

Određivanje svojstva hidratiziranih cementnih kompozita uz dodatak otpadnog ambalažnog stakla pomoću toplinske analize (TG/DTG)

Buterin, Šime

Master's thesis / Diplomski rad

2021

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:167:155673>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-10-11**

Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE U SPLITU
KEMIJSKO – TEHNOLOŠKI FAKULTET

**ODREĐIVANJE SVOJSTAVA HIDRATIZIRANIH CEMENTNIH
KOMPOZITA UZ DODATAK OTPADNOG AMBALAŽNOG
STAKLA POMOĆU TOPLINSKE ANALIZE (TG/DTG)**

DIPLOMSKI RAD

ŠIME BUTERIN

295

Split, listopad 2021

SVEUČILIŠTE U SPLITU
KEMIJSKO - TEHNOLOŠKI FAKULTET
DIPLOMSKI STUDIJ KEMIJSKE TEHNOLOGIJE
SMJER: MATERIJALI

**ODREĐIVANJE SVOJSTAVA HIDRATIZIRANIH CEMENTNIH
KOMPOZITA UZ DODATAK OTPADNOG AMBALAŽNOG
STAKLA POMOĆU TOPLINSKE ANALIZE (TG/DTG)**

ŠIME BUTERIN

295

Split, listopad, 2021.

UNIVERSITY OF SPLIT
FACULTY OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGY
GRADUATE STUDY OF CHEMICAL TECHNOLOGY
ORIENTATION: MATERIALS

**DETERMINATION OF HYDRATED CEMENT COMPOSITES
PROPERTIES WITH ADDITION OF WASTE CONTAINER GLASS
USING THERMAL ANALYSIS (TG/DTG)**

Diploma thesis

ŠIME BUTERIN

Split, october 2021.

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

Znanstveno područje: Tehničke znanosti

Znanstveno polje: Kemijско inženjerstvo

Tema rada je prihvaćena na 6. elektronskoj sjednici Fakultetskog vijeća Kemijско-tehnološkog fakulteta dana 15 i 16. prosinca 2020. godine

Mentor: izv. prof. Damir Barbir

Pomoć pri izradi:

ODREĐIVANJE SVOJSTAVA HIDRATIZIRANIH CEMENTNIH KOMPOZITA UZ DODATAK OTPADNOG AMBALAŽNOG STAKLA POMOĆU TOPLINSKE ANALIZE (TG/DTG)

Šime Buterin, 295

SAŽETAK: U ovom radu provedeno je određivanje svojstava hidratiziranih cementnih kompozita u vodocementnom omjeru (V/C) 0,5 bez dodatka i uz dodatak otpadnog ambalažnog stakla u masenom udjelu od 30%. Ukupno je analizirano 6 uzoraka. Dva uzoraka su sadržavala čisti portland cement (CEM I 42,5R.), te su hidratizirani 7 i 90 dana pri temperaturi od 20 °C. Od preostala četiri uzorka, dva su sadržavala čestice stakla veličine do 45 μm, a dva čestice stakla veličine između 125 i 250 μm. Ti uzorci su također hidratizirani 7 i 90 dana. Nakon hidratizacije provedena je termogravimetrijska analiza. Iz dobivenih rezultata vidljivo je da se dodatkom otpadnog stakla veličine čestica manjih od 45 μm u portland cementnim uzorcima događa pucolanska reakcija između portlandita i reaktivnog SiO₂ iz stakla. Pucolanska reakcija se također događa i u slučaju dodatka čestica stakla veličine između 125 i 250 μm ali u manjoj mjeri. Brzina i početak pucolanske reakcije ovisi o veličini čestica stakla. Dodatkom otpadnog ambalažnog stakla smanjuje se stupanj hidratacije cementa, što je posebno izraženo kod krupnijih frakcija.

Ključne riječi: Portland cement; otpadno ambalažno staklo, terogravimetrijska analiza

Rad sadrži: 44 stranice, 18 slika, 8 tablice i 15 literaturnih referenci.

Jezik izvornika: hrvatski

Sastav povjerenstva za obranu

1. prof. dr. sc. Pero Dabić - predsjednik
2. doc. dr. sc. Miće Jakić
3. izv. prof. dr. sc. Damir Barbir – član-mentor

Datum obrane: 29. listopada 2021.

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

BASIC DOCUMENTATION CARD

DIPLOMA THESIS

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

Scientific area: Technical Sciences

Scientific field: Chemical Engineering

Thesis subject was approved by Faculty Council of Faculty of Chemistry and Technology, electronic session no. 6. from 15th to 16th december 2020.

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

Technical assistance:

DETERMINATION OF HYDRATED CEMENT COMPOSITES PROPERTIES WITH ADDITION OF WASTE CONTAINER GLASS USING THERMAL ANALYSIS (TG/DTG)

Šime Buterin, 249

SUMMARY: Properties of hydrated cement composites, in water – cement ratio (W/C) of 0.5, were determined in this paper. Properties were tested with and without addition of waste container glass to the cement composites. The content of added glass was 30% of cement weight. There were 6 tested samples in total. Two of those samples had pure portland cement (CEM I 42,5 R) and they were hydrated for 7 and 90 days at 20 °C. From four remaining samples, two of them had contained waste container glass particles smaller than 45 µm and two of them contained waste container glass with particles between sizes 125-250 µm. Those samples were also hydrated 7 and 90 days at 20 °C. After hydration, thermogravimetric analysis was conducted. From the obtained data, it can be seen that adding waste container glass particles smaller than 45 µm to portland cement samples triggers the pozzolanic reaction between portlandites and reactive SiO₂ from the glass. Moreover, the reaction occurs in a situation when the glass particles, ranging from 125 µm to 250 µm, are added into the cement, only in smaller quantities. The beginning and the rate at which the pozzolanic reaction occurs depends on the size of the glass particles. Furthermore, the addition of waste container glass decreases the level of hydration of the cement, which is highly prominent in large fractions.

Keywords: Portland cement; waste container glass, TG/DTG analysis

Thesis contains: 44 pages, 18 figures, 8 tables and 15 references.

Original in: Croatian

Defence committee:

1. Ph.D. Pero Dabić
2. Ph.D. Miće Jakić
3. Ph.D. Damir Barbir

Defence date: October 29 2021.

Printed and electronic (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 Izv. prof. Damira Barbira, u razdoblju od ožujka do srpnja 2021. godine

ZAHVALA

Zahvaljujem se mentoru izv. prof. Damiru Barbiru na strpljenju, brojnim savjetima i velikoj pomoći pri izradi ovog diplomskog rada.

Zahvaljujem i cijeloj obitelji na pomoći i potpori za vrijeme mog studiranja.

ZADATAK DIPLOMSKOG RADA

- Usitniti i oprati otpadno ambalažno staklo. Zatim ga sušiti pri temperaturi od 105 °C. Nakon toga, mljeti staklo u kugličnom mlinu sat vremena i prosijati kroz seriju laboratorijskih sita. Portland cement CEM I sušiti pri 105 °C do konstantne mase.
- Pripremiti cementne kompozite uz dodatak 30 mas. % otpadnog ambalažnog stakla veličine zrna < 45 μm i frakcije od 125-250 μm uz vodocementni (voda/kruto) omjer $V/C = 0,5$ ($V/K = 0,5$). Uzorke hidratizirati 7 i 90 dana u polietilenskim vrećicama pri temperaturi 20 °C.
- Nakon hidratacije uzorke usitniti u tarioniku i prenijeti na filtar papir bijele vrpce br. 389 koji je smješten na Büchnerovom lijevku. Uzorke ispirati 3 puta s 5 cm³ acetona uz pomoć vakuum filtracije. Nakon blokiranja hidratacije uzorke osušiti u sušioniku pri 60 °C. Osušene uzorke samljati i prosijati kroz standardno sito 4900 očica/cm².
- Provesti toplinsku analizu pomoću termogravimetrijske TG/DTG analize. Odrediti sadržaj Ca(OH)₂ i kemijski vezane vode u hidratiziranim cementnim kompozitima.

SAŽETAK

U ovom radu provedeno je određivanje svojstava hidratiziranih cementnih kompozita u vodocementnom omjeru (V/K) 0,5 bez dodatka i uz dodatak otpadnog ambalažnog stakla u masenom udjelu od 30%. Ukupno je analizirano 6 uzoraka. Dva uzoraka su sadržavala čisti portland cement (CEM I 42,5 R.), te su hidratizirani 7 i 90 dana pri temperaturi od 20 °C. Od preostala četiri uzorka, dva su sadržavala čestice stakla veličine do 45 μm, a dva čestice stakla veličine između 125 i 250 μm. Ti uzorci su također hidratizirani 7 i 90 dana. Nakon hidratizacije provedena je termogravimetrijska analiza. Iz dobivenih rezultata vidljivo je da se dodatkom otpadnog stakla veličine čestica manjih od 45 μm u portland cementnim uzorcima događa pucolanska reakcija između portlandita i reaktivnog SiO₂ iz stakla. Pucolanska reakcija se također događa i u slučaju dodataka čestica stakla veličine između 125 i 250 μm ali u manjoj mjeri. Brzina i početak pucolanske reakcije ovisi o veličini čestica stakla. Dodatkom otpadnog ambalažnog stakla smanjuje se stupanj hidratacije cementa, što je posebno izraženo kod krupnijih frakcija.

Ključne riječi: Portland cement; otpadno ambalažno staklo, terogravimetrijska analiza

Summary

Properties of hydrated cement composites, in water – cement ratio (W/C) of 0.5, were determined in this paper. Properties were tested with and without addition of waste container glass to the cement composites. The content of added glass was 30% of cement weight. There were 6 tested samples in total. Two of those samples had pure portland cement (CEM I 42,5 R) and they were hydrated for 7 and 90 days at 20 °C. From four remaining samples, two of them had contained waste container glass particles smaller than 45µm and two of them contained waste container glass with particles between sizes 125-250 µm. Those samples were also hydrated 7 and 90 days at 20 °C. After hydration, thermogravimetric analysis was conducted. From the obtained data, it can be seen that adding waste container glass particles smaller than 45µm to portland cement samples triggers the pozzolanic reaction between portlandites and reactive SiO₂ from the glass. Moreover, the reaction occurs in a situation when the glass particles, ranging from 125 µm to 250 µm, are added into the cement, only in smaller quantities. The beginning and the rate at which the pozzolanic reaction occurs depends on the size of the glass particles. Furthermore, the addition of waste container glass decreases the level of hydration of the cement, which is highly prominent in large fractions.

Keywords: Portland cement; waste container glass, TG/DTG analysis

SADRŽAJ

1. UVOD.....	1
2. OPĆI DIO.....	3
2.1. Oznake spojeva u kemiji cementa.....	4
2.2. Cement i cementni kompoziti	4
2.3. Kemijski sastav cementa	6
2.4. Hidratacija cementa.....	9
2.4.1. Hidratacija C_3S	11
2.4.2. Hidratacija C_2S	12
2.4.3. Hidratacija C_3A	12
2.4.4. Hidratacija C_4AF	14
2.5. Prisutnost portlandita	15
2.6. Voda u hidratiziranoj cementnoj pasti	15
2.7. Dodatci portlandskom cementu.....	16
2.7.1. Reciklirano staklo kao dodatak portland cementu.....	17
2.8. Termogravimetrijska analiza.....	19
3. EKSPERIMENTALNI DIO	21
3.1. Cilj rada.....	22
3.2. Materijali	22
3.2.1. Portland cement, CEM I 42,5 R.....	22
3.2.2. Otpadno ambalažno staklo.....	23
3.3. Priprema materijala za termogravimetrijsku analizu	25
3.4. Aparatura.....	25
3.4.1. Termogravimetrijska analiza	25
4. REZULTATI I RASPRAVA	27
5. ZAKLJUČCI	40
6. LITERATURA	42

1. UVOD

Cement je najčešće korišteno mineralno vezivo na svijetu koje se koristi za proizvodnju betona ili mortova. Pri proizvodnji cementa koriste se razni pucolanski materijali kako bi se povećala kvaliteta dobivenih kompozita i smanjili troškovi proizvodnje cementnih klinkera. Najčešći pucolanski materijali koji se koriste pri proizvodnji cementa su silica fume, vapnenac, troska visoke peći i drugi. Dodatkom pucolanskih materijala, u ovom slučaju ambalažnog stakla, sustav cement – voda se proširuje i postaje složeniji, te mijenja svoja svojstva.

Više milijuna tona (12.8 milijuna tona¹) otpadnog stakla proizvode se godišnje na cijelom svijetu. Glavni izvori otpadnog stakla su prozorska stakla, žarulje, staklo korišteno u medicini, boce i drugo. Zbog visoke cijene sortiranja i čišćenja ambalažnog stakla, mali udio takvog stakla se reciklira. Većina otpadnog stakla se šalje na odlagališta otpada zbog nečistoća koje je teško ukloniti. Obzirom da staklo nije biorazgradivo, može ostati u okolišu stotinama, a moguće i tisućama godina. Korištenje otpadnog stakla u građevinskoj industriji jedno je od najboljih rješenja za taj problem jer se na taj način mogu zbrinuti velike količine otpadnog stakla.

Cilj ovog rada je istražiti utjecaj dodatka ambalažnog stakla na svojstva hidratiziranih cementnih kompozita.

2. OPĆI DIO

2.1. Oznake spojeva u kemiji cementa

U kemiji cementa uobičajeno označavanje spojeva izvodi se pomoću kratica za pojedine okside. Najznačajniji oksidi su oksidi kalcija, silicija, aluminijska i željeza dok su sporedni oksidi, odnosno oni koji su prisutni u malim količinama, oksidi magnezija, kalija, natrija, fosfora i titana. Popis kratica koji se uobičajeno koriste prikazan je u tablici 1.,

Tablica 1. Karakteristične oznake koje se koriste u kemiji cementa

Oznaka	Empirijska formula	Oznaka	Empirijska formula
C	CaO	M	MgO
S	SiO ₂	K	K ₂ O
A	Al ₂ O ₃	N	Na ₂ O
F	Fe ₂ O ₃	P	P ₂ O ₅
H	H ₂ O	T	TiO ₂
\bar{S}	SO ₃	\bar{C}	CO ₂

U kemiji cementa bitno je naglasiti da se minerali klinkera označavaju dosta složenijim formulama nego što su oznake samih oksida. Zbog toga se koriste skraćene oznake glavnih minerala klinkera portland cementa kao i pripadajućih hidratacijskih produkata². Kratice za najvažnije minerale koji čine portland cement prikazani su u tablici 2.

2.2. Cement i cementni kompoziti

Naziv cement uobičajeno označava vezivnu komponentu u nekom kompozitnom materijalu, pri čemu se najčešće misli na beton ili mort. Prema normnoj specifikaciji ASTM C 150-94, obični portland cement (engl. Ordinary Portland Cement, skraćeno OPC) definiran je ovim opisom: „Portland cement je hidraulički cement proizveden mljevenjem u prah klinkera koji se sastoji uglavnom od hidrauličkih kalcijevih silikata, a obično sadrži jedan ili više oblika kalcijeva sulfata koji je dodan u tijeku meljave.“

Definicija cementa prema prijedlogu europske norme za cement ENV 197-1 različita je od američke, jer pod isti pojam svrstava više vrsta cementa. Europska norma koristi se sljedećom definicijom: „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“.

Pojam "cementni kompozit" je definiran tako da se može upotrijebiti za svaki materijal za čiju je pripremu, osim cementa, upotrijebljena još jedna ili više drugih materijalnih komponenata. U tom bi smislu cementna pasta (tj. mješavina cementa i vode) bila najjednostavniji cementni kompozit, koji postaje sve složeniji uvođenjem drugih sastojaka (primjerice pijeska, agregata i drugih dodataka).³

Cementi opće namjene podijeljeni su u pet glavnih vrsta:

- CEM I - portland-cement,
- CEM II - kompozitni portland-cement,
- CEM III - metalurški cement,
- CEM IV - pucolanski cement i
- CEM V - kompozitni cement.

Proizvodnja portland-cementa složen je tehnološki proces u kojem polazni materijal (sirovine) bitno izmijeni svoj sastav i svojstva transformirajući se u portland-cementni klinker (PC klinker), koji pak poslije meljave s gipsom, u primjeni (uz dodatak vode) kao cementno vezivo (cementna pasta), ponovno mijenja sastav. Sirovina za proizvodnju portland cementa sadrži, CaO i SiO₂, Al₂O₃ i Fe₂O₃ koji, za vrijeme transformacije sirovine, u PC klinker transformira sastav i svojstva, te prelazi u C₃S, C₂S, C₃A i C₄AF faze. PC klinker se ponovno podvrgava promjeni, te, uz dodatak vode, silikati prelaze u C-S-H fazu, dok aluminati prelaze u AF_m, AF_t faze, tj. u etringit i monosulfat.

2.3. Kemijski sastav cementa

Glavni kemijski sastojci portland cementa su oksidi u kojem su najzastupljeniji CaO, Al₂O₃, SiO₂ i Fe₂O₃.

Osnovni minerali klinkera koji nastaju u cementu su nositelji fizikalno-kemijskih te vezivnih svojstava konačnog proizvoda. Tipični minerali koji čine portland cement prikazani su u tablici 2.

Tablica 2. Mineraloški sastav cementa

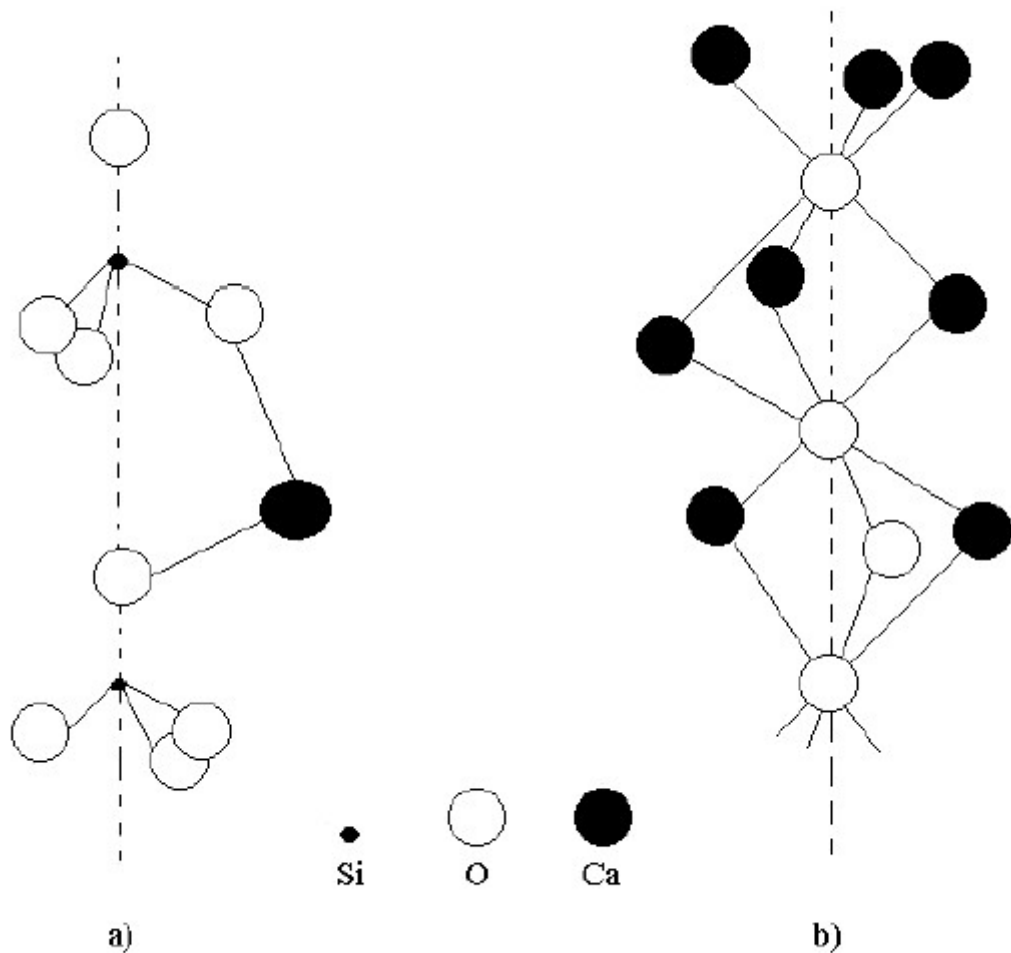
NAZIV	KEMIJSKA FORMULA	OZNAKA
Alit	3CaO·SiO ₂	C ₃ S
Belit	2CaO·SiO ₂	C ₂ S
Trikalcijev aluminat	3CaO·Al ₂ O ₃	C ₃ A
Trikalcijev aluminat ferit	4CaO·Al ₂ O ₃ ·Fe ₂ O ₃	C ₄ AF
Gips	CaSO ₄ ·2H ₂ O	C \bar{S} H ₂

U običnom ili normalnom portland-cementnom klinkeru formiraju se četiri glavne mineralne faze: alit, belit, aluminatna i feritna faza. Minerali klinkera nisu čisti kemijski spojevi, nego su "onečišćeni" ugradnjom stranih, izomorfnih iona. Time nastaju supstituirane faze. Ako neka čista faza ima više polimorfnih oblika onda se ugradnjom primjese formiraju supstituirane polimorfne modifikacije. U nekim slučajevima tek ugradnjom "onečišćenja" nastaju polimorfne modifikacije.

Alit (tj. C₃S s primjesama) glavni je mineral običnog portland cementnog klinkera (maseni udjel viši od 50%) o kojemu najviše ovisi čvrstoća cementa, a zajedno s belitom čini oko 75-80% aktivne mineralne komponente u portland cementu. C₃S nastaje

reakcijom C_2S i CaO na temperaturama višim od $1250\text{ }^\circ\text{C}$ jer na temperaturama nižim od $1250\text{ }^\circ\text{C}$ dolazi do raspada C_3S .

Na slici 1. prikazana je struktura C_3S faze, iz nje je vidljivo da je u tom spoju struktura silicijeva atoma tetraedarska.



Slika 1. Struktura trikalcijsva silikata, C_3S . a) SiO_4 -tetraedri povezani preko kalcijevih iona . b) oktaedarski raspored kalcijevih atoma oko kisika¹.

SiO_4 tetraedar je stabilan do te mjere da se ne raspada tijekom procesa hidratacije pa se može smatrati posebnom jedinicom u izgradnji silikatnih struktura. U strukturi C_3S svaki je atom nepravilno koordiniran sa šest atoma kisika. Ova nepravilnost u koordinaciji daje nepostojanost kristalne rešetke jer postoje mjesta gdje se molekule vode mogu približiti ionima kalcija. Zbog takve nepravilne strukture spoj lako hidrolizira.³

Belit je β modifikacija C_2S -a koja se dobiva pečenjem klinkera pri temperaturi sinteriranja iznad $1420\text{ }^\circ\text{C}$. Belit daje čvrstoću cementu u razdoblju od preko jedne godine. Karakteristika belita je znatno sporija hidratacija od alita, ali su nakon dužeg vremena njihove krajnje čvrstoće podjednake.

Trikalcijev aluminat, za razliku od alita i belita nema polimorfni modifikacija. Karakteristika mu je vrlo brza reakcija s vodom, ali nema izražene hidraulične karakteristike. Koristan je za postizanje ranih čvrstoća cementa.

Trikalcijev aluminat ferit uvijek kristalizira rompski, te neznatno utječe na povećanje čvrstoće cementa. Feritna faza se javlja kao drugi međuprostorni sastojak cementnog klinkera te je nepravilnog oblika. Kako posljednja kristalizira od svih faza, njen oblik određuju ostali već iskristalizirani minerali i faze. Ima ulogu topitelja i korigira loša svojstva alita.

Gips se dodaje u razmjernoj količini trikalcijskih aluminata da bi se u cementu osigurala dovoljna količina sulfata za reakciju C_3A . Dodatkom gipsa ne samo da se regulira vrijeme vezivanja, već se postiže i formiranje etringita koji tijekom rane faze očvršćavanja cementa ima prostor za nastajanje, bez da pri tom razara strukturu cementnog kamena te time postiže reguliranje skupljanja tijekom sušenja. Prevelike količine gipsa u cementu su nepoželjne iz razloga što je gips lako topiv u reakciji s vodom, što bi kasnije uzrokovalo nastajanje poroznih struktura u betonu³.

Na slici 2 prikazane su mineralne faze koje nastaju u portland cementnom klinkeru.



Slika 2. Poprečni presjek zrna cementa²

2.4. Hidratacija cementa

U dodiru cementa s vodom dolazi do reakcija pri kojima cement dobiva svojstva veziva. Taj proces se naziva hidratacija cementa. Hidratacija je vrlo složen fizikalno-kemijski proces, čija je posljedica vezanje, zgušnjavanje i skrućivanje cementne smjese u krutu masu nalik kamenu. Reakcije hidratacije se odvijaju sve dok se ne postigne stanje ravnoteže, tj. dok ne ponestane ili reaktanata ili slobodnog prostora za nastajanje hidratacijskih produkata.

Zbog složenosti procesa hidratacije, razvile su se različite teorije koje pokušavaju objasniti mehanizam procesa hidratacije, vezanja, otvrdnjavanja i očvršćivanja mineralnih veziva.

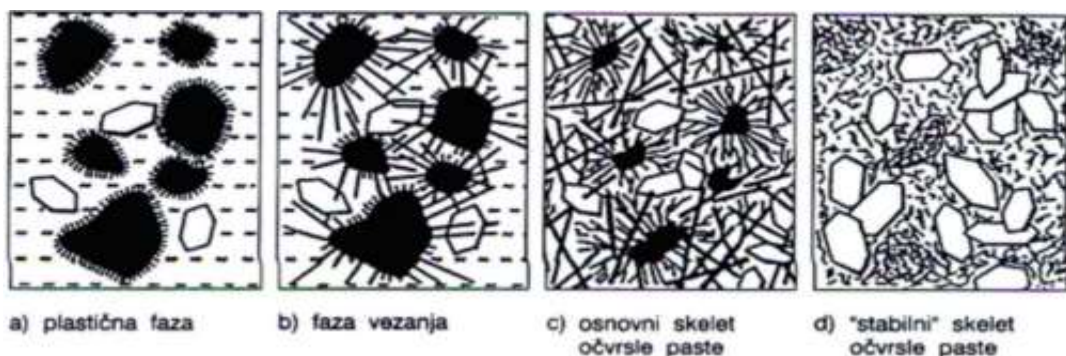
H. Le Chatelier (1887. god)⁴ proces hidratacije pripisuje kristalizaciji hidratiziranih produkata iz njihove prezasićene otopine, a tvrdoću i čvrstoću paste pripisuje postojanju adhezijskih sila među kristalićima hidratiziranih faza (tzv. kristalizacijska teorija). W. Michaelis (1900. god.)⁴ smatra da u pasti nastaju koloidni hidratacijski produkti kojima

pripisuje sva karakteristična svojstva (tzv. koloidna teorija). A Bajkov (1930. god.)⁴ objedinjuje obje teorije: sve tvari iz prezasićene otopine mogu se pojaviti u koloidnom obliku, a zatim prijeći u kristalne faze. U prvoj fazi dolazi do hidrolize i hidratacije, u drugoj do stvaranja gela (koloidacija), a u trećoj do kristalizacije. Bajkov je stvaranje koloidnih disperzija, prema načelima koloidne kemije, proširio sustave zasićenih otopina za koje vrijedi da je svaka tvar potpuno netopljiva u svojoj zasićenoj otopini.

Ako se čvrsta tvar stvara u sredini svoje vlastite zasićene otopine, izlučuje se u koloidnom stanju i prelazi u oblik gela. Povećanjem količine gela sve se više tekućine imobilizira. Viskoznost sustava raste, a opada plastičnost i dolazi do vezanja sustava kao posljedica orijentacije kristalića i djelovanja kohezijskih sila, pri čemu se voda iz "guste otopine" ili "tekuće mase" (engl. sluny. žitki mulj) troši, a otopina postupno prelazi u suhu kristalnu masu nastupa period kristalizacije i očvršćivanja, odnosno otvrdnjavanja. Ova teorija, uključuje:

- period otapanja u vodi i zasićene otopine ili pripremni period
- period koloidizacije (gelatizacija, stvaranje gela) ili vezanja
- period kristalizacije ili otvrdnjavanja.

Može se primijeniti za tumačenje otvrdnjavanja svih mineralnih veziva. Solidifikacija, odnosno vezanje cementa je prijelaz iz fluidnog i plastičnog stanja u kruto, konačno stanje, kao što je prikazano na slici 3.



Slika 3. Shematski prikaz formiranja strukture očvrse cementne paste: a) Plastična faza, b) faza vezanja c) osnovni skelet očvrse paste d) "stabilni" skelet očvrse paste¹

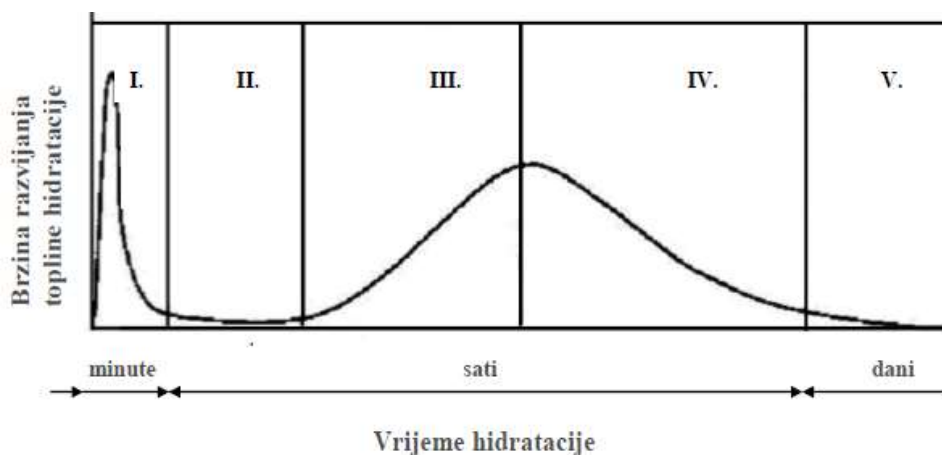
Od Ca-silikata i Ca-aluminata cementnog klinkera u prisutnosti vode reakcijama hidrolize, hidratacije, gelatizacije i kristalizacije nastaju produkti hidratacije koji se tijekom vremena transformiraju u čvrstu kompaktnu masu, tzv. cementni kamen. Zbog složenosti procesa hidratacije u sustavu cement-voda, hidratacija cementa se pokušava pojednostavljeno sagledati kroz hidrataciju pojedinačnih sastojaka cementnog klinkera.⁴

2.4.1. Hidratacija C₃S

U dodiru s vodom počinje proces hidratacije C₃S. Uz pojednostavljenije stehiometrijskih odnosa, koji u stvarnosti nisu uvijek isti, hidratacija C₃S može se opisati jednadžbom:



To je egzotermni proces, u kojem nastaje kalcijev hidroksid (CH), znan kao portlandit i formira slabo kristalični, gotovo amorfni produkt koji je u jednadžbi (1) označen formulom C₃S₂H₄ i koji se u kemiji cementa obično naziva C-S-H fazom. Međusobni omjeri C/S i H/S u tom produktu nisu stalni, već ovise o uvjetima njihovog nastajanja i mijenjaju se tijekom hidratacijskog procesa. Zbog strukturnih karakteristika i velike specifične površine koja mu pripada, C-S-H tvori kontinuiranu matricu, pa je glavni nositelj razvoja mehaničkih svojstava u cementu. Na slici 4 prikazana je idealizirana kalorimetrijska krivulja koja omogućuje praćenje napredovanja procesa hidratacije.

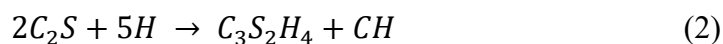


Slika 4. Prikaz promjene brzine hidratacije u sustavu C₃S-voda tijekom napredovanja hidratacije³

- I. Početni period intenzivne reakcije u kojemu Ca^{2+} - ioni odlaze u otopinu, traje desetak minuta.
- II. Period usporene reakcije u trajanju od nekoliko sati tijekom kojeg polako raste koncentracija Ca^{2+} - iona u tekućoj fazi
- III. Period ubrzane reakcije u kojemu se kristalizira CH iz otopine i rastu C-S-H faze, traje od 10-12 sati
- IV. Period usporavanja, obično započinje nakon 24 sata, a posljedica je stvaranja gustog hidratacijskog produkta uslijed čega se smanjuje i poroznost i prijelaz iona na granici čvrsto – tekuće
- V. Period difuzije u kojemu je proces kontroliran difuzijom iona.⁴

2.4.2. Hidratacija C_2S

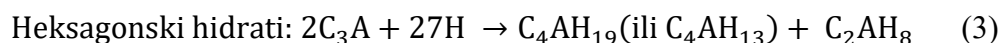
Dikalcijev silikat, belit hidratizira se prema jednadžbi:

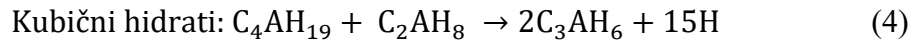


Reakcija je egzotermna, ali manje nego hidratacija C_3S . Produkti reakcije su isti kao i u sustavu C_3S – voda. Reakcija C_2S s vodom odvija se od 10 do 30 puta sporije prije nego što reakcije postanu kontrolirane difuzijom. Usporedbom jednadžbe (1) i (2) uočava se da alit daje znatno veću količinu CH, dok je među produktima hidratacije razmjerno veći udio C-S-H produkta. Belit doprinosi razvoju čvrstoće cementnog kamena jednoliko tijekom prvih 28 dana, dok je nakon tog razdoblja on glavni nositelj razvoja čvrstoće.

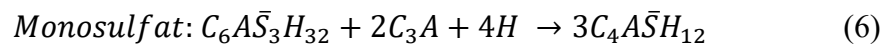
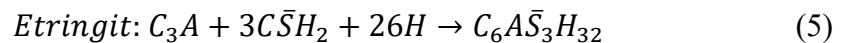
2.4.3. Hidratacija C_3A

Među mineralima prisutnim u portland cementu, trikalcijev aluminat, C_3A , je najaktivniji u dodiru s vodom. U ukupnom procesu hidratacije cementa hidratacija C_3A važan je korak jer znatno utječe na svojstvo vezanja cementa, reologiju svježeg cementnog kompozita i njegovo rano očvršćivanje. U normalnome portland cementu hidratacija C_3A odvija se uvijek uz prisutnost gipsa, odnosno sulfata ali da osnovna reakcija C_3A i vode može teći i bez prisutnosti gipsa ili sulfata. Hidratacija C_3A i vode bez prisutnosti sulfata može se prikazati kemijskom reakcijom:

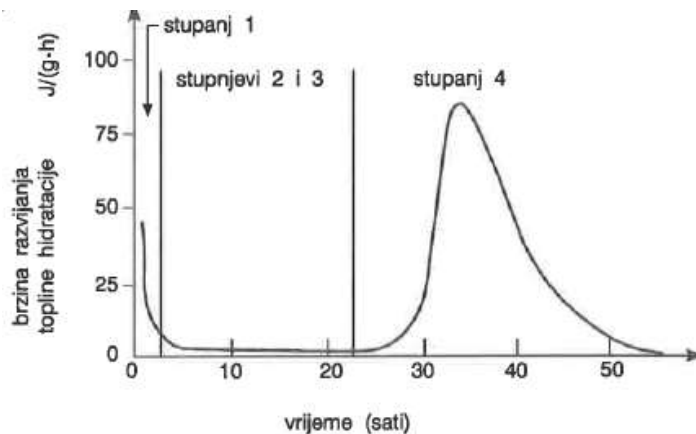




Uz relativnu vlažnost ispod 88% C_2AH_8 gubi dio međuslojne vode i može prijeći u C_4AH_{13} . Transformacija heksagonskih hidrata u kubične ovisi o uvjetima reakcije, a može se i ubrzati dodavanjem nukleacijskih jezgara C_3AH_6 i povišenjem temperature. Konverzijom u C_3AH_6 hidrate povećava se poroznost i narušava mikrostruktura hidratiziranog uzorka, a to snižava njegovu čvrstoću. Kod hidratacije pri 80 °C formiraju se izravno kubični hidrati koji daju veliku čvrstoću matrice pri čemu je jasno da se čvrstoća narušava procesom konverzije, a ne tipom hidrata. Nagla reakcija C_3A i vode bila bi nepovoljna za većinu namjena cementa. Zato se ta reakcija usporava dodatkom gipsa tijekom meljave klinkera. Stoga je vrlo bitna hidratacija C_3A uz prisustvo gipsa. Reakcije hidratacije C_3A uz prisustvo gipsa može se prikazati ovim jednadžbama:



Razvoj topline hidratacijom C_3A uz prisustvo gipsa prikazana je na slici 5.



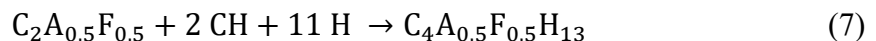
Slika 5. Kalorimetrijska krivulja hidratacije C_3A uz prisustvo gipsa²

Prvi maksimum razvijene topline hidratacijom C_3A završen je nakon 10-15 minuta i potječe od formiranja etringita. Odgađanje početka drugog maksimuma (stupanj II+III) uvjetovano je konverzijom etringita u monosulfo-aluminat hidrat (tj. monosulfat) i ovisi o količini raspoloživog Ca-sulfata. Uz više gipsa u sustavu formira se više etringita i on

također duže ostaje stabilan. Ako nije prisutna dovoljna koncentracija sulfatnih iona u hidratizirajućem sustavu, moguće je da dođe do formiranja C_4ASH_{12} , C_4AH_{13} , C_2AH_8 ili neke međufaze, kao prijelazne forme, već u tijeku prvih nekoliko minuta reakcije s vodom. Obujam tih promjena ovisi i o reaktivnosti C_3A , te o topljivosti Ca-sulfata. Razumijevanje mehanizma i reakcija hidratacije C_3A koja se odvija u pri sustavu gipsa od velikog je praktičnog značenja, jer se utjecaj na te reakcije reflektira na rane čvrstoće portland cementa/betona. Budući da je etringit eksperimentalno obično utvrđen na površini C_3A , a ne na česticama gipsa, pretpostavlja se da on formira, više manje, nepropusnu barijeru na površini čestice C_3A , koja koči difuziju sulfatnih iona. OH-ionima i Ca-ionima i time usporava reakciju i uvjetuje indukcijski period. Što je više gipsa u sustavu, duže traje indukcijski period. Kada tekuća faza u sustavu postane deficitarna na Ca^{2+} -ionima i sulfat-ionima, etringit se transformira u monosulfo-aluminat hidrat, koji razara zaštitni sloj, a to rezultira nastavljanjem hidratacije C_3A .³

2.4.4. Hidratacija C_4AF

Najčešći predstavnik aluminoferitne faze je C_4AF . Hidratacija C_4AF ponaša se analogno hidrataciji trikalcijske aluminata s tim da je reaktivnost aluminoferita puno manja i u nastalim hidratacijskim produktima dio Al(III) je zamijenjen s Fe(III). U prisutnosti CH hidratacijom C_4AF nastaje željezom (III) djelomično supstituirana faza C_4AH_{13} prema jednadžbi:

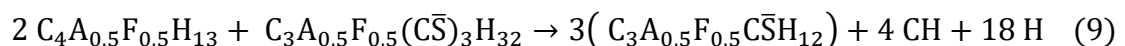


U prisutnosti kalcijeva hidroksida i gipsa, hidratacijom C_4AF nastaje etringitna faza prema jednadžbi:



Nastala etringitna faza se još naziva AF_t faza.

Kada u reakciji ponestane gipsa, dolazi do reakcije između $C_4A_{0,5}F_{0,5}H_{13}$ i AF_t faze pri čemu nastaje AF_m faza:



Nastale faze AF_t , AF_m i $C_4A_{0,5}F_{0,5}H_{13}$ po strukturi slične aluminatnim fazama te s njima stvaraju čvrste otopine. Feritna faza pridonosi podjednako čvrstoći cementnih kompozita u svim periodima.⁴

2.5. Prisutnost portlandita

Kalcijev hidroksid ili portlandit u hidratiziranoj cementnoj pasti prisutan je najvećim dijelom kao kristalična faza. Kristali $Ca(OH)_2$ masivne su heksagonske pločice koje su za dva ili tri reda veličine veća od čestica C-S-H. Kristali kalcijeva hidroksida rastu unutar pora koje su ispunjene otopinom, a u nekim slučajevima su urasli u djelomično hidratizirana zrnca. Kristali kalcijeva hidroksida u cementnoj pasti mogu doseći veličinu i do 0,1 mm. Na rast i morfologiju kristala utječu temperatura i prisutnost dodataka za beton.

Količina kalcijevog hidroksida oslobođenog hidratacijom u portland-cementnoj pasti ovisi o mineraloškom sastavu cementa te o vodo-cementnom omjeru uporabljenom za pripremu cementnog kompozita. Smatra se da se u cementnoj pasti formira i kalcijev hidroksid i u amorfnom obliku jer postoje znatne razlike u određivanju količine $Ca(OH)_2$ metodom renegeenske difrakcije, ekstrakcijskih metoda i termoravimetrijske analize.³

2.6. Voda u hidratiziranoj cementnoj pasti

U nastaloj strukturi hidratizirane cementne paste voda ima veliki utjecaj na svojstva čvrste cementne paste. Voda se u hidratiziranoj cementnoj pasti nalazi u više različitih stanja i razlikuju se prema energiji potrebnoj da se voda ukloni iz produkta hidratacije.

Voda se u hidratiziranoj cementnoj pasti nalazi u sljedećim stanjima:

- I) Kemijski vezana voda: to je voda vezana jakim kemijskim vezama tijekom hidratacije. Ona čini integralni dio produkata hidratacije, a naziva se još neisparljiva voda. Količina neisparljive vode određuje se zagrijavanjem na 1000 °C i mjerenjem gubitka mase. Takvo zagrijavanje naziva se žarenjem, a masa za koju je na taj način smanjen ispitivani uzorak, gubitak žarenjem. Gubitak žarenjem izražava se u gramima vode na gram hidratiziranog cementa. Pomoću količine kemijski vezane vode može se odrediti stupanj hidratacije cementa.

Pretpostavlja se da je stupanj hidratacije direktno proporcionalan količini kemijski vezane vode jer određena količina portland cementa veže točno određenu količinu vode.⁵

- II) Međuslojna voda: kao kod nekih glina, voda može penetrirati u slojeve rešetke čvrstih čestica gela ili u međukristalne prostore. To je međuslojna voda, koja se još naziva zeolitna voda.
- III) Adsorbirana voda: to je voda adsorbirana na površini CS-hidrata djelovanjem površinskih sila.
- IV) Slobodna voda nalazi se u kapilarama i većim porama i dovoljno je daleko od čvrstih površina te ne dolazi do adsorpcije. Slobodna voda nalazi se pod djelovanjem kapilarnih sila uslijed površinske napetosti vode.
- V) Pore koje nisu ispunjene vodom sadrže zrak i neku količinu vodene pare, zavisno od relativne vlažnosti i temperature.⁶

2.7. Dodatci portlandskom cementu

Običnom portlandskom cementu, kompozitu koji se sastoji od samljevenog portlandskog klinkera i gipsa, dodaju se različiti dodatci, zbog dvaju osnovnih razloga. Jedan je od tih razloga ekonomski, kada se najskuplji dio portlandskog cementa klinker želi zamijeniti, po mogućnosti u što većem udjelu, jeftinijim materijalom koji bi se mogao uklopiti u složene hidratacijske procese. Zamjenom klinkera zbog ekonomskih razloga dobivaju se nove vrste cementa, koje se zasebno klasificiraju (primjerice portlandski cement s dodatkom troske, portlandski cement s dodatkom pucolana, metalurški cement itd.). Drugi razlog dodavanja pucolanskih materijala portlandskom kompozitu postizanje je određenih, povoljnijih, promjena njegovih svojstva za vrijeme plastičnog ili očvrslog stanja kompozita. Dodavanje pucolanskih materijala portlandskom cementu, zbog ovog razloga, može promijeniti vrstu cementa. Precizna podjela u određene kategorije takvih tvari koje utječu na hidrataciju i konačne čvrstoće portlandskog cementnog kompozita nije jednostavna. Prema jednom prijedlogu koji se odnosi samo na mineralne dodatke, klasificirano je pet grupa s obzirom na tip kemijskih reakcija u kojima ti mineralni dodaci sudjeluju tijekom hidratacije cementa:

- I. Dodatci koji posjeduju potencijalno cementirajuće (hidraulično) svojstvo za koje je potreban aktivator (primjerice sulfat). U tu grupu ubrajaju se brzo ohlađene troske visoke peći.

- II. Dodatci koji posjeduju djelomično cementirajuće (hidraulično) svojstvo, ali i pucolansko svojstvo. U tu grupu ubrajaju se leteći pepeli s visokim sadržajem CaO (CaO >10 mas. %).
- III. Dodatci s visokom pucolanskom aktivnošću. U tu se grupu ubrajaju filtarska SiO₂ prašina iz proizvodnje ferosilicija ili čistog silicija (engl. *silica fume*) i pepeo rižinih ljuski (engl. *husk ash*).
- IV. Dodatci klasificirani kao normalni (prirodni) pucolani.
- V. Različiti mineralni dodatci, primjerice polagano ohlađene troske, slabo reaktivni pepeli rižinih ljuski ili pepeli iz termoelektrana.

Pucolani su materijali koji sadrže SiO₂ ili SiO₂ i Al₂O₃. Sami po sebi nemaju vezivna svojstva, ali u fino disperznoj formi i uz dodatak vode reagiraju s Ca(OH)₂ stvarajući spojeve s vezivnim i hidrauličnim svojstvima. Pucolanska reakcija vezanja započinje tek nakon nekoliko dana, tjedana ili mjeseci.

Pucolanskom reakcijom, koja se navodi u ovoj podjeli (grupe I-IV.), smatra se reakcija SiO₂ i vodene otopine Ca(OH)₂, a kojom također nastaju C-S-H produkti (označavan i kao pucolanski C-S-H produkt). Hoće li materijal biti klasificiran u grupu normalnih pucolana ili u neku drugu, utvrđuje se ispitivanjem indeksa pucolanske aktivnosti.

Pod pojmom "pucolanska aktivnost" podrazumijeva se niz pojava koje pri sobnoj temperaturi i tlaku mješavinu vapna, pucolana i vode u određenom vremenu transformiraju u kompaktan tvrd materijal koji ima karakteristike cementnog kamena.

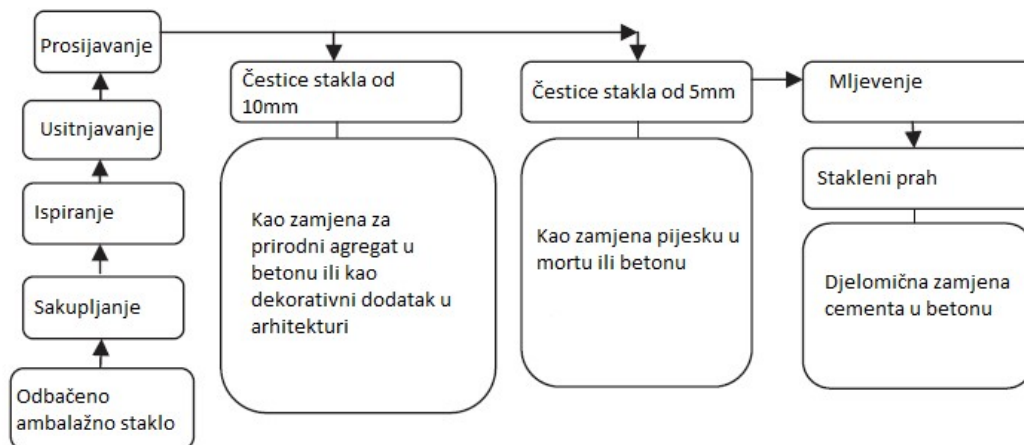
Dodaci su uglavnom industrijski otpadni materijali koji se pravilnom primjenom mogu iskoristiti kao dragocjena sirovina u industriji građevinskih materijala. Korištenjem ovih dodataka povećava se ekonomičnost proizvodnje cementa, jer je cijena ovih dodataka niža od cijene proizvodnje cementnog klinkera, a pritom se i zbrinjava velika količina otpadnog materijala.⁴

2.7.1. Reciklirano staklo kao dodatak portland cementu

Staklo je amorfna tvar koja nastaje hlađenjem i skrućivanjem taline bez kristalizacije. Iako su s obzirom na svoj sastav poznata i druga stakla (npr. metalna, organska), u užem, svakodnevnom smislu pod staklom se razumijeva samo proziran materijal koji nastaje u prvom redu od anorganskih silikatnih talina. U kemijskom smislu *tehničko*

staklo, izuzevši kremeno (kvarcno) staklo, nije kemijski spoj s točno određenom kemijskom formulom, nego smjesa međusobno otopljenih silikata bogatih silicijevom kiselinom. Jednostavne alkalijske silikate, kao što su natrijev ili kalijev silikat i njihove smjese (vodeno staklo), u tehničkom smislu ne mogu se smatrati staklom jer su topljivi u vodi. Isto tako, staklima se ne može smatrati niti bazične silikate, kao što su troska visoke peći, a ni taljeni cement jer su topljivi u razrijeđenim kiselinama. Osnovnu strukturu silikatnog stakla čine SiO_4 -tetraedari, međusobno povezani u trodimenzionalnu strukturnu mrežu. Tetraedri su povezani jakim kemijskim vezama, pa je SiO_2 -staklo čvrsto, tvrdo i teško taljivo, te se na uobičajenim radnim temperaturama vrlo teško prerađuje. Zbog toga staklo sadrži i modifikatore mreže, a to su oksidi alkalijskih i zemnoalkalijskih elemenata. Alkalijski oksidi (najčešće K i Na) trebaju oslabiti čvrstu tetraedarsku strukturu SiO_2 stakla i tako omogućiti njegovu lakšu preradbu. To se postiže tako da se dodani kisikovi atomi iz tih oksida ugrađuju mjestimično u strukturnu mrežu i kidaju veze Si-O-Si, a metalni se kationi smještaju u nastale slobodne prostore. Međutim, takvo je alkalijsko silikatno staklo (vodeno staklo) kemijski vrlo nestabilno, pa ga otapa čak i obična voda i vlaga iz zraka. Da bi se to spriječilo, stakla moraju sadržavati i druge modifikatore, kao što su: oksidi zemnoalkalijskih metala (CaO, MgO, BaO), koji djeluju stabilizirajuće.⁷

Zbog visoke cijene odlaganja i reciklaže stakla, mogućnost korištena stakla kao otpadnog stakla kao dodatka cementu privuklo je pažnju mnogih istraživača. Koraci pretvaranja otpadnog stakla u pucolanske materijale ili dodatke cementu prikazani su na slici 6. Nakon sakupljanja staklo se ispiri i usitnjava, nakon čega se prosijava na različite frakcije. Najsitnije čestice, koje su dodatno mljevene nakon prosijavanja mogu se koristiti kao pucolanski materijal. Pucolanski materijal je definiran kao silikatni ili aluminatni materijal, koji sam po sebi ne posjeduje vezivna svojstva, ali će, u prisustvu vlage i u fino smljevenom obliku, reagirati s kalcijevim hidroksidom i stvoriti produkte vezivnih svojstava. Postotak dodanih pucolanskih materijala treba biti 15-50% mase cementa. Pucolanska reakcija otpadnog stakla će iskoristiti hidrate cementa (Portlandit ili $\text{Ca}(\text{OH})_2$) i ispuniti prethodno porozne strukture s C-S-H produktima. Fino smljeveno staklo sadrži SiO_2 koji reagira s $\text{Ca}(\text{OH})_2$ koji je stvoren u procesu hidratacije. Na taj način smanjuje količinu $\text{Ca}(\text{OH})_2$ i ekspanziju uzrokovanu alkalno silikatnom reakcijom. Pucolanska svojstva stakla primjećuju se kod veličina čestica stakla ispod $300 \mu\text{m}$.⁸



Slika 6. *Mogućnosti korištenja otpadnog stakla u građevinarstvu*⁷

Alkalno silikatna reakcija (ASR) predstavlja veliku prepreku koja otežava korištenje recikliranog stakla u cementu. Produkt ASR je alkalno silikatni gel koji ima mogućnost apsorpcije vode, zatim nabubri i poveća svoj volumen. Zbog toga alkalno silikatni gel može oštetiti mikrostrukturu betona zbog unutrašnjeg naprezanja koji se pojavljuje zbog povećanja volumena. Dokazano je da čestice stakla, smljevene u fini prah, veličine ispod 100 μm , ne sudjeluju u alkalno silikatnoj reakciji⁸.

2.8. Termogravimetrijska analiza

Termogravimerija (TG) je tehnika koja mjeri promjenu mase ispitivanog uzorka u određenoj atmosferi u ovisnosti o temperaturi ili o vremenu dok je temperatura uzorka programirana. Ukoliko se mjeri promjena mase ispitivanog uzorka u ovisnosti o vremenu radi se o izotermnoj termogravimetriji, a ako se mjeri njena ovisnost o temperaturi radi se o neizotermnoj ili dinamičkoj termogravimetriji.

Termogravimetrija se primjenjuje u proučavanju procesa koji se odvijaju pri vezivanju i očvršćivanju cementa. Brzina procesa vezivanja i očvršćivanja cementa može se pratiti preko količine vode koju kemijski vežu minerali klinkera pri hidrataciji. Ako se zna sastav hidrata i količine vode tada količina vezane vode može poslužiti kao kvantitativni pokazatelj stupnja hidratacije cementa⁹.

Termogravimetrijska analiza može se upotrijebiti za određivanje stupnja pucolanskih reakcija i hidratacije cementnih pasti, te da se procijeni sadržaj CH faze.¹⁰ Kalcijev

hidroksid (CH) je jedan od produkta hidratacije sa točno definiranom kemijskom fomulom. U potpuno očvrslim cementnim pastama može ga biti preko 20%. Stvaranjem CH i promjenom njegove količine tijekom procesa hidratizacije portlandskog cementa određuje se postotak reakcija hidratacije i utječe se na konačna mehanička svojstva portlandskog cementa.¹¹

Na slici 7. je prikazan uređaj za termogravimetriju Perkin-Elmer Pyris 1 TGA.



Slika 7. Termogravimetar Perkin-Elmer Pyris 1 TGA

3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. Cilj rada

U eksperimentalnom dijelu rada ispitan je utjecaj dodatka otpadnog ambalažnog stakla različite finoće i nakon različitog vremena hidratacije na svojstva portland cementa CEM I 42,5R. Hidratacija cementa se odvijala pri temperaturi od 20 °C u razdoblju od 7 i 90 dana u polietilenskim vrećama. Količina dodanog otpadnog stakla iznosila je 30% mase cementa. Za svako razdoblje hidratacije pripremljena su dva uzorka. Jedan uzorak nije sadržavao otpadno ambalažno staklo, drugi uzorak je sadržavao čestice stakla veličine manje od 45 µm, dok je treći uzorak sadržavao staklo veličine čestica od 125-250 µm. Svi uzorci su napravljeni u omjeru voda – kruto V/K = 0.5. Uspoređivanjem rezultata dobivenih termogravimetrijskom analizom različitih uzoraka mogu se izvesti zaključci o utjecaju otpadnog ambalažnog stakla na hidratacijske procese portland cementa.

3.2. Materijali

3.2.1. Portland cement, CEM I 42,5 R

U eksperimentu je korišten portland cement prema normi (HRN EN 197-1, HRN EN 197-2) CEM I 42,5 R kao komercijalni proizvod cementare CEMEX Hrvatska iz Kaštel Sućurca. Ovu vrstu cementa odlikuju vrlo visoka rana čvrstoća, kratak period početka vezivanja, optimalna obradljivost te znatan razvoj topline hidratacije.¹² Svojstva ovog cementa prikazana su u tablici 3.

Tablica 3. Tipična svojstva i zahtjev norme za CEM I 42,5R¹²

Tipična svojstva	Zahtjev norme
Gubitak žarenjem 2,5 ± 0,5%	≤ 5,0
Netopivi ostatak 0,20 ± 0,10%	≤ 5,0
% SO ₃ 3,0 ± 0,2%	≤ 4,0
Kloridi 0,01%	≤ 0,10
Postojanost volumena (Le Chatelier) 1 mm	≤ 10
Vrijeme vezivanja(pri 20°C) 180 ± 25 min	≥ 60
Rana čvrstoća (2 dana) 30 MPa	≥ 20
Normirana čvrstoća 54 MPa	≥ 42,5; ≤ 62,5;

Kemijski sastav portland cementa prikazan je u tablici 4.

Tablica 4. *Kemijski sastav portland cementa, CEM I 42,5R¹³*

Sastojak	Maseni udio/ %
SiO ₂	22,85
Al ₂ O ₃	4,81
Fe ₂ O ₃	2,79
CaO	65,23
MgO	1,61
SO ₃	3,00
K ₂ O	1,89
Ti	0,37
Mn ₂ O ₃	0,12
Cr ₂ O ₃	0,04
Gubitak žarenjem	0,04

3.2.2. Otpadno ambalažno staklo

Korišteno otpadno ambalažno staklo je bilo smljeveno i usitnjeno, te nakon toga prosijavano kroz seriju laboratorijskih sita. Sastav otpadnog ambalažnog stakla prikazan je u tablici 5.

Tablica 5. *Kemijski sastav otpadnog ambalažnog stakla¹³*

Sastojak	Maseni udio/ %
SiO₂	72,25
Al₂O₃	2,54
MgO	1,18
K₂O	1,15
CaO	15,6

Staklo je samljeveno u mlinu Retsch RM 200 prikazanom na slici 9 u periodu od 10 minuta. Korišteno laboratorijsko sito postavljeno je na Fritsch analysette 3 Spartan pulverisette 0 treskalicu, prikazanu na slici 10. Dobivene su čestice stakla manje od 45 μm , te čestice veličine između 125 i 250 μm .



Slika 9. Retsch RM 200 mlin



Slika 10. Fritsch analysette 3 Spartan pulverisette 0 treskalicu sa sitima veličine očića većih 250 μm , 125 μm i 45 μm

3.3. Priprema materijala za termogravimetrijsku analizu

Za provedbu eksperimentalnog rada pripremljeno je šest uzoraka. Dva uzorka su sadržavala čisti cement pomiješan s vodom u omjeru voda/kruto 0,5. Ostala 4 uzorka su sadržavali 30 masenih postotaka otpadnog ambalažnog stakla, s time da je u dva uzorka dodavano staklo veličine čestica manjih od 45 μm , a u preostala dva su dodavane čestice stakla veličine između 125 i 250 μm

Staklo je, prije miješanja sa cementom, usitnjeno i oprano. Nakon toga je bilo sušeno pri temperaturi od 105 °C. Nakon toga je prosijano u kroz seriju laboratorijskih sita.

Uzorci su hidratizirani 7 i 90 dana u polietilenskim vrećicama pri temperaturi od 20 °C. Nakon hidratizacije uzorci su usitnjeni u tarioniku i premješteni na filter papir koji se postavlja na Büchnerov lijevak. Zatim je uzorak ispran s tri puta po 5 cm^3 acetona kako bi se spriječila daljnja hidratacija cementnog kompozita. Osušeni uzorci samljeti su pomoću Retsch RM 200 kugličnog mlina i prosijani kroz standardno sito 4900 očica/ cm^2

3.4. Aparatura

3.4.1. Termogravimetrijska analiza

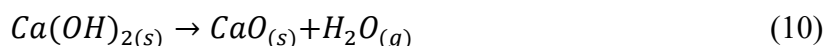
Termogravimetar je sastavljen od grijaćeg prostora (tj. peći) unutar kojeg se nalazi mikrovaga, optički senzor i pretvarač. Mikrovaga služi kao nosač uzorka, a izrađena je od platine. Do reakcije dekompozicije materijala, pri čemu nastaju kruti i plinoviti produkti, dolazi zagrijavanjem uzorka u termogramu. Otklon mikrovage iz ravnotežnog položaja uzrokovan je promjenom mase uzorka i taj otklon se pretvara u električni signal koji pokazuje ovisnost promjene mase uzorka o temperaturi i vremenu.

Kvantitativno određivanje $\text{Ca}(\text{OH})_2$ i sadržaja kemijski vezane vode u uzorcima cementa i cementnih kompozita provedeno je na Perkin-Elmer Pyris 1 TGA termogravimetru (prikazan na slici 7). Masa uzorka je bila između 10 i 15 mg. Zagrijavani su brzinom od 10 °C/min u struji dušika od 10mL/min. Konačna temperatura zagrijavanja iznosila je 900 °C.

Krivulja dobivena dinamičkom termogravimetrijskom analizom pokazuje jedan ili više oštrogubitaka mase međusobno odvojenih platoima konstantne mase. Ovisnost brzine promjene

mase o temperaturi daje seriju pikova što odgovara pojedinim stupnjevima u procesu razgradnje uzorka.

Na temelju promjene mase uzorka u temperaturnom području od 400 do 550 °C moguće je odrediti sadržaj kalcijevog hidroksida. To je jedini produkt hidratacije točno definiranog kemijskog sastava, preko čijeg sadržaja je moguće pratiti hidratacijske procese. Toplinsko razlaganje Ca(OH)_2 može se prikazati kemijskom reakcijom:



Gubitak mase iz reakcije (10) odgovara gubitku kemijski vezane vode, te je iz tog gubitka vode moguće odrediti maseni udio Ca(OH)_2 prema sljedećoj jednadžbi:

$$w(\text{Ca(OH)}_2) = \frac{\Delta m_{400-550^\circ\text{C}} \cdot M(\text{Ca(OH)}_2)}{M(\text{H}_2\text{O})} \quad (11)$$

gdje je $w(\text{Ca(OH)}_2)$ maseni udio kalcijeva hidroksida, $\Delta m_{400-550^\circ\text{C}}$ predstavlja gubitak mase u temperaturnom području od 400 do 550 °C, a $M(\text{Ca(OH)}_2)$ i $M(\text{H}_2\text{O})$ je molarna masa kalcijevog hidroksida i vode.⁹

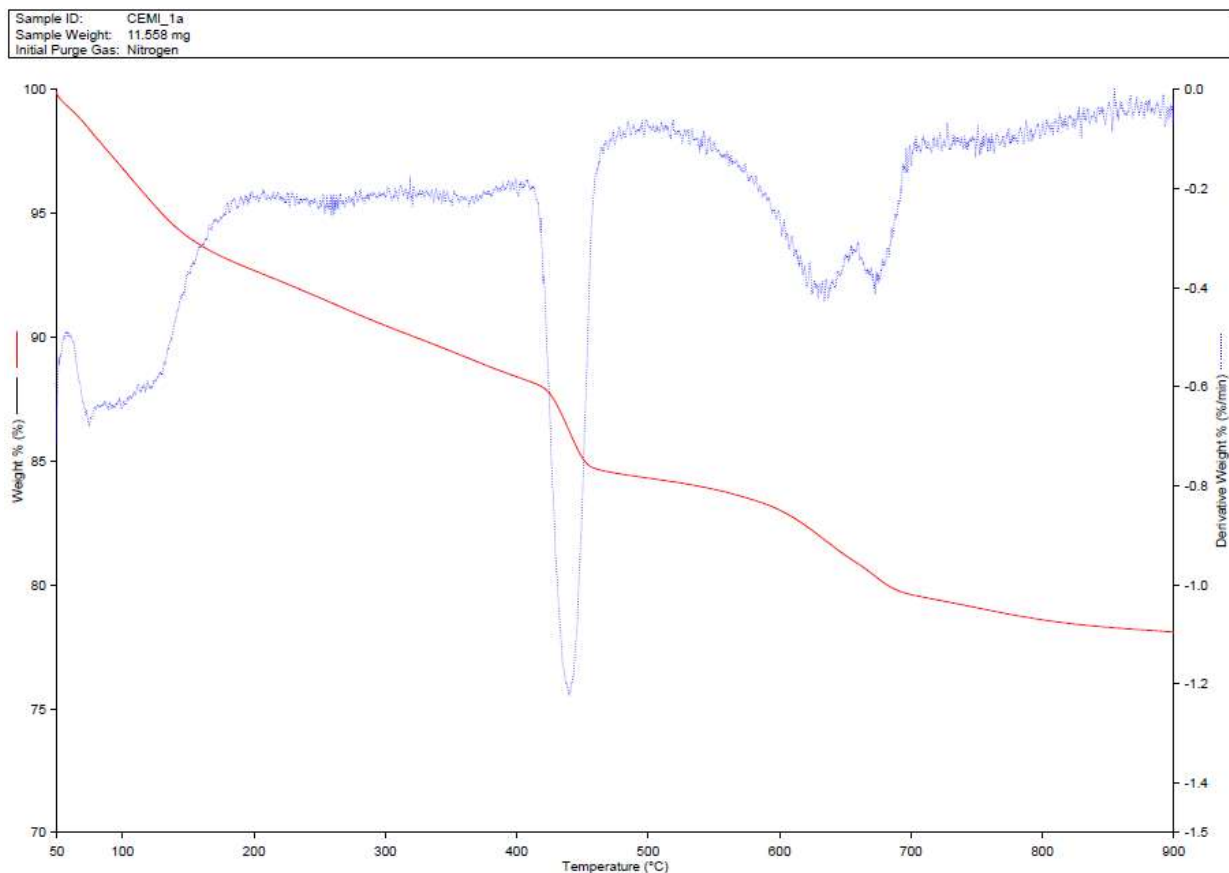
Ukupni gubitak kemijski vezane vode određuje se prema jednadžbi:

$$w(\text{Kemijski vezane vode}) = \frac{\Delta m_{50-900^\circ\text{C}} - \Delta m_{50-100^\circ\text{C}} - \Delta m_{400-550^\circ\text{C}} - \Delta m_{600-750^\circ\text{C}}}{m_{\text{uzork}}} \quad (12)$$

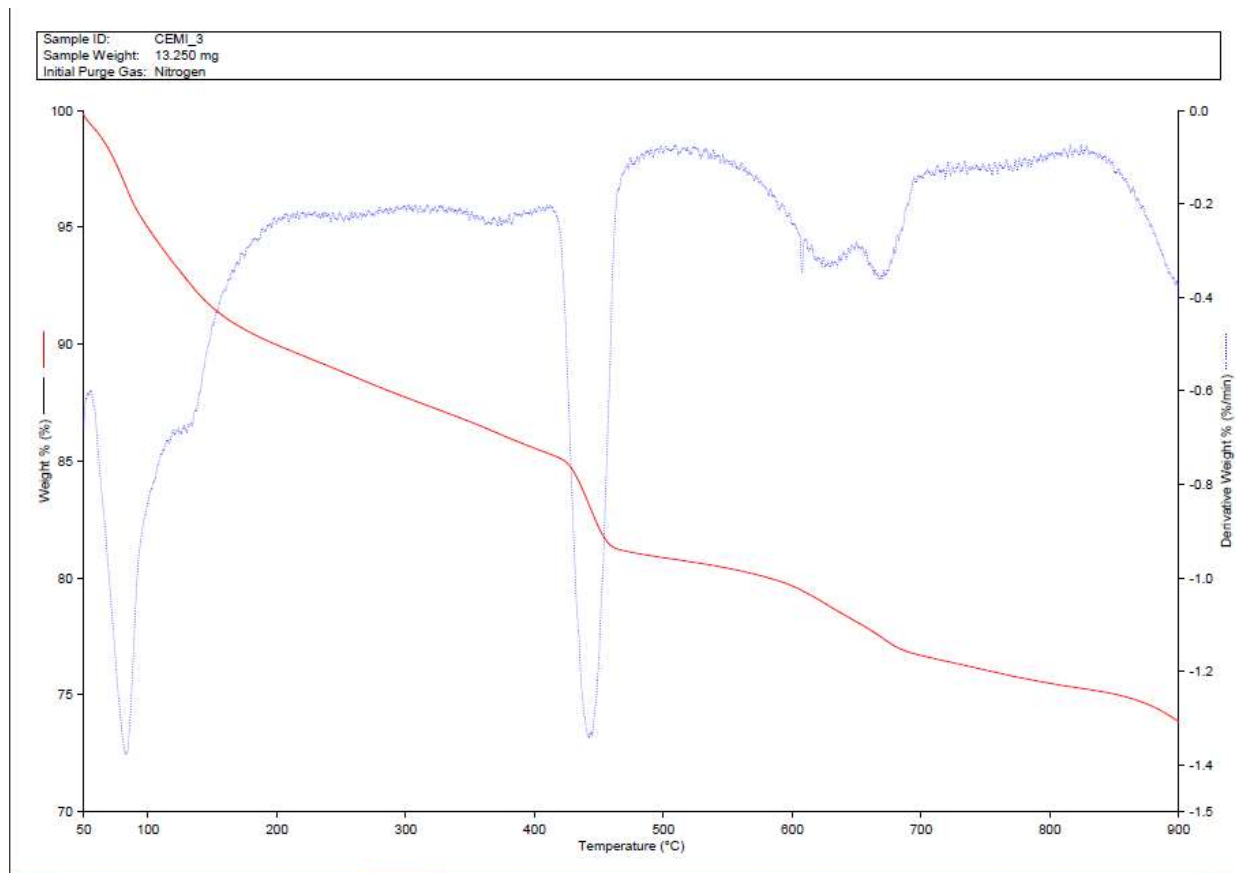
gdje Δm predstavlja gubitak mase u određenom temperaturnom području, m_{uzorka} je ukupna masa uzorka sušenog pri 60 °C. Promjena mase u području temperatura između 600 °C i 750°C predstavlja gubitak mase uslijed razlaganja kalcijeva karbonata.

4. REZULTATI I RASPRAVA

Primjenom termogravimetrijske analize dobiveni su termogrami koji prikazuju gubitak mase materijala u ovisnosti o temperaturi za portland cement CEM I 42,5 R bez dodataka i uz dodatke 30 masenih postotaka otpadnog ambalažnog stakla uz različito vrijeme hidratacije u iznosu od 7 i 90 dana. Navedeni termogrami prikazani su na slikama 11 i 12.

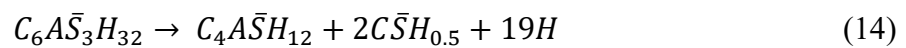
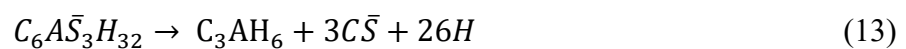


Slika 11. Termogravimetrijska krivulja za CEM I bez dodataka nakon 7 dana hidratacije



Slika 12. Termogravimetrijska krivulja za CEM I bez dodataka nakon 90 dana hidratacije

Dobiveni rezultati za CEM I 42,5 R bez dodataka prikazani su na slikama 11 i 12. Na slikama se mogu jasno očitati tri „pika“ na DTG krivuljama. Svaki pik predstavlja jednu od tri endotermne reakcije koje se događaju pri visokim temperaturama kojima je portland cement bio izložen. Prvi „pik“, između temperatura 70°C i 110°C, predstavlja isparavanje slobodne vode. Na slici 12, koja prikazuje termogravimetrijsku krivulju čistog cementa nakon 90 dana hidratacije, moguće je uočiti oštiji „pik“, to jest, uži raspon temperatura pri kojima dolazi do gubitka mase, od onoga koji imamo nakon hidratacije od 7 dana. Taj uzorak se ponavlja i dodatkom otpadnog ambalažnog stakla. Takvo ponašanje se može pripisati nestanku etringita nakon duže hidratacije cementa. Etringit se raspada prema reakcijama:



pri čemu dolazi do stvaranja dodatne količine slobodne vode što objašnjava veći gubitak mase u temperaturnom području do 110°C nakon hidratacije od 90 dana¹⁴. Temperaturno područje za gubitak slobodne vode pri nižim brzinama zagrijavanja se pomiče prema nižim vrijednostima¹⁴.

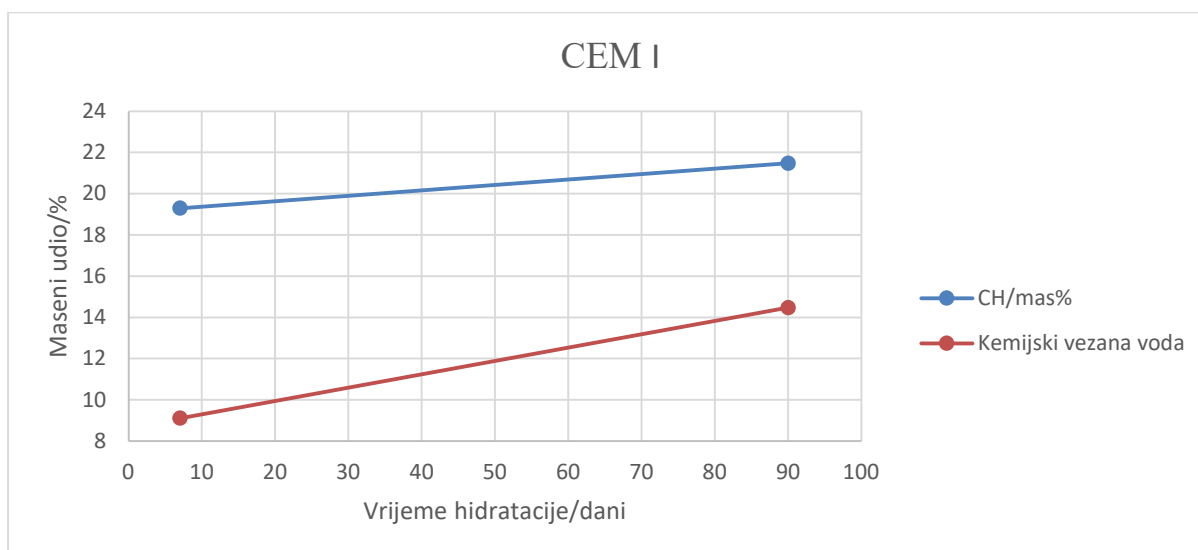
Drugi „pik“ predstavlja raspadanje Ca(OH)₂ koji se odvija pri temperaturama između 400 °C do 550 °C. Analiza termogravimetrijom je najlakši način za određivanje CH faze u cementnom kompozitu. Treći pik predstavlja raspadanje karbonata koje se događa pri 600 °C do 750 °C.

Gubitak mase koji se događa iznad 550 °C je djelomično zbog gubitka CO₂, koji je nastao termičkim raspadom kalcijeva karbonata i djelomično zbog završne dehidratizacije C-S-H faze i hidratizirane aluminatne faze.¹⁷

Iz tablice 6 i termograma na slici može se uočiti da količina portlandita, to jest Ca(OH)₂, raste s vremenom hidratacije, od 19,3% nakon 7 dana hidratacije do 21,48% nakon 90 dana hidratacije, što je i očekivano jer je portlandit produkt hidratacije. Količina kemijski vezane vode povećava se od 9,112% nakon 7 dana hidratacije do 14,48% nakon 90 dana hidratacije.

Tablica 6. Eksperimentalni podatci i izračunate vrijednosti za CEM I bez dodataka nakon 7 i 90 dana hidratacije.

Eksperimentalni podatci						Izračunate vrijednosti	
Uzorak	Ukupna masa/mg	Δm_{50-110} /mg	$\Delta m_{400-500}$ /mg	$\Delta m_{600-750}$ /mg	Δm_{50-900} /mg	CH/mas %	Kem. vez voda/ mas %
CEM I, 7 dana	11,56	0,46	0,54	0,47	2,53	19,30	9,11
CEM I, 90 dana	13,25	0,60	0,69	0,27	3,47	21,48	14,48

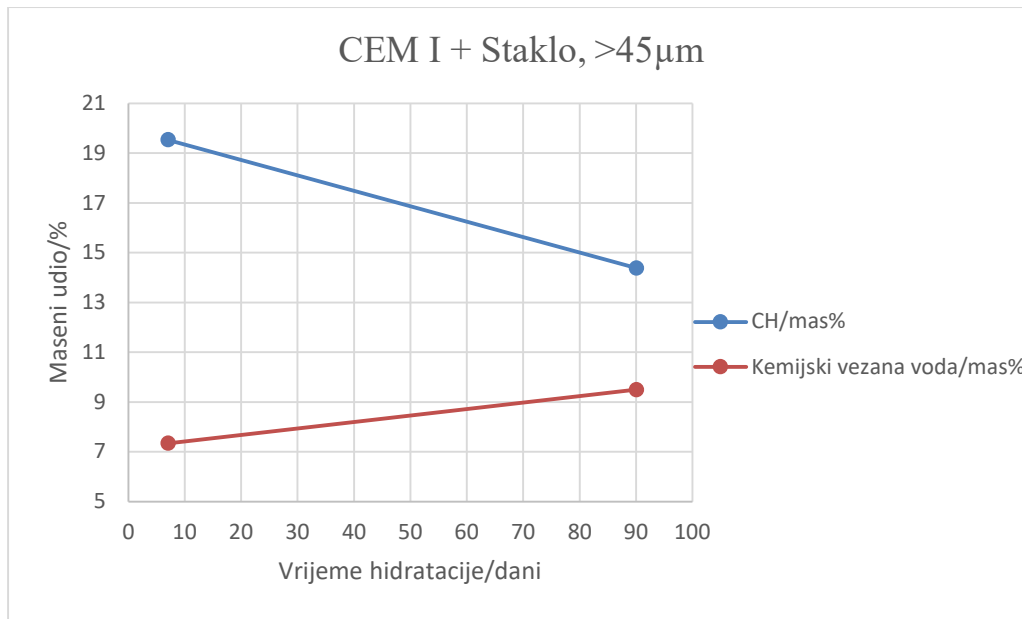


Slika 13. Maseni udio portlandita i kemijski vezane vode nakon 7 i 90 dana hidratacije CEM I bez dodataka

Termogravimetrijskom analizom uzoraka kojima su dodane čestice stakla manje od 45 μm dobiveni su rezultati prikazani na slikama 15 i 16. U tablici 7. prikazani su eksperimentalni podatci i izračunate vrijednosti za CEM I s dodatkom čestica stakla manjih od 45 μm , dok su u dijagramu grafički prikazane izračunate vrijednosti.

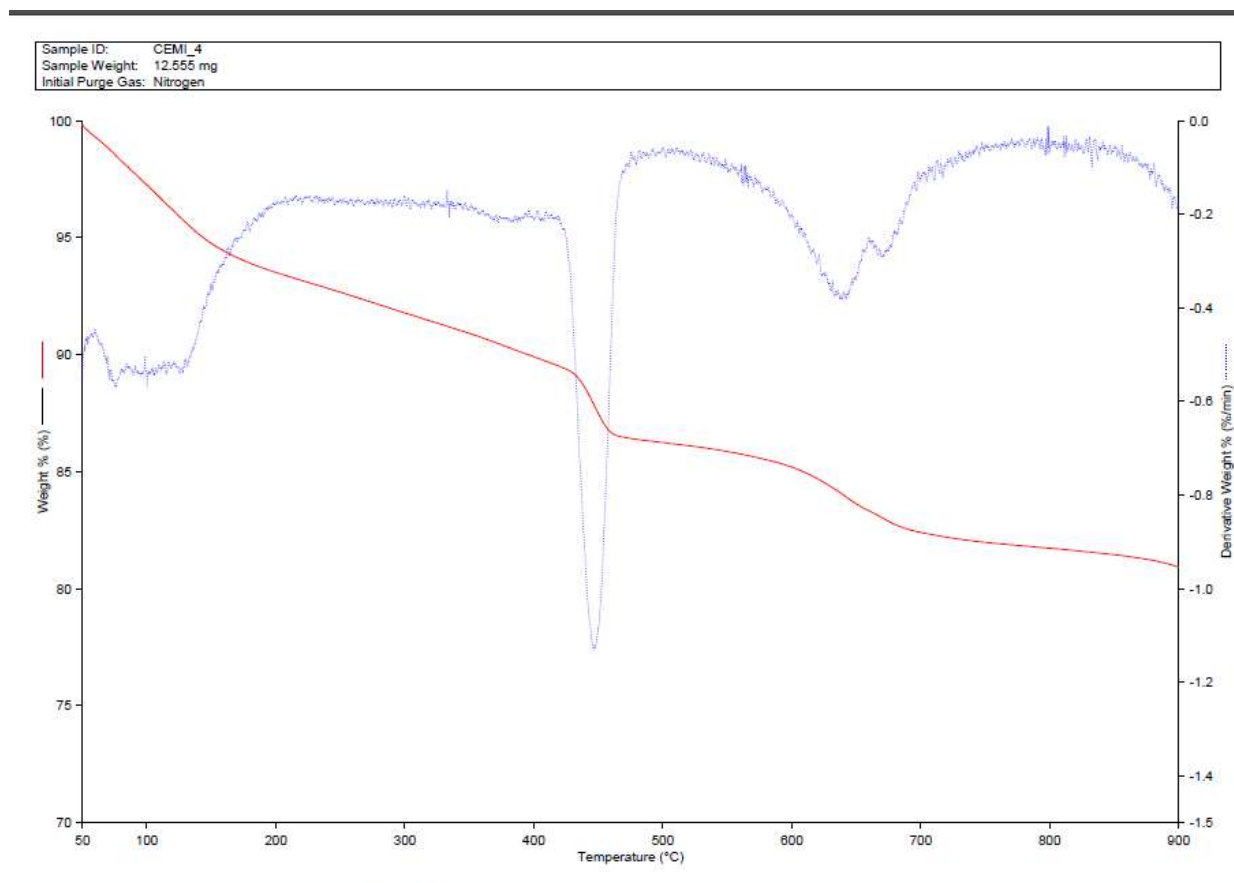
Tablica 7. Eksperimentalni podatci i izračunate vrijednosti za CEM I uz dodatak čestica stakla manjih od 45 μm nakon 7 i 90 dana hidratacije

Eksperimentalni podatci						Izračunate vrijednosti	
Uzorak	Ukupna masa/mg	Δm_{50-110} /mg	$\Delta m_{400-500}$ /mg	$\Delta m_{600-750}$ /mg	Δm_{50-900} /mg	CH/mas %	Kem. vez voda/ mas %
CEM I + Staklo, >45 μm , 7 dana	12,56	0,63	0,60	0,25	2,40	19,54	7,35
CEM I + Staklo, >45 μm , 90 dana	11,87	0,59	0,42	0,42	2,55	14,39	9,50

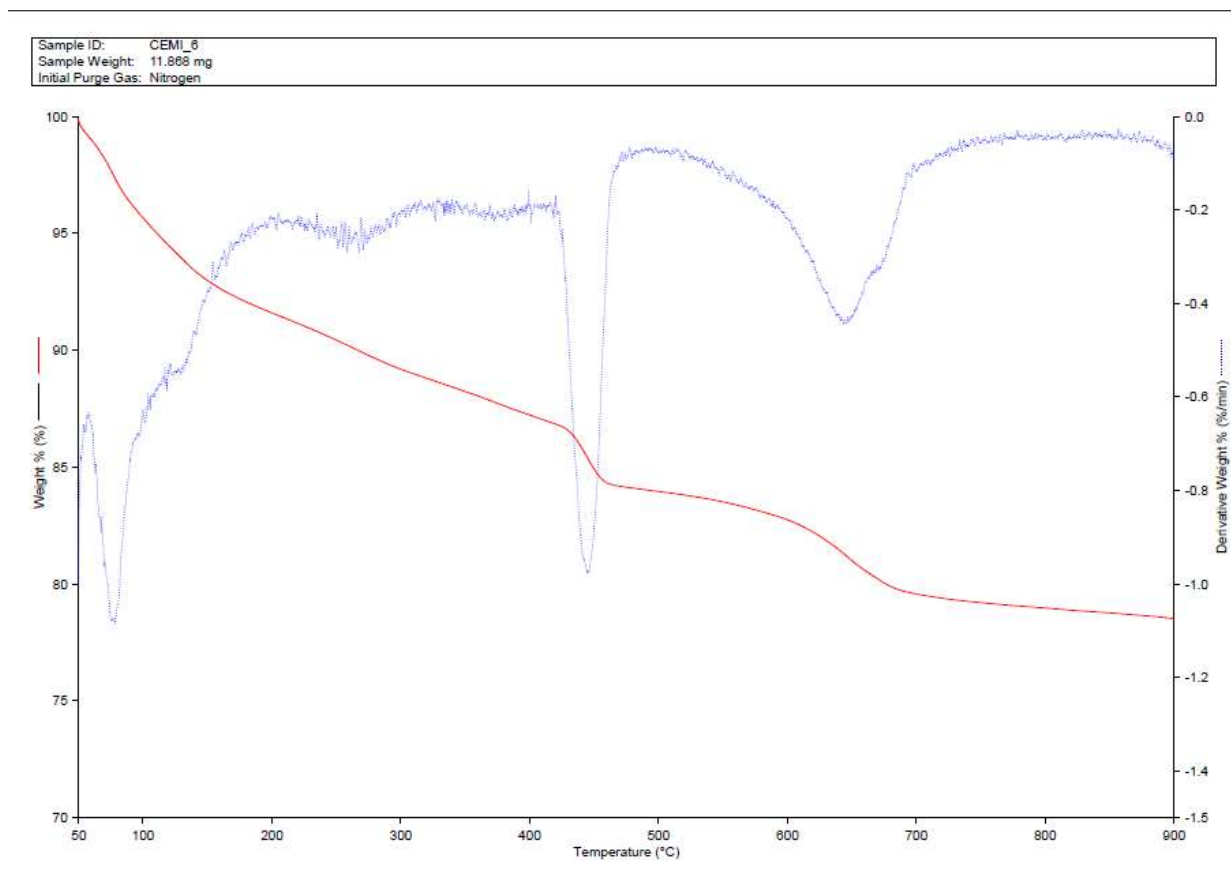


Slika 13. Maseni udio portlandita i kemijski vezane vode nakon 7 i 90 dana hidratacije CEM I uz dodatak čestica stakla manjih od $45\mu\text{m}$

Na slici 13 može se primijetiti da se količina portlandita smanjila za 5.15% u razdoblju između 7 dana i 90 dana hidratacije. Usporedbom ovih rezultata sa rezultatima za čisti portland cement, primjećujemo da količina portlandita opada s vremenom što nam pokazuje da se događa pucolanska reakcija portlandita sa reaktivnim SiO_2 iz strukture stakla. Količina kemijski vezane vode za ovaj uzorak, nakon 7 dana hidratacije iznosi 7,34%. Nakon 90 dana hidratacije količina kemijski vezane vode porasla je na 9,75% što je dosta manje u odnosu na čisti cement i može se zaključiti da hidratacija cementa nije potpuna, te treba još vremena da se postigne potpuna hidatacija.



Slika 14. Termogravimetrijska krivulja za CEM I uz dodatak čestica stakla manjih od $45\mu\text{m}$ nakon 7 dana hidratacije

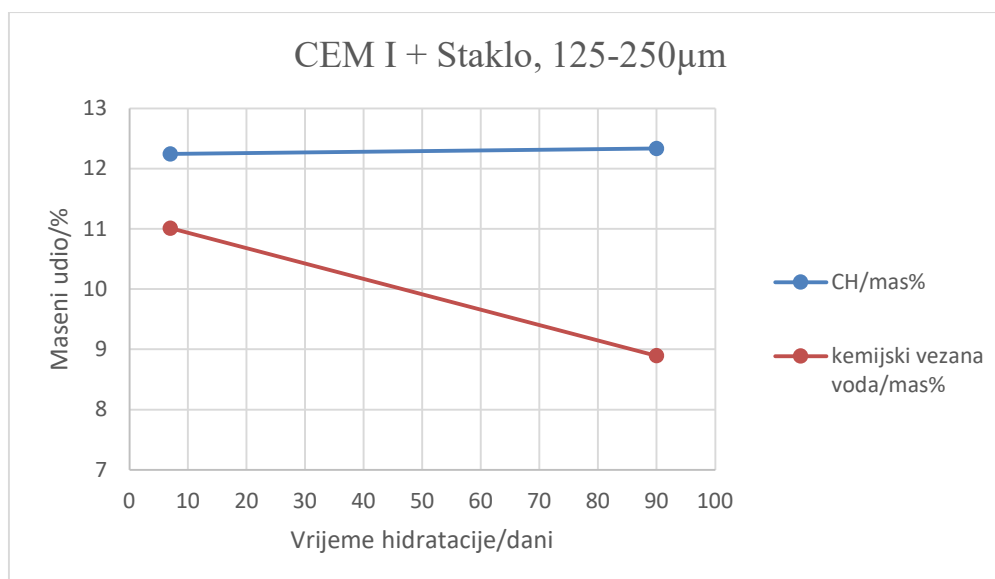


Slika 15. Termogravimetrijska krivulja za CEM I uz dodatak čestica stakla manjih od $45\mu\text{m}$ nakon 90 dana hidratacije

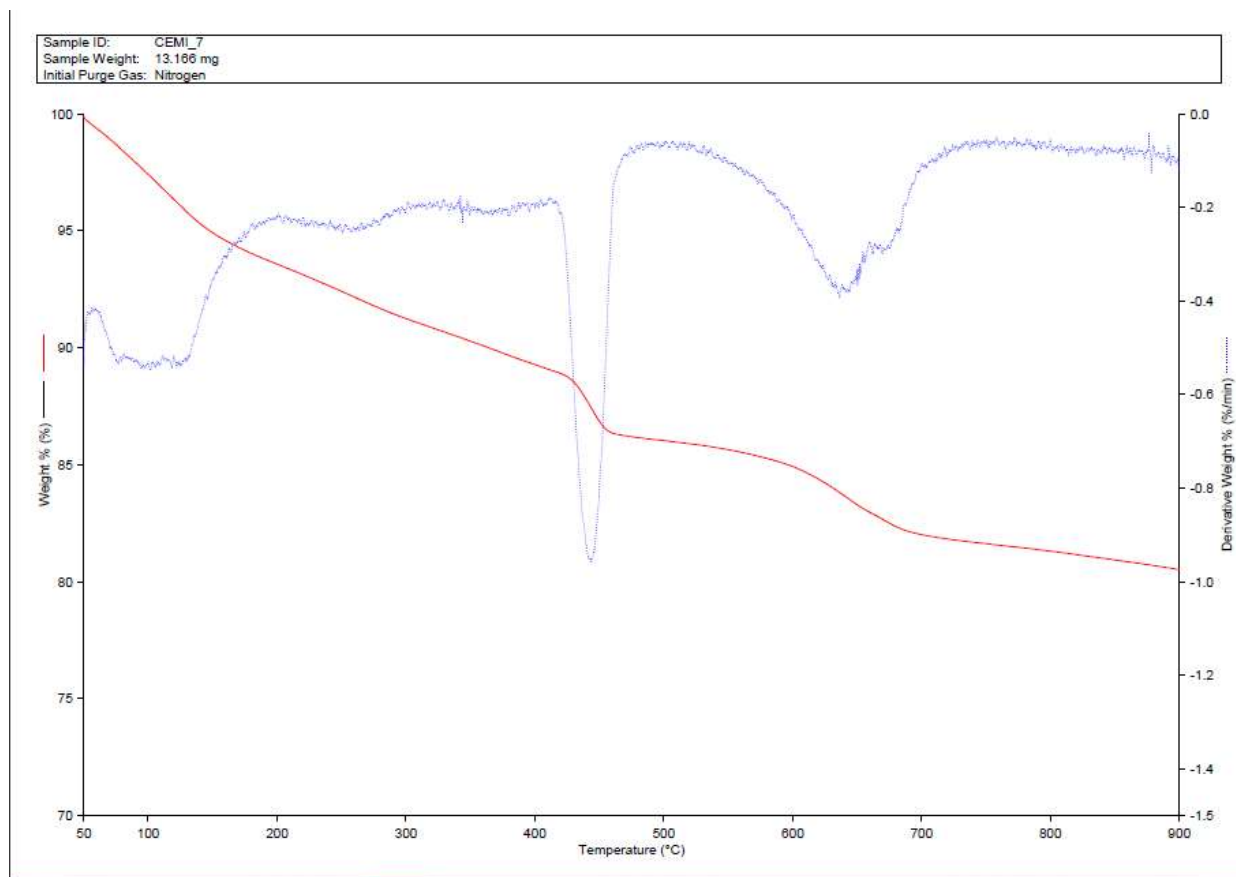
Na slikama 17 i 18 prikazane su termogravimetrijske krivulje dobivene analizom uzorka hidratiziranog portland cementa koji je sadržavao čestice stakla veličine između 125 i 250 μm . Termogravimetrijska mjerenja su, kao i u prethodnim slučajevima, napravljena nakon 7 i 90 dana hidratacije. U tablici 8 prikazani su eksperimentalni podatci, te izračunate vrijednosti za navedeni uzorak. Izračunate vrijednosti su grafički prikazane na slici 16.

Tablica 8. Eksperimentalni podatci i izračunate vrijednosti za CEM I uz dodatak čestica stakla veličine između 125 μm i 250 μm nakon 7 i 90 dana hidratacije

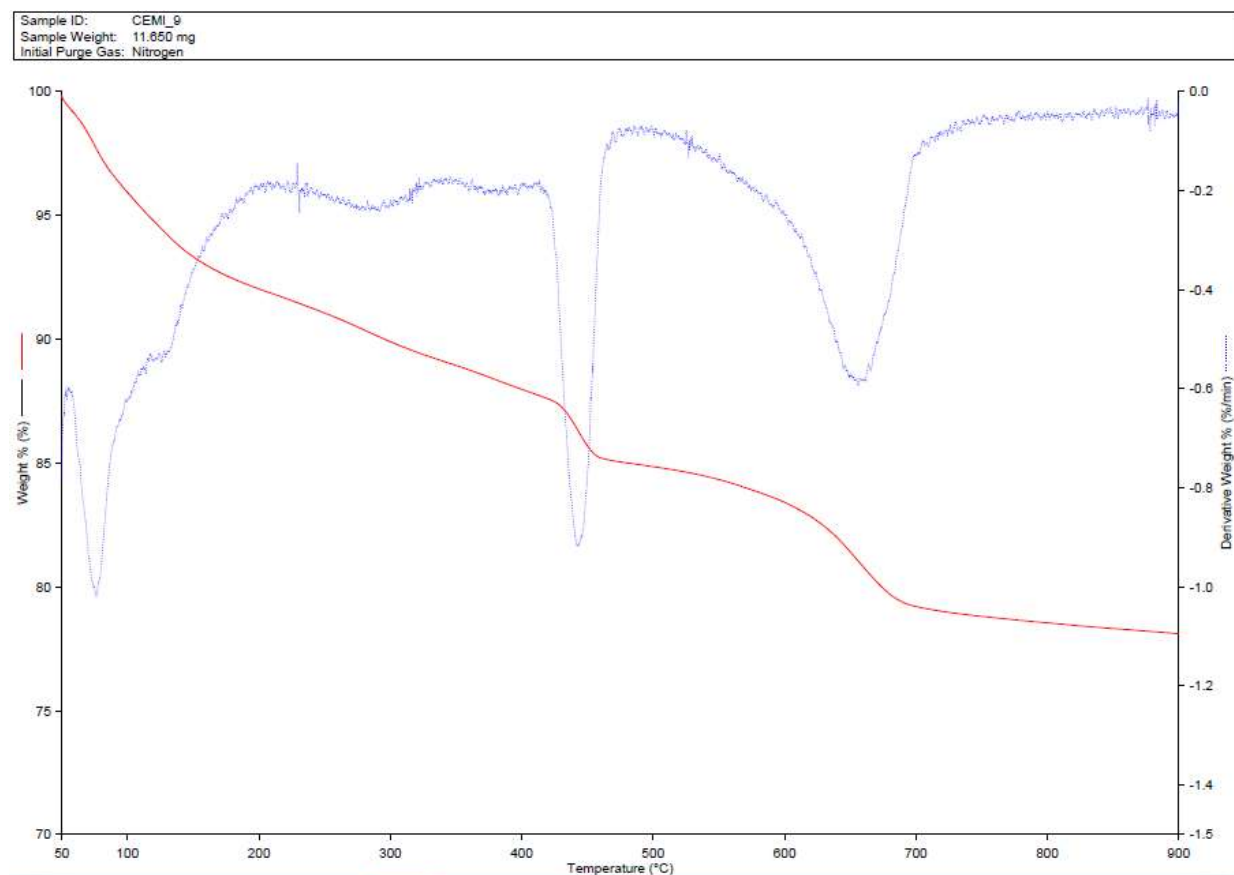
Uzorak	Eksperimentalni podatci					Izračunate vrijednosti	
	Ukupna masa/mg	$\Delta m_{50-110}/\text{mg}$	$\Delta m_{400-500}/\text{mg}$	$\Delta m_{600-750}/\text{mg}$	$\Delta m_{50-900}/\text{mg}$	CH/mas %	Kem. vez voda/ mas %
CEM I + Staklo, 125-250 μm , 7 dana	13,17	0,39	0,39	0,33	2,57	12,24	11,01
CEM I + Staklo, 125-250 μm , 90 dana	11,65	0,70	0,35	0,47	2,55	12,34	8,90



Slika 16. Maseni udio portlandita i kemijski vezane vode nakon 7 i 90 dana hidratacije CEM I uz dodatak čestica stakla veličine između 125 i 250 μm



Slika 17. Termogravimetrijska krivulja za CEM I uz dodatak čestica stakla veličine između 125 i 250 μm nakon 7 dana hidratacije



Slika 18. Termogravimetrijska krivulja za CEM I uz dodatak čestica stakla veličine između 125 i 250 μm nakon 90 dana hidratacije

Iz prikazanih podataka može se zaključiti da čestice stakla u navedenom rasponu veličina također sudjeluju u pucolanskoj reakciji. Iako je vidljiv porast od 0.09% u masenom udjelu portlandita taj porast je puno manji u odnosu na porast koji se događa pri hidrataciji čistog portland cementa koji iznosi 1.24%. Uspoređujući rezultate dobivene termogravimetrijskom analizom cementa s dodatkom čestica stakla manjih od 45 μm i rezultata dobivenih analizom cementa s dodatkom čestica stakla veličine između 125 i 250 μm može se primjetiti da manje čestice imaju više utjecaja na pucolansku reakciju, tj. reagiraju brže. Takvi rezultati su bili očekivani zbog veće površine kod sitnijih čestica stakla. Kod ovog uzorka količina kemijski vezane vode opada u razdoblju od 7 do 90 dana hidratacije.

5. ZAKLJUČCI

Na temelju dobivenih rezultata mogu se izvući sljedeći zaključci:

- Termogravimetrijska analiza omogućuje praćenje masenog udjela portlandita i kemijski vezane vode tijekom hidratacije cementa
- Dodatkom otpadnog stakla veličine čestica manje od 45 μm u portland cementnim uzorcima događa se pucolanska reakcija između portlandita i reaktivnog SiO_2 iz stakla.
- Dodatkom otpadnog stakla veličine između 125 do 250 μm također se događa pucolanska reakcija ali u manjoj mjeri.
- Brzina i početak pucolanske reakcije ovisi o veličini čestica stakla.
- Dodatkom otpadnog ambalažnog stakla smanjuje se stupanj hidratacije cementa.
- Dodatkom krupnijih frakcija ambalažnog stakla dodatno se usporava hidratacija cementa.

6. LITERATURA

1. *N. Tamanna, N. M. Sutan, D. T. C. Lee, I. Yakub.* Utilization of waste glass in concrete. Kuching : Research Publishing, (2013) 323-328.
2. *P. Krolo,* Tehnologija veziva i kompozitnih materijala. : Kemijsko - tehnološki fakultet, Split, 1999.
3. *A. Đureković,* Cement, cementni kompoziti i dodaci za beton.: Školska knjiga, Zagreb, 1996.
4. *J. Zelić, Z. Osmanović* Čvrstoća i trajnost cementih kompozita . : Kemijsko-tehnološki fakultet Sveučilista u Splitu, Split , 2014.
5. *G. Fagerlund,* Chemically bound water as measure of degree of hydration: method and potential errors.. : Division of Building Materials, LTH, Lund University, (2009) 2-3.
6. *P.K. Mehta.* Concrete Structure, Properties and Materials. New Jersey : Prentice-Hall, 1986.
7. *J. Zelić,* Praktikum iz procesa anorganske tehnologije. Split : Kemijsko - tehnološki fakultet, Split , 2013.
8. *N. Tamanna, N. Mohamed Sutan, D. T. C. Lee, I. Yakub.* Utilization of waste glass in concrete. Kuching : Research Publishing, (2013) 323-328.
9. *D. Barbir,* Studija utjecaja štetnih otpada na procese hidratacije i fizikalno-kemijska te mehanička svojstva cementnih kompozita.: Kemijsko-tehnološki fakultet, Split , 2013.
10. *J. Zelić, L. Ugrina, D. Jozić* Application of thermal methods in the chemistry of cement: kinetic analysis of portlandite from non-isothermal thermogravimetric data. , Sinaia, (2007) 420-429.
11. *O. C. Sola, C. Ozyazgan.* Analyses of cement mortars containing reclaimed asphalt pavement by using DTA/TG and FTIR. *Građevinar.* 4, (2019). 273-282
12. URL: [\(https://www.cemex.hr/rasuti-cement\)](https://www.cemex.hr/rasuti-cement).(2.8.2021), Tehnička uputa
13. URL:<https://www.cemex.hr/documents/47380066/47381413/Tehni%C4%8Dka+uputa+CEM+I+42%2C5+R+Sv.Juraj.pdf/33161d69-3257-0162-d891-e987d42da6e8?t=1579772635945>. (2.8.2021.), Tehnička uputa
14. *J. Varešković,* Utjecaj dodatka mliva otpadnog ambalažnog stakla na razvoj topline hidratacije industrijskog portland cementa, Split, Kemijsko – tehnološki fakultet, 2016
15. *J. Stark, K. Bollmann.* Delayed Ettringite Formation in Concrete, Bauhaus-University Weimar, Germany (2000) 1-20.

16. *D. Jozić*, Studija utjecaja letećeg pepela iz termoelektrane na fizikalno-kemijska svojstva i ponašanja cementnog kompozita.: Kemijsko - tehnološki fakultet, Split 2007.
17. *H.F.W. Taylor*,. Cement chemistry Thomas Telford Publishing, London 1997.