Priprava portland cementnog klinkera na poluindustrijskoj rotacijskoj peći

Čulina, Matea

Undergraduate thesis / Završni rad

2018

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Split, Faculty of Chemistry and Technology / Sveučilište u Splitu, Kemijsko-tehnološki fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:167:348942

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

PRIPRAVA PORTLAND CEMENTNOG KLINKERA NA POLUINDUSTRIJSKOJ ROTACIJSKOJ PEĆI

ZAVRŠNI RAD

MATEA ČULINA
Matični broj: 934
Split, listopad 2018.

SVEUČILIŠTE U SPLITU
KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET
PREDDIPLOMSKI STUDIJ KEMIJSKE TEHNOLOGIJE
SMJER: ZAŠTITA OKOLIŠA

PRIPRAVA PORTLAND CEMENTNOG KLINKERA NA POLUINDUSTRIJSKOJ ROTACIJSKOJ PEĆI

ZAVRŠNI RAD

MATEA ČULINA
Matični broj: 934
Split, listopad 2018.

UNIVERSITY OF SPLIT
FACULTY OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGY
UNDERGRADUATE STUDY OF CHEMICAL TECHNOLOGY
STUDY ORIENTATION: ENVIRONMENTAL PROTECTION

PREPARATION OF THE PORTLAND CEMENT CLINKER ON THE SEMI INDUSTRIAL ROTATION KILN

BACHELOR THESIS

MATEA ČULINA
Parent number: 934
Split, October 2018.

TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

ZAVRŠNI RAD

Sveučilište u Splitu
Kemijsko-tehnološki fakultet u Splitu
Preddiplomski studij kemijske tehnologije
Znanstveno područje: Tehničke znanosti
Znanstveno polje: Kemijsko inženjerstvo
Tema rada je prihvaćena na 3. sjednici Fakultetskog vijeća Kemijsko-tehnološkog fakulteta dana 29. studenoga 2017. godine.
Mentor: izv. prof. dr. sc. Dražan Jozić
Pomoć pri izradi: Branimir Ljubičić dipl. inž. kem. teh. (CEMEX Hrvatska d.d.)

PRIPRAVA PORTLAND CEMENTNOG KLINKERA NA POLUINDUSTRIJSKOJ ROTACIJSKOJ PEĆI

Matea Čulina, 934

Sažetak: Portland cement je mineralno hidraulično vezivo koje ima široku primjenu u graditeljstvu. Proces dobivanja portland cementa je složen i sastoji se od više faza koji obuhvaćaju pripremu sirovine, proizvodnju cementnog klinkera i proizvodnju cementa. U radu je provedeno istraživanje priprave cementnog klinkera na poluindustrijskom postrojenju u tvornici Sv. Kajo, CEMEX Hrvatska d.d. Za proizvodnju klinkera pripravljena je sirovina procesima mljevenja tupine na kugličnom mlinu s korektivnim dodatcima kao što su kamen, troska, boksit, željezo i gips. Pripravljena sirovina i korektivni dodatci analizirani su primjenom rendgenske fluorescencijske tehnike (XRF), rendgenske difrakcije na praškastim materijalima (XRD) i termogravimetrije (TG/DTG-DTA) radi utvrđivanja pogodnosti sirovine za proizvodnju klinkera i utvrđivanja potrebne količine korektivnih komponenti. U daljnjem postupku sirovina je zbog tehničkih zahtjeva pripravljena na granulatoru uz dodatka male količine vode pri čemu su pripravljena zrna veličine 0,5 – 1 cm koja su korištena za proizvodnju klinkera. Konačni rezultat pečenja, klinker analiziran je primjenom XRD, TG/DTG-DTA i svjetlosne mikroskopije radi utvrđivanja pogodnih uvjeta za tvorbu klinker minerala.

Ključne riječi: portland cement, klinker, rotacijska peć, minerali, XRD

Rad sadrži: 45 stranice, 25 slika, 16 tablica, 19 literaturnih referenci

Jezik izvornika: hrvatski

Sastav Povjerenstva za obranu:

1. Doc. dr. sc. Damir Barbir - predsjednik
2. Doc. dr. sc. Sanja Perinović Jozić - član
3. Izv. prof. dr. sc. Dražan Jozić - član-mentor

Datum obrane: (01.listopad 2018.)

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

BASIC DOCUMENTATION CARD

BACHELOR THESIS

University of Split
Faculty of Chemistry and Technology Split
Undergraduate study of Chemical technology
Scientific area: Technical Sciences
Scientific field: Chemical Engeenering
Thesis subject was approved by Faculty Council of Faculty of Chemistry and Technology, session no. 3 from November 29th 2017.
Mentor: Ph. D. Dražan Jozić, Associated professor
Technical assistance: Branimir Ljubičić B. Sc. Chem. Tech.(CEMEX Hrvatska d.d.)

PREPARATION OF THE PORTLAND CEMENT CLINKER ON THE SEMI INDUSTRIAL ROTATION KILN

Matea Čulina, 934

Abstract: Portland cement is mineral hydraulic blinder which is widley used in construction. The process for preparing portland cement is complex and consists of several stages as follows: raw material production, cement clinker production and cement production. In this paper, the study refers to the production of cement clinker. The study was conducted in a plant facility Sv. Kajo, CEMEX Hrvatska d.d. For clinker production, raw materials are prepared with blunt processes in grinding ball mill with stone, slag, bauxite, gypsum, and iron as a correction component. Prepared raw materials and corrective additives were analyzed by X-ray fluorescence techniques (XRF), X-ray diffraction pattern of the powder material (XRD) and thermogravimetric analysis (TG / DTA-DTG) to determine suitability of raw material for clinker production and to determine the required corrective quantities of components. In a further process raw material, is prepared in a granulator with the addition of small amounts of water to make grains in sizes 0.5 to 1 cm, which was used for the production of clinker. The final result of burning, clinker was analyzed using XRD, TG / DTG-DTA and light microscopy to determine the benefits of conditions for the formation of clinker minerals.

Keywords: portland cement, clinker, rotation kiln, minerals, XRD

Thesis contains: 45 pages, 25 figures, 16 tables, 19 references

Original in: Croatian

Defence committee:

1. Damir Barbir - PhD, assistant prof. chair person
2. Sanja Perinović Jozić - PhD, assistant prof. member
3. Dražan Jozić - PhD, associate prof. supervisor

Defence date: (October 1st 2018.)

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 i u poluindustrijskom postrojenju Cemex Hrvatska d.d. Solin pod mentorstvom izv. prof. dr. sc. Dražana Jozića, u razdoblju od travnja do rujna 2018. godine.

Ovim putem zahvaljujem se mentoru izv. prof. dr. sc. Dražanu Joziću na velikoj pomoći i savjetima pri osmišljavanju i izradi ovog Završnog rada.

Također se zahvaljujem Branimiru Ljubičiću dipl. inž. kem. teh. i djelatnicima tvornice Sv. Kajo CEMEX Hrvatska d.d. u Solinu na pomoći prilikom izvedbe dijela eksperimentalnog rada i korisnim savjetima.

Hvala mojim prijateljima i kolegama na podršci i prijateljstvu tijekom studiranja.

Veliko hvala mojoj obitelji što mi je omogućila školovanje, bila uz mene i pružila mi beskrajnu ljubav tijekom cijelog školovanja.

Iznad svega hvala i slava Bogu!

ZADATAK ZAVRŠNOG RADA

U pogonu Sveti Kajo u Solinu Cemex Hrvatska d.d., na poluindustrijskoj peći pripraviti portland cementni klinker. Osnovnu sirovinu iz kamenoloma osušiti i po potrebi korigirati s dodatkom troske, boksita, gips i/ili vapnenaca radi zadovoljavanja kvalitete sirovine za proizvodnju kvalitetnog klinkera. Sirovinu samljeti na kugličnom mlinu radi zadovoljavanja i granulometrije pogodne za pečenje klinkera. Ovako pripravljenu sirovinu na granulatoru uz dodatak vode pripraviti u obliku granula koje su pogodne za proizvodnju na poluindustrijskoj peći. Iz rezultata mjerenja zaključiti da li su procesni uvjeti pogodni za proizvodnju klinkera te preporuku za eventualna poboljšanja u radu na poluindustrijskoj peći.

SAŽETAK

Portland cement je mineralno hidraulično vezivo koje ima široku primjenu u graditeljstvu. Proces dobivanja portland cementa je složen i sastoji se od više faza koji obuhvaćaju pripremu sirovine, proizvodnju cementnog klinkera i proizvodnju cementa. U radu je provedeno istraživanje priprave cementnog klinkera na poluindustrijskom postrojenju u tvornici Sv. Kajo, CEMEX Hrvatska d.d. Za proizvodnju klinkera pripravljena je sirovina procesima mljevenja tupine na kugličnom mlinu s korektivnim dodatcima kao što su kamen, troska, boksit, željezo i gips. Pripravljena sirovina i korektivni dodatci analizirani su primjenom rendgenske fluorescencijske tehnike (XRF), rendgenske difrakcije na praškastim materijalima (XRD) i termogravimetrije (TG/DTG-DTA) radi utvrđivanja pogodnosti sirovine za proizvodnju klinkera i utvrđivanja potrebne količine korektivnih komponenti. U daljnjem postupku sirovina je zbog tehničkih zahtjeva pripravljena na granulatoru uz dodatka male količine vode pri čemu su pripravljena zrna veličine 0,5 – 1 cm koja su korištena za proizvodnju klinkera. Konačni rezultat pečenja, klinker analiziran je primjenom XRD, TG/DTG-DTA i svjetlosne mikroskopije radi utvrđivanja pogodnih uvjeta za tvorbu klinker minerala.

Ključne riječi: portland cement, klinker, rotacijska peć, minerali, XRD

SUMMARY

Portland cement is mineral hydraulic blinder which is widley used in construction. The process for preparing portland cement is complex and consists of several stages as follows: raw material production, cement clinker production and cement production. In this paper, the study refers to the production of cement clinker. The study was conducted in a plant facility Sv. Kajo, CEMEX Hrvatska d.d. For clinker production, raw materials are prepared with blunt processes in grinding ball mill with stone, slag, bauxite, gypsum, and iron as a correction component. Prepared raw materials and corrective additives were analyzed by X-ray fluorescence techniques (XRF), X-ray diffraction pattern of the powder material (XRD) and thermogravimetric analysis (TG / DTA-DTG) to determine suitability of raw material for clinker production and to determine the required corrective quantities of components. In a further process raw material, is prepared in a granulator with the addition of small amounts of water to make grains in sizes 0.5 to 1 cm, which was used for the production of clinker. The final result of burning, clinker was analyzed using XRD, TG / DTG-DTA and light microscopy to determine the benefits of conditions for the formation of clinker minerals.

Keywords: portland cement, clinker, rotation kiln, minerals, XRD

Sadržaj

UVOD....1

1.OPĆI DIO....2

1.1. Cement....2

1.2. Sirovine za pripravu cementnog klinkera....3

1.2.1. Vapnena komponenta....3

1.2.1. Glinena komponenta....4

1.2.3. Korekcijski dodaci....4

1.3. Priprema sirovine za pečenje cementnog klinkera....4

1.3.1. Priprema sirovine u rudniku....4

1.3.2. Priprema sirovine u tvornici....6

1.3.3. Predgrijavanje i kalcinacija....7

1.4. Cementni moduli....9

1.5. Pečenje portlandskog klinkera....11

1.5.1. Rotacijska peć....11

1.5.1.1. Uporaba alternativnih goriva....12

1.5.2.Sinteriranje....13

1.5.2.1 Korištenje Bogue-ovih formula za izračun sadržaja klinker minerala....15

1.5.3. Osnovne karakteristike glavnih minerala klinkera....16

1.5.3.1. Trikalcijev silikat ili alit....16

1.5.3.2. Dikalcij-silikat ili belit....17

1.5.3.3. Trikalcijev aluminat ili aluminatna faza....17

1.5.3.4.Tetrakalcijev aluminat-ferit ili alumo-feritna faza....17

1.5.4. Temperature nastajanja minerala klinkera....18

1.5.5. Hlađenje klinkera....20

1.6. Mljevenje....21

2. EKSPERIMENTALNI DIO....24

2.1. Priprema sirovine 24
2.2. Pečenje klinkera u poluindustrijskom postrojenju 28
2.2.1. Karakteristike poluindustrijske rotacijske peći 28
2.2.2. Uvjeti rada poluindustrijske rotacijske peći 30
2.3. Difrakcija X-zraka na polikristalnim uzorcima, XRD 30
2.4. Termogravimetrijska analiza (TG/DTG-DTA) uzoraka 30
2.5. Priprema uzorka za mikroskopiju 31
2.6. Pregled i procjena uzorka na mikroskopu 32
3. REZULTATI I RASPRAVA 33
3.1. Priprava sirovine za proizvodnju klinkera 33
3.2. Priprava klinkera i karakterizacija 35
3.3. Dobivene snimke uzoraka klinkera, snimljene optičkim mikroskopom 40
4. ZAKLJUČAK 43
5. LITERATURA 44

UVOD

UVOD

Portland cement je moderno hidraulično vezivo i jedan od najpopularnijih građevinskih materijala. Cement je prošao buran razvoj u kvalitativnom i kvantitativnom smislu. Glavni je konstrukcijski materijal od građevina izgrađenih još u Rimskom Carstvu pa sve do današnjih brojnih nebodera koji prkose gravitaciji. Drugim riječima, cement je proizvod tehnologije koja se neprekidno razvija. Tijekom vremena i napretkom tehnologije razvio se čitav niz različitih vrsta i tipova cemenata. Najčešće korišteni tip cementa je silikatni ili portland cement koji je dalje podijeljen na 27 podtipova s različitim fizikalnim i kemijskim svojstvima. Čisti portland cement, smjesa cementnog klinkera i određene količine gipsa, bez primjesa, prema europskoj normi nosi oznaku CEM I.

Postupak proizvodnje cementa zahtijeva velike količine energije. U fazi proizvodnje klinkera riječ je o energiji koja potječe od različitih vrsta goriva, dok se u dijelu procesa priprave sirovine i mljevenja klinkera kao završne faze proizvodnje cementa koriste procesi mljevenja gdje se troši električna energija. Osim što tehnologija proizvodnje cementa ima veliki trošak sirovine kao prirodnih resursa i energije, ujedno je i potencijalni zagađivač okoliša. Cementu industriju prati trend razvoja u pogledu zaštite okoliša, a najviše u smanjenju emisija prašine i štetnih plinova te u zbrinjavanju otpada. Zbrinjavanje otpada i njegovo iskorištavanje kao alternativnog goriva izvodivo je u proizvodnji cementa zahvaljujući značajkama procesa pečenja u rotacijskim pećima kojeg karakterizira visoka temperatura materijala i plinova što omogućava potpunu razgradnju organskih tvari. Uporaba alternativnih materijala u cementnoj industriji, bilo da imaju uporabnu ogrjevnu vrijednost ili kao dodatci cementu, veliki je doprinos u zaštiti okoliša. Način potrošnje cementa u Hrvatskoj tipičan je za tranzicijske zemlje, gdje je još uvijek uglavnom prisutan individualan način gradnje, odnosno, pripreme betona, što znači upotrebu cementa u vrećama. [1]

„Značajna uloga proizvodnje cementa u ukupnom održivom razvoju prikazana je mogućnostima uporabe alternativnih materijala u postizanju što veće eko bilance uz optimalne kriterije prihvatljivosti za cementnu i građevinsku industriju. Analizom tehnoloških i tržišnih promjena u proizvodnji i uporabi cementa u većini europskih zemalja u usporedbi s Hrvatskom, pokazuju se neke od mogućnosti uštede prirodnih izvora energije, sirovina *i smanjenje emisije nekih stakleničkih plinova.“* [1]

OPĆI DIO

1.OPĆI DIO

1.1. Cement

Prema europskoj normi EN 197-1 cement se definira kao: *„fino mljeveni anorganski materijal koji, pomiješan s vodom, daje cementno vezivo koje procesom hidratacije veže i otvrdnjava te nakon otvrdnjavanja ostaje postojanog volumena čak i ispod vode.“* [2]

Cement je mineralno hidraulično vezivo, čija je osnovna namjena u građevinarstvu kao vezivo materijala prirodnih ili umjetnih agregata u svrhu proizvodnje betona i mortova. Vezivo kao pojam označava tvar čija je svrha povezivanje istih ili različitih materijala u kompaktne cjeline. Hidraulična veziva su ona veziva koja se vežu i stvrdnjavaju u dodiru s vodom, te reakcijom s vodom daju stabilne i netopljive produkte.

Osim jako dobrih hidrauličnih svojstava, cement sadrži još neka korisna i poželjna svojstva. To su tlačna čvrstoća, dugi vijek trajanja, estetski izgled za veliki raspon primjena u građevini te dobra zvučna izolacija. Upravo radi ovih svojstava, cement je najpopularniji građevinski materijal u svijetu. Zbog svoje široke primjene u suvremenom graditeljstvu gdje vezivo mora udovoljiti raznim zahtjevima uz naglašena vezivna svojstva u različitim uvjetima, suvremena proizvodnja cementa omogućuje proizvodnju različitih vrsta i tipova cementa. Svi oni su standardizirani i ovisno o standardima mogu se različito podijeliti. [2]

Na taj način definira se 6 vrsta cementa:

1. Silikatni ili portland cement
2. Portland cementi s dodacima troske i/ili pucolana
3. Bijeli cement
4. Metalurški cement:
    a) cement visoke peći
    b) željezni portland cement
5. Pucolanski cement
6. Aluminatni cement [2]

Prema američkoj normi, ASTM C 150-94: *„Portland cement je hidraulično vezivo proizvedeno mljevenjem u prah klinkera koji se sastoji uglavnom od hidrauličnih kalcijevih silikata, a obično sadrži jedan ili više oblika kalcijeva sulfata koji je dodan tijekom meljave.“* [2]

Portland cement dobiva se pečenjem smjese vapnenca i gline do temperature sinteriranja. Proizvod sinteriranja je klinker koji se nakon hlađenja mora samljeti u fini prah uz dodatak gipsa. Takva samljevena smjesa portland cementnog klinkera i gipsa naziva se portland cement.

1.2. Sirovine za pripravu cementnog klinkera

Sirovine za proizvodnju cementa, odnosno, cementnog klinkera mogu biti prirodni minerali, ali i industrijski produkti. Polazni materijali moraju sadržavati glavne kemijske sastojke cementa, a to su CaO, SiO_2, Al_2O_3 i Fe_2O_3. Ti se sastojci vrlo rijetko u nekoj sirovini nalaze u željenom omjeru. Stoga se najčešće moraju izračunati omjeri za smjesu koja će imati jednu komponentnu bogatu vapnom i drugu komponentu siromašnu vapnom, ali sa znatnim udjelom silicijeva dioksida, gline i željezovog oksida. Za vapnenu komponentu mogu se upotrijebiti vapnenac, lapor ili kreda, a kao glinena komponenta razne vrste glina. Ako neki sastojak nije prisutan u dovoljnoj količini u sastavu sirovinske smjese, tada se dodaju dodatne sirovine tzv. "korekcijski dodatci". [2]

1.2.1. Vapnena komponenta

Za vapnenu komponentu mogu se uporabiti vapnenac, kreda ili lapor. Vapnenac je po kemijskom sastavu $CaCO_3$ i u prirodi je vrlo raširen. Kemijski čisti oblici vapnenca su kalcit i aragonit.

Tablica 1. Sadržaj $CaCO_3$ u vapnencima, laporima i glinama [2]

Sastojak	**Sadržaj $CaCO_3$, mas. %**
Vrlo čisti vapnenac	96-100
Laporasti vapnenac	90-96
Vapnenački lapor	75-90
Lapor	40-75
Glinasti lapor	10-40
Laporasta glina	4-10

Kreda je sedimentna stijena koja je u usporedbi s kalcitom znatno mekša, zbog čega je vrlo povoljna kao sirovina za mokri postupak proizvodnje cementa. Lapor je vapnenac u kojem se nalaze primjese silicijeva dioksida, glinenih komponenata i željezovog oksida. Po kemijskom sastavu lapor je prelazak od vapnenca prema glinama, što pokazuje tablica 1.

1.2.1. Glinena komponenta

Druga važna sirovinska komponenta za proizvodnju cementnog klinkera jest glina. Ona je glavni izvor SiO_2 komponente. Glavni sastojak u glinama su alumo-silikati s konstitucijskom vodom odnosno OH^- skupinama i molekulama vode. Također sadrže i značajne količine željeznog oksida, željeznog sulfida, kremena, kalcita i slično.

Kemijski sastav lapora, vapnenca i gline koji se koriste za proizvodnju cementnog klinkera prikazan je u tablici 2.

Tablica 2. Kemijski sastav lapora, vapnenca i gline [2]

Sastojak	**Maseni udio, %**		
	Lapor	**Vapnenac**	**Glina**
Gubitak žarenjem	32,62	40,38	7,19
SiO_2	21,32	3,76	67,29
Al_2O_3	4,14	1,10	8,97
Fe_2O_3	1,64	0,66	4,28
CaO	39,32	52,46	7,27
MgO	0,75	1,23	1,97
K_2O	0,06	0,18	1,20
Na_2O	0,08	0,22	1,51
SO_3	0,00	0,01	0,32
$CaCO_3$	70,21	93,68	12,98

1.2.3. Korekcijski dodaci

Ako u sastavu sirovinske smjese za proizvodnju cementnog klinkera neki od sastojaka nije prisutan u dovoljnoj količini, tada se dodaju takozvani korekcijski dodatci. Pri nedostatku željezovog oksida uporabljuje se željezna ruda ili piritna troska, u nedostatku SiO_2 za korekturu dodaje se kvarcni pijesak, glina s visokim sadržajem SiO_2 i slično. Kao dodatna sirovina za uvođenje Al_2O_3 koristi se boksit.

1.3. Priprema sirovine za pečenje cementnog klinkera

1.3.1. Priprema sirovine u rudniku

Dio procesa pripreme sirovine za proizvodnju cementnog klinkera odvija se u rudniku i uključuje sljedeće faze:

- bušenje i miniranje,
- utovar i transport,
- drobljenje,
- analiza sirovine i
- predhomogenizacija.



Slika 1. Cemexov rudnik iznad tvornice Sv. Kajo

Lapor i vapnenac vade se iz kamenoloma bušenjem i miniranjem stijena (slika 1). Dobiva se materijal širokog granulometrijskog sastava i nejednolikog kemijskog sastava. Nakon što se velike kamene gromade razlome, prevoze se do drobilice velikim utovarivačima ili pomoću transportne trake. Takav materijal se u drobilici smanjuje drobljenjem ili mrvljenjem na grumene veličine oko 3 cm. Ujednačeni kemijski sastav mineralne sirovine vrlo je važan za kvalitetu i svojstva cementa i zbog toga se mineralna sirovina predhomogenizira. Prije predhomogenizacije, uzorkuju se minske bušotine, vrši se kemijska analiza i tako se dobivaju podaci o raspodjeli kemijskog sastava stijena u rudniku. [3]
Predhomogenizacija se vrši na način da se gradi hrpa u velikim halama za sirovine (slika 2). Hrpa se gradi vodoravno i slojevito dok se izuzima okomito pomoću mosnog oduzimača. Na taj način se sirovinska smjesa ujednačava. Dok se jedna hrpa troši, druga se gradi. Ovako homogenizirana i granulometrijski obrađena sirovina čini ulazni materijal postrojenja u proizvodnji cementnog klinkera. [4]



Slika 2. Hrpa sirovinske smjese u hali za sirovine

1.3.2. Priprema sirovine u tvornici

Nakon što se sirovina obradila u rudniku i dobila se određena kemijska i granulometrijska svojstva, sirovina se pokretnom trakom šalje iz rudnika u silose postrojenja gdje se važe prema određenim masenim udjelima. U tvornici se odvija daljnja obrada sirovine. Prvo je potrebno iz sirovine uklonit određenu količinu H_2O pa se sirovina suši u sušari na zadanu vlažnost. Prije pečenja sirovinu je potrebno samljeti do veličine čestica od 90 µm. To se najčešće odvija u vertikalnim valjkastim mlinovima. Takvi mlinovi rade na principu potiska kojeg proizvode tri konusna valjka koja se okreću oko rotirajuće ploče. U ovoj fazi koriste se i horizontalni mlinovi u kojima se materijal melje pomoću čeličnih kugli. U takvom mlinu proces mljevenja se vrši neposrednim podizanjem i padanjem čeličnih kugla uza zidove plašta mlina. Proizvedeno sirovinsko brašno je sada poluproizvod te se u struji zraka dovodi do silosa za homogenizaciju (slika 3). Upuhivanjem zraka sirovina se miješa, rahli i fino homogenizira. [4]



Slika 3. Silosi za homogenizaciju u tvornici Sv. Kajo

1.3.3. Predgrijavanje i kalcinacija

Nakon što je sirovina prošla kroz proces homogenizacije, iz silosa se transportira u ciklonski izmjenjivač topline. Zračnim elevatorom se podiže na visinu tornja za predgrijavanje od 40 m (slika 4). Toranj za predgrijavanje sastoji se od sustava izmjenjivača topline koji su postavljeni kaskadno jedan iznad drugog. Riječ je o Humboldtovim izmjenjivačima topline koji predstavljaju ciklone koji protustrujno izmjenjuju toplinu između sirovine koja ulazi na vrh izmjenjivača topline, a koja se kreće prema dnu izmjenjivača topline kroz seriju od četiri stupnja ciklona. U ciklonima se protustrujno vrtlože sirovina i sagorijevni plinovi iz rotacijske peći te na taj način izmjenjuju toplinu. Višestupanjski predgrijači se postavljaju neposredno ispred same rotacijske peći, čime se ostvaruje najkraći put za otpadne vruće plinove iz peći (slika 5). Toplina koja je sadržana u sagorijevnim plinovima prenosi se na sirovinu pri čemu se sirovina grije do temperature od 800°C neposredno prije samog ulaza u rotacijsku peć. Sagorijevni plinovi se na izlazu iz izmjenjivača topline hlade na temperaturu od cca 350°C, koji se odvode u vodotoranj. Otpadni plin iz vodotornja se usmjerava prema vrećastom filteru peći. Vrećasti filter se sastoji od više slojeva tekstila koji filtriraju čestice materijala iz plinova. Fina prašina se vraća u silos homogenizacije ili se dodaje cementu u silosu klinkera. [2]

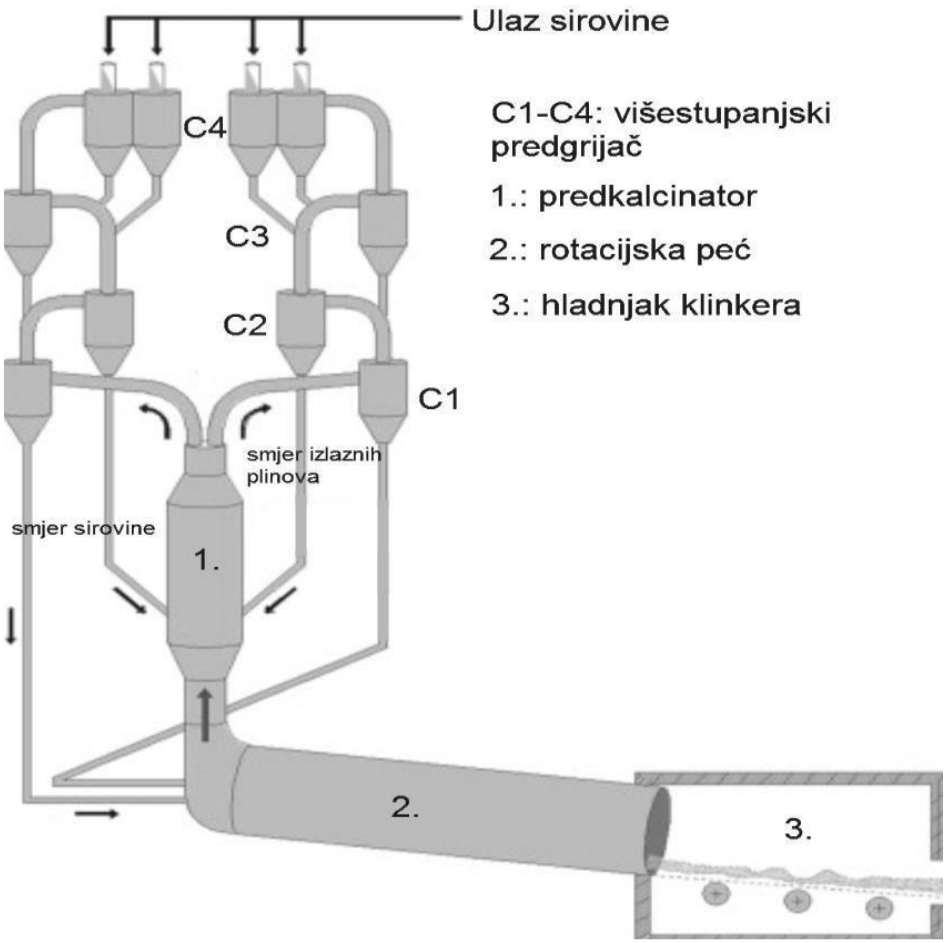


Slika 4. Toranj sa ciklonima za predgrijavanje u tvornici Sv. Kajo

U modernim sustavima za pečenje portlandskog klinkera sirovinski materijal nakon prolaza kroz ciklone ulazi u predkalcinator. Predkalcinator ima ulogu kalciniranja sirovine pri temperaturi od 850°C do 900°C. Funkcionira na isti način kao i predgrijač, ali se uz dodatak goriva postižu veće temperature. U ovoj fazi se dodaje 60% od ukupne količine goriva. U procesu predkalcinacije, kalcijev karbonat koji je sastavni dio sirovine djelomično se dekarbonizira tj. pri visokoj temperaturi otpušta ugljikov dioksid i nastaje kalcijev oksid ili živo vapno.

$$CaCO_3 + \text{toplina} \rightarrow CaO + CO_2 \quad (1)$$

Značenje ovog postrojenja najbolje potvrđuje materijalna bilanca utroška topline koja se primjenom višestupanjskih predgrijača topline i predkalcinatora svela na manje od 3350 kJ/kg klinkera. [2]



Slika 5. Shematski prikaz tornja za zagrijavanje [5]

1.4. Cementni moduli

Sirovinsko brašno ima ciljani kemijski sastav, kako bi u procesu pečenja iz njega nastao klinker željenog kemijskog i mineraloškog sastava. Osnovna komponenta je kalcijev karbonat, koji žarenjem pri 850°C - 900°C prelazi u kalcijev oksid. Prateći oksidi, potrebni za stvaranje minerala klinkera su: SiO_2, Al_2O_3 i Fe_2O_3. Kemijski sastav glavnih oksida žarenog sirovinskog brašna za cementni klinker zadan je granicama masenog udjela prikazanih u tablici. [6]

Tablica 3. Kemijski sastav glavnih oksida žarenog sirovinskog brašna za cementni klinker [6]

Oksid	**Maseni udio,**
CaO	65-68
SiO_2	21-23
Al_2O_3	5-7
Fe_2O_3	2-4

Za proizvodnju kvalitetnog portlandskog cementa potrebno je da u sirovinskoj smjesi omjer vapnene i glinene komponente jednak 3:1. Zbog toga se, pri sastavljanju sirovinske smjese određuje i stalno kontrolira optimalni odnos glavnih oksida kemijskom analizom prije i poslije pečenja. Da se zadovolje uvjeti nastajanja cementnog klinkera zadanog sastava, sastav komponenti stavlja se u odnose koji određuju cementni moduli. Cementni moduli propisani su standardima za portland cement. Cementni moduli određuju odnose CaO prema drugim oksidima, ili odnose drugih oksida prema ostalim oksidima. Ako se navedeni odnosi nalaze u određenim iznosima, sirovina zadovoljava uvjete za dobivanje cementnog klinkera određene kakvoće. Kod pripreme i komponiranja sirovine te procjene njene kakvoće za dobivanje cementnog klinkera koriste se hidraulični, silikatni i aluminatni modul, te stupanj zasićenosti vapnom.

Hidraulični modul (HM) je omjer vapna prema silicijevom, aluminijevom i željezovom oksidu:

$$\mathrm{HM} = \frac{(\mathrm{CaO})}{(\mathrm{SiO_2})+(\mathrm{Al_2O_3})+(\mathrm{Fe_2O_3})} \tag{2}$$

Hidraulički modul portland cementa dobre kakvoće ima vrijednosti od 1,7 do 2,4. Cementi s nižim HM pokazuju preniske čvrstoće, a oni s višim pokazuju nepostojanost volumena. Povećanjem hidrauličkog modula također je utvrđeno da je potrebna veća toplina u procesu pečenja klinkera, povećava se toplina hidratacije, rastu čvrstoće cementa, te se smanjuje kemijska otpornost.

Silikatni modul (SM) je omjer silicijevog oksida prema aluminijevom i željezovom oksidu:

$$\mathrm{SM} = \frac{(\mathrm{SiO_2})}{(\mathrm{Al_2O_3})+(\mathrm{Fe_2O_3})} \tag{3}$$

Uobičajene vrijednosti SM kreću se između 1,9 i 2,7, a najpovoljnije su između 2,2 i 2,6. Kod viših vrijednosti SM nastaju poteškoće tijekom pečenja klinkera zbog smanjenja udjela talina i nastajanja većeg udjela belita. To kasnije utječe na sporije vezanje i otvrdnjavanje hidratiziranog cementa. Niži SM omogućuje stvaranje taline u većem udjelu, što povoljno utječe na proces pečenja klinkera, međutim nastaju i naslage koje se lijepe na unutrašnji dio plašta peći.

Aluminatni modul (AM) je omjer aluminijevog i željezovog oksida.

$$\mathrm{AM} = \frac{\mathrm{Al_2O_3}}{\mathrm{Fe_2O_3}} \tag{4}$$

Vrijednosti AM općenito se kreću između 1,5 i 2,5. AM je odlučujući za fazu taline u klinkeru. Ako je molekularni odnos oksida aluminija i željeza jednak 1, vrijednost AM je

0,637, te se u klinkeru može formirati isključivo C_4AF (tetrakalcijev aluminat ferit), te takav cement ima vrlo nisku toplinu hidratacije, polagano vezanje i neznatno skupljanje. Cementi s višim AM i niskim SM brzo vežu pa im je potrebna veća količina gipsa za regulaciju vezanja. U današnje vrijeme najviše se upotrebljava stupanj zasićenosti vapnom. [2]

Stupanj zasićenosti vapnom (SZ) je modul koji definira sadržaj vapna koji se može kemijski vezati sa kiselim oksidima (SiO_2, Al_2O_3 i Fe_2O_3). Kad bi se prekoračila gornja granica ovog modula, vapno više nebi imalo s čim reagirati i dijelom bi ostao nevezan u obliku slobodnog vapna. Potpuna zasićenost je postignuta kada je cjelokupni sadržaj SiO_2 vezan kao C_3S, cjelokupni sadržaj Fe_2O_3 vezan kao C_4AF s ekvivalentnom količinom Al_2O_3, a ostatak aluminij(III)oksida vezan kao C_3A. [7]

$$SZ=\frac{100*(Cao)}{2{,}8*(SiO_2)+1{,}2*(Al_2O_3)+0{,}65*(Fe_2O_3)} \quad (5)$$

1.5. Pečenje portlandskog klinkera

Pečenje portlandskog klinkera je najvažnija i najosjteljivija faza proizvodnje cementa. Nakon procesa predgrijavanja i kalcinacije sirovina ulazi u fazu pečenja. Svrha pečenja je dobivanje kemijskih spojeva koji će cementu dat vezivna svojstva. Pečenje se odvija pri jako visokim temperaturama tako da se sirovinska smjesa smekša i topi, da bi u takvoj napola tekućoj smjesi pojedine čestice mogle međusobno reagirati. Takve reakcije odvijaju se u rotacijskoj peći. Kemijske reakcije odvijaju se postepeno u pojedinim dijelovima peći ovisno o temperaturama koje tu vladaju.

1.5.1. Rotacijska peć

Zbog uvođenja sustava višestupanjskih predgrijača, rotacijska peć uglavnom služi za reakcije predsinteriranja i sinteriranja. Rotacijska peć je u osnovi čelični cilindar duljine od 30 do 50 m i visine od 1 do 47 m koji je izoliran s unutarnje strane vatrostalnim oblogom debljine do 0,5 m (slika 6). Cijela peć leži preko tri prstena na rolnama i pogonjena je elektromotorom. Položena je vodoravno uz blagi nagib od 3° do 4° i polako se okreće što omogućuje sirovini transportiranje kroz unutrašnjost peći određenom brzinom kroz različite temperaturne zone, uključujući i zonu sinteriranja koja osigurava formiranje minerala klinkera. Na donjem dijelu rotacijske peći se nalazi plamenik dok na gornjem kraju ulazi sirovina. Moderne rotacijske peći za suhi postupak imaju kapacitet između 2000 - 4000 tona u

24 sata. Toplina potrebna za pečenje dobiva se izgaranjem goriva na donjem djelu peći. Vrsta goriva kao i izvedba gorionika jako je bitna u proizvodnji cementa. [2]



Slika 6. Rotacijska peć za pečenje klinkera u tvornici Sv. Kajo

1.5.1.1. Uporaba alternativnih goriva

Kao gorivo u proizvodnji cementa mogu se koristiti kruta, tekuća ili plinovita goriva. Najčešće iz ekoloških ali i ekonomskih razloga u zadnje vrijeme koriste se kruta goriva kao što su ugljen i petrol koks. Priprema takvih goriva obuhvaća mljevenje u posebnim mlinovima na određenu finoću. Zbog dodatne pripreme i štetnih emisija plinova NO_x ovih goriva, u cementnoj industriji sve više se koriste alternativna goriva. Alternativna goriva su razne vrste obrađenog otpadnog materijala koji ostaje nakon što se iskoriste sve mogućnosti ponovne upotrebe ili reciklaže, a koja imaju određenu ogrijevnu vrijednost. Također su poznata i kao nekonvencionalna ili napredna goriva koja uključuju otpadna ulja, obrađeni kruti otpad iz kućanstava, iskorištene gume i biomasu kao što je komina masline, drvna sječka, talog otpadnih voda i slično. [8]

Korištenje alterativnih goriva donosi sljedeće koristi:

- smanjuje se udio korištenja fosilnih goriva - neobnovljivih prirodnih resursa,
- smanjuje se količina otpada koji se mora odlagati na odlagalištima,
- smanjuju se troškovi energije,
- smanjuju se emisije stakleničkih plinova odnosno ugljičnog dioksida i
- otvaraju se nove mogućnosti za razvoj lokalnog gospodarstva. [9]

Cementne rotacijske peći imaju mogućnost sigurnog suspaljivanja različitih materijala, što znači da se pepelni ostatak iz gorenja apsorbira u klinker. Time se postižu dvije važne koristi:

- nema potrebe za dodatnim zbrinjavanjem pepela,
- zbog iznimno visoke temperature u peći 1450˚C - 2000˚C organski se dijelovi razore, a štetne supstance poput teških metala čvrsto se ugrađuju u minerale klinkera. Oni na taj način postaju inertni, odnosno imobilizirani i nemoguće ih je ponovno aktivirati bilo kakvim mehaničkim djelovanjem pa tako ni isprati vodom. [8]

1.5.2.Sinteriranje

Bitna faza u pečenju, odnosno, u formiranju mineralnih konstituenata portland klinkera je takozvano sinteriranje tj. proces u kojem je dio sirovinskog materijala u rastaljenu stanju, a dio ostaje u krutome stanju. Krutina pri tome ima površinski dio rastaljen, odnosno postoji intersticijska faza između čestica krutine. Za provedbu procesa sinteriranja i reakcija koje se provode u krutom i djelomično tekućem stanju poseban značaj imaju međusobni površinski dodiri reaktanata, gdje se reakcijom stvara produkt kao međusloj između još neizreagiranih reaktanata, a predstavlja prepreku daljnoj reakciji. Daljnji napredak reakcija određuje brzina difuzije jedne ili obe komponente kroz sloj nastalog produkta. Promjene koje nastaju pri sinteriranju dovode do promjena oblika i veličina pora u materijalu uz istovremeno odvijanje procesa rekristalizacije i rasta zrna produkata reakcija. Konačno stanje sustava kao posljedica procesa sinteriranja ovisit će o ponašanju tvari kod provedbe sinteriranja i mehanizma prijenosa tvari do mjesta odvijanja reakcije. [7]

Najvjerojatniji mehanizmi prijenosa tvari kod sinteriranja su:

- isparavanje i kondenzacija,
- površinska difuzija i
- plastični i viskozni tok

U realnim reakcijskim sustavima najčešće dolazi do međusobnog superponiranja pojedinih mehanizama prijenosa tvari. Rezultirajući mehanizam po kojem će teći proces sinteriranja kao i intenzitet s kojim će se odvijati ovisi o nizu faktora od kojih su najbitniji:

- svojstva površine,
- strukturna izgradnja zrna,
- karakter kemijskih veza i
- kapilarni efekt

Sastav i udjel minerala klinkera ovisan je o sastavu sirovinske smjese te uvjetima provedbe zadanih procesa sinteze i uspostave ravnoteže u tom reakcijskom sustavu. Na konačno stanje

ravnoteže utječe brzina zagrijavanja sirovinske smjese, konačna temperatura, brzina hlađenja klinkera i dr. [7]

Prosječni kemijski sastav portland cementnog klinkera, odnosno maseni udjeli njegovih oksida prikazani su u tablici 4.

Tablica 4. Prosječni kemijski sastav portland cementnog klinkera [7]

Oksid	Maseni udjel, %
$\mathbf{CaO}$	58-67
$\mathbf{SiO_2}$	16-26
$\mathbf{Al_2O_3}$	4-8
$\mathbf{Fe_2O_3}$	2-5
$\mathbf{MgO}$	1-5
$\mathbf{Mn_2O_3}$	0-3
$\mathbf{Na_2O + K_2O}$	0-1
$\mathbf{SO_3}$	0,1-0,25
$\mathbf{TiO_2}$	0-0,5
$\mathbf{P_2O_5}$	0-1,5
Gubitak žarenjem	0-0,5

Iz ovog osnovnog sastava u cementnom klinkeru formiraju se četiri glavne mineralne faze: alit, belit, aluminatna i feritna faza. Radi jednostavnosti prikaza takvih mineralnih spojeva uobičajeno je da se oksidne komponente označavaju dogovorenim kraticama a to su:

- $CaO = C$,
- $SiO_2 = S$,
- $Al_2O_3 = A$ i
- $Fe_2O_3 = F$

Na osnovu takvog prikaza glavni minerali klinkera koji nastaju u cementnom klinkeru mogu se prikazati kao:

- Trikalcijev silikat, $3CaO.SiO$ – alit ili C_3S
- Dikalcijev silikat, $2CaO.SiO_2$ – belit ili C_2S
- Trikalcijev aluminat, $3CaO.Al_2O$ – aluminatna faza ili C_3A
- Tetrakalcijev aluminat-ferit, $4CaO.Al_2O_3.Fe_2O_3$ – feritna faza ili C_4AF

1.5.2.1 Korištenje Bogue-ovih formula za izračun sadržaja klinker minerala

Potencijalni sadržaj minerala klinkera u cementnom klinkeru može se izračunati na osnovu kemijskog sastava korištenjem Bogue-ovih formula koje su izvedene uz sljedeće pretpostavke:

- kompletan udio željeza kao Fe_2O_3 u klinkeru stvara aluminat-feritnu fazu sastava C_4AF,
- aluminij kao Al_2O_3 koji nije utrošen za formiranje i stvaranje aluminat-feritne faze, C_4AF , stvara aluminatnu fazu ili C_3A,
- sav silicij kao SiO_2 (u prvoj fazi) s CaO formira i stvara C_2S i
- neutrošeni CaO u formiranju i stvaranju C_2S-a reagira s primarno nastalim C_2S stvarajući C_3S. Ova reakcija stvaranja C_3S je jedna od najvažnijih reakcija stvaranja cementnog klinkera.

$$C_2S + C \rightarrow C_3S \quad (6)$$

Proračun potencijalne vrijednosti klinkera može se prikazati tako da se za svaki oksid, CaO, SiO_2, Al_2O_3 i Fe_2O_3 definira jednadžba. Ona povezuje sadržaj svakog pojedinog oksida u mineralu klinkera s njegovom formulom u stehiometrijskom odnosu. Na isti način se za sadržaj svakog pojedinog minerala klinkera u klinkeru definira se jednadžba koja povezuje sadržaj svakog pojedinog oksida u njemu. Ako se za maseni udio svakog oksida uzme jedna slovna oznaka kao na primjer : CaO = a , SiO_2 = b, Al_2O_3 = c, Fe_2O_3 = d i analogno tome pojedini minerali klinkera označe kao: C_3S = w, C_2S = x, C_3A = y i C_4AF = z, proračun započinje izračunavanjem % -tnog udjela svakog oksida u pojedinoj mineralnoj fazi iz stehiometrije. Na temelju toga mogu se postaviti odnosi tih pojedinih udjela koji su prikazani u tablici. [7]

Tablica 5. Parcijalni udio pojedinih oksida u glavnim mineralnim fazama cementnog klinkera prema Bogueovom konceptu [7]

	Minerali klinkera			
	C_3S (w)	**C_2S (x)**	**C_3A (y)**	**C_4AF (z)**
CaO (a)	0,7369	0,6512	0,6227	0,4616
SiO_2 (b)	0,2631	0,3488	-	-
Al_2O_3 (c)	-	-	0,3773	0,2098
Fe_2O_3 (d)	-	-	-	0,3286

U mješavini koja se sastoji od četiri glavna klinker minerala, ukupni udio svakog oksidnog

sastojka predstavlja sumu ili zbroj parcijalnih udjela, što se može izraziti jednadžbama:

$$a = CaO = 0{,}7369\ w + 0{,}6512\ x + 0{,}6227\ y + 0{,}4616\ z \quad (7)$$

$$b = SiO_2 = 0{,}2631\ w + 0{,}3488\ x \quad (8)$$

$$c = Al_2O_3 = 0{,}3773\ y + 0{,}2098\ z \quad (9)$$

$$d = Fe_2O_3 = 0{,}3286\ z \quad (10)$$

Rješavanjem skupova spomenutih jednadžbi konačni izrazi za potencijalni sastav za pojedinačne klinker minerale bit će:

$$C_3S = 4{,}071 \cdot CaO - 7{,}600 \cdot SiO_2 - 6{,}718 \cdot Al_2O_3 - 1{,}430 \cdot Fe_2O_3 \quad (11)$$

$$C_2S = 8{,}602 \cdot SiO_2 + 5{,}068 \cdot Al_2O_3 + 1{,}078 \cdot Fe_2O_3 - 3{,}071 \cdot CaO \quad (12)$$

$$C_3A = 2{,}650 \cdot Al_2O_3 - 1{,}692 \cdot Fe_2O_3 \quad (13)$$

$$C_4AF = 3{,}043 \cdot Fe_2O_3 \quad (14)$$

gdje C_3S, C_2S, C_3A i C_4AF te CaO, SiO_2 , Al_2O_3 i Fe_2O_3 predstavljaju %- tne udjele klinkernih mineralnih faza odnosno oksida. [7]

1.5.3. Osnovne karakteristike glavnih minerala klinkera

1.5.3.1. Trikalcijev silikat ili alit

Alit je glavni mineral portland cementnog klinkera (maseni udjel viši od 50%) o kojem najviše ovisi čvrstoća cementa. Odgovoran je za čvrstoću cementa na 7 i 28 dana. C_3S se formira reakcijom C_2S i CaO na temperaturama višim od 1250 °C jer na temperaturama nižim od 1250 °C dolazi do raspada na C_2S i CaO. Pri hidrataciji oslobađa toplinu od 502 J/g.

Ovisno o temperaturi i prisutnim nečistoćama (3 do 4 mas. %) poznato je sedam polimorfnih kristalnih formi alita (C_3S): tri triklinske forme T1, T2 i T3, tri monoklinske forme M1, M2 i M3 te jedna romboedarska R kristalna forma. [10]

$$T1 \xleftrightarrow{620^\circ C} T2 \xleftrightarrow{920^\circ C} T3 \xleftrightarrow{980^\circ C} M1 \xleftrightarrow{990^\circ C} M2 \xleftrightarrow{1060^\circ C} M3 \xleftrightarrow{1070^\circ C} R \quad (15)$$

U industrijskome klinkeru nema "čistog" C_3S -a, već klinker obično sadrži samo dvije visokotemperaturne modifikacije, koje su stabilizirane ugradnjom stranih iona. Ugradnja Al i Mg stabilizira monoklinske polimorfe (i formira nove), a to se događa u industrijskoj proizvodnji. Alkalije otežavaju stvaranje alita uz znatne promjene njegove strukture. Suprotno tome, Mg stabilizira strukturu. [7]

1.5.3.2. Dikalcij-silikat ili belit

Belit je uglavnom β- modifikacija C_2S-a. Prilikom pečenja klinkera pri temperaturi sinteriranja iznad otprilike 1420 °C nastaje alfa-C_2S. U polimorfiji belita poznato je pet oblika: α - modifikacija, α L - modifikacija, α H - modifikacija , β - modifikacija i γ - modifikacija. Koji će oblik nastati, ovisi ne samo o temperaturi već i o režimu njezine promjene, tj. o tome hladi li se ili zagrijava. Pojedine polimorfne modifikacije C_2S mogu se stabilizirati ugradnjom i različitih "minor" elemenata i neke od njih imaju značajna hidrauličkih svojstva u normalnim ili hidrotermalnim uvjetima. Minor elementi kao što su Mg, Al ili K nalaze se u sirovini za proizvodnju portland cementnog klinkera, te stabiliziraju β- formu koja se i zbog naglog hlađenja klinkera u tijeku proizvodnje, pojavljuje i kao najčešća modifikacija u cementu. Belitna pasta hidratacijom otvrdnjava znatno sporije od paste alita, ali nakon dugog vremena reakcija konačne čvrstoće su približno jednake čvrstoćama od alitnih pasta. Toplina hidratacije belita je niska i iznosi oko 251 J/g. [7]

1.5.3.3. Trikalcijev aluminat ili aluminatna faza

Za razliku od C_3S-a i C_2S-a, "čisti" trikalcijev aluminat C_3A nema polimorfnih modifikacija. U velikome temperaturnom intervalu stabilna je samo kubična forma. Polimorfne modifikacije nastaju tek ugradnjom "minor elemenata". Najbolje je proučena ugradnja natrija u strukturu C_3A. Ugradnjom natrija može se, osim kubične dobiti još i rompska ili monoklinska modifikacija C_3A. Aluminatna faza se javlja u obliku prizmatičnih kristala i to u međuprostornoj masi, a oblik i veličina kristala ovisi o uvjetima i brzini hlađenja klinkera. U normalno hlađenom klinkeru, to su fina zrnca, a u sporo hlađenom klinkeru veliki kristali okruženi prethodno iskristaliziranim kristalima alita C_3S, i belita, β-C_2S. C_3A daje početnu čvrstoću cementnom vezivu i to u prvom danu hidratacije. S vodom burno reagira i oslobađa oko 866 J/g toplinske energije. Dodatak gipsa usporava njegovu burnu reakciju. Pokazuje veliko skupljanje pri hidrataciji i u većim iznosima u cementu ima negativno djelovanje, zbog čega se njegov sadržaj u cementu ograničava na iznos manji od 10 %. [7]

1.5.3.4.Tetrakalcijev aluminat-ferit ili alumo-feritna faza

Alumo-feritna faza je čvrsta otopina sastava $C_2A_XF_{1-X}$ u kojoj x može varirati 0 - 0,7 odnosno čvrsta otopina $C_2F - C_2A$ sustava. Iako neovisna o sastavu, alumo-feritna faza kristalizira uvijek rompski. Kod nekih određenih x- vrijednosti nastaju znatnije strukturne promjene, što upućuje na činjenicu da se može očekivati da su neki sastavi stabilniji i da se

kod određenih stehiometrijskih odnosa Al_2O_3/Fe_2O_3 stvaraju definirane strukture, a ne čvrste otopine. Takva se promjena događa kod x= 0,33. Alumo-feritna faza u klinkeru nakon ugradnje "minor"-elemenata najčešće ima sastav između C_4AF i C_6A_2F ali sastav može biti i drugačiji, što ovisi kemijskom sastavu sirovine i o vođenju tehnološkog procesa proizvodnje portland-cementnog klinkera. Tetrakalcijev aluminat-ferit neznantno utječe na porast čvrstoće cementa. Feritna faza ili C_4AF javlja se kao drugi međuprostorni sastojak cementnog klinkera i nepravilnog je oblika. Kristalizira posljednja od minerala klinkera i njen oblik određuju ostali minerali i faze koji su već iskristalizirali. Kristalizirana feritna faza je prizmatičnog oblika, tali se pri 1410°C i otapa C_3A i C_2F. S vodom brzo reagira, ali ne tako brzo kao C_3A faza, pri čemu oslobađa toplinu od 419 J/g. [7]

1.5.4. Temperature nastajanja minerala klinkera

Talina je važna za klinkerizaciju, a stvara se najprije od oksida glinene komponente. Prije pojave taline dio oksida iz sirovinske smjese može reakcijama u čvrstom stanju stvarati nove međufaze. Tako u temperaturnom intervalu 600°C - 1250°C mogu nastati ove faze:

$$CA \rightarrow C_{12}A_7 \rightarrow C_3A \quad (16)$$

$$CF \rightarrow C_2F \rightarrow C_4AF \quad (17)$$

$$CS \rightarrow C_3S_2 \rightarrow C_2S \quad (18)$$

U temperaturnom intervalu između 1000°C i 1200°C pojavljuje se prva talina. Ta zona naziva se prijelazna zona i tada nastaje mineral klinkera belit.
Iznad temperature od 1250°C nastaje mineral klinkera alit iz belita prema reakciji:

$$C_2S + C \rightarrow C_3S \quad (19)$$

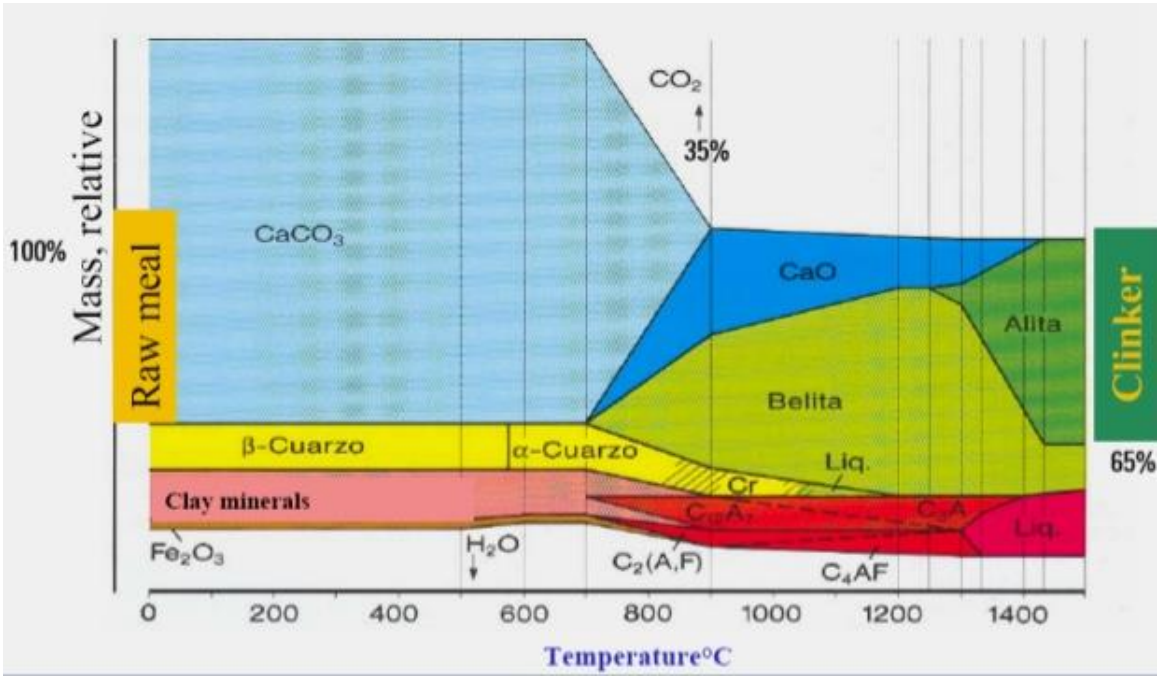
Prve se količine taline pojavljuju pri karakterističnim temperaturama koje ovise o broju i vrsti komponenata što sudjeluju u reakciji. Svaka nova komponenta snižava temperaturu pojave prve talinu u odnosu na prethodni sastav. Komponente koje snižavaju temperaturu pojave prve taline nazivaju se topitelji (MgO i Na_2O). Utjecaj topitelja na snižavanje temperature vidi se u tablici 6.

Tablica 6. Temperature pojavljivanja prve taline ovisno o dodatku topitelja [2]

Sastav	Temperatura pojavljivanja taline, °C
$CaO - SiO_2 - Al_2O_3$	1455
$CaO - SiO_2 - Al_2O_3 - Fe_2O_3$	1338
$CaO - SiO_2 - Al_2O_3 - Fe_2O_3 - MgO$	1300
$CaO - SiO_2 - Al_2O_3 - Fe_2O_3 – MgO - Na_2O$	1280

Osim topitelja koji značajno utječu na povećanje tekuće faze pri nižim temperaturama, postoje i mineralizatori. Mineralizatori utječu na brzinu nastajanja alita iz belita. Mineralizatori mogu imati i djelovanje topitelja. Najvažniji dio visoko temperaturne pretvorbe odvija se u sinter zoni. U sinter zoni temperatura iznosi oko 1400°C. Tada dolazi do klinkerizacije, odnosno, stvaranja bitnih mineralnih sastojaka portlandskog klinkera. Dolazi do nastajanja rastaljene i čvste faze, a iz rastaljene faze komponente glinenih oksida formira se aluminatna (C_3A) i aluminat-fertitna faza (C_4AF). Alit i belit uglavnom su iskristalizirani dok je feritna faza amorfno skrutnuta i često se naziva staklasta faza. Što je niža temperatura klinkera prije početka stvaranja C_3A i C_4AF, biti će veći sadržaj nastalog alita. Temperaturni raspon za tu kristalizaciju ovisi o omjeru Al_2O_3/Fe_2O_3 te o količini MgO i alkalija. Za sivi, obični portlandski klinker taj raspon iznosi 1250°C – 1300°C. Za bijeli klinker (koji je bez Fe_2O_3) je 1370°C – 1430°C. Dodatkom mineralizatora (CaF_2,volastonit, termolit) za sivi klinker temperatura kristalizacije iznosit će oko 1200°C. U sinter zoni uspostavlja se stanje ravnoteže (kemijski sastav, granulometrijski sastav, homogeniziranost) koje je stabilno pri tim uvjetima i koje kao takvo treba zadržati trajno, a što se može provesti jedino naglim hlađenjem. Proces hlađenja nakon uspostave ravnoteže i kristalizacije klinker minerala treba provesti što brže kako bi se spriječio raspad alita koji se pri nižim temperaturama razlaže prema reakciji: [2]

$$C_3S \rightarrow C_2S + CaO \qquad (20)$$

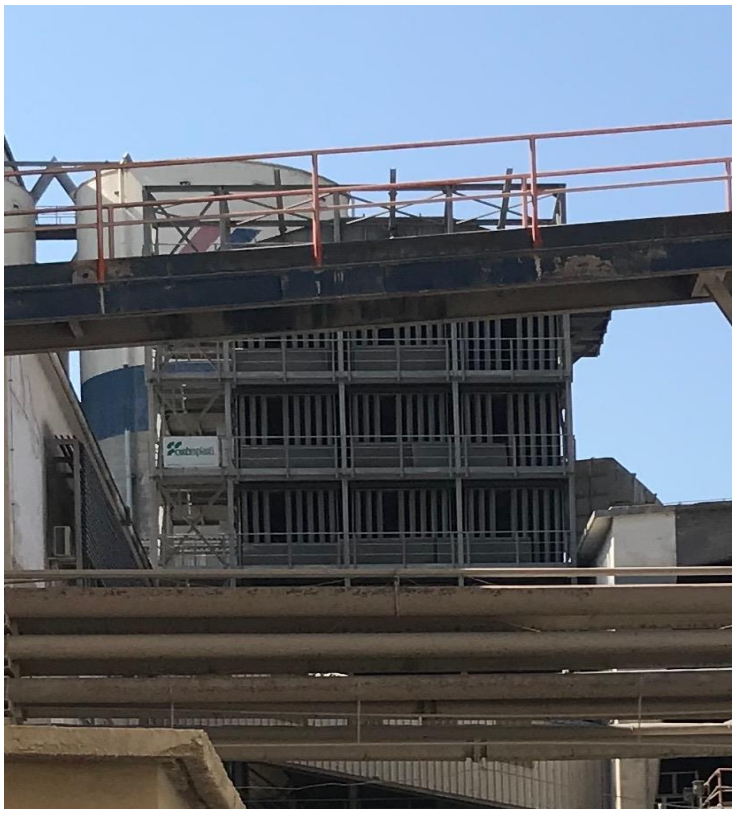


Slika 7. Prikaz visokotemperaturne pretvorbe sirovina u faze koje čine portland cementni klinker [11]

1.5.5. Hlađenje klinkera

Proces hlađenja klinkera je važna faza u proizvodnji klinkera i odvija se nakon izlaska klinkera iz zone sinteriranja. U zoni sinteriranja temperatura je 1450°C i s te maksimalne temperature klinker se naglo hladi prije ulaska u hladnjak. Naglo hlađenje je potrebno kako bi se očuvala struktura koja nastaje pri maksimalnoj temperaturi pečenja. Polaganim hlađenjem minerali klinkera bi se raspali, posebno alit, i ne bi više imali svoja vezivna svojstva. Nakon procesa sinteriranja dobiveni minerali klinkera iz rotacijske peći idu u hladnjak gdje se hlade na sobnu temperaturu. Hlađenje se provodi protustrujnim zrakom kroz hladnjake klinkera. Zrak se tu predgrijava i odvodi u sustav ciklonskih predgrijača. Hlađenje se može provesti primjenom različitih hladnjaka kroz koje struji zrak, a mogu biti izvedeni kao:

- cijevni izravni hladnjaci, postavljaju se izravno na rotacijsku peć i zahtijevaju visoko postolje što povećava troškove izgradnje,
- satelitski hladnjaci, sastoje se od vijenca cijevnih hladnjaka postavljenih na samom obodu peći i
- "fuler hladnjaci" tj. roštiljni hladnjaci koji rade u obliku pokretnih roštilja na principu beskonačne trake. [2]



Slika 8. Hladnjak za hlađenje klinkera u tvornici Sv. Kajo

Nakon provedenog hlađenja klinkera, čime je zadržan njegov mineralni sastav iz stanja i uvjeta ravnoteže kod njegovog nastajanja, dobiveni klinker se skladišti u silose klinkera. Klinker u silosima odstoji određeno vrijeme prije mljevenja, kako bi u njemu eventualno zaostalo slobodno vapno izreagiralo s vlagom i CO_2 iz zraka. Nakon toga klinker je spreman za mljevenje.

1.6. Mljevenje

Mljevenje dobivenog cementnog klinkera izvodi se u čeličnim kugličnim mlinovima gdje se dodaje 2 - 4 mas.% prirodnog gipsa, $CaSO_4.2H_2O$, tj. sadre, radi reguliranja vremena vezivanja dobivenog cementa. Samljevena smjesa cementnog klinkera i gipsa daje proizvod pod nazivom silikatni ili portland cement. Pored gipsa, u procesu mljevenja mogu se dodati drugi dodatci kao što su:

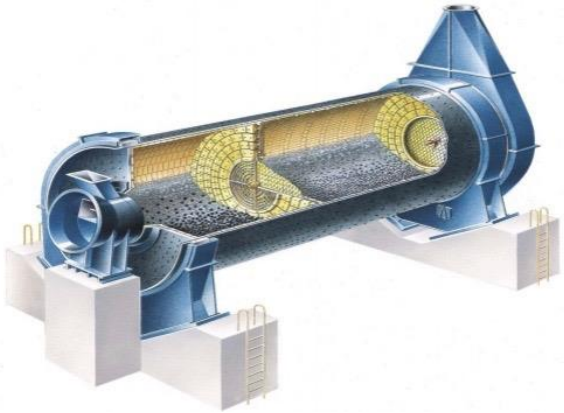
- troska, granulirana zgura visoke peći, koja sadrži dvije trećine masenog udjela staklaste faze i ima hidraulična svojstva,
- leteći pepeo, industrijski pucolan, koji nastaje sagorijevanjem ugljena u termoelektranama i ima pucolanska svojstva i

- tuf, tvari vulkanskog porijekla, koje imaju pucolanska svojstva: fino samljeveni uz dodatak vode, kemijski reagiraju s CaO iz klinkera i doprinose razvijanju čvrstoća. [12]

Postoje tri osnovne vrste mlinova koji se koriste za mljevenje klinkera u fazi proizvodnje klinkera, a to su:

- horizontalni cijevni mlin,
- vertikalni valjkasti mlin i
- valjkasti mlin "Roller Press"

Horizontalni cijevni mlin se danas najčešće koristi u proizvodnji cementa unatoč visokoj energetskoj potrošnji (slika 9). Prednost takvih mlinova je u tome što se mogu koristiti u raznim kombinacijama s ostalim uređajima za mljevenje.
Vertikalni valjkasti mlin su postali popularni u zadnjem desetljeću zbog manje energetske potrošnje i većeg kapaciteta za mljevenje.
Valjkasti mlin ("Roller Press") je noviji mlin koji se koristi u modernim izvedbama sa separatorom omogućava najmanju energetsku potrošnju od svih mlinova.
Za mljevenje cementnog klinkera najpopularniji su horizontalni cijevni mlinovi punjeni čeličnim kuglama iako je energetska potrošnja veća nego kod vertikalnih mlinova. Takav mlin ima i separator za izdvajanje fino mljevenog mliva, iznad 320 m^2/kg. Proces mljevenja vrši se neposrednim podizanjem i padanjem čeličnih kugla uz zidove plašta mlina. Kugle za mljevenje su su obično promjera 40 - 90 mm. [13]



Slika 9. Horizontalni cijevni mlin [14]

Mljevenjem sirovine postiže se smanjenje veličine čestica i tako se stvara veća reaktivna površina za postizanje hidratacijskih svojstava cementa, što je i svrha mljevenja.

EKSPERIMENTALNI DIO

2. EKSPERIMENTALNI DIO

2.1. Priprema sirovine

U eksperimentalnom dijelu u svrhu priprave portland cementnog klinkera sirovina iz tupinoloma Cemex Hrvatska d.d. je zajedno s korektivnim komponentama osušena pri temperaturi od 105°C. Od osušenih pojedinih komponenti sirovinska smjesa, troska, boksit, željezo pripravljena je smjesa koja po kemijskom sastavu je pogodna za provedbu priprave portland cementnog klinkera na poluindustrijskoj izvedbi rotacijske peći u tvornici Sv. Kajo u Solinu, jedne od tvornica industrije cementa Cemex Hrvatska d.d.



Slika 10. Sušenje sirovine u sušioniku

Osušena i izvagana sirovina se odvodi u poluindustrijsko postrojenje. Sirovinske komponente podvrgnute su mljevenju. Mljevenje je vršeno u trajanju od 3 sata, u horizontalnom kugličnom mlinu s čeličnim kuglama (uređaj Hosokawa Alpine 200LS-N). Kapacitet mlina iznosi 6 kg materijala, a broj okretaja 50 okr./min (slika 11 i 12).



Slika 11. Poluindustrijski horizontalni kuglični mlin



Slika 12. Čelične kuglice u mlinu

Zbog ograničenog kapaciteta mlina (6 kg) i granulatora za cilj je postavljena priprava smjese pogodne za proizvodnju portland cementnog klinkera od 30 kg. Masa pojedine komponente smjese sirovine prikazana je u tablici 7.

Tablica 7. Masa pojedinog sastojka smjese sirovine

Sastojak	Masa, kg
Kamen	20,33
Troska	7,47
Gips	0,96
Florit	0,26
Boksit	0,41
Korektiv željeza	0,56

Smjesa je neposredno nakon mljevenja i pražnjenja mlina prosijana i čestice koje su zaostale na situ, odnosno, čestice promjera većeg od 1mm dodatno su samljevene na malom laboratorijskom mlinu firme Siebtechnik te su vraćene u smjesu kako ne bi bilo gubitaka i promjene kemijskog sastava smjese.



Slika 13. Laboratorijski mlin

Nakon mljevenja sirovina se homogenizira i granulira. Homogenizacija je potrebna radi ujednačavanja kemijskog sastava smjese po cijelom volumenu. Samljevena sirovina je na laserskom difraktometru podvrgnuta granulometrijskoj analizi u svrhu utvrđivanja udjela pojedinih frakcija materijala u sirovini te je izvršeno određivanje specifične površine materijala.

Prije procesa pečenja klinkera izuzetno je važno da sirovina koji ide na pečenje ima potreban kemijski sastav. Sirovina mora zadovoljiti sve potrebne omjere cementnih modula. Zbog nezadovoljavajućih omjera modula smjesu je potrebno korigirati dodatkom 2,5 kg troske, 0,8 kg boksita, 0,1 kg korektiva željeza i 0,1 kg boksita. Zbog korigiranja mase dodaje se sirovinsko brašno iz proizvodnje (tzv. premix) koje je uzeto iz silosa homogenizacije tvornice. Provedbom XRF analize sirovine odredio se udjel oksida pojedine komponente prikazan u tablici 8.

Tablica 8. Kemijski sastav premix-a i pojedine komponentne samljevene smjese

Oksid	Premix,%	Kamen, %	Željezo, %	Troska, %	Boksit, %	Gips, %
SiO_2	13,80	1,30	27,00	41,62	19,91	3,48
Al_2O_3	3,31	0,31	3,04	9,82	30,86	0,36
Fe_2O_3	1,86	0,23	62,07	1,34	14,68	0,15
CaO	42,66	53,77	2,05	37,72	9,68	31,75
MgO	1,29	0,82	0,63	4,75	0,80	1,58
SO_3	0,34	0,27	1,55	1,56	0,3	40,35
Na_2O	0,19	0,22	0,13	-	0,08	-
K_2O	0,65	0,08	0,9	-	0,4	-

Samljevena sirovina je iz dobivenog praškastog materijala zbog načina rada na poluindustrijskoj peći u granulatoru pomiješana s vodom kako bi se dobile granule koje su nedugo nakon toga korištene u postupku pečenja klinkera. Optimalnim nagibom granulatora i dodavanjem optimalne količine vode dobiju se granule promjera 0,5-1 cm.



Slika 14. Granulator u poluindustrijskom postrojenju

Nakon granulacije, granule se pakiraju u vreće i sirovina takvog oblika spremna je za pečenje u poluindustrijskoj rotacijskoj peći.

2.2. Pečenje klinkera u poluindustrijskom postrojenju

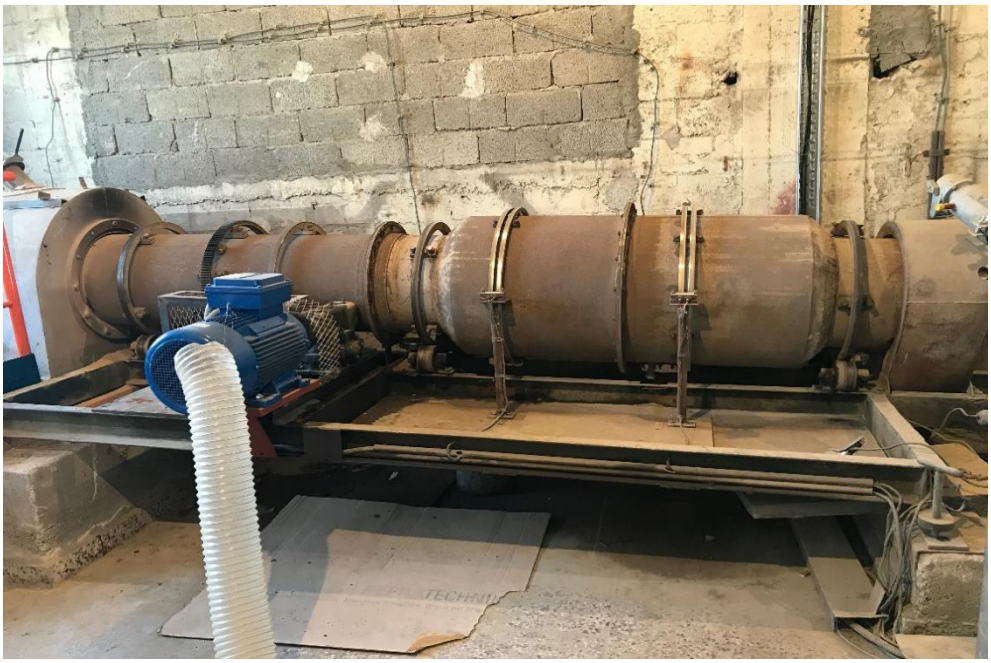
2.2.1. Karakteristike poluindustrijske rotacijske peći

Nakon što je sirovina prošla procese sušenja, mljevenja, homogenizacije i granuliranja spremna je za pečenje u poluindustrijskoj rotacijskoj peći koja se također nalazi u poluindustrijskom postrojenju u tvornici Sv. Kajo, Cemex Hrvatska d.d. Poluindustrijska rotacijska peć je dužine 3,66 m, unutarnjeg promjera 40 cm i nagiba 2,58°. Peć je cilindričnog oblika i s unutarnje strane obložena je vatrostalnim oblogama (slika 15 i 16). Vatrostalna obloga služi za zaštitu plašta od djelovanja plamenika i vrućeg klinkera i za reduciranje toplinskih gubitaka uzrokovanih radijacijom i konvekcijom. Motor koji pokreće peć je Končar, tipa 5AZ 160MA-8. Tehničke karakteristike motora su:

- Broj okretaja: 710 okr./min,
- Spoj i napon (V): D400/Y690,
- Frekvencija (Hz): 50,
- Snaga (kW): 4,
- Oblik:B5 i
- Pogon: S1



Slika 15. Poluindustrijska rotacijska peć



Slika 16. Poluindustrijska rotacijska peć (bočna strana)

Dodatno je potrebno naglasiti da motor sadrži frekventni pretvarač koji mu omogućuje rad s različitim brojem okretaja motora, čime se regulira broj okretaja peći. Npr. motor normalno radi s 50 Hz, a frekventni pretvarač omogućuje izmjenu Hz-a koji idu prema motoru čime je omogućeno da motor radi i na manjim okretajima od nominalne vrijednosti (710 okr./min.). Prijenos s motora na peć je preko reduktora tj. zupčanika.

Gorivo korišteno za pečenje je dizel gorivo. Gorionik je postavljen na nosač gorionika.

2.2.2. Uvjeti rada poluindustrijske rotacijske peći

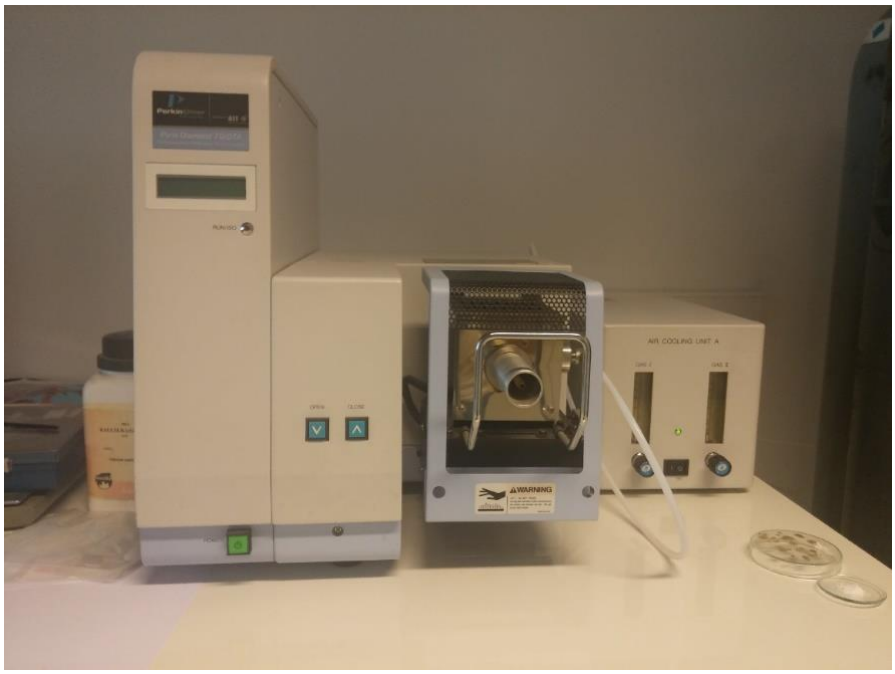
Prije provedbe samog procesa pečenja sirovine nužno je peć dovesti u optimalne uvjete za proizvodnju klinkera. U tu svrhu peć je 10 sati zagrijavana u procesnim uvjetima istovjetnim kao i u fazi pečenja samo što se u ovom dijelu peć nije punila sirovinom. Za vrijeme grijanja peći potrošnja goriva je bila u granicama od 14 do 19 L/h. Nakon jednog sata grijanja, temperatura na ulazu peći dosegla je vrijednost od 658°C dok je na izlazu ista bila 460°C. Nakon provedenog grijanja u trajanju od deset sati temperatura peći na ulazu je bila 910°C dok je na izlazu ista bila 550°C. Ovdje je potrebno napomenuti da je riječ o temperaturama koje su mjerene na vanjskom plaštu peći. Brzina rotacije peći za vrijeme grijanja podešena je na vrijednost od 0,2 okr./min. Budući da peć ne sadrži predgrijač sirovine, punjenje se vrši u izlaznoj komori rotacijske peći u koju se u točno određenim vremenskim intervalima (3 minute) ručno dozira dodavana sirovina (500g), uz podešene procesne uvjete koji podrazumijevaju brzinu vrtnje rotacijske peći od 0,2 okr./min, nagib peći i veličinu zrna pripravljene sirovine. U danim uvjetima prva sirovina koja se pojavljuje na izlazu iz peći je nakon 3 sata pečenja. Nakon 4 sata od početka doziranja sirovine, brzina peći podignuta je na 0,27 okr./min, a samim tim i doziranje sirovine smanjeno je na svakih 2,3 minute. Tijekom cijelog postupka pečenja klinkera, protok goriva bio je 12- 20 L/h. [15]

2.3. Difrakcija X-zraka na polikristalnim uzorcima, XRD

XRD snimci su načinjeni na difrakcijskom uređaju XRD Shimadzu 6000 u kutnom području 2Theta od 3-64° uz napon od 40 kV i struju od 30 mA na rendgenskoj cijevi s anodom od Cu (λ=1,5418 Å). U analizi faznog sastava korišten je program Match!3 uz OCD kristalografsku bazu podataka.

2.4. Termogravimetrijska analiza (TG/DTG-DTA) uzoraka

U svrhu određivanja termičke stabilnosti ispitivanih uzoraka provedeno je mjerenje na Perkin Elmerovom uređaju za termogravimetriju (TG/DTG) uz simultanu diferencijalnu toplinsku analizu (DTA) na modelu Pyris Diamond (slika 17). Mjerenje je provedeno uz korištenje uzoraka cementa mase 14-16 mg. Uzroci su grijani u temperaturnom području 30°-1000 °C uz brzinu grijanja uzoraka od 20 °C/min u atmosferi dušika (protok dušika 100 mL/min).



Slika 17. TG/DTG-DTA uređaj proizvođača Perkin Elemer, model Pyris Diamond

2.5. Priprema uzorka za mikroskopiju

Priprema uzorka sastoji se iz nekoliko faza: ulijevanje u kalup i konsolidacija uzorka, brušenje i poliranje te nagrizanje (jetkanje) uzorka. Faza ulijevanja i konsolidacije uzorka se provodi na način da se iz pripremljenog portland cementnog klinkera uzima nekoliko granula, frakcije veličine 4-10 mm i stavlja u plastični kalup Leco-1,5 inča. Granule klinkera zatim se zaliju mješavinom 20 g epoksi smole i 2,8 g učvršćivača koja je miješana cca 1 minutu. Konsolidacija klinkera po njegovom volumenu vrši se vakumiranjem svježeg uzorka, koji zbog poroznosti upije pripravljenu smjesu u unutrašnjost klinkera. Postupak se ponavlja tri puta na način da se kalup stavi u eksikator i vakumira na -25 mm Hg 1 minutu, nakon čega se vrati na normalni tlak. Nakon 12 h uzorak se vadi iz kalupa, te korištenjem Leco rotacijske pile s dijamantnim nožem (MSX-205M2) prepili pri dnu gdje je smješten klinker na način da, nakon pilanja, klinker bude izložen izvan uzorka. Brušenje i poliranje izvodi se različitim podlogama na rotacijskom disku i to oznake: plavi, zeleni, ultrasilk i lecloth uz dodatak nevodene otopine etilenglikola i metnola radi provedbe procesa brušenja odnosno dodatka suspenzije dijamanta s veličinom krutih čestica do 3 μm u fazi provedbe procesa poliranja. Između faza obrade uzorak se opere alkoholom, a nakon završetka obrade treba ga zaštititi od utjecaja vlage iz zraka. Nagrizanje uzorka je postupak selektivnog korodiranja površine s namjerom da se istakne mikrostruktura uzorka. U tu svrhu polirani uzorak tretira se amonijevim nitratom (NH_4NO_3) u trajanju od 8 sekundi te se potom ispire etanolom u trajanju

od 30 sekundi, a zatim se uzorak suši sušilom u trajanju od 1 minute. Pripravljeni uzorak izlaže se djelovanju salicilne kiseline ($C_6H_4(OH)COOH$) u trajanju od 6 sekundi te se potom vrši ispiranje etanolom u trajanju od 30 sekundi i u konačnici sušenje koje se provodi uporabom sušila u trajanju od 1 minute. [15]

2.6. Pregled i procjena uzorka na mikroskopu

Sljedeći korak je pregled i procjena uzorka klinkera na mikroskopu Olympus Gx 51 s kamerom Pax-cam3 (slika 18). Slike su analizirane programom Pax-it. Uzorci se pregledavaju korištenjem pet objektiva s različitim povećanjima: 5x (određuje se obojenost)); 10x (određuju se poroznost i nakupine belita i slobodnog CaO); 50x (određuje se veličina i morfologija kristala te refleksivnost taline) 100x (određuje se ima li C_3A i pregledava talina).



Slika 18.. Mikroskop Olympus Gx51 s kamerom Pax-cam3 [15]

REZULTATI I RASPRAVA

3. REZULTATI I RASPRAVA

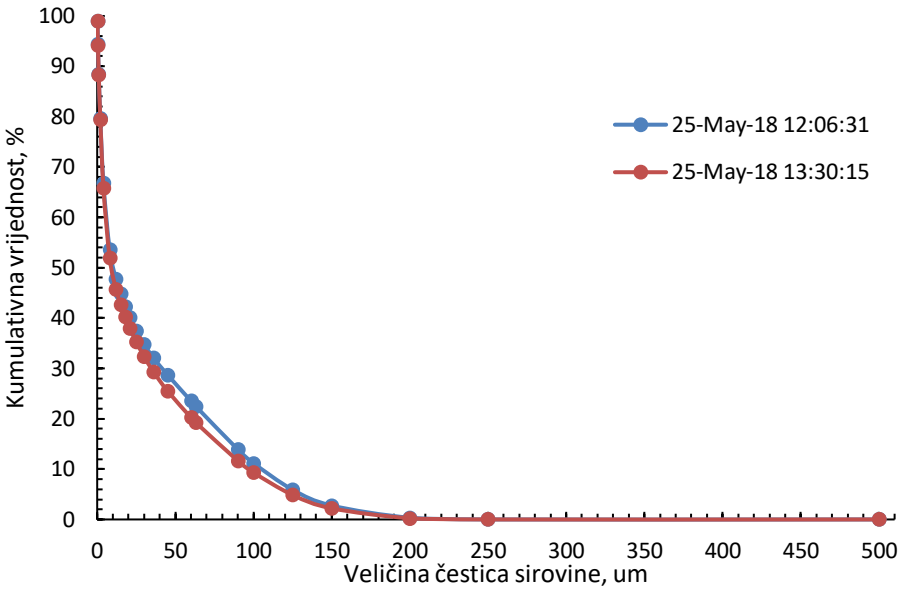
3.1. Priprava sirovine za proizvodnju klinkera

U pripravi sirovine na poluindustrijskom kugličnom mlinu koji u svojoj konfiguraciji nema dodatak kao što je npr. zračni separator čestica je razlog da u samoj pripravi sirovine zaostaje jedan dio krupnih nesamljevenih čestica. Upravo zbog navedenog samljevena smjesa je neposredno nakon mljevenja i pražnjenja mlina prosijana i čestice koje su zaostale na situ, odnosno, čestice promjera većeg od 1mm dodatno su samljevene na malom laboratorijskom mlinu firme Siebtechnik i vraćene u smjesu da ne bi došlo do gubitaka i promjene kemijskog sastav smjese. Konačnim miješanjem samljevene sirovine s industrijskom smjesom (tzv. premix) i smjese koja se samljela dobije se sirovina kemijskog sastava prikazanog u tablici 9. Ukupna smjesa je pomiješana (homogenizirana) i uzorkovan je dio smjese radi određivanja distribucije veličine čestica.

Tablica 9. Konačan kemijski sastav sirovine

Sastav	**Udjel , %**
SiO_2	14,67
Al_2O_3	3,68
Fe_2O_3	2,07
CaO	42,88
MgO	1,31
SO_3	0,93
Na_2O	0,23
K_2O	0,66
Gubitak žarenjem	32,23

Gubitak žarenjem nam pokazuje koliki je ukupni gubitak koji potječe od vlage, kemijski vezane vode kao i od karbonata koji se nalaze u sirovini.



Slika 19. Distribucija čestica pripravljene sirovine oznake S2

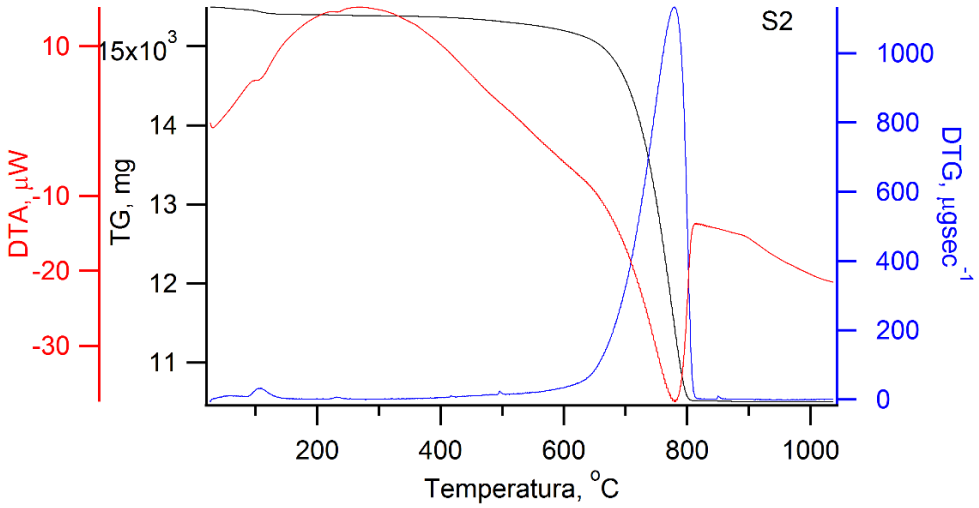
Iz prikazanih rezultata na slici 19. vidljivo je da je veličina čestica sirovine u rasponu veličina od 0-250 µm. U tablici 10. prikazan je udjel čestica u iznosu od 10, 50 i 90 mas.% manjih ili većih od 0,947, 10,6 i 104 µm. Iz prikazanih rezultata je vidljivo da je najveći udio čestica u sirovini manji od 150 µm, odnosno, vidljivo je da je 90% čestica manje od 104 µm.(uzorak 1), odnosno od 89,1 µm (uzorak 2).

Tablica 10. Udio finih i grubih čestica u pojedinim pripravljenim uzorcima

	Uzorak 1, µm	**Uzorak 2, µm**
Dx(10)	0,947	0,488
Dx(50)	10,6	5,79
Dx(90)	104	89,1

Dx(10)- 10 % čestica manjih od navedene vrijednosti u tablici za pojedini uzorak, Dx(50) - 50% čestica manjih od navedene vrijednosti u tablici za pojedini uzorak, Dx(90) – 90% čestica manjih od navedene vrijednosti u tablici za pojedini uzorak. Izračunata vrijednost specifične površine sirovine je u rasponu veličina od 2482 do 3949 m^2/g.

Uzorak je dodatno ispitan i na TG/DTG-DTA uređaju gdje se uočava više temperaturnih područja koji su vezani uz gubitak mase. Najveći gubitak mase odvija se u temperaturnom intervalu o387°C-831 °C koji potječe od gubitka karbonata.



Slika 20. TG/DTG-DTA snimak uzorka oznake sirovine (S2)

Tablica 11. Prikaz karakterističnih temperaturnih područja razgradnje uzorka sirovine S2

Temperaturni interval, °C	Gubitak mase, mg
26-1037	4,99
26-83	0,03
83-150	0,06
209-252	0,01
387-831	4,85

Na osnovu reakcije razgradnje $CaCO_3$, moguće je izračunati udio karbonata u smjesi na temelju izraza:

$$X\%(CaCO_3) = \left(\frac{\Delta m}{M(CO_2)} * \frac{M(CaCO_3)}{m(uzorka)}\right) * 100 \quad (21)$$

Prema izračunu na temelju gubitka mase u temperaturnom području karakterističnom za karbonate, te uz pretpostavku da su svi karbonati $CaCO_3$, maseni udio karbonata u sirovini iznosi 71 mas.%.

3.2. Priprava klinkera i karakterizacija

Postupak pripreme peći za provedbu eksperimentalnog djela opisana je u poglavlju 2.2.2. Uz optimalno podešene parametre koji podrazumijevaju i ispravno podešen gorionik (dotok goriva, zraka i odgovarajuće dizne za gorivo) na izlazu je za očekivati materijal koji je prošao termičku obradu koja zadovoljava uvjete sinteze minerala klinkera, što je naravno potrebno i eksperimentalno potvrditi. Nakon 4 sata od početka doziranja sirovine, brzina peći podignuta je na 0,27 okr./min, a samim tim i doziranje sirovine smanjeno je na svakih 2,3

minute. Prema proizvedenom klinkeru koji izlazi na dnu peći, vrlo je jednostavno uočiti jesu li uvjeti u peći optimalni na temelju obojenja klinkera, kao i njegove tvrdoće nakon hlađenja, bez instrumentalnih karakterizacija materijala. [15]

Osim ulazne i izlazne temperature određena je još i temperatura plašta na određenim određenoj duljini peći od njenog početka preko koje je indirektno određen start doziranja. Temperature plašta prikazane su u tablici 12.

Tablica 12. Temperatura plašta na određenoj duljini peći

	Udaljenost od komore za doziranje sirovine, m			
Vrijeme, h	**0,8**	**1,8**	**2,8**	**3,4**
	Temperatura, °C			
6:30	340	265	300	390
7:15	340	260	305	407
8:00	340	260	315	420
9:00	330	240	330	415
10:00	310	240	326	415
11:00	325	265	345	435
12:00	320	245	340	460
13:00	310	240	340	460
14:00	320	250	335	460
15:00	298	260	333	420

Rezultat pečenja je portland cementi klinker uzorkovan u 15:00 i 17:00 sati (oznake uzoraka nose oznaku vremena proizvodnje).



Slika 21. Klinker dobiven pečenjem u poluindustrijskoj rotacijskoj peći

Analizom uzoraka klinker minerala utvrđen je sadržaj oksida pojedinog uzorka klinkera, udio slobodnog vapna i udjel mineralnih faza alit (C_3S), belit (C_2S), feritna faza (C_3A) i alumo feritna faza (C_4AF). Sadržaj oksida, slobodnog vapna i mineralnih faza prikazan je u tablici 13. i 14.

Tablica 13. Sadržaj oksida pojedinog uzorka klinkera

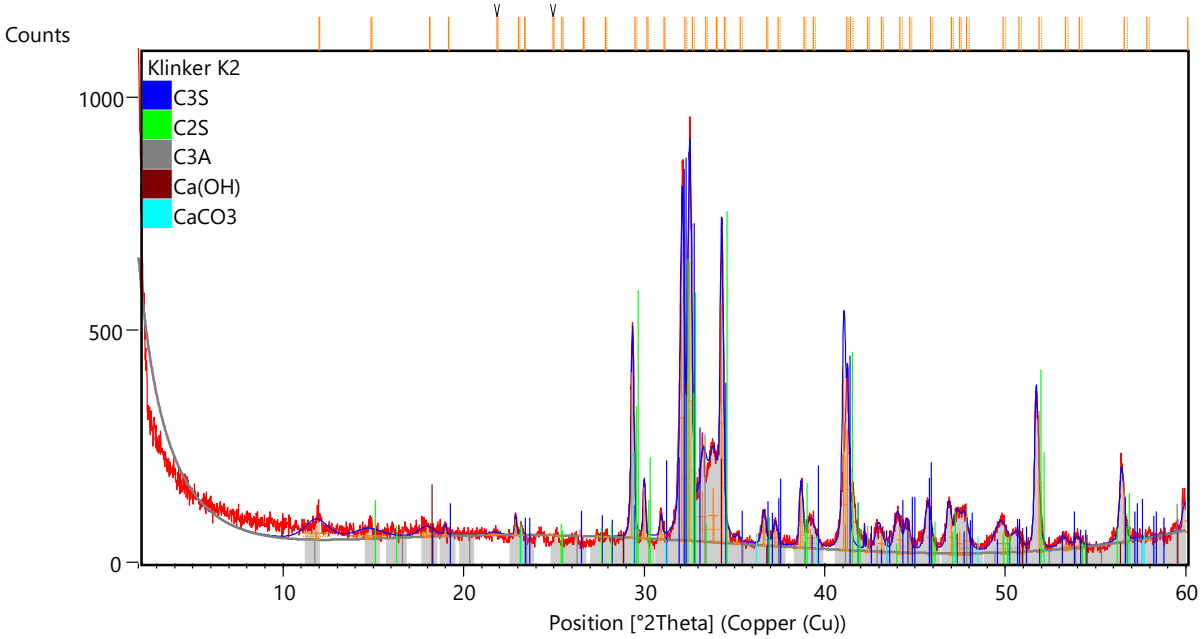
	Maseni udio, %	
Oksid	**Uzorak 15:00 h**	**Uzorak 17:00 h**
SiO_2	21,99	21,96
Al_2O_3	5,64	5,56
Fe_2O_3	3,22	3,11
CaO	64,85	64,39
MgO	2,13	2,12
SO_3	0,57	0,95
Na_2O	0,31	0,27
K_2O	0,36	0,59

Udio pojedinih minerala klinkera određen je primjenom XRD metode u laboratorijima CEMEX Hrvatska d.d.. Rezultat te analize prikazan je u tablici 14.

Tablica 14. Udio slobodnog vapna i mineralnih faza pojedinog uzorka portland cementnog klinkera određenog Rietveld metodom na XRD uređaju

	Maseni udio, %	
Mineral	**Uzorak 15:00 h**	**Uzorak 17:00 h**
CaO sl.	2,75	9,34
C_3S	56,98	47,73
C_2S	16,98	20,68
C_3A	5,35	5,52
C_4AF	12,39	12,62

Provedena ispitivanja ukazuju da je proces koji je proveden u poluindustrijskoj peći dosegao temperaturne intervale koji su pogodni za sintezu klinkera sa svim karakterističnim mineralima.



Slika 22. Difrakcija X-zraka na polikristalnim uzorcima klinkera oznake K2

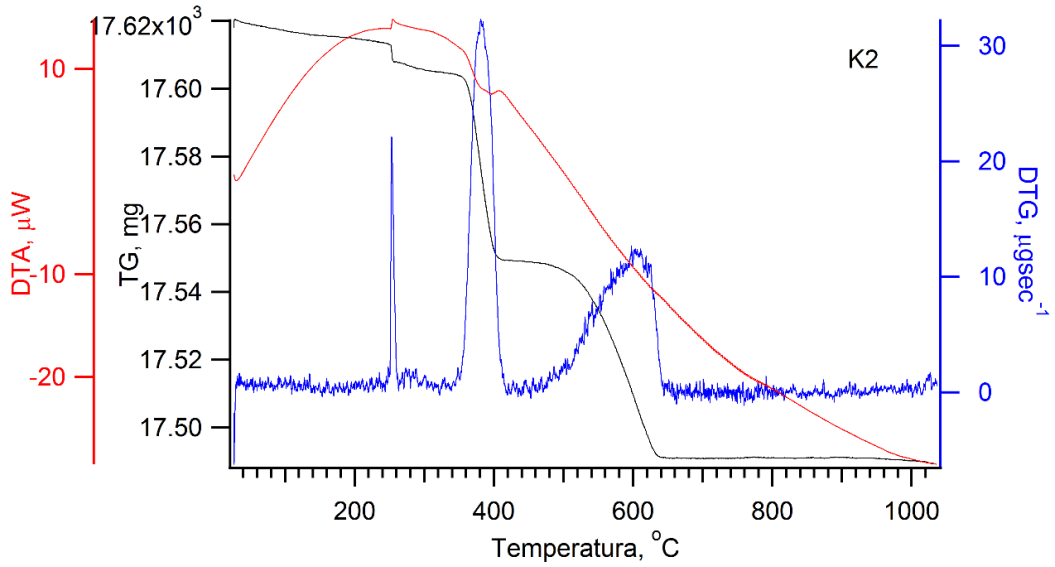
Iz analize difrakcijske slike (dodatno provedeno ispitivanje u širokom kutnom području difrakcije) uzorka oznake K2 prikazane na slici 22, vidljivo je da u procesima proizvodnje portland cementnog klinkera postignuti uvjeti sinteriranja jer svi bitni minerali klinkera identificirani su u difrakcijskoj slici. U kvalitativnoj analizi korištena je baza podataka PDF4 koja sadrži XRD podatke za minerale koji su karakteristični za cemente, na taj način je usporedbom difrakcije slike s podatcima iz navedene baze identificirana prisutnost C_3S, C_2S, C_3A i C_4AF. Međutim utvrđena je i prisutnost difrakcijskih maksimuma koji potječu od portlandita ($Ca(OH)_2$) kao i od kalcita ($CaCO_3$).

Ispitivanja klinkera na TG/DTG-DTA uređaju prikazan su u tablici 15 i na slici 23. Ispitivanja na svježe pripravljenim uzorcima klinkera, neposredno nakon njihove sinteze za očekivati je da isti ne pokazuju nikakav gubitak mase. Međutim iz rezultata analize koja je provedena na TG/DTG-DTA uređaju uočavaju se tri gubitka, za prvi gubitak koji se javlja u rezultatima zbog iznimne nepravilnosti u ponašanju na sva tri signala za pretpostaviti je da je riječ od artefaktu koji ne potječe od uzorka. Druga dva temperaturna područja u kojima je uočen gubitak mase javljaju se pri višim temperaturama. Tako je kod uzorka klinkera čija je

početna masa uzorka iznosila svega 17,62 mg uočavaju druga dva karakteristična gubitka mase koja se javljaju u temperaturnom području 330°C-442°C i 467°C-653°C.

Tablica 15. Prikaz karakterističnih temperaturnih područja razgradnje uzorka sirovine K2

Temperaturni interval, °C	Gubitak mase, mg
27-1036	0,13
330-442	0,06
467-653	0,06



Slika 23. TG/DTG-DTA snimak uzorka oznaka klinkera oznake K2

U prvom temperaturnom području gubitak mase iznosi 0,06 mg (ili 0,34 mas.%) dok je drugi gubitak pri višim temperaturama u iznosu od 0,06 mg (ili 0,34 mas.%). Iako je riječ o gubitcima u jednakim masenim postotcima različito područje toplinske razgradnje ukazuje na različite spojeve. Za pretpostaviti je na temelju literaturnih podataka da je u temperaturnom intervalu pri 330-442 °C riječ o razgradnji $Ca(OH)_2$ dok je pri višim temperaturama pri 467-653°C riječ o $CaCO_3$. Prisutnost uočenih faza na XRD snimkama kao i u rezultatima mjerenja provedenim na TG/DTG-DTA uređajima ukazuju na prisutnost strukturno uređenih faza $Ca(OH)_2$ i $CaCO_3$ koji su prisutni u uzorcima kao posljedica hidratacije minerala klinkera ili pak slobodnog vapna (CaO) koji u kontaktu s vlagom iz zraka kao i s CO_2 vrlo brzo reagira.

Slobodno vapno (CaO) u klinkeru je kalcijev oksid koji nije reagirao s ostalim konstituentima u smislu tvorbe minerala klinkera. Razlog postojanja slobodnog vapna u

klinkeru u industrijskim uvjetima kao i u pripravi na poluindustrijskom pećima je njegov suvišak dodana u samoj sirovini, neravnomjerna distribucija unutar sirovinske smjese ili pak nedovoljno zadržavanje sirovine u fazi prolaza sirovine kroz peć. Postojanje veće količine slobodnog vapna CaO u klinkeru u fazi hidratacije zbog njegove reaktivnosti i kemijskih svojstava može dovesti do smanjenja stupnja proreagiranosti glavnih minerala klinkera zbog efekta zajedničkog iona ali i do povećanja oslobođene topline hidratacije ukupne smjese jer su i reakcije hidratacije slobodnog vapna egzotermne. Iz tablice 14, vidljivo je da se tijekom proizvodnje sadržaj vapna kreće u rasponu 2,75 mas.% - 9,34 mas.% što ukazuje na nepravilnost u proizvodnji i nagli porast sadržaja CaO, što razumljivo ima utjecaj i na sadržaj ostalih konstituenata cement, najvažniji je sadržaj minerala klinkera čiji udjel se istovremeno smanjuje. Uzrok pojave povećanog sadržaja slobodnog vapna u uzorcima pripravljenim u kasnijim vremenskim intervalima (iz 16:00) je zapravo vidljiv u tablici 16 gdje je izvršena promjena brzine rotacije peći, a koja direktno utječe na brzinu prolaza sirovine kroz peć i time je zadržavanje sirovine u zoni sinteriranja bitno kraće i nedovoljno za nastajanje minerala klinkera.

Tablica 16. Procesni uvjeti rada poluindustrijske rotacijske peći

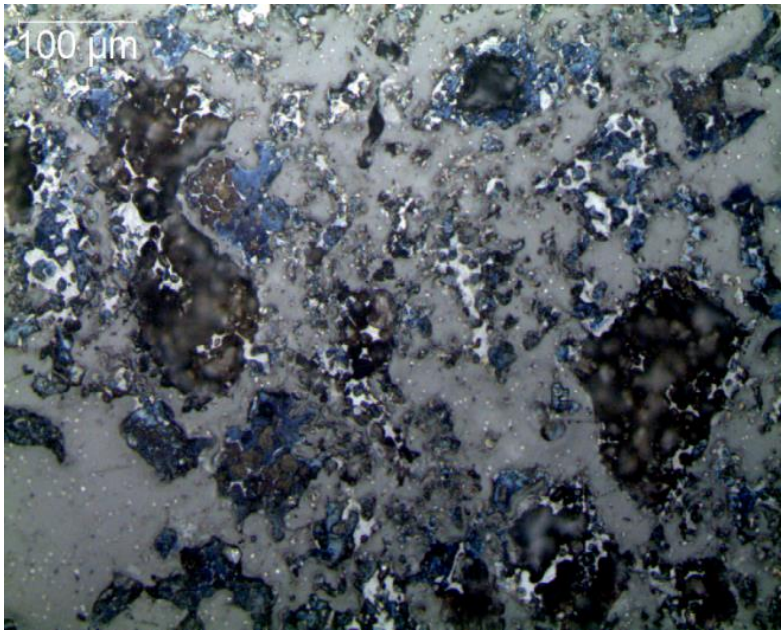
Vrijeme, h	Gorivo, l/h	Temperatura na ulazu, °C	Temperatura na izlazu, °C	Tlak, bar	Br.okretaja, min^{-1}
8:00	15	910	550	16	0,2
9:00	17	800	520	16	0,2
10:00	20	760	520	16	0,2
11:00	12	700	500	13	0,2
12:00	14	710	500	13	0,27
13:00	17	680	530	12	0,34
14:00	18	700	520	12	0,34
15:00	13	660	520	12	0,34
16:00	11	640	520	10	0,34

CaO slobodni je najvažniji parametar za ocjenu kvalitete procesa pečenja stoga je važno da njegova količina bude unutar granica.

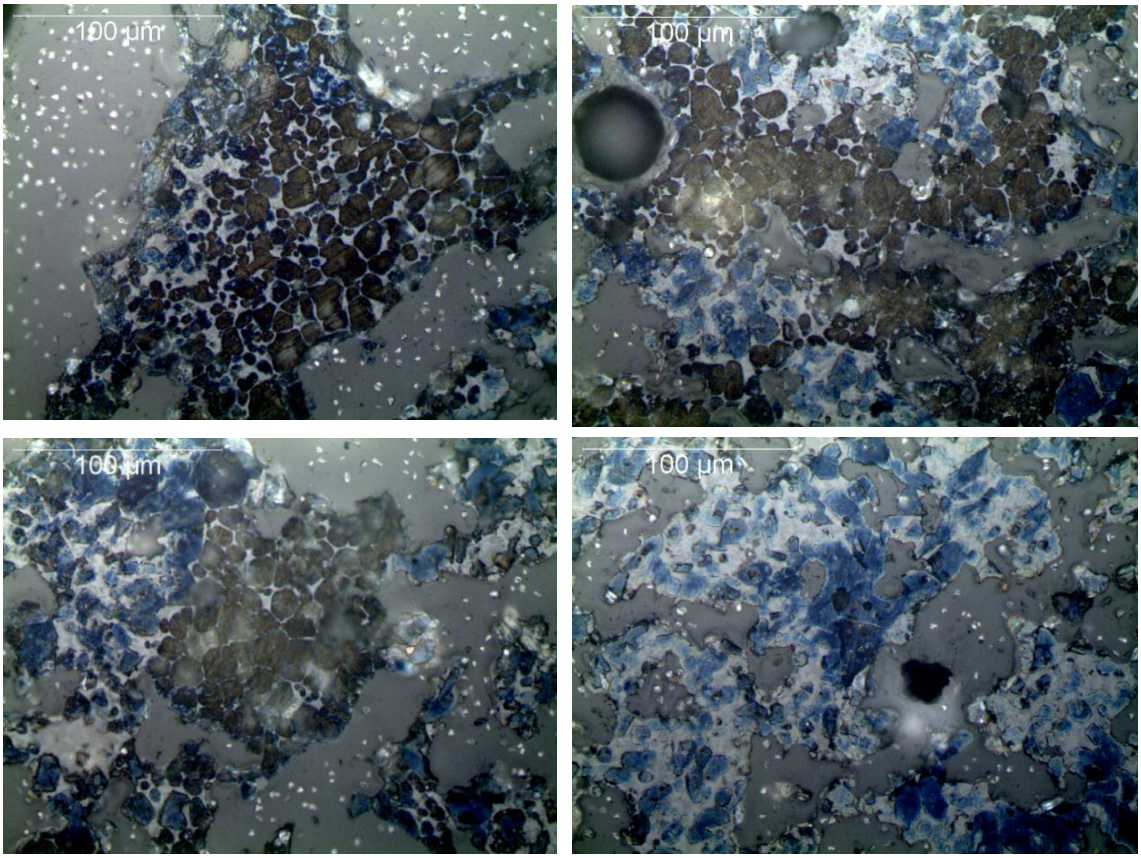
3.3. Dobivene snimke uzoraka klinkera, snimljene optičkim mikroskopom

Uzorci klinkera snimljeni su optičkim mikroskopom u darkfield načinu mikroskopiranja. Dobivene snimke analizirane su u programu Pax-it. Ovakva analiza daje

nam mineraloške karakteristike i optička svojstva minerala koja su karakteristična za pojedini mineral (slike 24 i 25).



Slika 24. Uzorci klinkera snimljeni pod povećanjem 20x



Slika 25. Uzorci klinkera snimljeni pod povećanjem 50x

Iz slike 24 i 25 vidljivo je da uzorak nije homogen, a atmosfera je uglavnom oksidacijska. Poroznost uzorka je 25 %. Udjel idiomorfnog C_3S je 15 %, a pseudomorfnog 85 %. Vidljivi su klasteri i inkluzije belita te klasteri slobodnog vapna. Udio α'-C_2S je 90 %, a β-C_2S je 10 %. Talina je umjereno refleksivna s kristalizacijom. Kvantitativnom analizom određena je srednja vrijednost veličine zrna nastalih minerala klinkera. Za alit je jednaka 25 μm, a za belit 15 μm. Ova vrijednost veličine pojedinog minerala u zrnu pokazuje potencijalnu reaktivnost minerala te o uvjetima nastajanja minerala i njegove termičke obrade.

ZAKLJUČAK

4. ZAKLJUČAK

Na temelju dobivenih rezultata može se zaključiti sljedeće:

- Priprava sirovine na kugličnom mlinu malog kapaciteta ima nedostatak u zaostajanju jednog dijela krupne frakcije koju je potrebno dodatno usitnjavati, što oduzima dosta vremena u fazi prosijavanja i dodatnog mljevenja. Rezultati analize specifične površine kao i distribucije veličine čestica ukazuju da su postignute vrijednosti specifične površine nešto niže nego li je slučaj u industrijskoj pripravi sirovine.
- Sadržaj vapna u uzorcima klinkera u dvije različite šarže kreće se u rasponu od 2,75 mas.% do 9,34 mas.% što ukazuje na nepravilnost u proizvodnji i nagli porast sadržaja slobodnog CaO. Uočeno odstupanje je posljedica povećanja broja okretaja rotacijske peći s vrijednosti od 0,2 okr./min na 0,27 okr./min čime se smanjuje zadržavanje sirovine u zoni sinteriranja i isto direktno utječe na manji stupanj proreagiranosti sirovinski komponenti i tvorbu minerala klinkera. Dodatni utjecaj ima i skraćenje perioda doziranja sirovine s 3 na 2,3 minute čime je povećana masa koja prolazi kroz peć.
- Provedena ispitivanja klinkera primjenom XRD ukazuje na prisutnost karakterističnih strukturnih uređenja mineral klinkera koja su uočena i primjenom mikroskopije. Dimenzije izmjerenih formiranih kristala karakterističnih minerala se nalaze u rasponu optimalnih dimenzija koje ukazuju da je vrijeme zadržavanja u peći kao i temperatura dostatni za tvorbu minerala klinkera pri brzini rotacije od 0,2 okretaja/minuti.
- Ispitivanja koja su provedena na klinkeru primjenom TG/DTG-DTA uređaju ukazuju na prisutnost strukturno uređenih faza $Ca(OH)_2$ i $CaCO_3$ koji u uzorcima klinkera nastaju kao posljedica hidratacije minerala klinkera ili pak slobodnog vapna (CaO) koji u kontaktu s vlagom iz zraka kao i s CO_2 vrlo brzo reagira.

LITERATURA

5. LITERATURA

1. *K. Popović, R. Rosković, D. Bjegović*. Proizvodnja cementa i održivi razvoj, Građevinar, 55 (2003) 201-206

2. *J. Zelić, Z. Osmanović,* Čvrstoća i trajnost cementnih kompozita, Kemijsko - tehnološki fakultet u Splitu, Split, 2014.

3. *D. Vrljkan, M. Klanfar,* Tehnologija nemetalnih materijalnih sirovina, Rudarsko-geološko-naftni fakultet, Zagreb, 2010.

4. URL: http://www.cemex.hr/proces-proizvodnje.aspx, (30. srpanj 2018.)

5. *M. Ercegović,* Priprava cementa na laboratorijskom kugličnom mlinu s dodatkom aditiva za meljavu, Završni rad, Kemijsko-tehnološki fakultet, Zavod za anorgansku tehnologiju, Split, 2017.

6. URL:https://www.mzoip.hr/doc/tehnicko-tehnolosko_rjesenje_95.pdf, (4. kolovoz 2018.)

7. *P. Krolo,* Tehnologija veziva i kompozitnih materijala, Kemijsko-tehnološki fakultet Sveučilišta u Splitu, Zavod za anorgansku tehnologiju, Split, 1999.

8. *A. Rahman, M.G. Rasul, M.M.K. Khan, S. Sharman,* Impact of alternative fuels on the cement manufacturing plant performance, overview, 5th BSME International Conference on Thermal Engineering, Procedia Engineering, 56 (2013).

9. URL: http://www.cemex.hr/GorivoizotpadaRDF/SRF.aspx, (6. kolovoz 2018.)

10. *K.H. Jost, B. Ziemer, R. Seyde,* Redetermination of the Structure of -Dicalcium Silicate, *Acta Crystalographica Section. B*, **33** (1977) 1696-1700,.

11. URL:https://image.slidesharecdn.com/rawmixcharacteristicsfinal-130424063911-phpapp01/95/raw-mix-characteristics-final-34-638.jpg?cb=1366785652,(10.kolovoz 2018.)

12. URL:www.inovativnaskola.eu/uploads/Tehnologija-proizvodnje-cementa.pptx,(10.kolovoz 2018.)

13. *V. Deniz*. The effects of Mill Speed on Kinetic Breakage Parameters of Four Diffrent Particulate Pumices, Particulate Science and Technology: An international journal, 31 (2012) 101-108.

14. URL:http://balaji-castings.com/category/customer-segment/cement-plants/mill-division-cement-plants/horizontaltubeball-mill/, (18. kolovoz 2018.)

15. *Mabić L*, Primjena mikroskopije u cementnoj industriji, *Završni rad*, Kemijsko-tehnološki fakultet, Split, 2018.

16. *I.Jerković,* Alternativna goriva u industriji cementa, Završni rad, Fakultet kemijskog inženjerstva Sveučilišta, Zavod za kemijsko inženjerstvo, Zagreb, 2015.

17. *N. Atlaga*, Interna metoda analize klinkera uporabom mikroskopa, 2017.

18. URL:https://spectrographic.co.uk/product-category/equipment/olympus-microscopes/, (30. srpanj 2018.)

19. *LJ. Slokar,* Metalurgija praha i sinter materijali, Metalurški fakultet, Sisak, 2015.