

Tehnologija proizvodnje i uvjeti kvalitete industrijske mineralne sirovine za specijalne aluminatne vrste cementa

Šola, Martin

Master's thesis / Diplomski rad

2015

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Mining, Geology and Petroleum Engineering / Sveučilište u Zagrebu, Rudarsko-geološko-naftni fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:169:734583>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-04-25**



Repository / Repozitorij:

[Faculty of Mining, Geology and Petroleum Engineering Repository, University of Zagreb](#)



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
RUDARSKO-GEOLOŠKO-NAFTNI FAKULTET
Diplomski studij rudarstva

**TEHNOLOGIJA PROIZVODNJE I UVJETI KVALITETE INDUSTRIJSKE MINERALNE
SIROVINE ZA SPECIJALNE ALUMINATNE VRSTE CEMENTA**

Diplomski rad

Martin Šola

R 99

Zagreb, 2015.

TEHNOLOGIJA PROIZVODNJE I UVJETI KVALITETE INDUSTRIJSKE
MINERALNE SIROVINE ZA SPECIJALNE ALUMINATNE CEMENTE

MARTIN ŠOLA

Diplomski rad izrađen: Sveučilište u Zagrebu
Rudarsko-geološko-naftni fakultet
Zavod za rudarstvo i geotehniku
Pierottijeva 6, 10000 Zagreb

Sažetak

U radu je razmatrana tehnologija proizvodnje kao i uvjeti kvalitete industrijske mineralne sirovine za specijalne aluminatne cimente (AC) koji se u Hrvatskoj proizvode jedino u Puli. Dodatno je provedena analiza kemijskog i mineralološkog sastava vapnenca (glavne mineralne sirovine za proizvodnju cementa). Određeni su parametri kvalitete, oksidni sastav (%): SiO_2 (0,05), Al_2O_3 (0,26), TiO_2 (0,02), MnO (0,00), Fe_2O_3 (0,01), CaO (55,03), MgO (0,35), K_2O (0,00), Na_2O (0,01), SO_3 (0,05) te gubitak žarenjem (44 %), udio ugljika (10,16 %) i sumpora (0,012). Analizom mineralološkog sastava utvrđeno je 99,4 % kalcita i 0,6 % magnezijevog oksida. Procijenjeno je kako dobiveni rezultati analize zadovoljavaju uvjete kvalitete industrijske mineralne sirovine za proizvodnju AC.

Ključne riječi: aluminatni cementi, tehnologija cementa, uvjeti kvalitete

Diplomski rad sadrži: 51 stranica, 6 tablica, 28 slika i 14 reference.

Jezik izvornika: hrvatski

Diplomski rad pohranjen: Knjižnica Rudarsko-geološko-naftnog fakulteta
Pierottijeva 6, Zagreb

Voditelj: Dr.sc. Darko Vrkljan, redoviti profesor RGNF
Pomoć pri izradi: Dr.sc. Mario Klanfar, dipl.ing. rudarstva, asistent

Ocjenjivači: Dr.sc. Darko Vrkljan, redoviti profesor RGNF
Dr.sc. Palma Orlović-Leko, izvanredni profesor RGNF
Dr.sc. Lidija Frgić, redoviti profesor RGNF

Datum obrane: 24. rujan 2015.

TECHNOLOGY OF PRODUCTION AND CONDITIONS OF QUALITY INDUSTRIAL
MINERALS FOR SPECIAL ALUMINATE CEMENT

MARTIN ŠOLA

Thesis completed in: University of Zagreb
Faculty of Mining, Geology and Petroleum engineering
Institute of Mining and Geotechnics,
Pierottijeva 6, 10 000 Zagreb

Abstract

This master thesis focuses on production technology as well as the conditions of quality industrial raw material minerals for special aluminate cement (AC), in Croatia only is produced in Pula. Analysis of chemical and mineralogical structure of limestone (the main raw material mineral for cement production) was additionally conducted. The parameters of quality were determined, oxide structure (%): SiO_2 (0.05), Al_2O_3 (0.26), TiO_2 (0.02), MnO (0.00), Fe_2O_3 (0.01), CaO (55.03), MgO (0.35), K_2O (0.00), Na_2O (0.01), SO_3 (0.05) and the loss of heating to a red-hot state (44%), carbon (10.16%) and sulfur share (0.012). The analysis of mineralogical structure determined 99.4% of calcite and 0.6% of magnesium oxide. An estimation of the obtained results meets the requirements of the quality for the industrial raw material minerals for the production of AC

Keywords: aluminate cement, tehnology of cementrequirements of quality

Thesis contains: 51 pages, 6 tables, 28 pictures i 14 references.

Original in: Croatian

Thesis deposited in: Library of Faculty of Mining, Geology and Petroleum Engineering
Pierottijeva 6, Zagreb

Supervisor: PhD Darko Vrkljan, Full Professor
Technical support and assistance: PhD Mario Klanfar, assistant

Reviewers: PhD Darko Vrkljan, Full Professor
PhD Palma Orlović-Leko, Associate professor
PhD Lidija Frgić, Full Professor

Date of defense: September 24, 2015.

SADRŽAJ:

1.	UVOD	1
2.	PROIZVODNJA CEMENTA	2
2.1.	Proizvodnja cementa u svijetu	2
2.2.	Proizvodnja cementa u RH	3
2.3.	Norme i tehnički propisi za cement	4
2.4.	Eksploatacijska polja industrijske sirovine za proizvodnju cementa u Republici Hrvatskoj	8
3.	VRSTE CEMENTA	9
3.1.	Osnovni minerali klinkera.....	11
3.2.	Silikatni cement	13
3.3.	Aluminatni cementi.....	15
3.3.1.	Mineralni sastav aluminatnog cementnog klinkera	17
3.3.2.	Hidratacija aluminatnog cementa	18
3.3.3.	Svojstva aluminatnog cementa (AC).....	19
3.3.4.	Primjena aluminatnog cementa	19
4.	TEHNOLOGIJA ALUMINATNIH CEMENATA	20
4.1.	Rotacijska peć	20
4.2.	Vertikalna peć	22
4.3.	Tehnološki postupak cementare u Puli	24
5.	UVJETI KVALITETE MINERALNE SIROVINE ZA PROIZVODNJU ALUMINATNIH CEMENATA	32
6.	EKSPERIMENTALNI DIO	35
6.1.	Priprema analitičkog uzorka	35
6.2.	Instrumentalna analiza	41
6.2.1.	Rendgenska fluorescentna analiza (XRF)	41
6.2.2.	Rendgenska difrakcijska analiza (XRD)	42
6.2.3.	Određivanje sadržaja sumpora i ugljika u vapnencu	43
7.	REZULTATI ANALIZE I RASPRAVA.....	45
8.	ZAKLJUČAK	46
9.	LITERATURA	50

POPIS TABLICA

Tablica 3-1. Kemijski sastav četiri osnovna minerala koja tvore klinker i njihov udio u portland klinkeru (Popovics 1992.)	12
Tablica 3-2. Klasifikacija aluminatnog cementa i maseni udjeli oksida [%] (Vrkljan i Klanfar 2010.).....	16
Tablica 3-3. Parametri kvalitete za proizvodnju aluminatnog cementa (Vrkljan i Klanfar 2010.).....	17
Tablica 4-1. Energetska učinkovitost tehnoloških postupaka proizvodnje cementa (<i>MZOIP 2015</i>).....	20
Tablica 5-1. Utjecaj minerala na svojstva cementa	34
Tablica 7-1. Kemijski sastav uzorka vapnenca, sadržaj sumpora i ugljika	45

POPIS SLIKA

Slika 2-1. Svjetska proizvodnja cementa za 2013. Godinu (Cembureau 2013.).....	2
Slika 2-2. Proizvodnja klinkera i cementa u tonama za razdoblje 1990. – 2006. (Hublin et al. 2007.).....	3
Slika 2-3. VICAT-ov uređaj (Ćurković 2015.).....	6
Slika 2-4. Ispitivanje normirane čvrstoće.....	7
Slika 2-5. GRAFF – KAUFFMANN-ov uređaj.....	7
Slika 2-6. Eksploatacijska polja industrijske sirovine za proizvodnju cementa u Republici Hrvatskoj (Vrkljan i Klanfar 2010.).....	8
Slika 3-1. Kristalizacija etringita (Stark, J., Bollman).....	15
Slika 4-1. Rotacijska peć za proizvodnju klinkera (Ćurković 2015.).....	21
Slika 4-2. Unutrašnjost mlina s kuglama za mljevenje klinkera (Ćurković 2015.).....	22
Slika 4-3. Shematski prikaz vertikalne peći (Vrkljan i Klanfar 2010.).....	23
Slika 4-4. Prikaz postrojenja prema posebnim tehnološkim dijelovima (Hublin 2013.).....	24
Slika 4-5. Otvoreno odlagalište sirovina u Puli.....	25
Slika 4-6. Tehnološki proces cementare u Puli.....	26
Slika 4-7. Briketi kalciniranog boksita (lijevo) i crvenog boksita (desno) u Puli.....	28
Slika 4-8. Oblik klinkera kod procesa taljenja (lijevo) i procesa sinteriranja (desno).....	29
Slika 4-9. Mlin „A“ (ML2) za vrijeme rada.....	30
Slika 6-1. Shematski prikaz pripreme analitičkog uzorka.....	35
Slika 6-2. Uzimanje uzoraka sa hrpe.....	36
Slika 6-3. Čeljusna drobilica.....	37
Slika 6-4. Vlagomjer.....	38
Slika 6-5. Herzog mlin (lijevo) i čelija s prstenovima (desno).....	38
Slika 6-6. Konačni uzorak za analizu.....	39
Slika 6-7. Taljena tableta.....	40
Slika 6-8. Instrument za rendgenske fluorescencije.....	41
Slika 6-9. Rendgenski difraktometar XRD Cubix.....	43
Slika 6-10. ELTRA cs – 2000.	44
Slika 7-1. Difrakcijski rendgenogram uzorka vapnenca.....	46
Slika 7-2. Rendgenogram uzorka vapnenca uspoređen s odabranim referentnim rendgenogramom.....	47

POPIS KORIŠTENIH OZNAKA I SI JEDINICA

λ – valna duljina primjenjenog zračenja [$\text{\AA}$]

d – razmak između ekvidistantnih ravnina kristalne rešetke [$\text{\AA}$]

θ – kut kojim treba ozračiti uzorak da bi došlo do konstruktivne interferencije. [$^\circ$]

ρ – gustoća [kg/m^3]

1. UVOD

Cement je zajednički naziv za sva veziva s izrazito hidrauličkim svojstvima, a riječ cement dolazi od latinskih riječi caedere = lomiti i lapidem = kamen.

Razvojem ljudskog društva i industrije razvijala se i potreba pronalaska što boljih građevinskih materijala. U današnje vrijeme postoje brojni i vrlo različiti građevinski materijali, a njihovo poznavanje jedan je od najvažnijih uvjeta za njihovu uspješnu primjenu pri projektiranju i gradnji građevinskih objekata. Egipatska civilizacija je poznavala gradnju kamenom i sadrom. Stari narodi, Grci i Židovi su dodavali vapnu (vezivu) vulkanski pepeo i samljevenu pečenu opeku. Tehniku pravljenja hidrauličnog veziva usvojili su Rimljani, poboljšali njihovu kvalitetu i svojstva, pa su se građevine napravljene od takvih materijala održale sve do danas.

Tehnologija proizvodnje i uvjeti kvalitete mineralne sirovine uvelike ovisi o primjeni cementa. Primjena cementa kao graditeljskog materijala česta je i raznolika, a primjena kalcij-aluminatnog cementa je uglavnom u vatrostalnoj industriji. Cement mora zadovoljavati sve uvjete kvalitete, naročito u pogledu nosivosti samih konstrukcija.

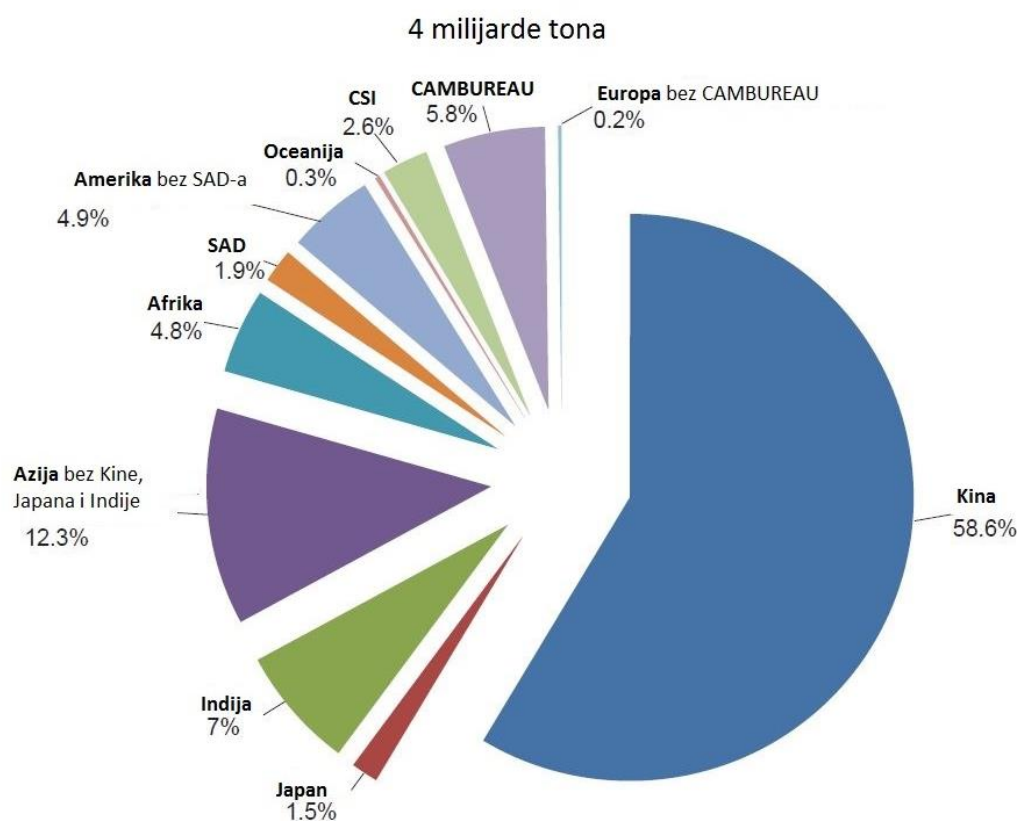
Aluminatni cement proizveden je prvi puta početkom 20. stoljeća u Francuskoj kao rješenje za problem agresije sulfatnih voda na beton izrađen od portland cementa. Dobiva se iz boksita i vapnenca, s mogućim dodatcima drugih sirovina poput troske, kvarcnog pijeska ili hematita. Proizvodi se na dva načina: taljenjem ili sinteriranjem ulaznih sirovina u rotacijskim pećima. Nakon hlađenja, dobiveni poluproizvod (klinker) melje se bez dodataka u fini prah. Aluminatni cement spada u "posebne" cemente, odnosno cemente s dodatnim svojstvima, a prednosti su mu: visoka rana čvrstoća, vatrostalnost, otpornost na kemikalije i abraziju, te mogućnost ugradnje pri niskim temperaturama. Kontrola kvalitete je veoma bitna, kontrolira se kvaliteta ulaznih mineralnih sirovina, goriva, klinkera i gotovog proizvoda.

Pulska tvornica, koja danas jedina u Hrvatskoj proizvodi specijalni aluminatni cement, razvila se iz pogona koji je utemeljen davne 1925. godine te danas zapošljava oko 154 radnika. Postrojenje godišnje proizvodi oko 100 000 tona aluminatnog cementa. Cementara nema vlastita eksploatacijska polja kvalitetne mineralne sirovine za proizvodnju cementa. U usporedbi s portland cementom, aluminatni cement postiže znatno veću cijenu na tržištu, te ulazni troškovi podnose troškove transporta mineralne sirovine. Primjerice, kalcinirani boksit se doprema iz Kine, crveni boksit iz mediteranskog pojasa, a vapnenac iz Istre.

2. PROIZVODNJA CEMENTA

2.1. Proizvodnja cementa u svijetu

Vrijednost svjetske proizvodnje cementa iznosila je 250 milijardi USD u 2011. godini. Leadersku poziciju u proizvodnji cementa u posljednjih 20 godina neprestano drži Kina koja je zaslužna za 54 % ukupne svjetske proizvodnje (slika 2-1.). Nakon Kine, na drugom je mjestu Indija sa 7 % svjetske proizvodnje. Tržišni udio bilo koje druge zemlje u svijetu ne prelazi 2 % ukupne proizvodnje. Najveći svjetski proizvođači ujedno su i najveći potrošači. Zbog svoje masivnosti i relativno niske cijene proizvodnje, transportni trošak previše opterećuje prodajne marže, zbog čega transport pri prodaji cementa rijetko prelazi udaljenost veću od 300 km kopnenim putem, što je i glavni razlog zašto se od ukupne svjetske proizvodnje cementa svega 3 % plasira na strana tržišta (Cembureau 2013).

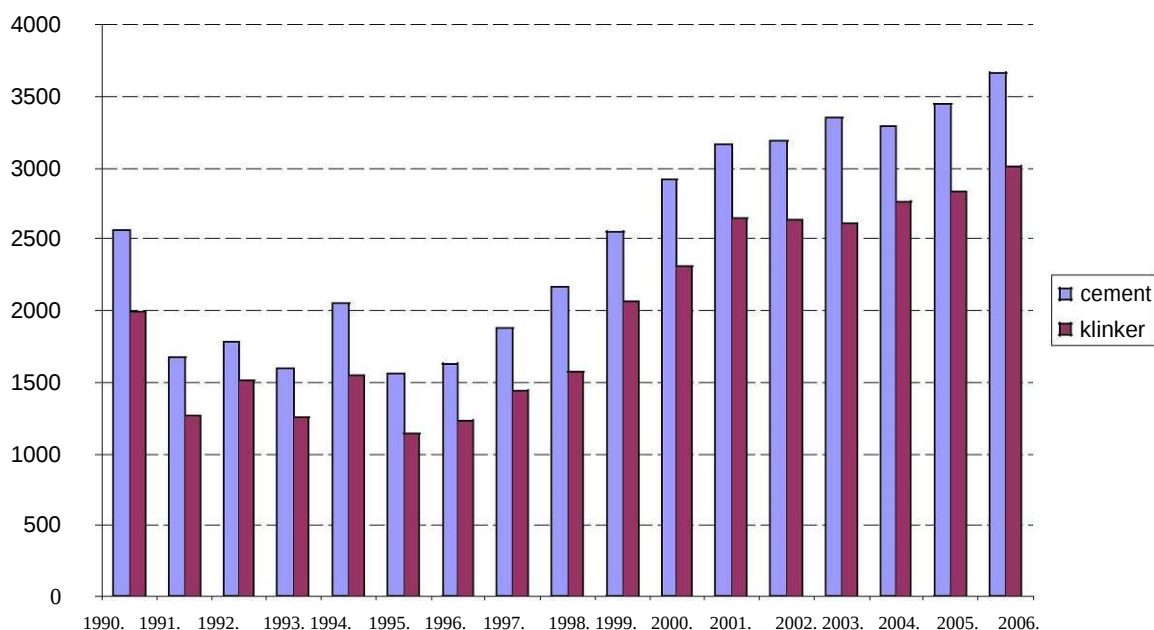


Slika 2-1. Svjetska proizvodnja cementa za 2013. godinu (Cembureau 2013).

2.2. Proizvodnja cementa u RH

U Hrvatskoj danas postoje četiri proizvođača cementa, od kojih „Holcim“, Cemex i „Našicecement“ proizvode silikatne cemente (čisti i miješani portland cement), dok „Istracement“ (Calucem d.o.o) proizvodi specijalne, aluminatne cemente. Među nemetalnim mineralnim proizvodima značajno mjesto zauzima proizvodnja cementa, posebice u niskogradnji i visokogradnji. Industrija cementa u proteklim godinama bilježi pad i do 50 % zbog smanjenih investicija u građevinarstvu.

Proizvodni kapacitet tvornica cementa u Hrvatskoj krajem 2006. godine iznosio je oko 3,9 milijuna tona cementa godišnje, a proizvedeno je oko 3,7 milijuna tona cementa uz prosječni klinker faktor od 77 % (slika 2-2.) (Andrea et al. 2007).



Slika 2-2. Proizvodnja klinkera i cementa u tonama za razdoblje 1990. – 2006. (Andrea et al. 2007).

Godine 2012. ukupno je proizvedeno 2,439 milijuna tona cementa, što je 9,5 % manje nego u 2011. godini. U 11. mjeseci 2012. godine uvezeno je 303.000 tona cementa, tako da je udio uvoznog cementa u ukupnoj potrošnji 2012. godine iznosio oko 20 %. Ukupna potrošnja domaćeg i uvoznog cementa u 2012. godini bila je oko 1,55 milijuna tona, što je oko 230,000 tona manje nego godinu dana ranije. U strukturi opskrbe konstantno se smanjuje udio domaćeg, a raste udio uvoznog cementa i to sa 12 % u 2007. godini na 20 % u 2012. godini. Najviše cementa se uvozi iz Bosne i Hercegovine, Italije,

Mađarske i Slovenije. Izvoz cementa i klinkera u 2012. godini iznosio je 1,184 milijuna tona (Vrdoljak 2015).

Cemex Hrvatska najveći je regionalni proizvođač građevinskog materijala s godišnjim kapacitetom za proizvodnju 2,4 milijuna tona cementa.

Nexe grupa je druga po veličini po instaliranom kapacitetu od čak milijun tona godišnje i tržišnom udjelu u Republici Hrvatskoj. Tvornica cementa Našicecement d.d., Našice, članica Nexe grupe d.d. zbog pada gospodarske aktivnosti, kako u Hrvatskoj tako i u cijeloj regiji, u 2013. godini ostvarila je dodatni pad rezultata poslovanja.

Tvrtka „Holcim“ je svjetski dobavljač cementa, agregata, transportnog betona i asfalta. Prema podacima Državnog zavoda za statistiku iz studenoga 2013. godine, vrijednost građevinskih radova je i dalje u padu. Obzirom na takvo stanje Holcim je 2014. godine ostvario 11 posto manji prihod u odnosu na prethodnu godinu.

Istra cement (Calucem d.o.o) dio je Calucem grupacije, jednog od vodećih svjetskih proizvođača i dobavljača aluminatnog cementa. Tvrtka upravlja pogonom za proizvodnju aluminatnog cementa na lokaciji u gradu Puli. Položaj tvornice na morskoj obali omogućava jednostavniju i ekonomičniju otpremu proizvoda do kupaca.

Proizvodna postrojenja redovito su smještena u blizini eksploatacijskih polja radi manjih transportnih udaljenosti, tj. vezana su uz ležišta sirovina za proizvodnju cementa (Heidelberg 2015).

2.3. Norme i tehnički propisi za cement

Prema članku 10. Zakona o normizaciji („Narodne novine“, broj 163/03), hrvatske se norme izdaju kao posebne publikacije i zaštićene su u skladu sa zakonom, nacionalnim propisima i međunarodnim propisima o autorskim pravima. Sva autorska prava i prava uporabe hrvatskih normi pripadaju Hrvatskom zavodu za norme. Republika Hrvatska je preuzela norme iz europskih normi, konkretno za cement HRN EN 197-1.

Svojstva gotovog cementa koja se ispituju sukladno normama:

- Gustoća
- Finoća mliva
- Normirana konzistencija
- Vrijeme vezivanja
- Postojanost volumena

- Čvrstoća
- Skupljanje.

Gustoća cementa je bitan parametar za proračun sastava betona. Postupak ispitivanja je taj da se terpentinom ispuni Le Chatelierova tikvica do volumena V_1 , nakon dodanih 65 g uzorka cementa očita se volumen V_2 . Razlika između volumena V_2 i V_1 je volumen cementa.

$$\rho = \frac{m_c}{V_1 - V_2} = \frac{m_c}{V_c} = 2,9 - 3,15 \text{ g/cm}^3 \quad (2-1)$$

Podatak o gustoći važan je za ocijenu kvalitete cementa; mala gustoća upućuje da je cement sastavljen od lošijih sirovina ili je nedopečen odnosno dugo skladišten.

Finoća mliva uvjetuje brzinu hidratacije. Što je cement finije mljeven to mu je mogućnost hidratacije veća. S finoćom mliva slabi otpornost na djelovanje atmosferilija i povećava se stezanje. Finoća mliva ispituje se metodom prosijavanja kroz sito otvora 0,09 mm ili mjerenjem korištenjem specifične površine po Blenu. Finije mljeveni cementi brže očvršćavaju, razvijaju više topline prilikom vezivanja, daje veću čvrstoću, više je sklon promjeni obujma, osjetljiv je na promjenu dodatka vode i na agresivne tvari.

Normirana konzistencija cementa je stanje cementne paste u kojem ona ima minimum pora, odnosno stanje u kojem su sile privlačenja između čestica cementa i vode maksimalne. Ispituje se zbog utvrđivanja početka i kraja vezanja cementa, te za određivanje postojanosti volumena. Također, određuje se količina vode, koja pomiješana s cementom, daje cementnu pastu normirane konzistencije. Faktori koji utječu na normiranu konzistenciju cementa su brzina miješanja i temperatura.

Kod ispitivanja mjeri se položaj valjka (ϕ 10 mm) u odnosu na dno posude u cementnoj pasti nakon 30 s prodiranja valjka.

Prilikom ispitivanja konzistencije cementa određuje se potrebna količina vode koja pomiješana s normiranom količinom cementa daje normiranu konzistenciju. Cementna pasta normirane konzistencije priprema se uz dodatak vode od 23 – 31 % mase cementa (Ćurković 2015).

Vrijeme vezivanja označava prijelaz cementne paste iz tekućeg stanja u kruto, ali još bez čvrstoće. Ispituje se kako bi se odredila može li se ispitana vrsta cementa koristiti u određenim vrstama konstrukcija ili okolišnim uvjetima, te kod betoniranja u ekstremnim

vremenskim uvjetima, poput ljetnih visokih ili zimskih niskih temperatura, kada vanjska temperatura može znatno usporiti ili ubrzati vezanje.

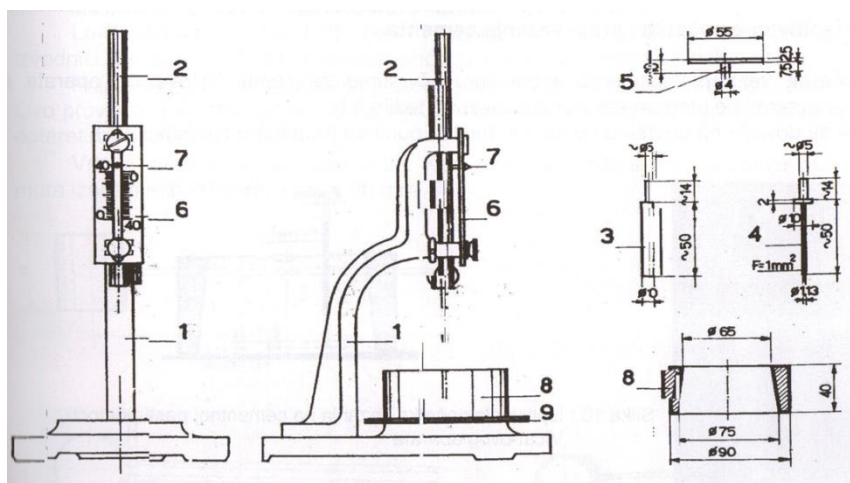
Normirano ispitivanje: HRN EN 196-5

Vrijeme vezivanja

- Definira se početkom i krajem. Ispituje se prodorom igle na Vicat-ovom (slika 2-3.) aparatu (površine presjeka 1 mm^2) kroz ugrađenu cementnu pastu normne konzistencije.

Početak: vrijeme od dodavanja vode do zaustavljanja igle 3-5 mm od dna.

Kraj: vrijeme od dodavanja vode do zaustavljanja igle max. 0,5 mm od vrha

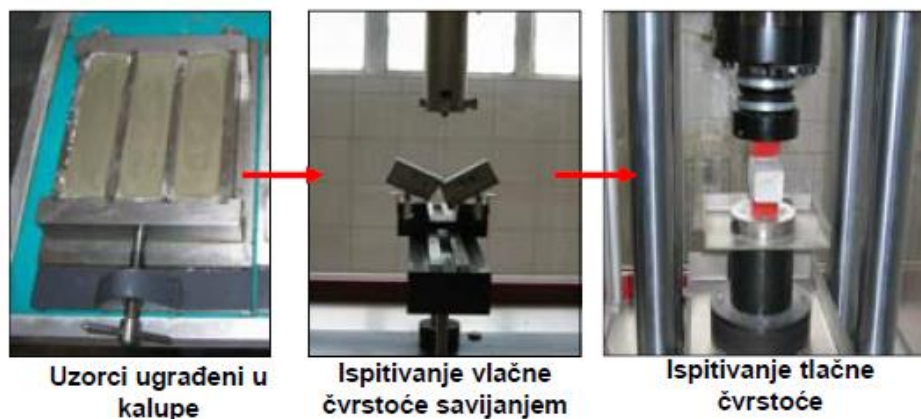


Slika 2-3. VICAT-ov uređaj (Ćurković 2015).

Postojanost volumena je mjera postojanosti cementa tijekom hidratacije i očvršćivanja. Ispituje se zato jer nam volumenska nepostojanost cementa automatski daje volumensku nepostojanost betona, tako da se javljaju pukotine i šupljine unutar zadanog volumena. Normirano ispitivanje: HRN EN 196-3. Postupak ispitivanja provodi se pomoću Le Chatelier-ovih prstena: mjeri se razmak između ticala prstena te se prati promjena razmaka u odnosu na početni; te Le Chatelier-ovih kolačića: prati se promjena dimenzija kolačića te eventualna pojava pukotina na površini cementne paste.

Normirana čvrstoća je tlačna čvrstoća nakon 28 dana te predstavlja osnovno svojstvo cementa prema kojemu se utvrđuje razred, a može biti 22,5 (samo za posebni cement vrlo niskih toplina hidratacija), 32,5; 42,5 ili 52,5. Normirana čvrstoća ispituje se (HRN EN 196-1) na 3 normirana uzorka (cement + voda + standardni kvarcni pijesak)

dim. 4 x 4 x 16 cm. Najprije se na uzorcima ispituje vlačna čvrstoća savijanjem (slika 2-4.), a onda na preostalim polovicama tlačna čvrstoća.



Slika 2-4. Ispitivanje normirane čvrstoće.

Skupljanje cementa predstavlja promjenu dimenzija uzorka uslijed procesa hidratacije, gubitka vlage ili karbonatizacije. Skupljanje cementnog morta ispituje se kao indikacija skupljanja betona. Postupak ispitivanja provodi se pomoću GRAFF-KAUFFMANN-ovog uređaja (slika 2-5.), na uzorcima – prizmicama od cementnog morta dimenzija 4×4×16 cm, te mjerenjem deformacija različitih starosti uzoraka.



Slika 2-5. GRAFF-KAUFFMANN-ov uređaj.

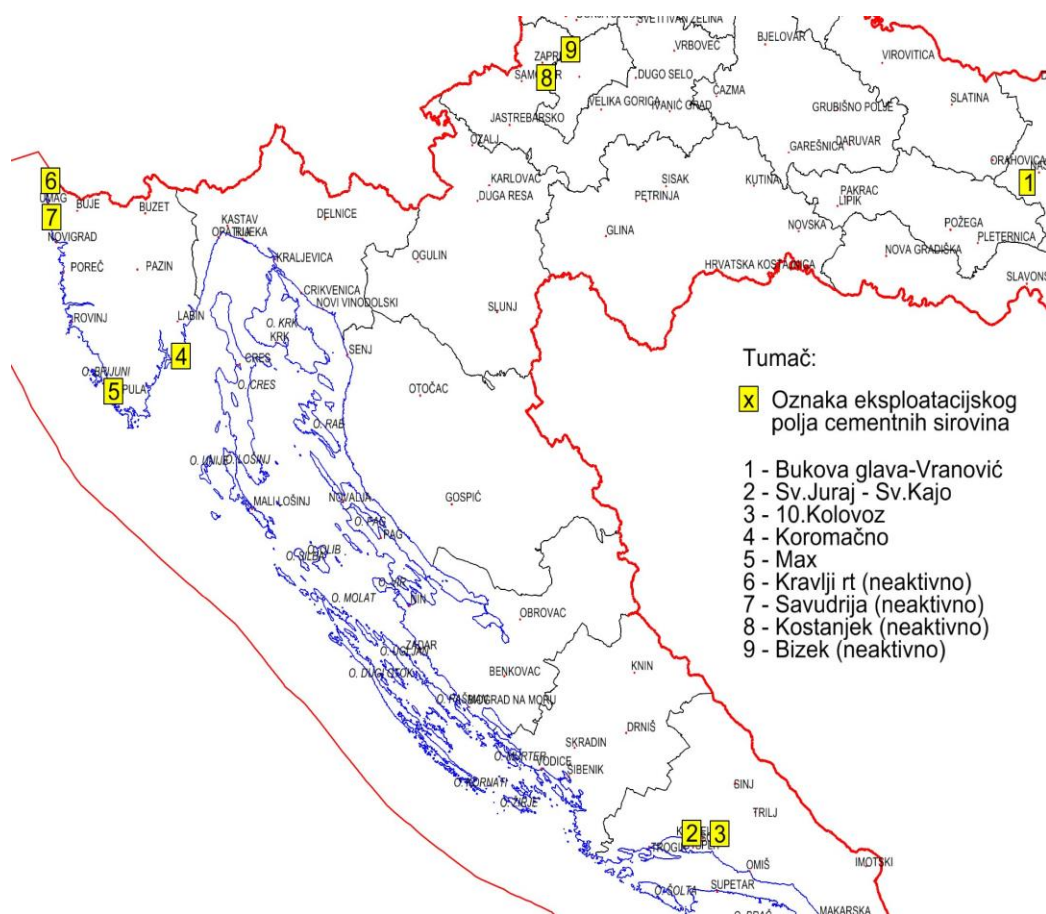
Sustav potvrđivanja sukladnosti obuhvaća skup radnji koje provode proizvođač i certifikacijsko tijelo. Na proizvođaču (tvornici cementa) je da provodi stalnu unutarnju kontrolu proizvodnje, te da ispituje uzorke iz proizvodnje prema utvrđenom planu ispitivanja. Certifikacijsko tijelo (ovlaštena osoba) vrši početni pregled proizvodnje i

tvorničke kontrole proizvodnje, te početno ispitivanje tipa u sklopu certifikata sukladnosti. Za održavanje valjanosti certifikata sukladnosti vrše se ispitivanja slučajnih uzoraka uzetih iz proizvodnje, uz stalni nadzor, procjenu i ocjenu unutarnje kontrole proizvodnje.

2.4. Eksploatacijska polja industrijske sirovine za proizvodnju cementa u Republici Hrvatskoj

Od dvadesetak lokacija na kojima su istraživane ili eksploatirane industrijske sirovine za proizvodnju cementa, danas se eksploatacija izvodi na svega nekoliko ležišta (slika 2-6.):

- Glinoviti lapori, lapori i vapnenci na Papuku (eksploatacijsko polje „Bukova glava“, nositelj koncesije „Našicecement“ d.d., Našice)
- Lapori i glinoviti vapnenci na Papuku (eksploatacijsko polje „Vranovic“, nositelj koncesije „Našicecement“ d.d., Našice)



Slika 2-6. Eksploatacijska polja industrijske sirovine za proizvodnju cementa u Republici Hrvatskoj (Vrkljan i Klanfar 2010).

- Vapnenački lapori na Kozjaku kod Splita (eksploatacijska polja „Sv. Juraj – sv. Kajo“ i „10. kolovoz“, nositelj koncesije „Dalmacijacement“ d.d., Kaštel Sućurac)
- Tuf na Svilaji kod Sinja (eksploatacijsko polje „Zelovo“, nositelj koncesije „Dalmacijacement“ d.d., Kaštel Sućurac)
- Lapori i glinoviti vapnenci na Labinskom poluotoku (eksploatacijsko polje „Koromačno“, nositelj koncesije „Holcim Hrvatska“ d.o.o., Koromačno).

3.VRSTE CEMENTA

Cementi se prema svojem mineralnom sastavu dijele u dvije skupine:

- ⇒ silikatni cementi,
- ⇒ aluminatni cementi.

Silikatni cementi nazivaju se oni cementi kojima su glavni klinkerski minerali silikati. U skupinu silikatnih cemenata ubrajaju se:

- ⇒ Portland cement s dodatkom zgure
- ⇒ Portland cement s dodatkom pucolana
- ⇒ Portland cement s miješanim dodatkom
- ⇒ Metalurški cement
- ⇒ Pucolanski cement
- ⇒ Metalurški cement sa dodatkom pucolana.

U skupinu aluminatnih cemenata ubrajaju se cementi koji u osnovi sadrže minerale aluminata.

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

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

Na čisti portland cement PC u svjetskim okvirima od ukupne proizvodnje cementa otpada oko 70 %. PC sastoji se od minerala klinkera uz dodatak gipsa. Međusobni odnos glavnih minerala u klinkeru određuje svojstva cementa. Stoga se sastav sirovine podešava tako da se dobije klinker s određenim udjelom glavnih minerala (Tablica 3-1.) i na taj način se reguliraju svojstva te proizvode cementi s izraženom ranom čvrstoćom, niskom toplinom hidratacije ili otpornošću na sulfat i kiseline.

Portland cement s dodatkom zgure (troska) dobiva se mljevenjem PC klinkera, gipsa ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) i do 30 % granulirane zgure. Karakterizira ga smanjena rana čvrstoća i porast čvrstoće u kasnoj fazi (sporija hidratacija).

Portland cement s dodacima lebdećeg pepela iz termoelektrana namijenjen je pripremi betona za građevinske radove koji se izvode u propisanim uvjetima gradnje za armirane i nearmirane betonske elemente nižih razreda čvrstoće. Najveću primjenu ima u gradnji obiteljskih kuća i izradi stabilizacijskih slojeva u cestogradnji. Sadrži minimalno 65 % portland cementnog klinkera, do 35 % lebdećeg pepela i do 5 % prirodnog gipsa. Ova kombinacija dodataka daje mu usporenu reakciju hidratacije, nižu toplinu hidratacije, pri proizvodnji betona daje dobru obradivost, lakšu ugradnju i povećanu kemijsku otpornost u odnosu na čisti portland cement. Ima značajan daljnji rast čvrstoća i nakon 28 dana. Posebno se preporučuje za betoniranja pri višim temperaturama zbog niže topline hidratacije (Heidelberg 2015).

Metalurški cement, pucolanski cement i miješani cement proizvodi se mljevenjem portlandskog klinkera uz dodatak više od 35 % troske, pucolana ili njihove mješavine. Ovi cementi imaju nisku toplinu hidratacije i izrazitu otpornost na djelovanje morske vode.

Bijeli cement je prema sastavu čisti portland cement, ali se klinker proizvodi iz vapnenaca visoke čistoće i kaolina (gline) bijele boje, tj. sirovina s vrlo malim udjelom željezovih oksida (npr. Fe_2O_3) koji inače daju boju običnom portland cementu. Mljevenje ovog klinkera vrši se u mlinovima s porculanskim kuglama i oblogom kako čestice trošenja mlina ne bi bojale cement. Uz čvrstoću, važno svojstvo cementa je njegova bjelina koja povećava dekorativnost betonskih konstrukcija. Od bijelog cementa obično se

proizvode obojani cementi, na primjer cement zelene boje postiže se dodatkom oksida kroma.

Gips ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). je česta sirovina u proizvodnji cementa, međutim ne sudjeluje u reakcijama tvorbe klinkera u peći, već se dodaje pri mljevenju klinkera u svrhu reguliranja vremena vezivanja cementa (usporenja). U tipičnom portland cementu njegov udio je 2-4 %. Gips se dobiva rudarenjem iz prirodnih ležišta ili odsumporavanjem dimnih plinova u termoelektranama. Uz gips, česti dodaci pri mljevenju klinkera su pucolani (industrijski: lebdeći pepeo i silicijska prašina; prirodni: tufovi), zatim talionička troska i vapnenac koji pridonose svojstvima poput vodonepropusnosti i otpornosti na agresivno djelovanje sulfata i alkalija.

Talionička troska, lebdeći pepeo i silicijska prašina čine industrijski otpad i njihovom upotrebom u proizvodnji cementa reguliraju se svojstva cementa. Ovi materijali, svojstvima slični klinkeru, služe kao zamjena za klinker te se njihovim dodatkom proizvode cementi i s manje od 40 % klinkera u svome sastavu. Njihova primjena ima veliku prednost sa stajališta očuvanja okoliša. Tako se postiže ušteda energije i sirovina te manje emisije štetnih plinova. Naime, svjetska proizvodnja cementa je u porastu, a u proizvodnji klinkera se koriste velike količine energije i pri tome se CO_2 otpušta u atmosferu (negativan ekološki učinak).

3.1. Osnovni minerali klinkera

Osnovni kemijski spojevi koje čine klinker su kalcijevi silikati, kalcijevi aluminati i kalcijevi aluminoferiti. Ovi spojevi tvore četiri najzastupljenija minerala u klinkeru: alit, belit, aluminat i ferit (Tablica 3-1.). Iz kemijskog sastava ovih minerala vidljivo je koji su oksidi najzastupljeniji u klinkeru, a to su: kalcijev oksid (CaO), silicijev dioksid (SiO_2), aluminijev oksid (Al_2O_3) i željezov oksid (Fe_2O_3).

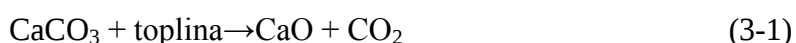
U kemiji cementa koriste se kratice za pojedine okside

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
T = TiO_2	H = H_2O
$\bar{S}$ = SO_3	$\bar{C}$ = CO_2

Tablica 3-1. Kemijski sastav četiri osnovna minerala koja tvore klinker i njihov udio u portland klinkeru (Popovics 1992).

Naziv minerala	Približna kemijska formula	Oksidni sastav minerala	Kratica za oksidni sastav minerala	Udio minerala u portland klinkeru[%]
Alit	Ca_3SiO_5 trikalcijev silikat	$3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$	C_3S	45 – 75
Belit	Ca_2SiO_4 dikalcijev silikat	$2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$	C_2S	7 – 32
Aluminat	$\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ trikalcijev aluminat	$3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$	C_3A	0 – 13
Ferit	$2(\text{Ca}_2\text{AlFeO}_5)$ tetrakalcijev aluminoforit	$4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$	C_4AF	0 – 18

U proizvodnji klinkera primarno je potreban kalcijev karbonat (CaCO_3) koji je visoko zastupljen u vapnencima i nekim laporima. To je razlog zašto su ove sirovine važne za proizvodnju cementa. Osnovna reakcija u proizvodnji klinkera je kalcinacija kalcijevog karbonata pri temperaturi većoj od 900 °C. Kalcijev karbonat razlaže se na kalcijev oksid, CaO (živo vapno) i ugljični dioksid prema jednadžbi:



U temperaturnom intervalu 1000 – 1200 °C dolazi do prvih reakcija između CaO i oksida iz gline (SiO_2 , Al_2O_3 i Fe_2O_3) tj. započinju reakcije stvaranja minerala klinkera i konačnog proizvoda cementnog klinkera. Ove reakcije stvaranja sinteze minerala klinkera uslijed prisutnosti mineralizatora i topitelja započinju već iznad 700 °C. Između 1200 °C i 1450 °C dolazi do sinteriranja i stvaranja C_3S , osnovnog minerala klinkera.

Lapori su sedimentne stijene koje sadrže glinovite minerale (20-80 %) i kalcit (80-20 %), stoga su dobar izvor CaCO_3 , SiO_2 i ostalih oksida. Postoje ležišta kvalitetnog lapora koji već prirodno sadrže optimalan omjer kalcita i ostalih minerala, te se iz takvih lapora klinker portland cementa (silikatni cement) proizvodi bez dodatnih sirovina. Gdje su primarne sirovine nedovoljne kvalitete ili se proizvode cementi posebnih svojstava (miješani portland cement, aluminatni cement i dr.) potrebno je kombinirati sirovine da bi

se postigao željeni sastav. Gline i pijesci sadrže visoki udio SiO_2 , boksit sadrži Al_2O_3 , a rude željeza sadrže Fe_2O_3 (Vrkljan i Klanfar 2010).

Robert H. Bouge razvio je postupak za izračunavanje mogućih količina C_2S , C_3S , C_3A i C_4AF i potencijalnog faznog sastava portland cementa. Sve formule su modelirane uz sljedeće pretpostavke:

- aluminij koji nije utrošen u feritnoj fazi formira C_3A
- silicij s kalcijem daje C_2S
- kompletan udio željeza u klinkeru formira alumino feritnu fazu C_4AF
- ostatak neutrošenog CaO u formiranju C_2S -a reagira s primarno nastalim C_2S pri čemu nastaje C_3S (najvažnija reakcija u stvaranju klinkera) (Kuntarić 2005).

3.2. Silikatni cement

Portland cement je najzastupljeniji silikatni cement koji se proizvodi od portland cementnog klinkera. Portland cementni klinker se dobiva pečenjem sirovina koje sadrže CaO i SiO_2 , u manjoj mjeri Fe_2O_3 i Al_2O_3 . Cementne sirovine pored glavnih, sadrže primjese u obliku oksida MgO , K_2O , Na_2O , FeO i SO_3 . Portland cementu dodaje se 5-6 % gipsa za reguliranje početka brzine vezivanja. Glavni sastojci portland cementnog klinkera : C_3S , C_2S , C_3A i C_4AF .

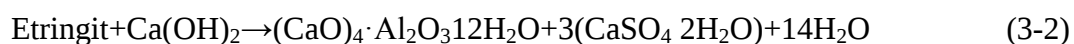
Trikalcijev silikat nastaje na visokim temperaturama ($>1250^\circ\text{C}$) reakcijom između C_2S i CaO uz dodatak primjesa (Al_2O_3 , MgO , Fe_2O_3 , K_2O , Na_2O). Alit je glavni i najzastupljeniji mineral portland cementnog klinkera. Brzo otvrdnjava te određuje čvrstoću cementa. Stabilan je na temperaturi između 1250°C i 1900°C , a na nižim temperaturama raspada se na C_2S i CaO . Poznato je čak 7 polimorfnih modifikacija čistog C_3S .

Dikalcijev silikat drugi je najzastupljeniji sastojak portland cementnog klinkera. Vrlo sporo veže i stvrdnjava. Hidratacijom razvija malu količinu topline (260 J/g) pri čemu nastaje kalcijev hidroksid (gašeno vapno). Pridonosi razvoju čvrstoće cementa kroz prvih 28 dana, a nakon toga je glavni nosilac prirasta čvrstoće. Belit se pojavljuje u 4 kristalne modifikacije, od čega samo β modifikacija ima vezivna svojstva. Kristalna

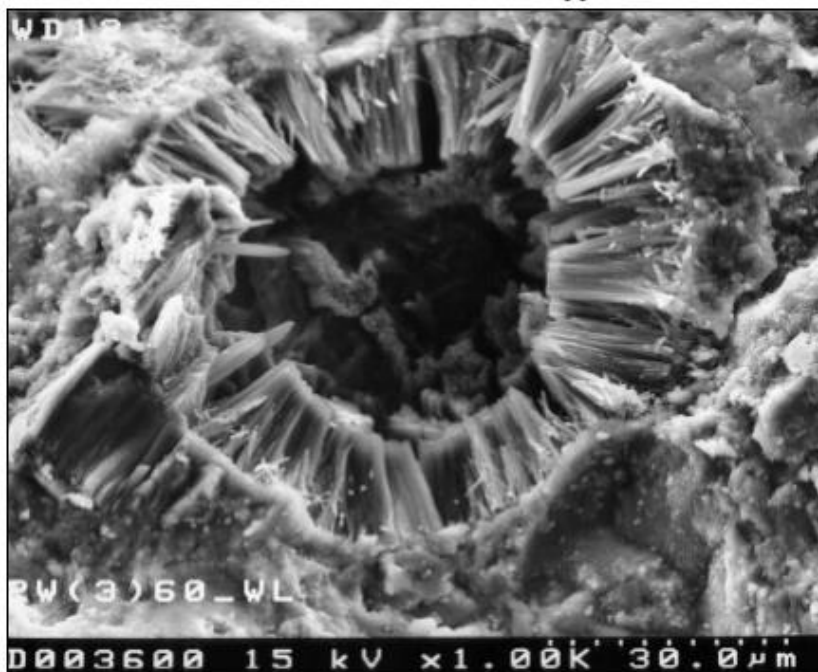
modifikacija β nastaje naglim hlađenjem klinkera. Prilikom proizvodnje cementa bitno je postići naglo hlađenje klinkera kako bi se postigli uvjet nastanka β modifikacije belita.

Tetralcijijski aluminoforit kristalizira u rompskom sustavu i ima ulogu topitelja i doprinosi poboljšanju svojstva alita.

Trikalcijev aluminat pojavljuje se u kristalnom i amorfnom obliku. U kontaktu s vodom vrlo brzo hidratizira, što dovodi do smanjenja obradivosti betona. Cementu se dodaju sulfati (gips), da bi se usporila reakcija hidratacije. Kristalni oblik C_4AF hidratizira bez obzira na sulfate i zato je nepoželjan u cementu. Poželjni amorfn oblik nastaje naglim hlađenjem klinkera. Način na koji se usporava reakcija hidratacije je sljedeći: vezanjem gipsa i aluminata u prisustvu vode nastaje mineral etringit koji obavija čestice cementa i tako sprječava daljnji kontakt čestica cementa i vode (hidrataciju). Nakon nešto više od jednog sata, ovojnica puca i mineral etringit dalje kristalizira u zrnca igličastog oblika, koja se međusobno isprepliću (slika 3-1). Etringit ($3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 3CaSO_4 \cdot 31H_2O$) je nestabilan te nakon cca 16 sati veže vapno nastalo hidratacijom alita i belita, te prelazi u stabilni kalcijev aluminatni hidrat:



Reakcijom (3-2) nastaje gips i znatna količina vode, koja isparavanjem ostavlja pore u betonu. Ovakvo djelovanje vode jedan je od razloga zašto velika količina C_3A a nije poželjna u cementu.



Slika 3-1. Kristalizacija etringita (Stark i Bollmann 2015).

Drugi razlog je *sulfatna korozija* betona. Pod utjecajem voda koje sadrže sulfatne soli (podzemna voda u sadrenim terenima, otpadna voda, morska voda) u porama betona kristalizira mineral etringit. Za razliku od svježeg betona, gdje etringit ima pozitivno djelovanje pri hidrataciji, u očvrslom betonu je njegova pojava štetna. Kristalizacijom etringita povećava se njegov volumen, što uzrokuje unutarnja naprezanja u betonu i pojavu pukotina (Vrkljan i Klanfar 2010).

3.3. Aluminatni cementi

Aluminatni cement (AC) dobiva se mljevenjem aluminatnog cementnog klinkera, dok se klinker dobiva pečenjem boksita i vapnenca u omjeru 2:3. Za dobivanje aluminatnog cementa nisu potrebni dodaci za regulaciju vezanja jer AC ne pripada skupini brzovezujućih cemenata. Aluminatni cement se klasificira i označava prema udjelu aluminata,

Tri su osnovne skupine aluminatnog cementa:

- Cement s niskim udjelom aluminata (npr. KAC 40),
- Cement s srednjim udjelom aluminata (npr. KAC 50),
- Cement s visokim udjelom aluminata (npr. KAC70).

gdje je osnovna oznaka KAC (kalcij aluminatni cement) nakon koje slijedi broj kojim se označava udio aluminata.

Cement s niskim i srednjim udjelom aluminata proizvodi se iz vapnenca visoke čistoće i boksita koji može sadržavati različit udio željezova oksida, pa se često klasificira i kao cement s niskim sadržajem željeza ili cement s visokim sadržajem željeza.

Cement s visokim udjelom aluminata proizvodi se iz vapnenca visoke čistoće i aluminijevog oksida, tj. glinice. Uporaba glinice umjesto boksita osigurava visoki udio aluminijevog oksida i nizak udio nečistoća, željeza i silicija. Ovaj cement se ne klasificira prema udjelu željeza, budući je njegov udio zanemariv.

Tablica 3-2. prikazuje skupine aluminatnog cementa prema kemijskom sastavu (udio oksida), postupku proizvodnje i rezultirajućoj boji cementa.

Tablica 3-2. Klasifikacija aluminatnog cementa i maseni udjeli oksida [%] (Vrkljan i Klanfar 2010).

Vrsta	Al ₂ O ₃ %	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	CaO	Proizvodni proces	Boja
Visok sadržaj željezovih oksida	36-42 (Nizak udio aluminata)	12-20	3-8	36-42	taljenje	Tamno siva
Niski sadržaj željezovih oksida	48-60 (Srednj udio aluminata)	1-3	3-8	36-42	taljenje/ sinteriranje	Svjetlo siva
Bez željezovih oksida	65->80 (Visok udio aluminata)	0-0,5	0-0,5	17-27	sinteriranje	bijela

Taljenje se primjenjuje za cemente do cca 50 % sadržaja aluminata, što uključuje cemente niskog i neke srednjeg sadržaja aluminata, dok se cementi visokog sadržaja aluminata proizvode isključivo sinteriranjem.

Zahtjevi kvalitete sirovina za aluminatni cement odnose se na kemijski sastav, tj. omjere oksida u sirovinskoj smjesi. Kod postupka taljenja, osim kemijskog sastava postoje i uvjeti za granulometrijski sastav, vlažnost i mineraloški sastav. To je posljedica rada vertikalnih peći, gdje se sirovina prethodno ne melje već se koriste granulacije od 50-100 mm. Tipične vrijednosti ovih parametara za cement s niskim do srednjim sadržajem aluminata prikazane su u tablici 3-3.

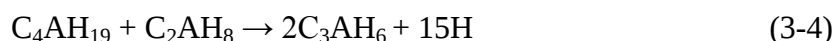
Tablica 3-3. Parametri kvalitete za proizvodnju aluminatnog cementa (Vrkljan i Klanfar 2010).

Visoko aluminatni cement		
Parametri	Niski udio željeza (KAC50)	Visoki udio željeza (KAC40)
$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$	10:1 (min)	10:1 (min.)
$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$	20:1(min)	2,0-2,5:1 (poželjno)
$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{TiO}_2$	16:1(min)	-----
Mineralogija	Nema važnu ulogu	Bemit ili Dijaspor
Slobodna vlaga	Poželjno suho	do 5 % vol.

3.3.1. Mineralni sastav aluminatnog cementnog klinkera

Pečenjem vapnenca i boksita mogu nastati različiti minerali kao što su: C_3A (trikalcijev aluminat), CA (monokalcijev aluminat), CA_2 (monokalcijev dialuminat), CA_6 (monokalcijev heksaaluminat), $\beta\text{-C}_2\text{S}$ (dikalcijev silikat) i C_2AS (dikalcijev alumosilikat).

Trikalcijev aluminat (C_3A) ima veliku ulogu u vezanju i ranom očvršćivanju aluminatnog cementa(AC). Hidratacija se odvija vrlo brzo prema reakcijama:



Monokalcijev aluminat (CA) – je najzastupljeniji mineral u AC. Proces njegove hidratacije je vrlo brz, što AC daje jaku hidratnu aktivnost i brzo očvršćavanje betona. Polagano hlađenje taline omogućuje brzi rast kristala CA i njegovu maksimalnu separaciju iz taline (Sušac 2009).

Monokalcijev dialuminat (CA_2) – na sobnoj temperaturi vrlo polagano hidratizira, ali kod viših pH vrijednosti hidratacija se ubrzava, a rezultira i većom čvrstoćom. Nastaje u nehomogenim talinama.

Dikalcijev silikat (β - C_2S) – prisutan je u više polimorfnih modifikacija, u aluminatnom cementu nalazi se o u β -modifikaciji (belit). Sporo veže i otvrdnjava, pa hidratna svojstva cementu daje tek u kasnijem periodu očvršćivanja.

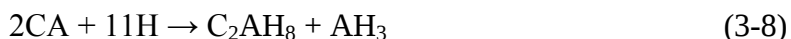
Dikalcijev alumosilikat (C_2AS) – kao i monokalcijev dialuminat hidratizira sporo, a pri višim pH vrijednostima pospješuje mu se hidratacija. Osim sporog vezanja za C_2AS značajno je i sporo otvrdnjavanje. C_2AS u AC sadrži primjese magnezijevih i željeznih oksida.

3.3.2. Hidratacija aluminatnog cementa

Monokalcijev aluminat (CA) najvažniji je hidrat aluminatnog cementa, pa se hidratacija aluminatnog cementa može opisati hidratacijom monokalcijevog aluminata. Hidratacija AC odvija se kroz početno otapanje CA i taloženje CAH_{10} i C_2AH_8 iz prezasićene otopine, a dolazi i do stvaranja aluminatnog gela. Nastali aluminatni gel doprinosi stvaranju mikro strukture, jer starenjem u pasti prelazi u kristaliničnu formu AH_3 , gipsit. Primarno nastali heksagonski hidrati CAH_{10} i C_2AH_8 transformiraju se u kubične kristale C_3AH_6 i AH_3 uz oslobađanje vode. Navedeno prikazuju sljedeće jednadžbe:



Primarno nastali metastabilni heksagonski hidrati CAH_{10} i C_2AH_8 koji čine kompaktnu strukturu transformiraju se u kubične kristale C_3AH_6 i AH_3 uz porast poroznosti i oslobađanje vode (Sušac, 2009) :





3.3.3. Svojstva aluminatnog cementa (AC)

Osnovno svojstvo aluminatnog cementa je brzo otvrdnjavanje pa već nakon 24h postiže čvrstoće koje portland cement postiže nakon 28 dana. Hidratacijom AC razvija vrlo velike količine topline u kratkom vremenu, pa mu je za hidrataciju potrebno znatno više vode nego portland cementu. Zbog razvijanja velike količine topline, AC je dobar za betoniranje pri ekstremno niskim temperaturama.

Boja, vrsta i svojstva cementa ovise o sirovinama i primijenjenom postupku (sinteriranje, taljenje). Većina aluminatnog cementa proizvodi se taljenjem vapnenca i boksita. U manjim količinama proizvodi se cement s vrlo visokim udjelom aluminata, postupkom sinteriranja, gdje se umjesto boksita koristi aluminijev oksid (glinica).

AC otporan je na djelovanje sulfata i slabih kiselina ($\text{pH} > 3,5$) koje se mogu naći u otpadnim vodama. Jače kiseline, kao što su HCl, HF, HNO_3 , razaraju AC.

AC ima i dobra vatrostalna svojstva (Kuntarić 2005).

3.3.4. Primjena aluminatnog cementa

Aluminatni cement primjenjuje se za betonske radove gdje je potrebno brzo postići visoke čvrstoće (sanacija iznenadnih oštećenja, zatvaranje prodora vode u rudnicima). Njegova primjena je česta u proizvodnji vatrostalnih betona i blokova. Koristi se kao aditiv portland cementima i drugim građevinskim materijalima. Aluminatnim cementom se izrađuju obloge otporne na sulfite, kiseline, koroziju i abraziju.

4. TEHNOLOGIJA ALUMINATNIH CEMENATA

Najuobičajeniji način proizvodnje cementa je suhi postupak uz korištenje rotacijske peći. Postoje i drugi postupci proizvodnje cementa, a razlikuju se u segmentima kao što su vrsta peći, predgrijač i predkalcinator, vrsta hladnjaka te suho ili mokro stanje suspenzije. Prvi postupak proizvodnje cementa bio je mokri postupak, gdje suspenzija sirovine i vode ulazi neposredno u peć bez predgrijavanja, a prednost mu je bila tehnološka jednostavnost miješanja sirovina u obliku vodene suspenzije. Mokri postupak se napušta zbog velike potrošnje energije na evaporaciju vode i zbog ne mogućnosti recikliranja topline hlađenja klinkera u tornju za predgrijavanje. Vrijednosti specifične potrošnje energije za pojedine postupke proizvodnje, prikazane su u tablici 4-1.

Vidljivo je da suvremeni postupci imaju značajno veću energetska učinkovitost.

Tablica 4-1. Energetska učinkovitost tehnoloških postupaka proizvodnje cementa (MZOIP 2015).

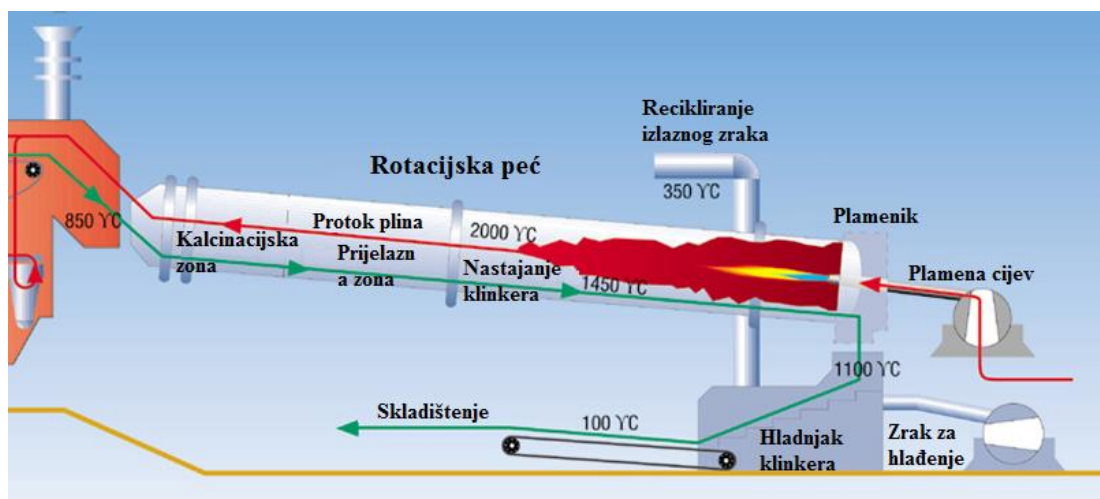
Sustav peći	Specifična potrošnja goriva (MJ/toni klinkera)
Mokri (konvencionalni)	6000 do 6500
Suhi postupak u dugoj peći	do 5000
Suvremeni mokri i polumokri postupak (predgrijač i predkalcinator)	4000 do 4800
Polu-mokri (roštiljni predgrijač)	3700
Polu-suhi (roštiljni predgrijač)	3300
Suhi (predgrijač)	3500 do 4000
Suhi (predgrijač i predkalcinator)	2900 do 3300
Teorijska toplota hidratacije	1700 do 1800

4.1. Rotacijska peć

Postupkom u rotacijskoj peći nastaje klinker pri temperaturi od 1400-1500 °C (slika 4-1.). Rotacijska peć je u osnovi čelični cilindar promjera nekoliko metara i dužine 50 – 200 metara, iznutra obložen vatrostalnim opekama. Blago je nagnut na jednu stranu i na donjem kraju opremljen plamenikom, dok gornji kraj čini ulaz za sirovinu. Rotacija oko uzdužne osi uzrokuje postupno gibanje materijala s višeg, hladnijeg kraja prema nižem, gdje se na koncu ispušta i hladi.

U rotacijskoj peći (slika 4-1.) se odvija niz reakcija od kojih su neke vrlo kompleksne (evaporacijahlapljivih tvari, kalcinacija, sinteriranje, taljenje, raspadanje postojećih minerala i formiranje novih, hlađenje).

Sitne čestice mljevene smjese sirovina u suhom stanju zagrijavaju se u tornju za predgrijavanje ili predgrijaču. Predgrijač je niz od 4 do 5 aerociklona gdje sirovinsko brašno prolazi kroz protustruju vrućeg zraka, stvorenu koristeći toplinu peći i toplinu 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 izlaska iz peći klinker se hladi u uređaju za hlađenje a toplina dobivena hlađenjem ponovno se iskorištava u tornju za predgrijavanje. Najnovije dostignuće u proizvodnji ovim postupkom je predkalcinator, uređaj koji funkcionira na istom principu kao i predgrijač a nalazi se između predgrijača i peći. Ovdje se uz dodatak goriva postižu veće temperature te se prije ulaska u peć kalcinira 80-90 % sirovine.



Slika 4-1. Rotacijska peć za proizvodnju klinkera (Ćurković 2015).

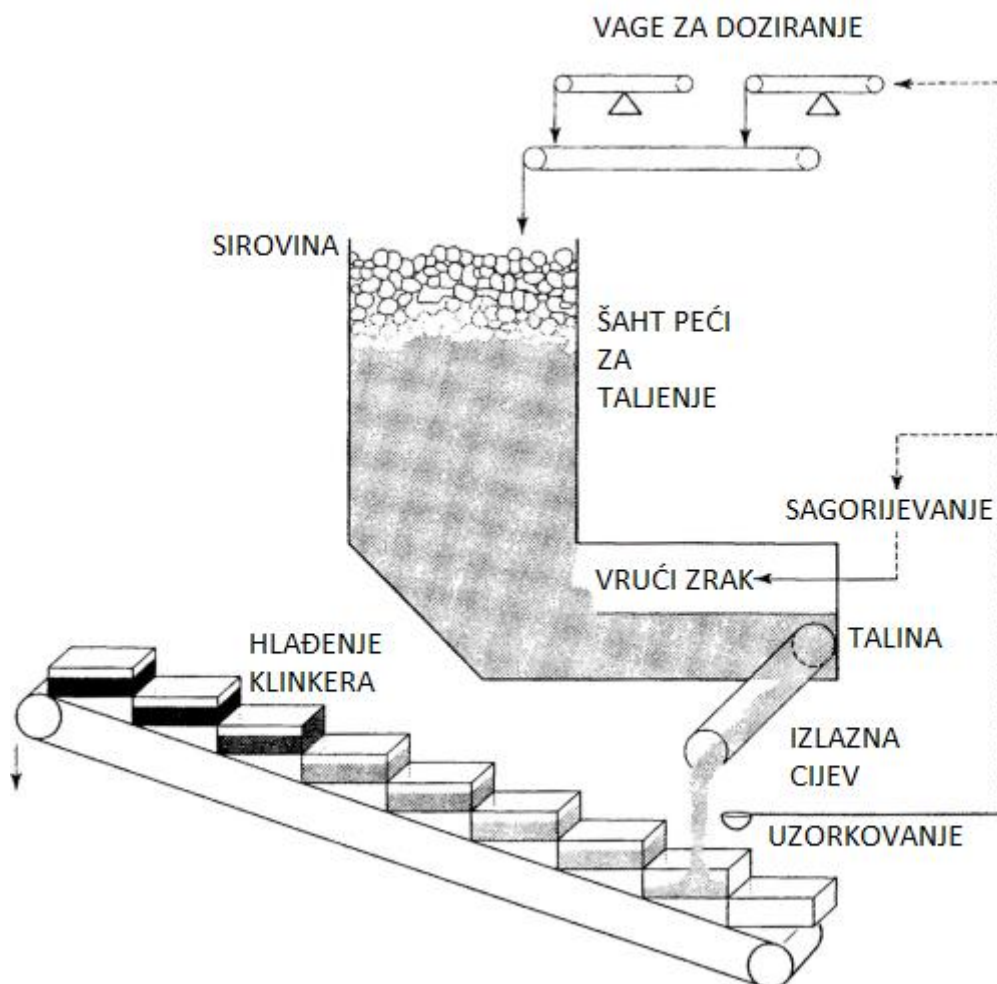
Dobiveni klinker se tada melje u mlinu s kuglama (slika 4-2.) na dimenzije cementa uz istovremeno dodavanje gipsa i drugih dodataka.



Slika 4-2. Unutrašnjost mlina s kuglama za mljevenje klinkera (Ćurković 2015).

4.2. Vertikalna peć

Najosjetljivija tehnološka faza proizvodnje (taljenje) odvija se pri temperaturi višoj od 1500°C. Tako visoke temperature postižu se korištenjem fino mljevenog antracita i kisika. Mineralna sirovina ulazi u peć preko vaga (slika 4-3) za doziranje koje ujedno služe za podešavanje recepture pojedinih proizvoda. Protokom vrućeg zraka kroz peć sirovina se tali i na donjem dijelu izlazi iz peći. Ukoliko je peć hladna prije proizvodnje potrebno ju je zagrijati .

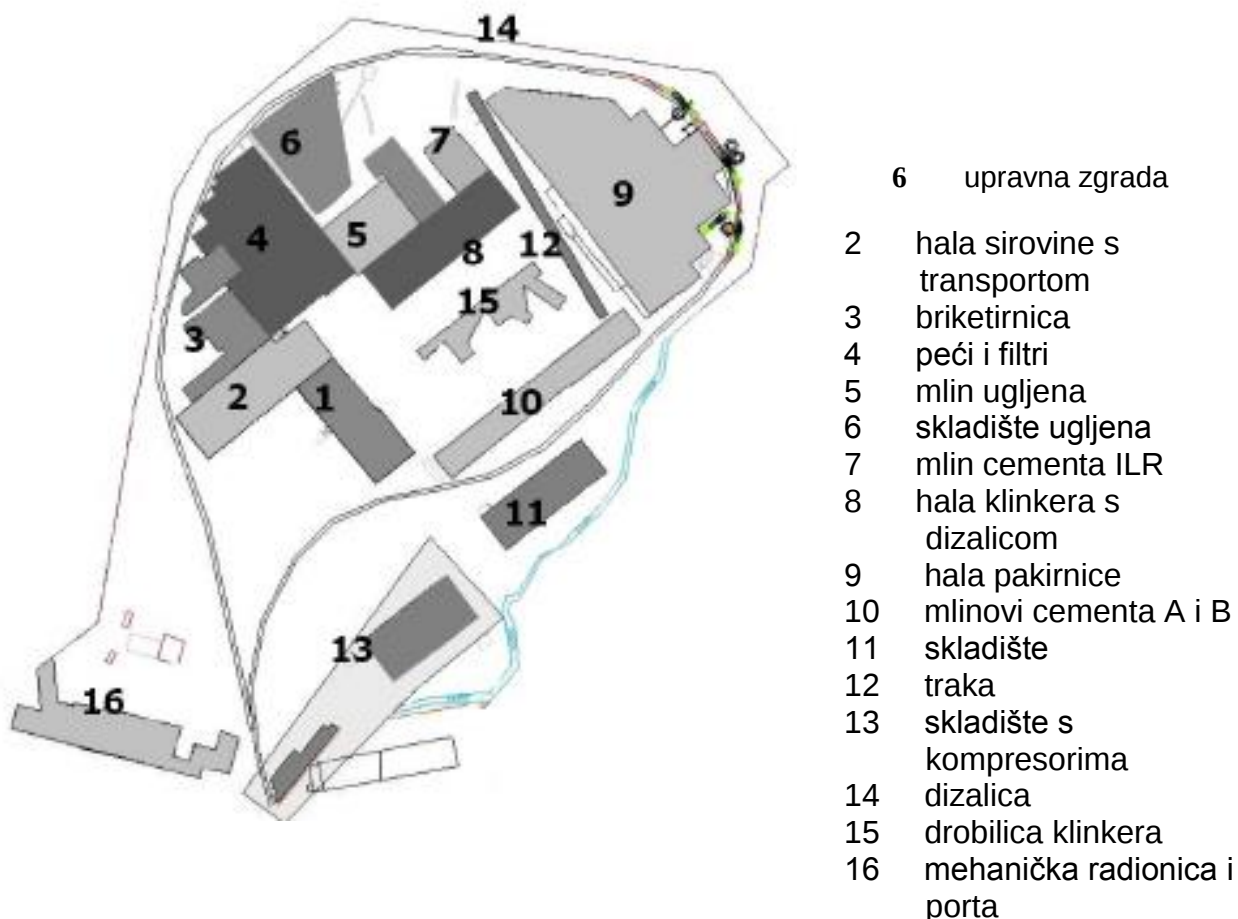


Slika 4-3. Shematski prikaz vertikalne peći (Vrkljan 2010).

U tvornici CALUCEM peć se zagrijava plamenikom na plin i starim paletama. U tvornici CALUCEM 'L-šahtna A' peć (snaga motora 200 kW) puštena je u pogon 2008. godine. Peć se zagrijava plamenikom na plin i starim paletama. Konstrukcijski i tehnološki slična je prijašnjim pećima, ali joj je kapacitet dvostruko veći za razliku od ostalih peći, ima i svoj vlastiti filter dimnih plinova.

4.3. Tehnološki postupak cementare u Puli

Tehnološki postupak proizvodnje cementare u Puli trgovačkog društva CALUCEM d.o.o. prikazan je na slici 4-6. Tlocrt cementare sa ucrtanim postrojenjima prikazan na slici 4-4.



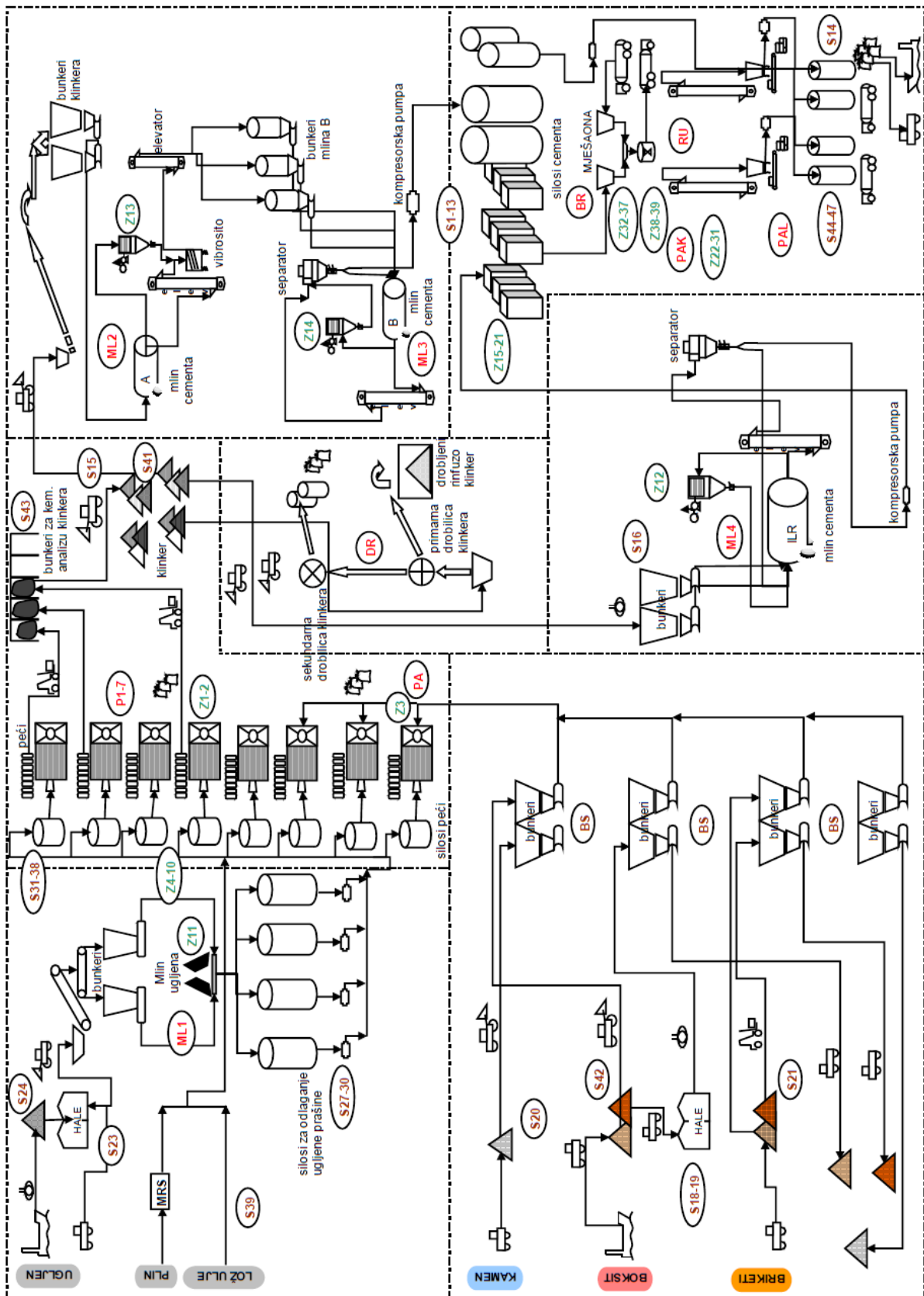
Slika 4-4. Prikaz postrojenja prema posebnim tehnološkim dijelovima (Hublin 2013).

Dovoz kamena i boksitnih briketa odvija se kamionima na otvorena odlagališta unutar kruga tvornice (slika 4-5.). Ugljen se dovozi kamionima te se odlaže u zatvorenu halu ili na vanjsko odlagalište, gdje se iznimno (u slučaju dopreme brodom) iskrcava dizalicom, a potom transportnim trakama odvodi u halu. Boksit se doprema brodom te se iskrcava dizalicom i kamionima transportira na otvoreno ili natkriveno odlagalište u krugu tvornice. Bijeli boksit se odlaže uglavnom na otvorenom, dok se crveni krupni i sitni boksit odlažu u zatvorene hale. Dio usitnjene i prosijane sirovine (boksit) vraća se u tvornicu cementa na briketiranje, a dio se odvozi na briketiranje vanjskom dobavljaču.



Slika 4-5. Otvoreno odlagalište sirovina u Puli.

Ugljen se utovarivačem prebacuje na utovarni bunker s rešetkom za prosijavanje te se gumenom trakom transportira do reverzibilne trake krcanja u bunkere sirovine 1 i 2. Na presipu navedenih traka vrši se otprašivanje. Sirovi ugljen se dozira iz bunkera 1 ili 2 u mlin pužnicama gdje se drobi i separira. Transportirana prašina se zagrijanim procesnim plinovima doprema do filtera iz kojih se pužnicama prenosi do silosa na međuskladištenje. Silosi su opremljeni sustavom za otprašivanje. Ugljen se iz međusilosa transportira pneumatskim vijčanim pumpama do dnevnih silosa u sklopu peći. Iz dnevnih se silosa ugljena prašina transportira prema gorionicima peći pomoću dozirnog sustava s pripadajućim otprašivačima. Kao gorivo u procesu sušenja ugljena koristi se lož ulje ili prirodni plin koji grijanjem stvaraju paru, tj. inertnu atmosferu u sustavu mlina spuštajući razinu kisika na oko 10 %.



Slika 4-6. Tehnološki proces cementare u Puli (Hublin 2013).

Legenda

Plinska mjerno-	MRS
redukcijska stanica	
Mlin ugljena Loesche	ML1
Bunker sirovine	BS
Droblilica klinkera	DR
Mlin cementa A	ML2
Mlin cementa B	ML3
Mlin cementa ILR	ML4
Peć 1-7	P1-7
Peć A	PA
Rinfuzo utovar cementa	RU
Postrojenje za pakiranje	PAK
cementa	
Postrojenje za paletiranje	PAL
uvrećanog cementa	
Briketirnica	BR
Silos cementa 1	S1
Silos cementa 2	S2
Silos cementa 3	S3
Silos cementa 4	S4
Silos cementa 5	S5
Silos cementa 6	S6
Silos cementa 7	S7
Silos cementa 8	S8
Silos cementa 9	S9
Silos cementa 10	S10
Silos cementa 11	S11
Silos cementa 12	S12
Silos cementa 13	S13
Hala za upakirani cement	S14
Hala klinkera i sirovine	S15
Bunker krcanja klinkera	S16
Hala A1 – boksit	S18
Hala A2 – boksit	S19
Otvoreno skladište	S20
vapnenca	
Skladište briketa	S21
Hala ugljena	S23
Skladište ugljena	S24
Silosi ugljene prašine	S27-38
Spremnik lož ulja	S39
Otvoreno skladište	S41
klinkera	
Otvoreno skladište boksita	S42
Bunker za kem. analizu	S43
klinkera	
Utovarni silosi cementa	S44-47

Centralni dimnjak AC peći	Z1-2
Dimnjak peći A	Z3
Ispust iz filtera dnevnih silosa ugljena	Z4-10
Ispust iz mlina ugljena LOESCHE	Z11
Ispust iz filtera mlina cementa ILR	Z12
Ispust iz filtera mlina cementa A	Z13
Ispust iz filtera mlina cementa B	Z14
Ispust iz filtera silosa cementa	Z15-21
Ispusti iz filtera metalnih silosa pakirnice	Z22-27
Ispust iz filtera pakirnog stroja 1	Z28
Ispust iz filtera pneumatske pumpe	Z29
Ispust iz filtera pakirnog stroja 2	Z30
Ispust iz filtera pakirnog stroja 3	Z31
Ispusti iz filtera mješaone	Z32-37
Ispusti iz filtera briketirnice	Z38-39

Briketi se rade od sitnog materijala koji nije prihvatljiv u proizvodnoj peći. Briketi se rade u briketirnici nedaleko od Pule, postoje dvije vrste briketa ovisno o mineralnoj sirovini koja prevladava u sustavu. (slika 4-7).



Slika 4-7. Briketi kalciniranog boksita (lijevo) i crvenog boksita (desno) u Puli

U procesu proizvodnje klinkera, kamen, boksit i boksitni briketi se utovarivačima i dizalicama utovaruju u bunkere procesnih vaga. U zadanim omjerima materijal se preko vibrirajućih sita dozira na vage i vodi u peći trakastim transporterima. Na vibrirajućim sitima otprašivanje se vrši filtarskim sustavom ili vodenom zavjesom. Centralnim gumenim transporterom materijal se transportira do reverzibilnog transportera kojim se doziraju vertikalna „L“-peći (PA; P1-7).

Klinker nastao taljenjem većih je dimenzija i nepravilnog oblika, dok klinker nastao u rotacijskoj peći izlazi u obliku granula tamno smeđe boje (slika 4-8.).



Slika 4-8. Oblik klinkera kod procesa taljenja (lijevo) i procesa sinteriranja (desno).

Klinker se iz peći metalnim kofičastim transporterima sakuplja u kontejnerima veličine 1 m^3 , te se viličarima prebacuje na odlagališta za kemijsku analizu. Nakon analize utovarivačem se klinker prebacuje na otvoreno odlagalište prema pripadajućem kemijskom sastavu.

Sustav drobljenja klinkera sastoji se od dvije drobilice, filtara, sita, transportnih traka te stanice za punjenje big-bag vreća s pripadajućim vagama. Klinker s odlagališta se utovarivačem prebacuje u primarnu drobolicu (DR), te nakon toga sitom razdvaja na frakcije od kojih jedna ide na natkriveno odlagalište dok se druga vraća u istu drobolicu. Nakon primarnog drobljenja, klinker se prebacuje u bunker sekundarne drobilice, gdje se usitnjava na zadanu granulaciju i transportira prema stanici za punjenje u vreće.

Proces mljevenja klinkera odvija se u mlinovima A (ML2) (slika 4-9), B (ML3) i ILR (ML4) gdje se ubacuje utovarivačem s otvorenog odlagališta u bunker s vibrorešetkom koji pripada kosom transporteru na obali. Transportna traka nosi klinker do presipnog mjesta gdje klinker prelazi na zatvoreni krovni transporter koji transportira klinker prema bunkerima.



Slika 4-9. Mlin „A“ (ML2) za vrijeme rada.

Klinker se iz dva bunkera dozira u mlin A, preko pripadajućih vaga. Mljeveni klinker na izlasku iz mlina A ulazi u elevator kojim se transportira do vibrosita na kojem se razdvaja u frakcije. Jedan dio završava kao povrat u mlin A, a drugi dio ide manjim elevatorom prema bukerima 1, 2 i 3 koji predhode mlinu B. Cement na izlasku iz mlina B ide u elevator te se transportira do separatora odakle se dio cementa vraća kao povrat u mlin, a ostatak se pneumatskom pumpom transportira u silose cementa. Jedan dio cementne prašine iz mlina B ide u filter iz kojeg se upućuje ka separatoru, odnosno u pneumatsku pumpu (Hublin et al. 2013).

Utovarivačem i dizalicom utovaruju se bunkeri mlina. Klinker iz bunkera se lamelnim dodjeljivačem dozira na transportnu traku ulaza u mlin. Cement iz mlina odlazi elevatorom do separatora koji je u zatvorenom krugu s mlinom ILR. Nakon separatora dio materijala ide u povrat mlina, a dio cementa se transportira pneumatskom pumpom do silosa. Prašina iz mlina odvaja se u filtru, unutar sustava.

Pakiranje cementa započinje transportom cementa iz silosa pužnicama i vijčanim pneumatskim pumpama do elevatora nakon čega se preventivno prosijava na situ iznad bunkera dvaju strojeva za pakiranje. Čisti cement se dalje može pakirati u papirnate vreće

na strojevima za pakiranje ili se transportira kompresorskim pumpama do četiri utovarna silosa ili silosa mješaone, gdje se pakira u big-bag vreće, ili direktno utovaruje u cisterne, ili miješa s određenim dodacima (aditivi, glinica, itd).

Proces proizvodnje klinkera i cementa je u potpunosti automatiziran i vodi se iz kontrolne sobe, pomoću specijaliziranog industrijskog programa CEMAT. Procesom proizvodnje klinkera i cementa upravljaju stručno osposobljeni operateri. Sam program upravljanja izveden je tako da omogućuje automatsko zaustavljanje pojedine opreme ili djela procesa u slučaju izvanrednih događaja. Izvanredna zaustavljanja osiguravaju se međusobnim blokadama koje uvjetuju rad opreme samo ako su zadovoljeni svi ili određeni pojedinačni uvjeti (npr. granice temperature, pritiska, raspoloživost opreme i sl). U svrhu optimalnog korištenja pojedinih strojeva (npr. mlinova) s ciljem smanjenja potrošnje električne energije, u računalnom programu upravljanja procesa uvedene su određene kontrole, koje na temelju mjerenih procesnih parametara i veličina prilagođavaju rad dotičnih strojeva (Hublin et al. 2013).

5. UVJETI KVALITETE MINERALNE SIROVINE ZA PROIZVODNJU ALUMINATNIH CEMENTA

U procesu proizvodnje specijalnih cementa redovito se vrše analize kvalitete svih ulaznih sirovina, produkata i energenata procesa kako bi se osigurala kvaliteta proizvoda. Sirovine, kao i energenti ispituju se po dopremi u tvornicu (s brodova i kamiona), dok se produkti analiziraju češće.

Mineralne sirovine koje ulaze u proizvodnju su:

- vapnenac
- boksit (crveni)
- boksit (kalcinirani)
- briketi boksita
- briketi vapnenca.

Općenito firme u svijetu pa tako i one koje se nalaze unutar naših granica drže se politike tajnih podataka vezanih za poslovanje, financije i tehnologiju. Omjeri mineralnih sirovina koji ulaze u tehnološki postupak proizvodnje aluminatnih cementa smatraju se poslovnom tajnom i strogo se čuvaju. Omjeri se mijenjaju u skladu sa kvalitetom mineralne sirovine, dodatkom raznih korektiva poput briketa i glinice koja sadrži 99 % Al_2O_3 podešava optimalna receptura.

U laboratoriju tvornice *CALUCEM* određuje se:

- minerološki sastav vapnenca (Rendgenska difrakcijska analiza; eng. X-ray diffraction, XRD)
- kemijski sastav svih ulaznih sirovina (rendgenska fluorescentna analiza; eng. X-ray fluorescence, XRF)
- termostabilnost boksita i briketa
- kloridi i alkalije
- ogrjevnost vrijednost ugljena
- pepeo u ugljenu
- hlapive tvari u ugljenu
- sadržaj sumpora u ugljenu

Kontrolom mineralološkog sastava mineralne sirovine potvrđuje se ugovorena kvaliteta pojedine pošiljke mineralne sirovine. Na taj način se kontrolira kontinuitet kvalitete kupljene mineralne sirovine.

Određivanje kemijskog sastava sirovine nužno je pri izradi recepture pojedine vrste cementa i izbjegavanje nepoželjnih elemenata u klinkeru. Na primjer kloridni ioni su glavni uzrok korozije u armiranom betonu što može dovesti do velikih troškova održavanja. Kloridi se određuju na zahtjev pojedinog kupca.

Razlog za određivanje alkalija je isti kao i kloridnih iona. Natrijevi i kalijevi oksidi mogu snažno reagirati s nekim vrstama agregata kao što su dolomitni vapnenci što može rezultirati oštećenjem betona.

Ugljen kao energent u pećima u kojima se proizvodi cement, mora zadovoljavati određene kriterije da bi peć radila optimalno, a sastav željenog produkta bio u skladu s očekivanjima. Njegova energetska vrijednost mora biti što veća. Sadržaj sumpora u ugljenu mora biti što manji jer je ekološki nepoželjan element.

Ovisno o kemijskim svojstvima cementa mijenjaju se njegova fizikalna i mehanička svojstva (ispituju se u mehaničkom laboratoriju).

Mineralološki i kemijski sastava cementa određuje se metodama XRD i XRF. Utjecaj mineralnih sastojaka na svojstva cementa prikazani su u tablici 5-1.

Tablica 5-1. Utjecaj minerala na svojstva cementa

Mineral	Utjecaj na svojstvo	Udio
Alit C_3S $3CaO \cdot SiO_2$	- Vrlo brzo hidratizira i očvršćava - Doprinosi ranoj čvrstoći (<i>povećana toplina hidratacije</i>) (<i>Povećati udio za cemente većih ranih čvrstoća</i>)	(bitni za očvršćavanje) ~ 80 %
Belit C_2S $2CaO \cdot SiO_2$	- Sporo hidratizira i očvršćava - Utječe na kasniji prirast čvrstoće (niska toplina hidratacije) (<i>Povećati udio za cemente niske topline hidratacije</i>)	
Aluminat C_3A $3CaO \cdot Al_2O_3$	- Brza reakcija s vodom (velika toplina hidratacije) - Doprinosi vrlo ranoj čvrstoći (starost nekoliko sati) - Reakcijom sa sulfatima stvara etringit – <i>nepoželjno</i>(<i>Smanjiti udio za sulfatootporne cemente</i>)	(bitni za vezivanje) ~ 20 %
Ferit C_4AF $4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3$	- Nema značajnijeg utjecaja na svojstva - Utječe na boju cementa (<i>potrebno smanjiti udio za svjetliji cement</i>)	

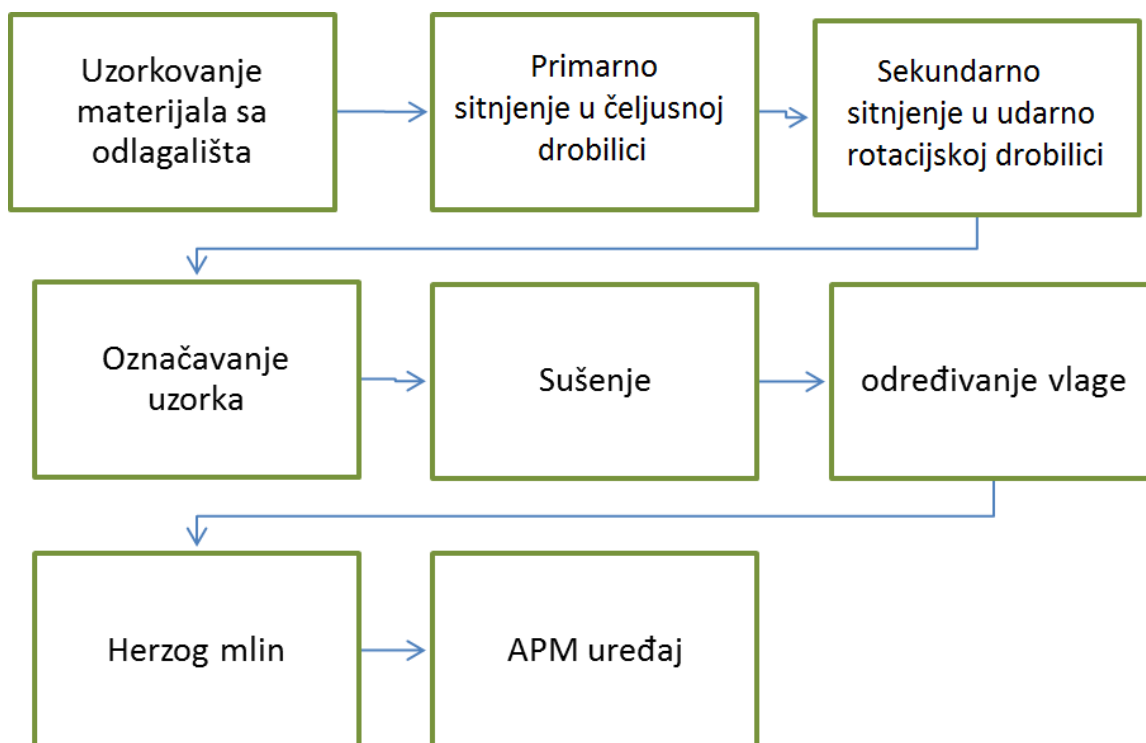
Termostabilnost boksita jedan je od uvjeta kvalitete koja nije ispitivana u ovom radu. Termostabilnost boksita određuje se u peći koja je povezana s programom u analitičkom laboratoriju. Temperatura u peći povećava se za 200°C svakih sat vremena do temperature od 1100°C (ukoliko ne dođe do raspadanja boksita). Ukoliko je boksit termonestabilan pri temperaturama nižim od temperature taljenja, boksit se na ulazu u peć tali, rasprsne i lijepi, te postoji mogućnost njegova taloženja na ulazu u peć i zaglavljivanja ulaza peći. Ako se boksit unutar peći rasprsne u manje komadiće postoji mogućnost sprječavanja protoka vrućeg zraka i podizanja tlaka unutar peći što dovodi do zastoja proizvodnje.

6. EKSPERIMENTALNI DIO

U ovom radu, određen je kemijski i mineraloški sastav vapnenca, gubitak žarenjem te sadržaj ugljika i sumpora. Ispitivanja su provedena u kontrolnom laboratoriju tvornice CALUCEM, u Puli, 25.5.2015. godine. Vapnenac je glavna mineralna sirovina u proizvodnji AC, a njegov udio prelazi 50 % u strukturi ulaznih sirovina. Vapnenac je uzorkovan na odlagalištu mineralnih sirovine tvornice a eksploataira se na eksploatacijskom polju tehničko-građevnog kamena “Valtura”, smještenog na jugu-jugoistoku Istre. Eksploatacijsko polje udaljeno je oko 10 km zračne linije od grada Pule te se vapnenac doprema kamionima.

6.1. Priprema analitičkog uzorka

Postupak pripreme analitičkog uzorka proveden je prema shemi prikazanoj na slici 6-1.



Slika 6-1. Shematski prikaz pripreme analitičkog uzorka.

Uzorkovanje

Uzorak mineralne sirovine (mase 10 kg), uzet s odlagališta, mora biti reprezentativan te se mineralna sirovina ne uzima s rubnih dijelova odlagališta (slika 6-2). Nadalje, važna je

vizualna procjena odložene mineralne sirovine i odabir prosječnog uzorka na temelju granulacije, boje, stanja vapnenca i slično. Činjenica da konačna masa analitičkog uzorka iznosi 2 g (određena performansama analitičkih instrumenta), naglašava važnost pravilnog uzorkovanja.



Slika 6-2. Uzimanje uzoraka sa odlagališta.

Sitnjenje uzorka

Postupak sitnjenja odabranog uzorka sastoji se od primarnog i sekundarnog drobljenja. Uzorak se drobi u primarnoj čeljusnoj (slika 6-3.) i sekundarnoj udarno-rotacijskoj drobilicu. Obje drobilice nalaze se u prostoriji za pripremu uzorka gdje se ujedno materijal četvrta do određene mase. Veličina izlaznog materijala je manja od 0,5 mm.



Slika 6-3. Čeljusna drobilica.

Sušenje uzorka

Sušenje uzorka odvija se u sušioniku ili na elektroničnoj vagi – vlagomjeru (slika 6-4.) na 105°C. Ukoliko se uzorci suše u sušioniku, postupak može trajati i do 8 sati. Postotak vlage u vapnencu nije limitiran, ali je poželjan što manji sadržaj vlage. Mineralna sirovina dozira se u peć na osnovi težine suhog uzorka te je zbog kontrole recepture, potrebno poznavati količinu vode sadržanu u sirovini.

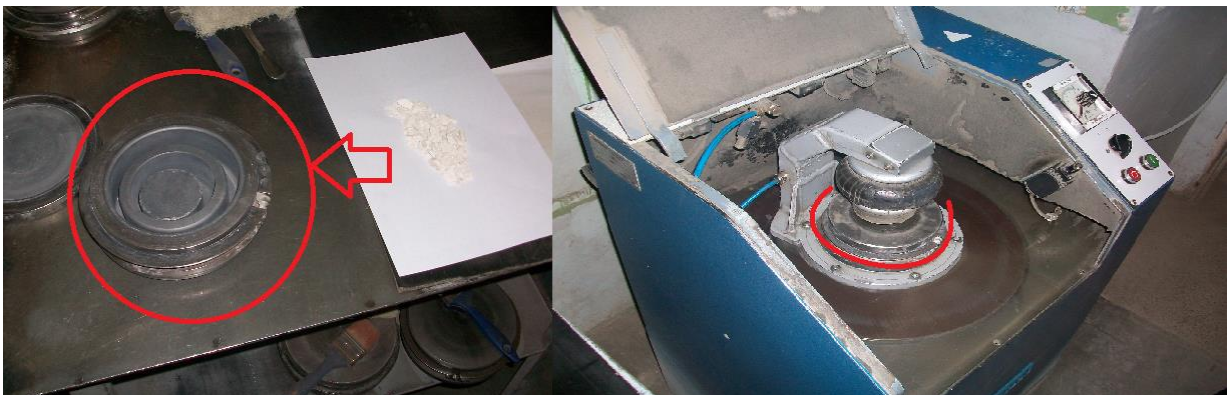
U ovom radu, za određivanje vlage u uzorku, korišten je vlagomjer. Uzorak, mase 200 g i granulacije manje od 0,5 cm sušen je na 105°C cca 10 min a potom izvagan. Na digitalnom zaslonu očita se konačna masa uzorka i postotak vlage koji je u ovom slučaju iznosio 0,84 %.



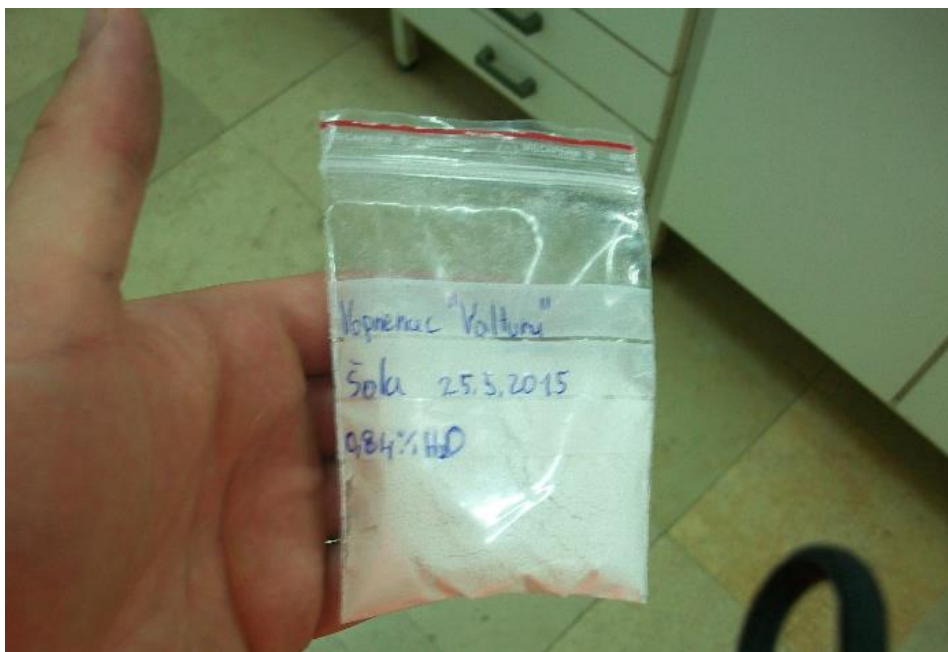
Slika 6-4. Vlagomjer.

Mljevenje

Nakon sušenja, uzorak se melje u Herzog mlinu koji radi na principu hidraulične ćelije (slika 6-5.). U ćeliju se stavlja cca 60 grama uzorka jednako raspoređenog unutar dva prstena. Na uzorak se stavi kap aditiva (trietanolamin razrijeđen s vodom u omjeru 1:2) da se uzorak ne zalijepi za stijenku ćelije tijekom mljevenja. Tako pripremljen uzorak stavlja se u vrećicu s oznakom porijekla uzorka, postotka vlage kao i datumom pripreme (slika 6-6).



Slika 6-5. Herzog mlin (lijevo) i ćelija s prstenovima (desno).



Slika 6-6. Konačni uzorak za analizu.

Za vaganje se koristila poluautomatska analitička vaga proizvođača Mettler.

Priprema tablete za XRD i XRF analizu

Ovisno o odabranoj analitičkoj metodi (XRD ili XRF), od samljevenog uzorka vapnenca formiraju se tablete različitim postupcima. Tableta za XRD analizu pripravlja se tako što se od fino samljeveni uzorak (prašak) pomiješa s voskom radi konzistencije, unutar kalupa (prstena). Tableta se priprema korištenjem Polysius Polab APM aparature.

Za XRD analizu u uzorku vapnenca nije potrebno prethodno gubitak žarenjem. U slučaju primjene XRF analize, tableta se pripravlja talenjem, a uzorku se prethodno određuje gubitak žarenjem. Gubitak žarenjem određuje se na odvaganoj uzorku mase 2 grama koji se žari u platinastom lončiću poznate mase na 1060 °C tijekom pola sata. Nakon hlađenja, lončić s uzorkom se važe. Gubitak žarenjem računa se prema formuli:

$$\text{Gubitak žarenjem (\%)} = \frac{m_p - m_z}{m_p} * 100 \% \quad (6-1)$$

Dobiveni podatak za gubitak žarenjem, koristi se u XRF analizi pri konačnom prikazu rezultata.

Taljena tableta je gotovo prozirna, staklasta. Priprema tablete počinje vaganjem 1 grama vapnenca u koji se dodaje 5 grama litijevog tetraborata ($\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$). Smjesa se prebacuje u platinasti lončić. Dodaje se 4-5 kapi litijevog bromida (LiBr), te se stavlja u peć na temperaturu od 1080 °C 6-7 minuta. Nakon toga smjesa se homogenizira miješanjem. Isti postupak ponavlja se dva puta u vremenskom intervalu od 3 minute, a nakon toga se talina hladi te se oblikuje tableta. Tableta mora biti homogena i jednolične veličine. U masi tablete ne smije biti mjehurića zraka niti plina niti tablete smiju biti zadebljane ni na kojem dijelu (slika 6-7.).



Slika 6-7. Taljena tableta.

6.2. Instrumentalna analiza

6.2.1. Rendgenska fluorescentna analiza (XRF)

Za kvantitativno određivanje kemijskog sastava ulaznih sirovina koristi se rendgenska fluorescencija, XRF (slika 6-8). Uzorak se izlaže kratko X- ili gama- zrakama nakon čega i sam postaje energijski pobuđen te emitira zračenje energije specifične za prisutne atome. To se očituje u fluorescenciji uzorka. (Wirth i Barth 2015).



Slika 6-8. Instrument za rendgenske fluorescencije.

Ovisno o intenzitetu emisije može se odrediti koncentracija elementa u uzorku, prema jednadžbi:

$$E=hc/\lambda \quad (6-2)$$

gdje je h Planckova konstanta, c brzina svjetlosti i λ valna duljina.

6.2.2. Rendgenska difrakcijska analiza (XRD)

Minerološki sastav određen je difrakcijskom analizom a pri tome je korišten instrument XRD Cubix (slika 6-9). Kada snop rendgenskih zraka padne na monokristal dio zraka prolazi, dio se apsorbira, a dio se raspršuje na elektronskom omotaču svakog atoma. Rendgensku difrakciju najjednostavnije je interpretirao Bragg. Difrakcija rendgenskih zraka posljedica je refleksije i interferencije sa zamišljenih ekvidistantnih ploha kristalne rešetke. Do pojačanja amplitude reflektiranih rendgenskih zraka s ekvidistantnih ploha doći će ako jedna zraka zaostaje za drugom za cjelobrojni umnožak valne duljine, što je dano Bragg-ovom jednačinom:

$$n \lambda = 2d \sin \theta \quad (6-3)$$

gdje je :

λ - valna duljina primjenjenog zračenja (CuK $_{\alpha}$ zračenje ima valnu duljinu od 1,5045 Å)

d - razmak između ekvidistantnih ravnina kristalne rešetke

θ - kut kojim treba ozračiti uzorak da bi došlo do konstruktivne interferencije.

Pomoću jednačine (6-3), uz poznavanje vrijednosti λ i θ (uporabljeno karakteristično zračenje i tzv. kut sjaja) može se odrediti razmak između ekvidistantnih ravnina kristalne rešetke d . Rezultat takve analize je rendgenogram iz kojeg se prema visini i položaju pikova mogu kvalitativno i kvantitativno odrediti mineralne faze u uzorku. Kvalitativne fazne analize temelje se na činjenici da svaka kristalna tvar ima karakteristični niz vrijednosti d i zato karakteristični niz kutova θ kod kojih dolazi do difrakcije, što daje difrakcijsku sliku te tvari, koja se razlikuje od difrakcijske slike svih ostalih kristalnih tvari. Položaji maksimuma na difrakcijskoj slici ovise o periodičnostima uzduž triju kristalnih osi i o kutevima između njih, tj. o obliku i veličini jedinične ćelije kristalne rešetke. Intenzitet difrakcijske linije sadrži informaciju o vrsti i položaju atoma u jediničnoj ćeliji kristala. Difrakcijska slika polikristalnog višefaznog sistema sastoji se od difrakcijskih linija svih prisutnih kristalnih faza. Pojedinu kristalnu fazu moguće je identificirati na temelju njezinih karakterističnih međumrežnih udaljenosti d i pripadajućih kuteva θ .



Slika 6-9. Rendgenski difraktometar XRD Cubix.

6.2.3. Određivanje sadržaja sumpora i ugljika u vapnencu

Sadržaj sumpora i ugljika određen je spaljivanjem uzorka, u struji kisika. Uzorku vapnenca (150 mg) dodan je volfram (0,7 g) i željezo (1,2 g) radi ravnomjernog zagrijavanja vapnenca. Pri tome, sumpor prelazi u sumporov dioksid (SO_2), a ugljik u ugljikov dioksid (CO_2) a detektiraju se pomoću infracrvenog zračenja. Korišten je instrumentom ELTRA cs-2000 (slika 6-10.).



Slika 6-10. ELTRA cs-2000.

Tako pripremljenu smjesu u lončiću stavljamo na aparat i pokrećemo računalni program za analizu. Dobiveni rezultati navedeni su u tablici 7-1.

7. REZULTATI ANALIZE I RASPRAVA

Kvaliteta ulazne mineralne sirovine ispitivana je na uzorku vapnenca. U tablici 7-1 prikazani su rezultati kemijskog sastava, oksidnog sastava vapnenca, gubitka žarenjem, sadržaja sumpora i ugljika.

Tablica 7-1. Kemijski sastav uzorka vapnenca, sadržaj sumpora i ugljika

Ispitani parametri	Rezultat u %
SiO ₂	0,05
Al ₂ O ₃	0,26
TiO ₂	0,02
MnO	0,00
Fe ₂ O ₃	0,01
CaO	55,03
MgO	0,35
K ₂ O	0,00
Na ₂ O	0,01
SO ₃	0,05
Gubitak žarenj.	43,77
C	10,16
S	0,012

Visoki udio CaO od 55,03% u vapnencu je očekivani rezultat i zadovoljava uvjete kvalitete proizvodnje AC.

Za boksit kao ulaznu sirovinu u tehnološkom postupku ključni parametar je sadržaj Al₂O₃. U analiziranom uzorku utvrđeno je 0,26% aluminijevog oksida. Udio aluminatne komponente u vapnencu određuje količinu boksita u recepture za pojedine vrste AC kao glavnog izvora Al₂O₃. Udio Al₂O₃ u kalciniranom boksitu kreće se oko 88 % a u crvenom boksitu njegov udio je nešto manji i iznosi oko 55 %. Ostali kemijski spojevi su prisutni u tragovima.

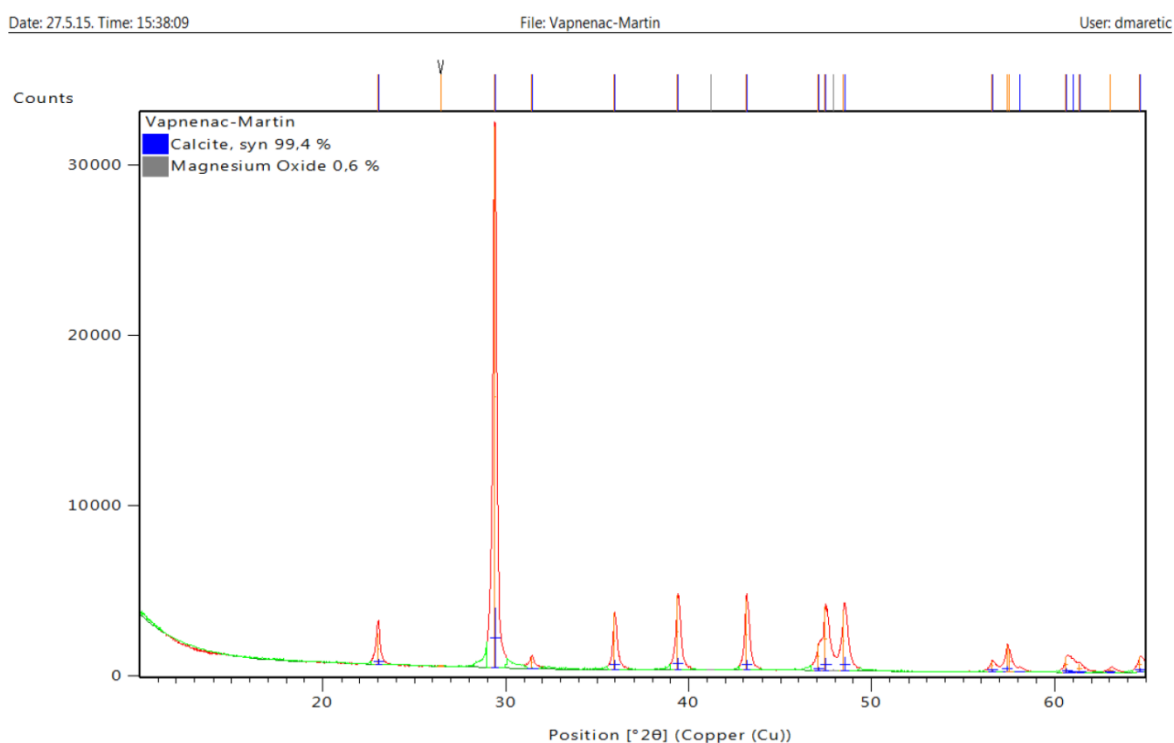
Vrijednost gubitka žarenjem je visoka (tablica 7-1) i iznosi gotovo polovinu mase uzorka. Vrijednosti ovog parametra u vapnencu, obično se kreću u rasponu od 42 do 44 %.

Definira se općenito kao sadržaj ugljikovog dioksida u vapnencu. Naime, kalcijev karbonat (CaCO_3) iz vapnenca se raspada na kalcijev oksid (CaO) i ugljikov dioksid (CO_2). Nepovoljan je ekološki učinak ugljikovog dioksida kao stakleničkog plina te je poželjno da gubitak žarenjem vapnene komponente bude što manji. Gubitak žarenjem ujedno pokazuje s kojom aktivnom masom CaO sudjeluje u reakcijama, u proizvodnji cementa.

Dobiveni rezultat za sadržaja S i C u uzorku vapnenca (tablica 7-1) s ekološkog aspekta su prihvatljivi. Emisija CO_2 i SO_2 koja nastaje u proizvodnji AC potječe dijelom od kemijskih reakcija između boksita i vapnenca pri dobivanju klinkera. Zato je važno koristiti mineralne sirovine s malim sadržajem sumpora. Međutim, u proizvodnji cementa, primarna mjera smanjenja emisije SO_2 provodi se korištenjem goriva s malim sadržajem sumpora.

U procesu proizvodnje AC postoji značajna razlika u odnosu na proizvodnju portland cementa, a očituje se većom emisijom SO_2 nastalom izgaranjem ugljena. Kod proizvodnje portland cementa zbog granulacije i tehnologije dobivanja postoji visoki stupanj adsorpcije sumpora na površini sirovine. To znači da sumpor sadržan u gorivu ima relativno veći značaj u oslobađanju SO_2 .

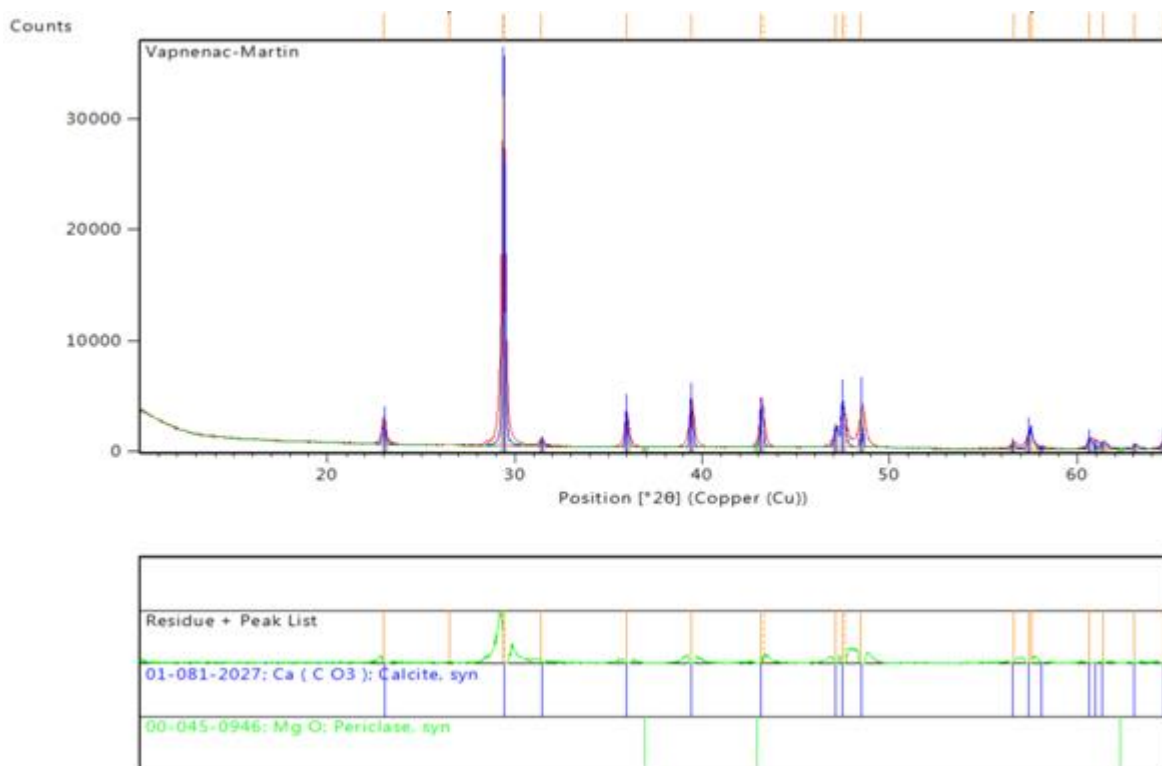
Na slici 7-1, prikazan je difrakcijski rendgenogram uzorka vapnenca. Pikovi vidljivi na slici 7-1 predstavljaju pojedinu kristalnu rešetku u uzorku vapnenca.



Slika 7-1. Difrakcijski rendgenogram uzorka vapnenca.

Rezultati XRD analize vapnenca potvrdili su očekivani stehiometrijski sastav.

Za detekciju prisutnog minerala potrebno je dobivene rezultate usporediti s pikovima poznatih minerala na odabranom referentnom rendgenogramu kako je prikazano na slici 7-2.



Slika 7-2. Rendgenogram uzorka vapnenca uspoređen s odabranim referentnim rendgenogramom.

Detekcija pojedinih mineral moguća je preko pikova referentnog rendgenograma. U ispitivanom uzorku vapnenca detektiran je visoki sadržaj kalcita od 99,4% i magnezijevog oksida od 0,6%.

Potrebno je naglasiti, da je ispitivani uzorak vapnenca kontrolirana i odabrana sirovina u proizvodnji AC u Puli, te se dobiveni rezultati analize mogu razmatrat kao okvirni uvjeti kvalitete za ulaznu mineralnu sirovinu.

8. ZAKLJUČAK

U radu je razmatrana tehnologija proizvodnje kao i uvjeti kvalitete industrijske mineralne sirovine za specijalne aluminatne cemente (AC) koji se u Hrvatskoj proizvode u tvornici CALUCEM, u Puli. Nadalje, detaljno je opisana priprema sirovina (doprema, skladištenje, priprava) i faze u procesu proizvodnje AC (dobivanje klinkera te obrada klinkera do konačnog proizvoda). Osnovno svojstvo AC je brzo otvrdnjavanje i dobra vatrostalna svojstva. Hidratacijom razvija vrlo velike količine topline u kratkom vremenu te se koristi za betoniranje pri ekstremno niskim temperaturama. Otporan je na djelovanje sulfata i slabih kiselina dok ga jake kiseline razaraju. Aluminatnim cementom se izrađuju obloge otporne na sulfite, kiseline, koroziju i abraziju. Njegova primjena je česta u proizvodnji vatrostalnih betona i blokova. Koristi se kao aditiv portland cementima i drugim građevinskim materijalima. Aluminatni cement primjenjuje se za betonske radove gdje je potrebno brzo postići visoke čvrstoće.

Vrsta, svojstva i boja cementa ovise o sirovinama i primijenjenom tehnološkom postupku. Aluminatni cement dobiva se mljevenjem AC klinkera, a klinker se dobiva talenjem boksita i vapnenca u omjeru 2:3. Za proizvodnju AC nisu potrebni dodaci za regulaciju vezanja jer ta vrsta cementa ne pripada skupini brzovezujućih cementa. Proces proizvodnje klinkera i cementa u tvornici CALUCEM, potpuno je automatiziran. U svrhu optimalnog korištenja strojeva s ciljem smanjenja potrošnje električne energije, u računalnom programu upravljanja procesa uvedene su kontrole, koje temeljem mjerenih procesnih parametara optimiziraju rad strojeva. Vezano uz tehnologiju cementa, potrebno je naglasiti tajnost poslovanja koju provode svi proizvođači, a odnosi se na kakvoću i recepturu mineralnih sirovina. Udio pojedinih sirovina mijenja se sukladno s kvalitetom mineralne sirovine i podešava optimalna receptura u svrhu dobivanja što kvalitetnijeg proizvoda. Dodatno, odabir sirovina mora biti usklađen sa zakonima o zaštiti okoliša. Uvjeti kvalitete industrijske mineralne sirovine za proizvodnju specijalnih vrsta cementa određuju se korelacijom značajki ulaznih mineralnih sirovina i konačnog proizvoda (AC). Svaki proizvođač AC ima svoje uvjete kvalitete mineralne sirovine za proizvodnju, a ti su uvjeti prilagođeni tehnologiji proizvodnje i vrsti proizvoda.

U eksperimentalnom dijelu ovog rada provedena je analiza kemijskog i mineralološkog sastava vapnenca koji se koristi kao sirovina za proizvodnju AC u tvornici CALUCEM u

Puli. Određeni su parametri kvalitete koji uključuju: oksidni sastav vapnenca (SiO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 , MnO , Fe_2O_3 , CaO , MgO , K_2O , Na_2O , SO_3), gubitak žarenjem te udio ugljika i sumpora. Utvrđeno je kako se dobiveni rezultati analize, koja se redovito provodi, nalaze u rasponu vrijednosti koje zadovoljavaju uvjete kvalitete vapnenca za proizvodnju AC u tvornici CALUCEN u Puli.

9. LITERATURA

CEMBUREAU, J., 2013. *World Cement Production 2013 by region and main countries*.
URL:http://www.cembureau.be/sites/default/files/World%20cement%20production_2.pdf
(15.05.2015)

ĆURKOVIĆ, L., *Keramina, beton i drvo (predavanje)*
URL:https://www.fsb.unizg.hr/usb_frontend/files/1400653793-0-beton (12.7.2015)

HEIDELBERG CEMENT GROUP, *Godišnji izvještaj tvornice cementa Kakanj*
URL:file:///C:/Users/Martin/Downloads/tck_godisnji_izvjestaj_2010_web.pdf(7.9.2015)

HUBLIN, A., KOVAČIĆ, G., KOS, R., ŠVEDEK, I., VEŠLIGAJ, D., kolovoz 2013.
Tehničko-tehnološko rješenje za postojeće postrojenje calucem d.o.o. Zagreb: Institut za energetiku i zaštitu okoliša d.o.o.

HUBLIN, A., DELIJA, R., JANEKOVIĆ, G., VEŠLIGAJ, D., 2007. *Hrvatska industrija cementa i klimatske promjene*. Studija. Zagreb: Institut za energetiku i zaštitu okoliša d.o.o.

SUŠAC, I., listopad 2009. *Model hidratacije kalcij – aluminata*. Diplomski rad. Zagreb: Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije

KUNTARIĆ, N., listopad 2005. *Utjecaj klorida zemnoalkalijskih kovina na aluminatni cement*. Diplomski rad. Zagreb: Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije

MINISTARSTVO ZAŠTITE OKOLIŠA I PRIRODE, *Cement*. Studija
RL:http://mzoip.hr/doc/cement__1.pdf (10.9.2015)

POPOVICS, S., 1992. *Concrete materials(Properties, Specifications and testing)*. Knjiga.
New Jersey United states: Noyers publication

STARK, J., BOLLMANN, K., *Delayed Ettringite Formation in Concrete*. Njemačka:
Bauhaus University (15.09.2015.)

SUŠAC, I., 2009. *Model hidratacije kalcij-aluminata*. Diplomski rad. Zagreb: Fakultet kemijskog inženjerstva

VRDOLJAK, J., 2013. *Kriza graditeljskog sektora prepolovila potrošnju*. URL: <http://limun.hr/main.aspx?id=911464&Page=2> (17.4.2015)

VRKLJAN, D., KLANFAR, M., lipan 2010. *Tehnologija nemetalnih mineralnih sirovina "Cement"*. Skripta. Zagreb: RGN fakultet

WIRTH, K., BARTH, A., *X-Ray Fluorescence*

URL:http://serc.carleton.edu/research_education/geochemsheets/techniques/XRF.html
(10.9.2015)