Primjena Frattini testa i testa zasićenosti vapnom u procjeni pucolanske aktivnosti različitih alumosilikatnih materijala

Tunjić, Ljubica

Undergraduate thesis / Završni rad

2018

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:167:137127

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

PRIMJENA FRATTINI TESTA I TESTA ZASIĆENOSTI VAPNOM U PROCJENI PUCOLANSKE AKTIVNOSTI RAZLIČITIH ALUMOSILIKATNIH MATERIJALA

ZAVRŠNI RAD

LJUBICA TUNJIĆ

Matični broj: 1059

Split, srpanj 2018.

SVEUČILIŠTE U SPLITU

KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET

PREDDIPLOMSKI STUDIJ KEMIJSKE TEHNOLOGIJE

SMJER: ZAŠTITA OKOLIŠA

PRIMJENA FRATTINI TESTA I TESTA ZASIĆENOSTI VAPNOM U PROCJENI PUCOLANSKE AKTIVNOSTI RAZLIČITIH ALUMOSILIKATNIH MATERIJALA

ZAVRŠNI RAD

LJUBICA TUNJIĆ

Matični broj: 1059

Split, srpanj 2018.

UNIVERSITY OF SPLIT

FACULTY OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

UNDERGRADUATE STUDY OF CHEMICAL TECHNOLOGY

STUDY ORIENTATION: ENVIRONMENTAL PROTECTION

APPLICATION OF FRATTINI TEST AND SATURATED LIME TEST TO ASSESS POZZOLANIC ACTIVITY OF DIFFERENT ALUMINOSILICATE MATERIALS

BACHELOR THESIS

LJUBICA TUNJIĆ

Parent number: 1059

Split, July 2018.

TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

ZAVRŠNI RAD

Sveučilište u Splitu

Kemijsko–tehnološki fakultet u Splitu

Studij: Preddiplomski studij Kemijske tehnologije, smjer Zaštita okoliša

Znanstveno područje: Tehničke znanosti

Znanstveno polje: Kemijsko inženjerstvo

Tema rada prihvaćena je dana 3 studenog 2017. godine na 2. sjednici Fakultetskog vijeća

Mentor: doc. dr. sc. Damir Barbir

PRIMJENA FRATTINI TESTA I TESTA ZASIĆENOSTI VAPNOM U PROCJENI PUCOLANSKE AKTIVNOSTI RAZLIČITIH ALUMOSILIKATNIH MATERIJALA

Ljubica Tunjić, 1059

Sažetak:

U ovom radu provedeno je ispitivanje pucolanske aktivnosti alumosilikatnih materijala (otpadno ambalažno staklo, prirodni zeolit i otpadna građevinska opeka) veličine čestica <125 μm pomoću Frattini testa i testa zasićenosti vapnom. Za Frattini test pripremljeno je tri uzorka. Omjer cementa, CEM I 42,5 R i pucolana u uzorku je bio 80:20. Uzorci su se termostatirali 8 dana pri 40 ºC. Za test zasićenosti vapnom pripremljeno je 12 uzoraka. Uzorci su sadržavali 1 g pucolana i 75 ml zasićene otopine vapna (2g $Ca(OH)_2$ u 1 L demineralizirane vode). Uzorci su se termostatirali 1, 3, 7 i 28 dana pri 40 ºC. Nakon termostatiranja, svaki uzorak se profiltrira kroz Büchnerov lijevak pomoću vakuum pumpe te je odijeljena tekuća faza od krute. Titracijom filtrata s HCl-om i EDTA određen je ukupni alkalitet i koncentracija CaO u vodenim otopinama. Rezultati testova pokazali su da su otpadno ambalažno staklo, prirodni zeolit i otpadna građevinska opeka veličine čestica <125 μm pucolanski aktivni materijali te ih je moguće koristiti kao dodatak portland cementu. Rezultati nisu potvrdili povezanost Frattini testa i testa zasićenosti vapnom.

Ključne riječi: portland cement, vapno, ambalažno staklo, otpadna građevinska opeka, prirodni zeolit, pucolanska aktivnost, alumosilikatni materijali

Rad sadrži: 38 stranica, 15 slika, 15 tablica, 21 literaturna referenca

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 – mentor

Datum obrane: 20. srpnja 2018.

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

BASIC DOCUMENTATION CARD

BACHELOR THESIS

University of Split

Faculty of Chemistry and Technology

Study: Undergraduate study of Chemical Technology, orientation Environmental protection

Scientific area: Technical Sciences

Scientific field: Chemical Engineering

Thesis subject was approved by Faculty Council of Chemistry and Technology, session no. 2. date 3rd November 2017.

Mentor: Damir Barbir, PhD, assistant professor

APPLICATION OF FRATTINI TEST AND SATURATED LIME TEST TO ASSESS POZZOLANIC ACTIVITY OF DIFFERENT ALUMINOSILICATE MATERIALS

Ljubica Tunjić, 1059

Abstract:

In this study pozzolanic activity of aluminosilicate materials (waste container glass, natural zeolite and waste building brick) of particles size <125 μm was tested using Frattini test and saturation lime test. Three samples were prepared for the Frattini test. Ratio of cement, CEM I 42.5 R, and the pozzolan in the sample was 80:20. Samples were thermostated for 8 days at 40 ºC. For saturation lime test 12 samples were prepared. The samples contained 1 g of puccolan and 75 ml of saturated lime solution (2g $Ca(OH)_2$ in 1 L of demineralised water). Samples were thermostated for 1, 3, 7 and 28 days at 40 ºC. After thermostation, each sample was filtered through Büchner's funnel using a vacuum pump and liquid phase was separated from the solid phase. Total alkalinity and CaO concentration in aqueous solutions of samples were determined by titration with HCl and EDTA. The results of the tests showed that waste container glass, natural zeolite and waste brick of particles size <125 μm are pozzolanic active materials and they can be use as supplement to portland cement. The results did not confirm the correlation between the Frattini test and saturation lime test.

Keywords: portland cement, lime, waste container glass, waste construction brick, natural zeolite, pozzolanic activity, aluminosilicate materials

Thesis contains: 38 pages, 15 figures, 15 tables, 21 references

Original language: Croatian

Defence committee:

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

Defence date: 20th July 2018.

Printed and eletronic (pdf format) version of thesis is deposited 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 doc. dr. sc. Damira Barbira u razdoblju od travnja do lipnja 2018. godine.

ZAHVALA

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

ZADATAK ZAVRŠNOG RADA

- Uzorke otpadne građevinske opeke, otpadnog ambalažnog stakla i prirodnog zeolita osušiti pri 105 ºC, samljeti u kugličnom mlinu i prosijati kroz laboratorijsko sito veličine čestica <125 μm.

- Pripraviti uzorke portland cementa CEM I uz dodatak opeke, stakla i zeolita prema Frattini testu (standard HRN EN 196-5:2005). Uzorke termostatirati 8 dana pri temperaturi 40 ºC.
- Pripraviti uzorke opeke, stakla i zeolita prema testu zasićenosti vapnom. Pripravljene uzorke njegovati 1, 3, 7 i 28 dana pri temperaturi 40 ºC.

- Ispitati i usporediti pucolansku aktivnost različitih uzoraka alumosilikatnih materijala dobivenu pomoću Frattini testa i testa zasićenosti vapnom.

SAŽETAK

U ovom radu provedeno je ispitivanje pucolanske aktivnosti alumosilikatnih materijala (otpadno ambalažno staklo, prirodni zeolit i otpadna građevinska opeka) veličine čestica <125 μm pomoću Frattini testa i testa zasićenosti vapnom. Za Frattini test pripremljeno je tri uzorka. Omjer cementa, CEM I 42,5 R i pucolana u uzorku je bio 80:20. Uzorci su se termostatirali 8 dana pri 40 ºC. Za test zasićenosti vapnom pripremljeno je 12 uzoraka. Uzorci su sadržavali 1 g pucolana i 75 mL zasićene otopine vapna (2g $Ca(OH)_2$ u 1 L demineralizirane vode). Uzorci su se termostatirali 1, 3, 7 i 28 dana pri 40 ºC. Nakon termostatiranja, svaki uzorak se profiltrira kroz Büchnerov lijevak pomoću vakuum pumpe te je odijeljena tekuća faza od krute. Titracijom filtrata s HCl-om i EDTA odredi se ukupni alkalitet i koncentracija CaO u vodenim otopinama. Rezultati testova pokazali su da su otpadno ambalažno staklo, prirodni zeolit i otpadna građevinska opeka veličine čestica <125 μm pucolanski aktivni materijali te ih je moguće koristiti kao dodatak portland cementu. Rezultati nisu potvrdili povezanost Frattini testa i testa zasićenosti vapnom.

Ključne riječi: portland cement, vapno, ambalažno staklo, otpadna građevinska opeka, prirodni zeolit, pucolanska aktivnost, alumosilikatni materijali

SUMMARY

In this study pozzolanic activity of aluminosilicate materials (waste container glass, natural zeolite and waste building brick) of particles size <125 μm was tested using Frattini test and saturation lime test. Three samples were prepared for the Frattini test. Ratio of cement, CEM I 42.5 R, and the pozzolan in the sample was 80:20. Samples were thermostated for 8 days at 40 ºC. For saturation lime test 12 samples were prepared. The samples contained 1 g of puccolan and 75 ml of saturated lime solution (2g $Ca(OH)_2$ in 1 L of demineralised water). Samples were thermostated for 28 days at 40 ^{0}C. After thermostation, each sample was filtered through Büchner's funnel using a vacuum pump and liquid phase was separated from the solid phase. Total alkalinity and CaO concentration in aqueous solutions of samples were determined by titration with HCl and EDTA. The results of the tests showed that waste container glass, natural zeolite and waste brick of particles size <125 μm are pozzolanic active materials and they can be use as supplement to portland cement. The results did not confirm the correlation between the Frattini test and saturation lime test.

Keywords: portland cement, lime, waste container glass, waste construction brick, natural zeolite, pozzolanic activity, aluminosilicate materials

SADRŽAJ

UVOD……....1
1. OPĆI DIO……...…….....……...…….2
1.1. Cement……2
1.2. Portland cement……..2
1.2.1. Proizvodnja portland cementa……..3
1.2.2. Sastav portland cementa……...4
1.2.3. Hidratacija portland cementa……...……5
1.3. Pucolanski materijali……...7
1.4. Staklo……..8
1.4.1. Otpadno ambalažno staklo……...9
1.5. Opeka……..9
1.5.1. Otpadna građevinska opeka……...10
1.6. Prirodni zeolit……...11
1.7. Pucolanski materijali kao dodatci portland cementu……12
1.8. Pucolanska aktivnost……..……...…13
2. EKSPERIMENTALNI DIO……15
2.1. Materijali……...15
2.1.1. Portland cement, CEM I 42,5 R…….15
2.1.2. Alumosilikatni materijali……...16
2.2. Priprema uzoraka za kemijsku analizu…….18
2.2.1. Frattini test……18
2.2.2. Test zasićenosti vapnom……20
2.3. Ispitivanje pucolanske aktivnosti……..22
2.3.1. Određivanje koncentracije hidroksidnih iona (ukupni alkalitet)…22
2.3.2. Određivanje koncentracije kalcijeva oksida……..…23
3. REZULTATI……...26
3.1. Frattini test……26
3.2. Test zasićenosti vapnom……...28
4. RASPRAVA……33
5. ZAKLJUČAK……..36
6. LITERATURA……37

UVOD

Pucolanski materijali su silikatni ili alumosilikatni materijali koji nemaju svojstvo vezanja, ali u fino samljevenom obliku i prisutnosti vlage kemijski reagiraju s kalcijevim hidroksidom, $Ca(OH)_2$ pri sobnoj temperaturi pri čemu nastaju novi spojevi hidrauličnih svojstava. To svojstvo se naziva pucolanska aktivnost. Tipični, najkorišteniji materijali koji imaju pucolansku aktivnost su vulkanski pepeo, kalcinirana glina, prah pepela ugljena iz termoelektrana. Da bi pucolanski materijali imali svojstvo vezanja potrebno ih je pomiješati ili s vapnom ili s cementom.

Cement je mineralno vezivo, čija je pretežna primjena u građevinarstvu za proizvodnju betona i mortova. Cement je zajednički naziv za sva veziva s izrazito hidrauličnim svojstvima, što znači da vežu i stvrdnjavaju u dodiru s vodom i daju stabilne i netopive produkte. Prema osnovnom kemijskom sastavu cementi se dijele na silikatne i aluminatne cemente. Najvažnija vrsta cementa koja se upotrebljava u građevinarstvu je portland cement. Portland cement je silikatni cement i spada u najvažniju skupinu anorganskih vezivnih materijala. Već dugi niz godina je prvi u svijetu po količini proizvodnje.

Proizvodnja hidrauličnih veziva u građevinarstvu, kao preteča današnjeg cementa, datira još iz vremena Rimskog carstva. Proizvodili su ih miješanjem žarene gline, usitnjene opeke s gašenim vapnom ili miješanjem s vulkanskim pepelom u gašeno vapno. Produkt je bio vrlo tvrd materijal. Sve do kraja 18. stoljeća koristili su se isključivo prirodni hidraulični dodaci, a postupak proizvodnje portland cementa je otkriven sredinom 19. stoljeća.[1]

U ovom radu provedeno je ispitivanje pucolanske aktivnosti alumosilikatnih materijala – otpadnog ambalažnog stakla, otpadne građevinske opeke i prirodnog zeolita pomoću direktnih metoda određivanja pucolaniteta: Frattini testa i testa zasićenosti vapnom.

1. OPĆI DIO

1.1. Cement

Prema *Hrvatskom zavodu za norme,* norma HRN EN 197-1 definira cement kao hidraulično vezivo tj. fino mljeveni anorganski materijal koji pomiješan s vodom tvori pastu, koja veže i očvršćuje zbog reakcija i procesa hidratacije te koja nakon stvrdnjavanja zadržava svoju čvrstoću i postojanost čak i pod vodom.[2]

Cement je građevinski vezivni materijal koji se dobiva usitnjavanjem i pečenjem vapnenca i lapora ili boksita. Koristi se za proizvodnju mortova, žbuka i betona.

Naziv cement se koristi za sva veziva s hidrauličnim svojstvima, a osnovna podjela cementa je prema kemijskom sastavu:

- silikatni cementi,
- aluminatni cementi.

Silikatni cementi se dobivaju pečenjem lapora i vapnenca, a aluminatni pečenjem boksita i vapnenca. Najznačajniji iz skupine cementa je silikatni portland cement koji ima široku primjenu u građevinarstvu.

1.2. Portland cement

Portland cement je silikatni cement, mineralno hidraulično vezivo koje je najčešće korišten materijal u građevinarstvu. U usporedbi s drugim građevinskim materijalima jeftin je, a ima dovoljno dobru izdržljivost te zahtjeva puno manje energije za proizvodnju.

Prema hrvatskom standardu, HRN EN 197-1, portland cementom se definira svaki cement koji je proizveden od portland cementnog klinkera, regulatora vezanja (gipsa ili sadre), uključujući i cemente u kojima je portland cementni klinker zamijenjen troskom visokih peći ili pucolanom.

1.2.1. Proizvodnja portland cementa

Proizvodnja portland cementa je vrlo složen tehnološki proces. Sastoji se od niza fizikalnih i kemijskih procesa. Tehnološki proces može se podijeliti u 4 podprocesa:

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

Osnovna sirovina za proizvodnju portland cementnog klinkera je laporasti vapnenac koji ima velik sadržaj $CaCO_3$ te glina koja sadrži određene omjere oksida željeza, kalcija, silicija i aluminija. Sirovina mora biti usitnjena, homogenizirana te osušena na zadanu vlažnost. Pečenjem sirovina do temperature sinteriranja (1450 ºC - 1470 ºC) minerali sirovinske smjese stvaraju portland cementni klinker (slika 1). Nakon hlađenja portland cementni klinker se melje u prah te mu se dodaje gips koji služi za kontrolu brzine vezivanja cementa. Konačni proizvod je sivi prah koji se naziva portland cement.[3]



Slika 1. Portland cementni klinker[4]

1.2.2. Sastav portland cementa

Portland cement je kompozitna smjesa koja se sastoji od portland cementnog klinkera i gipsa, $CaSO_4 \cdot 2\ H_2O$. Prosječni kemijski sastav portland cementnog klinkera odnosno udjeli njegovih oksida te kratice za glavne okside koje su dogovorno prihvaćene u kemiji cementa prikazane su u tablici 1.

Tablica 1. Prosječni kemijski sastav portland cementnog klinkera i kratice koje se koriste u kemiji cementa[5]

Sastojak	**w, %**	**Kratica (kemija cementa)**
CaO	58-67	C
SiO_2	16-26	S
Al_2O_3	4-8	A
Fe_2O_3	2-5	F
MgO	1-5	M
$Na_2O + K_2O$	0-1	N + K
SO_3	0,1-2,5	
Mn_2O_3	0-3	
P_2O_5	0,1-1,5	
TiO_2	0-0,05	
Gubitak žarenjem	0-0,5	

Iz prosječnog kemijskog sastava vidljivo je da u portland cementu prevladavaju oksidi silicija, kalcija, aluminija i željeza.

U portland cementnom klinkeru procesom sinteriranja sirovinske smjese nastaju 4 glavna minerala klinkera odnosno faze:

- trikalcijski silikat, alit,
- dikalcijski silikat, belit,
- trikalcijski aluminat i
- tetrakalcijski aluminat ferit.

U tablici 2 prikazane su kemijske formule pojedinih minerala te skraćena oznaka koja se koristi u kemiji cementa.

Tablica 2. Minerali u PC klinkeru

Mineral	**Kemijska formula**	**Skraćena oznaka**
Trikalcijski silikat, alit	$3\ CaO \cdot SiO_2$	C_3S
Dikalcijski silikat, belit	$2\ CaO \cdot SiO_2$	C_2S
Trikalcijski aluminat	$3\ CaO \cdot Al_2O_3$	C_3A
Tetrakalcijski aluminat ferit	$4\ CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3$	C_4AF

1.2.3. Hidratacija portland cementa

Proces hidratacije portland cementa je fizikalno-kemijski proces koji za posljedicu ima vezivanje i ugušćivanje cementne paste u krutu, čvrstu, kompaktnu masu sličnu kamenu.

Zbog složenosti procesa hidratacije u sustavu cement – voda, hidratacija cementa se pokušava pojednostavljeno sagledati kroz hidrataciju glavnih minerala u portland cementnom klinkeru.

Trikalcijski silikat, alit, C_3S je glavni mineral portland cementa (više od 50% mase svih sastojaka).[6] Hidratacija alita prikazana je jednadžbama 1 i 2:

$$2\ (3\ CaO \cdot SiO_2) + 6\ H_2O \rightarrow 3\ CaO \cdot 2\ SiO_2 \cdot 3\ H_2O + 3\ Ca(OH)_2 \qquad (1)$$

Skraćeno,

$$2\ C_3S + (6\text{-}8)\ H \rightarrow C_3S_2H_4 + 3\ CH \quad (2)$$

Uobičajeno, procesom hidratacije silikatnih komponenti iz cementnog klinkera ne nastaju silikatni hidrati točno definiranog sastava stoga se produkti hidratacije silikatnih komponenti označavaju kao C-S-H.

Dikalcijski silikat, belit, C_2S je drugi mineral po zastupljenosti u portland cementu. Zajedno s alitom čini oko 75 – 80% aktivne mineralne komponente u portland cementu. Hidratacija belita prikazana je jednadžbama 3 i 4:

$$2\ (2\ CaO \cdot SiO_2) + 4\ H_2O \rightarrow 3\ CaO \cdot 2\ SiO_2 \cdot 3\ H_2O + Ca(OH)_2 \quad (3)$$

Skraćeno,

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

Trikalcijski aluminat, C_3A je mineral u portland cementu koji je najreaktivniji s vodom. Naziva se još i aluminatna faza. U normalnom portland cementu hidratacija trikalcijskog aluminata se uvijek odvija uz prisutnost gipsa odnosno sulfata. Da se reakcija odvija bez dodatka gipsa došlo bi do brzog vezivanja, lažnog vezivanja i gubitka obradivosti.[3]

Hidratacija C_3A prikazana je jednadžbama 5 i 6.

$$2\ (3\ CaO \cdot Al_2O_3) + 21\ H_2O \rightarrow 4\ CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 13\ H_2O + 2\ CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 8\ H_2O \quad (5)$$

Skraćeno,

$$2\ C_3A + 21\ H \rightarrow C_4AH_{13} + C_2AH_8 \quad (6)$$

Hidratacija aluminatne faze uz prisutnost gipsa, prikazana je jednadžbom 7:

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

Tetrakalcijski aluminat ferit, C_4AF naziva se još aluminat-feritna faza. Hidratizira slično aluminatnoj fazi, ali ne tako burno. Može hidratizirati u prisutnosti gipsa i u odsutnosti gipsa.[3]

Hidratacija aluminat-feritne faze u odsutnosti gipsa prikazana je jednadžbom 8, a u prisutnosti gipsa i vapna jednadžbom 9:

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

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

Reakcije hidratacije prikazane izrazima od (1) do (9) se u portland cementu odvijaju istovremeno. Napredovanje hidratacije cementa se odražava na razvoj kemijskih, fizikalnih, mehaničkih i električnih svojstava cementa.

1.3. Pucolanski materijali

Pucolanski materijali se sastoje od silicijeva dioksida, SiO_2 i aluminijeva(III) oksida, Al_2O_3. Oni sami nemaju vezivna svojstva, ali u fino samljevenom obliku i prisustvu vode reagiraju s vapnom ili cementom i tvore nove spojeve koji imaju vezivna svojstva. Ime pucolani su dobili po gradu Pozzuoli kod Napulja gdje je uočena pucolanska aktivnost.

Pucolanski materijali se dijele u tri grupe:

- prirodni pucolani (npr. vulkanski pepeo),
- umjetni pucolani (npr. leteći pepeo iz termoelektrana) i
- aktivirani pucolani (npr. aktivirane gline).

U prirodne pucolane se ubrajaju: napuljski pucolani, vulkanski tufovi, santorinske zemlje, dijatomejske zemlje, tras, opal i čert te kristalični zeoliti.

Umjetni pucolani su nusprodukti nekih industrija. Najpoznatiji umjetni pucolani koji se koriste kao dodatci cementu su: taložni SiO_2, filtarska SiO_2 prašina iz proizvodnje silicija i ferosilicija te letećih pepeo iz termoelektrana loženih ugljenom.

Aktivirani pucolani se dobivaju ciljanom proizvodnjom, žarenjem prirodnih materijala koji inače nemaju pucolanska svojstva, ali ih dobivaju nakon termičke obrade. U ovu vrstu pucolana spadaju aktivirane gline i škriljaste gline.

Iako pucolanski materijali imaju neka svojstva slična cementu, nisu dovoljno kvalitetni kako bi se koristili kao samostalno vezivo već se dodaju cementu i poboljšavaju svojstva cementnog kompozita (trajnost, čvrstoću, otpornost).

Koriste se:

- u izradi portland cementa: pucolanski materijali se miješaju s cementom do 35% u fino usitnjenom obliku,
- kao zamjenski dodatak agregatu do 20% u vapnu ili cementnom mortu i
- pomiješani kao fini prašak s masnim vapnom za proizvodnju hidrauličkog vapna.[7]

1.4. Staklo

Staklo je prozirni materijal koji je nastao topljenjem mješavine materijala, kao što su silicijev dioksid, SiO_2, natrijev karbonat, Na_2CO_3 i kalcijev karbonat, $CaCO_3$, pri visokim temperaturama te skrućivanjem taline bez kristalizacije. Općenito staklo se klasificira prema kemijskom sastavu ili prema namjeni. Tablica 3 prikazuje vrste stakla po kemijskom sastavu i njegovu glavnu namjenu.[8]

Tablica 3. Podjela stakla prema kemijskom sastavu i njegova glavna namjena

Kemijski sastav	**Glavna namjena**
Natrijsko staklo	ambalaža, posuđe, ravna stakla (prozorska)
Olovno staklo	kristalno posuđe, TV, LCD ekrani
Borosilikatno staklo	staklena vlakna, staklena vuna, vatrostalno posuđe
Alumosilikatno staklo	laboratorijsko posuđe
Alkalno-barijsko staklo	optička stakla

1.4.1. Otpadno ambalažno staklo

Otpadno ambalažno staklo može biti bezbojno ili obojano te čini više od 80% otpadnog stakla. Teorijski, staklo nije biorazgradivo, ali se može u potpunosti reciklirati. Prema *Pravilniku o ambalaži i ambalažnom otpadu, NN 97/2005,* ambalažno staklo se razvrstava po boji: bezbojno, zeleno i smeđe staklo.

Odvojenim prikupljanjem stakla štedi se prostor na odlagalištu otpada, prirodne sirovine, energija te se smanjuje onečišćenje tla, vode i zraka. 1 tona recikliranog stakla smanjuje emisiju CO_2 u atmosferi za 315 kg.[9]

Može se reciklirati za istu primjenu ili za neku drugu primjenu. Recikliranje stakla za drugu primjenu:

- izolacijski proizvodi od stakla i plastike,
- keramički sanitarni proizvodi,
- umjetna trava,
- reciklirane staklene kuhinjske radne ploče,
- u proizvodnji cementa i betona, itd.

Prema kemijskom sastavu otpadno ambalažno staklo je natrijsko staklo, a sastoji se od približno 73% SiO_2, 13% Na_2O i 10% CaO. Prema svome kemijskom sastavu, natrijsko staklo je mogući pucolanski materijal.[10]

1.5. Opeka

Opeka je građevinski materijal koji se dobiva oblikovanjem, sušenjem i pečenjem plastične smjese glinenog materijala, pijeska i vode.

Prema vanjskom obliku i svojstvima razlikuje se više vrsta opeka. Vrste opeka su:

- puna (obična) opeka,
- porozna opeka,
- šuplja opeka,
- prepeka (gusta, čvrsta, nepropusna opeka),
- silikatna opeka,
- vatrostalna opeka.[11]

Opeka je najmasovniji proizvod keramičke industrije, a najviše se u građevinarstvu upotrebljava šuplja opeka. Šuplja opeka je prikazana na slici 2.



Slika 2. Šuplja opeka[12]

Kvalitetna opeka treba biti otporna na hladnoću, ne smije sadržavati više od 2% soli topivih u vodi te ne smije sadržavati živo vapno jer ono utječe na trajnost opeke.

Glavni sastojak opeke je glina, a glina je aluminijski hidrosilikat onečišćen raznovrsnim primjesama. Glavni mineral u glini pomoću koje se radi opeka je kaolinit, kemijske formule $Al_2(Si_2O_5)(OH)_4$. Zbog svog kemijskog sastava odnosno zbog sadržaja silicijeva dioksida, SiO_2 koji je prisutan u kaolinitu kao alumosilikat opeka je mogući pucolanski materijal.

1.5.1. Otpadna građevinska opeka

Prema zadnjem izvješću *Državnog zavoda za statistiku* u 2010. godini proizvedeno je 175 730 tona građevinskog otpada i otpada od rušenja objekata. Djelatnosti građenja i rušenja proizvode najveću količinu otpada u Republici Hrvatskoj.[13]

Građevinski otpad nastaje svakodnevno i u velikim količinama te se teži za njegovim boljim iskorištenjem. Trenutačno, većina građevinskog otpada se upotrebljava kao materijal za nasipavanje terena ili se nekontrolirano odlaže na divlja odlagališta. Raznovrstan je, a može predstavljati značajne sekundarne sirovine jer su njegove glavne količine mineralnog porijekla. Ovisno o porijeklu i sastavu, oko 80% građevinskog otpada se može ponovno iskoristiti.

Otpadna građevinska opeka nastaje izgradnjom novih građevina te obnavljanjem ili rušenjem starih građevina. Kao otpad odbačen na odlagališta ne predstavlja problem za okoliš, ali zauzima prostor na odlagalištima.

Opeka se može ponovno upotrijebiti kao reciklirani agregat, dobiven drobljenjem te se može iskoristiti u proizvodnji novih betonskih mješavina (za mortove, kao zamjenski dodatak cementu, itd.).[14]

1.6. Prirodni zeolit

Prirodni zeoliti su stijenski, mikroporozni silikatni materijali, po sastavu alumosilikati, koji pretežno sadrže jednovalentne ili dvovalentne katione: Na^+, K^+, Ca^{2+}. Nastaju kondenzacijom plinova i para nakon vulkanskih erupcija i talože se kao vulkanske nakupine i stijene.[15]

Iako je u prirodi pronađeno gotovo 50 zeolitnih minerala, samo ih 6 ima u znatnim količinama u sedimentnim naslagama, a to su habazit, klinoptilolit, mordenit, erionit, hojlandit i filipsit. Razlikuju se po kemijskim i strukturnim obilježjima. Struktura zeolita se sastoji od trodimenzionalne mreže $(SiO_4)^{4-}$ i $(AlO_4)^{5-}$ tetraedara spojenih kisikovim atomima.

Najrasprostranjeniji prirodni zeolit u svijetu je klinoptilolit, njegova pojednostavljena formula je $(Na,K)_6Si_{30}Al_6O_{72} \cdot 24\ H_2O$. Nalazi se uglavnom u sedimentnim stijenama vulkanskog podrijetla, a stijene bogate klinoptilolitom sadrže 60 - 90% klinoptilolita. Ostatak, 10 – 30% čine mineralne nečistoće, a glavne nečistoće su mineral feldspat, glina i kvarc.[16] Glavna nalazišta stijena bogatih klinoptilolitom protežu se po cijelom svijetu, posebno u istočnoj Europi (Bugarska, Rumunjska, Mađarska, Grčka, Hrvatska). U Hrvatskoj se naslage klinoptilolita nalaze u poroznim stijenama u Donjem Jesenju.

Prisutnost silicijeva dioksida, SiO_2 koji je sadržan u alumosilikatu u klinoptilolitu ukazuje na to da je prirodni zeolit mogući pucolanski materijal.

Potražnja i primjena prirodnih zeolita se vrlo brzo širi zbog široke primjene i niske cijene. Prirodni zeoliti se mogu koristiti u području životinjske higijene, u životinjskoj ishrani i kao gnojivo[16]. Također imaju veliku primjenu u pročišćavanju otpadnih, pitkih, površinskih i podzemnih voda.[17] Rabe se i kao lagani agregati u betonu za poboljšanje

svojstava (gustoća, poroznost), izolacijski materijali i u mortovima koji imaju veliku tlačnu snagu.[18] Mogu se primijeniti i za čišćenje prirodnog plina, za sušenje nafte i naftnih destilata, u demineralizaciji vode, kao katalizatori petrokemijskih procesa te kao punilo za papir.[19]

1.7. Pucolanski materijali kao dodatci portland cementu

Općenito, glavni učinci na kojima se temelji upotreba pucolanskih materijala u cementu/betonu su:

- smanjenje sadržaja cementa u cementnom kompozitu što pridonosi smanjivanju troškova,
- smanjenje topline razvijene hidratacijom,
- poboljšanje obradivosti cementnih kompozita u plastičnom stanju,
- postizanje projektirane čvrstoće u plastičnom stanju i
- poboljšanje otpornosti cementnog kompozita prema djelovanju sulfata.[3]

Nastaju nove C-S-H faze koje popunjavaju preostali prostor u cementnom kompozitu čime se mijenja struktura sustava pora kompozita. Povećava se udio sitnih pora što ima za posljedicu smanjenje propusnosti betona. C-S-H faze utječu na povećanje trajnosti cementnog kompozita.

S ekološke strane, proizvodnja portland cementa emitira veliku količinu ugljikovog dioksida, CO_2 u atmosferu. Dodatkom pucolanskih materijala, na godišnjoj razini, uvelike se smanjuje emisija CO_2 u atmosferu.[20]

1.8. Pucolanska aktivnost

Pucolanska aktivnost je osnovna osobina pucolanskih materijala. To je njihova sposobnost da kada reagiraju s kalcijevim hidroksidom, $Ca(OH)_2$ u prisustvu vlage tvore nove spojeve koji imaju svojstva vezanja. Ta reakcija naziva se pucolanska reakcija, a za nju je odgovoran reaktivni silicijev dioksid, SiO_2, koji može biti slobodan ili sadržan u alumosilikatima. Što je veći sadržaj SiO_2 pucolanska aktivnost materijala je veća.

Pucolanska reakcija prikazana jednadžbom 10 je kemijska reakcija koja se događa u portland cementu kada mu se doda materijal koji je pucolanski aktivan. To je reakcija između $Ca(OH)_2$ koji je nastao hidratacijom portland cementa i amfornog silicijeva dioksida, SiO_2 iz pucolanskog materijala. Produkti ove reakcije su C-S-H faze.

$$Ca(OH)_2 + SiO_2 + H_2O \rightarrow C\text{-}S\text{-}H \qquad (10)$$

Postoji niz metoda za procjenu pucolanske aktivnosti materijala. Mogu se kategorizirati kao direktne i indirektne metode. Direktne metode prate prisutnost kalcijeva hidroksida, $Ca(OH)_2$, i njegovu redukciju s vremenom kako napreduje pucolanska reakcija, koristeći analitičke metode kao što je rendgenska difrakcija praha (XRD), termogravimetrijska analiza (TGA) ili klasična kemijska titracija. Indirektne metode mjere fizikalna svojstva uzorka koji pokazuju stupanj pucolanske aktivnosti. Većinom se mjere tlačna čvrstoća, elektična vodljivost ili količina oslobođene topline tijekom reakcije pomoću konduktometra. Rezultati indirektnih metoda trebaju se potvrditi pomoću direktnih metoda.[21]

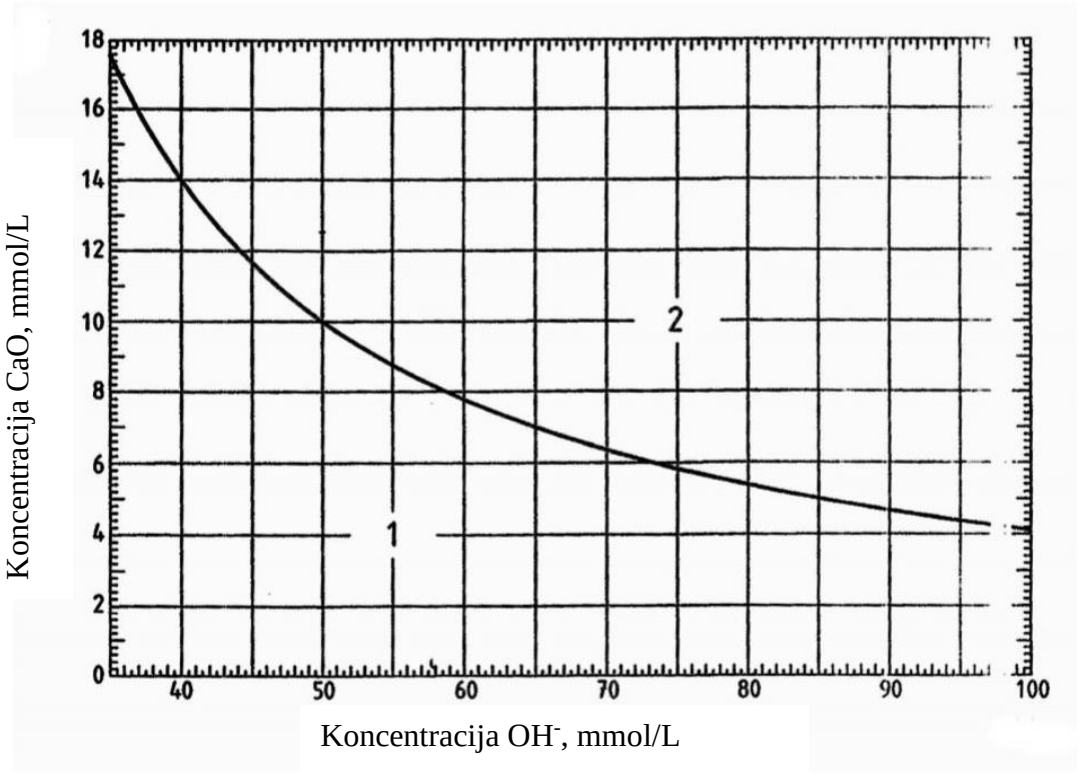
Prema *Hrvatskom zavodu za norme*, pucolanska aktivnost materijala se ispituje prema normi HRN EN 196-5: 2011, *Metode ispitivanja cementa- 5. dio: Ispitivanje pucolaniteta za pucolanske cemente* (EN 196-5: 2011). To je direktna metoda koja se temelji na klasičnoj kemijskoj titraciji. Titracijom se određuje ukupni alkalitet preko koncentracije hidroksidnih iona $[OH^-]$ te koncentracija kalcijevih iona, Ca^{2+} koji su prisutni u vodenoj otopini nakon hidratacije uzoraka pri temperaturi 40 ºC.

Slika 3 prikazuje dijagram na kojem je ucrtana krivulja topljivosti $Ca(OH)_2$ pri 40 ºC te prikazuje ovisnost ukupnog alkaliteta o koncentraciji $[Ca^{2+}]$ iona izražena kao koncentracija CaO, gdje je:

1 – područje aktivnog pucolana

2 – područje neaktivnog pucolana

Iz dijagrama na slici 3 ocijeni se pucolanitet za određeni pucolanski materijal. Ako je pucolan aktivan eksperimentalna točka 1 nalazi se ispod krivulje topljivosti, što znači da je pucolan vezao hidratacijom cementa nastali $Ca(OH)_2$. Ako je eksperimentalna točka iznad krivulje topljivosti (točka 2), pucolan nema aktivnosti.



Slika 3. Krivulja topljivosti $Ca(OH)_2$

2. EKSPERIMENTALNI DIO

2.1. Materijali

2.1.1. Portland cement, CEM I 42,5 R

U radu je korišten portland cement, CEM I 42,5 R. Oznaka CEM I označava čisti portland cement s udjelom 95-100% klinkera, broj 42,5 označava minimalnu normiranu tlačnu čvrstoću cementa nakon 28 dana hidratacije, a slovo R označava visoku početnu čvrstoću. Ovaj cement je certificiran prema zahtjevima HRN EN 197-1: 2012 i HR 197-2: 2014. U tablici 4 prikazan je kemijski sastav i fizikalno-mehanička svojstva korištenog portland cementa. Cement je sušen 2 sata pri temperaturi 105 ºC do konstantne mase. Na slici 4 prikazan je portland cement CEM I 42,5 R.

Tablica 4. Kemijski sastav i fizikalno-mehanička svojstva portland cementa CEM I 42,5 R

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



Slika 4. Portland cement CEM I 42,5 R

2.1.2. Alumosilikatni materijali

U radu je korišteno otpadno ambalažno staklo, otpadna građevinska opeka i prirodni zeolit. Prirodni zeolit je sušen 1 sat pri temperaturi 60 ºC do konstantne mase, a opeka i staklo su sušeni 2 sata pri temperaturi 105 ºC. Prirodni zeolit se ne smije izlagati velikoj temperaturi (iznad 60 ºC) da se spriječi degradacija strukture. Staklo, opeka i zeolit prosijani su na laboratorijskoj treskalici kroz sito veličine pora <125 μm (slika 5). Kemijski sastav otpadnog ambalažnog stakla, otpadne građevinske opeke i prirodnog zeolita prikazan je u tablicama 5, 6 i 7.

Tablica 5. Kemijski sastav otpadnog ambalažnog stakla

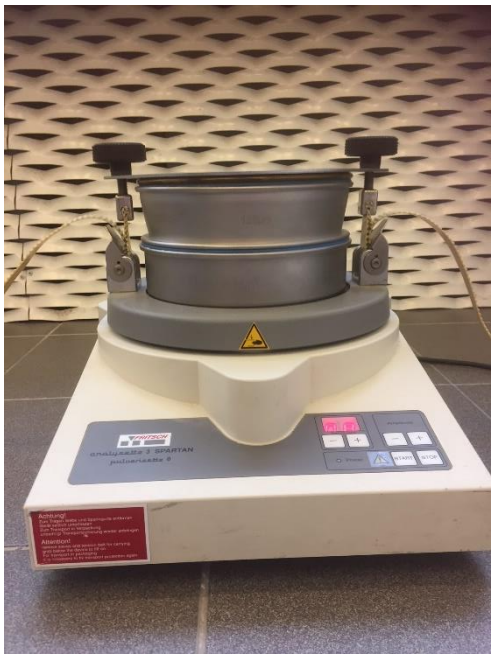
Sastojak	Udjel sastoka, mas. %
SiO_2	72,75
Al_2O_3	2,54
MgO	1,18
K_2O	1,15
CaO	15,60

Tablica 6. Kemijski sastav otpadne građevinske opeke

Sastojak	Udjel sastojka, 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

Tablica 7. Kemijski sastav prirodnog zeolita

Sastojak	Udjel sastojka, mas. %
SiO_2	64,93
Al_2O_3	13,39
Fe_2O_3	2,07
Na_2O	2,40
K_2O	1,30
CaO	2,00
MgO	1,08
Gubitak žar.	9,63



Slika 5. Laboratorijska treskalica sa sitom promjera čestica <125 μm

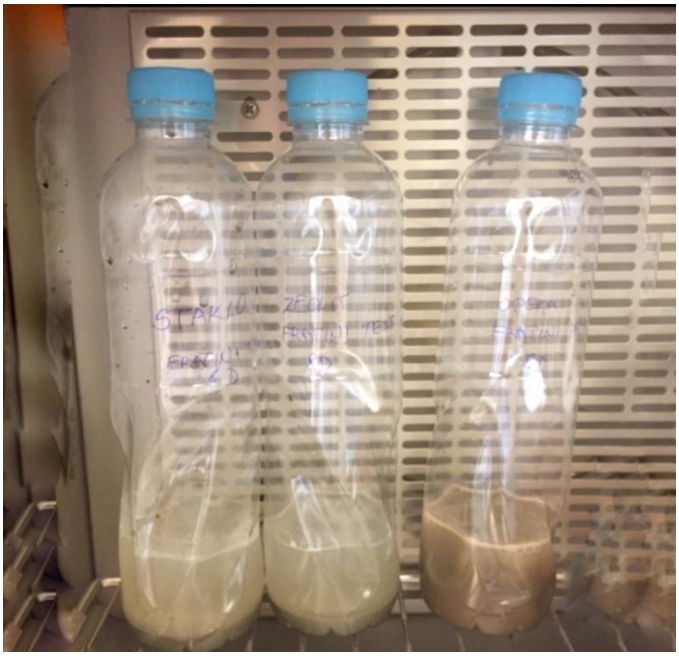
2.2. Priprema uzoraka za kemijsku analizu

2.2.1. Frattini test

Pripremljeno je 3 uzorka konstantne mase 20 g. Omjer cementa i pucolana u uzorku bio je 80:20, što je prikazano u tablici 8. Smjesa cementa i uzorka prenesena je u plastičnu bocu. Nakon toga u svaki uzorak dodano je 100 mL prokuhane demineralizirane vode koja je ohlađena do 40 ºC. Boce s uzorcima su stavljene na termostatiranje 8 dana pri temperaturi 40 ºC što je prikazano na slici 6. Nakon termostatiranja od 8 dana, boce su izvađene i ohlađene do sobne temperature. Otopine su filtrirane pomoću vakuum pumpe kroz Büchnerov lijevak što je prikazano na slici 7 i odvojena je tekuća faza od krute. Za svaki uzorak u filtratu je titracijom određena koncentracija hidroksidnih iona (ukupni alkalitet) i koncentracija kalcijeva oksida.

Tablica 8. Korištene mase pucolana i cementa

Pucolan	Masa pucolana, g	Masa cementa, g
Otpadno ambalažno staklo	4,0000	16,0008
Otpadna građevinska opeka	4,0008	16,0007
Prirodni zeolit	4,0006	16,0008



Slika 6. Termostatirani uzorci tijekom Frattini testa



Slika 7. Filtracija kroz Büchnerov lijevak pomoću vakuum pumpe

2.2.2. Test zasićenosti vapnom

Pripremljeni uzorci u plastičnoj boci su sadržavali 1 g pucolana i 75 mL zasićene otopine kalcijeva hidroksida, $Ca(OH)_2$. Pripremljeno je 12 uzoraka, 4 uzorka od svakog pucolana (otpadno ambalažno staklo, otpadna građevinska opeka, prirodni zeolit) za praćenje pucolanske aktivnosti uzorka tijekom 28 dana. Mase pucolana prikazane su u tablici 9. Zasićena otopina vapna je pripremljena otapanjem 2 g hidratiziranog vapna (čistoće 98%) u 1 L demineralizirane vode. Boce s uzorcima su stavljene na termostatiranje 1, 3, 7 i 28 dana pri temperaturi 40 ºC što je prikazano na slici 8. Nakon termostatiranja uzorci su filtrirani i titrirani na isti način kao kod Frattini testa.

Tablica 9. Korištene mase pucolana

	Vrijeme, dani	**Masa pucolana, g**		
Uzorak		**Staklo**	**Opeka**	**Prirodni zeolit**
1	1	1,0008	1,0001	1,0000
2	3	1,0007	1,0009	1,0009
3	7	1,0003	1,0009	1,0009
4	28	1,0001	1,0009	1,0008



Slika 8. Termostatirani uzorci tijekom testa zasićenosti vapnom

2.3. Ispitivanje pucolanske aktivnosti

Pucolanska aktivnost se temelji na određivanju ukupnog alkaliteta i koncentracije kalcijevih iona, Ca^{2+} koji su prisutni u vodenoj otopini koja je u kontaktu s pucolanom ili sa smjesom pucolana i cementa.

Koncentracija Ca^{2+}, izražena kao koncentracija CaO, određuje se nakon određivanja ukupnog alkaliteta kompleksometrijskom titracijom s otopinom EDTA koncentracije 0,025 mol/L. Ukupni alkalitet koji je prikazan kao koncentracija $[OH^-]$ iona, određuje se acidometrijskom titracijom s otopinom HCl koncentracije 0,1 mol/L.

2.3.1. Određivanje koncentracije hidroksidnih iona (ukupni alkalitet)

U 50 mL filtrata dodano je pet kapi indikatora metilorange i titrirano je klorovodičnom kiselinom koncentracije 0,1 mol/L. Točka ekvivalencije odgovarala je promjeni boje iz žute u narančastu što je prikazano na slici 9.

Ukupni alkalitet izražen kao koncentracija hidroksidnih iona se izračunava prema izrazu

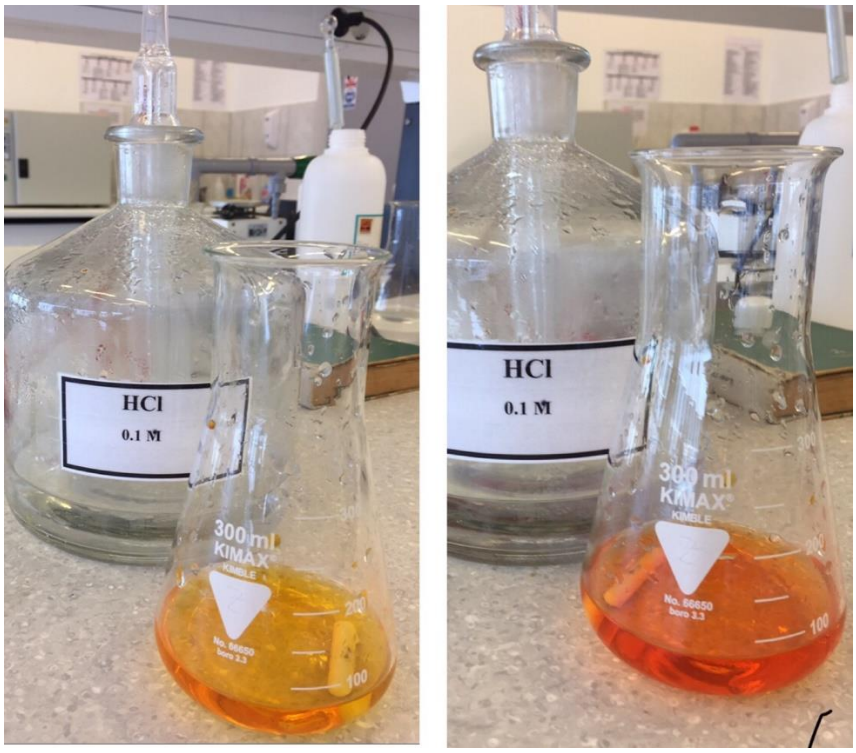
$$[OH^-] = \frac{1000 \cdot 0{,}1 \cdot V1f \cdot 1}{50} = 2 \cdot V_1 \cdot f_1 \qquad (11)$$

gdje je:

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

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

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

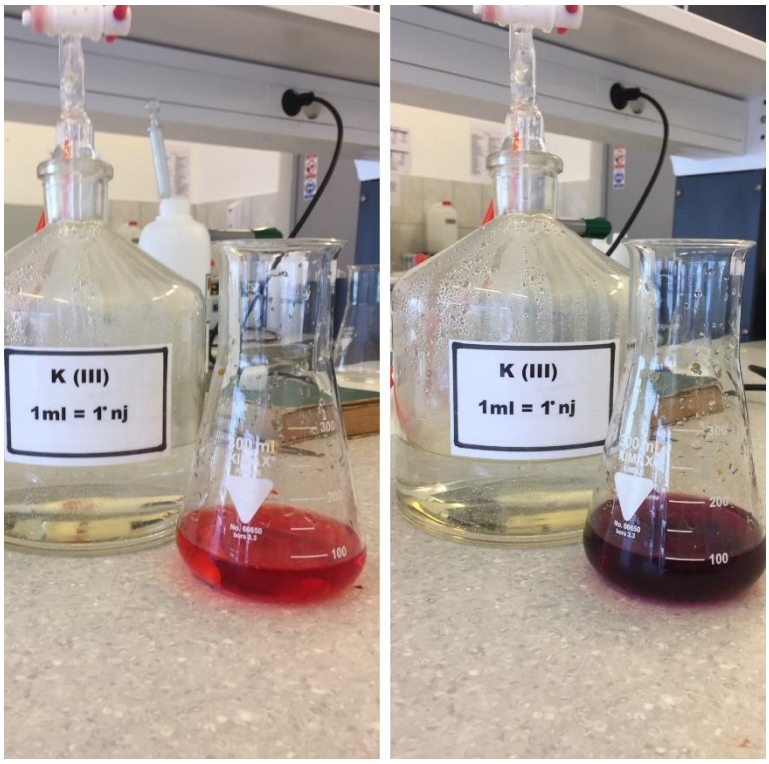


Slika 9. Promjena boje tijekom titracije s HCl iz žute u narančastu

2.3.2. Određivanje koncentracije kalcijeva oksida

Nakon određivanja ukupnog alkaliteta odnosno koncentracije [OH^-] iona u otopinu je kapaljkom dodano nekoliko kapi 30% otopine natrijevog hidroksida te malo indikatora mureksida. Titrirano je otopinom EDTA koncentracije 0,025 mol/L do promjene boje iz purpurne u ljubičastu što je prikazano na slici 10.

Da bi bila vidljiva promjena boje iz purpurne u ljubičastu pH vrijednost je morala biti iznad 12 te je tijekom titracije održavana dodatkom natrijevog hidroksida.



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

Koncentracija kalcijeva oksida se izračunava prema relaciji 12:

$$[CaO] = \frac{1000 \cdot 0{,}025 \cdot V2 \cdot f2}{50} = 0{,}5 \cdot V_2 \cdot f_2 \quad (12)$$

gdje je:

[CaO] – koncentracija kalcijeva oksida, mmol/L

V_2 – volumen EDTA (c = 0,025 mol/l) za titraciju, mL

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

Količina uklonjenog kalcijeva oksida u postotcima se izračunava prema relaciji 13:

$$\%(\text{uklonjenog CaO}) = 100 - \frac{[CaO]}{[CaO]max} \cdot 100 \quad (13)$$

gdje je:

[CaO] – koncentracija kalcijeva oksida izračunata prema izrazu 11, mmol/L

$[CaO]_{max}$ – maksimalna koncentracija kalcijeva oksida u uzorku, mmol/L

Prema testu zasićenosti vapnom maksimalna koncentracija kalcijeva oksida u uzorku se izračunava prema relaciji 14:

$$[CaO]_{max} = \frac{n}{V} \quad (14)$$

gdje je:

$[CaO]_{max}$ – maksimalna koncentracija CaO u uzorku, mmol/L

n – množina $Ca(OH)_2$, mmol

V – volumen zasićene otopine vapna, L

Prema Frattini testu, maksimalna koncentracija CaO izračunava se prema relaciji 15:

$$[CaO]_{max} = \frac{350}{[OH]-15} \quad (15)$$

gdje je:

$[CaO]_{max}$ – maksimalna koncentracija CaO u uzorku, mmol/L

$[OH^-]$ – koncentracija hidroksidnih iona u uzorku (relacija 11), mmol/L

3. REZULTATI

3.1. Frattini test

U tablici 10 prikazani su utrošci HCl-a i EDTA tijekom titracije te koncentracije hidroksidnih iona i kalcijeva oksida izračunate prema izrazima 11 i 12.

Tablica 10. Utrošci HCl-a i EDTA tijekom titracije i koncentracije hidroksidnih iona i kalcijeva oksida nakon 8 dana

Pucolan	Utrošak HCl, mL	$[OH^-]$, mmol/L	Utrošak EDTA, mL	[CaO], mmol/L
Staklo	32,10	64,20	8,50	4,25
Opeka	22,50	45,00	8,20	4,10
Prirodni zeolit	23,20	46,40	9,60	4,80

U tablici 11 prikazana je teoretska maksimalna koncentracija kalcijeva oksida izračunata prema izrazu 15 i postotak uklonjenog kalcijeva oksida nakon 8 dana izračunat prema izrazu 13.

Tablica 11. Maksimalne koncentracije CaO i uklonjena količina CaO nakon 8 dana.

Pucolan	$[CaO]_{max}$, mmol/L	Uklonjeni CaO, %
Staklo	7,11	40,23
Opeka	11,67	64,87
Prirodni zeolit	11,15	56,94

Na slici 11 ucrtana je krivulja topljivosti $Ca(OH)_2$ pri 40 ºC te je prikazana ovisnost ukupnog alkaliteta o koncentraciji $[Ca^{2+}]$ iona izražena kao koncentracija kalcijeva oksida, CaO za pojedine uzorke, gdje je:

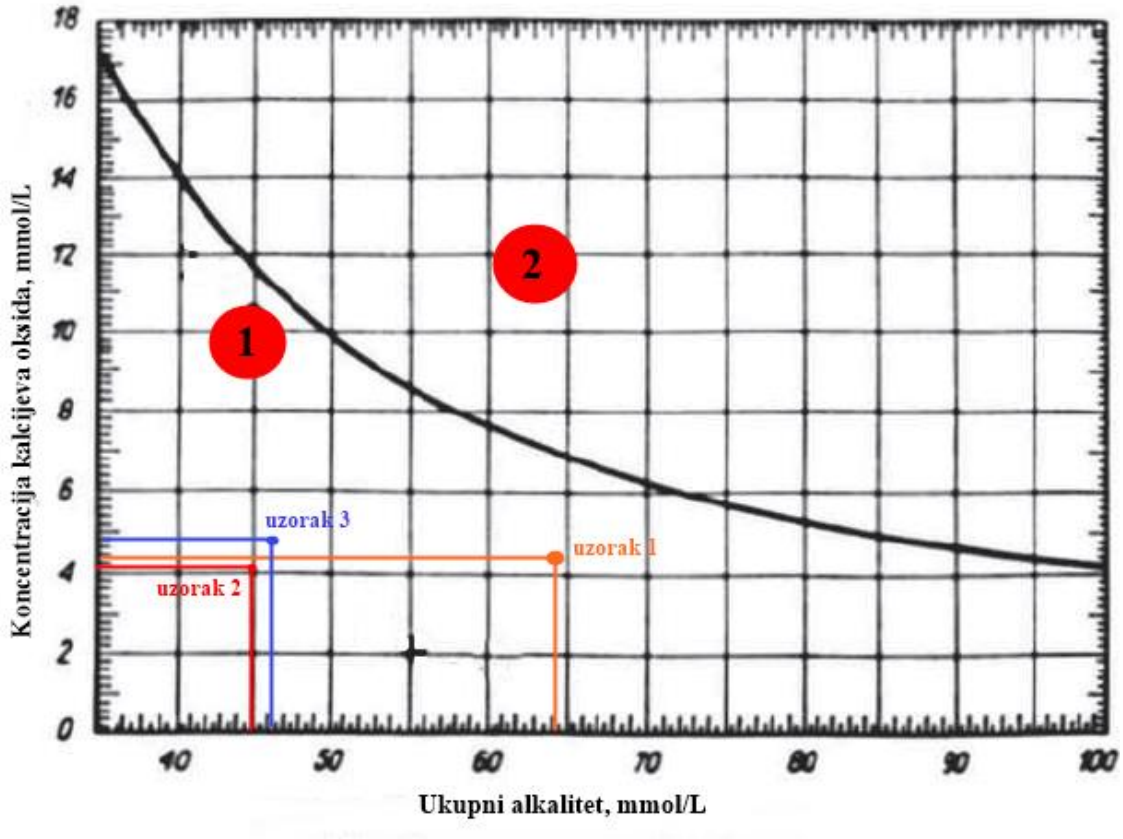
1 – područje aktivnog pucolana

2 – područje neaktivnog pucolana

Uzorak 1 – binarna smjesa stakla i cementa (omjer mase 20:80)

Uzorak 2 – binarna smjesa opeke i cementa (omjer mase 20:80)

Uzorak 3 – binarna smjesa prirodnog zeolita i cementa (omjer mase 20:80)



Slika 11. Krivulja topljivosti $Ca(OH)_2$ i ovisnost ukupnog alkaliteta o koncentraciji kalcijeva oksida za pojedine uzorke

3.2. Test zasićenosti vapnom

U tablici 12 prikazani su utrošci HCl-a i EDTA tijekom titracije kroz 28 dana.

Tablica 12. Utrošci HCl-a i EDTA tijekom titracije

Vrijeme, dani	**Pucolan**					
	Staklo		**Opeka**		**Prirodni zeolit**	
	HCl, ml	**EDTA, ml**	**HCl, ml**	**EDTA, ml**	**HCl, ml**	**EDTA, ml**
1	17,5	47,2	15,0	36,2	12,7	32,5
3	14,9	39,4	9,8	26,2	7,5	16,9
7	13,6	34,4	6,3	16,0	5,5	10,6
28	8,7	18,9	4,0	8,8	2,0	1,9

Prema izrazima 11 i 12 izračunate su koncentracije hidroksidnih iona i kalcijeva oksida uzoraka otpadnog ambalažnog stakla, otpadne građevinske opeke i prirodnog zeolita, rezultati su prikazani u tablici 13.

Tablica 13. Koncentracije hidroksidnih iona i kalcijeva oksida otpadnog ambalažnog stakla, otpadne građevinske opeke i prirodnog zeolita

Vrijeme, dani	Pucolan					
	Staklo		Opeka		Prirodni zeolit	
	$[OH^-]$, mmol/L	[CaO], mmol/L	$[OH^-]$, mmol/L	[CaO], mmol/L	$[OH^-]$, mmol/L	[CaO], mmol/L
1	35,00	23,60	30,00	18,10	25,40	16,25
3	29,80	19,70	19,60	13,10	15,00	8,45
7	27,20	17,20	12,60	8,00	11,00	5,30
28	17,40	9,45	8,00	4,40	4,00	0,95

Maksimalna koncentracija kalcijevog oksida u uzorcima izračunata je prema izrazu 14, a količina uklonjenog kalcijevog oksida u postotcima prema izrazu 13. Količina uklonjenog kalcijeva oksida prikazana je u tablici 14.

$[CaO]_{max}$ = 26,99 mmol/L

Tablica 14. Količina uklonjenog CaO u postotcima

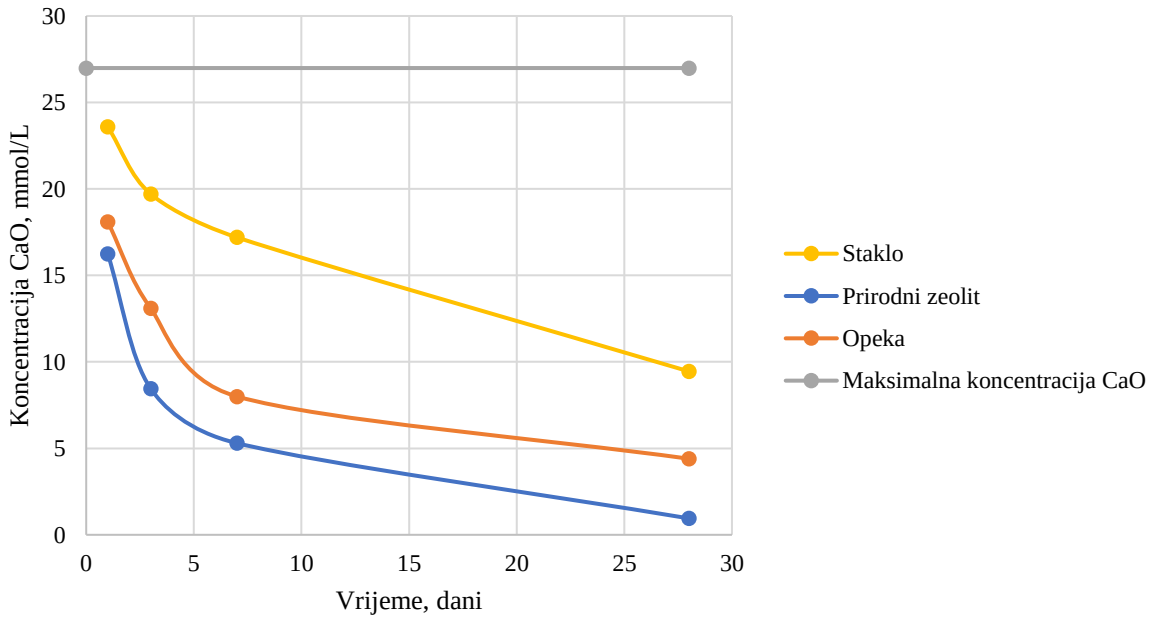
Vrijeme, dani	Pucolan		
	Staklo	Opeka	Prirodni zeolit
	Uklonjeni CaO, %		
1	12,56	32,94	39,79
3	27,01	51,46	68,69
7	36,27	70,36	80,36
28	64,99	83,70	96,48

U tablici 15. prikazana je električna vodljivost otopina izmjerena konduktometrom nakon 1, 3, 7 i 28 dana njegovanja.

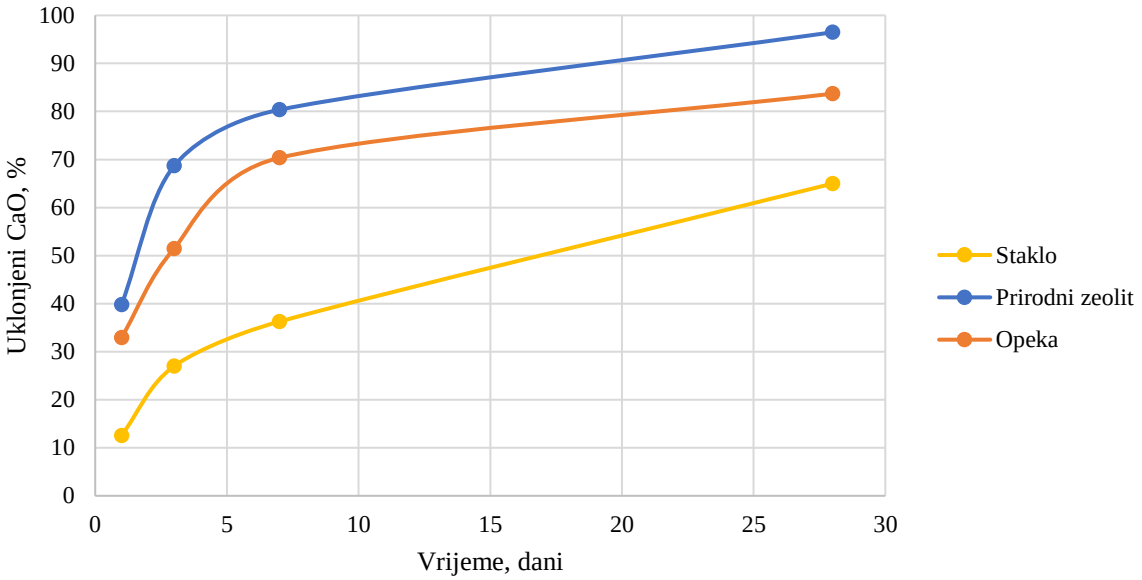
Tablica 15. Električna vodljivost otopina nakon 1, 3, 7 i 28 dana

Vrijeme, dani	Pucolan		
	Staklo	Opeka	Prirodni zeolit
	Električna vodljivost, mS/cm		
1	6,69	6,07	5,15
3	6,00	4,17	3,09
7	5,64	2,71	2,25
28	3,76	1,71	0,66

Na slici 12 prikazana je koncentracija kalcijeva oksida u ovisnosti o vremenu, a na slici 13 prikazana je količina uklonjenog kalcijeva oksida u postotcima u ovisnosti o vremenu.

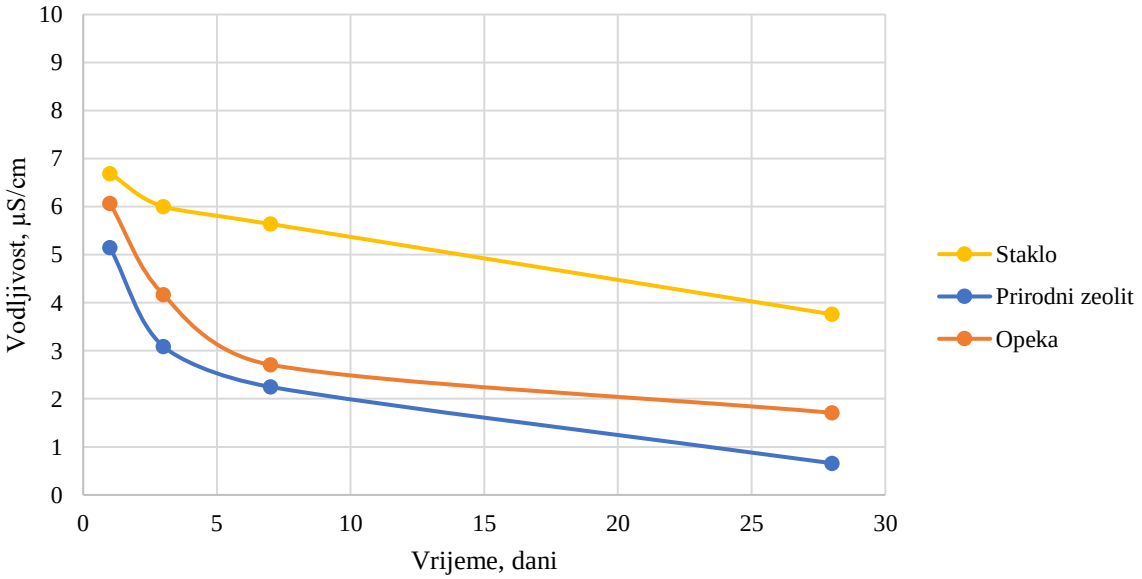


Slika 12. Koncentracija kalcijevog oksida u ovisnosti o vremenu.

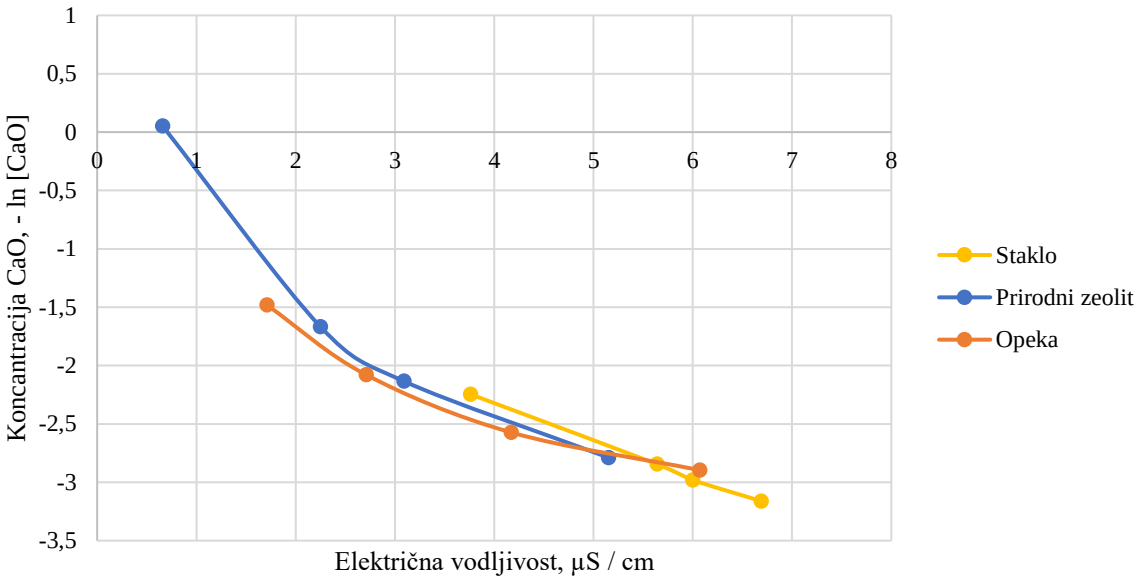


Slika 13. Količina uklonjenog kalcijevog oksida u ovisnosti o vremenu

Na slici 14 prikazana je ovisnost električne vodljivosti o vremenu, a na slici 15 ovisnost električne vodljivosti o koncentraciji CaO.



Slika 14. Ovisnost električne vodljivosti o vremenu



Slika 15. Ovisnost električne vodljivosti o koncentraciji CaO

4. RASPRAVA

Otpadno ambalažno staklo, otpadna građevinska opeka i prirodni zeolit po kemijskom sastavu su alumosilikati koji sadržavaju silicijev dioksid, SiO_2. Ako se ovi alumosilikatni materijali usitne te pomiješaju s cementom u određenom omjeru mogu reagirati s kalcijevim hidroksidom, $Ca(OH)_2$ koji nastaje hidratacijom portland cementa. Reaktivni SiO_2 s $Ca(OH)_2$ stvara C-S-H faze koje utječu na povećanje čvrstoće i trajnosti cementnog kompozita.

Tijekom određivanja pucolanske aktivnosti različitih materijala vrlo je bitno koja se metoda koristi. Uobičajeno je da se za određivanje pucolanske aktivnosti koristi više od jedne metode, ali bar jedna mora biti kvalitativna odnosno mora pokazati trošenje kalcijeva hidroksida tijekom vremena. Uspoređujući različite metode glavni faktori pri procjeni aktivnosti su temperatura i vrijeme njegovanja uzoraka. Uzorci za Frattini test se njeguju 8 dana pri 40 ºC dok se test zasićenosti vapnom može izvoditi pri različitim vremenima zato što nema potrebe čekati da se odviju hidratacijski procesi unutar cementnog matriksa.

Rezultati određivanja pucolanske aktivnosti pomoću Frattini testa i testa zasićenosti vapnom pokazali su da navedeni alumosilikatni materijali veličine čestica <125 μm, imaju pucolansku aktivnost odnosno pomiješani s cementom tvore nove spojeve koji imaju svojstva vezanja.

Eksperimentalne točke na slici 11 nalaze se ispod krivulje topljivosti $Ca(OH)_2$ što znači u području aktivnog pucolana. Najniža točka ispod krivulje topljivosti je točka uzorka opeke i cementa, a najviša točka je točka uzorka zeolita i cementa. Iz tablice 10 vidljivo je da je najviša izmjerena koncentracija kalcijevog oksida, CaO u binarnoj smjesi prirodnog zeolita i cementa što znači da je najmanje kalcijevog hidroksida, $Ca(OH)_2$ reagiralo s silicijevim dioksidom, SiO_2 iz prirodnog zeolita, a najmanja izmjerena koncentracija CaO u binarnoj smjesi opeke i cementa tj. najviše $Ca(OH)_2$ reagiralo je s SiO_2 iz opeke. Frattini test je pokazao da je da su svi materijali korišteni u testu pucolanski aktivni, opeka je najviše aktivan pucolan, a prirodni zeolit najmanje aktivan pucolan.

Iz tablice 13 vidljivo je da koncentracija CaO i ukupni alkalitet padaju tijekom 28 dana za svaki uzorak, što znači da je nastali $Ca(OH)_2$ reagirao s SiO_2 iz pucolana. Tablica 14 prikazuje uklonjeni CaO tijekom 28 dana, najviše CaO uklonjeno je iz uzorka prirodnog

zeolita i vapna, a najmanje CaO iz uzorka stakla i vapna. Iz slike 12 vidljivo je da koncentracije CaO padaju s vremenom, najbrži pad zabilježen je tijekom prvih 7 dana što znači da je najviše $Ca(OH)_2$ reagiralo u tom početnom periodu. Test zasićenosti vapnom je pokazao da su staklo, opeka i prirodni zeolit pucolanski aktivni materijali. Najaktivniji pucolan prema ovom testu je prirodni zeolit, a najmanje aktivan staklo.

Iz slike 14 i slike 15 vidljivo je da električna provodnost otopine zasićenog vapna opada s vremenom te da električna provodnost opada smanjenjem koncentracije kalcijeva oksida, CaO u otopini. To znači da pucolanske čestice formiraju nove spojeve hidrauličnih svojstava (C-S-H faze) te smanjuju koncentraciju CaO u otopini koji u najvećoj mjeri utječe na vrijednosti specifične provodnosti. Izmjerene električne vodljivosti otopina nakon 1, 3, 7 i 28 dana njegovanja su prikazane u tablici 15. Neizravna metoda, mjerenje promjena vodljivosti otopine zasićenog vapna, potvrdila je da su staklo, opeka i zeolit pucolanski aktivni materijali. Ova neizravna metoda se slaže s testom zasićenosti vapnom. Prema testu zasićenosti vapnom najaktivniji pucolan je prirodni zeolit, a prirodni zeolit nakon 28 dana pokazuje najmanju vodljivost što znači da je u tom uzorku vezana najveća količina kalcija dok je najmanje aktivan pucolan staklo koje pokazuje najveću vodljivost nakon 28 dana.

Frattini test i test zasićenosti vapnom pokazali su da su staklo, opeka i zeolit pucolanski aktivni materijali, ali ne postoji povezanost između ta dva testa jer prema Frattini testu najaktivniji pucolan je opeka, a najmanje aktivan prirodni zeolit dok prema testu zasićenosti vapnom najaktivniji pucolan je prirodni zeolit, a najmanje aktivan je staklo.

Najvažniji čimbenik u usporedbi testova je omjer vapno : pucolan. Vrlo je teško točno odrediti količini kalcijevog hidroksida koji nastaje hidratacijom portland cementa, iako je pravilo da nastaje oko 25% $Ca(OH)_2$ iz ukupne mase cementa nakon potpune hidratacije. Nadalje, kod Frattini testa, na svaka 4 grama pucolana dolazi 16 grama cementa te je omjer vapna i pucolana 1:1. Kod testa zasićenosti vapnom 1 g pucolana se miješa s 75 mL zasićene otopine vapna koja sadrži 0,15 g $Ca(OH)_2$ te daje mnogo niži omjer vapna i pucolana od 0,15:1. Upravo zbog niskog omjera vapna i pucolana, test zasićenosti vapnom ima tendenciju pokazivati pozitivnu pucolansku aktivnost u usporedbi s Frattini testom.

Najveća razlika između testova bila je za uzorke prirodnog zeolita, gdje je test zasićenosti vapnom pokazao vrlo pozitivne rezultate aktivnosti dok je Frattini test pokazao najmanju

pucolansku aktivnost. Test zasićenosti vapnom je pokazao da prirodni zeolit ima sposobnost vezanja velikih količina vapna u kratkom vremenu, ali je sami mehanizam ograničen zbog kapaciteta. Rezultati Frattini testa su pokazali da se tijekom hidratacije cementa u prezasićenoj otopini vapna ne odvija isti mehanizam. Do istih zaključaka došli su znanstvenici Donatello i suradnici.[21]

5. ZAKLJUČAK

Na temelju prikazanih rezultata i provedene rasprave može se zaključiti:

- Prema Frattini testu i testu zasićenosti vapnom otpadno ambalažno staklo, otpadna građevinska opeka i prirodni zeolit su pucolanski aktivni materijali kada su im čestice veličine <125 μm.
- Između Frattini testa i testa zasićenosti vapnom nema povezanosti jer je prema Frattini testu najaktivniji pucolan opeka, a najmanje aktivan pucolan prirodni zeolit, dok je prema testu zasićenosti vapnom najaktivniji pucolan je prirodni zeolit, a najmanje aktivan staklo.
- Direktna metoda za određivanje pucolanske aktivnosti, test zasićenosti vapnom potvrđuje indirektnu metodu za određivanje pucolanske aktivnosti, mjerenje električne provodnosti zasićene otopine vapna. Najaktivniji pucolan, prirodni zeolit ima najmanju vodljivost jer je nastalo najviše C-S-H faza, a najmanje aktivan staklo ima najveću vodljivost jer je nastalo najmanje C-S-H faza.
- Otpadno ambalažno staklo, otpadna građevinska opeka i prirodni zeolit veličine čestica <125 μm mogu se koristiti kao dodatci portland cementu jer su pucolanski aktivni i tijekom hidratacije tvore nove spojeve hidrauličnih svojstava.

6. LITERATURA

1. Z. Osmanović, J. Zelić, Proizvodnja portland cementa, Tuzla, 2011.
2. https://www.holcim.hr/sites/croatia/files/documents/Holcim_Cement_prema_HRN_EN_197.pdf (18.06.2018.)
3. J. Zelić, Praktikum iz procesa anorganske industrije, Kemijsko-tehnološki fakultet, Split, 2013.
4. http://4.bp.blogspot.com/_OJ2b0KEm_S8/TERR7jR3IyI/AAAAAAAAAAg/6xzZOfi0h6w/s200/Cement_Clinker.jpg (18.06.2018.)
5. A. Đureković, Cement, cementni kompoziti i dodaci za beton, IGH i Školska knjiga, Zagreb, 1996.
6. http://www.cementkilns.co.uk/ckr_phase.html (18.06.2018.)
7. http://www.civilgraduate.com/2016/08/pozzolanas-materials-and-their-uses.html (20.06.2018.)
8. R. Siddique, Waste Materials and By-Products in Concerte, Springer, Berlin, 2008.
9. https://web.archive.org/web/20061118213834/http://www.wasteonline.org.uk/resources/InformationSheets/Glass.htm (20.06.2018.)
10. K. Zheng, Eco-efficient concerete: 11. Recycled glass concerte, New York, 2013.
11. http://www.enciklopedija.hr/natuknica.aspx?id=45225 (20.06.2018.)
12. http://www.maras-doo.hr/images/11316CIGLE.gif (20.06.2018.)
13. Državni zavod za statistiku Republike Hrvatske, Statistička izvješća, Otpad u 2010., P.R. 6.1.9., Zagreb 2011.
14. D. Bjegović, I. Kesegić, I. Netinger, Upotreba reciklirane opeke kao agregata za beton, Sveučilište J.J. Strossmayera, Građevinski fakultet, Osijek, 2008.
15. A. M. Grancarić, L. Marković, A. Tarbuk, Aktivni multifunkcijski pamuk obrađen nanočesticama zeolita, Tekstil 56 (9), Zagreb, 2007. (str. 543-553)
16. Z. Bolanča, Š. Cerjan-Stefanović, M. Rožić, Prirodni zeoliti i mogućnost njihove primjene u kontroli polutanata grafičke industrije, Kem. Ind. 53 (10), Zagreb, 2004. (str. 449-458)
17. Lj. Bokić, Š. Cerjan-Stefanović, K. Margeta, M. Šiljeg, B. Vojnović, Primjena prirodnih zeolita u zaštiti okoliša, Sigurnost 55 (3), Zagreb, 2013. (str. 209-218)
18. Građevni materijali budućnosti, Građevinar 63 (11), Zagreb, 2011. (str. 1009–1012)
19. http://www.enciklopedija.hr/natuknica.aspx?ID=67156 (23.06.2018.)

20. V. M. Malhotra, P. Mehta-Kumar, Pozzolanic and Cementitious Materials, Danvers, USA, 1996.
21. S. Donatello, M. Tyrer, C.R. Cheeseman, Comparasion of test methods to assess pozzolanic activity, Cement and Concerte Composites 32 (2), 2010. (str. 121-127)