Priprema i karakterizacija portland cementnog klinkera na poluindustrijskoj peći

Rajić-Mišković, Katarina

Master's thesis / Diplomski 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:167:890080

Rights / Prava: In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

Download date / Datum preuzimanja: **2024-03-28**

Repository / Repozitorij:

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

zir.nsk.hr

UNIVERSITY OF SPLIT

dabar

DIGITALNI AKADEMSKI ARHIVI I REPOZITORIJI

SVEUČILIŠTE U SPLITU

KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET

PRIPREMA I KARAKTERIZACIJA PORTLAND CEMENTNOG KLINKERA NA POLUINDUSTRIJSKOJ PEĆI

DIPLOMSKI RAD

KATARINA RAJIĆ-MIŠKOVIĆ

Matični broj: 190

Split, listopad 2018.

SVEUČILIŠTE U SPLITU

KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET

DIPLOMSKI STUDIJ KEMIJSKE TEHNOLOGIJE

SMJER: MATERIJALI

PRIPREMA I KARAKTERIZACIJA PORTLAND CEMENTNOG KLINKERA NA POLUINDUSTRIJSKOJ PEĆI

DIPLOMSKI RAD

KATARINA RAJIĆ-MIŠKOVIĆ

Matični broj: 190

Split, listopad 2018.

UNIVERSITY OF SPLIT

FACULTY OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

GRADUATE STUDY OF CHEMICAL TECHNOLOGY

STUDY ORIENTATION: MATERIALS

PREPARATION AND CHARACTERIZATION THE PORTLAND CEMENT CLINKER PRODUCED AT THE SEMI INDUSTRIAL ROTATION KILN

DIPLOMA THESIS

KATARINA RAJIĆ-MIŠKOVIĆ

Parent number: 190

Split, October, 2018.

TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

DIPLOMSKI RAD

Sveučilište u Splitu

Kemijsko-tehnološki fakultet u Splitu

Diplomski 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. studenog 2017. godine.

Mentor: Izv. prof. dr. sc. Dražan Jozić

Pomoć pri izradi: Branimir Ljubičić, dipl. inž. kem. teh. (CEMEX Hrvatska d.d.)

PRIPREMA I KARAKTERIZACIJA PORTLAND CEMENTNOG KLINKERA NA POLUINDUSTRIJSKOJ PEĆI

Katarina Rajić Mišković, 190

Sažetak: Proizvodnja portland cementa predstavlja složen tehnološki proces u kojem se sirovina, vapnenac i glina, bitno mijenjaju i transformiraju termičkom obradom stvarajući cementni klinker koji nakon mljevenja s gipsom predstavlja konačni proizvod - portland cement. Klinker kao osnovni sastojak portland cementa dobiva se pečenjem sirovine koja sadrži okside kalcija, silicija, aluminija i željeza. Sinteriranjem pri temperaturi od oko 1450 °C nastaju minerali klinkera o kojima ovise konačna svojstva cementa poput čvrstoće, topline hidratacije, kemijske otpornosti, trajnosti i dr. U portland cementnom klinkeru formiraju se četiri glavna minerala klinkera i to: trikalcijev silikat (C_3S), dikalcijev silikat (C_2S), trikalcijev aluminat (C_3A) i tetrakalcijev aluminat - ferit (C_4AF). Proizvodnja portland cementa, počevši od kamenoloma do gotovog proizvoda, mora biti pod stalnim nadzorom i kontrolom. U eksperimentalnom dijelu rada pripravljena je sirovina na poluindustrijskom mlinu te je ista analizirana primjenom laserske difrakcije u cilju utvrđivanja distribucije i veličine čestica u pripravljenoj smjesi. Udjel korektivnih komponenti je određen elementarnom analizom primjenom XRF metode. Konačno dobiveni portland cementni klinker analiziran je primjenom metode difrakcije X-zraka (XRD), termogravimetrije/diferencijalne termogravimetrije i diferencijalne toplinske analize (TG/DTG-DTA) te optičkom mikroskopijom u tamnom polju. Rezultati mjerenja dobiveni korištenjem različitih instrumentih metoda na proizvedenom klinkeru ukazuju da su uvjeti u peći dostatni za sintezu minerala klinkera, međutim oscilacije koje su vidljive u usporedbi dobivenih rezultata na različim uzorcima klinkera ukazuju na oscijalacije u kvaliteti proizvedenog klinkera.

Ključne riječi: portland cement, klinker, minerali klinkera, mikroskopija, XRD

Rad sadrži: 65 stranica, 30 slika, 18 tablica, 18 literaturnih referenci

Jezik izvornika: hrvatski

Sastav Povjerenstva za obranu:

1. Prof. dr. sc.Matko Erceg – predsjednik
2. Doc. dr. sc. Damir Barbir – član
3. Izv. prof. dr. sc. Dražan Jozić - član-mentor

Datum obrane: (30. listopad 2018.)

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

BASIC DOCUMENTATION CARD

DIPLOMA THESIS

University of Split

Faculty of Chemistry and Technology Split

Graduate 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: PhD, Dražan Jozić, Associated professor

Technical assistance: Branimir Ljubičić B. Sc. Chem. Tech.(CEMEX Hrvatska d.d.)

PREPARATION AND CHARACTERIZATION THE PORTLAND CEMENT CLINKER PRODUCED AT THE SEMI INDUSTRIAL ROTATION KILN

Katarina Rajić Mišković, 190

Abstract: The production of the portland cement represents complicated technological process in which raw material, limestone and clay are fundementally changed and transformed by thermic treatment, producing cement clinker that after mixing with gypsum represents the final product – the portland cement. Clinker as the essential component of the Portland cement, is made by burning raw meal that containes oxides of calcium, silicon, aluminum and iron. By sintering at about 1450 ^{o}C, clinker minerals form that the final performance of cement depends, like hardness, thermal hydration, chemical resistance, durability and so on. In Portland cement clinker, four principal minerals are formed and that: tricalcium silicate (C_3S), dicalcium silicate (C_2S), tricalcium aluminate (C_3A) and tetracalcium alumo- ferrite (C_4AF). The production of Portland cement, starting at the quarry to the final product, must be under constant supervise and control. In the experimental part of the work, the raw material is prepared on semi industrial mill, and is analysed by laser diffraction apply to determine distribution and size of particles in the prepared mixture. The contribution of corrective components is determined by elemental analysis with the XRF method application. The final product – the portland cement clinker, is analized by use of the X-Ray Diffraction method (XRD), Thermogravimetry/Differential Thermogravimetry – Differential Thermal Analaysis (TG/DTG-DTA), and by optical microscopy in the darkfield. The results of the measurments aquired by different instrumental methods on the produced clinker show that conditions in the furnace are adequate for the synthesis of clinker minerals. However, oscilations of the results on the different clinker samples, indicate the oscilations of the quality of clinker product.

Keywords: Portland cement, clinker, clinker minerals, microscopy, XRD

Thesis contains: 65 pages, 30 figures, 18 tables, 18 references

Original in: Croatian

Defence committee:

1. Matko Erceg - PhD, full prof. chair person
2. Damir Barbir- PhD, assistant prof. member
3. Dražan Jozić – PhD, associate prof. Supervisor

Defence date: (October 30th, 2018.)

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

Diplomski rad je izrađen u Zavodu za anorgansku tehnologiju, Kemijsko-tehnološkog fakulteta u Splitu i u laboratoriju Cemex Hrvatska d.d. Kaštel Sućurac pod mentorstvom izv. prof. dr. sc. Dražana Jozića, u razdoblju od travnja do listopada 2018. godine.

Najveće hvala mojoj obitelji koji su mi omogućili studiranje i bili podrška, hvala svim prijateljima i kolegama na podršci i prijateljstvu.

Zahvaljujem se svom mentoru izv. prof. dr. sc. Dražanu Jozići na velikoj pomoći i savjetima pri osmišljavanju i izradi ovog Diplomskog rada, također zahvala i Branimiru Ljubičiću dipl. inž. kem. teh. na strpljivosti i otvorenosti za sva pitanja, kao i djelatnicima tvornice Sv. Kajo CEMEX Hrvatska d.d. u Solinu na ukazanoj pomoći prilikom izvedbe dijela eksperimentalnog rada.

ZADATAK DIPLOMSKOG RADA

U pogonu Sveti Kajo u Solinu Cemex Hrvatska d.d., na poluindustrijskoj peći pripraviti portland cementni klinker. U svrhu proizvodnje klinkera na poluindustrijskoj peći koristiti sirovinu pogodnu za proizvodnju portland cementnog klinkera iz uobičajenih sirovina koje se koriste i u industrijskoj proizvodnji CEMEX Hrvatska d.d. Osnovnu sirovinu iz kamenoloma osušiti i po potrebi korigirati s dodatkom troske, boksita, gipsa 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. Primjenom mikroskopije i difrakcije x-zraka na polikristalnim uzorcima klinkera utvrditi da li mineraloški sastav odgovara portland cementnom klinkeru. Na temelju provedenih analiza dobivenih uzoraka klinkera utvrditi jesu li procesni uvjeti pogodni za pripravu portland cementnog klinkera.

SAŽETAK

Proizvodnja portland cementa predstavlja složen tehnološki proces u kojem se sirovina, vapnenac i glina, bitno mijenjaju i transformiraju termičkom obradom stvarajući cementni klinker koji nakon mljevenja s gipsom predstavlja konačni proizvod - portland cement. Klinker kao osnovni sastojak portland cementa dobiva se pečenjem sirovine koja sadrži okside kalcija, silicija, aluminija i željeza. Sinteriranjem pri temperaturi od oko 1450 °C nastaju minerali klinkera o kojima ovise konačna svojstva cementa poput čvrstoće, topline hidratacije, kemijske otpornosti, trajnosti i dr. U portland cementnom klinkeru formiraju se četiri glavna minerala klinkera i to: trikalcijev silikat (C_3S), dikalcijev silikat (C_2S), trikalcijev aluminat (C_3A) i tetrakalcijev aluminat - ferit (C_4AF). Proizvodnja portland cementa, počevši od kamenoloma do gotovog proizvoda, mora biti pod stalnim nadzorom i kontrolom. U eksperimentalnom dijelu rada pripravljena je sirovina na poluindustrijskom mlinu te je ista analizirana primjenom laserske difrakcije u cilju utvrđivanja distribucije i veličine čestica u pripravljenoj smjesi. Udjel korektivnih komponenti je određen elementarnom analizom primjenom XRF metode. Konačno dobiveni portland cementni klinker analiziran je primjenom metode difrakcije X-zraka (XRD), termogravimetrije, diferencijalne termogravimetrije i diferencijalne toplinske analize (TG/DTG-DTA) te optičkom mikroskopijom u tamnom polju. Rezultati mjerenja dobiveni korištenjem različitih instrumentih metoda na proizvedenom klinkeru ukazuju da su uvjeti u peći dostatni za sintezu minerala klinkera, međutim oscilacije koje su vidljive u usporedbi dobivenih rezultata na različim uzorcima klinkera ukazuju na oscijalacije u kvaliteti proizvedenog klinkera.

Ključne riječi: portland cement, klinker, minerali klinkera, mikroskopija, XRD

SUMMARY

The production of the portland cement represents complicated technological process in which raw material, limestone and clay are fundementally changed and transformed by thermic treatment, producing cement clinker that after mixing with gypsum represents the final product – the portland cement. Clinker as the essential component of the Portland cement, is made by burning raw meal that containes oxides of calcium, silicon, aluminum and iron. By sintering at about 1450 ^{o}C, clinker minerals form that the final performance of cement depends, like hardness, thermal hydration, chemical resistance, durability and so on. In Portland cement clinker, four principal minerals are formed and that: tricalcium silicate (C_3S), dicalcium silicate (C_2S), tricalcium aluminate (C_3A) and tetracalcium alumo- ferrite (C_4AF). The production of Portland cement, starting at the quarry to the final product, must be under constant supervise and control. In the experimental part of the work, the raw material is prepared on semi industrial mill, and is analysed by laser diffraction apply to determine distribution and size of particles in the prepared mixture. The contribution of corrective components is determined by elemental analysis with the XRF method application. The final product – the portland cement clinker, is analized by use of the X-Ray Diffraction method (XRD), Thermogravimetry/Differential Thermogravimetry – Differential Thermal Analaysis (TG/DTG-DTA), and by optical microscopy in the darkfield. The results of the measurments aquired by different instrumental methods on the produced clinker show that conditions in the furnace are adequate for the synthesis of clinker minerals. However, oscilations of the results on the different clinker samples, indicate the oscilations of the quality of clinker product.

Keywords: Portland cement, clinker, clinker minerals, microscopy, XRD

Sadržaj

UVOD 1

1. OPĆI DIO 4

1.1. Podjela cementa 5

1.2. Proizvodnja portland cementa 7

1.3. Nomenklatura kemije cementa 10

1.4. Sirovine za portland cement 12

1.5. Cementni moduli 12

1.6. Pečenje i hlađenje portlandskog klinkera 14

1.7. Trofazni sustav CaO-Al_2O_3-SiO_2 16

1.8. Proces sinteriranja 18

1.9. Mineralne faze portland cementnog klinkera 22

1.9.1. Trikalcijev silikat, alit 22

1.9.2. Dikalcijev silikat, belit 23

1.9.3. Trikalcijev aluminat, aluminatna faza 23

1.9.4. Tetrakalcijev aluminat-ferit, alumoferitna faza 23

1.10. Promjene entalpije pri formaciji klinkera 23

1.11. Energetski utrošci suhog i mokrog postupka 25

1.12. Bogue-eva relacija 26

1.13. Hidratacija portland cementa 26

1.13.1. Hidratacija C_3S 27

1.13.2. Hidratacija C_2S 27

1.13.3. Hidratacija C_3A 28

1.13.4. Hidratacija C_4AF 28

2. EKSPERIMENTALNI DIO 31

2.1. Priprema sirovine za pečenje cementnog klinkera 32

2.2. Mljevenje sirovine u poluindustrijskom mlinu 32
2.3. Homogenizacija i granuliranje sirovinskog brašna 34
2.4. Doziranje sirovine u rotacijsku peć i klinkerizacija 35
2.5. Utvrđivanje granulometrijskog sastava metodom laserske difrakcije 36
2.6. Termogravimetrijska analiza uzoraka, TG/DTG-DTA 37
2.7. Mineraloška analiza s optičkim mikroskopom 38
2.8. Difrakcija X-zraka na polikristalnim uzorcima, XRD 40
2.9. Rendgenska floroscencijska metoda, XRF 40
3. RASPRAVA I REZULTATI 41
3.1. Karakterizacija sastava pripremljenog sirovinskog brašna 42
3.2. Kemijski sastav sirovinskog brašna, homogenizacija i granulacija 45
3.3. Karakteristike peći pri pečenju portlandskog klinkera 48
3.4. Kemijski sastav cementnog klinkera 49
3.5. Optička mikroskopija portlandskog klinkera 55
4. ZAKLJUČAK 59
5. LITERARURA 63

UVOD

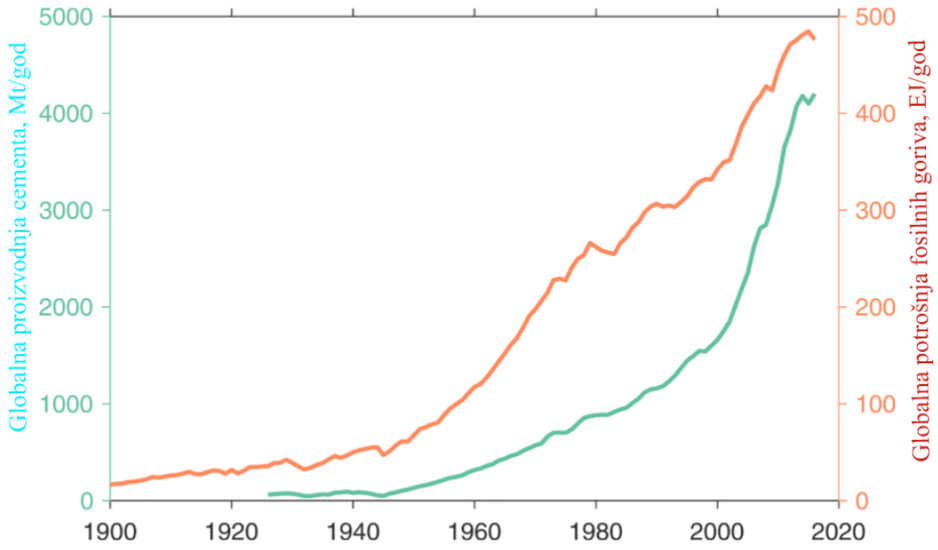
UVOD

Povijest hidrauličnih veziva seže još iz doba antike, a naročito vješti u proizvodnji su bili Rimljani. Nakon njih, tek u 18. stoljeću se povećao interes za proizvodnjom hidrauličnog veziva, s nizom patenata različitih autora. Službeno, početak proizvodnje portland cementa počinje 1824. godine zahvaljujući patentu Josepha Aspdina. Patent je bio dobar, no nije sadržavao naznaku točnih odnosa osnovnih sirovina i točno definirane temperature pečenja. Tek je 1844. godine, Englez Isaac Charles Johnson utvrdio točan odnos vapnenca i gline te potrebnu temperaturu pečenja (sinteriranja) za dobivanje portlandskog cementa dobre kvalitete. Nakon toga brzo se razvija industrija cementa; najprije u Engleskoj, a poslije u Francuskoj i Njemačkoj. [1]

Od tada do danas, industrija cementa bilježi veliki porast u proizvodnji iz godine u godinu te je nemoguće zamisliti današnju civilizaciju bez primjene cementnog veziva. Cement ima nezamjenjivu ulogu u graditeljstvu, gdje predstavlja netopljivo hidraulično mineralno vezivo u vodi, tj. vezivo koje pomiješano s vodom očvršćava i stvrdnjava na zraku i pod vodom te prelazi u čvrsto stanje, slično kamenu. Beton, čvrsta masa cementne paste predstavlja drugi najviše konzumiran materijal na zemlji nakon vode. [2]

Tehnološki proces proizvodnje cementa je vrlo zahtijevan, podrazumijeva eksploataciju mineralne sirovine iz kamenoloma, laporastog vapnenca ($CaCO_3$) i gline (sadrže oksida kalcija, silicija, aluminija i željeza) u omjeru 3:1, pripremu sirovine usitnjavanjem, sušenjem, mljevenjem. Najbitniji i najzahtijevniji postupak, s najvećim energetskim utroškom jest proizvodnja portlandskog cementnog klinkera pečenjem sirovinske smjese unutar rotacijske peći pri visokim temperaturama (1400-1500 ^oC), neophodne za nastanak temeljnih minerala, nositelja mehaničkih svojstva cementa: alit C_3S, belit C_2S, aluminatna C_3A i alumoferitna faza C_4AF. Slijedi korak mljevenja klinkera s 2-5 mas. % gipsa za nastanak cementa.

Proizvodnja cementa podrazumijeva konzumaciju ogromnih količina energije što rezultira visokim CO_2 otiskom. Ova proizvodnja je treći najveći izvor antropogenih emisija CO_2. Izvor emisije CO_2 potječe od oksidacije fosilnih goriva, karbonatne dekompozicije te krčenja šuma i drugih promjena zelenih površina. Tijekom proizvodnje, glavna komponenta $CaCO_3$ se zagrijava i raspada na CaO i CO_2, što se može stehiometrijski odrediti iz nastalog CaO. Posljednja istraživanja su pokazala da ovaj proces zajedno s promjenom zelenih površina rezultira 5 % emisijom CO_2 od ukupnog dijela u svijetu. Drugi izvor, sagorijevanje fosilnih goriva za postizanje temperatura peći iznad 1000 ^oC uz korištenje elektriciteta doprinosi dodatnih 60 % na vrhu procesnih emisija. Ukupna emisija iz cementne industrije doprinosi 8 % ukupnoj svjetskoj emisiji ugljikovog dioksida. [3]



Slika 1. Grafički prikaz globalne proizvodnje cementa i potrošnje fosilnih goriva [3]

Na slici 1 je prikaz ukupne globalne proizvodnje cementa i procjena globalnog istražnog tima: "The Global Carbon Project" ukupne emisije CO_2, nastale izgaranjem fosilnih goriva i proizvodnje cementa.Ove procjene se koriste za modeliranje globalne zajednice ugljika (engl. global carbon modelling community) kao dio razvoja globalnog ugljičnog troška. Stoga je važno da procjene budu što točnije. [3]

Najveći proizvođači su, očekivano, najviše naseljene zemlje svijeta poput Kine (2,5 milijardi tona godišnje) i Indije (280 milijuna tona godišnje) za 2015. godinu. [4] U Hrvatskoj iste godine je proizvedeno 2,4 milijuna tona portland i 0,1 milijun tona aluminatnog cementa. [5]

Cemetna industrija je doživila drastične promjene u procesu od početka proizvodnje do danas. U ovom radu je istraživana kvaliteta portland cementog klinkera dobivena pečenjem pogodne smjese osnovnih sastojaka polusuhim postupkom pečenja u poluindustrijskom laboratoriju tvornice Sv. Kajo, Cemex Hrvatska.

1. OPĆI DIO

OPĆI DIO

Europska norma, EN 197-1 definira cement: "Cement je hidrauličko vezivo, to znači fino mljeveni neorganski materijal koji, pomiješan s vodom, daje cemetno vezivo koje procesom hidratacije veže i otvrdnjava, te nakon otvrdnjavanja ostaje postojanog volumena također i ispod vode". Američka norma , ASTM C 150-94 za obični portland cement (engl. *Ordinary Portland Cement*, OPC) se razlikuje od europske i glasi: „Portland cement je hidrauličko vezivo proizvedeno mljevenjem u prah cementnog klinkera koji se sastoji uglavnom od hidrauličkih kalcijevih silikata, a obično sadrži jedan ili više oblika sulfata koji se dodaju pri mljevenju klinkera". [1]

1.1. Podjela cementa

Cement igra bitnu ulogu u graditeljstvu gdje se koristi kao vezivo, i pred njega se stavljaju mnogi zahtjevi u različitim uvjetima primjene. Prema tome postoje različite vrste i tipovi cementa, te je suvremena tehnologija proizvodnje različitih vrsta i tipova cementa je standardizirana. Na taj način se definira 6 različitih vrsta cementa:

1. *Silikatni ili portland cement (PC), čisti portland cement,*
2. *Portland cement s dodacima troske i/ili pucolana,*
3. *Bijeli cement,*
4. *Metalurški cement:*

a) cement visoke peći,

b) željezni portland cement,

5. *Pucolanski cement, i*
6. *Aluminatni cement (AC).* [6]

Ranije navedena europska norma EN 197-1 definira i klasificira cemente opće namjene u **tablici 1.** Tipovi cementa opće namjene označavaju se rimskim brojevima od I do V:

- CEM I, portland cement (jedna vrsta),
- CEM II, portland cement s dodacima (sedam grupa, ukupno 19 podvrsta),
- CEM III, metalurški cement (tri grupe),
- CEM IV, pucolanski cement (dvije grupe),
- CEM V, kompozitni cement (dvije grupe). [6]

Tablica 1. Podjela cementa prema EN 197-1:

Vrsta	Naziv	Oznaka
CEM I	Portland cement	CEM I
CEM II	Portland cement s dodatkom troske	CEM II/A-S, CEM II/ B-S
CEM II	Portland cement s dodatkom pucolana	CEM II/A-P, CEM II/B-P CEM II/A-Q, CEM II/B-Q
CEM II	Portland cement s dodatkom SiO_2 prašine	CEM II/A-D
CEM II	Portland cement s dodatkom letećeg pepela	CEM II/A-V, CEM II/B-V CEM II/A-W,CEM II/B-W
CEM II	Portland cement s dodatkom pečenog škriljevca	CEM II/A-T, CEM II/B-T
CEM II	Portland cement s dodatkom vapnenca	CEM II/A-L, CEM II/B-L CEM II/A-LL, CEM II/B-LL
CEM II	Portland miješani cement (miješani dodatak)	CEM II/A-M, CEM II/B-M
CEM III	Metalurški cement s 35-65 % troske Metalurški cement s 66-80 % troske Metalurški cement s 81-95 % troske	CEM III/A CEM III/B CEM III/C
CEM IV	Pucolanski cement s 11-35 % pucolana Pucolanski cement s 36-55 % pucolana	CEM IV/A CEM IV/B
CEM V	Miješani cement s 16-30% troske i 18-30% pucolana Miješani cement s 31-50% troske i 31-51 % pucolana	CEM V/A CEM V/B

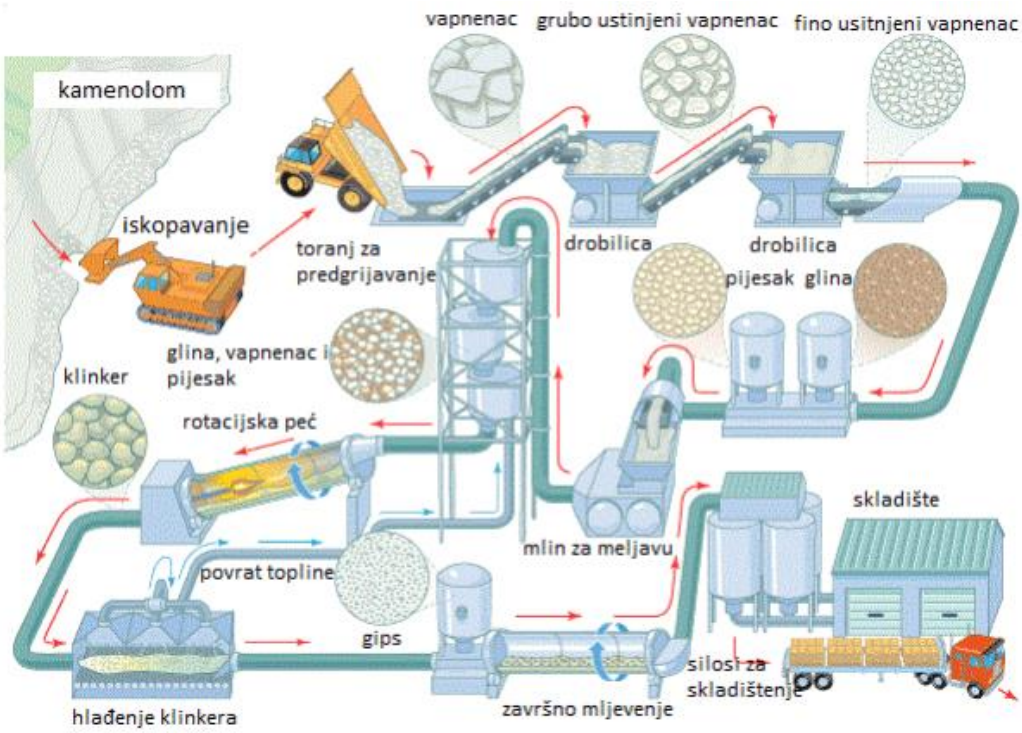
S – granulirana troska (žgura) visokih peći, **D** – elektrofilterski SiO_2 prah (silica fume), **P** – prirodni pucolan, **Q** – prirodni pucolan termički obrađen, **V** – leteći pepeo pucolanskih svojstava, **W** – leteći pepeo pucolanskih i hidrauličnih svojstava, **T** – škriljevac pečen na oko 800 ^oC, **LL** – vapnenac s najviše 0,20 % ugljika organskog porijekla, **L** – vapnenac s najviše 0,50 % ugljika organskog porijekla, **M** – mješavina dodataka, **A** - dodatak 6-20%, **B** - dodatak 21-35%, 32,5; 42,5; 52,5 Razred čvrstoće normiran nakon 28 dana, **R** - visoka rana čvrstoća nakon 2 dana, **N** -obična rana čvrstoća nakon 2 dana.

1.2. Proizvodnja portland cementa

Tehnološki proces proizvodnje portland cementa je složen, pri čemu sirovina bitno izmijeni svoj sastav i svojstva transformacijom u portlandski klinker. Nakon mljevenja klinkera uz dodatak gipsa dobiven je cementni prah koji pomiješan s vodom ponovno mijenja svoj sastav i ima ulogu veziva.

Proces proizvodnje cementa **(slika 2)** uključuje sljedeće faze:

- Eksploataciju mineralnih sirovina,
- Pripremu (oplemenjivanje i homogenizaciju) mineralnih sirovina za proizvodnju klinkera,
- Miješanje mineralnih sirovina i proizvodnja klinkera i
- Mljevenje klinkera i dodavanje aditiva te pakiranje cementa. [7]



Slika 2. Tehnološki proces proizvodnje portland cementa. [7]

Sirovina za portland cement je smjesa karbonatne i glinene komponente s približnim omjerom 3:1. Mineralna sirovina se eksploatira iz rudnika bušenjem i miniranjem ili strojnim iskopom. Dobiveni materijal je nejednolikog granulometrijskog i kemijskog sastava, to su komadi stijene veličine od nekoliko milimetara do 1,5 m i više. Materijal nadalje ulazi u

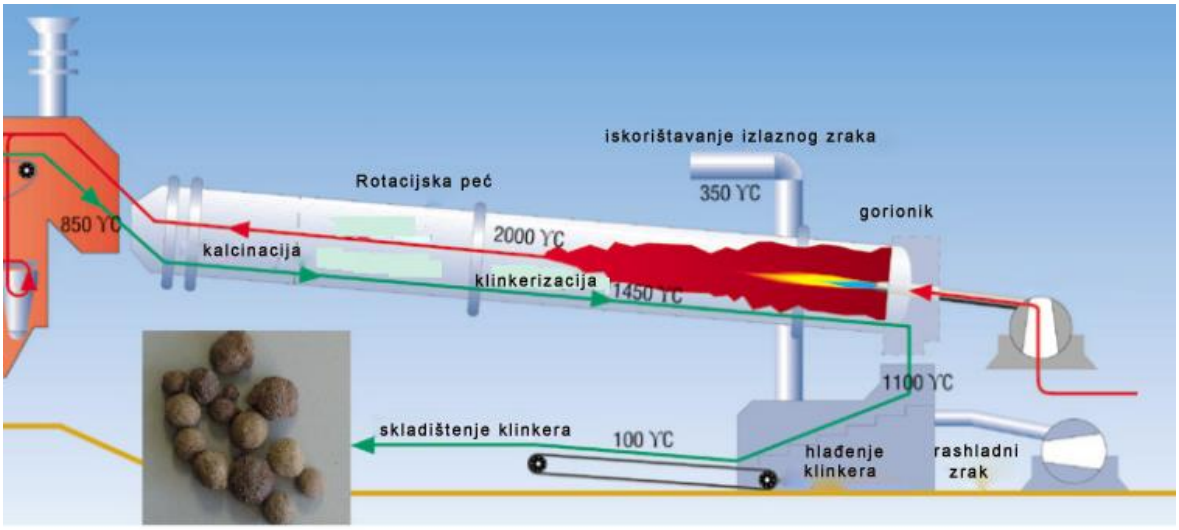
drobilicu gdje se sirovina usitnjava u rasponu 15-30 mm. Ujednačeni kemijski sastav mineralne sirovine vrlo je važan za kvalitetu i svojstva cementa, stoga se mineralna sirovina predhomogenizira.

Iskopana sirovina se homogenizira već pri utovaru i transportu ukoliko je povoljan mineraloški sastav ležišta. Danas se uglavnom predhomogenizacija odvija na hrpama tako što se sirovina slaže na hrpu vertikalno u slojevima, a eksploatira horizontalno presijecajući slojeve. Ovako homogenizirani i granulometrijski obrađeni materijal čini ulazni materijal postrojenje tijekom proizvodnje cementa. Nadalje, materijal se melje u mlinu na veličinu zrna ispod 90 μm i potom se dozira preko vage u protustrujni ciklonski izmjenjivač topline.

Izmiješana sirovina zagrijava se u tornju za predgrijavanje ili predgrijaču. Predgrijač je niz od 4 do 5 zračnog ciklona gdje sirovinsko brašno prolazi kroz protustruju vrućeg zraka, stvorenu od topline peći i topline hlađenja klinkera. Na taj način je omogućen vrlo učinkovit prijenos topline na čestice sirovine, koja se pri tome djelomično kalcinira i oslobađa od vlage prije ulaska u rotacijsku peć.

Nakon predkalcinatora materijal ulazi u rotacijsku peć **(slika 3),** čelični cilindar promjera nekoliko metara i dužine 50-200 m, iznutra obložen opekom u svrhu zaštite metalne konstrukcije peći i smanjenja toplinskih gubitaka. Peć je postavljena pod blagim nagibom i na donjem kraju se nalazi plamenik te se sirovinsko brašno dozira u gornji kraj peći. Blagi nagib peći gura materijal prema dnu peći, gdje se pri višim temperaturama peći (1400-1500 °C) odvijaju složene kemijske reakcije sinteriranja te nastaju crno-sive granule, klinker. Na izlazu iz peći, klinker se naglo hladi, melje i miješa s 2-5 % gipsa. Proizvedeni portland cement se puni u silos, potom pakira i transportira. [7]

Opisani proces je suhi postupak proizvodnje cementa i najčešće je korišten proces danas radi minimaliziranih energetskih gubitaka i smanjene dužine peći zahvaljujući sustavu ciklonskog predgrijača i predkalcinatora.



Slika 3. Rotacijska peć za proizvodnju klinkera portland cementa. [7]

Postoje četiri različita načina proizvodnje cementnog klikera s opisanim karakteristikama u nastavku:

- Suhi postupak: sirovinsko brašno se dozira u ciklonski predgrijač ili u predkalcinator peći ili u nekim slučajevima se dozira u dugu peć s lančanim unutrašnjim predgrijačima.
- Polusuhi postupak **(slika 4)**: suho sirovinsko brašno se granulira s vodom i dozira u rešetkasti predgrijač prije ulaska u peć, ili u nekim slučajevima u dugu peć opremljenu s unutrašnjim križastim predgrijačima.
- Polumokri postupak: sirovinskom mulju se naprije odvaja voda u filtarskim prešama. Zatim, nastali filtarski kolač je ili ekstrudiran u granule ili je doziran u rešetkasti predgrijač, ili je direkno doziran u sušilicu filtarskog kolača za proizvodnju sirovinskog brašna prije ulaska u predgrijač/predkalcinator peći.
- Mokri postupak: sirovinski mulj je doziran direkno u dugu rotacijsku peć opremljenu s unutrašnjim sustavom za sušenje/predgrijavanje (konvencionalni mokri postupak), ili je odveden u sušilicu mulja prije predrgrijača/predkalcinatora peći (suvremeni mokri proces). [8]

1.3. Nomenklatura kemije cementa

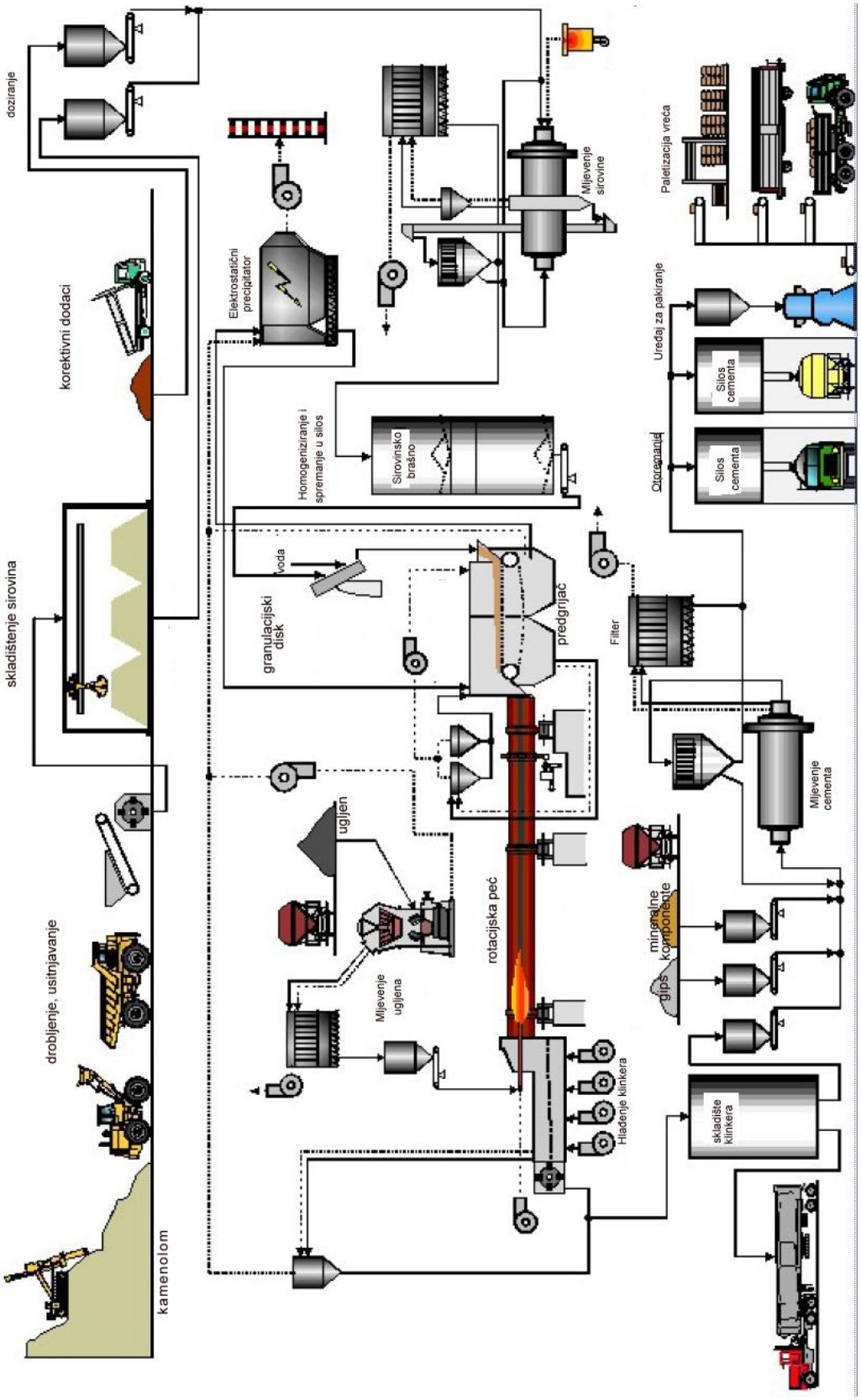
Uobičajen način označavanja spojeva u kemiji cementa je pomoću kratica. Korištenje kratica pojednostavljuje zapis složenih spojeva koji nastaju u kemiji cementa. U **tablici 2** su prikazane karakteristične kratice oksida, dok **tablica 3** prikazuje kratice glavnih minerala portland cementa i produkata hidratacije portland cementa.

Tablica 2. Karakteristične oznake koje se koriste u kemiji cementa.

Oznaka	Empirijska formula	Oznaka	Empirijska formula
C	CaO	**M**	MgO
S	SiO_2	**K**	K_2O
A	Al_2O_3	**N**	Na_2O
F	Fe_2O_3	**P**	P_2O_5
H	H_2O	**T**	TiO_2
$\overline{\mathbf{S}}$	SO_3	$\overline{\mathbf{C}}$	CO_2

Tablica 3. Oznake minerala klinkera portland cementa i glavnih produkata hidratacije cementa.

Oznaka	Empirijska formula	Naziv
C_3S	$3CaO \cdot SiO_2$	trikalcijev silikat, alit, (Ca_3SiO_5)
C_2S	$2CaO \cdot SiO_2$	dikalcijev silikat, belit, (Ca_2SiO_4)
C_3A	$3CaO \cdot Al_2O_3$	trikalcijev aluminat, ($Ca_3Al_2O_6$)
C4AF	$4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3$	tetrakalcijev aluminat ferit, ($Ca_4Al_2Fe_2O_{10}$)
$C\overline{S}H_2$	$CaO \cdot SO_3 \cdot 2H_2O$	kalcijev sulfat dihidrat, ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$)
$C\overline{S}H_{0.5}$	$CaO \cdot SO_3 \cdot 1/2H_2O$	kalcijev sulfat poluhidrat, ($CaSO_4 \cdot 1/2H_2O$)
$C\overline{C}$	$CaO \cdot CO_2$	kalcijev karbonat, ($CaCO_3$)
C-S-H		kalcijev silikat hidrat promjenjiva sastava
Aft		tetrakalcijev aluminat ferit trisulfat hidrat
Afm		tetrakalcijev aluminat ferit monosulfat hidrat



Slika 4. Shematski prikaz proizvodnje cementa polusuhim postupkom. [8]

1.4. Sirovine za portland cement

Sirovina za proizvodnju portland cementa se sastoji od prosječno 74,5 % vapnenca i 25,5 % gline, te sirovinska smjesa može biti prirodna ili umjetno pripremljena. Sirovina mora sadržavati u dostatnoj količini spojeva Ca, Si, Al, Fe koji se često u kemiji cementa iskazuju u oksidnoj formi kao CaO, SiO_2, Al_2O_3 i Fe_2O_3. Lapor (laporac) ili tupina je prirodna mješavina vapnenca i gline nastala taloženjem riječnog mulja mlađih geoloških formacija. Hrvatska je jedna od rijetkih država na svijetu koja raspolaže prirodnim ležištima lapora, a najbogatija ležišta nalaze se u Dalmaciji, na području između Splita i Makarske. Vapnenac je po kemijskom sastavu kalcijev karbonat ($CaCO_3$) i vrlo je raspostranjen. Glinena komponenta je glavni izvor SiO_2 komponente i drugih "minor" komponenata. Po kemijskom sastavu to je hidrosilikat aluminija ($Al(Si_2O_5)(OH)_4 \cdot nH_2O$). U nedostatku pojedinih kompenata, sirovinskoj smjesi se dodaju korekcijski dodaci. Tako se za nedostatak SiO_2 najčešće dodaje kvarcni pijesak, glina s visokim sadržajem SiO_2 i industrijski otpadni materijali kao što su troska iz visoke peći za proizvodnju sirovog željeza, kotlovska troska i leteći pepeo iz termoelektrana u kojima se koristi ugljen kao energent. [1]

Udjeli karakterističnih oksida u portlandskom klinkeru prikazani su u **tablici 4.**

Tablica 4. Prosječni kemijski sastav portlandskog klinkera.

Sastojak	mas. %	Sastojak	mas.%
SiO_2	16-26	CaO	58-67
Al_2O_3	4-8	MgO	1-5
Fe_3O_3	2-5	Na_2O+K_2O	0-1
Mn_2O_3	0-3	SO_3	0,1-2,5
TiO_2	0-0,5	P_2O_5	0-1,5
Gub. žarenjem	0-0,5	-	-

1.5. Cementni moduli

Da bi se pri sastavljanju sirovine dobio optimalni odnos glavnih oksida, određuje se i stalno kontrolira, analizom sirovine prije pečenja i kontrolom nakon pečenja, međusobni odnos masenih udjela gore navedenih oksida koji se u kemiji cementa nazivaju i cementni moduli. [9]

Hidraulični modul (HM), daje odnos baznog prema kiselim oksidima, i ukoliko je viši, utoliko je viši sadržaj CaO, pa takav cement bubri, tj. pokazuje neravnomjernu promjenu volumena. Veličina silikatnog modula (SM) pokazuje odnos sadržaja slicijevog oksida i oksida aluminija i željeza u sirovinskoj smjesi. Ukoliko je SM viši, potrebna je viša temperatura sinteriranja, što ukazuje na potrebu da se u cilju uštede goriva i dugotrajnijeg rada peći izvrši korekcija ovog modula, odnosno da se snizi uvođenjem komponenata koje sadrže Al_2O_3 i Fe_2O_3. Aluminatni modul (AM), ustvari predstavlja odnos Al_2O_3 prema Fe_2O_3. Kada je AM = 1, tada obično takav cementni klinker sadrži uglavnom Fe_2O_3. Ovaj cement pokazuje vrlo nisku toplinu hidratacije, polagano vezanje i neznatno skupljanje. Viši AM, uz istodobni niski silikatni modul, karakterizira cemente s brzim vezanjem koji trebaju i veći sadržaj gipsa za regulaciju vezanja. Stupanj zasićenja (SZ) s vapnom je modul koji pokazuje kakav se sadržaj vapna (CaO) može kemijski vezati s oksidima silicija, aluminija i željeza. Ako se prekorači gornja granica ovog modula, vapno se ne bi imalo s čime vezati, te dijelom bi ostalo kemijski nevezano u obliku slobodnog vapna, koji bi štetno utjecao na gotov proizvod. [9]

$$\mathrm{HM} = \frac{\mathrm{CaO}}{(\mathrm{SiO_2})+(\mathrm{Al_2O_3})+(\mathrm{Fe_2O_3})} \quad \textbf{(1)}$$

$$\mathrm{SM} = \frac{\mathrm{SiO_2}}{(\mathrm{Al_2O_3})+(\mathrm{Fe_2O_3})} \quad \textbf{(2)}$$

$$\mathrm{AM} = \frac{\mathrm{Al_2O_3}}{\mathrm{Fe_2O_3}} \quad \textbf{(3)}$$

$$SZ = \frac{100\cdot(\%CaO)}{2{,}8\cdot(\%SiO_2)+1{,}2(\%Al_2O_3)+0{,}65(\%Fe_2O_3)} \quad \textbf{(4)}$$

Stupanj zasićenja (SZ) definira maksimalno mogući sadržaj CaO u sirovini ili cementu, i računa se iz podataka kemijske analize. Stupanj zasićenja vapnom 100 u PC klinkeru, odnosno cementu označava gornju granicu preko koje sadržaj CaO ne smije preći, jer se tada višak CaO nema čime kemijski vezati i zaostaje kao slobodno vapno. Stupanj zasićenja običnih, normalnih portland cemenata obično iznosi 85 – 102. Dodaci troske visoke peći ili pucolana klinkeru snižavaju stupanj zasićenja cementa. [9]

1.6. Pečenje i hlađenje portlandskog klinkera

Pečenje i hlađenje je u tehnološkom i ekonomskom pogledu, najostjetljivije faze proizvodnje. Pečenjem se sirovinska smjesa pri visokim temperaturama razmekša i djelomično topi (sinterira), kako bi u takvoj napola tekućoj fazi pojedine njene čestice mogle reagirati odnosno dati nove kemijske spojeve koji će cementu dati vezivna svojstva. Toplinska obrada pripremljene sirovinske smjese za proizvodnju cementnog klinkera ili pečenje klinkera radi uštede energije se vrši u postrojenju koje se sastoji od slijedećih uređaja:

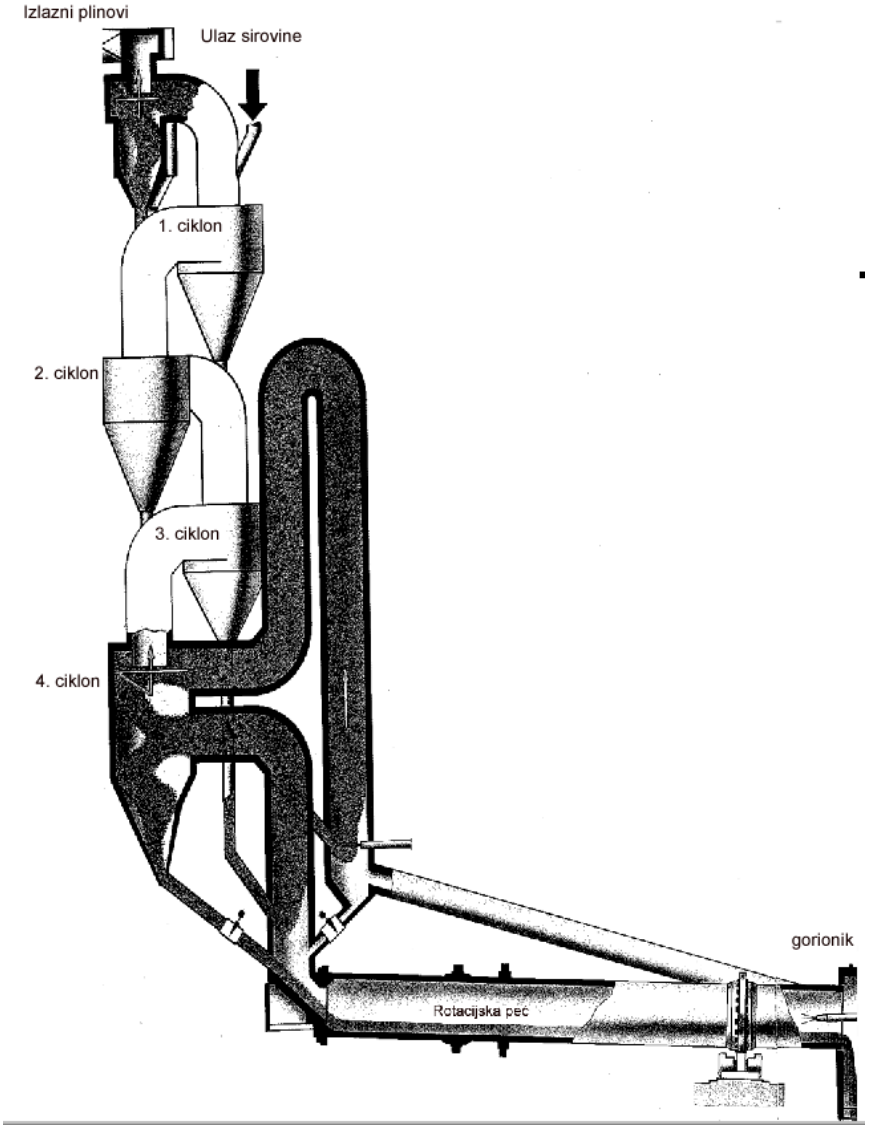
- Predgrijača - izmjenjivača topline,
- Rotacijeske peći za pečenje klinkera **,**
- Hladnjaka za klinker,
- Pomoćnih uređaja i
- Uređaja za otprašivanje. [10]

Uređaji su sukcesivno povezani ili integrirani u jednu cjelinu. Nadalje, **slika 5**, prikazuje simboličan shematski prikaz toplinske obrade portland cementne sirovine.

Sirovinsko brašno se iz silosa za homogenizaciju uvodi u sustav višestupanjskih ciklonskih predgrijača, tj. izmjenjivača topline koji su vertikalno postavljeni, jedan iznad drugog. Sirovinska smjesa se najprije uvodi u najviše postavljeni, prvi ciklon odnosno 1. stupanj predgrijavanja gdje se miješa s izlaznim plinovima koji u protustruji dolaze iz rotacijske peći. Izmjenivači topline u cjelini rade prema načelu protustrujne izmjene, a svaki stupanj po načelu istosmjerne izmjene. Nakon 1. stupnja, smjesa ulazi u 2. stupanj ciklona i tako redom prema dolje, iz 3. stupnja preko predkalcinatora i 4. stupnja ciklona smjesa ulazi u rotacijsku peć. Miješanje plina i sirovinskog brašna, separacija i ponovno miješanje pri višim temperaturama, u sustavu predgrijača osiguravaju značajnu promjenu entalpije između i sirovinskog brašna. Na ovaj način se sirovinsko brašno predgrijava do temperature 840 ºC, a ulazni plin napušta 1. stupanj ciklona temperaturom od 340 ºC.

Uvođenjem tercijalnog zraka pomoću kanala iz hladnjaka klinkera u predkalcinator, sirovinsko brašno iz izmjenjivača topline ulazi u predkalcinator u kojem postiže temperaturu od 850 ºC do 900 ºC uz stupanj kalcinacije (otpuštanje CO_2) od oko 95 %. Nakon predkalcinatora sirovinsko brašno ulazi u rotacijsku peć koja je pod blagim nagibom i lagano

se okreće na način da se sirovina kreće od višeg kraja prema nižem. Potrebna temperatura za pečenje u peći se postiže izgaranjem goriva na donjem kraju peći. Klinkerizacija počinje iznad 1250 ºC, a završava pri 1400-1450 ºC. Temperatura peći je najviša u donjem dijelu peći. Ispečeni portland klinker se s maksimalne temperature naglo hladi u hladnjaku klinkera da bi se zadržala, "zamrzla" struktura koja nastaje pri najvišoj temperaturi pečenja. Bez ovog stupnja, polaganim hlađenjem bi došlo do raspada minerala klinkera (najviše C_3S) i nastajanja spojeva bez vezivnih svojstava.

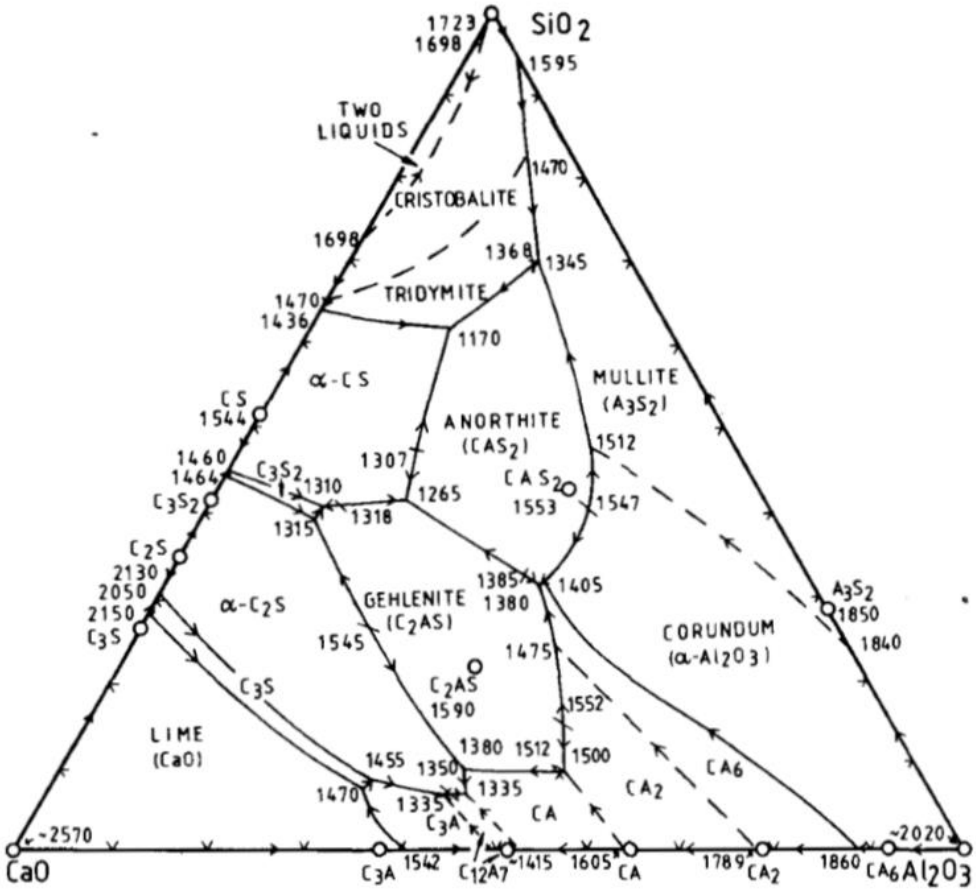


Slika 5. Shematski prikaz uređaja za pečenje cementnog klinkera s višestupanjskim predgrijačem, predkalciniratorom, rotacijskom peći i hladnjakom klinkera. [8]

Ovaj povoljan učinak u potrošnji topline je rezultat same konstrukcije pregrijača u kojima se pomoću vrućih otpadnih plinova predgrijava sirovinsko brašno i izlazi iz predgrijača sa stupnjem kalcinacije (dekarbonizacije) od 50 %. [1]

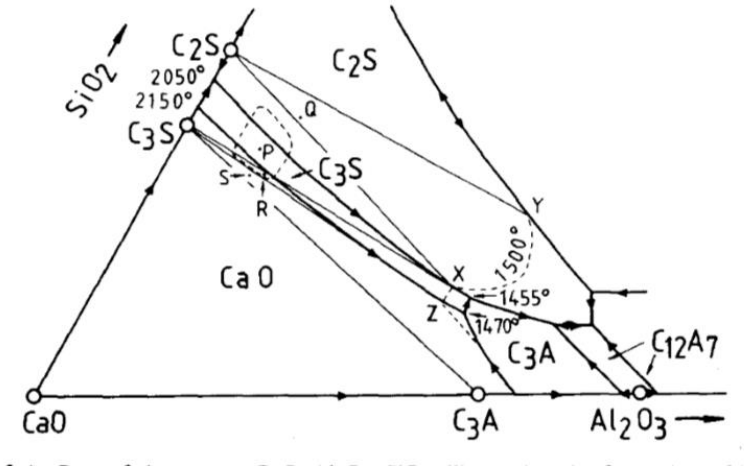
1.7. Trofazni sustav CaO-Al_2O_3-SiO_2

Od velike važnosti je poznavanje trofaznog sustava CaO-Al_2O_3-SiO_2 za preliminarno razumijevanje kemije s naglaskom na formaciju portland cementnog klinkera, s obzirom da navedeni oksidi sačinjavaju 90 mas. % portlandskog cementa. Na stranicama trokuta trokomponentnog prikaza **(slika 6)** upisani su sastavi za spojeve koji nastaju u dvokomponentnom sustavu. Spajanjem točaka koje označavaju sastave pojedinih dvokomponentnih spojeva dobiven je skup trokuta. Svaki od tih trokuta određuje područje onog kemijskog spoja iz kojeg će se, nakon ravnotežne kristalizacije, stvoriti proizvod čiji je mineralni sastav određen kemijskim spojevima označenim na vrhovima trokuta. [9]



Slika 6. Sustav CaO-Al_2O_3-SiO_2. [11]

Unutar cementne peći, maksimalno postignuta temperatura smjese, tipično nazvana temperatura klinkerizacije iznosi 1400-1450 ^{o}C i pri ovoj temperaturi, mješavina je djelomično rastaljena. Za mješavinu čistog CaO-Al_2O_3-SiO_2 sustava potrebna je i viša temperatura za postizanje jednakog učinka. [11] Posljedica prisutnosti taline u peći je ta da se značajno ubrzavaju reakcije nastajanja ključnih minerala cementnog klinkera alita i belita iz sirovinske smjese. Iako prisutnost C_3A ne doprinosi konačnoj čvrstoći cementa i betona, ova faza (točnije, prisutnost aluminijevog oksida) je veoma važna jer djeluje kao topitelj i odgovorna je za stvaranje taline. [9]



Slika 7. Dio sustava CaO-Al_2O_3-SiO_2, ilustracija formacije portlandskog klinkera.

Najbliži sastav čistog CaO-Al_2O_3-SiO_2 sustava sa sadržajem tipičnih PC minerala klinkera leži unutar zaokruženog dijela oko točke P, s omeđenim vrhovima trokuta C_3S i C_2S faze, te 1500 ^{o}C izoterme (slika 7). Od svih skupova trokuta najvažniji je trokut C_3S-C_2S-C_3A, jer se u proizvodnji teži da mineralni sastav proizvoda pečenja klinkera bude smjesa ovih spojeva. Nasuprot tome, idealan klinker može sadržavati samo silikate kalcija, C_3S i C_2S (nosioci čvrstoće), no iz ekonomskih razloga se ne priprema. Za bolje razumijevanje ovakvog sustava, pri hlađenju taline sastava P, C_3S prvi kristalizira, a talina se odvaja od nastalih kristala sve do granice između primarnih faznih polja C_3S i C_2S. Tada oboje, C_3S i C_2S kristaliziraju, a tekuća faza se pomijera duž ove granice sve do izoterme 1500 ^{o}C. Za postojeće uvjete u pripravi cementnog klinkera, cijela mješavina nikada nije u potpunosti rastaljena, što vodi različitim faznim ravnotežama, ali rezultirajući fazni skup mora biti jednak. Kristali C_3S i C_2S u kontaktu s talinom mogu narasti do relativno velikih dimenzija,

uobičajeno do 30μm. Nadalje, hlađenjem, tekuća faza očvršćava i proizvodi još finozrnatog materijala.

Ako je početna točka Q, koja se nalazi u trokutu C_2S-X-Y, u ravnoteži pri 1500 ºC nastat će čvrsta faza C_2S i talina sastava kao na krivulji XY. Za početni sastav kao u točki R koja se nalazi u trokutu C_3S-X-Z pri istim uvjetima nastat će čvrsta faza C_3S i talina sastava kao na krivulji XZ. Za svaki sastav koji leži ispod pravca C_3S-Z u ravnoteži pri 1500 ºC nastat će smjesa komponenti u kojoj će sigurno biti i čvrsti CaO. [11]

U proizvodnji cementnog klinkera, vrlo bitno je izbjeći nastanak veće od minimalno potrebne količine slobodnog vapna (CaO_{slob}) u finalnom produktu, a u suprotnom, poželjno je povećati sadržaj C_3S. Za sustav ispod linije C_3S-Z zahtijeva se da kristali CaO potpuno otope pri temperaturi klinkerizacije, što je vrlo spor proces. Granična linija C_3S-Z predstavlja ograničenje CaO u smjesi. Temperaturni interval moguće klinkerizacije povezuje se sa linijom C_3S sustava pri invarijantnoj točki 1470 ºC, uključujući CaO, C_3S, C_3A i talinu, te se ta linija koristi za definiranje gornje granice CaO sadržaja, što se u praksi računa iz stupnja zasićenja ili SZ (engl. *Lime Saturation Factor, LSF*). [11]

1.8. Proces sinteriranja

Proces u kojem je dio sirovinskog materijala u rastaljenom stanju, a drugi dio u čvrstom naziva se sinteriranje. Djelomično rastaljeni površinski dio predstavlja intersticijsku fazu između čvrstih čestica. Talina je ključna za klinkerizaciju i stvara se najprije od oksida glinene sirovinske komponente. Prije pojave taline dio oksida iz sirovinske smjese reakcijama u čvrstoj fazi u intervalu 600-1250 ºC stvara slijedeće faze:

$$CA \rightarrow C_{12}A_7 \rightarrow C_3A \quad \textbf{(5)}$$

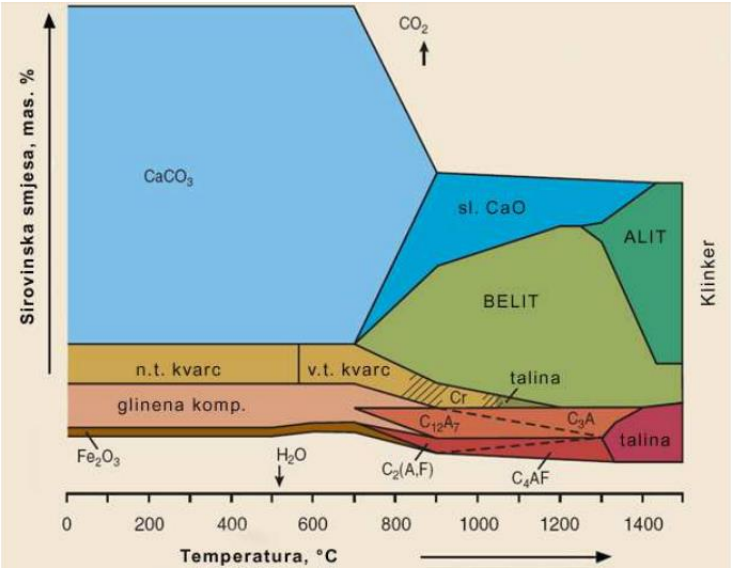
$$CF \rightarrow C_2F \rightarrow C_4AF \quad \textbf{(6)}$$

$$CS \rightarrow C_3S_2 \rightarrow C_2S \quad \textbf{(7)}$$

Iznad temperature klinkerizacije 1250 ºC, a inače u rasponu temperatura 1400-1450 ºC nastaje reakcija:

$$C_2S + C \rightarrow C_3S \quad \textbf{(8)}$$

Nastajanje klinkerskih minerala u ovisnosti o sastavu sirovinske smjese i temperaturi u rotacijskoj peći prikazano je na **slici 8.**

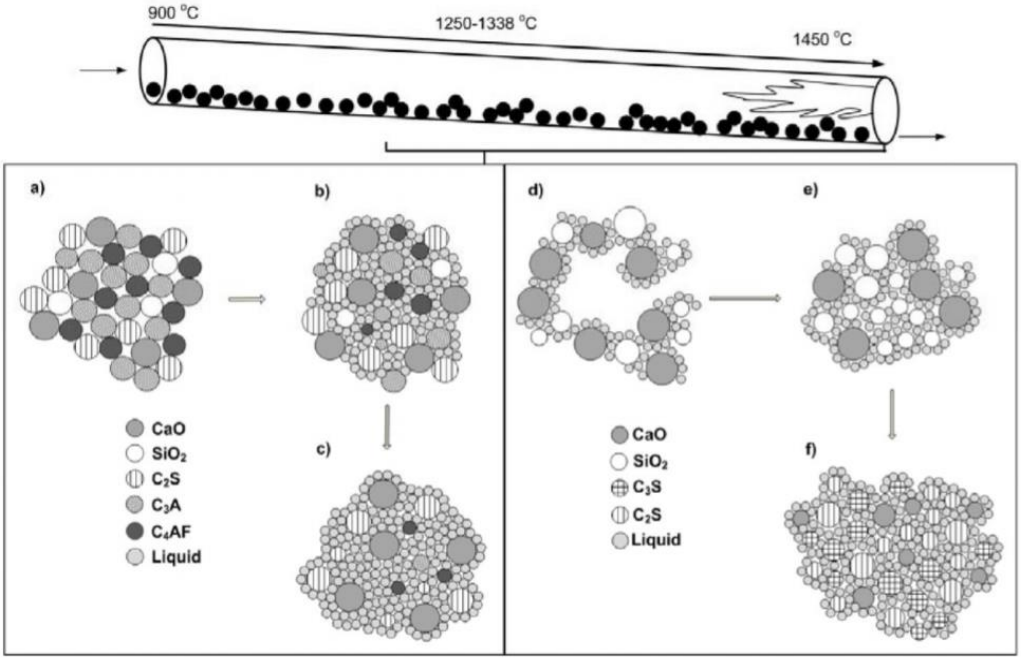


Slika 8. Shematski prikaz nastajanja klinkerskih minerala u ovisnosti o sastavu sirovinske smjese i temperaturi u rotacijskoj peći.

Tipične reakcije proizvodnje cementnog klinkera su slijedeće:

Reakcije ispod 1300 ^{o}C od kojih su najznačajnije dekompozicija kalcita (kalcinacija), dekompozicija glinenih komponenti i reakcija kalcita s kvarcom ili glinenim mineralima, tvoreći belit, aluminat i ferit. Disocijacija kalcita ($CaCO_3$) je vrlo endotermna reakcija, a javlja se pri tlaku od 0,101 kPa i temperaturi od 894 ^{o}C. Međutim, ukoliko je parcijalni tlak CO_2 nizak, ili ako je karbonat pomiješan s kvarcnim i glinenim komponentama, dekarbonizacija postaje značajna već pri 500-600 ^{o}C. Dekompozicija glinenih minerala počinje pri 100-300 ^{o}C izdvajanjem vode u međuslojevima. Pri 300-400 ^{o}C se javlja dehidroksilacija tj. izdvajanje vode u obliku OH^- grupa, a značajnija postaje pri 500-600 ^{o}C. Iznad 1100 ^{o}C nastaje mulit. Raspad kvarca (SiO_2) počinje pri 573 ^{o}C i nastaje α-kvarc koji je nestabilan sve do tridimita, pri temperaturama 867-1470 ^{o}C, iznad 1470 ^{o}C nastaje kristobalit. Transformacija kvarca iz jednog oblika u drugi je vrlo spora u odsutnosti drugih komponenti, uz čiji dodatak se ubrzavaju pa kristobalit nastaje već iznad 1000 ^{o}C. [11] Navedeni razlozi pogoduju i ranijem nastanku C_2S. Belit se formira unutar rotacijske peći pri 900-1250 ^{o}C reakcijom čistog CaO i SiO_2, što je vrlo složen proces u peći i ovisi o mnogim parametrima. Osim belita, C_2S, reakcijom vapna i kvarca u drugom slučaju mogu nastati C_3S_2 i CS, ali i alit pri temperaturama iznad 1250 ^{o}C. Nastajanje različitih faza je moguće difuzijom Ca^{2+} kroz čvrsti materijal što ovisi o temperaturi, koncetraciji dviju

komponenti i korištenim načinom pripreme sirovinskog materijala. [12] Talina je formirana u manjem udjelu u ovom dijelu, ali ima bitan učinak na reakcije u nastavku.



Slika 9. Rastaljena i granulirana forma. a) Klinker sadrži kristale sustava četiri oksida sve do temperature između 1220-1338 °C. b) Početak taljenja, C_3A, C_4AF, i SiO_2 se tale. c) C_2S se djemomično tali ukoliko je SiO_2 cijeli potrošen. d) CaO i SiO_2 su okružene talinom i formom poroznih granula. e) Gušće granule su formirane, tijekom grupiranja malih čestica u granule.

Reakcije pri 1300-1450 °C (reakcije klinkerizacije) su topljenje feritne i aluminatne faze s nešto belita, nodulizacija, reakcija slobodnog vapna s neproreagiranim SiO_2 i dijelom belita kako bi nastao alit, polimorfna promjena belita u α formu, rekristalizacija i kristalni rast alita i belita te isparavanje hlapljivih komponenti. U ovom temperaturnom području prisutna je talina (slika 9), sastavljena uglavnom od aluminata i ferita i 20-30 % smjese u tekućem stanju. [11] U ovom temperaturnom području nastaje najpoželjnija faza portland cementnog klinkera i to mineral alit, koji je važan zbog svojih hidrauličnih svojstava. Njegov nastanak je moguć u prisutnosti CaO u reakcijama čvrsto-čvrsto, čvrsto-tekuće i tekuće-tekuće i termodinamički je stabilan iznad 1250 °C. Reakcija formiranja ovog minerala je uvjetovana difuzijom Ca^{2+} kroz tekuću fazu. [12] Materijal se oblikuje u vrlo tvrde granule, nodule i izlazi iz peći, ulazi u prostor gdje se hladi u formiranoj masi klinkera.

Sumirano, karakteristične reakcije i nastale faze s odgovarajućim temperaturama pri proizvodnji portlandskog klinkera su:

- Ispod 800 ^{o}C stvara se $CaO{\cdot}Al_2O_3$ ili CA, a moguće i $CaO{\cdot}Fe_2O_3$ tj. CF,
- Između 800-900 ^{o}C započinje stvaranje $CaO{\cdot}SiO_2$ ili CS, koji se transformira kod oko 1000 ^{o}C u spojeve s većim sadržajem CaO,
- Između 900-950 ^{o}C nastaje $5CaO{\cdot}3Al_2O_3$ ili C_5A_3 odnosno $C_{12}A_7$ koji se kao takav može naći i u gotovom proizvodu,
- Između 950-1200 ^{o}C stvara se $2CaO{\cdot}SiO_2$ ili C_2S koji također ostaje u gotovom proizvodu,
- Između 1200-1300 ^{o}C stvara se $3CaO{\cdot}Al_2O_3$ ili C_3A koji po svoj prilici prelazi u aluminatferitnu fazu $4CaO{\cdot}Al_2O_3{\cdot}Fe_2O_3$ ili C_4AF,
- Kod 1260 ^{o}C dolazi do pojave prve taline. Pojava prve taline ovisi o broju i vrsti komponenti koje sudjeluju u reakcijama. Svaka nova komponenta u sastavu sustava snižava temperaturu kod koje se talina javlja. Tako primjerice za sustave sastava:
- $CaO\text{-}SiO_2\text{-}Al_2O_3$ talina se javlja kod 1455 ^{o}C,
- $CaO - SiO_2\text{-}Al_2O_3\text{-} Fe_2O_3$ talina se javlja kod 1338 ^{o}C,
- $CaO\text{-}SiO_2\text{-}Al_2O_3\text{-}Fe_2O_3\text{-}MgO$ talina se javlja kod 1300 ^{o}C,
- $CaO\text{-}SiO_2\text{-}Al_2O_3\text{-}Fe_2O_3\text{-}MgO\text{-}Na_2O$ talina se javlja kod 1280 ^{o}C
- Iznad 1260 ^{o}C pa do 1450 ^{o}C stvara se $3CaO{\cdot}SiO_2$ ili C_3S kao glavni i osnovni mineral klinkera, alitnih klinkera, čime se smanjuje količina slobodnog CaO u sustavu. [7]

Kontrolirano hlađenje klinkera je veoma bitno za kvalitetu klinkera i za energetsku učinkovitost cijelog procesa. Važno je naglasiti da se vrući klinker brzo hladi ispod 1200-1250 ^{o}C, jer ispod 1250 °C, alit se razlaže na belit i kalcijev oksid. Brzo hlađenje ispod ove, kritične temperature, rezultira metastabilnim alitom. Klinker se hladi cirkuliranjem zraka kroz vruće granule klinkera. [12]

Komponente koje snižavaju temperaturu nastajanja taline su tzv. topitelji (MgO i Na_2O). Tvari koje utječu na brzinu nastajanja C_3S iz C_2S i CaO nazivaju se mineralizatori. Neki mineralizatori su i topitelji, ali svi topitelji nisu mineralizatori jer neki topitelji usporavaju reakciju nastanka C_3S. [10]

1.9. Mineralne faze portland cementnog klinkera

Osnovni minerali cementnog klinkera su alit, belit, aluminatna faza i alumo-feritna faza. Zajedno sa slobodnim kalcijevim oksidom i slobodnim magnezijevim oksidom s glavnim svojstvima prikazani su u tablici 5.

Tablica 5. Mineralni sastav u PC (portland cement) klinkeru. [9]

Mineral; kemijska formula	Skraćenica	Svojstva
Trikalcijev silikat, alit; $3CaO{\cdot}SiO_2$	C_3S	brzo strvrdnjavanje, velika toplina hidratacije
Dikalcijev silikat, belit; $2CaO{\cdot}SiO_2$	C_2S	Polagano, postepeno stvrdnjavanje, niska toplina hidratacije
Trikalcijev aluminat; $3CaO{\cdot}Al_2O_3$	C_3A	Brzo početno stvrdnjavanje, velika toplina hidratacije
Tetrakalcijev aluminat ferit, brownmillerit;$4CaO{\cdot}Al_2O_3{\cdot}Fe_2O_3$	C_4AF	polagano stvrdjavanje, otpornost prema sulfatima veća nego gore navedenih aluminata
Slobodan kalcijev hidroksid; CaO	C	u manjoj količini neškodljiv, u većoj količini uzrokuje bujanje (ekspanziju) i brzo vezivanje
Slobodan magnezijev oksid, MgO	M	u većoj količini uzrokuje bujanje

1.9.1. Trikalcijev silikat, alit

Osnovni mineral portland cementa je trikalcijev silikat koji obično sadrži male količine nečistoća "minor" elemenata i naziva se alit. Prisutne primjese Al, Mn, Mg, Fe ubrzavaju reakcije do 1400 ºC, a B_2O_3 i P_2O_5 usporavaju reakcije pri 1500 ºC. Alit, C_3S je najodgovorniji mineral za čvrstoću cementa na 7 i 28 dana, a javlja se u 2 polimorfna oblika: triklinski ili monoklinski. Tijekom hidratacije alit oslobađa oko 502 J/g topline te je stabilan pri temperaturama iznad 1250 ^oC dok se pri nižim temperaturama raspada na C_2S i CaO. Drugim riječima alit brzo stvrdnjava i oslobađa veliku toplinu pri hidrataciji.

1.9.2. Dikalcijev silikat, belit

Belit (C_2S) se javlja u pet polimorfnih modifikacija (α, α', α_L, β i γ). Od svih modifikacija prevladava β oblik. Neke polimorfne modifikacije belita se stabiliziraju ugradnjom sporednih elemenata, a neki od njih imaju značajna hidraulična svojstva pri normalnim uvjetima. Belit polagano stvrdnjavanja, i ima nisku toplinu hidratacije koja iznosi 251 J/g. [13]

1.9.3. Trikalcijev aluminat, aluminatna faza

Aluminatna faza, C_3A ima brzo početno stvrdnjavanje i veliku toplinu hidratacije. U normalno hlađenom klinkeru se javlja u obliku finih zrnaca, dok se u sporo hlađenom klinkeru javlja u obliku velikih kristala koji su okruženi prethodno iskristaliziranim kristalima alita, C_3S i belita, C_2S. U prva 24 sata daje početnu čvrstoću cementu, a u reakciji s vodom oslobađa oko 866 J/g toplinske energije. Kako bi se ta reakcija usporila dodaje se sadra ili gips te u reakciji sa sulfatima nastaje etringit, $C_3AS_3H_{32}$.

1.9.4. Tetrakalcijev aluminat-ferit, alumoferitna faza

Alumoferitnu fazu, C_4AF karakterizira polagano stvrdnjavanje, i njegova otpornost prema sulfatnim vodama veća nego gore navedenih aluminata. Feritna faza se javlja kao drugi međuprostorni sastojak cementnog klinkera i nepravilnog je oblika. Kristalizira posljednji od minerala klinkera, a tali se pri 1410 ^oC i u sebi otapa C_3A i C_2F. S vodom brzo reagira pri čemu oslobađa 419 J/g topline.

1.10. Promjene entalpije pri formaciji klinkera

Entalpijske promjene portland cementnog klinkera ne mogu biti izračunate s visokom preciznosti uglavnom radi nejasnoća povezanih s glinenim mineralima unutar sirovinskog materijala. **Tablica 6** daje prikaz glavnih termodinamičkih komponenti u reakciji proračunate iz standardnih entalpija formiranja, a **tablica 7** prikaz nastanka pojedinih faza klinkera.

Tablica 6. Standardne entalpije reakcija. [11]

Reakcija	**ΔH / kJ**	**Za 1 kg od**
$CaCO_3$(calcite) → CaO + $CO_{2\ (g)}$	+1782	$CaCO_3$
AS_4H(pyrophyllite) → α-Al_2O_3 + 4SiO_2(quartz) + $H_2O_{(g)}$	+224	AS_4H
AS_2H_2(kaolinite) → α-Al_2O_3 + 2SiO_2(quartz) + $H_2O_{(g)}$	+538	AS_2H_2
2FeO·OH(goethite) → α-Fe_2O_3 + $H_2O_{(g)}$	+254	2FeO·OH
2CaO + SiO_2(quartz) → β-C_2S	-734	C_2S
3CaO + SiO_2(quartz) → C_3S	-495	C_3S
3CaO + α-Al_2O_3 → C_3A	-27	C_3A
6CaO + 2α-Al_2O_3 + α-Fe_2O_3 → C_6A_2F	-157	C_6A_2F
4CaO + α-Al_2O_3 + α-Fe_2O_3 → C_4AF	-105	C_4AF

Izračunate vrijednosti za početne materijale i produkte pri 25 °C i 0,101MPa, vrijednost za C_4AF pri 20 °C.

Tablica 7. Entalpija za nastajanje 1 kg portland cementnog klinkera. [11]

Količina početnog materijala		**Količina produkata**	
Calcite	1,20 kg	C_3S	0,673 kg
Quartz	0,10 kg	β-C_2S	0,133 kg
Pyrophyllite	0,15 kg	C_3A	0,118 kg
Kaolinite	0,04 kg	C_6A_2F	0,064 kg
Goethite	0,03 kg	C_4AF	0,010 kg
Komponente reakcija			ΔH / kJ
$CaCO_3$(calcite) → CaO + $CO_{2\ (g)}$			+2138
AS_4H(pyrophyllite) → α-Al_2O_3 + 4SiO_2(quartz) + $H_2O_{(g)}$			+34
AS_2H_2(kaolinite) → α-Al_2O_3 + 2SiO_2(quartz) + $H_2O_{(g)}$			+21
2FeO·OH(goethite) → α-Fe_2O_3 + $H_2O_{(g)}$			+9
3CaO + SiO_2(quartz) → C_3S			-333
2CaO + SiO_2(quartz) → β-C_2S			-98
3CaO + α-Al_2O_3 → C_3A			-3
4CaO + α-Al_2O_3 + α-Fe_2O_3 → C_4AF			-7
Ukupno:			+1761

Ukupna promjena entalpije u nastajanju klinkera je dominirana s jako endotermnom dekompozicijom kalcita. Dio zamjenskih reakcija za glinene minerale, koje su zbog složenosti pretpostavljene Hessovim pravilom, su endotermne radi potrebne topline za dehidroksilaciju pri prijelazu u formiranje produkata.

Nastanak β-C_2S iz vapna i kvarca je umjereno egzotermna reakcija, ali za C_3S iz vapna i β-C_2S je endotermna reakcija, s $\Delta H = +59$ kJ kg^{-1}. Svi izračuni se odnose na reaktante i produkte pri 25 ^oC i 0,1MPa. Entalpija se mijenja pri različitim temperaturama, pri čemu se reakcije javljaju nešto drugačije radi toga jer određena toplina reaktanata i produkata nisu iste. Reakcija vapna s belitom (C_2S) u alit (C_3S) se mijenja iz endotermne u egzotermnu reakciju pri 1430 ^oC. Za dekompoziciju kalcita pri 890 ^oC, ΔH iznosi +1644 kJ kg^{-1}. [11]

1.11. Energetski utrošci suhog i mokrog postupka

Teoretska potrebna količina za nastanak 1 kg klinkera iz tipičnog materijala iznosi 1750 kJ. U stvarnosti je potrebna dodatna toplina radi održavanja topline klinkera u peći, pepela u peći i izlaznih plinova, gubitak iz pogona radijacijom i konvekcijom i u mokrom procesu, za isparavanje vode. **Tablica 8** uspoređuje potrebne količine za mokri proces i suhi proces, u oba slučaja pretpostavljajući prosječan sirovinski materijal i odgovarajući izgled pogona i upravljačkih uvjeta. Efikasnost suhog postupka je ogromna jer ne sadrži dodatnu vodu koja isparava. Ukupni energetski zahtjevi proizvodnje cementnog klinkera uključuje i korištenu električnu energiju u upravljanju pogonom, kao što su mljevenje sirovog materijala i tvorbe klinkera. Energetski zahtjevi za mljevenje sirovine i klinkera za suhi proces su viši nego za mokri, uobičajenih vrijednosti 120 kWh i 77 kW po toni cementa. [11]

Tablica 8. Potrebna toplina u suhom i mokrom procesu pečenja (kJ kg^{-1} klinkera).

	Suhi, kJ kg^{-1}	**Mokri,** kJ kg^{-1}
Teorijska toplina potrebna za kemijske reakcije	1807	1741
Isparavanje vode	13	2364
Gubitak topline na izlazu plinova i pepela	623	753
Gubitak topline na klinkeru	88	59
Gubitak topline na zrak iz hladnjače	427	100
Gubitak topline na radijaciju i konvekciju	348	682
Ukupno:	3306	5699

1.12. Bogue-eva relacija

Vrlo često je korištena Bogueva pretpostavka očekivanih faznih sastojaka klinkera. Proračun pretpostavlja sljedeće: sadržaj četiri glavne faze je C_3S,C_2S, C_3A i C_4AF; cijeli Fe_2O_3 prelazi u C_4AF; preostala količina Al_2O_3 prelazi u C_3A i neutrošeni CaO u formiranju i stvaranju C_2S-a reagira s primarno nastalim C_2S stvarajući C_3S. [11] U mješavini koja se sastoji od 4 glavna minerala klinkera ukupni udio svakog oksidnog sastojka predstavlja sumu ili zbroj parcijalnih udjela, što se može izraziti jednadžbama:

$$C_3S = 4{,}0710\ CaO - 7{,}6024\ SiO_2 - 6{,}7187\ Al_2O_3 - 1{,}4297\ Fe_2O_3 \quad \textbf{(9)}$$

$$C_2S = -\ 3{,}0710\ CaO + 8{,}6024\ SiO_2 + 5{,}0683\ Al_2O_3 + 1{,}0785\ Fe_2O_3 =$$

$$= 2{,}8675\ SiO_2 - 0{,}7544\ C_3S \quad \textbf{(10)}$$

$$C_3A = 2{,}6504\ Al_2O_3 - 1{,}6920\ Fe_2O_3 \quad \textbf{(11)}$$

$$C_4AF = 3{,}0432\ Fe_2O_3 \quad \textbf{(12)}$$

Jednadžbe povezuju sadržaj svakog pojedinog oksida u mineralu klinkera s njegovom formulom u stehiometrijskom odnosu. Isto tako za sadržaj svakog pojedinog minerala klinkera u klinkeru ili cementu, definira se jednadžba koja povezuje sadržaj svakog pojedinog oksida u njemu. [6]

1.13. Hidratacija portland cementa

Proces hidratacije portland cementa je proces u kojem cementni prah reagira s vodom i dobiva vezivna svojstva. Proces hidratacije je vrlo složen fizikalno-kemijski proces, koji za posljedicu ima vezanje, zgušnjavanje i skrućivanje cementne smjese u krutu masu sličnu kamenu. [1]

Zbog složenosti procesa hidratacije, razvile su se tri teorije koje pokušavaju objasniti taj fenomen među kojima je prva Le Chatelierova teorija, tzv. kristalizacijska teorija iz 1887. godine. Le Chatelier je proces hidratacije opisao kristalizacijom hidratiziranih cementnih faza iz prezasićene otopine, a čvrstoću je pripisao postojanju adhezijskih sila između kristala hidratiziranih cementnih faza. Drugu teoriju je uveo Michaelis krajem 19. stoljeća kada iznosi hipotezu o postojanju koloidnih hidratacijskih produkata u cementnoj pasti, kojima se mogu pripisati sva karakteristična svojstva hidratiziranog cementa. Prema njegovoj teoriji očvršćavanje nastaje kao posljedica sušenja mekog i vlažnog gela, jer se povlači voda djelovanjem još neizregiranih tvari. Bajkow je opiso treću teoriju 1930. kada objavljuje

koloidno-kristalizacijsku teoriju hidratacije. Prema toj teoriji, sve se tvari iz zasićenih otopina mogu pojaviti u koloidnom obliku da bi kasnije te stvorene koloidne tvorevine bile transformirane u kristalne faze. Hidratacija se odvija kroz nekoliko faza, od kvašenja preko stvaranja intermedijera, zatim preko gela do konačnog stanja te se tako povezuju kristalizacijska i koloidna teorija.

Proces hidratacije je jako složen, pa se hidratacija sagledava pojednostavljeno kroz hidrataciju pojedinih faza cementnog klinkera.

1.13.1. Hidratacija C_3S

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

$$2C_3S + 7H \rightarrow C_3S_2H_4 + 3CH \quad \textbf{(13)}$$

Proces je egzoterman, te nastaju $Ca(OH)_2$ poznat pod nazivom portlandit (CH) i amorfni produkt $C_3S_2H_4$ koji se u kemiji cementa naziva C-S-H fazom. Zahvaljujući strukturnim karakteristikama i velikoj specifičnoj površini, C-S-H je glavni nositelj mehaničkih osobina u cementnom vezivu poslije 7 i 28 dana.

1.13.2. Hidratacija C_2S

Belit, C_3S hidratizira prema jednadžbi:

$$2C_2S + 5H \rightarrow C_3S_2H_4 + CH \quad \textbf{(14)}$$

Reakcija je egzotermna, ali manje nego hidratacija C_3S. Produkti reakcije su jednaki produktima u sustavu C_3S – voda, samo što se reakcija C_2S s vodom napreduje od 10 do 30 puta sporije prije nego li reakcija postane kontrolinana difuzijom. Iz jednadžbi (13) i (14) je vidljivo da je količina nastalog kalcijevog hidroksida (CH) znatno veća kod hidratacije alita, ali je veći udio nastale C-S-H faze pri hidrataciji belita. Takvi odnosi su bitni za svojstva

očvrslog cementa. Toplina hidratacije belita je znatno niža u usporedbi s toplinom hidratacije alita. Nakon 28 dana hidratacije belit postaje glavni nositelj razvoja čvrstoće.

1.13.3. Hidratacija C_3A

Aluminatna faza, C_3A odnosno trikalcijev aluminat je najaktivniji mineral klinkera i znatno utječe na svojstvo vezanja cementa, reologiju svježeg i rane čvrstoće cementnog kompozita. Hidratacija aluminatne faze može se opisati jednadžbom:

$$2C_3A + 21H \rightarrow C_4AH_{13} + C_2AH_8 \quad \textbf{(15)}$$

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

$$C_4AH_{13} + C_2AH_8 \rightarrow 2C_3AH_6 + 9H \quad \textbf{(16)}$$

Uz prisutnost CH odnosno vapna, rekcija će se odvijati na sljedeći način:

$$C_3A + CH + 12H \rightarrow C_4AH_{13} \quad \textbf{(17)}$$

Uz prisutnost gipsa, C_4AH_{13} tvori entrigit, $C_3A(C\overline{S})_3H_{32}$:

$$C_3A + 3C\overline{S}H_2 + 26H \rightarrow C_3A(C\overline{S})_3H_{32} \quad \textbf{(18)}$$

Etringitni produkt $C_3A(C\overline{S})_3H_{32}$ je netopljiv u otopini i taloži se na površini C_3S zrna, što stvara prepreku brzoj hidrataciji. Difuzija kroz nastali etringitni sloj kontrolira brzinu hidratacije [1]. Kada se gips utroši, entringit reagira s nastalim C_4AH_{13} i nastaje monosulfat aluminat hidrat $C_4A\overline{S}H_{12}$, prema jednadžbi:

$$2C_4AH_{13} + C_3A(C\overline{S})_3H_{32} \rightarrow 3C_4A\overline{S}H_{12} + 2CH + 20H \quad \textbf{(19)}$$

Preostali C_3A hidratizira i stvara C_4AH_{13}, a konačni produkt hidratacije čvrsta otopina $C_4A\overline{S}H_{12}$ i C_4AH_{13}.

1.13.4. Hidratacija C_4AF

Aluminat ferit, C_4AF, je najmanje istraživana komponenta cementnog klinkera. Hidratacija fertne faze je analogna hidrataciji C_3A, ali je brzina hidratacije sporija i u nastalim hidratacijskim produktima Al(III) je zamijenjen s Fe(III). U prisutnosti CH, hidratacijom feritne faze C_4AF nastaje Fe(III) djelomično supstituirana faza C_4AH_{13} prema jednadžbi:

$$C_3A_{0,5}F_{0,5} + 2CH + 11H \rightarrow C_4A_{0,5}F_{0,5}H_{13} \quad \textbf{(20)}$$

Hidratacijom C_4AF u prisutnosti kalcijeva hidroksida, CH i gipsa, $C\bar{S}H_2$ nastaje entrigitna faza prema jednadžbi:

$$C_3A_{0,5}F_{0,5} + CH + 3C\bar{S}H_2 + 25H \rightarrow C_3A_{0,5}F_{0,5}(C\bar{S})_3H_{32} \quad \textbf{(21)}$$

AFt

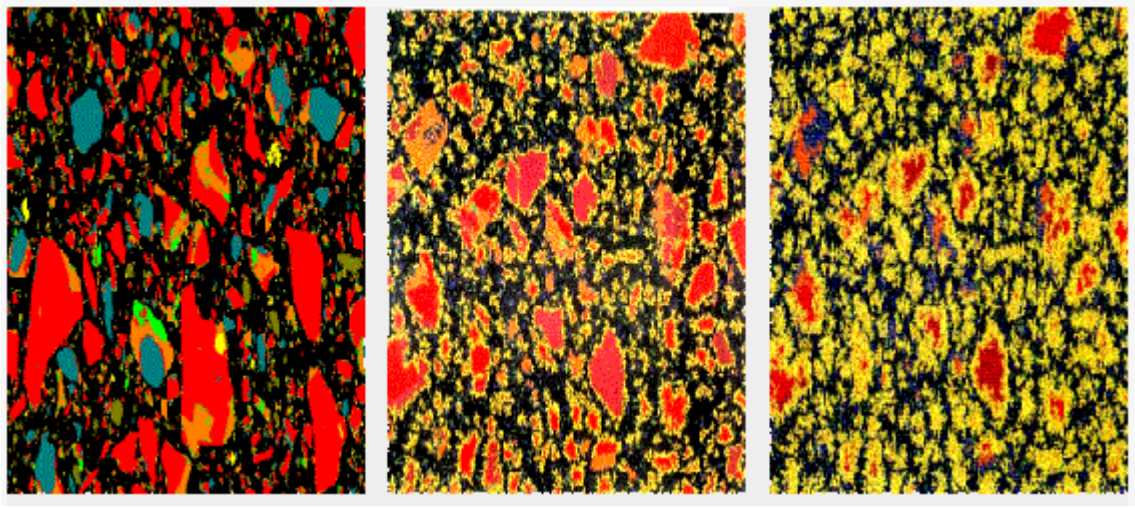
Kada se sav gips potroši, tada $C_4A_{0,5}F_{0,5}H_{13}$ reagira s entrigitnom fazom, AFt prelazi u monosulfatni hidrat tj. AFm fazu prema izrazu:

$$C_4A_{0,5}F_{0,5}H_{13} + C_3A_{0,5}F_{0,5}(C\bar{S})_3H_{32} \rightarrow C_3A_{0,5}F_{0,5}C\bar{S}H_{12} + 2CH + 20H \quad \textbf{(22)}$$

AFt **AFm**

Nastale AFt i AFm i $C_4A_{0,5}F_{0,5}H_{13}$ faze su slične po strukturi aluminatnim fazama i s njima stvaraju čvrste otopine. Feritna faza doprinosi čvrstoći podjednako u svim periodima te njen utjecaj na brzinu razvoja čvrstoće nije primjetan.

Prikazane jednadžbe **(13-18)** su hidratacija pojedinačnih minerala portland klinkera, no poces hidratacije u realnom sustavu cement-voda je dosta složeniji radi prisutnosti velikog broja anhidrita, čvrstih hidratiziranih spojeva i vode, koja je bogata različitim ionima. Tijekom procesa hidratacije mješavina anhidrida portland cementa i vode se zgušnjava sve do konačnog skrućivanja. Povećanjem gustoće smanjenjuje se poroznost, a povećanjem čvrstoće razvijaju se konačna mehanička svojstva. Reakcije hidratacije teku sve dok se ne potroše reaktanti ili nestane slobodnog prostora za nastajanje produkata hidratacije.



Slika 10. Digitalni prikaz hidratacije cementne paste.

Na slici 10, lijevo je prikaz neproreagirane faze cement-voda. Crna boja je prisutna voda, a ostale boje su prisutni minerali. Slika u sredini je prikaz 30% proreagiranog cementa s vodom, nakon jednog dana miješanja. Žuti rubovi u mineralima su naznaka novonastale kalcijsko silikatne faze (C-S-H faza), nositelja mehaničkih svojstava cementa. Vremenom se povećava količina nastale C-S-H faze koja veže minerale i daje čvrstoću cementu kao što je vidljivo na slici desno. Slika je prikaz 70% hidratizirane cementne paste. [14]

Hidratacija portland cementa u kemijskom smislu je složen proces otapanja i taloženja u kojem se različite reakcije hidratacije odvijaju istovremeno i pri tome utječu jedna na drugu. Napredovanje procesa hidratacije prati se mjerenjem promjena u kemijskom sastavu, entalpije, brzine prolaza ultrazvuka, promjene volumena i promjene konzistencije te čvrstoće paste. Ne postoji jednostavna ovisnost između brzine hidratacije portland cementa i pojedinog svojstva u ovisnosti o trajanju reakcije pa se za pojedine periode reakcije često odabiru različiti parametri kako bi hidratacija jednoznačno uvjetovala njihovu promjenu.

2. EKSPERIMENTALNI DIO

EKSPERIMENTALNI DIO

2.1. Priprema sirovine za pečenje cementnog klinkera

Potrebna sirovina za pripravu smjese za dobivanje cementnog klinera izdvojena je miniranjem iz rudnika kamena tvornice CEMEX Hrvatska u Solinu. Sirovinski kamen vapnenac s glinenim komponentama, tzv. laporac je transportiran iz rudnika u obliku velikih gromada u drobilicu kamena. Iz drobilice izlaze sitniji komadi kamena od 30 mm i manjih veličina te se potom sprema na hrpu sirovine što ujedno predstavlja predhomogenizaciju smjese. Sirovina sa hrpe i dodaci sirovini odvojeni iz pogona, prikazani u **tablici 9** odvojeni su u vreće i sušeni pri temperaturi 105 ºC u uređaju Instrumentaria ST-05, i INKO 1935 s ciljem uklanjanja higroskopne vode iz sirovine.

Tablica 9. Sastav sirovine za sušenje i udio vlage:

Sirovina	Masa, kg	Udio vlage, %
Kamen	20,33	0,26
Troska	7,47	0,02
Gips	0,96	6,95
Boksit	0,41	14,5
IS	0,56	1

*IS = korektiv željeza

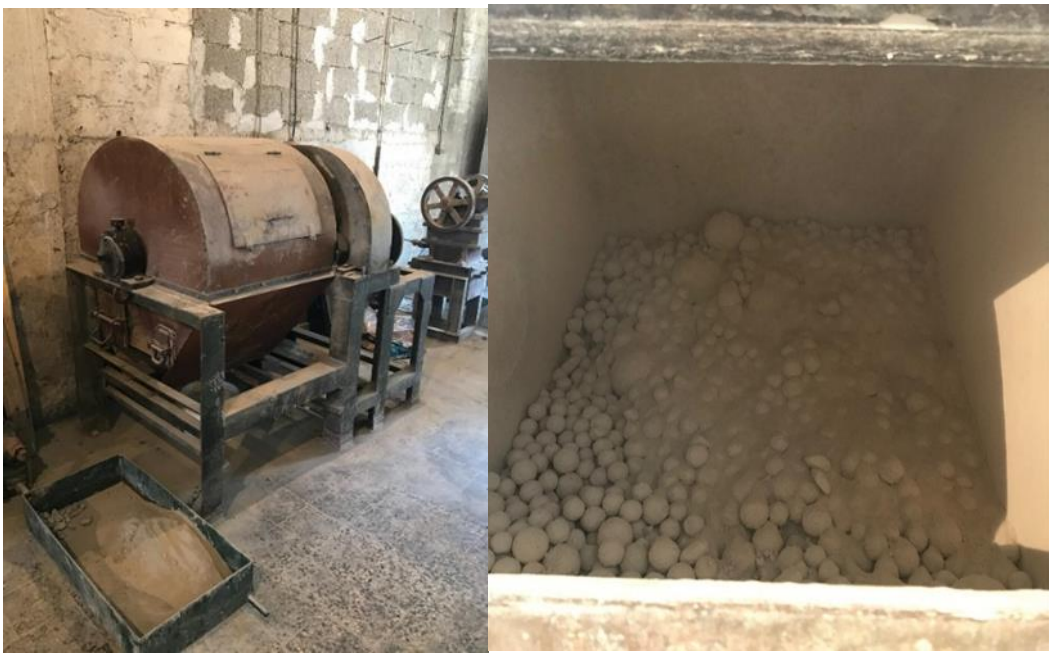
Vezana vlaga u sirovini je nepoželjna jer smanjuje učinkovitost mlina, uzrokuje lijepljenje materijala za oplatu i samim time uzrokuje gubitke mase.

2.2. Mljevenje sirovine u poluindustrijskom mlinu

Odvagane količine sirovinskih komponenti iz tablice 9. nadalje odlaze na mljevenje u poluindustrijskom horizontalnom mlinu s punjenjem čeličnim kuglama **(slika 11)** s dimenzijama mlina 40 cm u visini, dužini s 50 okretaja u minuti i maksimalnim kapacitetom mlina od 6 kg. Čelične kugle (različitog promjera i težine) pri rotaciji unutar mlina međusobnim trenjem kao i trenjem s oplatom mlina usitnjavaju uzorak sirovine. Ukupnom stupnju efikasnosti mlina, u cilju usitnjavanja sirovine, dodatno doprinosi i pad čeličnih kugli u unutrašnjosti mlina. Mljevenjem se želi postići određeni granulometrijski sastav sirovinskog brašna potrebnog za pečenje cementnog klinkera (povećati specifičnu površinu sirovine). Samljevena sirovina nakon 3 sata meljave je prosijana na situ s otvorom pora od 1

mm. Grubi ostatak na situ zajedno s korekcijskim dodacima (**tablica 10**) dodatno je samljeven na malom, laboratorijskom mlinu Siebtechnik Model TS250 s vibracijom diskova.

Pripremljena je sirovinska smjesa na poluindistrijskom mlinu mase od 30 kg uz dodatak indsutrijske smjese mase od 70 kg (premix). Sirovine su prosijane na uređaju za sitanje Hosokawa Alpine 200LS-N. Mjerenje je provedeno pod tlakom od 2200 Pa uz korištenje sita s veličinom očica od 90 μm u trajanju 10 min.



a) b)

Slika 11. Horizontalni kuglični mlin (a), punjenje mlina s čeličnim kuglama(b)

Kako bi dobili cementni klinker dobre kvalitete bitno je postići dobar omjer cementnih modula. U tu svrhu vrlo često se u industriji cementa dodaju korekcijski dodaci s kojima se podešava omjer glavnih oksida sirovine radi zadovoljavanja modula cementa. Količinski dodatak korekcijskih materijala: troska, gips, korektiv željeza (IS) i boksit prikazan je u **tablici 10.**

Tablica 10. Korekcija sirovinske smjese

Materijal	Masa, kg
Troska	2,5
Gips	0,8
IS	0,1
Boksit	0,1

2.3. Homogenizacija i granuliranje sirovinskog brašna

Dobro pripremljeno sirovinsko brašno je nadalje potrebno homogenizirati. Time se postiže ujednačen kemijski sastav sastojaka u ukupnom volumenu smjese. Homogenizacijom se postiže dobra reaktivnost sastojaka smjese tijekom složenih, visokotemperaturnih reakcija u peći za dobivanje cemenog klinkera. Ukupno 100 kg polazne smjese je razdvojeno u dvije šarže po 50 kg koje su odvojeno homogenizirane pomoću miješalice u trajanju 10 min miješanja za jednu šaržu. Ukoliko sirovina nije dobro homogenizirana doći će do pojave negativnih efekata: varijacije u kvaliteti klinkera, oscilacije u procesu pečenja klinkera, veće potrošnje goriva, veće potrošnje zaštitne opeke, manji kapacitet pečenja klinkera.

Prije pečenja homogeniziranu sirovinu je potrebno pripremiti, tj. granulirati. Ovaj korak je potreban jer se radi o polusuhom postupku pečenja, pa se suho sirovinsko brašno miješa s vodom u uređaju za granuliranje s optimalnim nagibom **(slika 12)** gdje sirovina poprima 10-15 % vlage. Izmjerena vlažnost pripremljenog materijala nakon granuliranja iznosi 8,12 %, a veličine granula su u rasponu 0,5-1 cm. Granule svojom čvrstoćom i oblikom omogućavaju nesmetan prolaz plamenih i dimnih plinova koji su nastali dekarbonizacijom karbonatne komponente. Uz to oblikovanjem sirovinskog brašna u granule smanjuju se gubici u osnovnoj sirovini do kojih dolazi kada se ista dodaje u rotacijsku peć u obliku sirovinskog brašna. [1] Pripremljene granule su odvojene u vreće i time je priprema sirovine za dobivanje cementnog klinkera završena.



Slika 12. Tanjurasti granulator i dobivene granule

2.4. Doziranje sirovine u rotacijsku peć i klinkerizacija

Sljedeći korak nakon granuliranja je pečenje pripremljene sirovine u obliku granula. Sirovina iz vreća je dozirana pomoću šešule (kapaciteta 0,5 kg sirovine) u poluindustrijsku rotacijsku peć za dobivanje cementnog klinkera **(slika 13)**. Potrebno je naglasiti da je sirovina direktno dodana u rotacijsku peć bez predgrijača. Peć je pokrenuta i zagrijavana 10 sati prije doziranja sirovine kako bi se postigla željena temperatura unutar peći. Poluindustrijska rotacijska peć je dužine 3,66 m, unutarnjeg promjera 40 cm i nagiba 2,58°, cilindričnog oblika s obloženom unutrašnjosti vatrostalnim oblogama. Opeka štiti metalnu konstrukciju peći od utjecaja visokih temperatura unutar peći i za reduciranje topline izazvane konvekcijom i radijacijom.

Karakteristike motora peći su :

-Proizvođač: Končar
-Model 5AZ 160MA-8,
-Broj okretaja: 710min-1,
-Spoj i napon (V): D400/Y690,
-Frekvencija (Hz): 50,
-Snaga (kW): 4,
-Oblik:B5,
-Mehanička zaštita: IP55,
-Pogon: S1.

Zahvaljujući frekventnom pretvaraču moguć je rad s različitim brojem okretaja peći, odnosno pretvarač omogućuje izmjenu frekvencije koja je spojena s motorom i na taj način peć može raditi i pri manjim brzinama od nominalne vrijednosti. Snaga s motora se prenosi na peć preko zubčanika odnosno reduktora.



Slika 13. Rotacijska peć za sintezu cementnog klinkera

Korišteno je gorivo diesel za postizanje odgovarajuće temperature. Rotacija peći je iznosila 0,2 okr. min^{-1}, potom je povećana na 0,27 okr.min^{-1} i na kraju 0,39 okr.min^{-1}. Sirovina je dozirana svake 3 minute pomoću šešule u suprotnom kraju peći od izgaranja plamena te jedna šešula teži 0,5 kg granulirane sirovine. Temperatura plašta peći je zabilježena s infracrvenim termometrom Kimo Kirey 100. Nastali klinker prije napuštanja peći se naglo hladi i pada u čeličnu posudu. Takav nastali cementni klinker na izlazu se naglo hladi kako bi se zadržala kristalna struktura minerala, sprema i detaljnije analizira opisano u slijedećim poglavljima.

2.5. Utvrđivanje granulometrijskog sastava metodom laserske difrakcije

Za kvantitativnu granulometrijsku analizu korišten je Mastersizer 3000 **(slika 14)** s upotrebom Aero S jedinice za suhu disperziju uzorka. Upotrebljena je tehnika laserske difrakcije za mjerenje raspodjele veličine čestica od 10 nm do 3,5 mm. Pri prolazu laserske zrake kroz uzorak čestica mjeri se intenzitet kuta raspršenih zraka. Čestice većeg promjera

će imati manji kut rasipanja svjetlosti dok čestice s manjim promjerom će imati veći kut raspršene svjetlosti. Mjerenje traje manje od 10 sekundi, izvor crvenog svjetla je intenziteta od maksimalno 4mW He-Ne,valne duljine od 632,8 nm. Izvor plavog svjetla ima snagu od 10mW LED s valnom duljinom od 470nm.

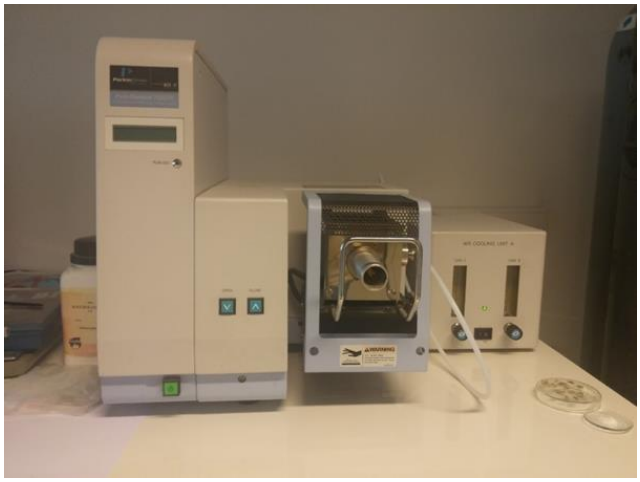


Slika 14. Materizer 3000 i prikaz rasipanja svjetlosti čestica različitih veličina. [15]

Intenzitet kuta rasute svjetlosti se potom analizira za proračunavanje veličine čestica. Veličina čestica je zabilježena kao volumen ekvivalentne sfere promjera. Masteriser 3000 mjeri široko područje čestica iz jednog optičkog mjerenja. Uređaj koristi sekvencijalnu kombinaciju mjerenja s crvenim i plavim svjetlosnim izvorom za sve veličine čestica. Mjerenje velikih čestica omogućeno je korištenjem naprednog ravnog fokalnog detektora koji je dizajniran da može zabilježiti vrlo male kuteve difrakcije. Osjetljivost na veličine čestisa ispod 100 nm, raspršenog svjetla pri malim kutovima postiže se uporabom napredne optike i jakog izvora plavog svjetla. [15]

2.6. Termogravimetrijska analiza uzoraka, TG/DTG-DTA

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 15). Mjerenje je provedeno uz korištenje uzoraka cementa mase u rasponu od 14-16 mg. Uzroci su grijani u temperaturnom području od 30 do 1000 °C uz brzinu grijanja uzoraka od 20 °C min^{-1} u atmosferi dušika (protok dušika 100 mL min^{-1}).



Slika 15. TG/DTG-DTA uređaj proizvođača Perkin Elemer, model Pyris Diamond

2.7. Mineraloška analiza s optičkim mikroskopom

Nadalje, u svrhu mineraloško petrografske analize uzoraka klinkera korišten je mikroskop Olympus GX 51 sa kamerom Pax-cam 3, dok su slike prikupljane i analizirane uz korištenje programa Pax-it. Aparatura koja je potrebna za izradu uzorka pogodnih za mikroskopiju sadrži sljedeće: silikonski kalup, eksikator, vakuum pumpu, rotacijsku pilu, Leco MSX 205M2, Leco stroj za brušenje-poliranje, model GPX 200.

Priprema uzorka sastoji se iz nekoliko faza: ulijevanje u kalup i konsolidacija uzorka, brušenje i poliranje te nagrizanje ili jetkanje uzorka **(slika 16)**.

Uzorak s nekoliko granula klinkera veličine, 4-10 mm se postavi u plastični kalup Leco-1,5 inča i granule klinkera se potom zaliju mješavinom od 20 g epoksi smole i 2,8 g aktivatora ili tzv. učvršćivača koja je miješana oko 1 minutu. Za lakšu izvedbu faze brušenja i poliranja vrši se konsolidacija klinkera po njegovom volumenu 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 vakuumira na -25 mm Hg 1 minutu, nakon čega se vrati na normalni tlak. Nakon minimalno 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.

Sljedeća faza, brušenje i poliranje se izvodi s različitim podlogama na rotacijskom disku i to oznake: plavi, zeleni, ultrasilk i lecloth uz dodatak nevodene otopine etilenglikola i metilnog alkohola (engl. *Microid diamond compound extender*) radi provedbe procesa

brušenja odnosno dodatka suspenzije dijamanta s veličinom krutih čestica do 3 μm u fazi provedbe procesa poliranja. U svim fazama obrade iznimno je važno uzorak ne tretirati s vodom. Bitno je napomenuti da je potrebno uzorak između faza obrade oprati s alkoholom i nakon završetka obrade uzorak treba zaštititi od utjecaja vlage iz zraka.

Da bi se istakla mikrostruktura uzorka, on se podvrgava fazi nagrizanja odnosno jetkanja s amonijevim nitratom (NH_4NO_3) tijekom 8 sekundi, i nakon toga se 30 sekundi ispire etanolom i suši 1 minutu. Zatim se uzorak izlaže djelovanju salicilne kiseline ($C_6H_4(OH)COOH$) tijekom 6 sekundi i ponovno se ispire etanolom u trajanju od 30 sekundi i u konačnici suši 1 minutu.



Slika 16. Priprema uzoraka za mikroskopiju a) rezalica materijala, b)brusilica/polirka uzorka.

Pregled i procjena uzoraka je napravljena na mikroskopu Olympus GX 51, **slika 17** sa kamerom Pax-cam 3 u refleksijskom modu i darkfield-u. Uzorci su pregledani s optičkim lećama različitih uvećanja (5X, 20X i 50X) i podaci su obrađeni pomoću programske podrške Pax-it. Povećanja objektiva od:

- 5 X određuje obojenost (oksidacijska ili redukcijska atmosfera),
- 10 X određuje poroznost i nakupine belita i slobodnog CaO,
- 50 X određuje veličinu i morfologiju kristala te refleksivnost taline,
- 100 X određuje sadržaj C_3A i pregledava talinu.



Slika 17. Mikroskop Olympus GX 51 sa kamerom Pax-cam 3.

2.8. Difrakcija X-zraka na polikristalnim uzorcima, XRD

XRD snimci su snimljeni na difrakcijskom uređaju XRD Shimadzu 6000 u kutnom području 2Theta od 3-64^{o} 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 HighScore (Panalitical) uz korištenje baze podatka PDF4.

2.9. Rendgenska floroscencijska metoda, XRF

Kvalitativna i kvantitativna analiza sadržaja pojednih elemenata sadržanih u ispitivanim uzrocima, a u tablicama izražena u obliku oksida, dobivena je mjerenjima na XRF-u proizvođača Thermo Scientific, model ARL 9900-74 s izvorom X-zračenja od anode od Rh. Uzorak je pripravljen u obliku pastile na teflonskom nosaču kao podlozi debljine 5 mm, a mjerenje je provedeno u uvjetima visokog vakuuma.

3. RASPRAVA I REZULTATI

REZULTATI I RASPRAVA

Portlanski cement predstavlja osnovno građevinsko vezivo današnjice s širokom upotrebom u građevinarskoj niskogradnji i visokogradnji zbog svojih dobrih hidrauličkih svojstava, trajnosti, čvrstoći i pristupačnoj cijeni. Pred njim se stavljaju mnogi zahtjevi za različite uvjete uporabe. Stoga, kako bi dobili kvalitetan cement potrebno je pažljivo provesti faze proizvodnje cementa (vidi 1.2.). Sam proces je vrlo složen i zahtjevan, te svaki korak u procesu priprave sirovine, proizvodnje portland cementnog klinkera i u konačnici proizvodnje cementa je vrlo zahtjevan i složen. O kvaliteti provedbe svakog od navednih procesa uvelike ovisi i kvaliteta konačnog proizvoda, tj. cementa.

3.1. Karakterizacija sastava pripremljenog sirovinskog brašna

Vrlo važan preduvjet za proizvodnju portland cementnog klinkera je dobro pripremljena sirovina. Pod dobro pripravljenom sirovinom podrazumijeva se kemijski sastav sirovine koji zadovoljava cementne module za proizvodnju portland cementa odnosno da se u samoj sirovini nalazi odgovarajući sadržaj glavnih oksida (CaO, SiO_2, Al_2O_3 i Fe_2O_3) i to u dopuštenim omjerima cementnih modula. Pored toga, distribucija veličine čestica i specifična površina su također jedan od važnih parametara dobro pripremljene sirovine.

U eksperimentalnom dijelu rada korištena sirovina iz pogona označena kao premix, tijekom mjerenja finoće mliva metodom prosijavanja mase 20 g uzorka kroz sito veličine očica 90 μm ukazuje na materijal koji sadrži 88 mas. % (ostatak na situ 12 mas. %) čestica manje granulacije od 90 μm, dok mjerenja provedena na sirovini koja je pripravljena na poluindsutrisjkom mlinu (uz dodatno mljevenje i homogeniziranje) ukazuju na manju finoću. Naime, rezultati ukazuju da je udio čestica koji imaju manju veličinu čestica od 90 μm u iznosu od 77,59 mas. % (ostatak na situ 22,41 mas. %).

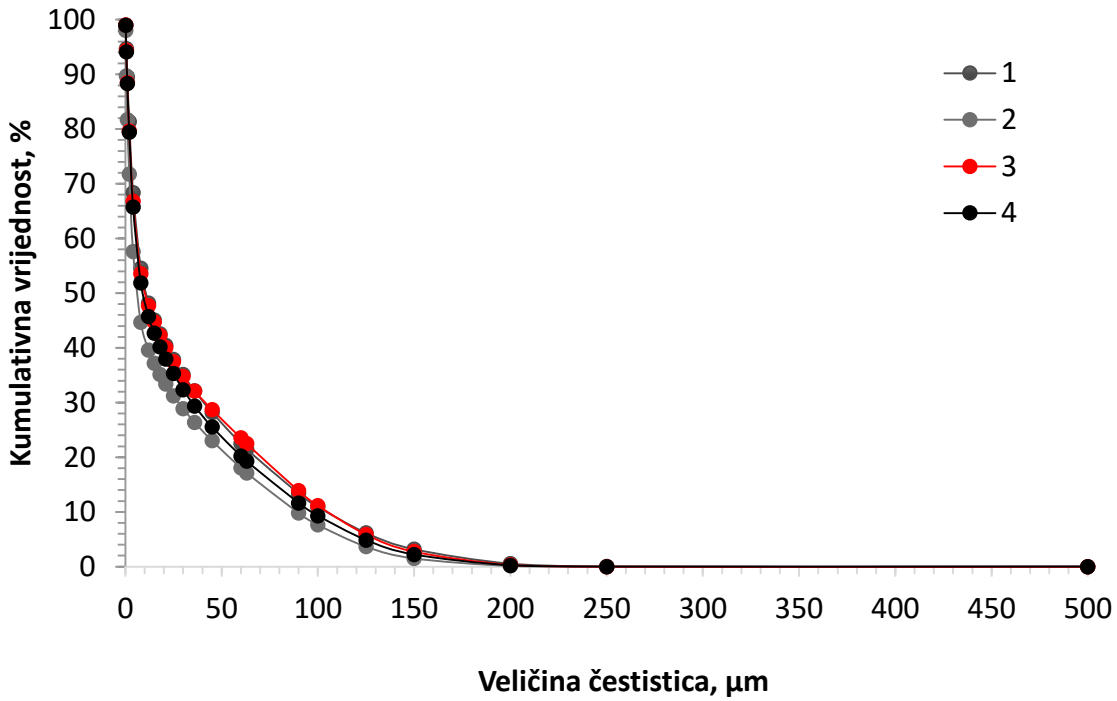
U svrhu utvrđivanja distribucije veličine čestica nakon provedenog procesa mljevenja i homogenizacije korištena je metoda laserske difrakcije. Rezultati mjerenja prikazani su u **tablici 11.** Metoda laserske difrakcije se koristi rasipanjem svjetlosti za proračun raspodjele veličina čestica uz pretpostavku volumena ekvivalentnog sferičnog modela čestice. Primijenjena metoda je vrlo učinkovit i brz način dobivanja rezultata sa širokim dinamičkim područjem bez potrebe za dodatnim kalibracijama uređaja za različite uzorke.

Tablica 11. Rezultati laserske difrakcije pripremljene smjese za četiri uzorka.

Uzorak	**1**	**2**	**3**	**4**
Specifična površina, cm^2/ g	2482	3949	2619	2706
Otvor sita	Ostatak na situ			
0,2 µm	99,05	98,02	99,03	98,95
0,5 µm	94,72	89,73	94,39	94,14
1 µm	89,53	81,71	88,48	88,34
2 µm	81,39	71,77	79,65	79,42
4 µm	68,39	57,58	66,79	65,77
8 µm	54,58	44,66	53,57	51,89
12 µm	48,19	39,61	47,71	45,74
15 µm	45,07	37,17	44,76	42,7
18 µm	42,58	35,16	42,27	40,19
21 µm	40,44	33,39	40,06	37,97
25 µm	37,92	31,25	37,47	35,29
30 µm	35,13	28,88	34,77	32,36
36 µm	32,14	26,36	32,1	29,33
45 µm	28,19	23,01	28,73	25,52
60 µm	22,51	18,05	23,53	20,23
63 µm	21,46	17,12	22,49	19,26
90 µm	13,36	9,79	13,88	11,63
100 µm	10,92	7,63	11,17	9,31
125 µm	6,18	3,65	5,9	4,86
150 µm	3,18	1,5	2,76	2,21
200 µm	0,54	0,13	0,34	0,24
250 µm	0,01	0,0005	0,002	0,001
500 µm	0	0	0	0
Udio finih i grubih čestica u pojedinim pripravljenim uzorcima*				
Dx(10)	0,947	0,488	0,856	0,840
Dx(50)	10,6	5,79	10,1	8,97
Dx(90)	104	89,1	105	96,9

Dx(10) je oznaka 10 % čestica manjih od navedene vrijednosti u tablici za pojedini uzorak, Dx(50) oznaka za 50 % čestica manjih od navedene vrijednosti u tablici za pojedini uzorak, a Dx(90) za 90 % čestica manjih od navedene vrijednosti u tablici za pojedini uzorak.

Iz tablice se može vidjeti da je za uzorke 1, 3, i 4 gotovo 90 % čestica prošlo kroz sito otvora 100 µm, dok je za uzorak 2 koji je uzet iz pogona analizom dobiveno da je nešto više od 90 % čestica manjeg promjera od 90 µm. Specifična površina uzorka korištenog u eksperimentalnom radu kreće se u rasponu od 2482 od 3949 cm^2g^{-1}, s napomenom da je uzorak 2 iz tablice 11 analizirano sirovinsko brašno iz pogona (premix). U suvremenoj proizvodnji običnog portland cementa približno 7-9 % materijala je finije raspodjele od 2 µm, i 0-4 % grublje od 90 µm. [11] Rezultati iz tablice 11. prikazani su i grafički **(slika 18)** radi bolje ilustracije rezultata gdje se uočava da je riječ o unimodalnoj raspodjeli veličine čestica s udjelom čestica iznad 50% manjih od 8 µm.



Slika 18. Grafički prikaz distribucije veličine čestica za četiri uzorka sirovinske smjese.

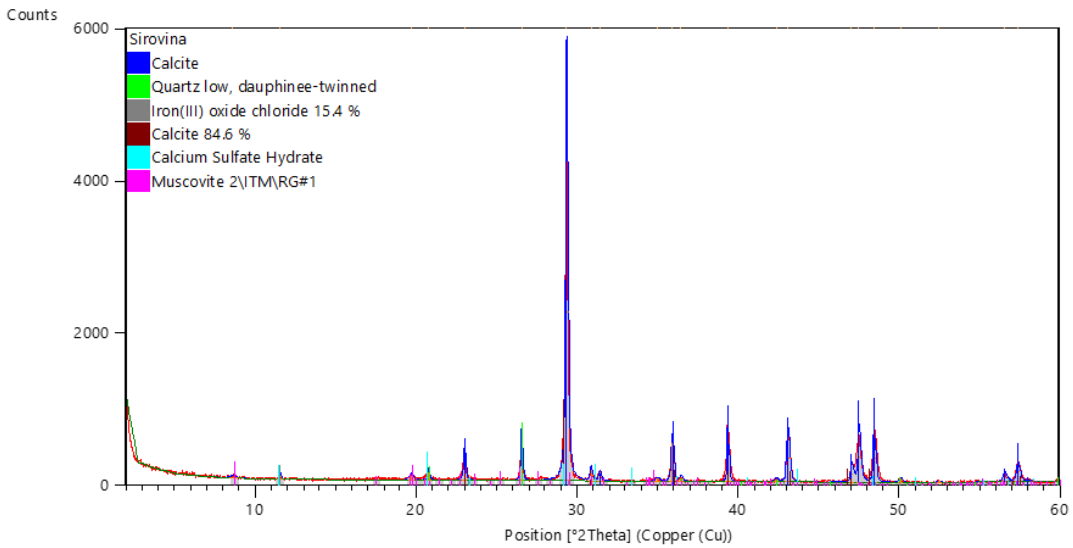
3.2. Kemijski sastav sirovinskog brašna, homogenizacija i granulacija

Za kvantitativno određivanje kemijskog sastava ulaznih sirovina koristi se rendgenska fluorescencija, XRF (eng. ***X-Ray Fluorescence***). Uzorak se kratko izlaže X- zrakama nakon čega i sam postaje energijski pobuđen te emitira zračenje specifične energije za prisutne atome što se očitava u fluorescenciji uzorka. [16] Rezultati mjerenja prikazani su u **tablici 12** s prikazom masenih udjela pojedinih elemenata iskazanih u formi oksida, a odnose se na korekcijske dodatake: željeza, troske, boksita, gipsa i ranije pripremljene sirovinske smjese s dodatkom smjese iz pogona tzv. Premix. Oznake S1 i S2 ukazuju na dvije različite šarže homogenizirane smjese.

Tablica 12. Kemijski sastav sirovinske smjese izražen u mas %, XRF analizom.

Sadržaj oksida, mas %	Sirovinska smjesa					Homogenizacija	
	Željezo	Troska	Boksit	Gips	Premix1	S1	S2
SiO_2	27	41,62	19,91	3,48	13,8	14,74	14,67
Al_2O_3	3,04	9,82	30,86	0,36	3,31	3,70	3,68
Fe_2O_3	62,07	1,34	14,68	0,15	1,86	2,09	2,07
CaO	2,05	37,72	9,68	31,75	42,66	43,00	42,88
MgO	0,63	4,75	0,8	1,58	1,29	1,41	1,31
SO_3	1,55	1,56	0,3	40,35	0,34	0,97	0,93
Na_2O	0,13		0,08		0,19	0,24	0,23
K_2O	0,9		0,4		0,65	0,66	0,66
Gubitak žarenjem (%):						32,28	32,23

Iznos gubitka žarenjem ukazuje na ukupni gubitak koji potječe od vlage, kemijski vezane konstitucijske vode ili od prisutnih karbonata u sirovini. Mineraloški sastav sirovine je određen XRD metodom i prikazan je na **slici 19.**



Slika 19. Mineraloški sastav sirovine određen difrakcijom X-zraka na polikristalnim uzorcima sirovine.

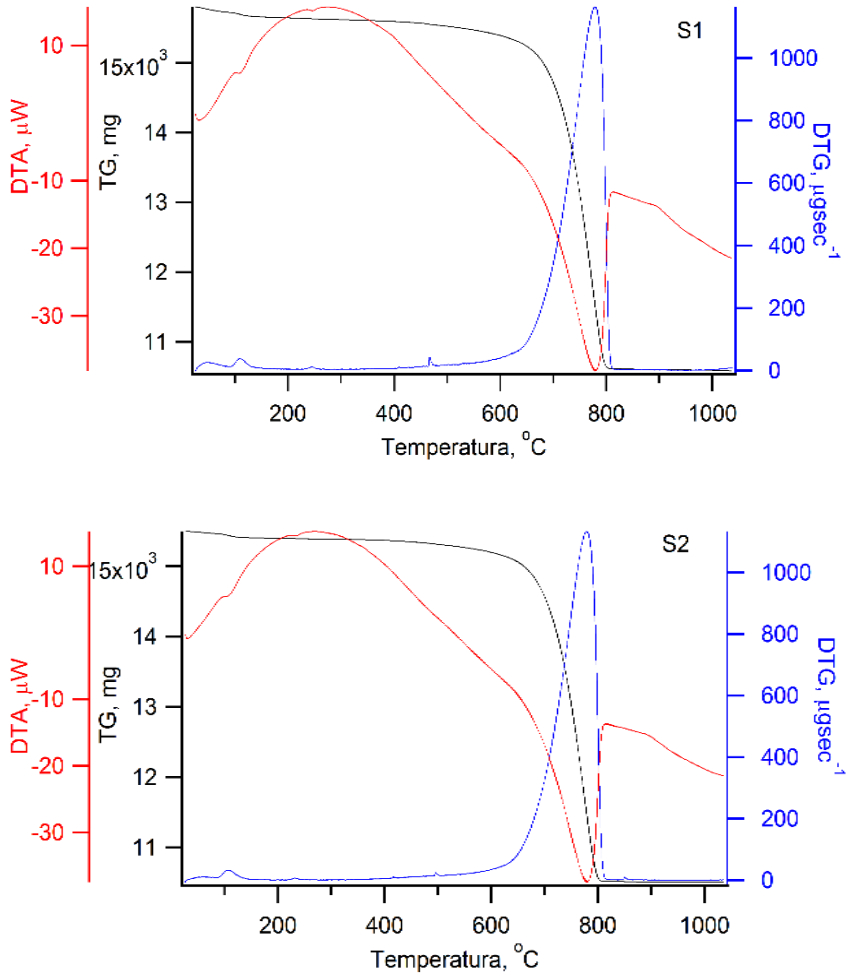
Pregledan uvid odnosa glavnih oksida sirovine S1 i S2 prikazan je u **tablici 13** s referentnim vrijednostima, proračunat je iz relacija (1-4).

Tablica 13. Vrijednosti cementnih modula sirovinske smjese

Modul	H1, %	H2, %	Optimalne vrijednosti, %
HM	2,1	2,1	1,7-2,4
SM	2,6	2,6	2,2-2,6
AM	1,8	1,8	1,5-2,5
SZ	89	91	66-100

Iz tabličnih vrijednosti je vidljivo da se proračunati cementni moduli nalaze unutar optimalnih vrijednosti. Također je vidljivo da je iznos silikatnog modula, SM na graničnoj optimalnog vrijednosti, što ukazuje na blago povišen sadržaj SiO_2.

Nadalje, za određivanje termičke stabilnosti sirovine uzorka S1 i S2 korišten je uređaj za termogravimetriju TG/DTG-DTA. Izmjereni rezultati grafički su prikazani na **slici 20** i u **tablici 14.**



Slika 20. TG/DTG-DTA snimak uzorka sirovine S1 i S2.

Tablica 14. Karakteristične temperature razgradnje uzorka sirovine, S1 i S2.

S1		**S2**	
Temp. Interval, °C	Gubitak mase, mg	Temp. Interval, °C	Gubitak mase, mg
26-1036	5,22	26-1037	4,99
29-90	0,08	26-83	0,03
90-140	0,06	83-150	0,06
224-263	0,01	20-252	0,01
486-820	4,92	387-831	4,85

Na osnovu reakcije razgradnje $CaCO_3$,

$$CaCO_{3(s)} \rightarrow CaO_{(s)} + CO_{2(g)} \quad \textbf{(23)}$$

moguće je izračunati udio karbonata u smjesi na temelju izraza:

$$w(CaCO_3) = \left\{\frac{\Delta m}{M(CO_2)} \cdot \frac{M\,(CaCO_3)}{m(\text{uzorka})}\right\} \cdot 100 \quad \textbf{(24)}$$

Iz proračuna na temelju gubitka mase u temperaturnom području karakterističnom za karbonate i uz pretpostavku da su svi karbonati $CaCO_3$, maseni udio karbonata u sirovini S1 iznosi 70,86 mas. %, dok je maseni udio karbonata u uzorku S2 iznosi 71 mas. %.

3.3. Karakteristike peći pri pečenju portlandskog klinkera

Portland cementni klinker proizveden je korištenjem poluindustrijske rotacijske peći (slike 21,22) tvornice Sv. Kajo CEMEX d.o.o. Peć je pokrenuta noć prije doziranja sirovine, 10 sati prije doziranja radi postizanja optimalne temperature u cijeloj dužini peći. Potrošnja goriva za vrijeme grijanja peći iznosi od 14 do 19 L/h. Početna vrtnja peći je iznosila 0,2 okr. min^{-1} (7,5 Hz) s doziranjem jedne šešule (486 grama) svake 3 minute.



Slika 21. Poluindustrijska rotacijska peć, bočni prikaz.



Slika 22. Dizalica goriva i rotacijska peć, frontalni prikaz.

Očekivano vrijeme izlaza prve šarže klinkera je nakon 3,5 sati pečenja no kako klinker nije još izašao iz peći povećan je broj okretaja peći na 0,27 okr. min^{-1} (10 Hz) s doziranjem sirovine svake 2,20 min. Za vrijeme pečenja klinkera, protok goriva bio je u rasponu od 12 do 20 L/h. Povremenim praćenjem unutrašnjosti peći vidljiv je formirani prstenasti oblijep peći koji je spriječio izlaz klinkera. Stoga, kako bi klinker probio nastali oblijep ponovno je povećana vrtnja peći na 0,34 okr. min^{-1} odnosno 12,5 Hz nakon 5 sati pečenja klinkera. Klinker je konačno počeo izlaziti iz peći nakon 6 sati pečenja. Odvojena su 3 uzorka u 14h, 15h i u 16h. Doziranje je zaustavljeno u 15:30h.

3.4. Kemijski sastav cementnog klinkera

Proces proizvodnje klinkera predstavlja najosjetljiviju fazu u procesu proizvodnje cementa. Iz loše proizvedenog klinkera se ne može dobiti kvalitetan cement. S ciljem utvrđivanja kvantitativnog i kvalitativnog sadržaja klinkera provedene su XRF i XRD analiza uzoraka K1, K2, K3, K4.

Tablica 15. Kemijski sastav sinteriranog portlandskog klinkera snimljen XRF i XRD analizom prikazanih u masenim postotcima, mas. %.

Sastojak, mas (%)	**K1 15:00**	**K2 16:00**	**K3 16:30.**	**K4 17:00**
SiO_2	21,99	21,97	21,92	21,96
Al_2O_3	5,64	5,67	5,60	5,56
Fe_2O_3	3,22	3,20	3,17	3,11
CaO	64,85	65,09	64,86	64,39
MgO	2,13	2,11	2,14	2,12
SO_3	0,57	0,43	0,67	0,95
Na_2O	0,31	0,25	0,28	0,27
K_2O	0,36	0,28	0,39	0,59
	XRD rezultati			
CaOsl.	2,75	2,82	4,94	9,34
C_3S	56,98	57,04	55,63	47,73
C_2S	16,98	16,41	17,62	20,68
C_3A	5,35	5,93	4,68	5,52
C_4AF	12,39	12,24	12,26	12,62

Srednje vrijednosti prisutnih oksida u proizvedenom portland cementnom klinkeru (tablica 15) iznose: 21,9 % silicijevog oksida (SiO_2), 5,6 % aluminijevog oksida (Al_2O_3), 3,2 % željezovog oksida (Fe_2O_3), 64,8 % kalcijevog oksida (CaO), 2,1 % magnezijevog oksida (MgO), 0,66 % sumpornog trioksida (SO_3), 0,27 % natrijevog oksida (Na_2O) i 0,41 % kalijevog oksida (K_2O). Dobivene vrijednosti odgovaraju literaturnim podacima. [17] Iz rezultata je očita manja varijacija u kemijskom sastavu osnovnih oksida, međutim velika promjena zabilježena u sastavu sumpornog trioksida u rastućem intervalu 0,43-0,95 %. Nagli porast SO_3 mas. % može se povezati s nedovoljnim vremenom zadržavanja sirovine u sinter zoni, nedovoljnom izloženosti materijala visokim temperaturama unutar peći.

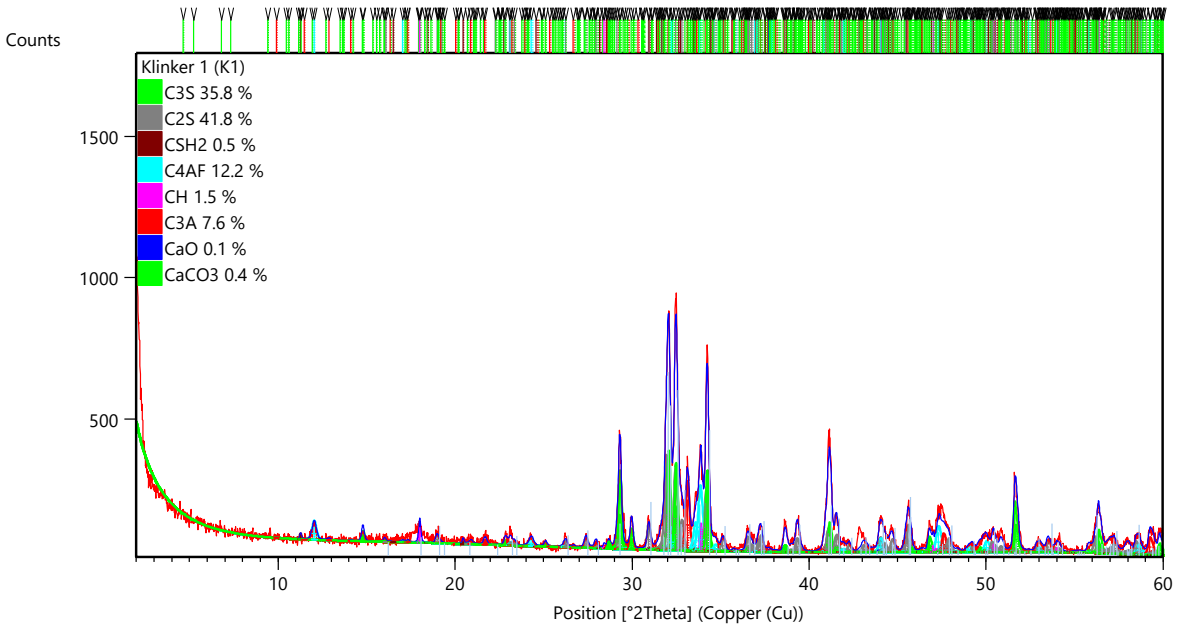
Na temelju eksperimentalno dobivenih vrijednosti sadržaja oksida u uzorcima K1, K2, K3 i K4 mineraloški sastav uz korištenje Bogue-vih formula za svaki pojedinačni klinker mineral prikazan je u tablici 16.

Tablica 16. Predpostavka sadržaja glavnih minerala klinkera Bogue-vom formulacijom

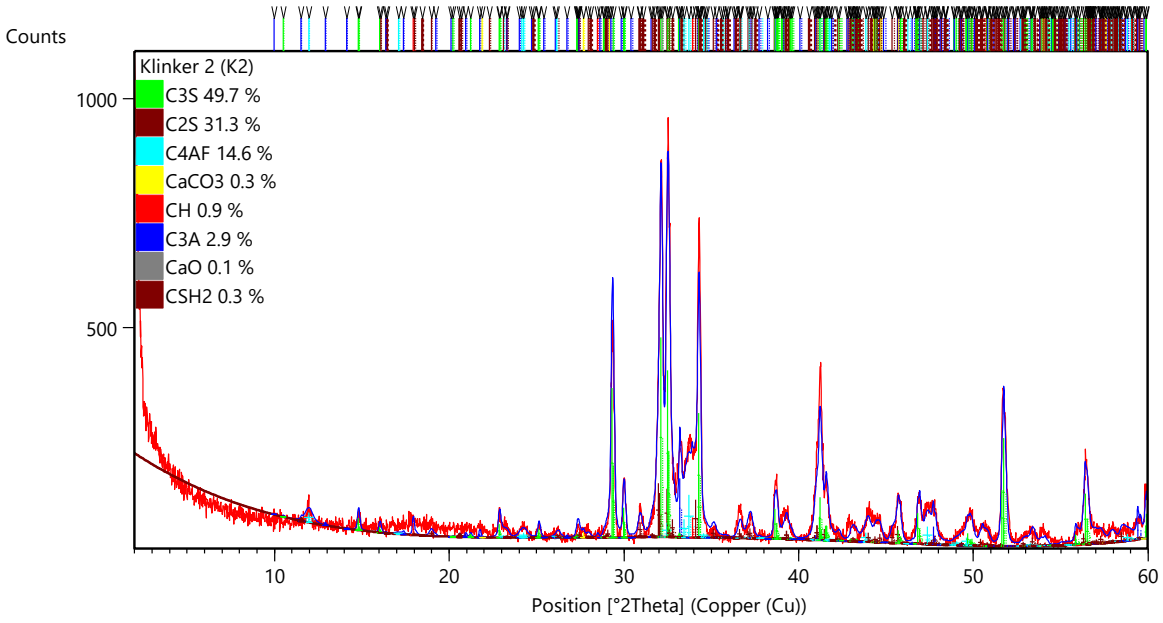
Bogue	**C_3S**	**C_2S**	**C_3A**	**C_4AF**
K1	54,30	22,11	9,52	9,79
K2	55,27	21,31	9,60	9,75
K3	55,24	21,18	9,49	9,63
K4	53,35	22,74	9,49	9,45

Analizom XRD snimaka uzoraka klinkera u laboratoriju Cemexa i dobivenih rezultata (Tablica 15) sadržaj pojedinačnih minerala klinkera varira što ukazuje na vrlo malo odstupanje masenih postotaka minerala od nominalne vrijednosti. Naime, sadržaj alita, C_3S u uzorcima K1, K2 i K3 se nalazi unutar prihvatljivih granica sadržaja tog minerala. Međutim, najveća oscilacija je zabilježena u sadržaju slobodnog vapna, CaO_{sl}.

Mineraloškom analizom klinkera u širokom kutnom području (za razliku od industrijskih XRD uređaja) kvalitativno je utvrđena prisutnost minerala C_3S, C_2S, C_3A i C_4AF, čime se potvrđuje da su procesni uvjeti pogodni za dobivanje cementnog klinkera te da su temperature u peći dostatne za odvijanje reakcija tvorbe minerala portland cementa **(slika 23).** Međutim, primjenom Rietvel-dove metode čija je osnovna namjena u cilju kvantitativnog utvrđivanja pojediančnih klinker minerala uočava se veliko odstupanje u odnosu na gore prikazane rezultate. Rezultati ove analize za klinker K1 i K2 prikazani su na slici 23 i 24.



Slika 23. Rezultati primjene Rietveld metode kvantificiranja pojedinih mineralnih vrsta koje su prisutne u uzorku Klinker 1 (K1)



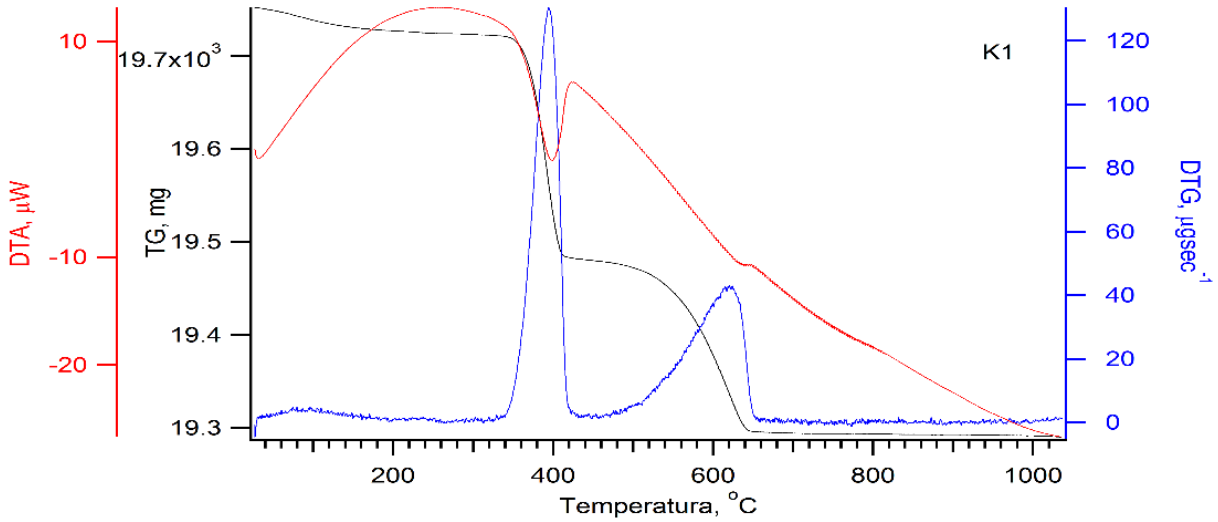
Slika 24. Rezultati primjene Rietveld metode kvantificiranja pojedinih mineralnih vrsta koje su prisutne u uzorku Klinker 2 (K2)

Tablica 17. Usporedba rezultata mineraloške analize na uzorcima klinkera u laboratoriju Cemexa (usko kutno područje difrakcije) i na laboratorijskom uređaju Shimatzu 9000 u širokom kutnom području.

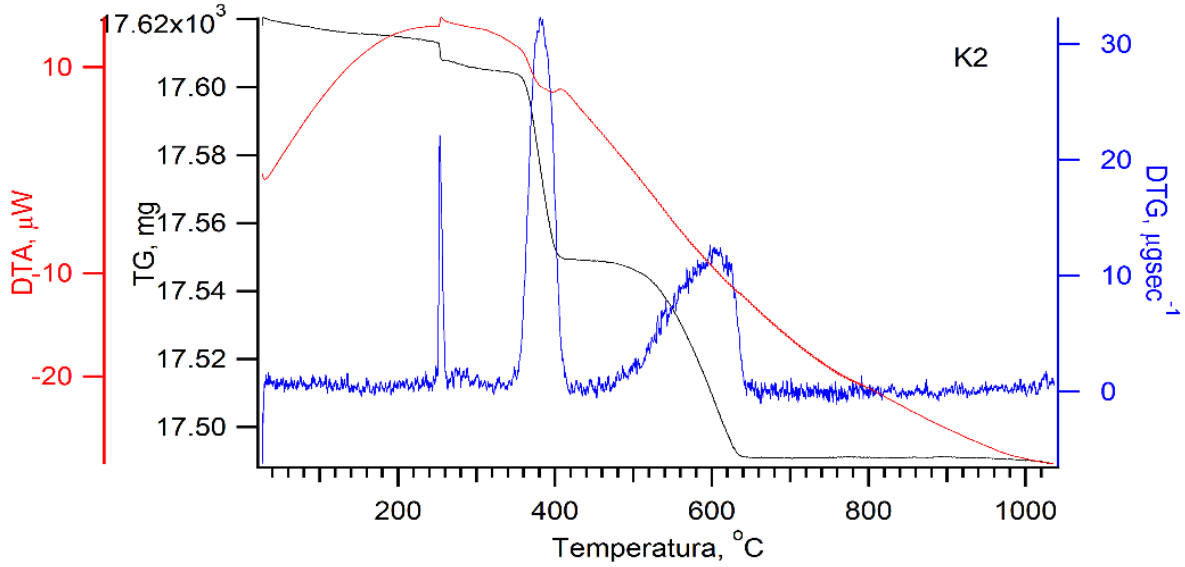
	K1	Klinker (K1)	K2	Klinker (K2)
CaOsl.	2.75	0,1	2.82	0,1
C_3S	56.98	35,8	57.04	49,7
C_2S	16.98	41,8	16.41	31,3
C_3A	5.35	7,6	5.93	2,9
C_4AF	12.39	12,2	12.24	14,6

Iz tablice 17, uočava se da udio pojedinih klinker minerala analiziran nad različitim uzorcima kao dobivene korištenjem različitih tehnika ukazuju na veliko odstupanje u sadržaju minerala posebno minerala C_3S i C_2S. Uzorci K1 i K2 su analizirani XRD tehnikom, a uzorci Klinker1 i Klinker2 Rietvild tehnikom za utvđivanje sadržaja minerala klinkera. Razlog ovog odstupanja može biti nehomogenost uzoraka koje su posljedica oscilacije u proizvodnji na samoj peći ili pak osustvo minornih faza iz postupka utočanjavanja što može bitno ujecati na konačan rezultat.

Za uzorke K1 i K2 napravljeno je mjerenja na uređaju za TG/DTG-DTA mjerenja i rezultati su prikazani na slikama 25 i 26.



Slika 25. TG/DTG-DTA krivulja uzorka K1.



Slika 26. TG/DTG-DTA krivulja uzorka K2.

Rezultati oba mjerenja provedena nad uzorcima K1 i K2 ukazuju na gubitke mase koji nisu karakteristični za svježe pripravljene uzorke klinkera. Naime područje u kojem se javljaju gubitci mase karakteristični su za $Ca(OH)_2$ i $CaCO_3$ faze, a čije prisustvo indirketno ukazuje na odvijanje procesa hidratacije klinkera kao i karbonizaciju istih.

Tablica 18. Karakteristične temperature razgradnje klinkera, K1 i K2.

K1		**K2**	
Temp. Interval, °C	Gubitak mase, mg	Temp. Interval, °C	Gubitak mase, mg
27-1035	0,46	27-1036	0,13
324-443	0,24	330-442	0,06
462-667	0,18	467-653	0,06

Iz gubitaka mase iz reakcije u karakterističnom temperaturnom području za toplinsku degradaciju kalcijevog hidroksida prema reakciji:

$$Ca(OH)_{2(s)} \rightarrow CaO_{(s)} + H_2O_{(g)} \qquad \textbf{(25)}$$

moguće je izračunati maseni udio $Ca(OH)_2$ u K1 (4,9 mas. %) i u K2 (1,4 mas. %). Na isti princip je proračunat maseni udio kalcijevog karbonata i u K1 je (2 mas. %), a K2 (0,7 mas.%). Udio kalcijevog hidroksida je proračunat iz izraza:

$$w(Ca(OH)_2) = \left\{\frac{\Delta m}{M(H_2O)} \cdot \frac{M\,(Ca(OH)_2)}{m(uzorka)}\right\} \cdot 100 \qquad \textbf{(26)}$$

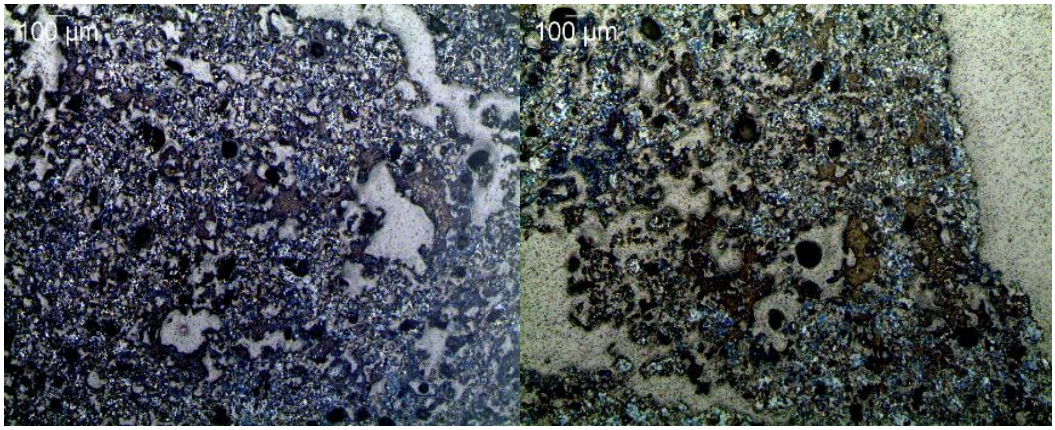
3.5. Optička mikroskopija portlandskog klinkera

Mineraloško petrografska analiza snimljena je na optičkom mikroskopu Olympus GX 51 s darkfiled načinom mikroskopiranja. Nadalje, dobiveni rezultati dobiveni s objektivima s povećanjem od 5X, 20X, 50X i 100X su prikazani na **slikama 27-30.** S obzirom na različita optička svojstva minerala koja su karakteristična za pojedine mineraloške vrste uz pripadajuću metodu pripreme uzorka s programskom podrškom Pax-ita, snimljeni uzorci omogućavaju provedbu kvalitativne analize prisutnih minerala klinkera i kvantitativnu analizu veličine nastalih minerala klinkera.

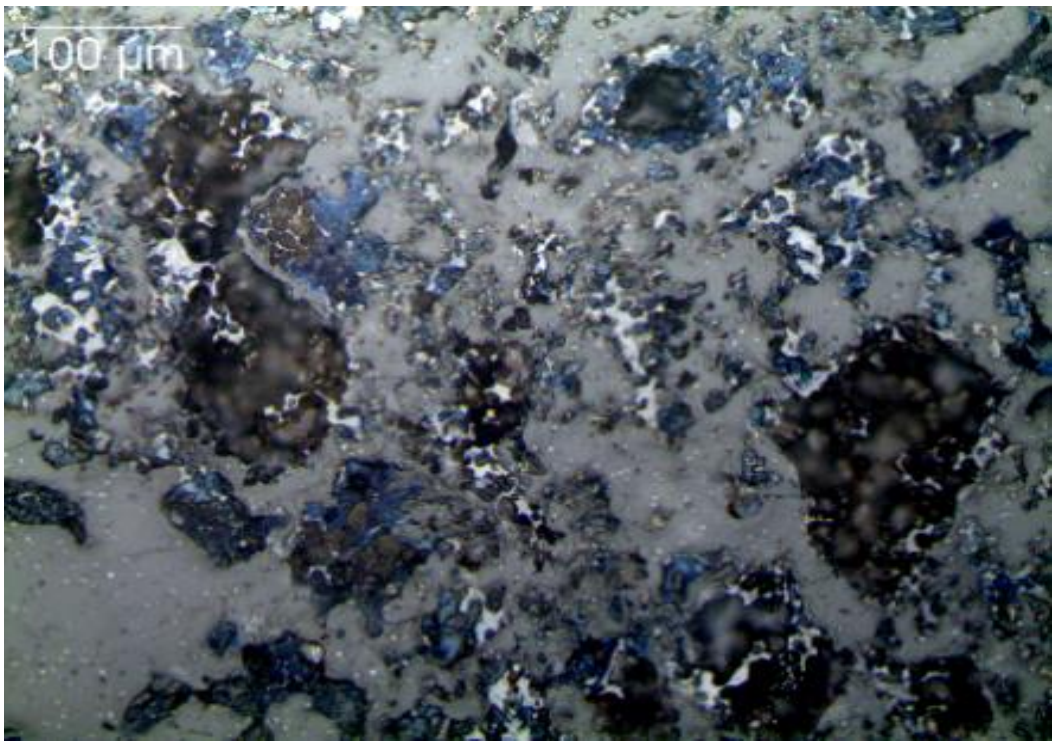
Korištenom metodom je utvrđena uglavnom oksidacijska atmosfera na nehomogenom uzorku s procijenjenom 25 % poroznošću. Uz to, uspostavljen je raspon veličina veličine zrna alita (C_3S) od 11 do 67 μm sa srednjom vrijednosti 25 μm, dok je za belit (C_2S) manji raspon veličina, od 10 do 26 μm s prosječnom vrijednosti 15 μm. Prisutna prosječno izmjerena veličina slobodnog vapna (CaO_{slob}) iznosi 140 μm, dok je prosječna veličina klastera 209 μm. Analizom su utvrđeni prisutni klasteri belita, klasteri slobodnog vapna te inkluzije belita. Prema provedenoj analizi udio α-C_2S je 10 mas. %, β-C_2S je 90 mas. %. Udjel pseudomorfnog alita C_3S 85 mas. % odnosno idiomorfni 15 mas. % dok se ksenomorfni oblik nije pronađen u analiziranim uzorcima.

U idealnom slučaju, kristali alita prosječne su veličine 15-20 μm, iako su u praksi mnogo veći i ne bi trebalo biti grupacija niti alita ni belita. Prosječna veličina kristala belita je 25-40 μm. [18] Iz rezultata može se zaključiti da je dobiven prosječni sadržaj minerala alita i belita. Talina je umjereno refleksivna s kristalizacijom.

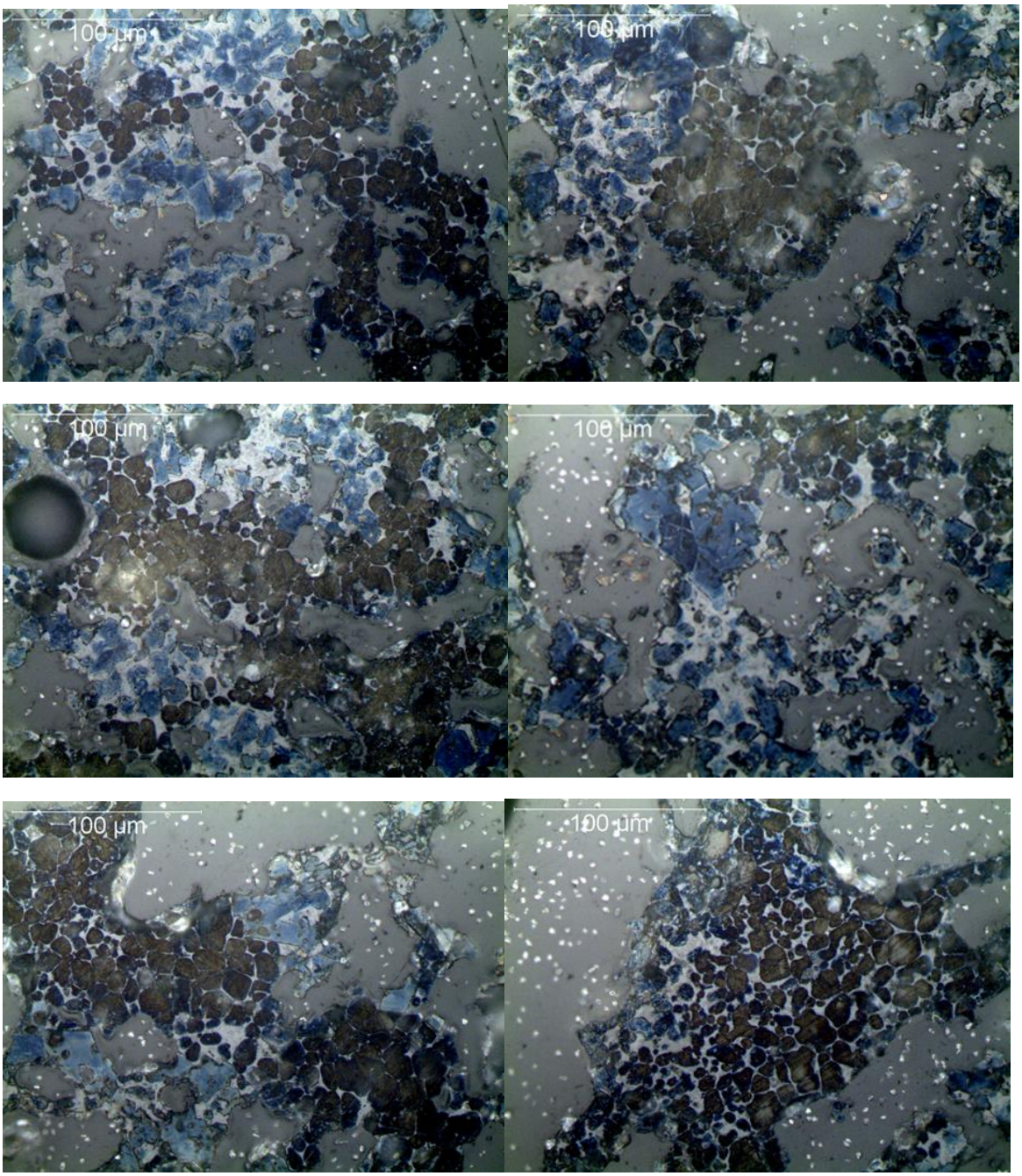
Nehomogenost klinkera potječe iz smanjene reaktivnosti sirovine i kratkog vremena zadržavanja na temperaturi klinkerizacije. Boja nastalog klinkera je crno-siva što je znak sinteze u prevladavajuće oksidacijskom okruženju. Veličina nastalih minerala klinkera unutar zrna klinkera govori o potencijalnoj reaktivnosti minerala, ali ponajviše o uvjetima nastajanja minerala te uvjetima termičke obrade odnosno brzini hlađenja klinkera.



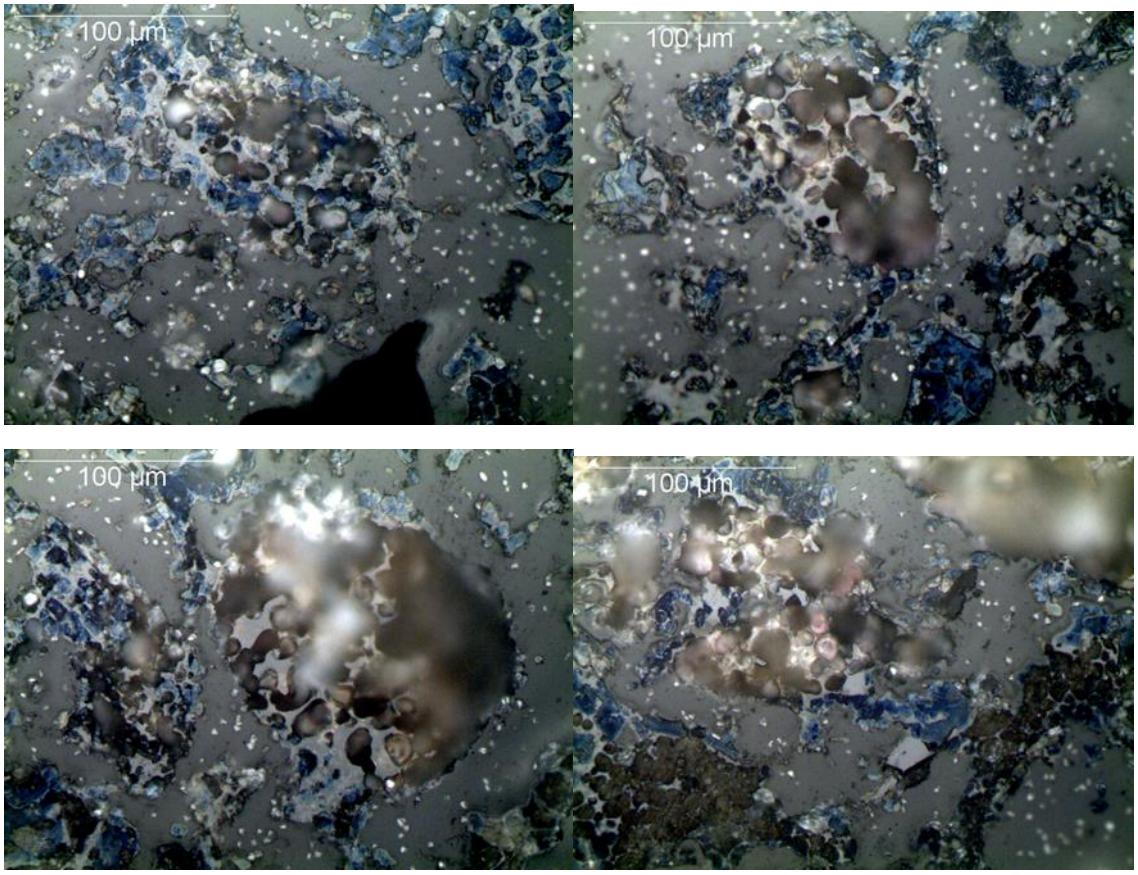
Slika 27. Mikroskopija klinkera s uvećanjem 5X.



Slika 28. Mikroskopija klinkera s uvećanjem 20X.



Slika 29. Mikroskopija klinkera s uvećanjem 50X.



Slika 30. Mikroskopija klinkera s uvećanjem 100X.

4. ZAKLJUČAK

ZAKLJUČAK

Na temelju dobivenih eksperimentalnih rezultata pri pripravi i karakterizaciji portland cementnog klinkera, proizvedenog u poluindustrijskom laboratoriju tvornice Sv. Kajo Cemex, izvedeni su sljedeći zaključci:

- Sirovinska smjesa za proizvodnju klinkera dobivena mljevenjem sirovine koja se sastojala od kamena (iz tupinoloma), troske, boksita te korektiva željeza i gipsa na poluindustriojskom kugličnom mlinu. Smjesa je homogenizirana u dvije šarže (S1 i S2) te joj je određena distribucija veličina čestica i specifična površina. Rezultati ukazuju da je priprava sirovine bila dobra, na što ukazuje distribucija veličina čestica kao i dobivena specifična površina svake šarže što dovodi do zaključka da prirpava sirovine zadovoljava uvjet primjene u proizvodnji klinkera.
- Odnosi glavnih oksida (CaO, SiO_2, Al_2O_3 i Fe_2O_3) u sirovinskoj smjesi nalaze se u području u kojem su vrijednosti cementnih modula unutar optimalnih vrijednosti.
- Udio karbonata u sirovini je određen primjenom termičkih metoda kao što je TG/DTG-DTA dodatno potvrđuje udio $CaCO_3$ u rasponu od 70,86-71,00 mas.%.
- Korištenje XRF metode, kao i XRD metode u eksperimentalnom radu na sustavima koji ne predstavljaju „uhodani“ proizvodni proces mogu dovesti do pogrešnih zaključaka u smislu stupanja proreagiransoti sirovine, a posebice u određivanju sadržaja mineral klinkera uz korištenje Bogu-ovih formula. XRD metoda u široko kutno području u kvalitativnoj analizi potvrđuje odvijanje reakcija nastajanja minerala klinkera. Međutim rezultati temeljeni na primjeni Rietveldove metode kvantitiativne identifikacije svakog pojedinačnog minerala ukazuju na nedovoljnu prisutnost minerala alita i belita u konačno dobivenom klinkeru. Ovo odstupanje ukazuje da postoje određeni problemi u provedenom eksperimentu i najvjerojantije se blisko vezani s velikom brzinom prolaza siroivne kroz peć (malo zadržavanje na temperaturi sineteriranja).
- Povećani sadržaj CaO u klinkeru dodatno ukazuje na relativno kratko vrijeme zadržavanja sirovine pri temperaturi sinterirnja.
- Mineraloška analiza s optičkim miskroskopom je pokazala posječne veličine glavih minerala. Za alit (C_3S) utvrđen je raspon veličina od 11 do 67 μm sa srednjom vrijednošću veličine zrna od 25 μm, dok je za belit (C_2S) raspon veličina od 10 do 26 μm, sa srednjom vrijednošću 15 μm. Srednja vrijednost veličina prisutnih klastera iznosi

209 μm, dok je za slobodni CaO srednja vrijednost 140 μm. Što ukazuje da je vrijeme zadržavanja u peći kao i dosegnute vršne temperature pogodne za nastanaka minerala klinkera. Uočljivi su klasteri i inkluzije belita, kao i klasteri slobodnog CaO.

5. LITERARURA

1. *Z.Osmanović, J.Zelić,* Čvrstoća i trajnost cementnih kompozita, Kemijsko-Tehnološki fakultet Sveučilišta u Splitu, Split, 2014.
2. URL: https://blogs.ei.columbia.edu/2012/05/09/emissions-from-the-cement-industry/, (17. listopad 2018.)
3. *R.M. Andrew,* Global CO_2 emissions from cement production, *Earth System Science Data*, (2017), doi: https://doi.org/10.5194/essd-10-195-2018.
4. *U.S. Department of Interiror,* Mineral Commodity Summaries 2015, U.S. Geological Survey, Reston, Virginia, 2015.
5. *Croatian Agency for the Environment and Nature,* Croatian greenhouse gas inventory for the period 1990-2015, National Inventory Report 2017, Zagreb, 2017.
6. *P. Krolo,* Tehnologija veziva i Kompozitnih Materijala, Kemijsko-Tehnološki Fakultet Sveučilišta u Splitu, Split, 1999.
7. *M. Klanfar, D. Vrkljan,* Tehnologija Nemetalnih Mineralnih Sirovina, Rudarsko-geološko-naftni fakultet, Zagreb, 2010.
8. *Cembureau Working Group of cement technology experts,* "Best available techniques" for the cement industry, Cembureau - The European Cement Association, Brisel, 1999.
9. *J. Zelić,* Praktikum iz procesa Anorganske Tehnologije, Kemijsko-Tehnološki fakultet Sveučilišta u Splitu, Split, 2013.
10. *Z.Osmanović, J. Zelić,* Proizvodnja Portland-cementa , Sveučilište u Tuzli, Tuzla, 2010.
11. *H.F.W.Taylor,* Cement Chemistry, Academic Press, London, 1990.
12. *S. Telschow, F. Frandsen, K. Theisen, K. Dam-Johansen,* Cement Formation - A Success Story in a Black Box: High Temperature Phase Formation of Portland Cement Clinker, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, (2012), doi: https://doi.org/10.1021/ie300674j.
13. *I. Radić,* Razvoj i poznavanje materijala, Kemijsko-Tehnološki fakultet Sveučilišta u Splitu, Split, 2013.
14. URL: http://iti.northwestern.edu/cement/monograph/Monograph1_1.html, (17. listopad 2018.)

15. URL: https://www.malvernpanalytical.com/en/assets/MRK1872-06-EN_MS3000_Broch_INTERACT_12-2016_tcm50-17232.pdf, (15. rujan 2018.)
16. URL: https://serc.carleton.edu/research_education/geochemsheets/techniques/XRF.html, (10. listopad 2018.)
17. *P. Dover*, Raw Materials and Chemistry, 2008. Giant Cement – South Carolina.
18. *D.H. Campbell*, Microscopical Examination and Interpretationof Portland Cement and Clinker, Portland Cement Association, Skokie, Illinois, 1999.