Utjecaj otpadne građevinske opeke na specifičnu električnu provodnost portland cementnih suspenzija

Štivin, Ines

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:167:041151

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

UTJECAJ OTPADNE GRAĐEVINSKE OPEKE NA SPECIFIČNU ELEKTRIČNU PROVODNOST PORTLAND CEMENTNIH SUSPENZIJA

ZAVRŠNI RAD

INES ŠTIVIN
Matični broj: 1055

Split, listopad 2018.

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

UTJECAJ OTPADNE GRAĐEVINSKE OPEKE NA SPECIFIČNU ELEKTRIČNU PROVODNOST PORTLAND CEMENTNIH SUSPENZIJA

ZAVRŠNI RAD

INES ŠTIVIN
Matični broj: 1055

Split, listopad 2018.

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

INFLUENCE OF WASTE BUILDING BRICK ADDITION TO SPECIFIC ELECTRICAL CONDUCTIVITY OF PORTLAND CEMENT SUSPENSION

BACHELOR THESIS

INES ŠTIVIN
Parent number: 1055

Split, October 2018.

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 3. sjednici Fakultetskog vijeća Kemijsko-tehnološkog fakulteta održanoj dana 29. studenog 2017.

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

UTJECAJ OTPADNE GRAĐEVINSKE OPEKE NA SPECIFIČNU ELEKTRIČNU PROVODNOST PORTLAND CEMENTNIH SUSPENZIJA

Ines Štivin, 1055

Sažetak: U ovom radu konduktometrijskom metodom provedeno je određivanje specifične električne provodnosti cementnih suspenzija do 25 sati, bez dodatka i uz dodatak 5-30 mas. % mljevene otpadne građevinske opeke. Mjerenja su provedena u termostatu pri 20 °C i pri omjeru voda/kruto, V/K = 4. Sve dobivene krivulje ovisnosti specifične električne provodnosti o vremenu imaju sličan grafički oblik s naglašenim vrhom maksimalne provodnosti. Rezultati pokazuju da povećanje dodataka otpadne građevinske opeke uzrokuje pad vrijednosti specifične električne provodnosti i ubrzava početak vezivanja za dodatke 5, 10 i 30 mas. % opeke, dok za preostale dodatke opeke odgađa početak vezivanja. Dodatak opeke ne utječe na mehanizam odvijanja hidratacijskih procesa već na kinetičke parametre i dinamiku odvijanja procesa hidratacije cementa, budući da krivulje zadržavaju sličan oblik.

Ključne riječi: portland cement, otpadna građevinska opeka, specifična električna provodnost, konduktometar, hidratacija

Rad sadrži: 31 stranica, 9 slika, 7 tablica, 11 literaturnih referenci
Jezik izvornika: hrvatski
Sastav povjerenstva za obranu:

1. Prof. dr. sc. Pero Dabić - predsjednik
2. Doc. dr. sc. Miće Jakić - član
3. Doc. dr. sc. Damir Barbir – član - mentor

Datum obrane: 1. listopada 2018.

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

BASIC DOCUMENTATION CARD

BACHELOR THESIS

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

Scientific area: Technical Sciences
Scientific field: Chemical Engineering
Thesis subject was approved by Faculty Council of Chemistry and Tehnology, session no. 3. date 29th November 2017.

Mentor: Ph. D. Damir Barbir, Assistant prof.
Tehnical assistance:

INFLUENCE OF WASTE BUILDING BRICK ADDITION TO SPECIFIC ELECTRICAL CONDUCTIVITY OF PORTLAND CEMENT SUSPENSION

Ines Štivin, 1055

Abstract: In this paper, the specific electrical conductivity of the cement suspensions was determined for up to 25 hours without and with addition of 5 - 30 wt. % waste building brick. The measurements were carried out in a thermostat at 20 °C and at the water/solid ratio W/S = 4. All the resulting curves of dependence of specific electrical conductivity to hydration time have a similar graphical shape with a pronounced peak of maximum conductivity. The results show that the increase in the additions of the waste brick construction causes a fall in the value of specific electrical conductivity and accelerates the binding start for the addition of 5, 10 and 30 wt. % of brick, while the remaining brick additions delay the beginning of the binding. The addition of waste brick does not affect the mechanism of hydration processes but on the kinetic parameters and the dynamics of the process of hydration of cement since the curves retain a similar shape.

Keywords: Portland cement, waste building brick, specific electrical conductivity, conductivity meter, hydration

Thesis contains: 31 pages, 9 figures, 7 tables, 11 references
Original in: Croatian
Defence committee:

1. Ph. D. Pero Dabić, Full prof. – chair person
2. Ph. D. Miće Jakić, Assistant prof. - member
3. Ph. D Damir Barbir, Assistant prof. - supervisor

Defence date: 1st October 2018.

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

Završni rad je izrađen u Zavodu za anorgansku tehnologiju, Kemijsko-tehnološkog fakulteta u Splitu pod mentorstvom doc. dr. sc. Damira Barbira, u razdoblju od svibnja do srpnja 2018. godine.

Zahvaljujem se mentoru doc. dr. sc. Damiru Barbiru na predloženoj temi, izdvojenom vremenu, brojnim savjetima i stručnoj pomoći tijekom mjerenja i izrade završnog rada.

Hvala mojim kolegama i prijateljima koji su uvijek bili tu kada je trebalo pomoći.

Najveće hvala mojim roditeljima, braći i sestrama na velikoj podršci, strpljenju, povjerenju te ogromnom razumijevanju i bezgraničnoj ljubavi.

ZADATAK ZAVRŠNOG RADA

- Sušiti portland cement CEM I i usitnjenu građevinsku opeku pri 105 °C do konstantne mase. Usitnjenu građevinsku opeku prosijati kroz standardno sito 125 μm.

- Pripremiti vodene suspenzije portland cementa uz dodatak 0, 5, 10, 15, 20, 25 i 30 mas. % građevinske opeke te uz voda/kruto omjer, V/K=4.

- Provesti konduktometrijska mjerenja suspenzija pri temperaturi od 20 °C.

- Odrediti promjenu specifične provodnosti za sustav cement/pucolan u vremenu od 5, 10, 15, 20 i 25 sati te odrediti maksimalne vrijednosti specifične provodnosti za svaki dodatak opeke.

- Rezultate prikazati grafički i tabelarno.

SAŽETAK

U ovom radu konduktometrijskom metodom provedeno je određivanje specifične električne provodnosti cementnih suspenzija do 25 sati, bez dodatka i uz dodatak 5-30 mas. % mljevene otpadne građevinske opeke. Mjerenja su provedena u termostatu pri 20 °C i pri omjeru voda/kruto, V/K = 4.

Sve dobivene krivulje ovisnosti specifične električne provodnosti o vremenu imaju sličan grafički oblik s naglašenim vrhom maksimalne provodnosti. Rezultati pokazuju da povećanje dodataka otpadne građevinske opeke uzrokuje pad vrijednosti specifične električne provodnosti i ubrzava početak vezivanja za dodatke 5, 10 i 30 mas. % opeke, dok za preostale dodatke opeke odgađa početak vezivanja.

Dodatak opeke ne utječe na mehanizam odvijanja hidratacijskih procesa već na kinetičke parametre i dinamiku odvijanja procesa hidratacije cementa, budući da krivulje zadržavaju sličan oblik.

Ključne riječi: portland cement, otpadna građevinska opeka, specifična električna provodnost, konduktometar, hidratacija

SUMMARY

In this paper, the specific electrical conductivity of the cement suspensions was determined for up to 25 hours without and with addition of 5 - 30 wt. % waste building brick. The measurements were carried out in a thermostat at 20 °C and at the water/solid ratio W/S = 4.

All the resulting curves of dependence of specific electrical conductivity to hydration time have a similar graphical shape with a pronounced peak of maximum conductivity. The results show that the increase in the additions of the waste brick construction causes a fall in the value of specific electrical conductivity and accelerates the binding start for the addition of 5, 10 and 30 wt. % of brick, while the remaining brick additions delay the beginning of the binding.

The addition of waste brick does not affect the mechanism of hydration processes but on the kinetic parameters and the dynamics of the process of hydration of cement since the curves retain a similar shape.

Keywords: Portland cement, waste building brick, specific electrical conductivity, conductivity meter, hydration

SADRŽAJ

UVOD ... 1
1. OPĆI DIO ... 2
1.1. CEMENT ... 3
1.1.1. Vrste cementa ... 3
1.2. PORTLAND CEMENT ... 4
1.2.1. Kemijski sastav portland cementa ... 4
1.2.2. Osnove proizvodnje ... 7
1.2.3. Sirovine za portland cement ... 7
1.2.4. Proizvodnja portland cementa ... 8
1.2.5. Hidratacija portland cementa ... 9
1.3. DODATCI CEMENTU ... 15
1.3.1. Otpadna građevinska opeka ... 15
1.4. KONDUKTOMETRIJA ... 16
1.4.1. Instrumenti za mjerenje električne provodnosti ... 17
1.4.2. Specifična električna provodnost cementnih suspenzija ... 17
2. EKSPERIMENTALNI DIO ... 19
2.1. CILJ RADA ... 20
2.2. MATERIJALI ... 20
2.2.1. Portland cement, CEM I 42,5 R ... 20
2.2.2. Otpadna građevinska opeka ... 21
2.2.3. Voda za hidrataciju ... 21
2.3. PRIPREMA UZORAKA ... 22
2.4. OPIS APARATURE I POSTUPAK MJERENJA ... 23
2.5. ODREĐIVANJE KONSTANTE MJERNE ELEKTRODE KONDUKTOMETRA ... 24
3. REZULTATI I RASPRAVA ... 25
4. ZAKLJUČCI ... 30
5. LITERATURA ... 31

UVOD

Cement je hidrauličko mineralno vezivo koje se pretežito primjenjuje u građevinarstvu koji je među glavnim pokazateljima prosperiteta i razvitka društva. Cement se koristi kao zajednički naziv za sva u vodi netopljiva mineralna veziva koja pomiješana s vodom stvrdnjavaju i očvršćuju na zraku i pod vodom te prelaze u čvrsto stanje.

Izražena hidraulička svojstva se javljaju kao posljedica reakcija hidratacije, koji podrazumijeva reakcije između cementa i vode, pri čemu nastaju različiti hidratni i u vodi netopljivi ili vrlo slabo topljivi spojevi. Uvođenjem različitih dodataka u sustav cement/voda, sustav se proširuje i postaje složeniji. U ovom radu ispitivan je sustav uz dodatak 0-30 mas. % otpadne građevinske opeke.

Mjerenjem specifične električne provodnosti cementnih suspenzija određuje se utjecaj količine dodatka na procese u sustavu cement/voda te je moguće napraviti usporedbe dobivenih rezultata.

1. OPĆI DIO

1.1. CEMENT

Cement je mineralno vezivo, koje u građevinarstvu služi kao zajednički naziv za sve vrste veziva koje imaju izrazito hidraulička svojstva. Prema prijedlogu europske norme za cement ENV 197 – 1: "Cement je hidrauličko 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."[1] Cement se dobiva pečenjem mješavine vapnenca, gline i kvarca pri 1450 °C u fini prah. Pečenjem nastaje klinker koji se melje u fini prah s gipsom i drugim sastojcima pri čemu se dobiva cement.

1.1.1. Vrste cementa

Prema osnovnom kemijskom sastavu cementi se dijele na:

- aluminatne (boksitne) i
- silikatne.

Aluminatni cementi dobivaju se pečenjem vapnenca i boksita, a kao glavne minerale klinkera sadrže kalcijeve aluminate.[2]

Prema namjeni se dijele na:

- cemente opće namjene gdje spada većina silikatnih cemenata
- cemente posebne namjene ili specijalne cemente gdje spadaju:
- cementi niske topline hidratacije,
- sulfatno otporni cementi,
- bijeli cement i
- aluminatni cement.

Silikatni cementi su oni cementi čiji su glavni minerali klinkera silikati, a dobivaju se pečenjem vapnenca i lapora.

Prema sastavu se mogu podijeliti u podgrupe:

- obični portland cement,
- portland cement s dodatcima,
- pucolanski cement,

- metalurški cement,
- miješani cement i
- bijeli cement.

Prema europskom standardu EN 197 – 1, portland cement se dijeli na sljedećih pet skupina:

- CEM I – portland cement bez dodataka,
- CEM II – portland cement s miješanim dodatkom,
- CEM III – metalurški cement,
- CEM IV – pucolanski cement i
- CEM V – miješani (kompozitni) cement.[3]

1.2. PORTLAND CEMENT

Portland cement je anorgansko mineralno vezivo koje se koristi u graditeljstvu. Definicija portland cementa prema američkoj normi ASTM C 150 – 94: "Portland cement je hidraulički cement proizveden meljavom u prah klinkera koji se sastoji uglavnom od hidrauličkih kalcijevih silikata, a obično sadrži jedan ili više oblika kalcijevih sulfata koji su dodani za vrijeme meljave."[1]

1.2.1. Kemijski sastav portland cementa

Kemijskom analizom određene su glavne komponente koje čine cementni klinker: CaO, Al_2O_3, SiO_2 i Fe_2O_3, a postoje i sporedne komponente: MgO, K_2O, SO_3, P_2O_5, FeO itd. Kemijski sastav portland cementnog klinkera prikazan je u tablici 1.

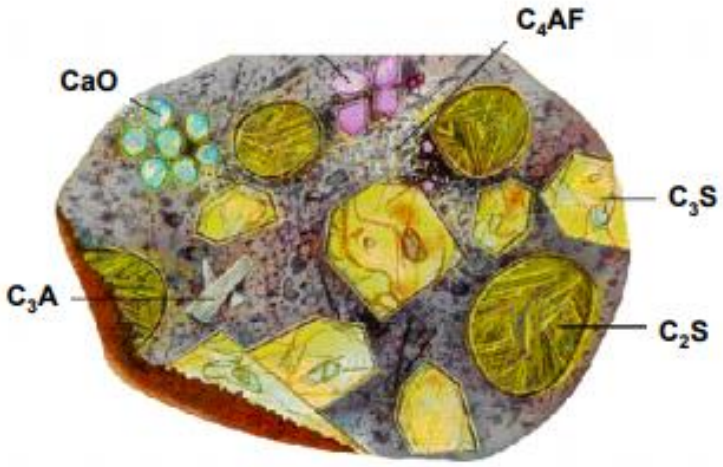
Tablica 1. *Kemijski sastav portlandskog klinkera*[3]

Sastojak	w, (mas. %)	Sastojak	w, (mas. %)
SiO_2	16-26	CaO	58-67
Al_2O_3	4-8	MgO	1-5
Fe_2O_3	2-5	$Na_2O + K_2O$	0-1
Mn_2O_3	0-3	SO_3	0,1-2,5
TiO_2	0-0,5	P_2O_5	0-1,5
Gubitak žar.	0-0,5		

Portland cement formira četiri glavne mineralne faze: alit, belit, aluminatna i feritna faza. Poprečni presjek zrna cementa prikazan je na slici 1. Zbog jednostavnosti prikaza te složenosti mineralnih spojeva hidratne i oksidne komponente prikazuju se dogovorenim kraticama:

C = CaO, S = SiO_2, A = Al_2O_3, F = Fe_2O_3, M = MgO,
K = K_2O, N = N_2O, $\hat{S}$ = SO_3, H = H_2O, $\hat{C}$ = $CaCO_3$

Na osnovi takvog prikaza glavne ili osnovne minerale klinkera koji nastaju u cementnom klinkeru i koji su osnovni nositelji fizikalno kemijskih te vezivnih svojstava konačnog proizvoda, cementa, prikazuju se kao:
trikalcijev-silikat, $3CaO \cdot SiO_2$,odnosno C_3S ili alit,
dikalcijev-silikat, $2CaO \cdot SiO_2$,odnosno C_2S ili belit,
trikalcijev-aluminat, $3CaO \cdot Al_2O_3$, odnosno C_3A ili aluminantna faza i
tetrakalcijev-aluminat-ferit, $4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3$, odnosno C_4AF ili feritna faza.[4]



Slika 1. *Poprečni presjek zrna cementa* [5]

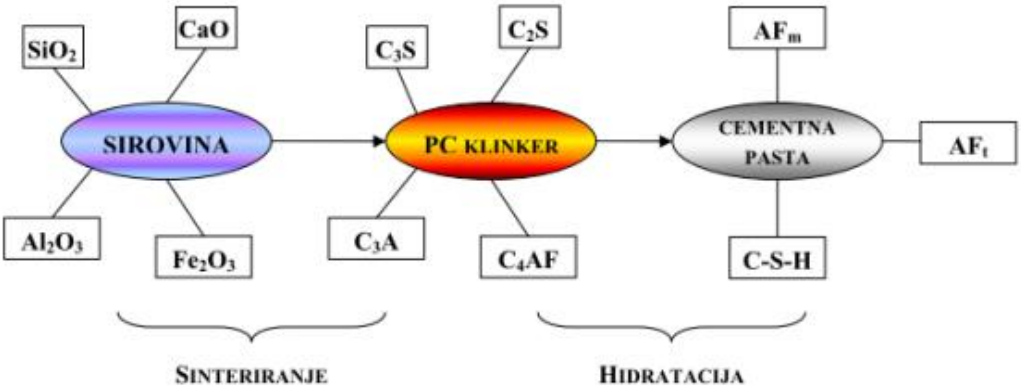
Minerali klinkera nisu čisti kemijski spojevi, nego su "onečišćeni" ugradnjom stranih izomorfnih iona pri čemu nastaju supstituirane faze. Ako čista faza ima više polimorfnih oblika, onda se ugradnjom "onečišćenja" formiraju supstituirane polimorfne modifikacije. Osnovna svojstva mineralnih faza u portland cementu prikazana su u tablici 2.

Tablica 2. *Osnovna svojstva vezivnih minerala cementnog klinkera (cementa)*[4]

Sastojak	Utjecaj na svojstva
C_3S – alit	• Vrlo dobro hidratizira i očvršćava, • Doprinosi ranoj čvrstoći (povećana toplina hidratacije, • Za cemente većih ranih čvrstoća treba povećati udio C_3S,
$\beta - C_2S$ – belit	• Sporo hidratizira i očvršćava, • Utječe na kasniji prirast čvrstoće (niska toplina hidratacije), • Za cemente niske topline hidratacije treba povećati količinu C_2S,
C_3A – aluminatna faza	• Doprinosi ranoj čvrstoći (velika toplina hidratacije), • Reakcijom sa sulfatima stvara etringit- što je nepoželjno, • Za sufatnootporne cemente treba smanjiti količinu C_3A
C_4AF – aluminat-feritna faza	• Nema značajnijeg utjecaja na svojstva, • Utječe jedino na boju cementa (više C_4AF →sivi cement, manje C_4AF →svjetliji cement).

1.2.2. Osnove proizvodnje

Proizvodnja portland cementa je složen tehnološki proces u kojem polazni materijal izmjeni svoj sastav i svojstva transformirajući se u portland cementni klinker koji nakon meljave s gipsom, u primjeni (uz dodatak vode) kao cementno vezivo (cementna pasta), ponovno mijenja sastav.[4] Prikaz promjene oblika tijekom pečenja i hidratacije dobivenog portland cementa prikazan je na slici 2.
Niz promjena može se prikazati shemom:



Slika 2. *Shematski prikaz promjene oblika tijekom pečenja i hidratacije dobivenog portland cementa*

1.2.3. Sirovine za portland cement

Sirovine za proizvodnju cementa, tj. cementnog klinkera mogu biti prirodni minerali ili industrijski prerađene sirovine. Polazni materijali moraju sadržavati glavne kemijske sastojke cementa, tj. CaO, Al_2O_3, SiO_2 te Fe_2O_3. Rijetko se u nekoj sirovini ti sastojci nalaze u željenom omjeru stoga se najčešće moraju odrediti omjeri za smjesu koja će imati jednu komponentu bogatu vapnom (vapnena komponenta) i drugu komponentu siromašnu vapnom, (glinena komponenta). Te dvije glavne komponente najčešće su vapnenac i glina ili vapnenac i lapor.[4]

1.2.4. Proizvodnja portland cementa

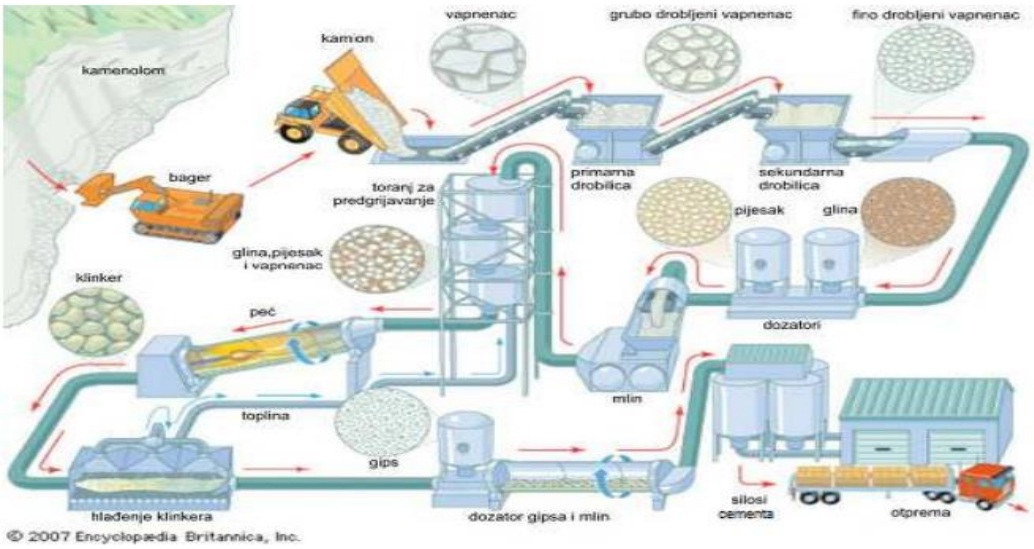
Proizvodnja portland cementa je složeni tehnološki proces, a sastoji se od velikog broja osnovnih i sporednih operacija i kemijskih procesa. Uobičajeno se cjeloviti tehnološki proces proizvodnje portland cementa sagledava kroz četiri podprocesa:

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

U ovim procesima dolazi do višestruke izmjene sastava i svojstava, prvo osnovne sirovine potom portland cementnog klinkera te zatim i cementne paste u eksploataciji. Polaznu smjesu za proizvodnju portland cementnog klinkera čine komponente vapnenca i gline koje se dodaju u omjeru: vapnenac : glinena komponenta = 3:1.[6]

Smjesa se zatim termički obrađuje pri temperaturi sinteriranja (1350 – 1450 °C) u rotacijskim pećima, pri čemu nastaje cementni klinker koji se zatim hladi i oslobađa od slobodnog vapna. Klinker se zatim melje uz dodatak 2 - 4 mas. % prirodnog gipsa, $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ i homogenizira u sitni prah portland cementa.

Kao dodatci portland cementnom klinkeru mogu se upotrijebiti: granulirana troska visokih peći, pucolani, leteći pepeli, pečeni škriljevci, vapnenac, filtarska SiO_2 prašina, punila (prirodna ili industrijska), te kalcij sulfat u obliku gipsa ili sadre. Proizvodnja cementa prikazana je shemom na slici 3.



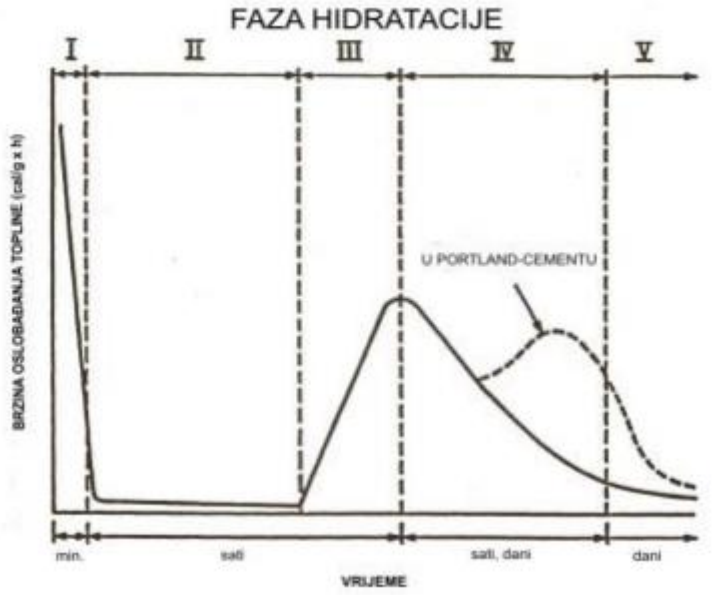
Slika 3. *Shema proizvodnje portland cementa*[6]

1.2.5. Hidratacija portland cementa

Zbog kompleksnosti sastava portland cementa i proces njegove hidratacije je vrlo složen, a hidratacija je proces koji se javlja kada se cement pomiješa s vodom. Odvija se niz kemijskih reakcija između cementa i vode, odnosno cementnog klinkera i sulfata (gipsa) s vodom, koja vremenom prelazi iz plastične, lakoobradljive cementne paste u čvrstu, kamenu sličnu tvar.

Taj nagli porast viskoznosti naziva se početak vezivanja, a kraj vezivanja očituje se u stabilizaciji oblika cementne paste što je posljedica stvaranja međusobno isprepletenih produkata hidratacije preko kojih se stvara konačno stanje, cementni kamen.

Kemijska reakcija između cementa i vode odvija se na granici faza vode i čestica cementa tvoreći, u početku, uglavnom kalcijev hidroksid i cementni gel te nešto etringita. Jedna od posljedica kemijske reakcije između cementnih sastojaka i vode je ugušćivanje do konačnog skrućivanja, tj. mijenja se iz materijalnog sustava koncentriranog flokulama u viskozno-elastičnu čvrstu strukturu. Reakcije hidratacije teku dok ne ponestane ili reaktanata ili slobodnoga prostora za formiranje hidratacijskih produkata, a to uvjetuje zaustavljanje reakcija. Napredovanje hidratacije cementa odražava se na razvoj kemijskih, fizikalnih, mehaničkih i električnih svojstava cementne paste ili betona, što čini osnovu za eksperimentalno praćenje hidratacije, mjerenje promjena kemijskog sastava, entalpije, brzine prolaska ultrazvuka, promjene volumena te promjene u konzistenciji i čvrstoći cementne paste. Parametri koji utječu na brzinu hidratacije su: vrsta cementa, vodocementni omjer, temperatura pri kojoj se odvija reakcija i prisutnost mineralnih i kemijskih dodataka. Reakcija hidratacije je brža pri višim temperaturama. Pojednostavljen način praćenja napredovanja reakcija hidratacije portland cementa je pomoću krivulja razvijanja topline (slika 4).



Slika 4. *Krivulja razvijene topline tijekom hidratacije C_3S -a i portland cementa* [7]

FAZA I – Predindukcijski period ili inicijalni period

U početnom periodu, nakon prvog kontakta C_3S-a s vodom čije se trajanje mjeri minutama, reakcije su ekstremno brze uz nagli razvoj topline hidratacije, tj. brzi prijelaz Ca^{2+} iona u otopinu. Faza započinje nakon što je voda dodana cementu. Početna visoka vrijednost topline hidratacije uzrokovana je reakcijom C_3A i gipsa kojom nastaje etringit. Za vrijeme ove faze alkalnost cementne paste se naglo povećava na pH veći od 12. Formiranje etringita usporava hidrataciju C_3A te brzina reakcije naglo pada i nastupa indukcijski period. Faza traje od 15 do 30 minuta. Budući da ova faza nastaje u betonari ili u mikseru, pri čemu je beton u plastičnom stanju, jedini utjecaj ove faze je na temperaturu svježeg betona.

FAZA II – Indukcijski period

Indukcijski period je period u kojem gotovo nema reakcija. Na slici 4 se to vidi kao kontinuirani stupanj hidratacije. Ovo je faza u kojoj je moguća ugradnja i rukovanje portland cementom, tj. betonom. Prije početka vezivanja može doći do izdvajanja vode. Faza traje između 1 i 3 sata pri sobnoj temperaturi. Početak vezivanja uglavnom nastaje na kraju ove faze i cementna pasta postaje zamjetno kruća. Kada koncentracija kalcijevih i hidroksidnih iona dosegne kritičnu vrijednost reakcije C_3S i C_3A nastavljaju se ubrzanim tijekom te nastupa faza akceleracije.

FAZA III – Period akceleracije

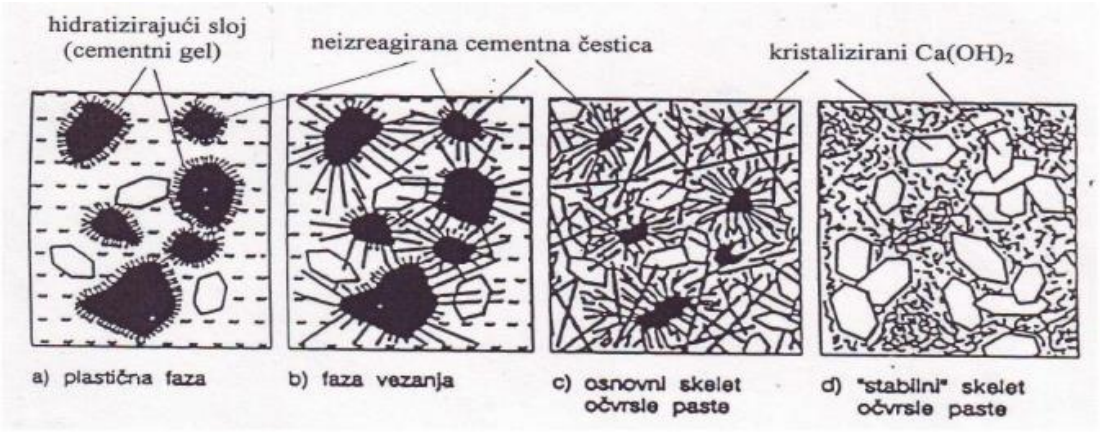
U ovoj fazi postiže se maksimalna brzina oslobađanja topline hidratacije. Period akceleracije može trajati od 3 do 12 sati ovisno o kemijskom sastavu cementa i temperature njegovanja. Tijekom ove faze cementna pasta je podložna jakom puzanju ukoliko je izložena opterećenju. Faza se ubrzava prisutnošću alkalija i povećanjem finoće mliva cementa.

FAZA IV – Period usporavanja

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

FAZA V – Period difuzije

U ovoj fazi hidratacije cementa završavaju sve reakcije, a beton dostiže konačnu čvrstoću.[7] Na slici 5 prikazano je nastajanje strukture očvrsle cementne paste.



Slika 5. *Shematski prikaz nastajanja strukture očvrsle cementne paste*

Da bi se razumjela fizikalna i mehanička svojstva cementa, kao i utjecaj aditiva, potrebno je poznavati proces hidratacije glavnih konstituenata portland cementa i karakteristike cementne paste.

Hidratacija alita, C_3S

Trikalcijev silikat (alit), glavni je sastojak svih vrsta portland cementa. Njegov udio najčešće prelazi 50%, a zajedno s belitom čini oko 75 - 80% aktivne mineralne komponente u portland cementu. Najreaktivniji je kalcijev silikat, što je posljedica različite strukture tog spoja u odnosu na strukture drugih silikata. Strukturna formula C_3S-a bi se trebala pisati kao $Ca_3O(SiO_4)$ što nam pokazuje da kristali C_3S-a uz ione kalcija i silikatne tetraedarske grupe sadrže i ione kisika, a to nije karakteristično ni za jednu drugu strukturu kalcijeva silikata, što pokazuje zašto je alit reaktivniji prema vodi od drugih silikata. Hidratacija C_3S prikazuje se jednadžbom:

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

ili

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

To je egzoterman proces, u kojem se oslobađa $Ca(OH)_2$, znan kao portlandit (CH) te nastaje slabo kristalični produkt koji je predstavljen kao $C_3S_2H_3$, a u kemiji cementa se naziva C- S – H produktom. On je glavni nositelj razvoja mehaničkih osobina u cementnom vezivu poslije 7 i 28 dana.[4]

Hidratacija belita, C_2S

Dikalcijev silikat (belit), C_2S, hidratizira prema jednadžbi:

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

ili

$$2C_2S + 4H \rightarrow C_3S_2H_3 + CH \quad (4)$$

Reakcija je egzotermna, ali manje nego hidratacija C_3S. Produkti reakcije su isti kao produkti reakcije u sustavu C_3S-voda, samo što reakcija između C_2S i vode ide 10 do 30 puta sporije, prije nego reakcije postanu kontrolirane difuzijom. Ako se usporedi količina nastalog CH (kalcijev hidroksid) kod hidratacije belita i kod hidratacije alita, vidi se da je količina nastalog CH znatno veća kod hidratacije alita, dok je među

produktima hidratacije C_2S razmjerno veći udio C – S - H produkta. Ti odnosi su jako bitni za svojstva očvrslog cementa. Toplina hidratacije koja se razvija kod belita je znatno niža od topline hidratacije razvijene kod alita. Nakon 28 dana hidratacije belit postaje glavni nositelj razvoja čvrstoće.[4]

Hidratacija C_3A, aluminat

Trikalcijev aluminat (aluminatna faza), C_3A, najaktivniji je mineral klinkera, te je njegova hidratacija jako važan korak u procesu hidratacije cementa. Ima veliki utjecaj na svojstvo vezivanja cementa, reologiju svježega i rano očvršćivanje cementnog kompozita. Hidratacija čiste aluminatne faze, može se opisati jednadžbom:

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

ili

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

Nastali hidrati kristaliziraju u obliku tankih heksagonskih pločica, a zbog visoke topline hidratacije raste temperatura te heksagonski hidrati prelaze u kubične hidrate:

$$C_4AH_{13} + C_2AH_8 \rightarrow 2C_3AH_6 + 9H \quad (7)$$

U prisutnosti vapna (CH), reakcija se odvija prema jednadžbi:

$$C_3A + CH + 12H \rightarrow C_4AH_{13} \quad (8)$$

Uz prisutnost gipsa ($C\bar{S}H_2$), nastali C_4AH_{13} daje etringit, $C_3A(C\bar{S})_3H_{32}$:

$$C_3A + 3C\bar{S}H_2 + 26H \rightarrow C_3A(C\bar{S})_3H_{32} \quad (9)$$

Nastali etringit je netopljiv u otopini $C\bar{S}H_2$ i taloži se na površini C_3S zrna, što stvara prepreku brzoj hidrataciji. Difuzija kroz nastali etringitni sloj kontrolira brzinu hidratacije. Kada se gips utroši, etringit reagira sa nastalim C_4AH_{13} i nastaje monosulfat aluminat hidrat $C_4A\bar{S}H_{12}$, prema jednadžbi:

$$2C_4AH_{13} + C_3A(C\bar{S})_3H_{32} \rightarrow 3C_4A\bar{S}H_{12} + 2CH + 20H \quad (10)$$

C_3A koji je preostao dalje hidratizira i stvara C_4AH_{13} tako da je konačni produkt hidratacije čvrsta otopina $C_4A\bar{S}H_{12}$ i C_4AH_{13}.[5]

Hidratacija C_4AF

Aluminat ferit, C_4AF, najmanje je istraživana komponenta cementnog klinkera. U prisutnosti CH, hidratacijom C_4AF nastaje željezom (III) djelomično supstituirana faza C_4AH_{13} prema jednadžbi:

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

U prisutnosti kalcijeva hidroksida (CH) i gipsa, $C\bar{S}H_2$, hidratacijom feritne faze nastaje etringitna faza prema jednadžbi:

$$C_2A_{0,5}F_{0,5} + CH + 3C\bar{S}H_2 + 25H \rightarrow \underset{\text{AFt – faza}}{C_3A_{0,5}F_{0,5}(C\bar{S})_3H_{32}} \quad (12)$$

Kada se sav gips utroši, tada $C_4A_{0,5}F_{0,5}H_{13}$ reagira s etringitnom fazom, AFt , i prelazi u monosulfatni hidrat ili AFm fazu prema jednadžbi:

$$2C_4A_{0,5}F_{0,5}H_{13} + \underset{\text{AFt – faza}}{C_3A_{0,5}F_{0,5}(C\bar{S})_3H_{32}} \rightarrow \underset{\text{AFm – faza}}{3(C_3A_{0,5}F_{0,5}C\bar{S}H_{12})} + 2CH + 20H \quad (13)$$

Feritna faza utječe na čvrstoću podjednako u svim periodima te njezin utjecaj na brzinu razvoja čvrstoće nije primjetan.[5]

1.3. DODATCI CEMENTU

1.3.1. Otpadna građevinska opeka

Građevinski otpad je raznovrstan i može predstavljati značajne sekundarne sirovine. Nastaje svakodnevno, uglavnom u procesu izgradnje, obnavljanja ili rušenja zgrada ili nekih drugih objekata, izgradnje i obnavljanja putova, mostova itd. i to u vrlo velikim količinama. Stoga je neupitna težnja za njegovim što boljim iskorištenjem, što podrazumijeva njegovu obradu (recikliranje) i ponovnu upotrebu. Recikliranjem i ponovnom primjenom građevinskog otpada teži se ka smanjivanju velikih količina otpada koji nastaju rušenjem, rekonstrukcijom i izgradnjom građevina koji bi završio na deponiju, očuvanju mineralnih resursa koji bi bili utrošeni za potpuno nove građevinske proizvode.

Osnovni procesi recikliranja materijala su:

- sortiranje,
- lomljenje i
- ispitivanje.

Kako bi se dobili agregati koji se primarno mogu koristiti kao reciklirani agregat za izgradnju cesta ili nakon dodatnih ispitivanja i kao agregat za proizvodnju betonskih proizvoda. Građevinski otpad i to oko 80%, ovisno o podrijetlu i sastavu, uz određene tehnologije recikliranja može se ponovno iskoristiti kao ekonomski vrijedna sirovina za uporabu. Reciklirana opeka se uspješno može upotrijebiti kao agregat za proizvodnju betona i ukloniti iz protoka građevinskog otpada, a to vodi do očuvanja prirodnih resursa, ali stvara i novu vrijednost.[8] Samljevena otpadna građevinska opeka prikazana je na slici 6.



Slika 6. *Samljevena otpadna građevinska opeka*

1.4. KONDUKTOMETRIJA

Konduktometrija je elektroanalitička metoda kojom se mjeri električna vodljivost pri praćenju procesa hidratacije cementa. Zasniva se na mjerenju električne vodljivosti, tj. na brzini prijenosa električnog naboja kroz tvar, koja je posljedica slobodnih nosilaca električnih naboja. Kod poluvodiča su to elektroni i šupljine, kod metala su to elektroni, a u otopinama i talinama soli prenosioci električnih naboja jesu ioni. Kod elektrolitnih otopina kao što je otopina cement – voda električna vodljivost ovisi o koncentraciji iona i o njihovoj pokretljivosti pod utjecajem električnoga polja, a svi prisutni ioni sudjeluju u električnoj vodljivosti. Mjerenjem električne vodljivosti otopine može se odrediti ukupna koncentracija iona u otopini, a mjerenja se vrše u konduktometrijskim ćelijama.[9]

U otopini elektrolita između dvije metalne elektrode, koje su priključene na vanjski izvor napona, uspostavlja se električno polje. Pod utjecajem električnog polja dolazi do putovanja iona prema elektrodama, pri tome negativni elektroni putuju prema pozitivnoj elektrodi, a pozitivni prema negativnoj elektrodi. Takvo usmjereno gibanje iona kroz otopinu predstavlja električnu struju. Mjerenjem izmjenične struje, koja nastaje uslijed narinutog napona, može se odrediti vodljivost elektrolita. Prema Ohmovom zakonu, jakost električne struje kroz otopinu ovisi o električnom otporu otopine i o narinutom naponu. Električna vodljivost je recipročna vrijednost električnog otpora, a jedinica je Siemens (S =Ω^{-1}).

Električna vodljivost otopine u ćeliji ovisi o koncentraciji i električnoj provodljivosti iona, o presjeku stupca otopine između elektroda kroz što se odvija tok električne struje i o razmaku između elektroda ćelije, prema relaciji:

$$G = \kappa \frac{A}{l} \tag{14}$$

gdje je

κ - električna provodnost, odnosno električna konduktivnost otopine,

A - površina presjeka otopine kroz koji se odvija tok struje,

l - razmak između elektroda ćelije.

Omjer l/A naziva se konstantom ćelije, a određuje se eksperimentalno, tako da se mjeri vodljivost otopine kojoj je provodnost poznata. Upotrebom konduktometrijske ćelije s

poznatom konstantom ćelije može se odrediti električna provodnost ispitivane otopine mjerenjem vodljivosti, prema relaciji:

$$\kappa = G \cdot C \tag{15}$$

gdje je

κ – električna provodnost, $\mathrm{Scm^{-1}}$

C – konstanta konduktometrijske ćelije, $\mathrm{cm^{-1}}$

G – električna vodljivost, S.

Frekvencija izmjeničnog napona izabire se ovisno o električnoj provodnosti ispitivane otopine, stoga se kod većih provodnosti primjenjuje izmjenični napon frekvencije od 50 Hz do 1000 Hz. Što je veća frekvencija točnost mjerenja je veća.[10]

1.4.1. Instrumenti za mjerenje električne provodnosti

Mjerenje električne provodnosti može se vršiti različitim mjernim instrumentima. Konduktometrijska ćelija predstavlja impedanciju odnosno električni specifični otpor koju čini otporna i kapacitetna komponenta. Kompleksni otpor ćelije može se većinom predočiti kao serijski spoj otpornika i kondenzatora. Impedancija konduktometrijske ćelije mjeri se uz pomoć impedancijskog mjernog mosta. Impedancijskim mostom se postižu vrlo točna mjerenja, no danas se isključivo koriste instrumenti s izravnim očitanjem vodljivosti u kojima su glavni električki dijelovi izrađeni uz uporabu operacijskih pojačala. Kao izvor signala pobude rabe se elektronički oscilatori s pomoću kojih se dobiva izmjenični sinusni napon željenih frekvencija (od 1 do 4 Hz). Mnoge suvremene mjerne naprave imaju urađene mikroprocesore kojima se obavlja automatska promjena frekvencije signala pobude, kontrola procesa mjerenja, promjena mjernog područja, obrada i prikaz izmjerenih veličina.[10]

1.4.2. Specifična električna provodnost cementnih suspenzija

Specifična električna provodnost cementne suspenzije ovisi o koncentraciji prisutnih iona i njihovoj pokretljivosti pod utjecajem električnog polja. Za vrijeme hidratacije, praćenjem električne provodnosti mogu se dobiti informacije o dinamici sustava i o reakcijama koje se odvijaju tijekom stvaranja očvrsle cementne suspenzije. Vrijeme pojave maksimuma specifične električne provodnosti zapravo predstavlja

vrijeme početka vezivanja. Tijek hidratacije može se podijeliti na nekoliko karakterističnih perioda. Kod početka hidratacije dolazi do velikog rasta specifične električne provodnosti jer ioni prelaze u otopinu, uzrokujući povećanje koncentracije kalcijevih i aluminatnih iona, sulfata te alkalija u tekućoj fazi. Ovi spojevi doprinose povećanju tih koncentracija: Ca-sulfati povišenju Ca^{2+} i OH^{-}, Ca-aluminati (i feriti) povišenju Ca^{2+} i $Al(OH)_4{}^{-}$, alkalijski sulfati povišenju K^{+}, Na^{+} i $SO_4{}^{2-}$.[5]

Zatim slijedi period mirovanja koji traje nekoliko sati, tijekom kojeg dolazi do porasta koncentracija Ca^{2+} iona u tekućoj fazi pri čemu se povećava specifična provodnost. U ovom periodu dolazi do pojave maksimalne vrijednosti specifične električne provodnosti uslijed čega otopina postaje prezasićena i počinje taloženje $Ca(OH)_2$ što uzrokuje smanjenje provodnosti i označava početak perioda akceleracije. Za vrijeme tog perioda nastavlja se kristalizacija $Ca(OH)_2$ iz otopine i rast C-$\bar{S}$H faza te dalje opadanje provodnosti i razvijanje velike topline hidratacije. Zatim započinje period usporavanja gdje se postupno ugušćuje hidratacijski produkt i pri čemu se smanjuje poroznost i prijelaz iona na granici čvrsto-tekuće. Posljednji period je period difuzije koji je potpuno kontroliran difuzijom iona, tijekom kojeg opada specifična provodnost.

2. EKSPERIMENTALNI DIO

2.1. CILJ RADA

U eksperimentalnom dijelu rada ispitivan je utjecaj otpadne građevinske opeke na pojavu maksimuma električne provodnost cementne suspenzije. Cementne suspenzije su bile pripravljene od cementa CEM I 42,5 R pri temperaturi od 20 °C i omjeru voda/kruto, V/K=4 uz dodatak 5 – 30 mas. % otpadne opeke. Nakon toga se suspenzijama kontinuirano prati specifična električna provodnost do pojave maksimuma.

2.2. MATERIJALI

2.2.1. Portland cement, CEM I 42,5 R

U radu je korišten portland cement prema normi (HRN EN 197-1) CEM I 42,5 R kao komercijalni proizvod tvornice CEMEX Hrvatska iz Kaštel Sućurca.[11] Karakteristike korištenog cementa su: vrlo visoka rana i konačna čvrstoća, kratak period početka vezivanja, optimalna obradivost te znatan razvoj topline hidratacije. Kemijski sastav i fizikalno-mehanička svojstva portland cementa CEM I prikazani su u tablici 3.

Tablica 3. *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^2g^{-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		

2.2.2. Otpadna građevinska opeka

Otpadna građevinska opeka je izlomljena, samljevena u tarioniku i mlinu. Nakon toga je osušena do konstantne mase pri temperaturi od 105 °C te prosijana kroz standardno sito 125 μm. Kemijski sastav je prikazan u tablici 4.

Tablica 4. *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

2.2.3. Voda za hidrataciju

Za pripremu cementnih suspenzija korištena je voda specifične električne provodnosti 6,73 μS/cm.

2.3. PRIPREMA UZORAKA

Cementne suspenzije za konduktometrijska mjerenja pripravljene su od cementa CEM I osušenog do konstantne mase pri temperaturi 105 °C i redestilirane vode, uz dodatak različitih udjela otpadne građevinske opeke također osušene pri temperaturi od 105 °C. Masa uzorka, izvagana na analitičkoj vagi, je bila konstantna, 50 g. Udjeli otpadne građevinske opeke iznosili su w = 5, 10, 15, 20, 25 i 30 mas. % u odnosu na cement. Nakon što je dobiven homogeni prah miješanjem na suho cementa i otpadne građevinske opeke, prah se dodaje u 200 mL redestilirane vode termostatirane pri 20 °C uz voda/kruto omjer (V/K) = 4. Elektroda konduktometrijske ćelije se stavlja u mjernu posudu u kojoj se još nalazi i miješalica zbog homogenizacije suspenzije. Uz pomoć konduktometrijske ćelije, koja je povezana s konduktometrom, vrši se mjerenje specifične električne provodnosti čije se vrijednosti upisuju u računalni program svakih 5 minuta. U tablici 5 prikazani su udjeli otpadne građevinske opeke i portland cementa u masi uzorka od 50 g.

Tablica 5. *Različiti udjeli otpadne građevinske opeke i portland cementa u masi uzorka od 50 g*

Uzorak	w (otpadne građevinske opeke), %	m (CEM I), g	m (otpadne građevinske opeke), g
$\mathbf{C_0}$	0	50,0	0,0
$\mathbf{C_5}$	5	47,5	2,5
$\mathbf{C_{10}}$	10	45,0	5,0
$\mathbf{C_{15}}$	15	42,5	7,5
$\mathbf{C_{20}}$	20	40,0	10,0
$\mathbf{C_{25}}$	25	37,5	12,5
$\mathbf{C_{30}}$	30	35,0	15,0

2.4. OPIS APARATURE I POSTUPAK MJERENJA

Za praćenje procesa hidratacije cementa korišten je mikroprocesorski konduktometar MA 5964 – ISKRA. Konduktometar je visoko precizni uređaj povezan na osobno računalo koje pohranjuje dobivene vrijednosti mjerenja u točno određenim vremenskim intervalima. Mjerno područje specifične električne provodnosti je od 10^{-3} μS/cm do $1.3 \cdot 10^{3}$ mS/cm u temperaturnom području od -50 do 200 °C uz veliku univerzalnost i jednostavnost pri mjerenju. Za pohranjivanje podataka u računalu koristi se serijski digitalni izlaz RS 232 C.

Elektroda konduktometrijske ćelije koja je korištena za mjerenje izrađena je od nehrđajućeg čelika (prokroma) s konstantom elektrode C = 0,2834 cm^{-1}. Kao referentni uzorak za određivanje konstante ćelije korištena je standardna otopina KCl, 0,1 mol/L, standardne vodljivosti κ = 12,9 mS/cm, pri 25 °C.

Pripremljen uzorak cementne suspenzije stavlja se u vodenu kupelj zadane, termostatirane temperature od 20 °C. U mjernoj posudi uronjena je elektroda konduktometrijske ćelije i miješalica. Mjerenja specifične električne provodnosti se svakih 5 minuta bilježe na računalu, a mjerenje završava kad se postigne maksimalna specifična provodnost. Na slici 7 prikazana je aparatura za određivanje specifične provodnosti.



a) **b)**

Slika 7. *Aparatura za određivanje specifične električne provodnosti*

a) *mjerna posuda u termostatiranoj vodenoj kupelji*

b) *konduktometar MA 5964 - ISKRA*

2.5. ODREĐIVANJE KONSTANTE MJERNE ELEKTRODE KONDUKTOMETRA

Za kalibriranje ćelije odnosno za utvrđivanje konstante elektrode koristi se otopina KCl čija koncentracija iznosi 0,1 mol/L. Postupak se provodi tako da se ćelija za termostatiranje ispuni vodom i standardnom otopinom u čašici te se termostatira pri temperaturi od 20 °C. Zatim se uranja elektroda, a mjehurići zraka se uklanjaju laganom vrtnjom. Nakon uključivanja konduktometra, unose se odgovarajuće vrijednosti za konstantu mjerne elektrode, trenutnu i referentnu temperaturu.

Elektrodu je potrebno isprati tri puta destiliranom vodom te jednom otopinom KCl kako bi se održala konstanta mjerne elektrode i kako bi mjerenje bilo što točnije. Kada se postigne konstantna temperatura, vrši se očitavanje mjernih vrijednosti. Ako izmjerena provodnost odstupa od očekivane mjerne vrijednosti otopine KCl tada se upisuje druga vrijednost konstante mjerne elektrode dok se ne dobije zadovoljavajuća provodnost otopine. Određena vrijednost konstante mjerne elektrode iznosi 0,2834 cm^{-1}.

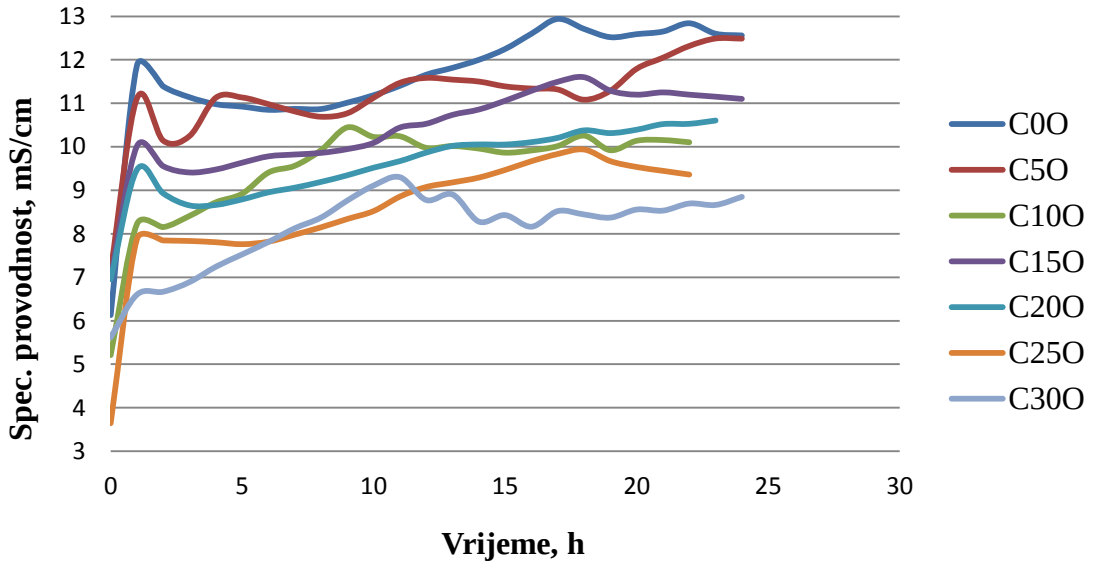
3. REZULTATI I RASPRAVA

Primjenom konduktometrijske metode za mjerenje specifične električne provodnosti cementnih suspenzija, dobiveni su rezultati ovisnosti specifične električne provodnosti (mS/cm) o vremenu uz dodatak (0-30) mas. % otpadne građevinske opeke koji su prikazani u tablici 6 i na slici 8.

Tablica 6. *Rezultati određivanja specifične električne provodnosti cementne suspenzije uz dodatak 0 - 30 mas. % otpadne građevinske opeke*

Vrijeme, H	**Specifična električna provodnost, mS/cm**						
	C0O	**C5O**	**C10O**	**C15O**	**C20O**	**C25O**	**C30O**
0	6,131	7,160	5,211	6,984	6,956	3,645	5,616
1	11,873	11,115	8,225	10,016	9,474	7,881	6,602
2	11,388	10,140	8,154	9,553	8,929	7,847	6,668
3	11,139	10,248	8,411	9,410	8,652	7,835	6,890
4	10,979	11,129	8,724	9,478	8,664	7,806	7,243
5	10,924	11,134	8,921	9,635	8,791	7,761	7,526
6	10,850	10,980	9,408	9,781	8,953	7,819	7,812
7	10,871	10,813	9,564	9,823	9,060	7,981	8,127
8	10,869	10,691	9,923	9,860	9,193	8,149	8,373
9	11,015	10,771	10,446	9,947	9,346	8,341	8,765
10	11,186	11,128	10,227	10,091	9,520	8,523	9,110
11	11,402	11,471	10,242	10,443	9,671	8,856	9,301
12	11,658	11,584	9,976	10,529	9,867	9,076	8,776
13	11,816	11,544	10,017	10,735	10,021	9,181	8,904
14	12,000	11,500	9,959	10,857	10,054	9,292	8,280
15	12,249	11,389	9,865	11,059	10,052	9,468	8,429
16	12,600	11,339	9,916	11,287	10,107	9,669	8,163
17	12,940	11,318	10,017	11,495	10,206	9,835	8,522
18	12,710	11,082	10,257	11,600	10,378	9,937	8,444
19	12,520	11,288	9,921	11,290	10,315	9,670	8,372
20	12,590	11,794	10,139	11,198	10,393	9,536	8,558
21	12,650	12,048	10,155	11,251	10,522	9,447	8,533
22	12,840	12,318	10,104	11,198	10,528	9,362	8,696
23	12,600	12,490		11,152	10,604		8,663
24	12,560	12,487		11,101			8,849

Polja označena ljubičastom bojom označavaju maksimalnu vrijednost specifične električne provodnosti u svakom mjernom uzorku.



Slika 8. *Ovisnosti specifične električne provodnosti o vremenu za cementne suspenzije CEM I uz dodatke 0 – 30 mas. % opeke uz V/K = 4 i T = 20 °C*

U uzorku čistog cementa vrijednost maksimalne specifične električne provodnosti iznosi 12,94 mS/cm, dok dodatkom otpadne opeke dolazi do smanjenja provodnosti. U uzorku gdje je dodatak opeke 5 % maksimalna provodnost iznosi 11,584 mS/cm, a za 30 % iznosi 9,301 mS/cm.

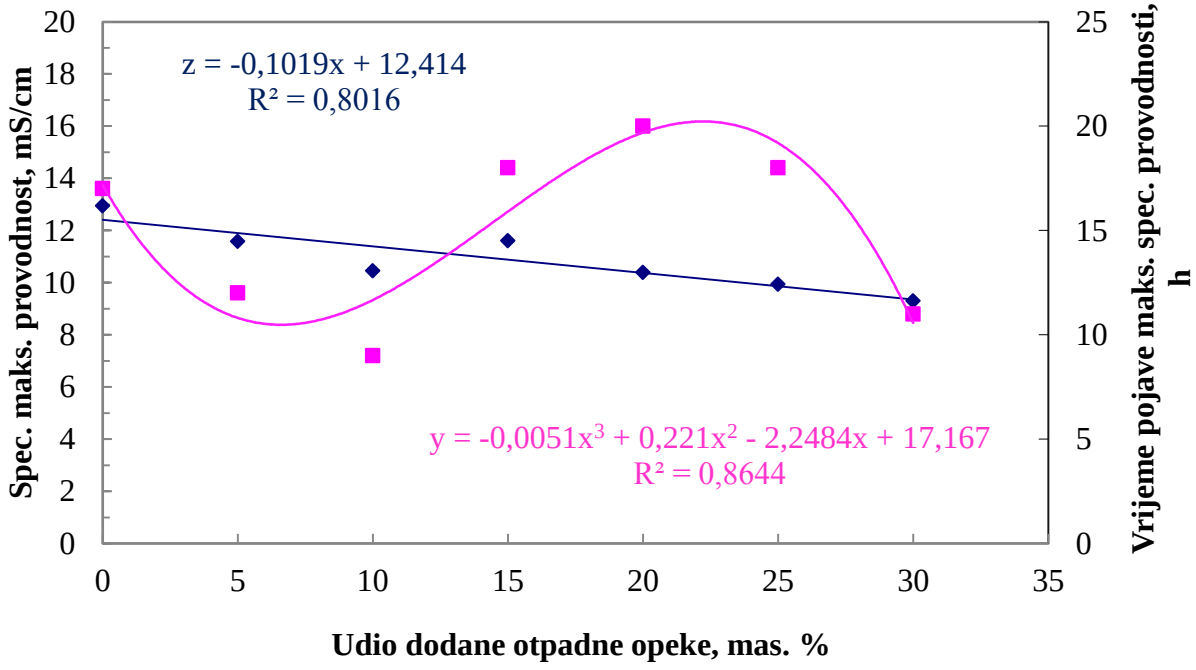
Dodatak od 5, 10 i 30 mas. % opeke ubrzava početak vezivanja dok ostali dodatci uzrokuju odgađanje početka vezivanja. Ovakva nepravilnost u mjerenjima može se prepisati različitim reakcijskim uvjetima u laboratoriju, posebno zbog činjenice da su mjerenja provedena u otvorenoj čaši tijekom ljetnog perioda.

Na temelju dobivenih rezultata prikazanih u tablici 6 ovisnost maksimalne specifične provodnosti i vremena pojave maksimalne specifične provodnosti o dodanoj otpadnoj građevinskoj opeci prikazani su u tablici 7 i na slici 9.

Tablica 7. *Prikaz rezultata ovisnosti maksimalne specifične provodnosti i vremena pojave maksimalne specifične provodnosti o udjelu dodane opeke*

Uzorak	Maksimalna specifična provodnost, mS/cm	Vrijeme pojave maksimalne specifične provodnosti, h
C0	12,940	17
C5	11,584	12
C10	10,446	9
C15	11,600	18
C20	10,393	20
C25	9,937	18
C30	9,301	11

Slika 9. *Ovisnost maksimalne specifične provodnosti i vremena pojave maksimalne specifične provodnosti o udjelu dodane otpadne građevinske opeke*



Pomoću ovih modela moguće je procijeniti vrijednost maksimalne specifične provodnosti i vrijeme pojave maksimalne specifične provodnosti za uzorke cementnih suspenzija uz različite dodatke otpadne građevinske opeke. Prema slici 9 ovisnost specifične provodnosti o udjelu otpadne opeke opisana je funkcijom:

$$z = -0{,}1019x + 12{,}414 \tag{16}$$

A ovisnost vremena pojave maksimalne specifične provodnosti o udjelu dodane otpadne građevinske opeke opisuje funkcija:

$$y = -0{,}0051x^3 + 0{,}221x^2 - 2{,}2484x + 17{,}167 \tag{17}$$

gdje je:

x – količina dodane otpadne građevinske opeke, mas. %

z – maksimalna specifična provodnost, mS/cm

y – vrijeme pojave maksimalne specifične provodnosti, h

Primjer proračuna maksimalne specifične provodnosti i vremena pojave maksimalne specifične provodnosti za dodatak otpadne građevinske opeke 17 mas. %:

$z = -0{,}1019x + 12{,}414$

$z = -0{,}1019 \cdot 17 + 12{,}414$

$z = 10{,}6817$ mS/cm

$y = -0{,}0051x^3 + 0{,}221x^2 - 2{,}2484x + 17{,}167$

$y = -0{,}0051 \cdot 17^3 + 0{,}221 \cdot 17^2 - 2{,}2484 \cdot 17 + 17{,}167$

$y = 17{,}7569$ h

4. ZAKLJUČCI

Iz navedenih rezultata mogu se izvući sljedeći zaključci:

- Konduktometrijska metoda omogućuje kontinuirano praćenje promjene specifične električne provodnosti u portland cementnim suspenzijama uz različite dodatke otpadne građevinske opeke.

- Dodatak građevinske opeke smanjuje specifičnu električnu provodnost u sustavu suspenzija portland cement/voda. Dodatkom opeke u iznosima 5, 10 i 30 mas. % ubrzava se početak vezivanja, dok se za preostale dodatke odgađa početak vezivanja.

- Budući da krivulje zadržavaju sličan oblik kao i krivulja suspenzije portland cementa bez dodatka opeke, može se zaključiti da dodatak otpadne opeke ne utječe na mehanizam hidratacije već samo na kinetičke parametre hidratacijskih procesa portland cementa.

- Pomoću dobivenog modela mogu se predvidjeti vrijednosti maksimalne specifične provodnosti te početak vezivanja u suspenzijama portland cementa uz dodatak opeke do 30 mas. %.

5. LITERATURA

1. D. Jozić, Materijali u graditeljstvu, Kemijsko-tehnološki fakultet, Split, 2018.
2. https://rudar.rgn.hr/, Cement, (11. rujan 2018.)
3. P. Krolo, Tehnologija veziva i kompozitnih materijala, Kemijsko-tehnološki fakultet, Split, 1999.
4. A. Đureković, Cement, cementni kompozit i dodaci za beton, Školska knjiga i IGH, Zagreb, 1996.
5. J. Zelić, Z. Osmanović, Čvrstoća i trajnost cementnih kompozita, Kemijsko-tehnološki fakultet, Split, 2014.
6. D. Barbir, Studija utjecaja štetnih otpada na procese hidratacije i fizikalno-kemijska te mehanička svojstva cementnih kompozita, doktorska disertacija, Kemijsko-tehnološki fakultet, Split, 2013.
7. N. Bjelić, Praćenje transformacije cementnih kompozita iz pseudo-viskoznog u kruto stanje elastičnim valovima, Građevinski fakultet, Zagreb, 2009.
8. http://www.gradimo.hr/clanci (12. 9. 2018.)
9. I. Piljac, Senzori fizikalnih veličina i elektroanalitičke metode, RMC, Zagreb, 2010.
10. Tehničko uputstvo za korištenje konduktomera MA-5964, ISKRA, 1985.
11. http://www.cemex.hr/CEMI42,5R.aspx, (13. rujan 2018.)