

Primljen / Received: 26.12.2018.

Ispravljen / Corrected: 20.5.2019.

Prihvaćen / Accepted: 1.7.2019.

Dostupno online / Available online: 10.2.2020.

# Utjecaj dodavanja sitno mljevenog CRT stakla na svojstva cementne paste i morta

## Autori:



<sup>1</sup>Mr.dr.sc. **Dušan Grdić**  
[dusan.grdic@hotmail.rs](mailto:dusan.grdic@hotmail.rs)  
 Autor za korespondenciju



<sup>1</sup>Doc.dr.sc. **Nenad Ristić**  
[nenadristic82@gmail.com](mailto:nenadristic82@gmail.com)



<sup>1</sup>Izv.prof.dr.sc. **Gordana Topličić-Ćurčić**  
[gogatc@gmail.com](mailto:gogatc@gmail.com)



<sup>2</sup>Prof.dr.sc. **Dragan Đorđević**  
[dragance73@yahoo.com](mailto:dragance73@yahoo.com)



<sup>2</sup>Izv.prof.dr.sc. **Nenad Krstić**  
[nenad.krstic84@yahoo.com](mailto:nenad.krstic84@yahoo.com)

<sup>1</sup>Sveučilište u Nišu, Srbija  
 Građevinski i arhitektonski fakultet

<sup>2</sup>Sveučilište u Nišu, Srbija  
 Prirodoslovno-matematički fakultet  
 Odjel za kemiju

Izvorni znanstveni rad

**Dušan Grdić, Nenad Ristić, Gordana Topličić - Ćurčić, Dragan Đorđević, Nenad Krstić**

## Utjecaj dodavanja sitno mljevenog CRT stakla na svojstva cementne paste i morta

U radu su prikazani rezultati ispitivanja cementne paste i morta kod kojih je određeni dio cementa zamijenjen sitno mljevenim katodnim staklom (CRT). Kao zamjena za cement korišteni su sljedeći maseni udjeli stakla: 5 %, 10 %, 15 %, 20 % i 35 %. Izrađene su dvije serije morta s dodatkom 5 i 10 % CRT stakla u odnosu na ukupnu količinu cementa. Utvrđeno je da prisutnost stakla ne utječe bitno na vrijeme vezivanja i postojanost volumena paste. Mortovi s 5 i 10 % CRT stakla odlikovali su se boljim mehaničkim obilježjima u odnosu na referentni mort. Utvrđeno je da su sve serije morta otporne na utjecaj mraza.

### Ključne riječi:

cementna kaša, mort, CRT staklo, pucolanska aktivnost, čvrstoće, otpornost na mraz, SEM analiza

Original scientific paper

**Dušan Grdić, Nenad Ristić, Gordana Topličić - Ćurčić, Dragan Đorđević, Nenad Krstić**

## Effects of addition of finely ground CRT glass on the properties of cement paste and mortar

The paper presents test results for the cement paste and mortars, where a part of cement was replaced with finely ground cathode ray tube (CRT) glass. The following mass percentages of cement were replaced with glass: 5%, 10%, 15%, 20% and 35%. Two mortar series, with 5 and 10% of CRT in the total quantity of cement, were prepared. It was established that the presence of glass does not greatly affect the setting time and dimensional stability of the paste. Mortars with 5 and 10% of CRT exhibited better mechanical properties compared to the reference mortar. All mortar series were found to be frost resistant.

### Key words:

cement paste, mortar, CRT glass, pozzolanic activity, strengths, frost resistance, SEM analysis

Wissenschaftlicher Originalbeitrag

**Dušan Grdić, Nenad Ristić, Gordana Topličić - Ćurčić, Dragan Đorđević, Nenad Krstić**

## Wirkung von feingemahlenem CRT Glas auf die Eigenschaften von Paste und Mörtel

In der Abhandlung werden die Ergebnisse der Untersuchungen der Zementpaste und des Mörtels dargelegt, bei denen ein bestimmter Teil des Zements durch feingemahlene Kathodenglas (CRT) ersetzt wurde. Als Ersatz für den Zement wurden folgende Glasmasseanteile verwendet: 5%, 10%, 15%, 20% und 35%. Angefertigt wurden zwei Chargen an Mörtel mit einem Zusatz von 5 und 10% CRT Glas im Verhältnis zur Gesamtmenge an Zement. Festgestellt wurde, dass die Anwesenheit von Glas keine wesentliche Wirkung auf die Bindungszeit und die Beständigkeit des Pastavolumens hat. Die Mörtelchargen mit 5 und 10% CRT Glas hatten bessere mechanische Eigenschaften im Vergleich zum Referenzmörtel. Festgestellt wurde, dass alle Mörtelchargen frostbeständig sind.

### Schlüsselwörter:

Zementbrei, Mörtel, CRT Glas, Puzzolanaktivität, Festigkeit, Frostbeständigkeit, SEM Analyse

## 1. Uvod

Postizanje održivog građevinarstva, usmjerenog prema smanjenju štetnih utjecaja na okoliš, jedan je od ključnih zahtjeva kojima treba udovoljiti graditeljstvo današnjeg doba. Od početka 21. stoljeća, ulažu se golemi naponi u području građevinarstva kako bi se u što većoj mjeri omogućila upotreba recikliranih materijala radi djelomične ili potpune zamjene tradicionalnih materijala, a sve s ciljem zadovoljenja temeljnih načela održivog graditeljstva.

Tako se na primjer u prethodnom razdoblju u velikoj mjeri istraživala mogućnost upotrebe pepela dobivenog paljenjem kanalizacijskog mulja kao zamjene za dio cementa u izradi morta i betona [1]. Vrlo ohrabrujući rezultati postignuti su u ispitivanju mogućnosti korištenja nekih industrijskih nusproizvoda kao što su leteći pepeo, drobljeni zidani elementi i flotacijske jalovine, u izradi samozbijajućeg betona (eng. *self compacting concrete* - SCC). Mješavina samozbijajućeg betona s flotacijskom jalovinom postiže najvišu gustoću, a mješavina s otpadnim crjepovima postiže odličan rezultat u smislu ugradljivosti u svježem stanju, pogotovo u usporedbi s drugim eksperimentalnim mješavinama [2]. Prema radu [3], jedan od dobrih primjera izrade održivog betona odnosi se na primjenu letećeg pepela kao zamjene za dio cementa i na upotrebu recikliranog agregata kao zamjene za prirodni agregat. Tako se kroz smanjenje vodocementnog omjera dobiva beton zadovoljavajućih mehaničkih svojstava.

Aktivno se istražuje i mogućnost primjene otpadnog stakla kao mineralnog dodatka u izradi cementnih kompozita. Taj se materijal može dvojako koristiti u izradi cementnih mortova. Prva mogućnost odnosi se na njegovu primjenu u obliku sitnozrnatog agregata kojim se zamjenjuje određeni dio prirodnog agregata. Druga mogućnost je korištenje sitno mljevenog otpadnog stakla kao zamjene za dio cementa u postupku izrade morta. Poteškoća koja bi se mogla javiti pri korištenju recikliranog staklenog agregata u izradi cementnih kompozita jest pojava alkalnosilikatne reakcije (eng. *alkali-silicate reaction* - ASR). Reciklirano staklo sadrži veliki postotak amorfno silicija (u staklenoj boci ga ima oko 70 %) koji može reagirati s alkalijama iz cementa pa tako nastaje ASR gel [4]. U slučaju dužeg izlaganja vlazi, taj se gel širi (povećava se volumen), a to u početku može uzrokovati pojavu pukotina te u konačnici potpuno propadanje očvrstlog betona. Novija istraživanja pokazuju da veličina zrna stakla bitno utječe na alkalnosilikatnu reaktivnost stakla [4, 5]. Prema istraživanjima prikazanim u radovima [4, 5], veličina pukotina unutar čestica stakla, koje nastaju uslijed drobljenja i mrvljenja, bitno utječe na alkalnosilikatnu reaktivnost. Alkalnosilikatna reakcija češće se javlja kada su unutarnje pukotine veće. S druge strane, do alkalnosilikatne reakcije uopće ne dolazi kod vrlo sitno drobljenog praha, i to zbog malog broja mikropukotina. Naglasak eksperimentalnog istraživanja jest upravo na ispitivanju utjecaja sitno mljevenog stakla kojim se zamjenjuje određeni dio cementa. U novije vrijeme istraživači analiziraju mogućnost upotrebe različitih vrsta otpadnog stakla: staklene posude koje se koriste u prehrambenoj industriji,

stakleni prah koji nastaje kao nusproizvod poliranja i obrade stakla, dekorativno kristalno staklo, staklo iz TFT - LCD ekrana itd.

Aliabdo i dr. [6] zamijenili su dio cementa sitno mljevenim prahom od staklenih posuda i fasadnog stakla u masenom omjeru do 25 %, te su pratili utjecaj takvog stakla na svojstva cementne paste. Ustanovljeno je da se količina vode potrebna za dobivanje standardne konzistencije smanjuje s povećanjem udjela staklenog praha, te da dodano staklo ne utječe na vrijeme vezivanja i postojanost volumena cementne paste. Mafalda A. Matos i dr. [7] analizirali su mehaničku čvrstoću i trajnost morta u kojemu ima s do 20 % stakla dobivenog mljevenjem automobilske stakla i stakla komercijalno korištenih staklenih posuda. Tlačna čvrstoća morta s dodatkom stakla dobivena nakon 7 i 28 dana bila je niža od odgovarajuće čvrstoće referentnih uzoraka. Međutim, nakon 90 dana, mort s 10 % stakla dosegao je čvrstoću referentnih uzoraka, a tlačna čvrstoća morta s 20 % stakla bila je čak i veća od tlačne čvrstoće referentnog morta. Dodavanjem stakla poboljšana je trajnost morta u smislu alkalno-silikatne reaktivnosti, utjecaja sulfata i prodora klorida. Yung - Wang i dr. [8] analizirali su utjecaj zamjene dijela cementa u težinskom omjeru do 50 %, a kao materijal su koristili mljeveno TFT-LCD staklo. Povećanjem udjela zamjene cementa ovom vrstom stakla ostvareno je ravnomjerno smanjenje tlačne čvrstoće morta.

CRT (eng. *cathode ray tube* - CRT) staklo uvelike sudjeluje u generiranju elektroničkog otpada (e-otpada). U svjetskim razmjerima, količina elektroničkog otpada raste znatno brže od bilo koje druge vrste krutog otpada. Prema podacima koje je objavilo Sveučilište Ujedinjenih naroda, od 41,8 milijuna tona e-otpada generiranog diljem svijeta u 2014. godini, 6,3 milijuna tona odnosi se na televizijske i računalne CRT ekrane [9]. Prodaja CRT uređaja dosegla je 1996. godine rekordnu brojku od 20 milijuna komada. Od te godine prodaja postupno pada zbog pojave novih TFT-LCD ekrana, tako da je praktički prepolovljena deset godina kasnije. Iako se danas CRT ekrani uopće ne prodaju, mnoge osobe još uvijek posjeduju velik broj tih uređaja. Procjenjuje se da u europskim odlagalištima godišnje završi između 50 i 150 tisuća tona otpadnih CRT ekrana [10].

U ovom se istraživanju želi dokazati realna mogućnost primjene sitno mljevenog CRT stakla kao dodatka cementu koji se koristi u izradi morta (i betona). Istraživanje je provedeno kako bi se odredila najveća moguća količina zamjene cementa recikliranim staklom, a da pritom svojstva morta ostanu dovoljno dobra za praktičnu upotrebu u građevinarstvu. Time se pridonosi rješavanju ekološkog problema sigurnog odlaganja CRT ekrana, a ostvaruju se i određene financijske uštede.

## 2. Materijali i metode

### 2.1. Sastav katodne cijevi i postupak recikliranja

Postoje dvije vrste katodnih cijevi: jednobojne i višebojne. Tri osnovna staklena elementa sadržana u CRT ekranu su: staklo u vratnom dijelu; staklo u ljevkastom dijelu i staklo panela.

Težinski udio tih elemenata znatno varira te iznosi 1 %, 33 % i 66 %. Iako ne sudjeluje bitno u masi ekrana, vratni element sadrži 25 % olova, što je mnogo više u usporedbi s ostalim elementima. Lijevak je najveći dio katodne cijevi i sadrži otprilike 20 % olova. Panel je prednji vidljivi dio katodne cijevi i u njemu gotovo da i nema olova (0 do 3 %). Panel je obložen slojevima barija i stroncija koji štite gledatelje od opasnog djelovanja ultraljubičastih i rendgenskih zraka koje generira elektronski top [11]. Panel i dio lijevka spojeni su olovnom fritom. Kako se zbog svog kemijskog sastava CRT staklo ubraja u opasni otpad, ono se treba prevoziti i odlagati u skladu s posebnim propisima.



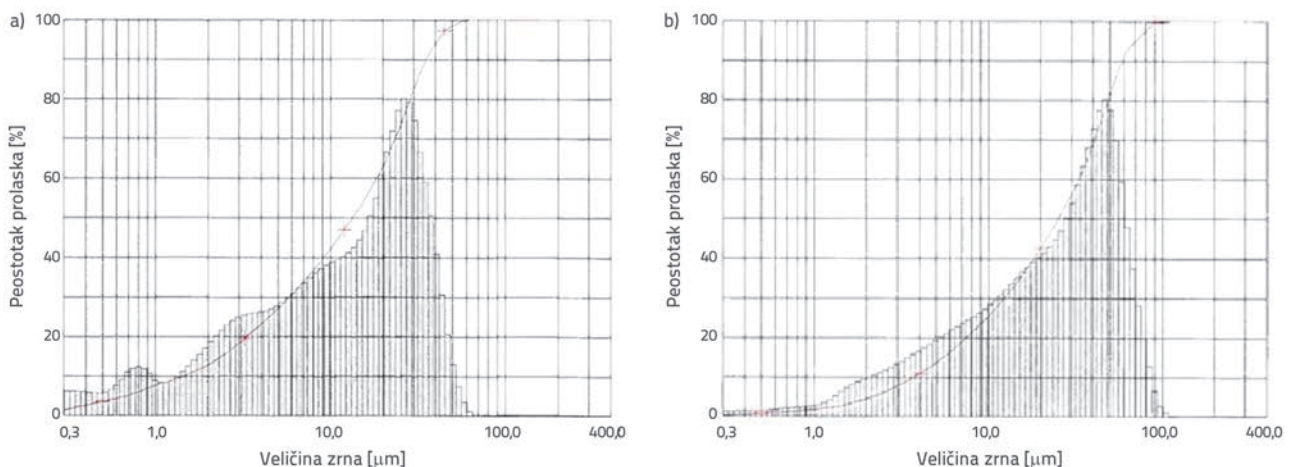
Slika 1. Automatski separator za rastavljanje CRT ekrana u lokalnom reciklažnom centru

Danas se primjenjuju dva sustava za recikliranje: recikliranje u sustavu otvorene petlje i recikliranje u sustavu zatvorene petlje. U sustavu zatvorene petlje, stari se CRT ekrani koriste za proizvodnju novih ekrana. Kako se novi CRT ekrani više nigdje ne proizvode, recikliranje u sustavu zatvorene petlje više se ne primjenjuje. S druge strane, u sustavu otvorene petlje stari se CRT ekrani koriste za proizvodnju novih drugačijih proizvoda. U slučaju recikliranja u sustavu otvorene petlje, u prvom se

koraku ekran rastavlja na osnovne komponente. Staklo panela najčešće se odvaja od stakla lijevka primjenom: tehnologije rezanja užarenom žicom, metode rezanja dijamantnim pločicama i sustava za lasersko rezanje. Panelsko staklo koje se koristi u ovom eksperimentu dobiveno je primjenom tehnologije rezanja užarenom žicom kako bi se cijev podijelila na osnovne komponente. U tom se postupku grije spoj između panela i lijevka te tako dolazi do kontroliranog razdvajanja ta dva elementa. Na slici 1. prikazan je separator lokalnog sustava za recikliranje u Nišu gdje se provodi rastavljanje CRT ekrana uz primjenu opisane metode za razdvajanje CRT ekrana na sastavne dijelove.

## 2.2. Materijali

Za izradu cementne paste i morta korišten je obični portlandski cement CEM I 52.5R proizveden u cementari CRH Novi Popovac u skladu sa zahtjevima kvalitete iz normi SRPS EN 196-1:2018, SRPS EN 196-3:2017, SRPS EN 196-6:2011 i SRPS EN 197-1:2013. Granulometrijski sastav cementa prikazan je na slici 2.a. Kao agregat korišten je pijesak frakcije 0/4 mm iz rijeke Južne Morave. CRT staklo dobiveno je iz niškog reciklažnog centra Jugo-Impex E.E.R. d.o.o. Velike krotine CRT stakla mljevene su pomoću laboratorijskog mlina kugličara tako da je staklo moglo prolaziti kroz otvor sita veličine 0,063 mm bez ostatka. Tako sitno mljeveno staklo odlikovalo se gustoćom od 2,84 g/cm<sup>3</sup> dok specifična mu je površina prema Blaineu iznosila 2450 cm<sup>2</sup>/g. Kemijski sastav stakla određen je pomoću valno-disperzivnog uređaja Bruker XRF, kao što je to prikazano u tablici 1. Granulometrijski sastav cementa i CRT stakla određen je pomoću laserskog uređaja za određivanje granulometrije CILAS 920 u vlažnoj sredini u izopropilnom alkoholu, kao što je to prikazano na slici 2. Više od 63 % čestica stakla bile su sitnije od 36 μm, a 42 % čestica bile su sitnije od 20 μm. Oko 25 % čestica katodnog stakla bile su sitnije od 10 μm. Za izradu mortova primijenjenih u eksperimentu korištena je voda iz slavine. Kemijski dodaci nisu korišteni.



Slika 2. Granulometrijski sastav: a) cementa CEM I 52.5R; b) CRT stakla

Tablica 1. Kemijski sastav CRT stakla

Kemijski spoj [%]	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>
CRT staklo	60,61	2,88	0,58	1,31	0,53	6,45	7,61	0,30
CEM I 52,5 R	19,30	4,28	2,87	62,8	2,20	0,91	0,21	-

Mineraloško-petrografska analiza agregata pokazala je da se on sastoji od metamorfne stijene, s malim udjelom magmatske i sedimentne stijene. Većina ispitanih agregata sastojalo se od kvarca s dodatkom feldspata, amfibola – piroksena i tinjca. Stoga se može zaključiti da agregat ne sadrži mineralne tvari koje bi mogle negativno utjecati na fizikalna i mehanička svojstva betona. Agregat također ne sadrži elemente koji bi mogli reaktivno djelovati u betonu ili spriječiti hidrataciju cementa, ili pak uzrokovati koroziju armature. S aspekta mineraloško-petrografskog sastava, agregat se može smatrati prikladan za pripremu mortova i betona.

### 2.3. Plan i program ispitivanja

Ovo se eksperimentalno istraživanje može podijeliti u dvije faze. U prvoj je fazi ispitana pucolanska aktivnost stakla (SRPS B.C1.018:2015) te je definiran utjecaj zamjene dijela cementa sitno mljevenim CRT staklom na svojstva cementne paste. U toj fazi ispitivanja izrađen je poseban mlin kugličar (slika 3.a) što je omogućilo uspješno mljevenje do potrebne vrijednosti manje od 0,063 mm (slika 3.b). Nakon što je potvrđena pucolanska aktivnost stakla, pripravljeno je ukupno šest serija cementnih pasta. Uz referentnu pastu E (bez CRT stakla), izrađeno je pet serija u kojima je umjesto cementa korišteno 5, 10, 15, 20 i 35 posto sitno mljevenog stakla. Postotak zamjene cementa staklom izmjeren je u odnosu na masu cementa. Cementna kaša analizirana je ispitivanjem standardne konzistencije, vremena vezivanja i postojanosti volumena prema normi SRPS EN 196-3:2017.

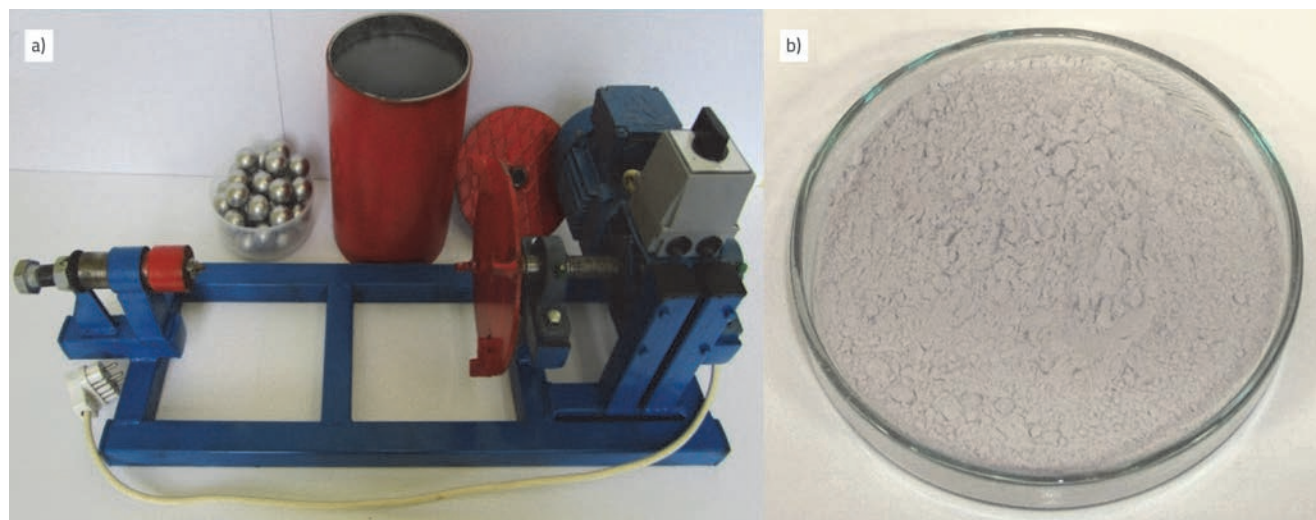
U drugoj fazi eksperimenta ispitano je ukupno osam mješavina morta. Pripremljene su sljedeće mješavine: mort bez stakla (E), pet mješavina morta s istim postotkom zamjene stakla kao i u cementnoj pasti, te dva morta s 5 i 10 posto stakla. Provedena su sljedeća ispitivanja morta: određivanje konzistencije rasprostiranjem (SRPS B.C8.050:1981), određivanje količine uvučenog zraka (SRPS B.C8.050:1981), određivanje gustoće očvrstlog morta (SRPS ISO 6276:1997), određivanje tlačne i savojne čvrstoće (SRPS EN 196-1:2017), određivanje otpornosti na djelovanje mraza (SRPS U.M8.002:1997), određivanje skupljanja (SRPS B.C8.029:1979), određivanje alkalno-silikatne reaktivnosti (ASTM C227-10) i analiza pretražnim elektronskim mikroskopom (SEM analiza).

Mješavine morta pripravljene su u skladu s normom SRPS EN 196-1:2017. Prije same pripreme morta, mješavina cementa i sitno mljevenog stakla homogenizirana je petominutnim miješanjem u miješalici brzinom od 2500 okretaja u minuti u hermetički zatvorenoj posudi. Za pripremu morta korišten je laboratorijski mikser Hobart N-50. Nakon lijevanja morta u kalupe, uzorci su njegovani 24 sata u vodenoj kupelji (temperatura: 20 °C, vlažnost zraka: 95 %), nakon čega su izvađeni iz kalupa i njegovani u vodi pri temperaturi od 20 °C do samog ispitivanja.

Ispitivanje pucolanske aktivnosti te fizikalnih, mehaničkih i reoloških svojstava morta provedeno je na prizmama dimenzija 40 x 40 x 160 mm. Alkalnosilikatna reaktivnost ispitana je na prizmama morta dimenzija 25 x 25 x 285 mm.

### 2.4. Sastav mješavina morta

Sastav mješavina morta prikazan je u tablici 2. Primijenjen je konstantni odnos veziva (praha) i pijeska, 1:3, osim kod mortova WGA5 i WGA10. Konstantni odnos veziva i vode od 0,50 korišten je za referentni mort i za mort u kojem je cement zamijenjen staklom. U mortovima s dodatkom staklam, omjer vode i veziva varirao je ovisno o postotku stakla, tj. iznosio je



Slika 3. a) Laboratorijski mlin kugličar za usitnjavanje stakla; b) homogenizirana mješavina cementa i mljevenog CRT stakla



Tablica 2. Sastav eksperimentalnih mješavina morta s različitim udjelima CRT stakla

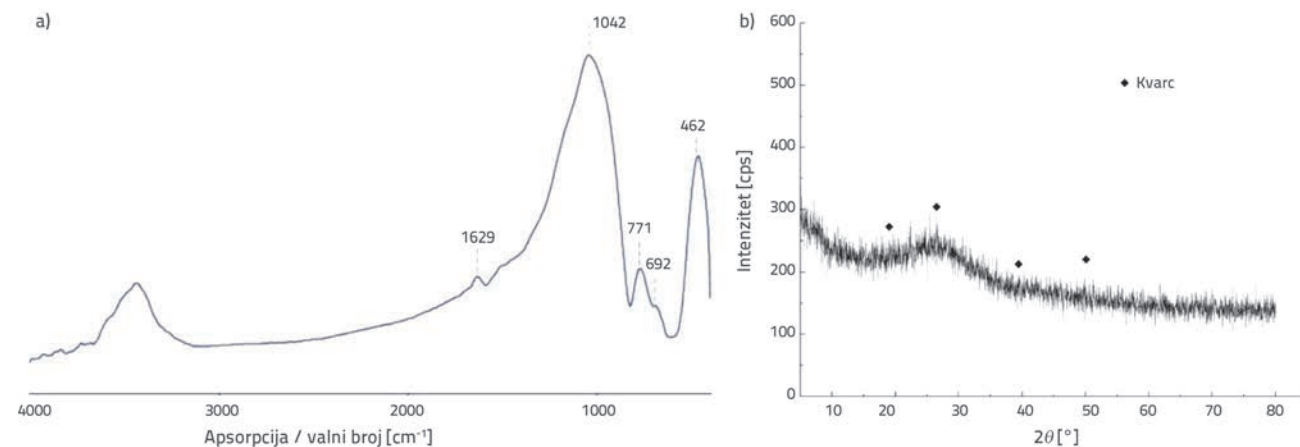
Sastav	Oznake mortova							
	E	WG5	WG10	WG15	WG20	WG35	WGA5	WGA10
Masa cementa [g]	450,0	427,5	405,0	382,5	360,0	292,5	450,0	450,0
Masa stakla [g]	-	22,5	45,0	67,5	90,0	157,5	22,5	45,0
Masa agregata 0/4 mm [g]	1350	1350	1350	1350	1350	1350	1350	1350
Masa vode [g]	225	225	225	225	225	225	225	225
Vodovezivni omjer (w/b)	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50	0,48	0,45

0,48 za mort s 5 % stakla te 0,45 za mort s 10 % stakla kako bi se zadržavala jednaka konzistencija svih mortova. Za mješavine morta korištena je oznaka WG što je engleska kratica za otpadno staklo (eng. *waste glass* - WG), dok slovo A označava dodavanje stakla a broj koji slijedi označava postotak zamjene/dodavanja mljevenog stakla.

### 3. Eksperimentalna ispitivanja i rasprava

#### 3.1. Fizikalna i kemijska svojstva stakla

Spektar infracrvene spektroskopije s Fourierovom transformacijom (spektar FTIR) jednog od uzoraka CRT stakla prikazan je na slici 4.a. FTIR spektroskopija je provedena na Tehnološkom fakultetu u Leskovcu. FTIR analiza uzoraka provedena je u području od 4000 do 400  $\text{cm}^{-1}$  pri rezoluciji od 2  $\text{cm}^{-1}$  pomoću spektrometra BOMEM Michelson Hartman & Braun Series MB. Raspon apsorpcije od 3400  $\text{cm}^{-1}$  do 1650  $\text{cm}^{-1}$ , koji pokazuje da u staklu ima vrlo malo vode, može se pripisati vibraciji rastezanja i savijanja svake od slobodnih OH grupa ili slobodnih molekula  $\text{H}_2\text{O}$ . Voda nije bitno utjecala na strukturu stakla. Osim toga, često se navodi da su rasponi od 900 do 1100  $\text{cm}^{-1}$  obilježja kompozita Si-OH. Stoga se veliki raspon pri frekvenciji od ~800  $\text{cm}^{-1}$  može pripisati vibraciji rastezanja Si-OH. Vršna vrijednost u blizini vrijednosti 450  $\text{cm}^{-1}$ , te niskofrekventna vršna vrijednosti u blizini vrijednosti 700  $\text{cm}^{-1}$ , pripisuju se prva savijanju izvan ravnine Si-O-Si, a druga oblicima rastezanja Si-O-Si.



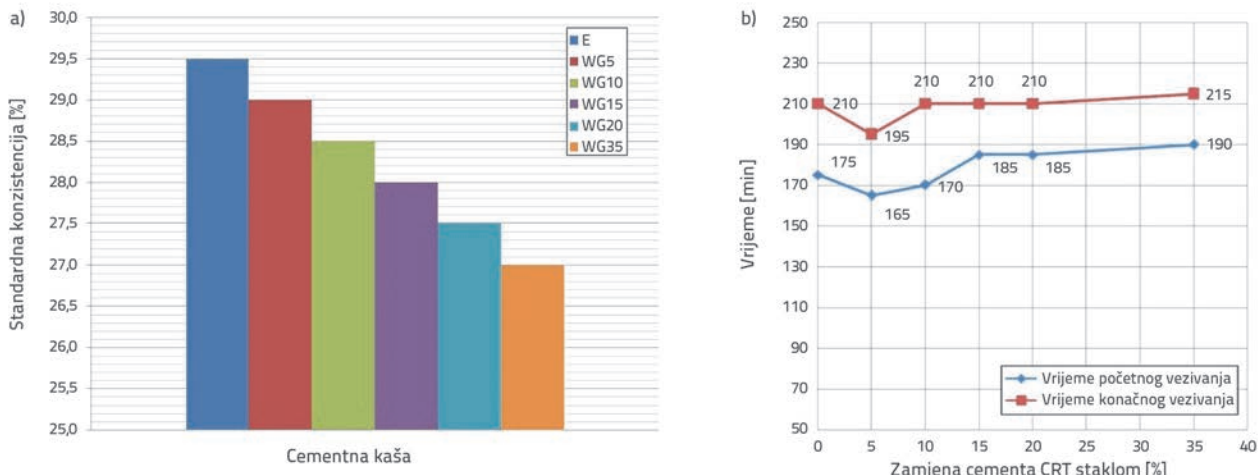
Slika 4. a) FTIR spektri eksperimentalnog CRT stakla; b) XRD difraktogram CRT stakla

XRD difraktogrami jednog od analiziranih uzoraka CRT stakla prikazani su na slici 4.a. Metoda XRD primijenjena je za određivanje mineralnog sastava analiziranih uzoraka, a u tu je svrhu služio uređaj GNR Explorer. Vršni položaji kod 2θ stupnjeva pri otprilike 19.0496, 29.6040, 40.7237, i 50.1789, s maksimalnim relativnim intenzitetom pri 29.6040, jasno upućuju na prisutnost  $\text{SiO}_2$  (kvarca) u uzorcima. Vršne vrijednosti XRD difraktograma upućuju na prisutnost amorfnog  $\text{SiO}_2$ , a izrazite vršne vrijednosti u 40 točaka upućuju i na prisutnost  $\text{SiO}_2$  u obliku kristala.

Prosječna vrijednost tlačne čvrstoće od 5,82 MPa dobivena je na osnovi rezultata ispitivanja pucolanske aktivnosti sitno mljevenog stakla u vapnenom mortu prema SRPS B.C1.018:2015. Može se zaključiti da je ispitano staklo pucolanski aktivno te da pripada u razred 5.

#### 3.2. Utjecaj zamjene cementa CRT staklom na bazi svojstva cementne paste

Utjecaj zamjene cementa CRT staklom na standardnu konzistenciju cementne paste prikazan je na slici 5.a. Može se jednoznačno zaključiti da se potreba za vodom radi postizanja paste standardne konzistencije smanjuje istodobno s povećanjem udjela stakla. Kao što je dobro poznato, staklo ne apsorbira vodu, pa bi se to moglo time i objasniti. S druge strane, nije utvrđeno da dodavanje stakla bitno utječe na vrijeme početnog i konačnog vezivanja (slika 5.b). U svim



Slika 5. a) Utjecaj zamjene dijela cementa CRT staklom na standardnu konzistenciju cemente paste; b) vrijeme vezivanja cementne paste pri raznim udjelima CRT stakla

analiziranim pastama, vezivanje u prosjeku počinje nakon 180 minuta a završava nakon 210 minuta. Sve cementne paste imaju konstantan obujam. Rezultati ispitivanja standardne konzistencije dobro se podudaraju s rezultatima dobivenima u [9]. Naime, u radu [9] spominje se da pri izradi paste standardne konzistencije dolazi do smanjenja vodocementnog omjera otprilike 0,7 % za svakih 10 % dodanog stakla. Sličan rezultat u smislu vremena vezivanja paste dobili su i Kamali i dr. [12], a oni su koristili mljevene staklene posude, pri čemu je zamjena cementa staklom iznosila najviše 20 %.

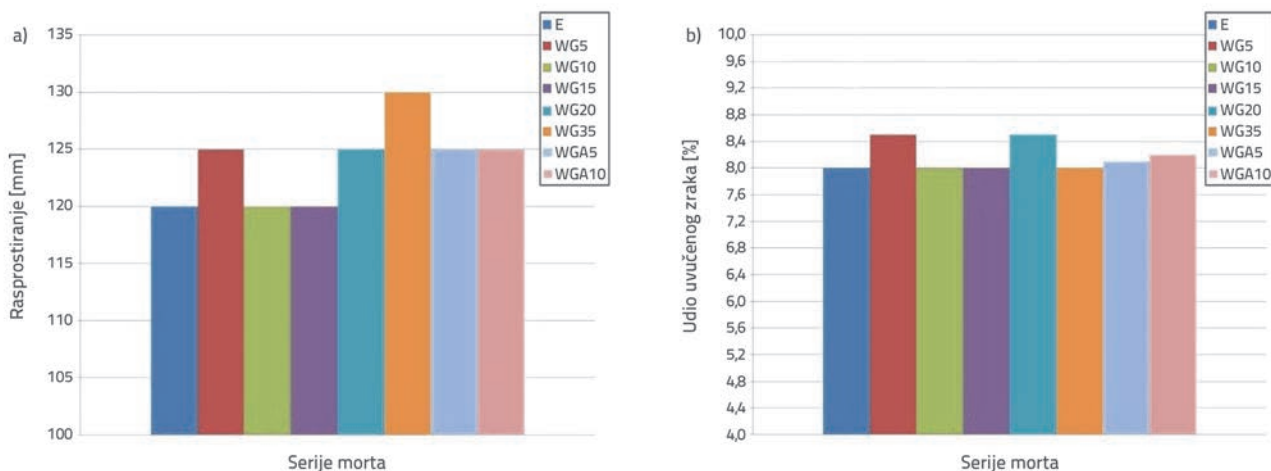
### 3.3. Utjecaj zamjene cementa CRT staklom i dodavanja stakla na svojstva svježeg morta

Utjecaj različitih razina zamjene, tj. utjecaj dodavanja CRT stakla na konzistenciju rasprostiranjem prikazan je na slici 6.a, dok je utjecaj dodavanja stakla na udio zraka uvučenog u mort prikazan na slici 6.b. Mjerenjem rasprostiranja morta utvrđeno je da zamjena/dodavanje stakla bitno ne utječe na promjenu

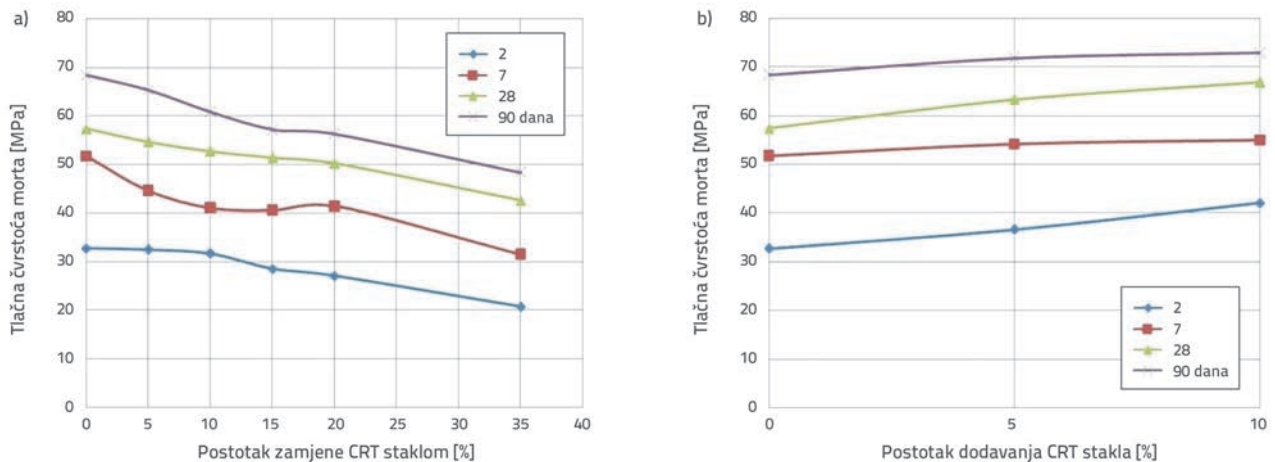
konzistencije morta. Prosječna vrijednost rasprostiranja iznosila je otprilike 125 mm. Vrijednost uvučenog zraka iznosila je otprilike 8 % kod svih mortova. Malo odstupanje od vrijednosti uvučenog zraka zabilježeno kod mortova WG5 i WG20 ne može se smatrati značajnim, a djelomično se može pripisati tehničkim svojstvima porozimetra. Općenito uzevši, nema bitnih promjena u svojstvima morta do 35-postotne zamjene cementa staklom. Rezultati ispitivanja konzistencije podudaraju se s odgovarajućim podacima iz literature [7].

### 3.4. Utjecaj zamjene cementa CRT staklom i dodavanja stakla na svojstva očvrsllog morta

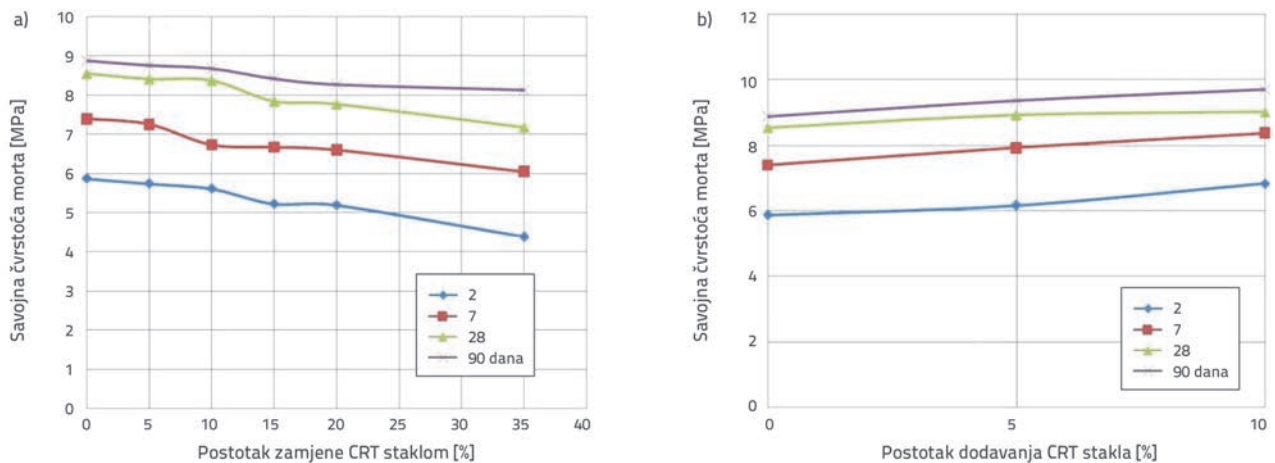
Utjecaj zamjene/dodavanja CRT stakla na promjenu tlačne čvrstoće morta nakon 2, 7, 28 i 90 dana prikazan je na slici 7. Tlačna čvrstoća morta smanjuje se usporedo s povećanjem postotka zamjene cementa CRT staklom. Nakon statističke analize podataka, zaključeno je da smanjenje tlačne čvrstoće predstavlja logaritamsku funkciju s visokim stupnjem korelacije



Slika 6. a) Vrijednost rasprostiranja za mortove; b) udio uvučenog zraka za svježiji mort



Slika 7. Promjena tlačne čvrstoće morta nakon 2, 7, 28 i 90 dana u funkciji: a) postotka zamjene; b) dodavanja CRT stakla



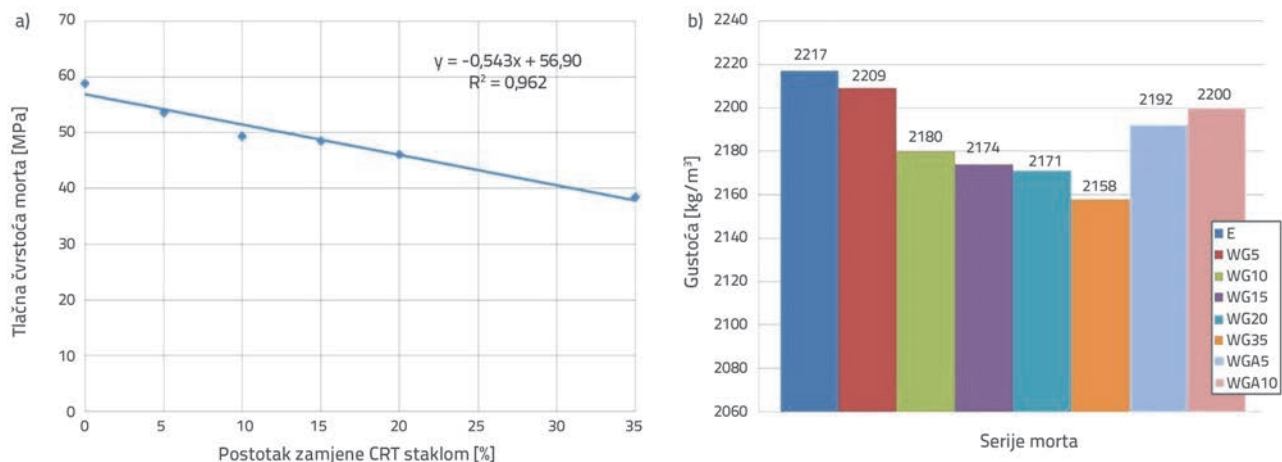
Slika 8. Promjena savojne čvrstoće morta nakon 2, 7, 28 i 90 dana u funkciji: a) postotka zamjene; b) dodavanja CRT stakla

(više od 0,94 za sve mortove). Najveći pad čvrstoće zabilježen je kod mortova WG20 i WG35 i pri ispitivanju rane čvrstoće. Na primjer, ispitivanje morta WG35 nakon 2 i 7 dana pokazuje pad tlačne čvrstoće od 36,58 % tj. 39,01 % u odnosu na referentni mort. Nakon tog razdoblja donekle se smanjuje razlika u čvrstoći između referentnog morta i morta kod kojim je cement zamijenjen staklom. U slučaju spomenutog morta WG35, ispitivanja nakon 28 i 90 dana pokazuju da čvrstoća pada za 25,61 % tj. 29,16 %. U literaturi se taj trend "zakašnjelog" povećanja čvrstoće morta koji sadrži sitno mljeveno staklo objašnjava oblikom pucolanske aktivnosti. Tlačna čvrstoća mortova WGA5 i WGA10 bila je veća u odnosu na referentni mort u svim razdobljima ispitivanja. Pri ispitivanju nakon 90 dana, mortovi s dodatkom 5 % tj. 10 % stakla u odnosu na ukupnu količinu cementa imali su tlačnu čvrstoću koja je bila za 5,04 % tj. 6,54 % viša od čvrstoće referentnog morta.

Savojna čvrstoća morta bitno se smanjila nakon dodavanja sitno mljevenog stakla. Promjena savojne čvrstoće morta u funkciji postotka zamjene i dodavanja CRT stakla nakon 2, 7, 28 i 90 dana prikazana je na slici 8. Važno je spomenuti da je u slučaju

15-postotne zamjene cementa staklom zabilježen tek mali pad savojne čvrstoće nakon 90 dana. Najveći pad čvrstoće zabilježen je kod morta WG35, ali se u tom slučaju ne radi o značajnom padu (8,45 %) u odnosu na referentni mort. Savojna čvrstoća mortova WGA5 i WGA10 nakon najveće analizirane starosti bila je za 5,41 % tj. 9,23 % veća u odnosu na referentni mort. Može se konačno zaključiti da se mehanička svojstva morta poboljšavaju dodavanjem od maksimalno 10 % stakla, ali nije zabilježen bitan pad tlačne i savojne čvrstoće niti dodavanjem stakla u količini do 15 %. Rezultati dobiveni ispitivanjem mehaničkih svojstava u skladu su s rezultatima sličnih ispitivanja prikazanih u radovima [7, 8].

Najveći pad tlačne čvrstoće nakon 25 ciklusa smrzavanja i odmrzavanja morta od 10,16 % i 11,82 % zabilježen je kod mortova WG20 tj. WG35. Međutim, svi mortovi mogu se smatrati otpornima na ovu vrstu djelovanja s obzirom na to da nije zabilježen pad tlačne čvrstoće veći od 25 %. Što se tiče morta kod kojeg je dio cementa zamijenjen CRT staklom, može se zaključiti da u odnosu na referentni mort pad čvrstoće raste s porastom udjela stakla u mortu. Međutim, kao što je navedeno, ove varijacije čvrstoće ipak su u dopuštenim granicama. Nakon



Slika 9. a) Variranje tlačne čvrstoće morta nakon 25 ciklusa smrzavanja/odmrzavanja u funkciji postotka zamjena CRT staklom u mortu; b) Gustoća očvrstlog morta u vodozasićenom stanju

ispitivanja, kod mortova WGA5 i WGA10 zabilježen je – isto kao i kod referentnog morta – manji pad tlačne čvrstoće. Promjena tlačne čvrstoće nakon 25 ciklusa smrzavanja i odmrzavanja u funkciji postotka zamjene portlandskog cementa recikliranim staklom prikazana je na slici 9.a, gdje se može uočiti da se radi o linearnoj funkciji s visokim stupnjem korelacije.

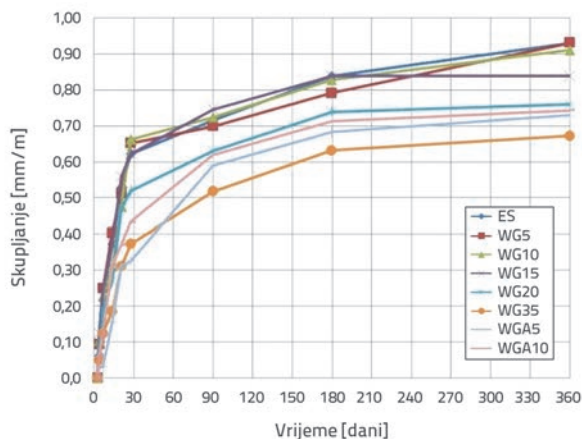
Gustoća očvrstlog morta u vodozasićenom stanju izmjerena je neposredno prije početka ispitivanja otpornosti na djelovanje mraza (slika 9.b). Utvrđeno je da zamjena cementa mljevenim staklom bitno ne utječe na promjenu gustoće morta. Kod morta WG35 zabilježena je gustoća koja je za 2,66 % manja u odnosu na referentni mort, dok je kod morta s dodatkom stakla – WGA5 i WGA10 – vrijednost gustoće približno ista kao i kod referentnog morta. Tako mali utjecaj dodavanja stakla na gustoću morta može se objasniti na sljedeći način: relativna gustoća cementa iznosi  $3,15 \text{ g/cm}^3$ , a ta vrijednost u slučaju stakla iznosi  $2,84 \text{ g/cm}^3$ . Dakle, imajući na umu ukupnu količinu materijala u kubnom metru morta te malu razliku u relativnoj gustoći između cementa i stakla, može se očekivati da će utjecaj dodanog stakla na gustoću očvrstlog morta biti zanemariv.

Skupljanje morta na zraku praćeno je u jednogodišnjem razdoblju. Promjene u dužini prizmi izmjerene su nakon 3, 7, 14, 21, 28, 90, 180 i 360 dana. Rezultati ispitivanja prikazani su na slici 10. U prvih sedam dananakon pripremanja morta, tj. u vremenu najintenzivnijeg skupljanja, uočeno je izrazito ravnomjerno skupljanje referentnog morta i mortova s do 20 % zamjene cementa staklom. U slučaju mortova kod kojih je cement djelomično zamijenjen CRT staklom, u spomenutom je razdoblju skupljanje morta WG35 bilo dva puta manje u odnosu na skupljanje referentnog morta. Apsolutno najniža vrijednost skupljanja u prvih sedam dana zabilježena je kod morta WGA5 gdje je skupljanje bilo jedva uočljivo, dok je za mort WGA10 dobiven rezultat koji je jednako dobar kao i rezultat postignut za mort WG35. Nakon 28 dana, kod mortova s do 15 % zamjene cementa zabilježena je vrijednost jednaka kao i kod referentnog morta, dok je skupljanje mortova WG20 i WG35 bilo za 16,13 % tj. čak 40,32 % niže u odnosu na referentni mort. Pri istoj

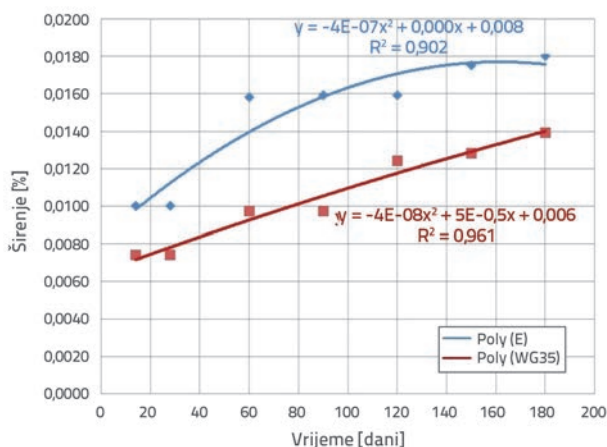
starosti morta, najniže skupljanje od samo 0,33 mm/m zabilježeno je kod morta WGA5. Sličan trend u smislu utjecaja stakla na skupljanje morta uočen je tijekom ispitivanja nakon 90, 180 i 360 dana. Kod ispitivanja nakon 360 dana, najniže je skupljanje uočeno kod mortova WG20 i WG35 gdje su zabilježene vrijednosti koje su bile za 18,28 % tj. 27,96 % niže u odnosu na referentni mort. Kod mortova s dodatkom stakla, zabilježeno je ravnomjerno skupljanje nakon 360 dana, a vrijednost skupljanja bila je za otprilike 20 % niža u odnosu na referentni mort. Dobiveni rezultati djelomično se podudaraju s rezultatima koje je objavio Her-Yung Wang [8]. Naime, Wang je utvrdio da se najniža vrijednost skupljanja dobiva kod morta s 20-postotnom zamjenom cementa TFT-LCD staklom, dok se u slučaju zamjene veće od 30 %, skupljanje tih mortova približava pa čak i premašuje vrijednosti referentnog morta, Općenito se može zaključiti da se skupljanje morta smanjuje usporedo s povećanjem udjela stakla u cementu. Najmanje skupljanje zabilježeno je kod morta WG35. Dodavanjem 5 i 10 posto CRT stakla, skupljanje morta smanjuje se otprilike za 20 %.

Konačno se može zaključiti da se skupljanje morta na zraku smanjuje nakon dodavanja CRT stakla. Alkalnosilikatna reaktivnost stakla izmjerena je na referentnom mortu i na mortu WG35 koji sadrži najveći postotak CRT stakla. Mjerenje je provedeno u skladu s normom ASTM C227. Mjerenjem promjene obujma/volumena prizmi utvrđeno je da se obujam morta WG35 manje mijenja u odnosu na referentni mort pri svim ispitanim starostima morta, i to unatoč tome što staklo sadrži veliki udio amorfnog silicijevog dioksida. Osim toga, konačna vrijednost variranja obujma mnogo je niža od granične vrijednosti od +0,10 % koja je definirana u normi ASTM C33/C33M-13. Ta se pojava objašnjava u radu [7]. Slobodni silicij u staklenom prahu, a radi se o amorfnom materijalu, brzo se troši tijekom pucolanske reakcije, te reagira s drugim spojevima i tvori mineralnu fazu. Na taj se način otopljeni silicijev dioksid uključuje u kristalnu rešetku cementnog gela te nije dostupan u postupku alkalnosilikatne reakcije koja se obično događa mnogo kasnije od pucolanske reakcije [7].





Slika 10. Skupljanje morta nakon 3, 7, 14, 28, 90, 180 i 365 dana



Slika 11. Ispitivanje alkalosilikatne reaktivnosti sitno mljevenog CRT stakla

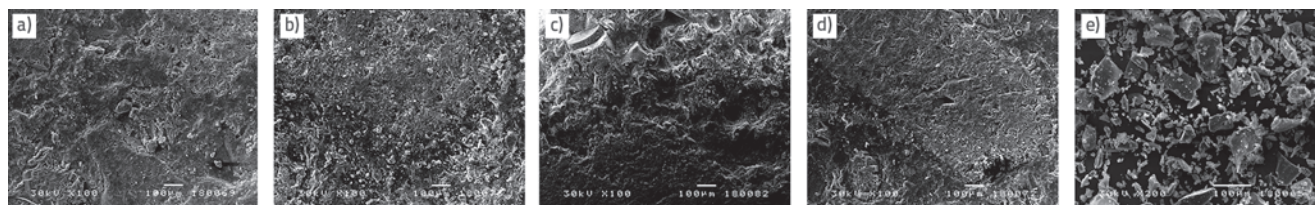
Općenito uzevši, čestice otpadnog stakla imaju dvojako djelovanje u mortu: one ulaze u pucolansku reakciju kojom nastaju u C-S-H spojevi s visokim udjelom kalcija i niskim udjelom alkalija, ili pak ulaze u alkalosilikatnu reakciju gdje je udjel alkalija visok, a udio kalcija nizak [4]. Jedan od načina na koji se može izbjeći alkalosilikatna reakcija jest mljevenje čestica stakla na veličinu manju od 300 μm [5]. Na slici 12e prikazan je izgled usitnjenog CRT stakla uz povećanje od 200 puta pomoću elektronskog mikroskopa JEOL JSM 5300. Može se uočiti da veličina zrna stakla varira u rasponu od nekoliko mikrometara do otprilike 100 μm. Ta veličina omogućuje odvijanje reakcije koja je primarno pucolanska, što je povoljno za mehanička svojstva morta. Tekstura referentnog morta

je kompaktna i blago homogena te u nekim zonama gotovo ravna (slika 12.a). U slučaju morta WG20, gubi se kompaktnost teksture, tj. mort postaje porozniji i grublji, s jasno uočljivim česticama usitnjenog stakla (slika 12.b). U slučaju morta s maksimalnim udjelom stakla (WG35), tekstura postaje grublja i poroznija (slika 12.c). Dodavanjem 10 % mljevenog stakla u odnosu na masu cementa (WGA10), dobiva se tekstura koja se bitno ne razlikuje od teksture referentnog morta, pa se stoga može zaključiti da su čestice mljevenog stakla dobro povezane s ostalim komponentama morta u zadanim uvjetima pripreme (slika 12.d).

#### 4. Zaključak

Na temelju eksperimentalnih rezultata mogu se izvesti brojni zaključci o utjecaju zamjene/dodatka mljevenog CRT stakla na svojstva cementne paste i morta.

- Analizom fizikalnih i kemijskih rezultata CRT stakla utvrđena je pucolanska aktivnost razreda 5.
- Vršne vrijednosti prikazane na XRD difraktogramu upućuju na prisutnost amornog SiO<sub>2</sub>, a izražena vršna vrijednost 40 upućuje na udjel SiO<sub>2</sub> u kristalastom obliku.
- Povećanjem udjela mljevenog stakla u cementu, smanjuje se količina vode potrebne za postizanje standardne konzistencije cementne paste.
- Analizom nije utvrđen utjecaj stakla na vrijeme vezivanja i postojanost volumena cementne paste.
- Mjerenjem konzistencije rasprostiranjem morta utvrđeno je da prisutnost stakla ne utječe značajno na promjenu konzistencije morta.
- Udio uvučenog zraka od otprilike 8 % podjednak je u svim mješavinama morta.
- Pri svim analiziranim starostima, tlačna čvrstoća morta smanjuje se usporedo s porastom postotka zamjene cementa CRT staklom. Najveći pad čvrstoće uočen je kod mortova s najvećim udjelom stakla (WG20 i WG35) pri ispitivanju rane čvrstoće nakon 2 tj. 7 dana. Nakon tog razdoblja, donekle se smanjuje razlika u čvrstoći između referentnog morta i morta s dodatkom stakla. U literaturi se ovaj trend "zakašnjelog" povećanja čvrstoće morta s dodatkom stakla objašnjava oblikom pucolanske aktivnosti stakla.
- Kod mortova s dodatkom stakla WGA5 i WGA10 pri svim starostima ispitivanja dobivena je viša tlačna čvrstoća u odnosu na referentni mort. Tako je pri ispitivanjima nakon 90 dana njihova tlačna čvrstoća bila za 5,04 % tj. 6,54 % viša u odnosu na referentni mort.



Slika 12. Analiza morta pretražnim elektronskim mikroskopom: a) referentni mort; b) WG20; c) WG35; d) WGA10; e) čisto CRT staklo

- Zamjena cementa s ne više od 15 % stakla dovodi do manjeg pada savojne čvrstoće nakon 90 dana. Najviši pad savojne čvrstoće zabilježen je kod mortova s 35 % zamjene cementa staklom ali se, čak i u tom slučaju, radi o smanjenju od samo 8,45 %.
- Mortovi s dodatkom stakla odlikuju se boljom savojnom čvrstoćom u odnosu na referentni mort.
- Svi se mortovi mogu smatrati otpornima na djelovanje mraza; u tom smislu nije zabilježen pad tlačne čvrstoće viši od 25 %.
- Utvrđeno je da zamjena cementa CRT staklom ne utječe značajno na promjenu gustoće očvrslog morta u vodozasušenom stanju; to se moglo i očekivati s obzirom na vrijednosti relativne gustoće cementa i mljevenog CRT stakla te na udio tih materijala u mješavini morta.
- Ustanovljeno je da se skupljanje morta smanjuje s povećanjem zamjene cementa sitno mljevenim staklom. Najniža vrijednost skupljanja zabilježena je kod morta WG35. Skupljanje morta smanjuje se otprilike za 20 % dodavanjem 5 do 10 posto CRT stakla.
- Zamjena 35 % masenog udjela cementa CRT staklom sitnijim od 63 µm ne dovodi do alkalnosilikatne reakcije.
- Na temelju SEM analize morta može se uočiti da se kompaktnost teksture smanjuje s povećanjem postotka

zamjene cementa staklom, te da tada tekstura morta postaje poroznija i grublja. S druge strane, 10-postotna zamjena cementa staklom gotovo uopće ne utječe na teksturu morta, pa se stoga može zaključiti da se čestice stakla u mortu dobro vežu s ostalim komponentama morta.

- Općenito uzevši, te uzimajući u obzir sve navedene rezultate ispitivanja, sitno mljeveno CRT staklo može se koristiti kao adekvatna zamjena za dio cementa. U eksperimentu je utvrđeno da se ne treba očekivati znatno smanjenje mehaničkih svojstava ako se zamjensko CRT staklo doda u količini od najviše 15 %, čime će se zapravo očuvati trajnost morta. S druge strane, zamjenom cementa CRT staklom u masenom omjeru od najviše 10 % poboljšavaju se kako mehanička svojstva tako i trajnost mortova.

## Zahvale

Eksperimentalno istraživanje prikazano u ovom radu dio je istraživanja provedenog u okviru istraživačkog projekta TR 36017 *Upotreba nusproizvoda i recikliranih otpadnih materijala u betonskim kompozitima u okviru razvoja održivog graditeljstva u Srbiji: istraživanje i ekološka ocjena mogućih primjena*, a uz potporu Ministarstva nauka i tehnologije Republike Srbije. Autori ovim putem zahvaljuju na spomenutoj potpori.

## LITERATURA

- [1] Nakić, D., Vouk, D., Štirmer, N., Serdar, M.: Management of sewage sludge - new possibilities involving partial cement replacement, GRAĐEVINAR, 70 (2018) 4, pp. 277-286, <https://doi.org/10.14256/JCE.2164.2017>.
- [2] Marinković, S., Protić, M., Paunović, S., Nešović, I., Bijeljić, J. (2018). Application of industrial by-products as mineral admixtures for self-compacting concrete, GRAĐEVINAR, 70 (2018) 1, pp. 31-38, <https://doi.org/10.14256/JCE.1516.2015>.
- [3] Malešev, M., Radonjanin, V., Vukoslavčević, S., Supić, S., Laban, M.: Influence of fly ash and decreasing water-powder ratio on performance of recycled aggregate concrete, GRAĐEVINAR, 69 (2017) 9, pp. 811-820, <https://doi.org/10.14256/JCE.1379.2015>.
- [4] Her-Yung, W.: The effect of the proportion of thin film transistor-liquid crystal display (TFT-LCD) optical waste glass as a partial substitute for cement in cement mortar, Constr. Build. Mater, 25 (2011), pp. 791-797, <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2010.07.004>.
- [5] Baldé, C.P., Wang, F., Kuehr, R., Huisman, J.: The global e-waste monitor - 2014, United Nations. University, IAS – SCYCLE, Bonn, Germany.
- [6] Singh, N., Li, J., Zeng, X.: Global responses for recycling waste CRTs in e-waste, Waste Manage, 57 (2016), pp. 187-197, <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2016.03.013>.
- [7] Mear, F., Yot, P., Cambon, M., Ribes, M.: The characterization of waste cathode - ray tube glass, Waste Manage., 26 (2006), pp. 1468-1476, <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2005.11.017>.
- [8] Kamali, M., Ghahremaninezhad, A.: An investigation into the hydration and microstructure of cement pastes modified with glass powders, Constr. Build. Mater, 112 (2016), pp. 915-924, <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.02.085>.
- [9] Manullang, R.J., Samadhi, T.W., Purbasari, A.: Formulation of portland composite cement using waste glass as a supplementary cementitious material, AIP Conference Proceedings 1887, 020040 (2017); 10.1063/1.5003523
- [10] Shi, C., Zheng, K.: A review on the use of waste glasses in the production of cement and concrete, Resources, Conservation and Recycling, 52 (2007), pp. 234-247, <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2007.01.013>
- [11] Aliabdo, A., Elmoaty, A., Aboshama, A.: Utilization of waste glass powder in the production of cement and concrete, Constr. Build. Mater, 124 (2016), pp. 866-877, <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.08.016>.
- [12] Mafalda, A., Sousa-Coutinho, J.: Durability of mortar using waste glass powder as cement replacement, Constr. Build. Mater, 36 (2012), pp. 205-215, <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2012.04.027>