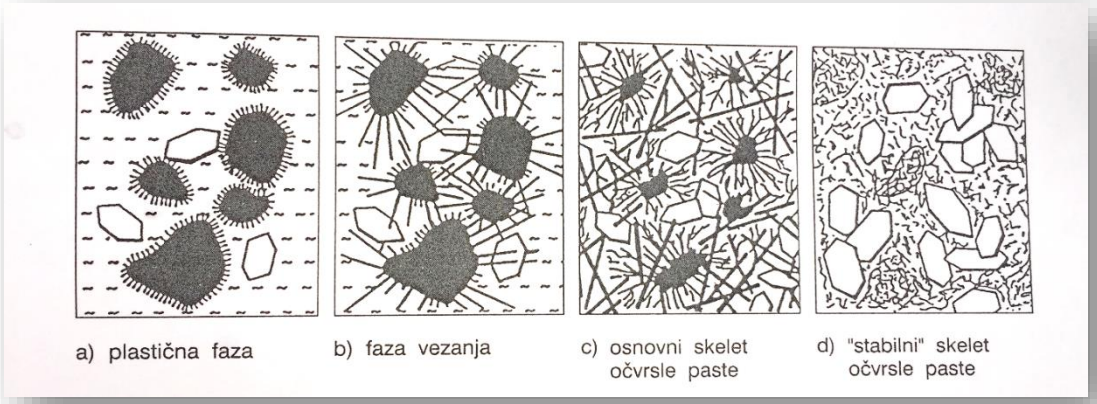
$$C_4AF + 4CH + 22H \rightarrow C_8AFH_{26} \quad (6)$$

Produkti hidratacije cementa su spojevi niske topljivosti, radi čega mogu nastati i postojati, tj. biti stabilni pod vodom. Kalcijev hidroksid, $Ca(OH)_2$ ili CH, je produkt reakcije hidratacije alita i belita i njegov je sastav točno određen. Kalcij-silikat-hidrati, poznati kao C-S-H faze po svom sastavu nisu točno definirani i njihov sastav kao i stupanj kristaličnosti može varirati u širokim granicama. Poznavanje procesa hidratacije omogućuje predviđanje ponašanja reakcijskog sustava cement-voda tijekom vremena

kao i predviđanje utjecaja različitih parametara koji utječu na brzinu i mehanizme hidratacije cementa. Na slici 5 su prikazane vremenske faze hidratacije portland cementa.



Slika 5. *Vremenske faze hidratacije portland cementa.*[16]



Slika 6. *Shematski prikaz formiranja strukture očvrsle cementne paste.*[8]

Iz slike 6 uviđaju se osnove procesa hidratacije i razvoj strukture, odnosno tijek provedbe osnovnih procesa i reakcija te njihove posljedice na reakcijski sustav koji iz jednog fluidnog stanja (stanje paste) prelazi u nefluidno stanje (stanje slično kamenu).

1.7.1. Hidratacija portland cementa uz dodatak otpadnog ambalažnog stakla

Utjecaji na hidrataciju portland cementa mogu se podjeliti na vanjske (omjer između vode i veziva, tj. cementa (V/C-omjer), temperatura, način pripreme svježe paste i slično) i na utjecaje koji su vezani za prirodu svih komponenata u cementnom kompozitu.[17]

Prema analizi objavljenih publikacija ukazuje se da nema suglasnosti u pogledu otpadnog ambalažnog stakla koje se koristi kao zamjena za portland cement. Prvi razlog je da postoje razne vrste stakala koji se znatno razlikuju po svom sastavu. Štoviše, u većini slučajeva aspekt kemijske interakcije između stakla i alkalija u ranoj i kasnoj fazi hidratacije ne uzima se u obzir. Zapravo, svaka vrsta stakla reagira s alkalijom na svoj način ovisno o njegovom sastavu, osobito miješano staklo koje se nalazi pri skladištenju otpada. Drugi važan faktor koji određuje mogućnost uporabe staklenog otpada je njegova optimalna količina u sastavu cementnog kompozita. U nekim publikcijama maksimalna količina stakla je ograničena za 0,1-1,0%, dok neke reference omogućuju uporabu čak 90%. Takve različite procjene prisiljavaju da se mijenja pristup rješavanju problema.

Kemijska analiza uzoraka stakla i cementa određena je primjenom rentgenske fluorescentne analize (XRF) i otkrila manje razlike u sastavu između čistih i obojenih stakala (tablica 5).

Tablica 5. *Kemijski sastav portland cementa i otpadnog stakla*.[18]

Materijali	**Oksidi, %**								
	SiO_2	Al_2O_3	CaO	MgO	Na_2O	K_2O	Fe_2O_3	Cr_2O_3	SO_3
Cement	21,2	5,8	64,4	1,9	0,2	0,4	3,6	-	2,5
Obojeno staklo	72,2	1,8	10,10	1,65	13,19	0,61	0,04	0,01	0,4
Smeđe staklo	72,2	1,75	10,0	1,55	13,79	0,16	0,25	0,03	0,32
Zeleno staklo	71,8	1,8	10,97	1,00	12,72	0,63	0,45	0,25	0,38

Uloga stakla (sadržaj <1% u kompozitu) je samo beznačajno povećanje ukupne lužnatosti cementnog sustava. Staklo također služi i kao kristalizacija primarne kristalne faze portland cementa. U većini istraživanja posvećena otpadnom staklu koji se koristi kao aktivni dodatak u portland cementu, količina uvedenog stakla varira od 20 do 50%. Međutim, uzimajući alkalni faktor, količina stakla ne bi smjela prelaziti 1%. Kao aktivni dodatak, staklo je aktivno u ranim stadijima otvrdnjavanja, a poslije je neučinkovito i služi kao ultradisperzno punilo. Uzimajući u obzir omjer vode i cementa, za većinu cementnih proizvoda je u rasponu od 0,4-0,6, a također i aktivnost staklene komponente u kompozitu ovisi o V/C.

Na temelju istraživanja može se zaključiti da je optimalna količina stakla u prahu kao dodatka portland cementu 0,1-1,0%. U tom slučaju igra ulogu aktivnog dodatka ubrzava hidrataciju cementa u ranom stadiju. Međutim, ako sadržaj prelazi 1%, staklo u prahu se pretvara u fino mljeveno punilo koje je sposobno pojačati alkalnu koroziju cementa. Stoga je teško očekivati široku primjenu staklenog otpada kao dodatka cementnim kompozitima. Važan čimbenik koji određuje aktivnost dodatka je omjer vode i cementa. Od tri glavna tipa otpadnog ambalažnog stakla, zeleno staklo je najaktivnije. Sadrži dodatno Cr_2O_3 koji katalizira konverziju C-S-H u 1,4-tobermorit, kao jedan od primarnih kristalnih faza postinducijskog razdoblja hidratacije portland cementa.[18]

1.8. METODE ODREĐIVANJA VREMENA VEZIVANJA

Jedna od prvih posljedica kemijskih reakcija između cementnih sastojaka i vode jest transformacija plastične, obradljive cementne paste u općenito kruti materijal koji se naziva otvrdlom pastom (cementni kamen). Ta solidifikacija (prelazak iz fluidno-plastičnog u pretežno kruto stanje) posljedica je formiranja međusobno isprepletenih produkata hidratacije i terminološki se označuje kao vezivanje (engl. setting).[8]

Uz proces hidratacije povezuje se i nekoliko fizikalno-kemijskih svojstava koje je moguće odrediti i definirati pomoću različitih instrumenata i metoda. Između ostalih, u najčešće standardna ispitivanja svojstava cementnih veziva spada i određivanje normalne konzistencije i vremena vezivanja. Pod pojmom normalna konzistencija podrazumijeva se određena ugušćenost cementne paste koja je dobivena miješanjem cementa i vode. Vodocementni omjer ili V/C – omjer predstavlja količinu vode koja je

dodana cementu radi dobivanja cementne paste odnosno maseni udjel vode prema cementu. Kod vremena vezivanja razlikuju se početak i kraj vezivanja, a oba vremenska parametra, koji se mjere standardom utvrđenom metodologijom, pripadaju osnovnim karakteristikama svakog cementa. Aproksimativno uzevši, početak vezivanja poklapa se sa završetkom indukcijskog perioda, a kraj vezivanja događa se nešto poslije polovine ubrzavajućeg perioda hidratacije.[8] Vrijeme vezivanja je vrlo važno svojstvo, jer se kakvoća konačnog vezivnog cementnog kompozita najčešće očituje kroz njegovu konačno čvrstoću, tj. čvrstoća se dovodi u izravnu vezu s njegovom obradljivošću i ugradljivošću te sposobnošću da određeno vrijeme bude plastičan, a time i lako obradljiv i lako ugradljiv. Prema vremenu vezivanja cemente se može podijeliti na[7] :

- brzo vezajuće – počinju vezati prije 15 min.,
- srednje vezajuće – vežu između 15 minuta i 1. sata i
- sporo vezajuće – vežu poslije 1. sata.

Postoje dvije metode određivanja vremena vezivanja cementa, a to su s Vicat-ovim aparatom i pomoću Pb-Cu elektrodnog para. Određivanje početka i kraja vremena vezivanja cementa s Vicat-ovim aparatom nije primjenjivo za određivanje vremena vezivanja u kompozitnim cementnim vezivima kao što su malteri i betoni. Vicat-ovim aparatom se ispituje na cementnoj pasti koja zadovoljava standardnu konzistenciju, a definira se kao omjer cementa i vode s kojom se dobiva plastična cementna pasta u koju igla Vicat-ovog aparata prodire i zaustavlja se na 5-7 mm od dna prstenastog kalupa koji je napunjen pripravljenom cementnom pastom. Na uzorku cementne paste koja zadovoljava normalnu konzistenciju određuje se početak i kraj vezanja. Početak vezanja cementa predstavlja vrijeme koje je proteklo od dodatka vode cementu pa dok se igla zaustavi na visini od 5-7 mm podloge. Vrijeme koje protekne od dodatka vode cementnoj pasti do trenutka kad je prodiranje igle kroz pastu postalo manje od 1 mm odnosno kad je igla na pasti ostavila samo trag uboda, predstavlja vrijeme završetka vezanja cementa.[7]

Za razliku od metode određivanja vremena vezivanja pomoću Vicat-ovog aparata, elektrokemijska metoda se može primijeniti i za sustave betona i mortova, budući da ne dolazi do pogrešnih očitanja kao kod prethodne metode.

1.8.1. Određivanje vremena vezivanja cementnih kompozita elektrokemijskom metodom

Elektrokemijska metoda određivanja vremena vezivanja cementa zasniva se na mjerenjima promjene EMS (elektromotorna sila) u sustavu sastavljenom od dvije metalne elektrode, olovne i bakarne, koje se nalaze uronjene u cementnu pastu, kao elektrolit. Pored Pb-Cu elektroda u hidratiziranom cementu slično se ponašaju i elektrodni parovi kao što su: Cu-Ag, C-Cu, Cu_2O-Cu.

Elektromotorna sila u sustavu s Pb-Cu elektrodom u cementnoj pasti u početku iznosi cca 300 mV. Za vrijeme rane hidratacije, EMS je konstantna ili neznatno opada, te kad se uspostavi vrijeme vezivanja njena vrijednost naglo raste i postiže vrijednost oko 500 mV. Kad vezivanje završi, EMS postaje konstantna i održava vrijednost konstantom.

Mehanizam se temelji na procesu da se na površini metala Pb i Cu koje služe kao elektrode, a uronjene su u cementnu pastu, stvara oksidni sloj pri čemu se elektrode nalaze u ravnoteži s tekućom fazom[7]. Svaka elektroda se može opisati Nernstovim izrazom.

Nernstov izraz za bakrenu elektrodu glasi :

$$E_{Cu} = E^0_{Cu} + \frac{RT}{zF} \ln K_p(Cu), \qquad (7)$$

a za olovnu elektrodu :

$$E_{Pb} = E^0_{Pb} + \frac{RT}{zF} \ln K_p(Pb), \qquad (8)$$

gdje je :

$K_p(Cu)$ – konstanta ravnoteže stanja oksidacije na bakrenoj elektrodi i

$K_p(Pb)$ – konstanta ravnoteže stanja redukcije na olovnoj elektrodi.

Ukoliko se proučavaju elektrokemijski procesi koji se odvijaju na granici faza elektroda – elektrolit, treba uzeti u obzir da u konstantu ravnoteže ulazi i aktivnost OH^- iona.

Elektromotorna sila iz ovog elektrokemijskog sustava može se prikazati i kao :

$$EMS = \Delta E = E_{Cu} - E_{Pb} \tag{9}$$

a ukoliko se sredi jednadžba dobije se izraz:

$$EMS = \Delta E = (E^0_{Cu} - E^0_{Pb}) + \frac{RT}{zF} \ln \frac{K_p(Cu)}{K_p(Pb)} \tag{10}$$

U slučaju prikaza razlike potencijala između dvije elektrode, potencijal svake elektrode je određen odnosom oksidirane i reducirane forme. Aktivnost iona koji sudjeluju u elektrokemijskoj reakciji na različitim elektrodama je različita. Promjena aktivnosti OH^- iona u cementnoj pasti, odnosno u hidratizirajućem silikatnom sustavu dovodi do neznatne promjene potencijala Pb-elektrode. Ukoliko se potencijal elektrode neznatno mijenja u vremenu od t_1 do t_2, kao što je slučaj za Pb elektrodu pri mjerenjima koja ne zahtijevaju apsolutnu točnost veličina, to se onda može za praktične svrhe uzeti da je promjena potencijala te elektrode jednaka nuli, a što se može prikazati kao:

$$\Delta E_{Pb} = E_{Pb}{}^{t}{}_{1} - E_{Pb}{}^{t}{}_{2} \tag{11}$$

odnosno, uz uvjet da je

$$E_{Pb}{}^{t}{}_{1} - E_{Pb}{}^{t}{}_{2} \approx 0 \tag{12}$$

Dobije se izraz da je

$$E_{Pb} \approx 0 \tag{13}$$

Sukladno tome, ukupna promjena EMS u sustavu Pb-Cu elektrode bit će jednaka promjeni potencijala Cu elektrode, iz čega slijedi izraz :

$$EMS = \Delta E = E_{Cu} \tag{14}$$

odnosno :

$$EMS = \Delta E = E_{Cu} = E_{Cu}^{0} + \frac{RT}{zF} \ln K_p(Cu) \tag{15}$$

Uslijed stvaranja oksidnog sloja na površini Cu elektrode, u trenutku početka procesa vezivanja cementa, dolazi do promjene potencijala na samoj elektrodi. U svježoj cementnoj pasti olovna elektroda se jako brzo oksidira, jer se na njenoj površini formiraju produkti oksidacije i to u najvećoj mjeri plumbiti koji dovode do promjene potencijala Pb-elektrode. S obzirom da navedena promjena potencijala nije značajno izražena, ista se može zanemariti.

Prema tome, svekukupna promjena EMS u sustavu Pb-Cu elektrode, hidratizirani cement bit će jednaka promjeni potencijala Cu-elektrode. Ta promjena potencijala Cu-elektrode posljedica je stvaranja oksidnog sloja na njenoj površini i to u trenutku kada cement počne vezivati. Naime, u tom trenutku, tj. kada cement veže i kada dolazi do izrazite promjene viskoznosti reakcijskog sustava, dolazi do gubitka njegove plastičnosti, odnosno dolazi do nagle sorpcije i vezivanje vode iz prostora tekuće faze. Sorpcijom i vezivanjem vode zaostaju napušteni kapilarni prostori u sustavu cementne paste, maltera ili betona i time se otvara put za ulazak zraka odnosno kisika koji na taj način dolazi u dodir s bakrenom elektrodnom površinom i oksidira je, što je posljedica promjene potencijala Cu-elektrode.

2. EKSPERIMENTALNI DIO

2.1. CILJ RADA

Cilj rada je određivanje vremena vezivanja cementnih kompozita koji sadrže otpadno ambalažno staklo različite finoće mliva (<45μm, 125-250μm te 250-500μm) pomoću elektrokemijske metode s Pb-Cu elektrodnim parom na uzorcima cementnih pasta pri normalnoj konzistenciji i pri konstantnom V/C ili V/K omjeru koji je iznosio 0,5.

Da bi se rad realizirao isti je podijeljen na nekoliko dijelova koji obuhvaćaju:

- karakterizaciju uzoraka
- pripremu uzoraka za mjerenje
- pribor i aparature
- mjerenja i rezultate mjerenja
- obradu rezultata i raspravu te
- zaključak

2.2. KARAKTERIZACIJA UZORAKA

U radu su korišteni sljedeći uzorci:

- industrijski portland cement, CEM I 42,5 R
- otpadno ambalažno staklo
- ultračista voda

Portland cement, CEM I 42,5 R

Portland cement, CEM I 42,5 R, je komercijalni proizvod Cemex grupe, Cemex Hrvatska, Kaštel Sućurac, Hrvatska.

Ovu vrstu cementa odlikuju različite karakteristike, a to su:

- vrlo visoka rana i konačna čvrstoća
- kratak period početka vezanja
- optimalna obradivost te
- znatan razvoj topline hidratacije.[19]

Osnovna fizikalno-mehanička svojstva i kemijski sastav portland cementa su prikazani u tablici 6.

Tablica 6. *Kemijski sastav i fizikalno-mehanička svojstva portland cementa CEM I 42,5 R*

Sastojak	**Udjel sastojka, mas. %**	**Fizikalno svojstvo i mjerna veličina**	**Iznos**
SiO_2	22,85	Specifična površina po Blaine-u, $cm^2\ g^{-1}$	3300
Al_2O_3	4,81	Standardna konzistencija, mas. %	26
Fe_2O_3	2,79	Početak vezanja, min	85
CaO	65,23	Kraj vezanja, min	150
MgO	1,61	Prosječne čvrstoće na savijanje, MPa	
SO_3	3,00	- na 3 dana	6,52
K_2O	1,89	- na 28 dana	8,44
TiO_2	0,37	Prosječne čvrstoće na tlak, MPa	
Mn_2O_3	0,12	- na 3 dana	33,50
Cr_2O_3	0,04	- na 28 dana	50,70
Gubitak žar.	0,04		

Otpadno ambalažno staklo

Otpadno ambalažno staklo predstavljala je boca za vino (slika 7.) koja se razbije, potom čekićem usitni u tarioniku, opere i osuši pri 105 °C. Nakon toga se samelje u kugličnom mlinu i prosije kroz seriju laboratorijskih sita (tri frakcije: <45μm, 125-250μm i 250-500μm).



Slika 7. *Boca za vino*

Kemijski sastav određen je metodom rendgenske fluorescentne analize u EDXRF uređaju i prikazan je u tablici 7.

Tablica 7. *Kemijski sastav otpadnog ambalažnog stakla.*

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

2.3. PRIPREMA UZORAKA

Cementne paste za elektrokemijska mjerenja pripremljene su miješanjem portland cementa CEM I 42,5 R i otpadnog ambalažnog stakla.
Masa krutog je bila stalna i iznosila je 100 g, odnosno 80 g cementa i 20 g stakla (tri frakcije). Za hidrataciju cementa korištena je ultračista voda specifične provodnosti 2 μS/cm.

Omjer voda/cement odnosno voda/kruto bio je stalan i iznosio je 0,5, a normalna konzistencija određivana je Vicatovim aparatom i vrijednost je varirala s obzirom na pojedinu frakciju.

CEM I + staklo < 45μm = 0,33

CEM I + staklo 125-250μm = 0,30

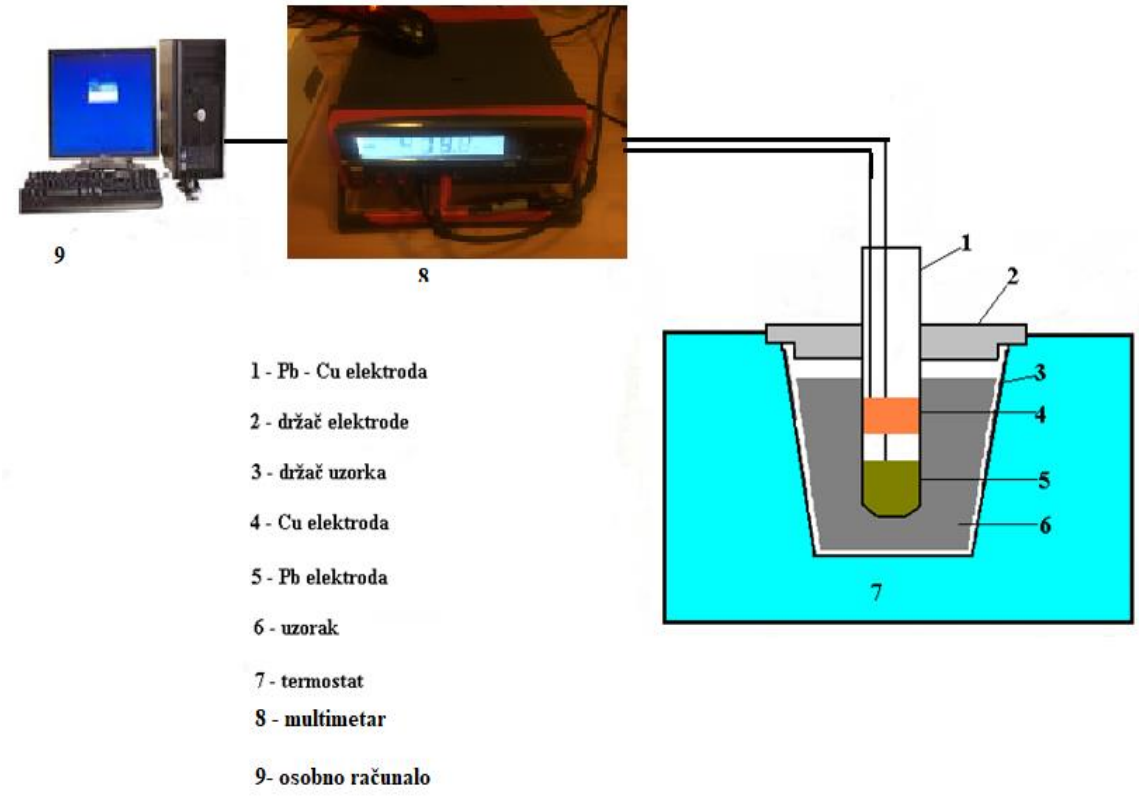
CEM I + staklo 250-500 μm = 0,27

Mjerenja su izvršena u termostatu pri temperaturi 20 °C.

2.4. OPIS APARATURE I POSTUPAK MJERENJA

Elektrokemijska metoda se temelji na promjeni elektrodnih potencijala dviju metalnih elektroda odnosno Pb-Cu elektrodnog para. Ova metoda služi za mjerenje elektromotorne sile (EMS) u sustavu koji je sastavljen od dvije, gore navedene, metalne elektrode, koje su uronjene u cementnu pastu kao elektrolit.

Na slici 8 je prikazana aparatura za izvođenje određivanja vremena vezanja s Pb-Cu elektrodnim parom.

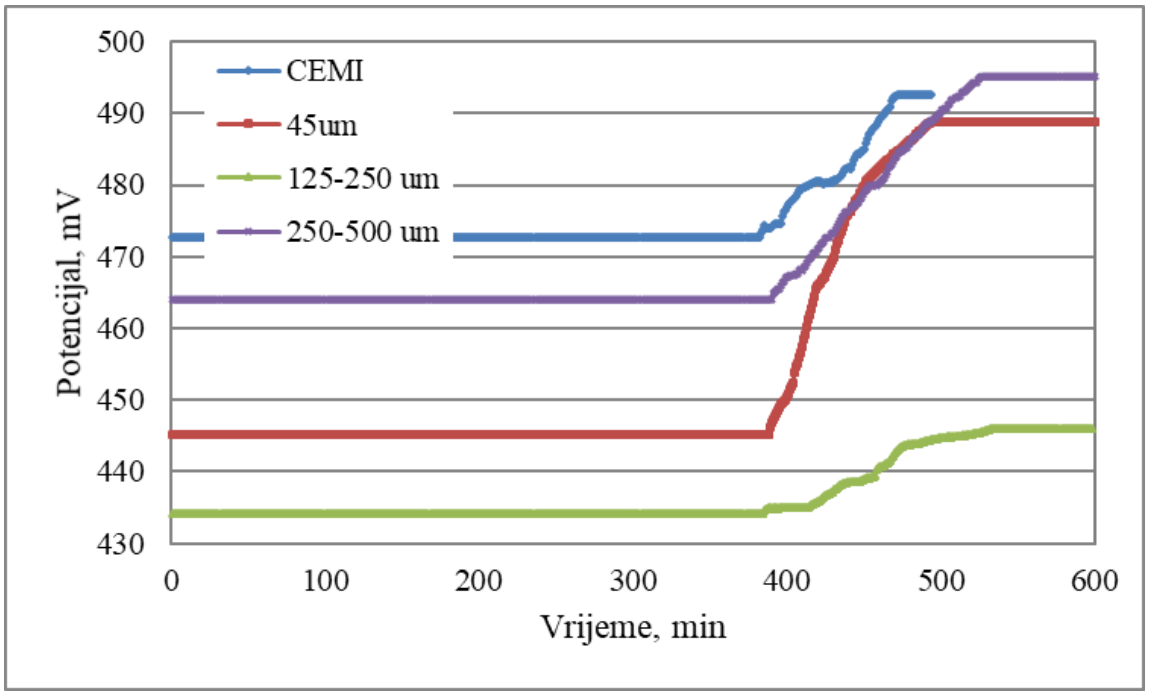


Slika 8. *Shema aparature za određivanje vremena vezivanja elektrokemijskom metodom s Pb-Cu elektrodnim parom.*

Nakon što je uzorak pripremljen, opisan u dijelu priprema uzorka, cement i voda se pomiješaju prema zadanom omjeru te nakon miješanja u vremenu od 3 minute, pripremljena pasta se stavlja u držač uzorka (plastična čaša). U pripremljenu pastu se stavi Pb-Cu elektroda na način da se gornja površina same Cu-elektrode nalazi oko 1-2 mm iznad površine cementne paste. Elektrode se spoje na multimetar na kojem se može kontinuirano mjeriti napon, odnosno razlika potencijala ovog elektrodnog sustava. Multimetar je spojen na računalo gdje se preko sučelja direktno može bilježiti vrijednost napona svaku minutu. Poslije mjerenja, rezultati su prebačeni u računalni program Microsoft Excel gdje su nacrtane grafičke ovisnosti potencijala o vremenu hidratacije cementnih kompozita.

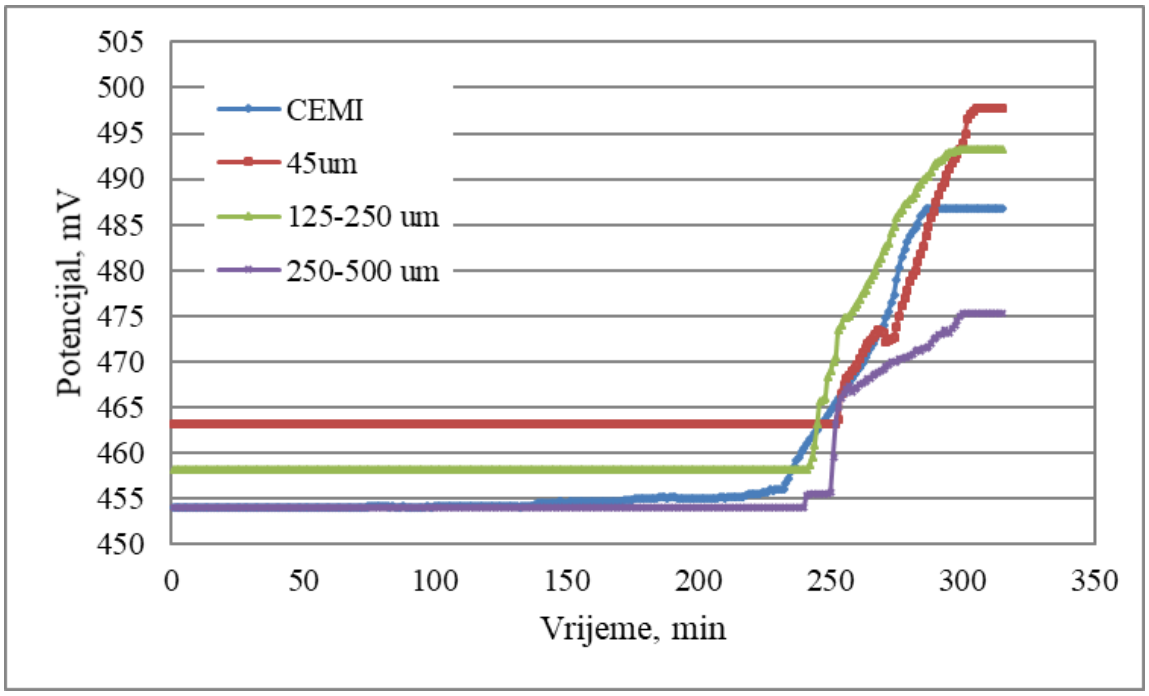
3. REZULTATI I RASPRAVA

Primjenom elektrokemijske metode s Pb-Cu elektodnim parom određena su vremena početka i kraja vezivanja za ispitivane uzorke u cementnim pastama industrijskog cementa CEM I 42,5 R uz dodatak 20 mas.% različitih frakcija otpadnog ambalažnog stakla. Dobiveni su rezultati prikazani kao funkcijska ovisnost EMS o vremenu hidratacije odnosno kao E = f(t) za ispitivane uzorke cementnih pasta. Rezultati su prikazani na slikama 9-13 te u tablicama 8 i 9.



Slika 9. *Zajednički prikaz ovisnosti promjene elektrodnog potencijala o vremenu hidratacije za cement tipa CEM I bez i s dodatkom 20 mas.% različitih frakcija otpadnog ambalažnog stakla pri V/K ili V/C=0,5.*

Za uzorak CEM I bez dodatka pri V/C= 0,5, početak vezivanja je u 384. minuti, a kraj vezivanja u 472. minuti. Dodatkom 20 mas.% otpadnog ambalažnog stakla različitih frakcija, vrijeme hidratacije se odgađa. Naime, pri frakciji <45 μm početno vrijeme vezivanja je u 389. minuti, a kraj u 494. minuti. Što je krupnija frakcija, to se vrijednosti vremena vezivanja pomiču prema kasnijim vremenima hidratacije, pa tako za frakciju 125-250 μm početak vezivanja je u 420. minuti, dok je kraj u 533 .minuti. Za najkrupniju frakciju, 250-500μm, početak vezivanja je u 391. minuti, a kraj u 526. minuti. Iz rezultata je uočeno da dodatak krupnijih čestica otpadnog stakla odgađa hidratacijske procese.

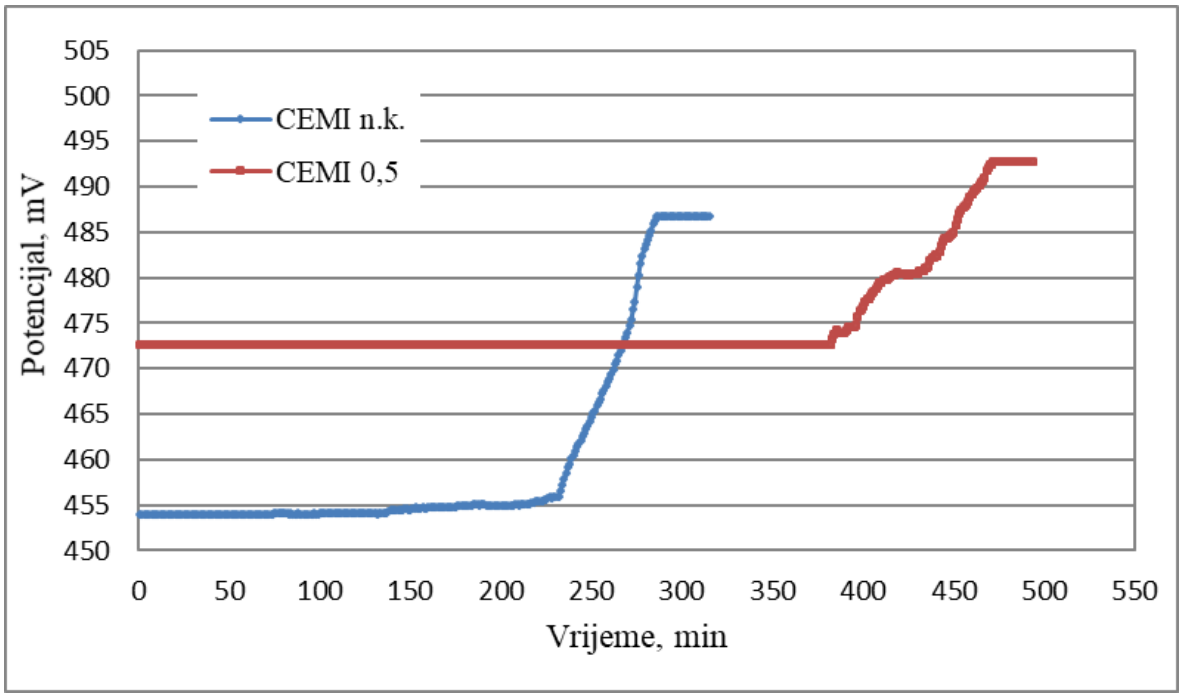


Slika 10. *Zajednički prikaz ovisnosti promjene elektrodnog potencijala o vremenu hidratacije za cement tipa CEM I bez i s dodatkom 20 mas.% različitih frakcija otpadnog ambalažnog stakla pri normalnoj konzistenciji.*

Za uzorak CEM I bez dodatka stakla pri normalnoj konzistenciji, vrijeme početka vezivanja je u 236. minuti, dok je kraj u 286. minuti. Dodatkom najmanje frakcije stakla (<45μm), početak vezivanja je u 254. minuti, a kraj u 306. minuti. Za srednju frakciju (125-250μm) početak je u 245. minuti i kraj u 301. minuti. I na kraju za najkrupniju frakciju, početak u 251. minuti i kraj u 300. minuti. Iz rezultata se može vidjeti da dodatak stakla portland cementu pri normalnoj konzistenciji pomiče vrijeme vezivanja prema kasnijim vremenima hidratacije, no utjecaj otpadnog stakla na hidratacijske procese je manji nego pri većem V/C odnosno V/K faktoru.

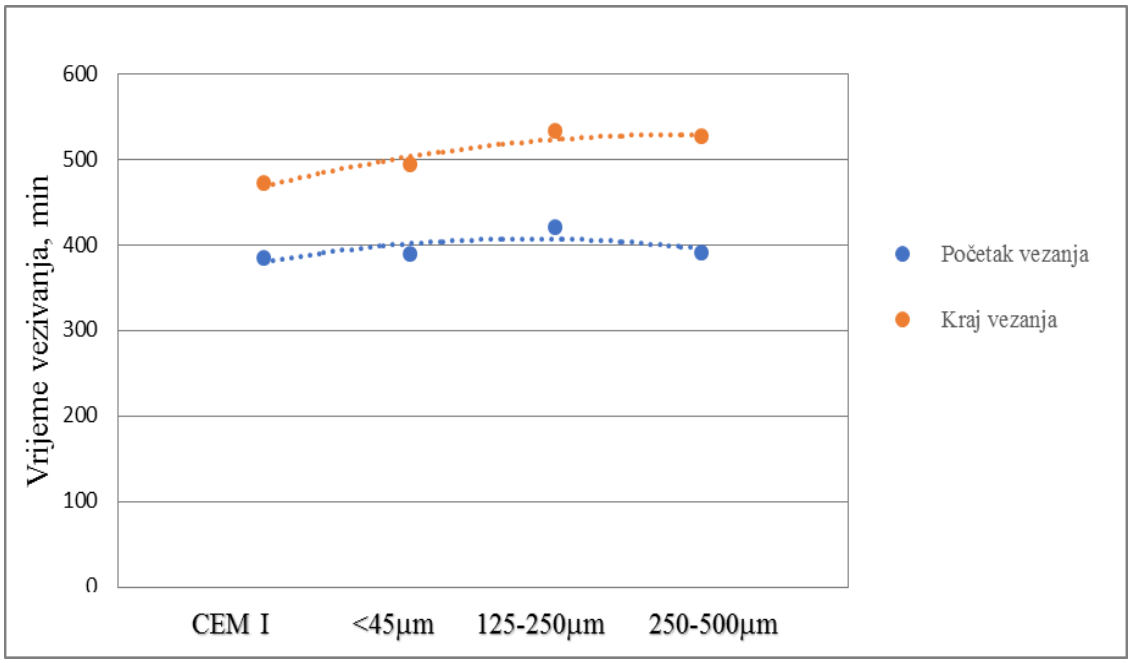
Slika 11. *Zajednički prikaz ovisnosti promjene elektrodnog potencijala o vremenu hidratacije za cement tipa CEM I pri normalnoj konzistenciji i cement tipa CEM I pri V/C=0,5.*

Iz slike 11 se uočava da za isti uzorak CEM I (bez dodatka) što je veća količina vode u sustavu (veći V/C faktor), to se vrijeme vezivanja značajnije odgađa.



Tablica 8. *Prikaz vrijednosti početka i kraja vremena vezivanja pri V/C odnosno V/K=0,5.*

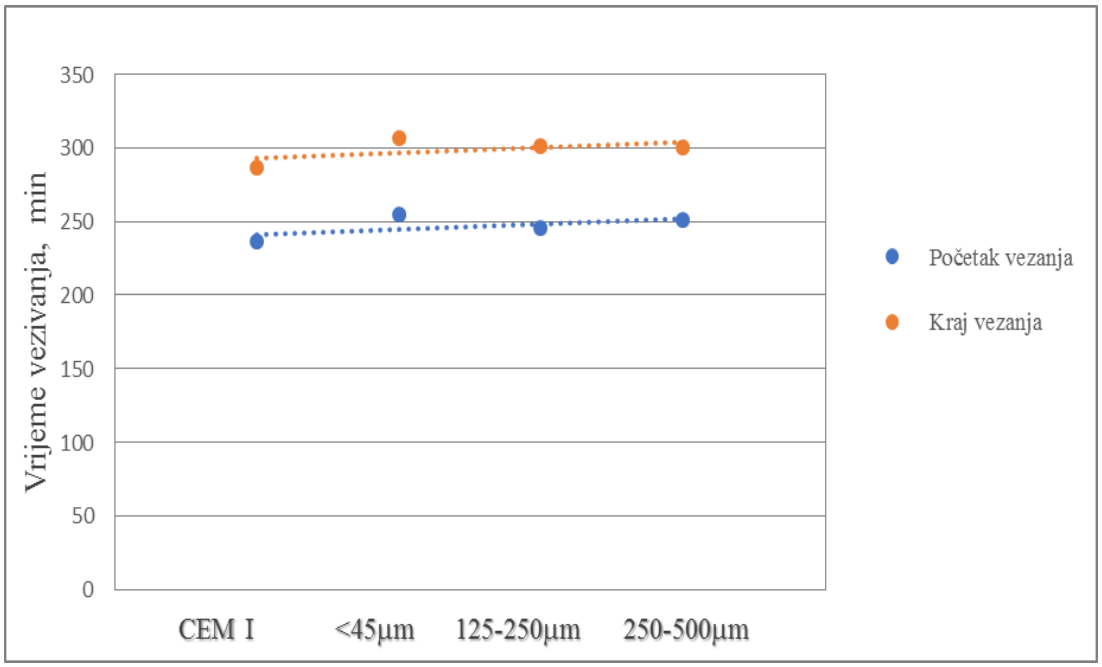
Uzorak	Početak vezivanja, min	Kraj vezivanja, min
CEM I	384	472
<45 μm	389	494
125-250 μm	420	533
250-500 μm	391	526



Slika 12. *Prikaz početka i kraja vremena vezanja CEM I bez dodatka ambalažnog stakla i s dodatkom ambalažnog stakla u tri frakcije pri V/C odnosno V/K=0,5.*

Tablica 9. *Prikaz vrijednosti početka i kraja vremena vezivanja pri normalnoj konzistenciji.*

Vrijeme	**Početak vezivanja, min**	**Kraj vezivanja, min**
CEM I	236	286
<45 µm	254	306
125-250 µm	245	301
250-500 µm	251	300



Slika 13. *Prikaz početka i kraja vremena vezanja CEM I bez dodatka ambalažnog stakla i s dodatkom ambalažnog stakla u tri frakcije pri normalnoj konzistenciji.*

4. ZAKLJUČCI

Uspoređivanjem dobivenih rezultata bez dodataka i s dodatkom otpadnog ambalažnog stakla mogu se izvesti zaključci o utjecaju otpadnog ambalažnog stakla na hidratacijske procese cementnog kompozita

Na temelju provedenih mjerenja i dobivenih rezultata može se zaključiti :

- Dodatkom otpadnog ambalažnog stakla vrlo 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.

- Pri V/C=0,5 odnosno V/K=0,5 otpadno ambalažno staklo značajnije usporava hidrataciju dok je za uzorke pri normalnoj konzistenciji taj utjecaj manji.

- Što su krupnije čestice stakla u reakcijskom sustavu, hidratacijski procesi se sve više odgađaju.

5. LITERATURA

1. Z. Hrnjak-Murgić, Gospodarenje polimernim otpadom, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2016.
2. http://www.mzoip.hr, (28.08.2017.)
3. http://www.slideserve.com, (28.08.2017.)
4. http://www.recikliranje-stakla.com, (28.08.2017.)
5. J. Zelić, Z. Osmanović, Čvrstoća i trajnost cementnih kompozita, Kemijsko-tehnološki fakultet Sveučilišta u Splitu, 2014.
6. J. Radić i suradnici, Betonske konstrukcije, Sveučilište u Zagrebu, Građevinski fakultet, Zagreb, 2006.
7. P. Krolo, Tehnologija veziva i kompozitnih materijala, Kemijsko-tehnološki fakultet, Split, 1999.
8. A. Đureković, Cement, cementni kompoziti i dodaci za beton, IGH i Školska knjiga, Zagreb, 1996.
9. Naklada jugoslavenskog leksikografskog zavoda, Tehnička Enciklopedija, Zagreb, 1963.
10. http://www.researchgate.net (01.09.2017.)
11. Gabrijel, I., Primjena elastičnih valova za analizu vezanja i očvršćivanja cementnih kompozita, Građevinski fakultet, Doktorska disertacija, Sveučilište u Zagrebu, Zagreb, 2010.
12. P. Krstulović, Svojstva i tehnologija betona, Institut građevinarstva Hrvatske, Građevinski fakultet Sveučilišta u Splitu, Split, 2000.
13. D. Bjegović, M. Skazlić, Osnove tehnologije betona, Građevinski fakultet Sveučilišta u Zagrebu, Zagreb, 2009.
14. V. Ukrainczyk, Beton-Struktura, Svojstva, Tehnologija, Alcor, Zagreb, 1994.
15. N. Bjelić, Praćenje transformacije cementnih kompozita iz pseudo – viskoznog u kruto stanje elastičnim valovima, Građevinski fakultet, Zagreb, 2011.
16. E. M. Saravanos, Engineering Properties Of High Perfomance Concrete Containing Large Volume Of Class C Fly Ash, Ph.D.Thesis, University of Saskatchewan, Canada, 1995.
17. D. Jozić, J. Zelić, I. Janjatalović, Influence of the coarse fly ash on the mechanical properties of the cement, Ceramics Silikaty (2010.)
18. V. Shevchenko, G. Kotsay, Prospective Of Glass Powder As Active Additive To Portland Cement, Department of Engineering, Mechanic and Petrochemistry, Warsaw Polytehnic, Plock, Poland, 2014.

19. http://www.cemex.hr , (08.09.2017.)