Utjecaj dodatka otpadnog betona na specifičnu električnu provodnost cementne paste

Gobin, Valentino

Undergraduate thesis / Završni rad

2020

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:167:765957

Rights / Prava: In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

Download date / Datum preuzimanja: **2024-03-29**

Repository / Repozitorij:

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

zir.nsk.hr

UNIVERSITY OF SPLIT

dabar

DIGITALNI AKADEMSKI ARHIVI I REPOZITORIJI

SVEUČILIŠTE U SPLITU

KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET

UTJECAJ DODATKA OTPADNOG BETONA NA SPECIFIČNU ELEKTRIČNU PROVODNOST CEMENTNE PASTE

ZAVRŠNI RAD

VALENTINO GOBIN

Matični broj: 1066

Split, srpanj 2020.

SVEUČILIŠTE U SPLITU

KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET

PREDDIPLOMSKI STUDIJ KEMIJSKE TEHNOLOGIJE

SMJER: KEMIJSKO INŽENJERSTVO

UTJECAJ DODATKA OTPADNOG BETONA NA SPECIFIČNU ELEKTRIČNU PROVODNOST CEMENTNE PASTE

ZAVRŠNI RAD

VALENTINO GOBIN

Matični broj: 1066

Split, srpanj 2020.

UNIVERSITY OF SPLIT

FACULTY OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

UNDERGRADUATE STUDY OF CHEMICAL TECHNOLOGY

STUDY ORIENTATION: CHEMICAL ENGINEERING

THE INFLUENCE OF WASTE CONCRETE ADDITION ON SPECIFIC ELECTRICAL CONDUCTIVITY OF CEMENT PASTE

BACHELOR THESIS

VALENTINO GOBIN

Parent number: 1066

Split, July 2020.

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 28. sjednici Fakultetskog vijeća Kemijsko-tehnološkog fakulteta dana 25. rujna 2019. godine

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

UTJECAJ DODATKA OTPADNOG BETONA NA SPECIFIČNU ELEKTRIČNU PROVODNOST CEMENTNE PASTE

Valentino Gobin, 1066

SAŽETAK: U ovom radu provedeno je određivanje specifične električne provodnosti cementnih pasti, bez dodatka i uz dodatak 5-30 mas. % otpadnog betona. Mjerenja su provedena u termostatu pri temperaturi od 20 °C i pri vodocementnom, V/C = 0,5 i voda/kruto omjeru V/K = 0,5. Sve dobivene krivulje ovisnosti specifične električne provodnosti o vremenu hidratacije cementnih pasti imaju sličan grafički oblik s naglašenim vrhom maksimalne provodnosti. Vrijeme početka vezivanja za pojedini tip cementa odgovara vremenu pojave maksimalne specifične provodnosti. Iz rezultata se može zaključiti da dodatak otpadnog betona uzrokuje pad vrijednosti specifične električne provodnosti te su maksimumi pomaknuti prema kasnijim vremenima hidratacije. Također je uočena velika razlika u rezultatima specifične električne provodnosti između uzoraka portland cementa CEM I 42,5 R ULTIMO i TECNOCEM-a.

Ključne riječi: Portland cement; otpadni beton; specifična električna provodnost; konduktometar; hidratacija.

Rad sadrži: 33 stranice, 12 slika, 4 tablice i 11 literaturnih referenci.
Jezik izvornika: hrvatski

Sastav povjerenstva za obranu

1. prof. dr. sc. Pero Dabić - predsjednik
2. dr. sc. Jelena Jakić, znanstveni suradnik - član
3. doc. dr. sc. Damir Barbir – član-mentor

Datum obrane: 16. srpnja 2020.

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 Faculty of Chemistry and Technology, session no. 28 from 25th September 2019.
Mentor: Ph. D. Damir Barbir, assistant prof.
Technical assistance:

THE INFLUENCE OF WASTE CONCRETE ADDITION ON SPECIFIC ELECTRICAL CONDUCTIVITY OF CEMENT PASTE

Valentino Gobin, 1066

TITLE: In this paper, the determination of the specific electrical conductivity of the cement pastes was carried out without the addition and with addition 5-30 wt.% of waste concrete. The measurements were carried out in a thermostat at 20 °C and at the water/cement ratio, W/C=0,5 and water/solid ratio, W/S=0.5. All obtained curves of specific electrical conductivity dependence on the hydration time of the cement paste have a similar graphical shape with a pronounced peak of maximum conductivity. The start of binding time for a particular type of cement corresponds to the time of occurrence of maximum specific conductivity. From the results it can be concluded that the addition of waste concrete decreases specific electrical conductivity values. Also, a large difference in specific electrical conductivity results was observed between the Portland cement samples CEM I 42,5 R ULTIMO and TECNOCEM.

Keywords: Portland cement; waste concrete; specific electrical conductivity; conductivity meter; hydration.

Thesis contains: 33 pages, 12 figures, 4 tables and 11 references.

Original in: Croatian

Defence committe:

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

Defence date: July 16 2020.

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

Završni rad je izrađen u Zavodu za anorgansku tehnologiju, Kemijsko-tehnološkog fakulteta u Splitu pod mentorstvom doc. dr. sc. Damira Barbira, u razdoblju od siječnja do veljače 2020. godine.

Zahvaljujem se mentoru doc. dr. sc. Damiru Barbiru na predloženoj temi i stručnoj pomoći tokom mjerenja i pisanja završnog rada.

Zahvaljujem se svojoj obitelji i prijateljima na velikoj podršci tijekom studiranja.

ZADATAK ZAVRŠNOG RADA

- Pripremiti otpadni beton za eksperimentalni rad (usitniti, samljeti, osušiti i prosijati kroz standardno sito 4900 očica/cm^2).
- Portland cement CEM I 42,5 R trgovačkih naziva ULTIMO i TECNOCEM sušiti pri 105 ^oC do konstantne mase.
- Pripraviti cementne paste uz dodatak 5-30 mas. % otpadnog betona. Mjerenja provesti u termostatu pri 20 ^oC i pri vodocementnom, V/C = 0,5 i voda/kruto omjeru, V/K = 0,5.
- Nakon provedenih mjerenja rezultate obraditi u Microsoft Excelu te nacrtati grafove ovisnosti specifične električne provodnosti o vremenu hidratacije cementnih pasti.
- Na osnovi rezultata zaključiti o utjecaju dodatka otpadnog betona na hidratacijske procese portland cementa CEM I 42,5 R

SAŽETAK

U ovom radu provedeno je određivanje specifične električne provodnosti cementnih pasti, bez dodatka i uz dodatak 5-30 mas. % otpadnog betona. Mjerenja su provedena u termostatu pri temperaturi od 20 °C i pri vodocementnom, V/C = 0,5 i voda/kruto omjeru V/K = 0,5. Sve dobivene krivulje ovisnosti specifične električne provodnosti o vremenu hidratacije cementnih pasti imaju sličan grafički oblik s naglašenim vrhom maksimalne provodnosti. Vrijeme početka vezivanja za pojedini tip cementa odgovara vremenu pojave maksimalne specifične provodnosti. Iz rezultata se može zaključiti da dodatak otpadnog betona uzrokuje pad vrijednosti specifične električne provodnosti te su maksimumi pomaknuti prema kasnijim vremenima hidratacije. Također je uočena velika razlika u rezultatima specifične električne provodnosti između uzoraka portland cementa CEM I 42,5 R ULTIMO i TECNOCEM-a.

Ključne riječi: Portland cement; otpadni beton; specifična električna provodnost; konduktometar; hidratacija.

SUMMARY

In this paper, the determination of the specific electrical conductivity of the cement pastes was carried out without the addition and with addition 5-30 wt.% of waste concrete. The measurements were carried out in a thermostat at 20 °C and at the water/cement ratio, W/C=0,5 and water/solid ratio, W/S=0,5. All obtained curves of specific electrical conductivity dependence on the hydration time of the cement paste have a similar graphical shape with a pronounced peak of maximum conductivity. The start of binding time for a particular type of cement corresponds to the time of occurrence of maximum specific conductivity. From the results it can be concluded that the addition of waste concrete decreases specific electrical conductivity values. Also, a large difference in specific electrical conductivity results was observed between the Portland cement samples CEM I 42,5 R ULTIMO and TECNOCEM.

Keywords: Portland cement; waste concrete; specific electrical conductivity; conductivity meter; hydration.

SADRŽAJ

UVOD **1**
1. OPĆI DIO 2
1.1. Povijest cementa 2
1.2. Podjela cementa 3
1.3. Proizvodnja cementa 4
1.3.1. Sirovine za proizvodnju cementa 4
1.3.1.1. Vapnena komponenta 4
1.3.1.2. Glinena komponenta 5
1.3.1.3. Korekcijski sastojci 5
1.3.2. Postupak proizvodnje 5
1.4. Kemijski sastav cementa 8
1.5. Hidratacija cementa 9
1.5.1. Reakcije hidratacije pojedinačnih minerala klinkera 11
1.5.1.1. Hidratacija C_3S 11
1.5.1.2. Hidratacija C_2S 11
1.5.1.3. Hidratacija C_3A 11
1.5.1.4. Hidratacija C_4AF 12
1.6. Dodatak otpadnog betona cementu 13
1.7. Električna vodljivost 14
1.7.1. Specifična električna provodnost cementne paste 15
1.7.2. Instrumenti za mjerenje električne provodnosti 16
2. EKSPERIMENTALNI DIO 17
2.1. Cilj rada 17
2.2. Materijali 17
2.2.1. Portland Ultimo premium i Tecnocem cement, cem i 42,5 R 17
2.2.2. Otpadni beton 17
2.3. Priprema uzorka 18
2.4. Opis aparature i postupak mjerenja 19
2.5. Određivanje konstante mjerne elektrode konduktometra 21
3. REZULTATI I RASPRAVA **22**
4. ZAKLJUČCI **32**
5. LITERATURA 33

UVOD

Cement je mineralno vezivo, koje se pretežno primjenjuje u građevinarstvu kao vezivo prirodnih ili umjetnih agregata za proizvodnju betona ili mortova. Naziv cement koristi se za sva veziva s izrazito hidrauličnim svojstvima, što znači da vežu ili stvrdnjavaju u dodiru s vodom, te stvaraju stabilne ili netopljive produkte na zraku ili pod vodom. Proces hidratacije podrazumijeva reakciju između fino usitnjenog cementnog veziva tj. cementa i vode pri čemu nastaju produkti hidratacije s vezivnim svojstvima. Ukoliko se u reakcijski sustav uvode različiti dodaci, sustav se proširuje i postaje složeniji. Pri mjerenju specifične električne provodnosti cementnih pasta mogu se izvesti zaključci o utjecaju dodatka otpadnog betona na hidratacijske procese portland cementa. Pojava maksimalne vrijednosti specifične električne provodnosti ukazuje ujedno na početak vezivanja cementnog kompozita.

1. OPĆI DIO

1.1. Povijest cementa

Materijal sličan cementu je nastao prije 12 milijuna godina, dok je zemlja prolazila kroz razdoblje intenzivnih geoloških promjena kojeg su ljudi prvotno koristili, a s vremenom su spoznali kako dobiti cement iz drugih materijala. 3000.g. p. n. e. Egipćani su koristili blato pomiješano sa slamom što im je omogućilo vezanje osušenih cigli, dok su pri izgradnji piramida (slika 1) koristili žbuku od gipsa i vapna. Kinezi su koristili cementni materijal za izgradnju Kineskog zida (slika 2)



Slika 1. *Egipatske piramide*



Slika 2. *Kineski zid*

Grci su 800.g. p.n.e. koristili žbuku od vapna koja je bila puno čvršća od kasnije rimske žbuke. Uz Grke, Rimljani su 300.g. p. n. e. koristili puzzolanski cement Pozzuolija, pokraj Vezuva, za izgradnju Apijske ceste, rimskih toplica, rimskog koloseuma (slika 3) i Panteona te akvadukta Pont du Gard u južnoj francuskoj. Unatoč tome što nisu imali saznanja o tehnologiji kakvu danas posjeduju stručnjaci, građevine su napravljene kvalitetno što pokazuje njihovo postojanje sve do danas.[1]



Slika 3. *Rimski koloseum*

1824. godine u Engleskoj, Joseph Aspdin je dobio sinterirani proizvod pečenjem fino mljevene krede s glinom u prahu u peći za vapno pri temperaturi ispod 1250 °C, sve do odstranjivanja ugljikova dioksida. Dobiveni proizvod je nakon mljevanja nazvao Portland cement po visokokvalitetnom kamenu iz Portlanda.

1845. godine Isaac Johnson tvrdio je da je sirovine portland cementa, za razliku od Aspdina uspio spaliti na mnogo višim temperaturama, slično onima koje se koriste danas (1400-1500 °C) te tako dobio prvi moderni portland cement.

1.2. Podjela cementa

Prema svojem mineralnom sastavu cementi se dijele u dvije grupe:

- silikatni cementi,
- aluminatni cementi.

Glavni minerali klinkera u silikatnim cementima su silikati, a prema sastavu cementi se mogu podijeliti na podgrupe:

- čisti portland cement,
- portland cement s dodacima,
- pucolanski cement,
- metalurški cement,
- miješani cement,
- bijeli cement.

Glavni minerali klinkera u aluminatnim cementima su kalcijevi aluminati.

Prema namjeni cementi se dijele na cemente opće namjene među koje spada većina silikatnih cemenata i na cemente posebne namjene ili specijalne cemente gdje spadaju:

- cement niske topline hidratacije,
- sulfatno otporni cement,
- bijeli cement,
- aluminatni cement.

Prema aktualnoj europskoj regulativi ENV 197-1 [2], vrste cementa se određuju na način na koji bi se omogučilo lakše uključivanje svih članica CEN-a (franc. Comite Europeen de Normalisation, Bruxelles, Belgija). Prema ovoj regulativi određeni su cementi opće namjene koji su podijeljeni u pet glavnih vrsta:

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

1.3. Proizvodnja cementa

1.3.1. Sirovine za proizvodnju cementa

Kao sirovine koje se upotrebljavaju pri proizvodnji cementnog klinkera mogu poslužiti prirodni minerali i industrijski produkti. Sirovine moraju sadržavati glavne kemijske komponente cementa tj. kalcijev oksid, silicijev dioksid, komponentu s aluminijevim oksidom te željezov oksid. Takav sastav sirovine se vrlo teško nalazi u željenom omjeru te je zbog toga potrebno proračunati smjesu koja će se sastojati od dvije komponente, u kojoj je jedna bogata vapnom (vapnena komponenta), a druga silicijevim dioksidom, glinom i željeznim oksidom (glinena komponenta).[3]

1.3.1.1. Vapnena komponenta

Za vapnenu komponentu se koriste kreda, lapor ili vapnenac.

Kemijski sastav vapnenca je $CaCO_3$ i u prirodi je veoma rasprostranjen. Postoje tri kemijski čista oblika vapnenca a to su kalcit, aragonit i vaterit.

Kalcit kristalizira romboedarski te njegova gustoća varira u rasponu od 2,6 do 2,8 kao i tvrdoća po Mossovoj ljestvici koja može iznositi od 1,8 do 3,0. Kalcit nerijetko sadrži primjese kao što su glina i željezni oksid, što uzrokuje promjenu njegove bijele boje.

Aragonit kristalizira rompski i ima gustoću 2,95, dok vaterit kristalizira heksagonski.

Kreda je sedimentna stijena koja je znatno mekša od kalcita što je čini povoljnijom sirovinom za mokri postupak proizvodnje. Sadrži između 98 i 99 mas. % $CaCO_3$ uz male primjese SiO_2, $MgCO_3$ i Al_2O_3.

Lapor predstavlja prijelaz od vapnenca prema glinama, što znači da su u njegovom sastavu primjese glinene komponente mnogo zastupljenije nego kod krede i vapnenca.

1.3.1.2. Glinena komponenta

Gline su proizvodi meteoroloških promjena silikatnih materijala na zemljinoj kori. Tu se mogu svrstati alkalijski alumo-silikati, feldspati i tinjci.

Gline se pretežno sastoje od alumo-silikata koje imaju ugrađene OH^- skupine i molekule vode opće formule $Al_2O_3 \bullet mSiO_2 \bullet nH_2O$. Mogu se podjeliti u nekoliko mineraloških skupina:

- kaolinska (kaolinit, dikit, nakrit, halozit),
- montmorilonitsku (montmorilonit, bajdelit, nontronit i saponit),
- gline koje sadrže alkalije i
- mineraloška skupina glinastih tinjaca, uključujući i ilit.

Glinena komponenta u sirovini za dobivanje cementnog klinkera predstavlja glavni izvor SiO_2 kao i pratećih sporednih komponenata od čega su najznačajnije alkalije.

1.3.1.3. Korekcijski sastojci

Ukoliko se ustanovi da u sirovinskoj smjesi za dobivanje cementnog klinkera postoji neprisustvo nekog sastojka u dovoljnoj količini, tada se u sirovinsku smjesu dodaju tzv. korekcijski sastojci. Korekcijski sastojak pretežno sadrži tvari koje nedostaju u sirovinskoj smjesi. Željezna ruda ili piritna troska se upotrebljavaju pri nedostatku željezova oksida, dok se pri nedostatku silicijeva oksida kao korekcijski sastojak upotrebljava kvarcni pijesak, glina s visokim sadržajem SiO_2 i slični materijali.

1.3.2. Postupak proizvodnje

Postupak proizvodnje cementa (slika 4) sastoji se od sljedećih faza:

- eksploatacija mineralnih sirovina,

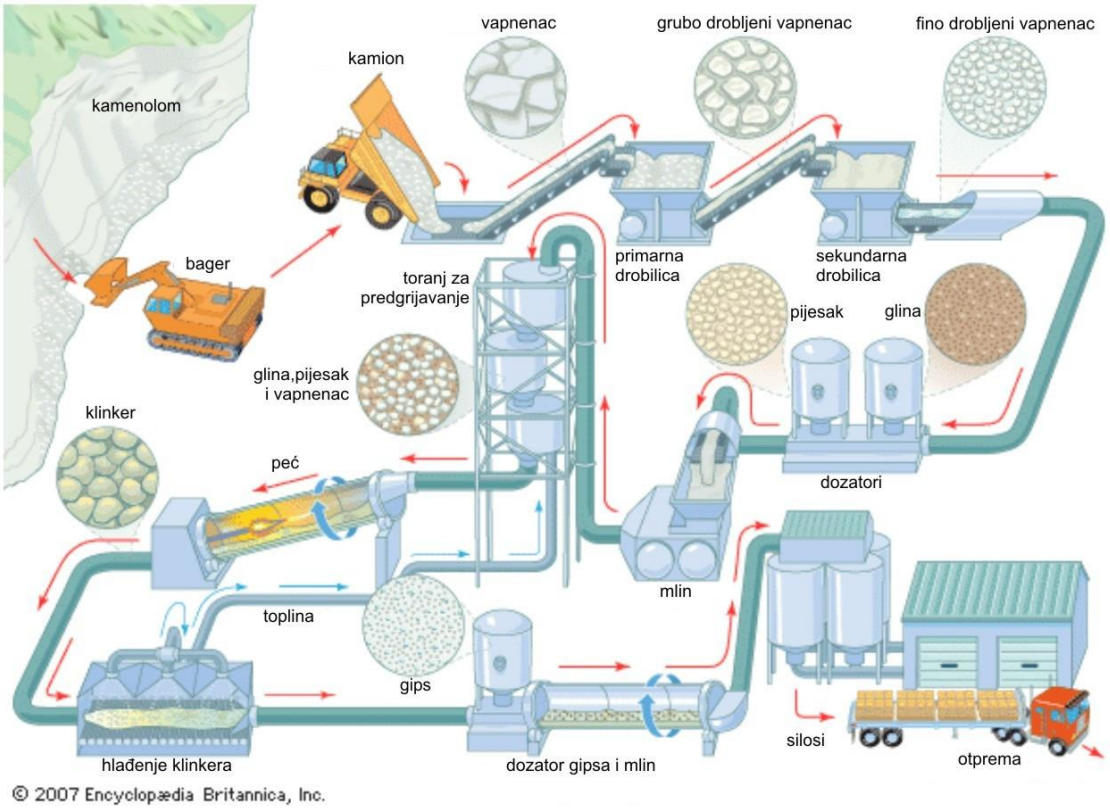
- priprema mineralnih sirovina za proizvodnju klinkera,
- miješanje mineralnih sirovina i proizvodnja klinkera i
- mljevenje klinkera i dodavanje aditiva te pakiranje cementa.

Najčešće eksploatirane sirovine su vapnenac i lapor. Njihovim bušenjem, miniranjem ili strojnim iskopom dobiva se materijal različitih dimenzija koje mogu varirati od nekoliko milimetara do više od jednog i pol metra, čiji kemijski sastav često nije ujednačen.[4]

Kamenolomi su najčešće povezani s pogonom u kojima se nalaze i drobilice. Drobilice koje se koriste u pogonu određuju potreban granulometrijski sastav sirovine, te je tipični zahtjev da zrna sirovine budu u rasponu od 30 do 150 mm.

Neizostavan dio procesa je homogenizacija mineralne sirovine čime se postiže ujednačen kemijski sastav. Uzimanjem uzoraka, te kemijskom analizom iz minskih bušotina se dobivaju podaci o raspodjeli kemijskog sastava stijene. Ukoliko rezultati kemijske analize ukazuju na to da uzorak ima povoljan raspored kemijskog sastava, odminirana sirovina se može homogenizirati već kod utovara i transporta. Ako kemijska analiza ne daje zadovoljavajuće rezultate sirovina se mora homogenizirati na deponijama prilikom čega se sirovina deponira vertikalno u slojevima, a eksploatira horizontalno presijecajući slojeve. Nakon homogenizacije i granulometrijske obrade sirovine dobiva se ulazna sirovina za proizvodnju cementnog klinkera.

Nastavak procesa se odvija u uređaju za mljevenje gdje se potrebni sastojci melju na veličinu zrna koja je najčešće ispod 90 μm, te se doziraju i miješaju dok se ne dobije mješavina zadovoljavajućeg sastava. Uvođenjem mješavine u rotacijsku peć pri temperaturama 1400-1500 °C nastaje cementni klinker. Rotacijska peć (slika 5) sastoji se od čeličnog cilindra promjera nekoliko metara i dužine od 50 do 200 metara, koji je iznutra obložen vatrostalnim opekama. Rotacijska peć mora biti blago nagnuta u jednu stranu na čijoj se donjoj strani nalazi plamenik, a na gornjoj ulazi sirovina. Rotacija peći oko njene uzdužne osi uzokuje postupno gibanje sirovine prema plameniku, te se nakon obrade ispušta i hladi na dnu. U rotacijskoj peći se provodi niz reakcija poput kalcinacije, sinteriranja, raspadanja postojećih minerala i formiranja novih, čiji su produkt granule klinkera, tamno smeđe boje i veličine 1-25 mm. Da bi dobili cement dobiveni klinker je potrebno samljeti na određene dimenzije pri čemu se istovremeno dodaje gips, uz eventualno dodavanje drugih dodataka ovisno o karakteristikama željenog cementa.



Slika 4. *Shema proizvodnje portlandskog cementa* [4]



Slika 5. *Rotacijska peć za proizvodnju klinkera* [5]

1.4. Kemijski sastav cementa

Glavni kemijski sastojci portland cementa su oksidi (Tablica 1), u kojoj najzastupljeniji CaO, Al_2O_3, SiO_2 i Fe_2O_3 .[4]

Tablica 1. *Prosječni kemijski sastav portland cementnog klinkera* [2]

SASTOJAK	OZNAKA	MASENI POSTOTAK, %
CaO	**C**	58-67
SiO_2	**S**	16-26
Al_2O_3	**A**	4-8
Fe_2O_3	**F**	2-5
MgO	**M**	1-5
$Na_2O + K_2O$	**N+K**	0-1
SO_3	$\bar{S}$	0,1-2,5
Mn_2O_3		0-3
P_2O_5		0-1,5
TiO_2		0-0,5
Gubitak žarenjem		0-0,5

Osnovni minerali klinkera koji nastaju u cementu su nositelji fizikalno kemijskih te vezivnih svojstava konačnog proizvoda. Tipični sastav portland cementa prikazan je u Tablici 2.

Tablica 2. *Mineraloški sastav portland cementa* [2]

NAZIV	KEMIJSKA FORMULA	OZNAKA
Alit	$3CaO \cdot SiO_2$	C_3S
Belit	$2CaO \cdot SiO_2$	C_2S
Trikalcijev aluminat	$3CaO \cdot Al_2O_3$	C_3A
Trikalcijev aluminat ferit	$4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3$	C_4AF
Gips	$CaSO_4 \cdot 2H_2O$	$C\bar{S}H_2$

Alit (tj. C_3S s onečišćenjima) je najzastupljeniji mineral u portland cementnom klinkeru koji je odgovoran za čvrstoću cementa. U cementnom klinkeru ne postoji čisti C_3S, već su prisutne dvije modifikacije koje se stabiliziraju ugradnjom stranih iona kao što su Al i Mg. Da bi došlo do njegovog nastanka, C_2S i CaO se moraju zagrijati na temperature iznad 1250 °C, u protivnom dolazi do raspada C_3S na C_2S i CaO.

Belit je β modifikacija C_2S-a koja se dobiva pečenjem klinkera pri temperaturi sintriranja iznad 1420 °C. Belit ima pet polimorfnih modifikacija. Karakteristika belita je znatno sporija hidratacija od alita, ali su nakon dužeg vremena njihove krajnje čvrstoće podjednake. Belit daje čvrstoću cementu u razdoblju od preko jedne godine.

Trikalcijev aluminat, za razliku od alita i belita nema polimorfnih modifikacija. Karakteristika mu je vrlo brza rekacija 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 trikalcijevih 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 betonu.

1.5. 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, zgušćivanje 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. Da bi se objasnio mehanizam procesa hidratacije, vezanja i očvršćivanja mineralnih veziva kroz povijest su se javljale različite teorije.

Kristalizacijska teorija [5] - H. Le Chatelier (1887. g.) tvrdio je da se proces hidratacije odvija zbog kristalizacije hidratiziranih produkata iz njihove prezasićene otopine. Čvrstoća i tvrdoća paste se objašnjava kao postojanje adhezijskih sila između kristalića hidratiziranih faza.

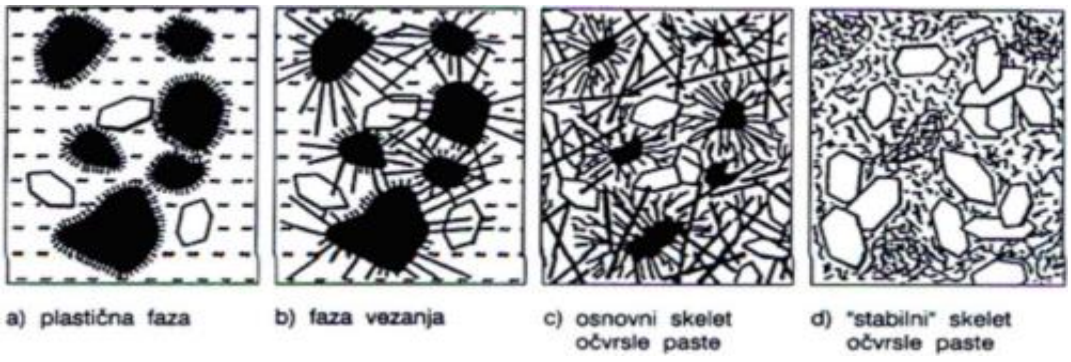
Koloidna teorija – W. Michaelis (1900. g.) tvrdi da u pasti nastaju koloidni hidratacijski produkti kojima se pripisuju sva karakteristična svojstva.

A. Brajkov (1930. g.) objedinjuje obje teorije gdje navodi da se sve tvari koje se nalaze u prezasićenoj otopini mogu tijekom procesa hidratacije pojaviti u koloidnom obliku, a potom prijeći u kristalne faze. U prvoj fazi dolazi do procesa hidrolize i hidratacije, u drugoj do nastanka koloida, a u trećoj do kristalizacije.

Ukoliko čvrsta tvar nastaje u sredini vlastite zasićene otopine, ona se izlučuje u koloidnom stanju i zatim prelazi u oblik gela. S vremenom se količina gela povećava što uzrokuje imobilizaciju tekućine, povećanje viskoznosti sustava, plastičnost sustava opada i dolazi do vezanja sustava. Ovu teoriju koja se sastoji od:

- perioda otapanja u vodi i zasićenja otopine (pripremni period),
- perioda koloidizacije (gelatizacije, stvaranja gela) ili vezanja, i
- perioda kristalizacije ili stvrdnjavanja,

moguće je primjeniti za objašnjavanje otvrdnjavanja svih mineralnih veziva. Solidifikacija, odnosno vezivanje cementa je prijelaz iz fluidnog i plastičnog stanja u kruto, konačno stanje, kao što je prikazano na slici 6.



Slika 6. *Shematski prikaz formiranja strukture očvrsle cementne paste* [2]

Zbog složenosti procesa hidratacije u sustavu cement-voda, hidratacija cementa se nastoji pojednostavniti kroz hidrataciju osnovnih minerala cementnog klinkera.

1.5.1. Reakcije hidratacije pojedinačnih minerala klinkera

1.5.1.1. Hidratacija C_3S

Pri dodiru C_3S s vodom dolazi do procesa hidratacije, koji se može opisati jednadžbom:

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

Reakcija hidratacije alita je egzoterman proces, u kojem dolazi do oslobađanja kalcijeva hidroksida (CH) te formiranja slabo kristaličnog, gotovo amorfnog produkta. Nastali produkt se u kemiji cementa naziva C-S-H produktom. Odnosi komponenata (C/S i H/S) u nastalom produktu nisu stalni, već ovise o uvjetima pod kojima su nastali i prolaze kroz razne promjene tokom hidratacijskog procesa. U razdoblju između 7 i 28 dana C-S-H produkt je glavni nositelj mehaničkih karakteristika u vezivu, iz razloga što stvara kontinuiranu matricu u cementnim pastama.

1.5.1.2. Hidratacija C_2S

Hidratacija C_2S se pojednostavljeno može opisati jednadžbom:

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

Reakcija je također egzotermna, ali manje u usporedbi s hidratacijom C_3S. Pri hidrataciji C_2S nastaju isti produkti kao kod hidratacije C_3S, samo je reakcija do 30 puta sporija. Usporedbom jednadžbi hidratacije alita i belita uočava se da alit daje znatno veću količinu CH, dok produkti hidratacije belita sadrže znatno veći udio bitnijeg C-S-H produkta.

1.5.1.3. Hidratacija C_3A

Trikalcijev aluminat je najaktivniji mineral u portland cementu u dodiru s vodom, što znatno utječe na svojstva vezivanja cementa, reologiju svježeg cementnog kompozita i njegovo očvršćivanje u prvih 24 sata.

U čistom portland cementu proces hidratacije C_3A se odvija uvijek u prisustvu gipsa prema jednadžbi:

$$2\ C_3A + 21\ H \rightarrow C_4AH_{13} + C_2AH_8 \qquad (3)$$

Uslijed burne reakcije povećava se temperatura te dolazi do spontanog prijelaza heksagonskih hidrata, u stabilnije kubične hidrate prema reakciji:

$$C_4AH_{13} + C_2AH_8 \rightarrow 2\,C_3AH_8 + 5\,H \quad (4)$$

U prisustvu vapna (CH), aluminatna faza reagira s vodom prema sljedećoj jednadžbi:

$$C_3A + CH + 12\,H \rightarrow C_4AH_{13} \quad (5)$$

U prisustvu gipsa, uz vapno dolazi do hidratizacije aluminatne faze pri čemu nastaje etringit, koji se taloži na površini hidratiziranih alitnih zrna, te na taj način stvara prepreku brzoj hidrataciji.

Reakcija nastajanja etringita može se prikazati jednadžbom:

$$C_3A + 3\,C\bar{S}H_2 + 26\,H \rightarrow C_6A\bar{S}_3H_{32} \quad (6)$$

1.5.1.4. Hidratacija C_4AF

Hidratacija C_4AF reagira slično, ali manje burno kao i C_3A. U prisustvu vapna proces hidratacije se može prikazati jednadžbom:

$$C_2A_{0,5}F_{0,5} + 2\,CH + 11\,H \rightarrow C_4A_{0,5}F_{0,5}H_{13} \quad (7)$$

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

$$C_2A_{0,5}F_{0,5} + CH + 3\,C\bar{S}H_2 + 25\,H \rightarrow C_3A_{0,5}F_{0,5}(C\bar{S})_3H_{32} \quad (8)$$

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:

$$2\,C_4A_{0,5}F_{0,5}H_{13} + C_3A_{0,5}F_{0,5}(C\bar{S})_3H_{32} \rightarrow 3\left(C_3A_{0,5}F_{0,5}C\bar{S}H_{12}\right) + 4\,CH + 18\,H \quad (9)$$

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

1.6. Dodatak otpadnog betona cementu

Tijekom proteklih nekoliko desetljeća, razvoj energetski i resursno učinkovitih tehnologija i produkata postao je primarni cilj održivog razvoja, u kojem ni građevinska industrija nije iznimka[6]. Građevinska industrija je odgovorna za potrošnju 50 % prirodnih sirovina, 40 % od ukupne uporabe energije i proizvodnju skoro polovice od ukupnog industrijskog otpada širom svijeta. U građevinskoj industriji smatra se da proizvodnja betona ima najznačajniji utjecaj na okoliš, troškove i društvo. Količina betona koja se proizvede i broj betonskih struktura koje se izgrade čini značajan dio globalnog problema održivog razvoja. Beton je najčešće korišten građevinski materijal, te se njegova proizvodnja i uporaba iz godine u godinu neprestano povećava. Razina štetnog utjecaja betona na okoliš u usporedbi s ostalim gređevinskim materijalima je relativno mala, međutim, zbog velike proizvodnje betona, ukupni negativni utjecaj betonskih konstrukcija na okoliš je značajan: velika potrošnja prirodnih sirovina (agregati za cement, beton i energiju) i velika količina proizvedenog otpada nastalog građenjem i rušenjem betonskih konstrukcija. Recikliranje predstavlja jedan od načina pretvaranja otpadnog betona u ponovno upotrbljive resurse. Na taj način smanjuje se količina otpadnog betona na odlagalištima otpada, smanjuje se upotreba prirodnih resursa za proizvodnju cementa, kao i potrošnja energije i novca. Stoga, uporaba recikliranog betonskog agregata u novim zgradama mogla bi biti od presudne važnosti za postizanje održive gradnje. Da bi se agregat pripremio, elementi otpadnog betona mehanički se drobe na male dijelove više puta[7]. Nakon mljevenja, čestice različitih veličina se prosijavaju kroz sita različitih dimenzija. Otpad srušenih konstrukcija sadrži razne nečistoće kao što su metali, drvo, plastika, staklo i gips koji imaju štetne učinke te moraju biti uklonjene. Kada se otpadni beton zdrobi, određena količina žbuke i cementne paste ostaje pričvršćena na kamene dijelove u recikliranom agregatu. Zbog pričvršćene žbuke, reciklirani agregati, u usporedbi s normalnim agregatima imaju 10% manju gustoću, višu poroznost i veću apsorpciju vode. Ova svojstva recikliranih agregata također utječu na svojstva betona. Reciklirani betonski agregat najčešće se koristi kao dopuna te baza za izgradnju cesta, ali se i mali dio koristi za izgradnju struktura visoke kvalitete. Iako standardi mnogih zemalja dopuštaju uporabu recikliranog betonskog agregata u izgradnji betonskih konstrukcija, njegov stvarni udio ostaje ograničen na manje od 1 %. Potencijal recikliranja otpadnog betona, u svrhu smanjenja opterećenja okoliša može biti u

potpunosti iskoristiv samo ako reciklirani betonski agregat zamijeni normalni agregat u konstrukcijskom betonu. Na slici 7 prikazan je postupak recikliranja otpadnog betona.



Slika 7. *Stanja betona tijekom procesa recikliranja: beton nakon rušenja (a), razdvojene jezgrene žice (b), šljunak od betona (c).*[6]

1.7. Električna vodljivost

Elektroanalitička metoda kojom se mjeri električna vodljivost naziva se konduktometrija[8]. Zasniva se na brzini prijenosa električnog naboja kroz tvar, a uvjetovana je prisustvom slobodnih nositelja električnog naboja. U rekcijskom sustavu cement-voda, nositelji električnog naboja su svi ioni koji se u otopini nalaze, te električna vodljivost ovisi o njihovoj koncentraciji i pokretljivosti pod utjecajem električnog polja. Doprinos pojedine ionske vrste ukupnoj električnoj vodljivosti ovisi o relativnoj koncentraciji i električnoj pokretljivosti dane ionske vrste u otopini. Konduktometrija nije selektivna metoda, te mjerenjem električne vodljivosti pomoću nje može se odrediti samo ukupnu koncentraciju iona u određenoj otopini, što je razlog njenoj ograničenoj primjeni.

Pod utjecajem električnog polja ioni putuju različitim brzinama između elektroda konduktometrijske ćelije. Negativno nabijeni ioni putuju prema pozitivno nabijenoj elektrodi, dok pozitivno nabijeni elektroni putuju prema negativno nabijenoj elektrodi, te takvo usmjereno gibanje elektrona predstavlja električnu struju. Recipročna vrijednost električnog otpora je električna vodljivost otopine, čija je jedinica Siemens (S). Električna vodljivost otopina u ćeliji ovisi o koncentraciji i električnoj pokretljivosti iona, o presjeku stupca otopine između elektroda kroz što se odvija tok električne struje i o razmaku izmedu elektroda ćelije, prema relaciji:

$$G = \kappa \cdot \frac{A}{l} \tag{10}$$

gdje κ - predstavlja električnu provodnost otopine, A - površinu presjeka otopine kroz koji se odvija tok struje, a l - udaljenost između elektroda ćelije. Omjer A/l predstavlja konstantu ćelije koja se određuje eksperimentalnim putem tako da se vrši mjerenje vodljivosti otopine kojoj električna konstanta ima poznatu vrijednost. Upotrebom ćelije za konduktometriju koja ima poznatu konstantu moguće je odrediti električnu provodnost ispitivane otopine mjerenjem vodljivosti, prema relaciji:

$$\kappa = G \cdot C \tag{11}$$

gdje je:

κ – električna provodnost, S cm^{-1}

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

G – električna vodljivost, S.

1.7.1. Specifična električna provodnost cementne paste

Specifična električna provodnost cementne paste ovisi o koncentraciji iona koji su prisutni u otopini i njihovoj pokretljivosti dok su pod utjecajem električnog polja određene jakosti. Praćenje električne vodljivosti tokom procesa hidratacije pruža informacije o dinamici sustava i reakcijama koje se odvijaju u periodu stvaranja očvrsle cementne paste. Vrijeme na kojem se uoči maksimum na krivulji odgovara vremenu početka vezivanja. Tijek procesa hidratacije može se podijeliti u nekoliko karakterističnih perioda. U početnom dijelu hidratacije dolazi do brzog otapanja klinkera i gipsa, pri kojem ioni prelaze u otopinu, što za posljedicu ima povišenje specifične električne provodnosti. Nakon nekoliko minuta otopina postaje prezasićena i počinje taloženje C-S-H što usporava hidrataciju.

Drugi karakterističan period je period mirovanja, u kojem su reakcije sporije i otopina se obogaćuje kalcijevim ionima. U prisutnosti gipsa može doći do prezasićenja kalcijevim ionima u otopini zbog čega se počne taložiti, što uzrokuje malo smanjenje provodnosti nakon postizanja maksimuma. Nastavkom procesa hidratacije dolazi se do perioda akceleracije gdje se povećava toplina hidratacije, a provodnost pada. Gips se troši uslijed

stvrdnjavanja, pri čemu zbog povećane topline hidratacije reakcije postaju sve brže. Gustoća se tokom procesa sve više povećava, te na taj način spriječava prodiranje vode, zbog čega se reakcije usporavaju.

1.7.2. Instrumenti za mjerenje električne provodnosti

Izmjenična struja potrebna je za mjerenje električne provodnosti elektrolita. Ukoliko bi se koristila istosmjerna struja došlo bi do elektrolize koja bi uzrokovala polarizaciju elektroda te izmijenila sastav elektrolita u njihovoj blizini.

Ovisno o električnoj provodnosti otopine koja se ispituje, odabire se frekvencija izmjeničnog napona. Kod niskih provodnosti otopina, provodnost se čak može odrediti i mjerenjem istosmjerne struje kroz ćeliju. Kod viših provodnosti koriste se frekvencije u rasponu od 50 do 100 Hz, a što je ona veća, veća je i točnost mjerenja.

Za mjerenje provodnosti pri korištenju izmjenične struje koristi se Mullardov konduktometar, koji je ustvari modificirani Wheatstoneov most.

Danas se upotrebljavaju visoko precizni, digitalni instrumenti s operacijskim pojačalima visokog ulaznog otpora te mikroprocesima za obradu mjernih podataka.

2. EKSPERIMENTALNI DIO

2.1. Cilj rada

U eksperimentalnom dijelu rada izvršena su mjerenja specifične električne provodnosti cementa CEM I s dodatkom 5-30 mas % otpadnog betona pri temperaturi od 20 °C i omjeru voda / kruto V/K = 0,5. Uspoređivanjem dobivenih rezultata specifične električne provodnosti uzoraka cementa s ili bez dodatka otpadnog betona može se zaključiti o utjecaju otpadnog betona na hidratacijske procese cementnog kompozita.

2.2. Materijali

2.2.1. Portland Ultimo premium i Tecnocem cement, cem i 42,5 R

Cementi koji su korišteni za provedbu eksperimentalnog dijela su portlandski cementi CEM I 42,5 R trgovačkh naziva ULTIMO PREMIUM I TECNOCEM koji su sušeni pri 105 °C do konstantne mase. CEM I 42,5 R je komercijalni proizvod cementare CEMEX Hrvatska iz Kaštel Sućurca čija su svojstva vrlo visoka rana i konačna čvrstoća, kratak period početka vezivanja, optimalna obradivost, znatan razvoj topline hidratacije.[9]

2.2.2. Otpadni beton

Prethodno hidratizirani CEM I je predstavljao beton, koji je usitnjen i osušen pri temperaturi pri 105 °C. Nakon sušenja je samljeven u Retsch RM 200 mlinu u periodu od 20 minuta do veličine manje od 125 μm. Kad se postigla željena veličina čestica vršilo se prosijavanje u periodu od 10 minuta na Fritsch analysette 3 spartan pulverisette 0 treskalici sa standardnim sitom od 125 μm.





Slika 8. *Mlin Retsch RM 200*

Slika 9. *Fritsch analysette 3 spartan pulverisette 0 treskalica*

2.3. Priprema uzorka

Uzorci potrebni za mjerenje specifične električne provodnosti cementnih pasti se pripremaju homogenizacijom portland cementa CEM I i otpadnog betona s udjelom od 5-30 mas % s redestiliranom vodom. Cementna pasta koja ima vodocementni omjere V/C = 0,5, priprema se na način da se na analitičkoj vagi izvaže 100 grama uzorka. Uzorak koji se sastoji od portland cementa CEM I i otpadnog betona mora se predhodno promiješati na suho da bi se dobio homogeni prah, u kojeg se zatim pipetom dodaje 50 mL redestilirane vode. Uzorak se miješa 3 minute te se dobiva kompaktna masa. Nakon što se dobila kompaktna masa, ona se prenese u termostatirani držač uzorka koji je postavljen na temperaturu od 20 °C. Mjernu posudu potrebno je poklopiti poklopcem, nakon čega se u uzorak uroni elektroda konduktometrijske ćelije te se vrši mjerenje specifične električne provodnosti svaku minutu pomoću konduktometra koji je povezan na računalo te se dobiveni rezultati mjerenja pohranjuju. Konduktometrijsko mjerenje je provedeno na 8 pripravljenih uzoraka, od kojih su dva uzorka čisti portland cement CEM I 42,5 R drugačijeg trgovačkog naziva, dok šest ostalih uzoraka sadržavaju portland cement pomiješan s otpadnim betonom u različitim masenim postotcima.

2.4. Opis aparature i postupak mjerenja

Praćenje procesa hidratacije cementa provedeno je uz mikroprocesorski konduktometar MA 5964 – ISKRA (slika 10 b). .Konduktometar je vrlo precizan uređaj kojim se mjeri specifična električna provodnost, a povezan je s računalom koje pohranjuje rezultate mjerenja u točno određenim vremenskim intervalima. Mjerno područje konduktomera je od 10^{-3} µS/cm do $1.3 \cdot 10^{-3}$ mS/cm u temperaturnom području od -50 do 200 °C uz veliku jednostavnost i univerzalnost pri mjerenju. U svrhu pohranjivanja podataka preko računala koristi se serijski digitalni izlaz RS 232 C.[10]

Elektroda konduktometrijske ćelije izrađena je od nehrđajućeg čelika (prokroma) uz konstantu mjerne elektrode C = 0,2832 cm^{-1}. Da bi se mjerenje moglo precizno izvršiti, nakon uključivanja konduktometra i računala, postavljaju se parametri koji moraju biti konstantni tijekom mjerenja, a to su:

- trenutna temperatura uzorka (TA) = 20 °C
- referentna temperatura uzorka (TR) = 20 °C
- karakteristika elektrode od nehrđajućeg čelika kao konduktometrijske ćelije.

Pripremljen uzorak cementne paste prenese se u termostatiranu staklenu posudu (slika 10 c) s dvostrukim stjenkama u kojoj cirkulira voda zadane temperature. Elektroda konduktometrijske ćelije (slika 10 c) se uroni u uzorak kroz rupu na poklopcu posude s dvostrukom stijenkom. Svaku 1 minutu konduktometar računalu šalje mjerne podatke te ih ono pohranjuje do završetka mjerenja. Mjerenje je završeno nakon uočenog kontinuiranog pada specifične električne provodnosti.





Slika 10. : *Aparatura za određivanje specifične električne provodnosti a) uz prikaz konduktometra ISKRA MA-5964 b) te elektrode od nehrđajućeg čelika i staklene posude s dvostrukom stijenkom c) te termostat d)*

2.5. Određivanje konstante mjerne elektrode konduktometra

Za određivanje konstante mjerne elektrode koristi se otopina KCl koncentracije 0,1 mol/L Ovaj postupak se provodi termostatiranjem vode i standardne otopine u čašici pri temperaturu od 20 °C. U termostatiranu otopinu se zatim uranja elektroda, te se mjehurići zraka uklanjaju laganom vrtnjom. Nakon što se konduktometar uključi, potrebno je unijeti odgovarajuće vrijednosti za konstantu mjerne elektrode, trenutnu i referentnu temperaturu.

Da bi se postiglo što točnije mjerenje, elektrodu je nužno isprati tri puta sa destiliranom vodom te jednom sa otopinom KCl. Kada se uspostavi zadana temperatura, vrši se očitavanje mjernih vrijednosti. U slučaju da mjerenjem dobiveni rezultat odstupa od očekivane mjerne vrijednosti otopine KCl tada se upisuje druga mjerna vrijednost dok se ne dobije zadovoljavajuća provodnost otopine. Određena vrijednost konstante mjerne elektrode iznosi 0,2832 cm^{-1}.

3. REZULTATI I RASPRAVA

Rezultati određivanja specifične električne provodnosti portland cementa CEM I sa i bez dodatka otpadnog prikazani su u tablici 3 i na slikama 11 i 12.

Tablica 3. *Rezultati određivanja specifične električne provodnosti*

Vrijeme min	Specifična električna provodnost mS/cm							
	U00VG	U05VG	U10VG	U15VG	U20VG	U25VG	U30VG	T00VG
0	14,82	13,97	14,59	13,33	12,36	11,58	11,04	12,59
1	15,63	14,85	14,79	13,46	12,68	11,77	11,38	13,12
2	16,04	15,32	14,88	13,54	12,86	11,92	11,55	13,43
3	16,28	15,60	14,95	13,61	13,00	12,03	11,68	13,68
4	16,45	15,76	14,99	13,66	13,10	12,11	11,79	13,88
5	16,55	15,87	15,03	13,70	13,17	12,17	11,87	14,07
6	16,64	15,95	15,06	13,73	13,24	12,22	11,94	14,21
7	16,71	16,01	15,09	13,77	13,28	12,26	12,00	14,34
8	16,77	16,06	15,12	13,80	13,31	12,30	12,05	14,45
9	16,82	16,10	15,14	13,83	13,35	12,33	12,09	14,54
10	16,87	16,14	15,17	13,85	13,38	12,36	12,13	14,61
11	16,91	16,17	15,19	13,88	13,41	12,39	12,17	14,68
12	16,95	16,20	15,22	13,91	13,44	12,42	12,20	14,75
13	16,99	16,23	15,24	13,93	13,47	12,44	12,24	14,80
14	17,03	16,26	15,27	13,96	13,50	12,47	12,27	14,86
15	17,06	16,29	15,29	13,97	13,52	12,50	12,30	14,90
16	17,10	16,31	15,31	14,00	13,55	12,52	12,33	14,94
17	17,13	16,33	15,33	14,02	13,57	12,55	12,36	14,98
18	17,16	16,36	15,36	14,04	13,60	12,57	12,39	15,01
19	17,19	16,38	15,38	14,06	13,62	12,59	12,41	15,04
20	17,22	16,40	15,41	14,09	13,65	12,62	12,44	15,08
21	17,25	16,42	15,43	14,11	13,67	12,64	12,47	15,11
22	17,28	16,44	15,45	14,13	13,69	12,67	12,49	15,15
23	17,30	16,46	15,47	14,15	13,71	12,69	12,51	15,18
24	17,33	16,49	15,49	14,17	13,73	12,71	12,54	15,21

25	17,36	16,51	15,51	14,19	13,75	12,73	12,56	15,25
26	17,39	16,53	15,54	14,21	13,78	12,75	12,58	15,31
27	17,41	16,55	15,56	14,23	13,80	12,78	12,60	15,37
28	17,44	16,57	15,58	14,25	13,81	12,80	12,61	15,36
29	17,47	16,59	15,60	14,27	13,83	12,82	12,63	15,35
30	17,49	16,61	15,62	14,30	13,84	12,84	12,64	15,37
31	17,52	16,64	15,64	14,32	13,86	12,86	12,66	15,41
32	17,54	16,66	15,66	14,34	13,88	12,88	12,68	15,38
33	17,57	16,68	15,68	14,35	13,89	12,90	12,70	15,51
34	17,59	16,70	15,70	14,37	13,91	12,92	12,71	15,46
35	17,62	16,72	15,72	14,39	13,93	12,93	12,73	15,49
36	17,65	16,74	15,74	14,41	13,94	12,96	12,75	15,51
37	17,67	16,77	15,76	14,43	13,96	12,98	12,76	15,52
38	17,70	16,79	15,78	14,45	13,98	12,99	12,78	15,56
39	17,72	16,81	15,80	14,47	13,99	13,01	12,80	15,56
40	17,75	16,83	15,82	14,49	14,01	13,03	12,81	15,59
41	17,77	16,85	15,83	14,51	14,03	13,05	12,83	15,61
42	17,79	16,87	15,86	14,53	14,04	13,07	12,84	15,62
43	17,81	16,89	15,87	14,55	14,06	13,09	12,86	15,64
44	17,83	16,91	15,90	14,56	14,07	13,10	12,88	15,66
45	17,85	16,93	15,91	14,58	14,09	13,12	12,89	15,68
46	17,88	16,95	15,93	14,59	14,11	13,14	12,91	15,70
47	17,89	16,97	15,95	14,61	14,12	13,15	12,92	15,71
48	17,92	16,99	15,97	14,62	14,14	13,17	12,94	15,73
49	17,93	17,01	15,99	14,64	14,16	13,19	12,96	15,75
50	17,95	17,03	16,00	14,65	14,17	13,20	12,97	15,76
51	17,98	17,05	16,02	14,67	14,19	13,22	12,99	15,78
52	18,00	17,07	16,04	14,68	14,20	13,23	13,00	15,79
53	18,02	17,08	16,05	14,70	14,22	13,25	13,02	15,81
54	18,04	17,10	16,07	14,71	14,23	13,27	13,03	15,83
55	18,06	17,12	16,09	14,73	14,25	13,28	13,05	15,84
56	18,08	17,14	16,11	14,74	14,26	13,30	13,07	15,86
57	18,10	17,16	16,12	14,76	14,28	13,31	13,08	15,88

58	18,12	17,18	16,14	14,77	14,29	13,33	13,10	15,90
59	18,14	17,20	16,15	14,78	14,31	13,34	13,12	15,91
60	18,16	17,22	16,17	14,80	14,32	13,36	13,13	15,93
61	18,17	17,23	16,19	14,81	14,33	13,37	13,15	15,95
62	18,19	17,25	16,21	14,83	14,35	13,40	13,17	15,97
63	18,21	17,27	16,22	14,84	14,37	13,37	13,18	15,98
64	18,23	17,29	16,24	14,85	14,38	13,36	13,20	16,00
65	18,25	17,31	16,25	14,87	14,39	13,41	13,21	16,02
66	18,27	17,32	16,27	14,88	14,41	13,45	13,23	16,04
67	18,29	17,34	16,28	14,89	14,42	13,44	13,26	16,05
68	18,31	17,36	16,30	14,91	14,43	13,44	13,29	16,07
69	18,34	17,39	16,31	14,92	14,45	13,49	13,24	16,09
70	18,36	17,41	16,33	14,94	14,46	13,50	13,28	16,11
71	18,39	17,42	16,34	14,95	14,47	13,51	13,32	16,12
72	18,41	17,44	16,36	14,96	14,49	13,52	13,33	16,14
73	18,43	17,46	16,37	14,98	14,50	13,54	13,34	16,15
74	18,45	17,47	16,39	14,99	14,51	13,56	13,34	16,17
75	18,46	17,49	16,41	15,01	14,53	13,59	13,37	16,19
76	18,48	17,51	16,42	15,02	14,54	13,53	13,34	16,21
77	18,50	17,52	16,43	15,03	14,55	13,58	13,40	16,23
78	18,52	17,54	16,45	15,05	14,57	13,58	13,40	16,25
79	18,54	17,55	16,47	15,06	14,58	13,60	13,41	16,28
80	18,55	17,57	16,48	15,08	14,59	13,61	13,41	16,30
81	18,56	17,58	16,50	15,09	14,60	13,63	13,43	16,31
82	18,58	17,60	16,51	15,10	14,62	13,63	13,44	16,33
83	18,59	17,62	16,53	15,12	14,63	13,65	13,43	16,35
84	18,60	17,63	16,54	15,13	14,64	13,66	13,44	16,37
85	18,62	17,65	16,55	15,14	14,66	13,66	13,47	16,39
86	18,63	17,66	16,57	15,15	14,67	13,68	13,47	16,40
87	18,65	17,68	16,58	15,17	14,68	13,69	13,46	16,42
88	18,67	17,70	16,60	15,18	14,69	13,71	13,49	16,43
89	18,68	17,72	16,61	15,20	14,71	13,72	13,52	16,45
90	18,70	17,73	16,62	15,21	14,72	13,73	13,54	16,46

91	18,71	17,75	16,64	15,22	14,73	13,74	13,54	16,47
92	18,72	17,77	16,65	15,23	14,74	13,75	13,55	16,49
93	18,74	17,78	16,67	15,25	14,76	13,76	13,55	16,51
94	18,76	17,80	16,68	15,26	14,77	13,77	13,56	16,53
95	18,77	17,81	16,70	15,27	14,78	13,79	13,53	16,55
96	18,78	17,83	16,71	15,29	14,79	13,80	13,57	16,58
97	18,80	17,84	16,73	15,30	14,81	13,81	13,57	16,59
98	18,81	17,86	16,74	15,31	14,82	13,83	13,59	16,61
99	18,83	17,87	16,75	15,32	14,83	13,84	13,61	16,63
100	18,85	17,89	16,77	15,33	14,85	13,86	13,62	16,64
101	18,86	17,90	16,78	15,35	14,86	13,87	13,64	16,65
102	18,88	17,91	16,79	15,36	14,87	13,89	13,65	16,66
103	18,89	17,93	16,81	15,37	14,88	13,90	13,66	16,68
104	18,91	17,95	16,82	15,39	14,89	13,92	13,67	16,69
105	18,92	17,96	16,83	15,40	14,91	13,94	13,68	16,71
106	18,94	17,97	16,85	15,41	14,92	13,95	13,69	16,72
107	18,95	17,99	16,86	15,42	14,93	13,96	13,70	16,73
108	18,97	18,00	16,87	15,44	14,94	13,98	13,71	16,74
109	18,98	18,02	16,89	15,45	14,96	13,99	13,72	16,76
110	19,00	18,04	16,90	15,46	14,98	14,00	13,73	16,77
111	19,01	18,05	16,91	15,47	14,99	14,01	13,74	16,78
112	19,02	18,07	16,93	15,48	15,01	14,03	13,75	16,79
113	19,04	18,08	16,94	15,49	15,02	14,03	13,76	16,81
114	19,05	18,09	16,95	15,51	15,03	14,04	13,77	16,82
115	19,07	18,11	16,96	15,52	15,05	14,05	13,78	16,83
116	19,08	18,12	16,97	15,53	15,06	14,06	13,80	16,85
117	19,09	18,13	16,98	15,54	15,08	14,07	13,81	16,86
118	19,10	18,15	17,00	15,55	15,09	14,07	13,83	16,88
119	19,11	18,16	17,01	15,56	15,10	14,08	13,84	16,89
120	19,13	18,17	17,02	15,57	15,11	14,09	13,85	16,90
121	19,14	18,19	17,03	15,58	15,12	14,10	13,87	16,91
122	19,14	18,20	17,04	15,59	15,13	14,10	13,88	16,92
123	19,15	18,21	17,06	15,61	15,14	14,11	13,89	16,94

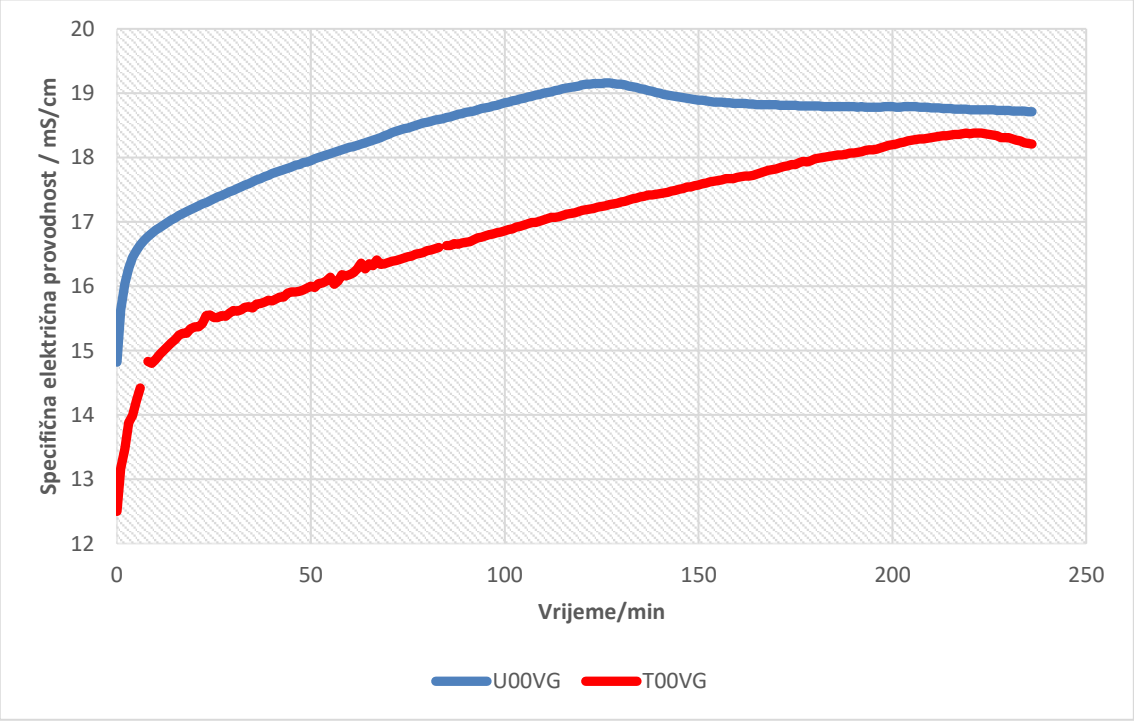
124	19,15	18,22	17,06	15,62	15,14	14,12	13,89	16,95
125	19,15	18,23	17,07	15,63	15,15	14,13	13,90	16,97
126	19,16	18,24	17,08	15,64	15,16	14,13	13,91	16,98
127	19,16	18,25	17,09	15,65	15,16	14,14	13,92	16,99
128	19,15	18,26	17,10	15,66	15,17	14,15	13,93	17,01
129	19,14	18,27	17,11	15,66	15,18	14,16	13,94	17,02
130	19,14	18,28	17,11	15,67	15,19	14,17	13,95	17,03
131	19,13	18,28	17,12	15,68	15,20	14,18	13,97	17,05
132	19,11	18,28	17,12	15,69	15,20	14,18	13,98	17,06
133	19,10	18,28	17,12	15,70	15,21	14,19	13,99	17,07
134	19,09	18,28	17,12	15,70	15,22	14,20	14,00	17,09
135	19,07	18,27	17,12	15,71	15,23	14,21	14,00	17,10
136	19,06	18,26	17,11	15,71	15,24	14,22	14,01	17,11
137	19,04	18,25	17,11	15,72	15,25	14,23	14,02	17,12
138	19,03	18,24	17,10	15,72	15,25	14,23	14,03	17,14
139	19,01	18,23	17,09	15,72	15,26	14,24	14,04	17,15
140	19,00	18,21	17,08	15,72	15,26	14,24	14,04	17,17
141	18,98	18,19	17,06	15,72	15,26	14,25	14,04	17,18
142	18,97	18,18	17,05	15,71	15,27	14,26	14,05	17,19
143	18,96	18,16	17,04	15,71	15,27	14,26	14,05	17,21
144	18,95	18,15	17,03	15,70	15,28	14,27	14,06	17,22
145	18,94	18,14	17,01	15,70	15,28	14,27	14,06	17,24
146	18,93	18,12	16,99	15,69	15,28	14,27	14,06	17,25
147	18,92	18,10	16,98	15,68	15,28	14,28	14,07	17,26
148	18,91	18,09	16,97	15,66	15,27	14,28	14,07	17,27
149	18,90	18,08	16,96	15,65	15,26	14,28	14,07	17,29
150	18,89	18,07	16,94	15,64	15,25	14,28	14,08	17,30
151	18,89	18,06	16,93	15,63	15,25	14,28	14,08	17,31
152	18,88	18,06	16,92	15,62	15,24	14,28	14,08	17,32
153	18,87	18,05	16,91	15,60	15,22	14,28	14,08	17,33
154	18,86	18,04	16,90	15,59	15,21	14,27	14,07	17,35
155	18,86	18,03	16,89	15,58	15,19	14,27	14,08	17,36
156	18,86	18,02	16,88	15,57	15,18	14,26	14,07	17,37

157	18,85	18,02	16,88	15,56	15,16	14,25	14,07	17,38
158	18,85	18,01	16,87	15,55	15,15	14,25	14,06	17,39
159	18,84	18,00	16,86	15,54	15,14	14,24	14,06	17,41
160	18,84	17,99	16,86	15,53	15,12	14,23	14,06	17,42
161	18,84	17,98	16,85	15,52	15,11	14,22	14,05	17,43
162	18,84	17,98	16,84	15,51	15,10	14,21	14,04	17,45
163	18,83	17,98	16,84	15,51	15,09	14,20	14,03	17,46
164	18,83	17,97	16,84	15,50	15,08	14,19	14,02	17,47
165	18,82	17,97	16,83	15,49	15,07	14,18	14,02	17,48
166	18,82	17,97	16,83	15,48	15,06	14,17	14,01	17,49
167	18,82	17,96	16,83	15,48	15,05	14,16	14,00	17,51
168	18,82	17,96	16,82	15,48	15,04	14,16	13,99	17,52
169	18,82	17,95	16,82	15,47	15,04	14,15	13,98	17,54
170	18,82	17,95	16,81	15,46	15,03	14,14	13,97	17,55
171	18,81	17,95	16,81	15,46	15,02	14,13	13,96	17,56
172	18,81	17,95	16,81	15,45	15,02	14,12	13,96	17,57
173	18,81	17,94	16,81	15,45	15,01	14,11	13,95	17,58
174	18,81	17,94	16,80	15,45	15,01	14,11	13,94	17,59
175	18,81	17,94	16,80	15,44	15,00	14,10	13,94	17,61
176	18,80	17,94	16,80	15,44	15,00	14,10	13,93	17,62
177	18,80	17,94	16,80	15,44	14,99	14,09	13,92	17,63
178	18,80	17,94	16,80	15,44	14,99	14,08	13,91	17,64
179	18,80	17,94	16,79	15,43	14,98	14,08	13,91	17,66
180	18,80	17,94	16,79	15,43	14,98	14,07	13,90	17,67
181	18,80	17,93	16,79	15,43	14,97	14,07	13,89	17,68
182	18,79	17,93	16,79	15,43	14,97	14,06	13,89	17,69
183	18,79	17,93	16,79	15,42	14,97	14,06	13,89	17,71
184	18,79	17,93	16,79	15,42	14,96	14,05	13,88	17,72
185	18,79	17,93	16,78	15,42	14,96	14,05	13,88	17,56
186	18,79	17,93	16,78	15,42	14,96	14,05	13,87	17,76
187	18,79	17,93	16,78	15,42	14,96	14,04	13,87	17,75
188	18,79	17,93	16,78	15,41	14,95	14,04	13,87	17,77
189	18,79	17,93	16,78	15,41	14,96	14,04	13,86	17,78

190	18,79	17,92	16,78	15,41	14,96	14,03	13,86	17,78
191	18,78	17,92	16,78	15,41	14,96	14,03	13,86	17,79
192	18,79	17,92	16,78	15,41	14,96	14,03	13,85	17,84
193	18,78	17,92	16,77	15,41	14,96	14,02	13,85	17,87
194	18,78	17,92	16,77	15,40	14,97	14,02	13,84	17,86
195	18,78	17,92	16,77	15,40	14,96	14,02	13,84	17,87
196	18,78	17,92	16,77	15,40	14,96	14,01	13,84	17,88
197	18,78	17,92	16,77	15,40	14,95	14,01	13,84	17,89
198	18,79	17,92	16,77	15,40	14,95	14,01	13,83	17,92
199	18,79	17,91	16,76	15,40	14,96	14,01	13,83	17,93
200	18,79	17,92	16,76	15,40	14,96	14,01	13,83	17,93
201	18,78	17,91	16,76	15,39	14,96	14,00	13,82	17,95
202	18,78	17,91	16,76	15,39	14,96	14,00	13,82	17,98
203	18,79	17,91	16,76	15,39	14,95	14,00	13,82	17,95
204	18,79	17,91	16,76	15,39	14,95	14,00	13,82	18,01
205	18,79	17,91	16,76	15,38	14,94	14,00	13,82	17,99
206	18,79	17,91	16,76	15,38	14,94	13,99	13,81	18,02
207	18,78	17,91	16,76	15,38	14,93	13,99	13,81	18,06
208	18,78	17,90	16,76	15,38	14,93	13,99	13,81	18,08
209	18,78	17,90	16,76	15,38	14,93	13,99	13,81	18,03
210	18,77	17,90	16,75	15,38	14,92	13,99	13,81	18,06
211	18,77	17,90	16,75	15,38	14,92	13,99	13,81	18,07
212	18,77	17,90	16,75	15,38	14,91	13,98	13,81	18,12
213	18,76	17,90	16,75	15,37	14,91	13,98	13,80	18,13
214	18,76	17,90	16,75	15,37	14,91	13,98	13,80	18,11
215	18,76	17,90	16,75	15,37	14,91	13,98	13,80	18,09
216	18,75	17,90	16,76	15,37	14,90	13,98	13,80	18,13
217	18,75	17,89	16,76	15,37	14,90	13,98	13,80	18,10
218	18,75	17,89	16,75	15,37	14,90	13,98	13,80	18,14
219	18,75	17,89	16,75	15,37	14,90	13,98	13,79	18,16
220	18,74	17,89	16,75	15,36	14,91	13,98	13,79	18,17
221	18,74	17,89	16,74	15,36	14,91	13,98	13,79	18,15
222	18,74	17,89	16,74	15,36	14,91	13,97	13,79	18,02

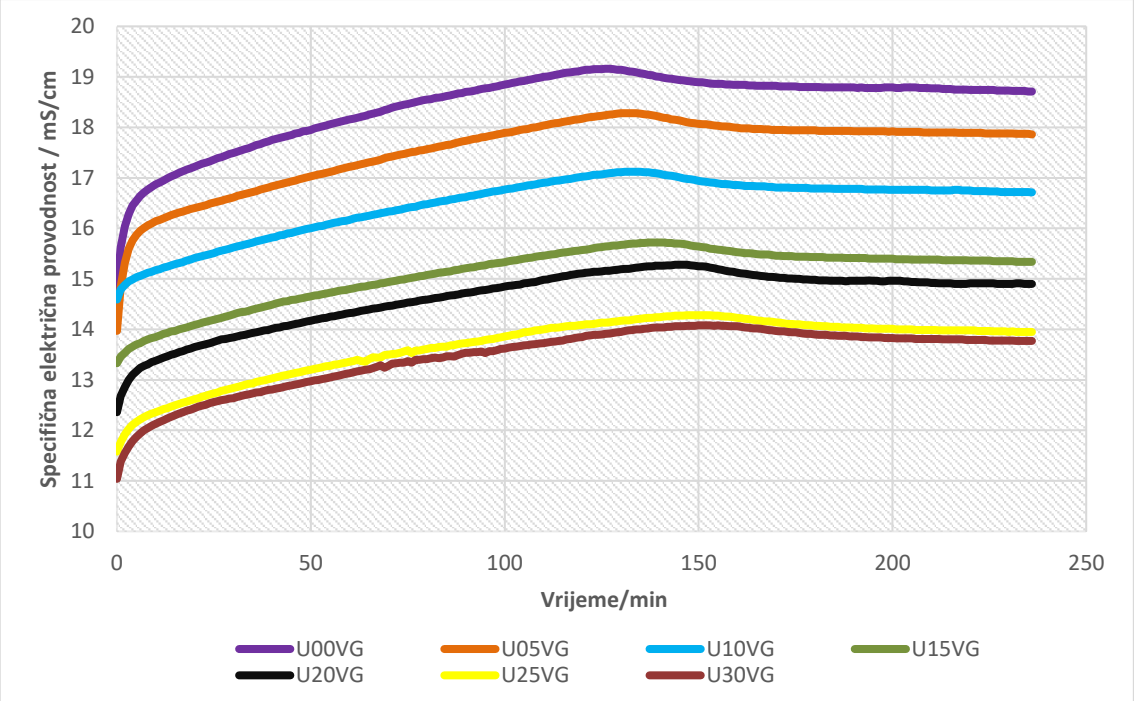
223	18,74	17,89	16,74	15,36	14,91	13,97	13,79	18,08
224	18,74	17,88	16,74	15,36	14,91	13,97	13,79	18,30
225	18,74	17,88	16,73	15,36	14,91	13,97	13,78	18,12
226	18,74	17,88	16,73	15,35	14,91	13,96	13,78	18,18
227	18,73	17,88	16,73	15,35	14,90	13,96	13,78	17,89
228	18,73	17,88	16,72	15,35	14,90	13,96	13,78	18,19
229	18,73	17,88	16,72	15,35	14,90	13,96	13,78	17,96
230	18,73	17,88	16,72	15,35	14,90	13,95	13,78	18,15
231	18,72	17,88	16,72	15,35	14,90	13,96	13,78	18,20
232	18,72	17,87	16,72	15,34	14,91	13,95	13,77	18,23
233	18,72	17,87	16,72	15,34	14,91	13,95	13,77	18,13
234	18,72	17,87	16,72	15,34	14,90	13,95	13,77	18,26
235	18,71	17,87	16,72	15,34	14,90	13,95	13,77	18,12

U tablici 3 polja označena žutom bojom predstavljaju maksimume specifične električne provodnosti za svaki od uzoraka.



Slika 11. *Usporedba uzorka CEM I bez dodatka otpadnog građevinskog materijala različitih proizvođača.*

Usporedbom dva portland cementa CEM I 42,5 R trgovačkih naziva ULTIMO PREMIUM i TECNOCEM uočeno je da ULTIMO pokazuje puno bolja svojstva. U tablici 3, te na slici 11 se može vidjeti da uzorak čistog portland cementa ULTIMO ima pojavu maksimalne provodnosti nakon 127 minuta i ona iznosi 19,16 mS/cm, dok se za uzorak čistog portland cementa TECNOCEM ona javlja nakon 221. minute te iznosi 18,38 mS/cm. Stoga je u daljnjem eksperimentalnom radu korišten portland cement ULTIMO uz različite dodatke otpadnog betona. Ovako velika razlika između rezultata dvaju čistih portland cemenata može se pripisati različitoj finoći mliva, kao i različitim sastavima ova dva cementa.[11]



Slika 12. *Ovisnost vrijednosti specifičnih električnih provodnosti o vremenu hidratacije*

Iz slike 12 može se vidjeti da sve krivulje imaju sličan izgled s naglašenim maksimumom specifične električne provodnosti. Oznaka U00VG odnosi se na čisti portland cement CEM I 42,5 R trgovačkog naziva ULTIMO PREMIUM. Ostale oznake (U05VG, U10VG, U15VG, U20VG, U25VG i U30VG) odnose se na uzorke portland cementa ULTIMO uz dodatak 5-30 mas. % otpadnog betona. Dodatak otpadnog betona uzrokuje pad specifične električne provodnosti. Kod čistog portland cementa U00VG, maksimalna vrijednost specifične električne provodnosti iznosi 19,16 mS / cm. Smanjenjem udjela cementa u ostalim uzorcima, maksimum specifične električne provodnosti je sve manji, te on za 5 mas % otpadnog građevinskog materijala iznosi 18,28 mS / cm, za 10 mas % 17,12 mS / cm, za 15 mas % 15,72 mS / cm, za 20 mas % 15,28 mS / cm, za 25 mas %

14,28 mS / cm, te za 30 mas % 14,08 mS / cm. Povećanjem udjela otpadnog materijala, maksimumi specifične električne provodnosti pomiču se prema kasnijim vremenima hidratacije. Budući da je pojava maksimuma specifične provodnosti u direktnoj vezi s početkom vezivanja cementnih kompozita, može se reći da dodatak otpadnog materijala odgađa početak vezivanja uzoraka. Smanjenjem udjela portland cementa koji predstavlja aktivnu komponentu, uzrokuje se pad specifične električne provonosti, te se ioni cementa koji u najvećoj mjeri pridonose rastu specifične električne provodnosti ne mogu nadomjestiti ionima otpadnog građevinskog materijala.

Tablica 4. *Usporedba preračunate vrijednosti specifične električne provodnosti s obzirom na smanjenje udjela cementa i maksimalne eksperimentalne vrijednosti.*

Mas..udio otpadnog betona (%)	Izračunata max. vrijednost mS/cm	Eksperimentalna max. vrijednost mS / cm
0	19,16	19,16
5	18,28	18,20
10	17,12	17,24
15	15,72	16,29
20	15,28	15,33
25	14,28	14,37
30	14,04	13,41

Primjer proračuna:
5 % otpadnog betona – 19,16 ms/cm · 0,95 = 18,28 ms/cm
10 % otpadnog betona – 19,16 ms/cm · 0,90 = 17,12 ms/cm

U tablici 4. prikazana je usporedba preračunate vrijednosti s obizorm na smanjenje udjela cementa i maksimalne eksperimentalne vrijednosti uzoraka sa različitim udjelima otpadnog betona. Iz tablice se može uočiti da nema velike razlike u rezultatima između ovih vrijednosti, što doprinosi činjenici da smanjenjem udjela portland cementa, koji najviše doprinosi specifičnoj provodnosti, za isti postotak dolazi do smanjenja specifične električne provodnosti.

4. ZAKLJUČCI

Na temelju provedenih mjerenja i dobivenih rezultata može se izvesti sljedeće zaključke:

- Konduktometrijska metoda omogućuje kontinuirano praćenje i utjecaj dodatka otpadnog betona na hidratacijske procese portland cementa.
- Sve dobivene krivulje uzoraka cementnih pasta određene pri V/K = 0,5 i T = 20 °C pokazuju sličan grafički oblik.
- Uzorak čistog portland cementa ULTIMO ima najveću vrijednost specifične električne provodnosti na 127. minuti, i ona iznosi 19,16 mS/cm.
- Uzorak čistog portland cementa TECNOCEM ima najveću vrijednost specifične električne provodnosti u 221. minuti i ona iznosi 18,38 mS/cm.
- Razlika između vrijednosti čistih portland cemenata može se pripisati različitoj finoći mliva, kao i različitom sastavu.
- Dodatak otpadnog betona uzrokuje pad vrijednosti specifične električne provodnosti.
- Dodatak otpadnog betona uzrokuje kasniji početak vezivanja cementnih kompozita.

5. LITERATURA

1. URL: https://www.cemex.hr/povijest-cementa-i-betona (15.5.2020)

2.. *P. Krolo*, Tehnologija veziva i kompozitnih materijala, Kemijsko-tehnološki fakultet, Split, 1999.

3.. *A. Đureković*, Cement, cementni kompozit i dodaci za cement, IGH i Školska knjiga, Zagreb, 1996.

4. *D. Vrkljan, M. Klanfar*, Tehnologija nemetalnih mineralnih sirovina, Rudarsko - geološko - naftni fakultet, Zagreb, 2010.

5. *J. Zelić, Z. Osmanović*, Čvrstoća i trajnost cementnih kompozita, Kemijskotehnološki fakultet, Split, 2014.

6. *F. Pacheco Torgal, V. W. Y. Tam, J. A. Labrincha, J. Ding and J. de Brito*, Handbook of recycled concrete and demolition waste, Woodhead publisher limited, Cambridge, 2013.

7. *J. de Brito, N. Saikia*, Recycled aggregate in concrete - Use of industrial, construction and demolition waste, Springer Science & Business Media, London, 2012.

8. *I. Piljac*, Senzori fizikalnih veličina i elektroanalitičke metode, Media print i Tiskara Hrastić, Zagreb, 2010.

9. Tehnička uputa za rasuti cement *CEM I 42,5 R*, CEMEX Hrvatska, 2014.

10. Tehničko upustvo za korištenje konduktometra *MA 5964.*, ISKRA, 1985.

11. *H. F. W. Taylor*, Cement Chemistry, 2nd edition, Thomas Telford Publishing, London, 1998.