

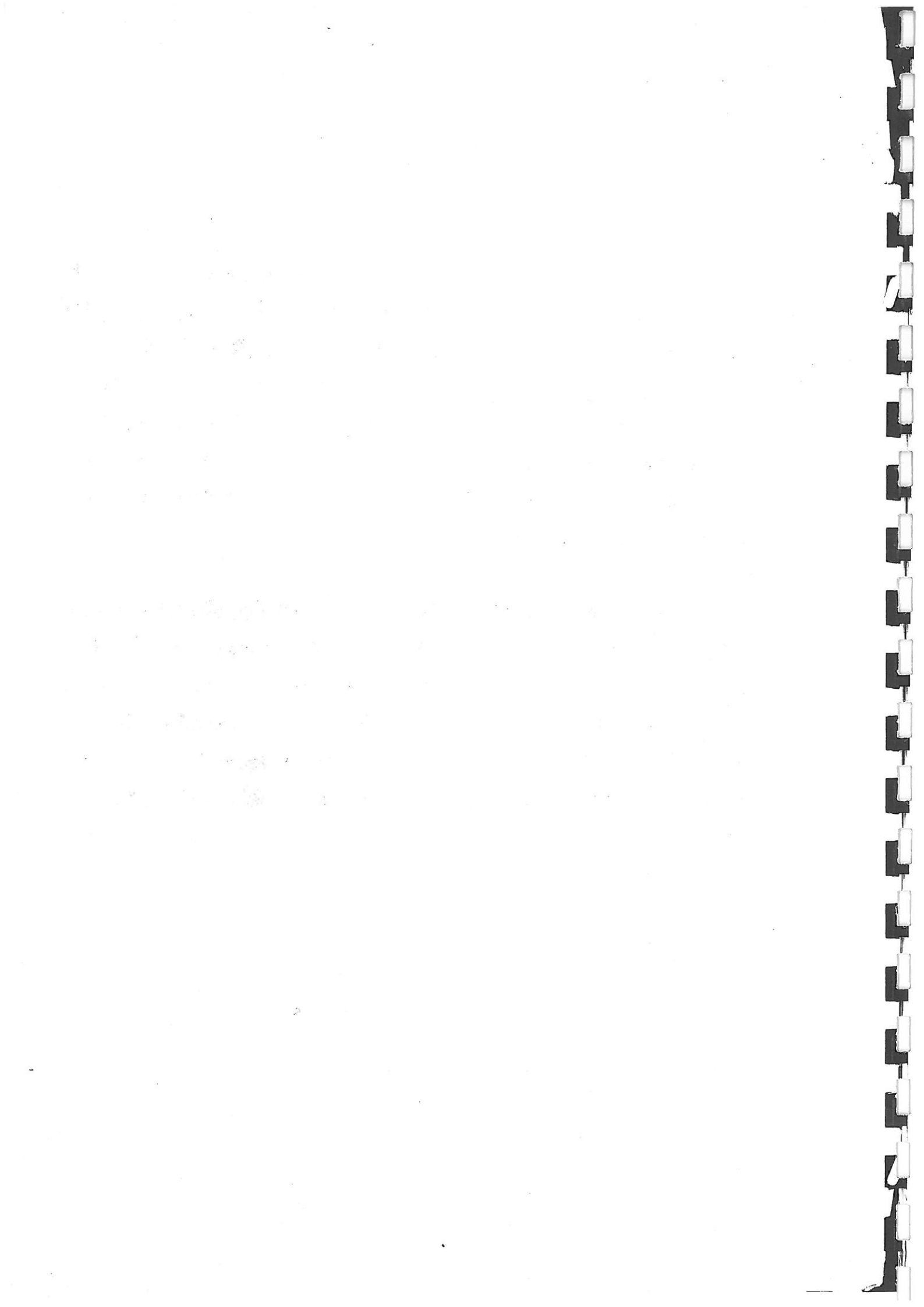
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE

Zavod za anorgansku kemijsku tehnologiju i nemetale

Prof. dr. sc. Tomislav Matusinović

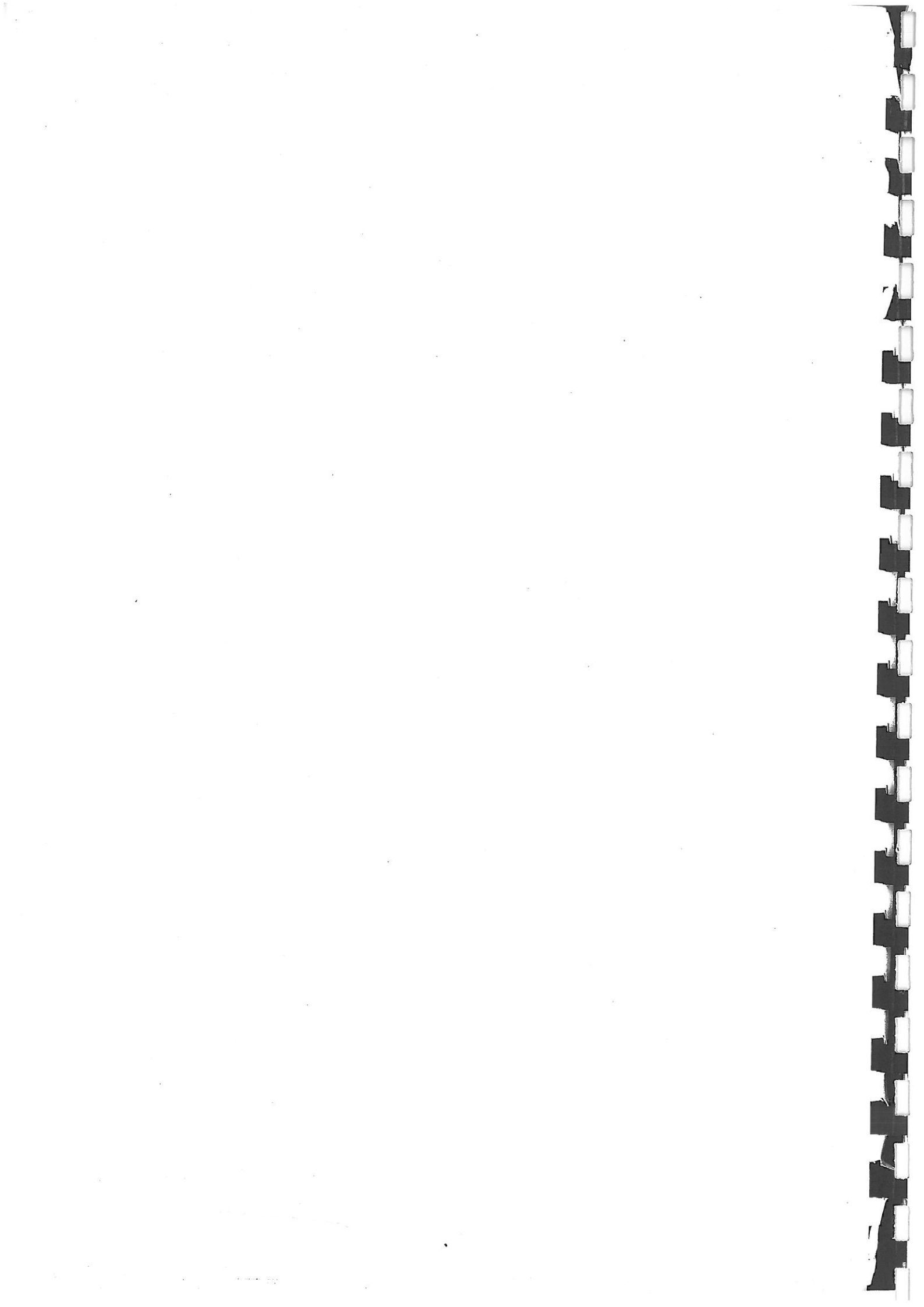
INŽENJERSTVO MINERALNIH VEZIVA

Zagreb, 2001. godine



Građevni su materijali svi materijali koji se uporabljaju u građevinarstvu. Poznavanje brojnih i različitih građevnih materijala jedan je od najvažnijih uvjeta za njihovu uspješnu primjenu pri projektiranju, gradnji i održavanju građevnih objekata. Poznavanje građevnih materijala znači poznavanje tehnoloških postupaka za njihovo dobivanje i preradbu, poznavanje kemijskog sastava kao i poznavanje njihovih svojstava prije uporabe, za vrijeme ugradnje kao i poznavanje svih bitnih promjena koje mogu na ugrađenom građevnom materijalu tijekom vremena nastati.

Skripta «Inženjerstvo mineralnih veziva» su napisana prema odobrenom izvedbenom programu toga kolegija na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilišta u Zagrebu. Namijenjena su prvenstveno studentima smjera Materijali, modul Nemetali, ali smo uvjereni da će ih moći uporabljati i studenti ostalih fakulteta kao i stručnjaci koji rade u kontrolnim, pogonskim i znanstveno-istraživačkim laboratorijima industrije mineralnih veziva i građevnih materijala.



1. GRAĐEVINSKI MATERIJALI	
1.1 Podjela građevinskih materijala	1
1.1.1 Veziva	2
1.1.2 Konstrukcijski materijali	3
1.1.3 Izolacijski materijali	4
1.1.4 Materijali za oblaganje	6
1.2 Povijest građevinskih materijala	7
2 MINERALNA VEZIVA	
2.1 Vapno	13
2.1.1 Živo vapno	13
2.1.1.1 Kružne peći <i>ISPIT</i>	19
2.1.1.2 Tunelske peći	21
2.1.1.3 Jamaste peći	23
2.1.1.4 Fluid-solid reaktor	29
2.1.1.5 Rotacijske peći	29
2.1.2 Gašeno vapno	30
2.1.3 Hidratizirano vapno	34
2.1.4 Hidraulično vapno	36
2.2 Sadra	39
2.2.1 Dobivanje različitih sastava sadre u laboratorijskim uvjetima	41
2.2.2 Industrijsko dobivanje sadre	43
<i>HIDEATACIJA SADRE (ISPIT)</i>	45
2.2.2.1 Vertikalne peći	49
2.2.2.2 Etažne peći	49
2.2.2.3 Mlinovi sušare	50
2.2.2.4 Rotacijske peći <i>ISPIT</i>	50
2.2.2.5 Kotlovi za proizvodnju sadre	50
2.2.3 Upotreba sadre	55

	str
2.3 Cement	57
2.3.1 Značajni moduli u kemiji cementa	59
2.3.2 Kemijski sastav cementa	62
2.3.3 Mineralni sastav klinkera	67
2.3.4 Hidratacija cementa	75
2.3.5 Fizičko-kemijske osobine cementa	80
2.3.5.1 Vrijeme vezanja	80
2.3.5.2 Stalnost volumena	83
2.3.5.3 Toplina hidratacije	85
2.3.5.4 Zapremninska masa	89
2.3.5.5 Gustoća cementa	90
2.3.5.6 Veličina čestica	91
2.3.5.7 Specifična površina	97
2.3.6 Posebna svojstva cementa	99
2.3.6.1 Aditivi u građevinarstvu	99
2.3.6.1.1 Plastifikatori	99
2.3.6.1.2 Aeranti	101
2.3.6.1.3 Usporivači vezanja	102
2.3.6.1.4 Zaštitna sredstva protiv smrzavanja	103
2.3.6.1.5 Sredstva za povećanje vodonepropusnosti	103
2.3.6.1.6 Ubrzivači vezanja	103
2.3.7 Proizvodnja portland cementa	106
2.3.7.1 Suhi postupak	107
2.3.7.2 Mokri postupak	110
2.3.7.1.1 Jamaste ili vertikalne peći	113
2.3.7.1.2 Rotacijske peći	118
2.3.8 Zaštita okoliša u industriji cementa	136
2.3.9 Oznake cementa	138

	str
2.3.10 Vrste cementa	139
2.3.10.1 Standardni cementi	139
2.3.10.1.1. Aluminatni cement	141
2.3.10.2. Nestandardni cementi	145
2.3.11. Proizvodnja i potrošnja cementa	147
Literatura	152

1. GRAĐEVINSKI MATERIJALI

Industrija mineralnih veziva i građevinskih materijala značajan je dio velike kemijske industrije a služi se u svom radu znanošću kemije, fizike i kemijskog inženjerstva.

Upotrebljava veliki broj sirovina i daje produkt neophodan za tržište.

Građevinski materijali su svi materijali koji se upotrebljavaju u građevinarstvu. U davnoj prošlosti su se upotrebljavali samo prirodni materijali koje je čovjek nalazio u svojoj neposrednoj okolini.

Razvojem ljudskog stvaralaštva, razvijala se ne samo preradba i obrada pojedinih materijala nego i razvoj i proizvodnja novih građevinskih materijala. Danas 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.

Poznavanje građevinskih materijala znači poznavanje tehnoloških postupaka za njihovo dobivanje i preradu, poznavanje kemijskih sastava prije upotrebe, za vrijeme ugradnje kao i poznavanje svih bitnih promjena koje mogu nastati na ugrađenom građevinskom materijalu.

1.1. Podjela građevinskih materijala

Građevinski se materijali mogu razvrstati na razne načine. Jedna od mogućih podjela građevinskih materijala je podjela prema njihovoj namjeni, prema kojoj se dijele na:

- veziva
- konstrukcijski materijali
- izolacijski materijali
- materijali za oblaganje

1.1.1. Veziva

Pod pojmom veziva podrazumijevaju se materijali koji služe za spajanje različitog građevinskog materijala. Veziva posjeduju svojstvo da u određenom trenutku, pod utjecajem sredine, određenim kemijskim procesima otvrdnu.

Prema načinu otvrdnjavanja veziva se dijele na:

- zračna veziva
- hidraulična veziva

Zračna veziva su ona veziva koja, pomiješana s vodom stvrdnjavaju na zraku, a nisu otporna prema djelovanju vode.

Hidraulična veziva su ona veziva koja stvrdnjavaju na zraku i u vodi, a nakon otvrdnjavanja su otporna prema vodi. Tu spadaju hidraulična vapna, roman cement, aluminatni cement, portland cement, portland cement s dodacima itd.

Neka važnija mineralna veziva predočena su u tablici 1.

VRSTA VEZIVA		NAZIV VEZIVA
zračna veziva	gašeno vapno	hidratizirano vapno u prahu
	sadra/gips/	štukturna sadra alabaster sadra, estrih sadra
	glina	obična, ilovača
hidraulična veziva	cementi	portland cement, PC s dodacima
	hidraulično vapno	hidraulično vapno
vatrostalna veziva	prirodno hidraulično vezivo	santorinska zemlja. pucolanska zemlja alpska breča
	glina	vatrostalna glina

Tablica 1

1.1.2 Konstrukcijski (nosivi) materijali

Konstrukcijski materijali su primarni materijali u građevinarstvu i upotrebljavaju se za izradbu mnogih konstrukcijskih elemenata u niskogradnji i visokogradnji. Opća je značajka konstrukcijskih materijala da njihova dobra mehanička svojstva omogućavaju da građevinski elementi i konstrukcije mogu od tih materijala preuzeti statička i dinamička opterećenja. Glavni konstrukcijski materijali su beton i armirani beton, čelik, kamen, opeka, drvo itd.

1.1.3 Izolacijski materijali

Izolacijski su materijali zaštitni materijali koji štite ili odvajaju neki građevinski element odnosno konstrukciju od utjecaja vode (hidroizolacije), topline (termoizolacije), buke (akustične izolacije) itd.

Hidroizolacijama se zaštićuju čitavi objekti ili samo neki njegovi dijelovi od štetnog utjecaja oborinske ili podzemne vode koje uzrokuju propadanje građevinskog materijala. Postoji više vrsta hidroizolacijskog materijala, bitumenski proizvodi, katranski proizvodi, emulzije, plastomeri itd. ali nas će u ovom poglavlju zanimati samo hidroizolacijski sustavi koji se dodaju u žbuke i mortove pa stvaraju vodonepropusne materijale i sustavi koji se dodaju u beton kod njegove izradbe i time stvaraju vodonepropusni beton. Neki hidroizolacijski materijali predloženi su u tablici 2.

VRSTA MATERIJALA		NAZIV MATERIJALA
beton	aditivi za vodonepropusnost betona	AQUAREX DIRECT
žbuke i mortovi	aditivi za vodonepropusne žbuke	AQUAREX
	premazi koji stvaraju film	boje i lakovi
premazna sredstva	premazi za natapanje i impregnacije	silikonski premazi (CHROMOSIL)

Tablica 2

Termoizolacijski materijali

Termoizolacijski materijali se upotrebljavaju u građevinarstvu za sprečavanje odnosno smanjenje prijelaza topline iz jedne prostorije u drugu odnosno iz unutrašnjih prostorija kroz zidove zgrada u okoliš i ozračje. Za toplinske izolacije upotrebljavaju se lagani građevinski materijali s malim koeficijentom toplinske vodljivosti.

Neki od termoizolacijskih materijala predočeni su u tablici 3.

VRSTA MATERIJALA		NAZIV MATERIJALA
lagani betoni	plino beton pjeno beton	SIPOREX
anorganski materijali	staklena vuna kamena vuna	TERVOL
organski materijali	pluto	
staklo	pjeno staklo	FOAM GLASS
plastomeri	tvrdi poluuretani tvrdi fenolform- aldehidna pjena	OKIPOR POROFEN
drvo	lesonit iverica	

Tablica 3

Materijali za izolaciju zvuka

Zvučne se izolacije primjenjuju u zgradarstvu za smanjenje razine buke u prostorijama s vlastitim izvorom buke ili za

zaštitu od vanjskog izvora buke. Za smanjenje buke u prostorijama s vlastitim izvorom buke upotrebljavaju se materijali i elementi koji apsorbiraju zvuk t.j. smanjuju refleksiju zvuka od površina u prostoriji (zidovi, stropovi i podovi). U te svrhe upotrebljavaju se uz pogodni način ugradbe različiti materijali, elementi i obloge, najčešće u obliku ploča s odgovarajućom obradom vanjskih površina (reljefi i perforacije) te različiti meki materijali šupljikaste ili vlaknaste strukture. Neki materijali za zvučnu izolaciju predloženi su u tablici 4.

VRSTA MATERIJALA		NAZIV MATERIJALA
sadra	sadra za modeliranje	DEPHON
anorg.mat.	kamena vuna staklena vuna	TERVOL
kovine	aluminijski perforirani lim	DEKATERM
drvo	lesonit iverica	DEPHON L
plastomeri	poliuretanska pjena	ISKAPEN

Tablica 4

1.1.4 Materijali za oblaganje

Materijali za oblaganje se upotrebljavaju u visokogradnji i niskogradnji i to prvenstveno za zaštitu ugrađenih konstrukcijskih i izolacijskih materijala, odnosno čitavih objekata.

Dijele se na:

-izolacijske

-habajuće

-ukrasne

Izolacijski materijali za oblaganje se upotrebljavaju za zaštitu građevinskih materijala od atmosferskog utjecaja n.pr.žbuke i mortovi,premazna sredstva te proizvodi od kamena,mramora,drva,kovina,stakla,građevinske keramike itd.

Habajuće obloge su neprekidno izložene djelovanju mehaničkog opterećenja i moraju zaštititi nosivu podlogu od intezivnog trošenja.Za te svrhe upotrebljavaju se kamen,beton,asfalt,čelični limovi,plastomeri itd.

Ukrasne podloge se upotrebljavaju za postizanje važnih estetskih efekata ali se rijede izvode zbog visoke cijene materijala (bakar,mramor,mesing,pleksiglas itd.)

1.1.2 Povijesni dio

Povijest građevinskih materijala stara je kao i ljudska civilizacija.Neke otkrivene i sačuvane građevine drevnog Egipta stare su preko 12000 godina.Prva veziva koja je čovjek uporebljavao i poznao bilo je blato od ilovače a najstariji građevinski objekti bili su izrađeni od zemlje i kamena.U početku se kamen upotrebljavao bez dodatka vezivnog materijala,jednostavnim postavljanjem kamenih blokova jedan na drugi.Vapno i sadru kao građevni materijal upotrebljavali su stari narodi vrlo rano, egipćani kod gradnje piramida gdje su kamenæ blokove teške i do 16 t vezali žbukom od sadre(Sastav sadre iz Keopsove piramide je 81.5% CaSO_4 i 9.5% CaCO_3).Vapno kao vezivo upotrebljavali

šu i Židovi još za vrijeme kralja Salamona pri gradnji velikog hrama. Grci i stanovnici današnje Krete poznavali su proizvodnju pečenog vapna kojeg su upotrebljavali kod izradbe svojih objekata. Hidraulična veziva u današnjem smislu riječi stari narodi nisu poznavali. No, već su Židovi znali da dodatak mljevene opeke vapnu uzrokuje neke hidraulične osobine te da vapno u stanovitoj mjeri postaje otporno prema djelovanju vode. Grci su kao dodatak vapnu upotrebljavali vulkanski pepeo s otoka Tera (danas Santorin). Mongoli su mješali pustinjaški pijesak s vapnom i pravili veziva za svoje građevine. Umijeće pravljenja hidrauličnih veziva od Grka i Židova preuzeli su Rimljani koji su vapnu dodavali fino mljevenu vulkansku zemlju iz okoline mjesta Puteola (danas Puzzoli) i tako dobivali vezivni materijal koji je posjedovao još bolje hidraulične osobine. Značajne rimske građevine sačuvane do današnjih dana, Koloseum, rimski vodovod i brojne drugi rađeni su od takvog materijala. O tim građevinskim materijalima pisao je čuveni Vitruvije Polion još u I st. p. n. e. kao o čudesnom pijesku koji pomješan s vapnom slijepi kamenje tako da se s njim izgrađuju zidovi i u samom moru. O postojanosti tog materijala u jakom korozijskom agensu kao što je morska voda dokaz je ostatak Kaliguline oble koja leži na dubini 5 m u mjestu Puzzoli. Ispitivanja žbuke te građevine pokazala su da je žbuka još i danas u dobrom stanju nakon što je 2000 godina preležala u moru. Posebice je dobro očuvan rimski Koloseum, završen oko 85 god. p. n. e. te vodovod između planine Eifel i današnjeg njemačkog grada Kölna (stara Colone) koji je građen između 70-110 god. p. n. e. Ista tehnika gradnje se upotrebljavala i u građevinarstvu na području današnje Jugoslavije,

što dokazuju mnogi sačuvani objekti. Žbuka iz Trajanovog mosta preko Dunava kod Kladova građenog oko 100 godina p.n.e. ima i danas čvrstoću na pritisak oko 30 MPa, što je nešto ispod reda veličine današnjih žbuka. Ostali sačuvani objekti kao na primjer Arena u Puli i Dioklecianova palača u Splitu pokazuju savršenost antičkog građevinarstva. Izvanredno dobro je očuvan vodovod koji je Gaj Aurelije Valerije sagradio s ciljem da palaču snadbijeva vodom s izvora rijeke Jadro. Vodovod je građen istodobno kada i palača, negdje oko 300. godine, dakle prije gotovo 1700 godina, vrhunsko je tehničko rješenje jedinstveno u nas i jedno od rijetkih u svijetu. Duljina vodovoda iznosi 9 kilometara. Najvećim je dijelom pod zemljom i stoga nevidljiv, ali na dva mjesta, zbog konfiguracije terena i potrebnog nagiba koji omogućava prirodni dotok vode, podignut je iznad zemlje. Taj vidljivi dio, dugačak je oko 180 metara, nalazi se u predjelu zvanom Mostine. Vodovod nosi dvadesetosam lijepih *dekora* svedenih lukova koji u pravilnom ritmu povezuju snažne četverouglaste stubove nosače. Osamdesetih godina prošlog stoljeća vodovod je rekonstruiran, pa je u svojoj prvobitnoj upotrebi ostao do danas. Način proizvodnje takovih kvalitetnih žbuka i mortova prenijeli su Rimljani u Njemačku i Englesku u kojima se i danas nalaze dobro očuvani objekti građeni iz doba Rimskog carstva. S propašću Zapadnog rimskog carstva dolazi do zaborava raznih tehnika pripreme hidrauličnih dodataka. Vještina pečenja vapna u srednjem je vijeku skoro potpuno zaboravljena. Za zidanje se upotrebljava zemlja ilovača i loša vašnena žbuka. Mali broj sačuvanih građevina iz srednjeg vijeka u uspo-

redbi s rimskim građevinama svjedoče o tome. Tek u XV. stoljeću počinje se opet usavršavati proizvodnja mortova i žbuka. Mineralna veziva na temelju vapna i pucolanske zemlje upotrebljavaju se do pronalaska hidrauličnog vapna i proizvodnje Portland cementa u XVII. stoljeću. Engleski inženjer JOHN SMEATON priredio je 1756. god. prvo hidraulično vezivo iz pečenog vapnenca uz dodatak gline i pucolana. Englez Joseph Parker nastavio je rad Smeathona i 1796. god. dobio patent za proizvodnju novog hidrauličnog veziva dobivenog pečenjem glinastog lapora a svoj je proizvod nazvao Roman cement, zbog sličnosti s bojom žbuka i mortova kojim su izrađeni stari rimski objekti. Taj pronalazak Roman cementa s pravom se smatra prvim industrijskim hidrauličnim vezivom. 1813 god. Vicat u Francuskoj i 1822 god. Frost u Engleskoj proizvode hidraulično vapno dobiveno pečenjem vapnenca i gline zajedničkim mljevenjem po mokrom postupku. Pronalazak ove vrste cementa, t. zv. Britanski cement smatra se pretećom industrijske proizvodnje Portland cementa jer su ti postupci dali načela na kojima se temelji današnja proizvodnja cementa.

1824. god. dobio je Englez Joseph Aspdin patent za dobivanje hidrauličnog veziva pečenjem smjese vapna i gline kod temperature sinteriranja a dobiveni proizvod nazvao je Portland cement prema otoku Portlandu na kojem je bilo nalazište poznatog građevinskog kamena. No zbog nepoznavanja točnog odnosa osnovnih komponenata njegov je proizvod u pogledu kvalitete bio nesiguran. Isaac Charles je 1844. god. ustvrdio točan odnos vapnenca i gline kao i važnost visokih temperatura na kojima se sirovine peku. Iako su Aspdin i Johnson skrivali

tajnu svog postupka, tehnologija proizvodnje Portland cementa brzo se iz Engleske proširila u Francusku i Njemačku a odatle dalje u svijet.

Prve tvornice cementa na tlu naše zemlje podignute su već 1854. god. u Rovinju i Kamniku a 1905 god. u Podsusedu-Zagrebu.

Portland cement je omogućio novu eru u građevinarstvu jer s šljunkom i vodom daje beton, najvažniji konstrukcijski materijal, najprije u skromnijem obimu ali poslije 1867. god. kada je Monier pronašao armirani beton nastaje period sve većeg primjene ovog materijala koji još ni iz daleka nije postigao svoju kulminaciju.

Jedan od primarnih zadataka kemičara u građevinarstvu je proučavanje interakcija materijal-materijal što uzrokuje koroziju, najvećeg neprijatelja materijala. Još je i Plinije stariji u rimsko doba pisao o hrđanju kao prokletstvu željeza. Borba protiv korozije nije počela u novije vrijeme jer postoje dokazi da su se i u drevnom Egiptu upotrebljavale smole za zaštitu kovinskih konstrukcija. Dijelovi Salamonovog hrama bili su protiv korozije zaštićeni asfaltom. Iako o vodonepropustljivosti građevinskih materijala nisu ništa znali, Rimljani su u materijal za gradnju vodovoda stavljali alge što je doprinosilo vodonepropusnosti materijala. U 7 i 8 st. kod gradnje džamija u Buhari i Samarkandu u masu se dodavalo pamučno ulje i životinjska krv. U 12. st. ruski su majstori u žbuku stavljali kravlje mlijeko i mekinje od ječma a tako pripremljena žbuka ima još i danas hidrofobna svojstva.

Karlov most sagrađen u Krakovu od betona kojem su dodavana kokošja jaja. (XVI stoljeće)

Štete od korozije su ogromne. Procijenjuju se da su u SAD u 1966. god. iznosile 10 milijardi dolara a 1973 god. čak 70 milijardi dolara. Pretpostavlja se da u srednje razvijenim zemljama kao što je Jugoslavija, ovi gubici dostižu 100-150 dolara godišnje po stanovniku a da bi se oni smanjili za oko 40 % adekvatnijom primjenom suvremene zaštitne tehnologije. Procijenjuje se da bi na taj način Jugoslavija godišnje mogla uštedjeti 1.2 milijarde dolara. U široj okolici Pittsburga u SAD se nalazi oko 1700 mostova. Jedan dio njih je u takovom stanju da mogu izdržati samo promet putničkih automobila a jednom dijelu mostova remont je neophodan. Visoka vlažnost i zagađenost ozračja, velika mehanička naprezanja, vibracije i ostalo uzrok su takovom stanju mostova. U Balaškaškoj topionici bakra u SSSR-u jedna od čelija za elektrolitsku rafinaciju bakra se nakrivila i pukla poslije samo jedne godine rada, zbog popuštanja temelja čelije izgrađene od armiranog betona. Kod rušenja objekta primjećeno je da u donjem dijelu temelja umjesto debelih šipki armature, zjape prazne rupe ispunjene hrđom. Čelična je armatura u betonu iskorodirala pod djelovanjem struje koja je jednim dijelom odlazila kroz vlažni beton i u njemu anodno oksidirala željezo.

Vrlo interesantan slučaj korozije zbio se s mostom u SR Njemačkoj. Čelični elementi konstrukcije bili su spojeni mesinganim zakovicama, što je kasnije uzrokovalo rušenje mosta. Sama

činjenica spajanja čelika s mesingom nije izazivala opasnost. Međutim u blizini je bila podignuta stočarska farma iz koje su svakodnevno izbacivane velike količine gnoja. Amonijak koji se razvijao iz tog gnoja, vlaga i mehanička naprezanja mosta uzrokovala su koroziju mesinga te je došlo do pucaanja zakovica i rušenja mosta. Također u SR Njemačkoj dogodio se slučaj kidanja betonske armature mosta zbog korozije. Kasnije se ustanovio razlog korozije. Armatura mosta prevožena je na mjesto ugradnje u kamionima koji su ranije poslužili za prijevoz sulfatnih gnojiva koji su jako agresivni na ugljik u čeliku.

2. MINERALNA VEZIVA

2.1. Vapno

Vapno je najvažnije i najčešće upotrebljavano zračno vezivo. Dobiva se pečenjem dovoljno čistog vapnenca na temperaturama ispod točke sinteriranja. U građevinarstvu se upotrebljava kao živo vapno i gašeno vapno.

2.1.1. Živo vapno

Živo vapno se dobiva prženjem vapnenca, CaCO_3 , najrasprostranjenije karbonatne stijene u prirodi, koje se nalaze u raznim oblicima kao kalcit, kređa, mramor itd.

U praksi se upotrebljavaj što je moguće čišći vapnenac, bi-

jele boje jer mu razne primjese oksidi silicija, željeza i aluminijski daju različite boje.

Vapnenac se dobiva u kamenolomima, usitni se i žari prema reakciji:



Proces ovisi o temperaturi i tlaku a početak procesa je na 600°C . Napon disocijacije je na toj temperaturi nizak i tek na $894,4^\circ\text{C}$ iznosi 1 bar. To je najniža temperatura pečenja uz uvjet da se nastali CO_2 odvodi. Radna temperatura je $1000-1200^\circ\text{C}$.

Konstanta ravnoteže reakcije :

$$K_p = \frac{P_{\text{CaO}} P_{\text{CO}_2}}{P_{\text{CaCO}_3}}$$

Budući da su parcijalni pritisci krutih faza konstantni u odnosu na parcijalni pritisak CO_2 , parcijalna konstanta ravnoteže će biti:

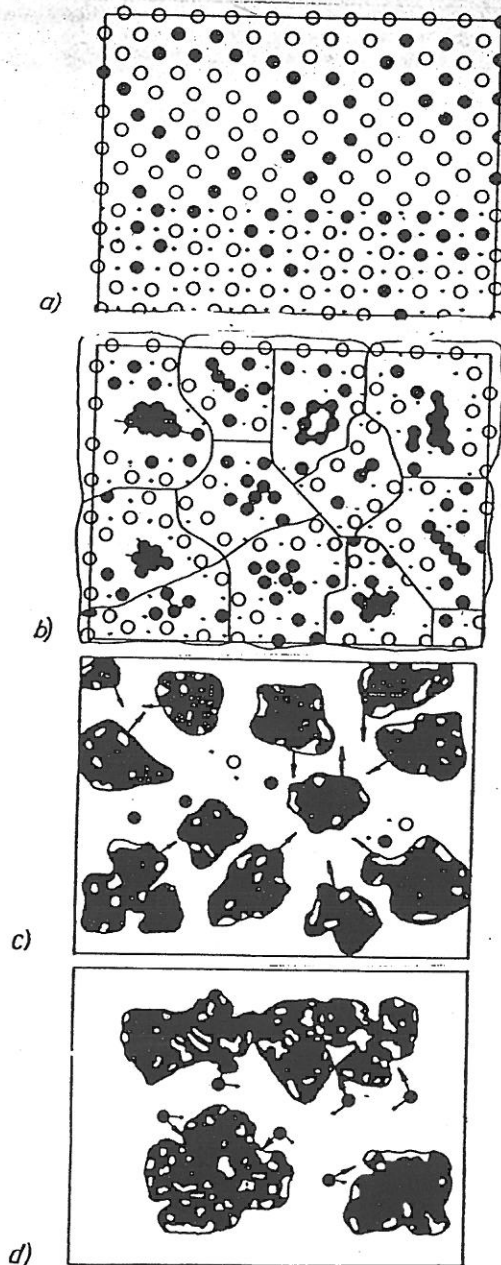
$$K'_p = k P_{\text{CO}_2}$$

Prema Gibbsovom pravilu faza takav mono sustav je određen samo jednim stupnjem slobode pa je parcijalni pritisak CO_2 funkcija temperature

$$P_{\text{CO}_2} = f(T)$$

Ako vapnenac sadrži nečistoće (SiO_2 , Fe_2O_3 , MgO , Al_2O_3) tada tijekom procesa pečenja dolazi između ovih oksida i

nastalog CaO niz novih spojeva koji smanjuju aktivnu komponentu CaO i utječu na kakvoću vapna. Utjecaj temperature na kristale CaO pri procesu kalciniranja prikazan je na slici 1.



gdje je

a = $< 900^{\circ}\text{C}$ (početak kalciniranja)

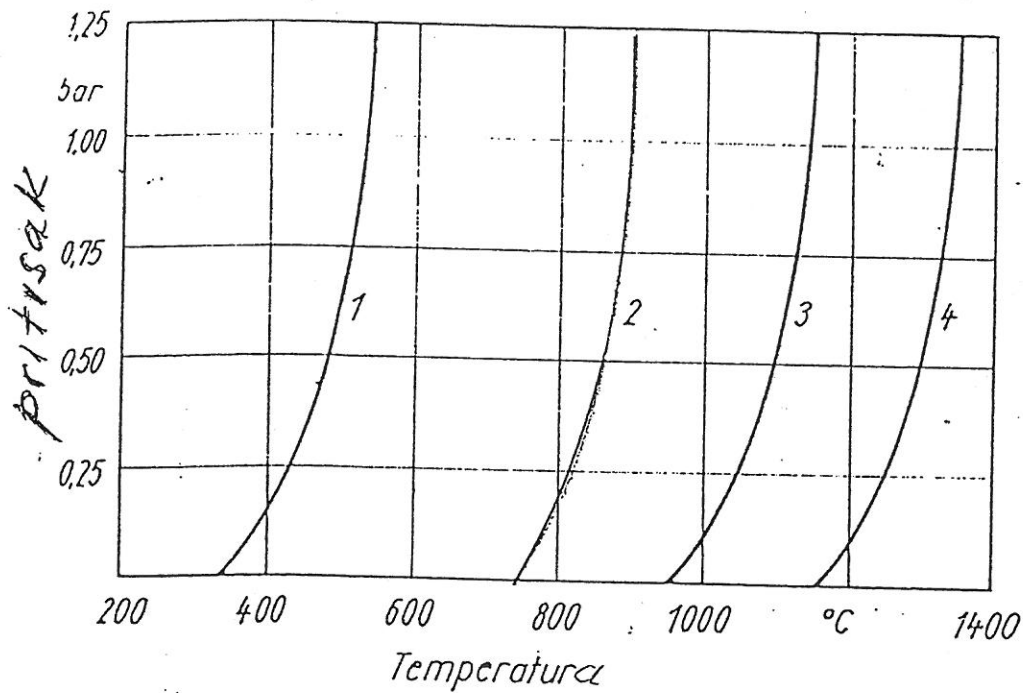
b = 900°C (rast CaO kristala $\approx 0.1 \mu\text{m}$)

c = 1000°C (- " - $\approx 1 \mu\text{m}$)

d = 1100°C (nastala kristalna masa CaO)

Kod zemnoalkalijskih karbonata temperatura disocijacije raste s porastom atomske mase.

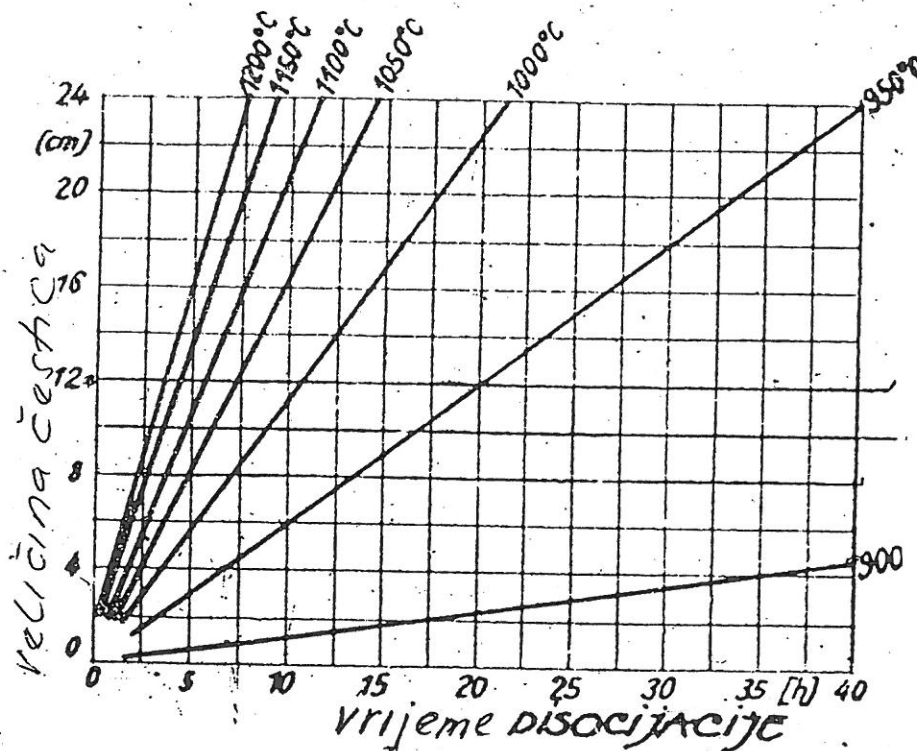
Najniža je temperatura pečenja potrebna za magnezij-karbonat a najviša za barij-karbonat. Ovisnost temperature disocijacije zemnoalkalijskih karbonata o pritisku predočena je na slijedećem dijagramu.



1. MgCO₃
2. CaCO₃
3. SrCO₃
4. BaCO₃

Zbog kakvoće procesa sirovina se u peć dodaje jednakomjerno a temperatura se održava konstantnom. Preniske temperature daju slabo pečeni i djelomice raspadnut produkt a previsoke temperature daju "mrtvo pečeni" produkt koji se slabo gasi. Veličina čestica mora biti stalna jer veći komadi produljuju proces a i temperatura mora biti viša.

Utjecaj veličine čestica na vrijeme disocijacije prikazan je na slici 2.



Očigledno brzinu heterogene reakcije dobivanja vapnenca određuje površina između čvrste i plinovite faze koja se mljevenjem ne može razvijati beskonačno. Zato se u modernim tipovima peći primjenjuju konstrukcijska rješenja koja omogućuju pečenje u fluidiziranom stanju jer je kontakt intenzivan. Teorijski se iz 100 kg vapnenca dobije 56 kg CaO. Gubitak mase je 44 %, a gubitak volumena 10-20 % pa je dobiveno vapno porozan materijal.

Proces je jako endoterman, za 100 kg vapna teorijski je potrebno 11 kg kamenog ugljena a praktički 16-18 kg.

Za bilancu topline peći (za 1 kg vapna) uzimaju se uzorci raznih materijala koji ulaze u peć (vapnenac, gorivo, zrak) i materijala koji izlaze iz peći (živo vapno, troska, dimni plinovi, otpadni materijali). Termodinamska bilanca se izračuna iz slijedećih podataka:

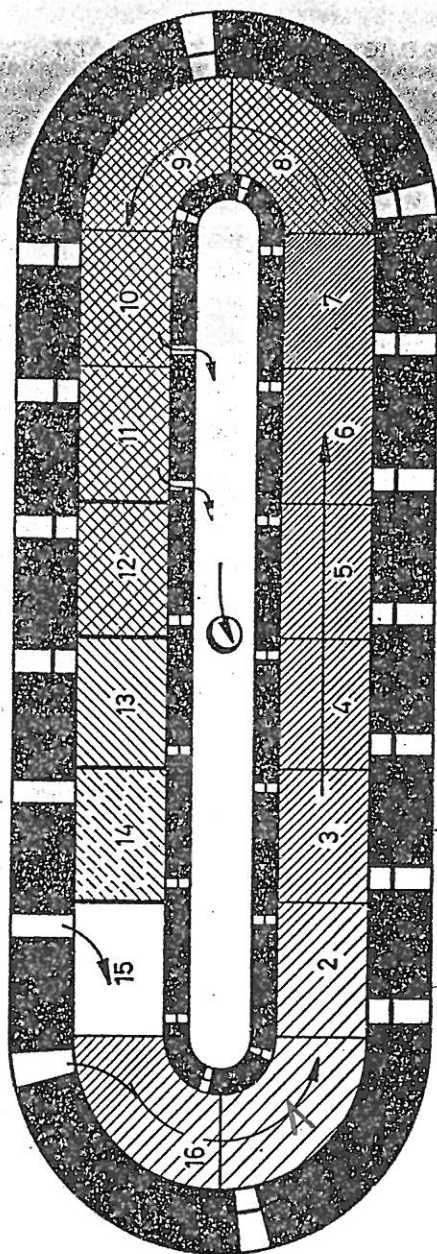
1. Potrošnja goriva. 1 kg proizvedenog vapna pomnožena s kaloričkom vrijednosti goriva daje ukupno dovedenu toplinu.
2. Korisno potrošena toplina od ukupno dovedene topline je toplina potrebna za kalciniranje (3182 kJ/kg živog vapna).
3. Razlika topline se potroši na toplinu sušenja vapnenca, toplinu koju posjeduje šljaka na izlasku iz peći, toplinu neizgorenih tvari u šljaci, toplinu otpadnih plinova, toplinu CO u otpadnim plinovima i toplinu koja se gubi zračenjem kroz zidove peći.
4. Na temelju podataka o bilanci peći izračuna se:
 - specifična proizvodnja
 - specifični potrošak topline
 - iskorištenje topline itd. a svi parametri izračunaju se na površinu ložišta od 1 m².

Za pečenje vapnenca upotrebljavaju se razne vrste peći, primjerice kružne peći, jamaste peći, rotacijske peći, peći s fluidiziranim slojem itd.

Kružne peći

Najstarije kružne peći, primjerice Hofmann-ove peći rade na principu kružnog kretanja vatre pri čemu se topli otpadni plinovi primjenjuju za predgrijavanje sirovina koje se nalaze u još nezagrijanim komorama. To su odlične peći te se upotrebljavaju još i danas.

Peć ima eliptičan oblik a sastoji se od zasvođenog u krug spojenog kanala koji s vanjske strane ima čitav niz otvora (vrata) kroz koja se unosi vapnenac odnosno iznosi živo vapno. Prostor u kanalu omeđen od jednih do drugih vrata predstavlja jednu komoru, koja prema tome nisu međusobno odijeljene pregradnim zidom. Svaka je komora za sebe pomoću dimnog kanala spojena s dimnjakom koji se obično nalazi u središtu peći ali se može postaviti i sa strane. Dimni se kanali pomoću zasuna ili koničnih ventila mogu zatvoriti. Shematski prikaz Hofmannove peći prikazan je na slici 3. Peć se sastoji od 16 komora. Sve se komore pune materijalom osim komore 15 koja je potpuno prazna, a 16 iz koje se iznosi živo vapno i 14 u koju se slaže vapnenac za pečenje. Sva pristupna vrata osim na komorama 14, 15, 16 su zatvorena. Dimni kanali na komorama 10 i 11 su otvoreni a svi drugi zatvoreni. Kada se komora 14 napuni odijeli se od komore 15 pomoću pregrade od kartona. Takve se pregrade označene na slici debljom linijom nalaze između komora 11, 12, 13 i 14. Komore 7, 8 i 9 koje su smještene dijametralno suprotno od otvorenih komora nalaze se pod vatrom i kroz otvore na stropu u njih se ubacuje ugljen.



Slika 3

Komora 9 nalazi se na početku loženja u nju se ubacuje ugljen. U komori 8 loženje je već znatno napredovalo, dok se komora 7 nalazi u najvećem žaru. U komori 6 nalazi se materijal u usijanom stanju ali se komora više ne loži. Komore

ispred komore 6 nalaze se u procesu hlađenja. U komori 16 materijal je već toliko ohlađen da se može vaditi iz peći. Zrak potreban za izgaranje dolazi kroz otvorena vrata na komorama 15 i 16 prolazi kroz peć u smjeru strelice, putem hladi pečeni materijal a sam se na njemu zagrijava. U komore pod vatrom dolazi topli zrak, podržava gorenje i kao vruć sagorijevni plin prolazi kroz komore u kojima je još sirovi vapnenac, predgrijava ga predajući mu vlastitu toplinu i konačno odlazi kroz otvorene dimne kanale u dimnjak. Kad je pečenje u komori s najvećim žarom (komora 7) završeno prestaje se s dodavanjem goriva u tu komoru a najjače loženje prebacuje se na iduću komoru (8). Istodobno se pomoću zapor- nih ventila pomiče naprijed za jednu komoru izlaz dimnih plinova u dimljak. Pri tome papirnata pregrada komore izgori. Konzekventno tom kruženju vatre i sve ostale komore prelaze u taj odgovarajući stadij procesa. Vrata sviježe napravljene komore (kod nas 14) se zazidaju a iduća odgovarajuća vrata se otvore. Prema tome vatra stalno kruži u kanalu i iza sebe ostavlja pečeni materijal.

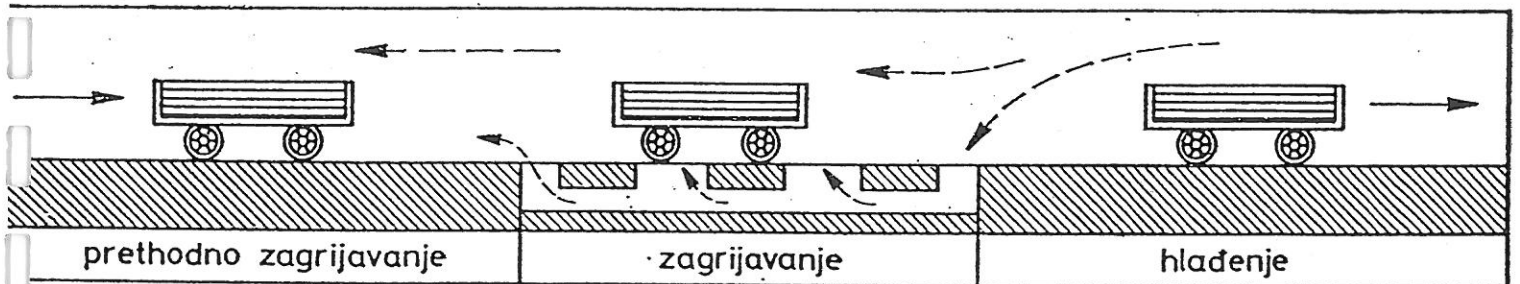
Koliko se ispečenog vapna iznese toliko se sirovog vapnenca unese na ispražnjeno mjesto. Iskorištenje goriva je jako dobro. Toplina sadržana u pečenom materijalu iskorištava se za predgrijavanje zraka a toplina dimnih plinova za predgrijavanje sirovog materijala.

Tunalske peći

Na potpuno drugom principu rade tunelske peći, koje se sas-

toje od ravnih kanala duljine 50-120 m. Obrnuto od kružnih peći, vatra ovdje stoji na mjestu a vapnenac naslagan na vagonete polako se pomiće nasuprot vrućim sagorijevnim plinovima. Vatra se loži u sredini tunela. Vapnenac ulazi hladan u peć, prolazi kroz zonu najvećeg žara i na suprotnom djelu djelomično ohlađen napušta kanal. Zrak ulazi na onom mjestu gdje pečeni materijal izlazi iz peći i na njemu se predgrijava. Budući da se zidovi nikad ne ohlađuju iskorištenje topline je još bolje nego kod kružnih peći.

Shematski prikaz tunelske peći dat je na slici 4



Slika 4.

Shematski prikaz tunelske peći

Prednost kružnih peći i tunelskih je što proizvode komadno vapno većih dimenzija, rade kontinuirano i imaju visok stupanj iskorištenja topline.

Jamaste peći

S obzirom na način zagrijavanja postoje peći s unutarnjim i peći s vanjskim izgaranjem. Kod peći s unutarnjim izgaranjem punjenje se obavlja u slojevima, sloj kratkoplamenog ugljena (kameni ugljen ili antracit) ili koksa te sloj vapnenca. Kod peći s vanjskim izgaranjem peć se puni samo vaporencem a plamen i izgorjevni plinovi dolaze izvana i ulaze u peć.

Peći s vanjskim izgorjevanjem imaju prednost jer mogu upotrebljavati i slabije vrste goriva (ulje, mazut).

Kvalitetna kruta goriva moraju imati malo pepela jer pepeo onečišćuje i sljepljuje dobivene komade vapna.

Tipovi jamastih peći:

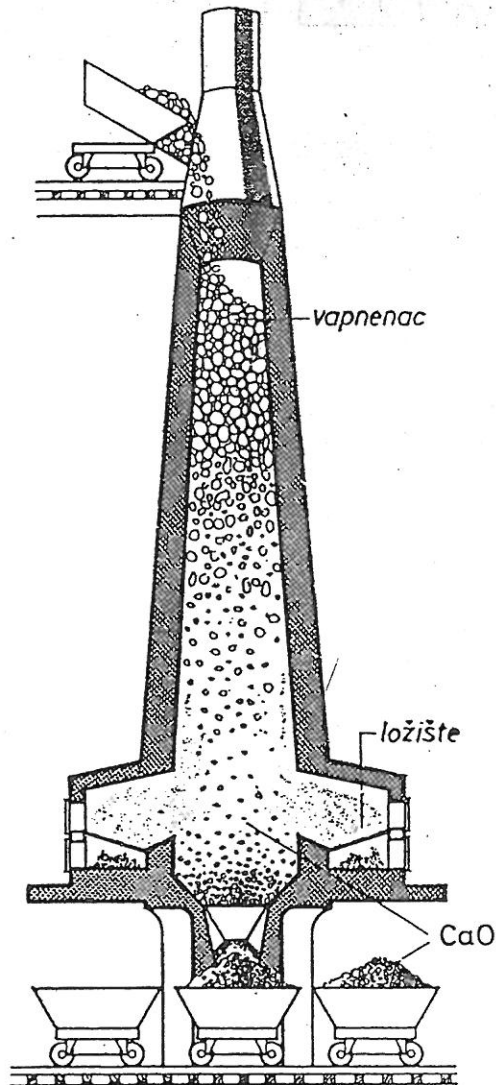
- a) obične jamaste peći na kruta goriva
- b) peći koje se lože generatorskim plinom ili zemnim plinom te propan-butan plinom.

Peć ima željezni plašt a unutrašnjost peći je obložena vatrostalnom opekom. Promjer peći je 2,5-4 m a visina 10-15 m. Danas se grade peći većih visina, preko 20 m. Kapacitet peći je 7-25 t na dan.

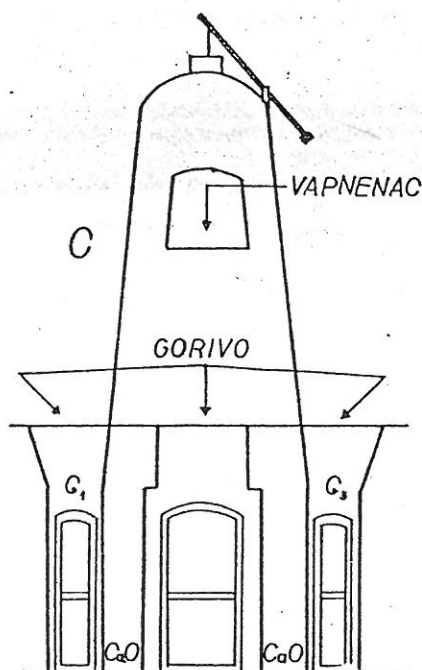
Zbog gubitka topline kroz stijenke peći, krupniji komadi se stavljaju u sredinu peći a sitniji uz stijenke peći što daje jednoličnije pečenje materijala i jednoličniju raspo-

djelu zraka za sagorijevanje.

Na slici 5 prikazana je jamasta peć na kruto gorivo a na slici 6 jamasta peć na generatorski plin.



Slika 5
Jamasta peć na kruta goriva



Slika 6

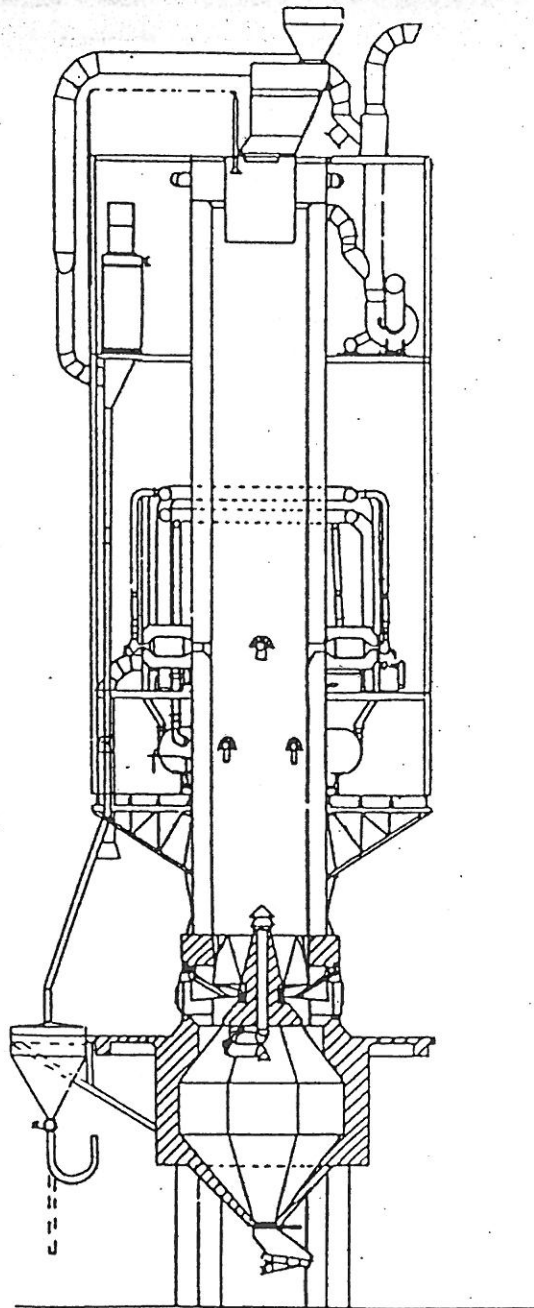
Jamasta peć na generatorski plin

Kapacitet peći se povećava ugradnjom exhaustera za odvođenje CO_2 što daje povećanje kapaciteta i do 30 % uz istodobno smanjenje potrošnje goriva. Nusprodukt CO_2 je vrlo vrijedna sirovina u šećerana i tvornicama sode, pa se sve više primjenjuju zatvorene peći u kojima se CO_2 hvata.

Na slici 7 je prikazana moderna peć za dobivanje živog vapna kapaciteta 150 t/dan. Vapnenac se dovodi iz kamenolomagdže je prerađen drobljenjem, usitnjavanjem i separacijom do tražene granulacije (70-150 mm).

Uz peć je postavljen silos iz kojeg se transporterom dovodi vapnenac na vrh peći. Doziranje vapnenca se obavlja automatski vaganjem a mehanizam za punjenje peći ima dvostruko

zatvaranje. Na dnu peći je postavljen uređaj s vibratorima za odvođenje živog vapna.



Slika 7

Unutrašnjost peći je šuplji valjak bez zidova ili mostova. Vanjski cilindrični plašt omogućava raspoređivanje komora za sagorijevanje oko plašta peći. Komore su postavljene na dvije razine i rade s iskorištavanjem povratnih dimnih plinova. Postoje četiri gornje i četiri donje komore.

Tehnološki peć se dijeli na tri zone:

A-gornja zona, zona predgrijavanja

B-srednja zona, zona paljenja

C-donja zona, zona hlađenja

U gornjem dijelu zone paljenja iznad gornjih komora obavlja se naknadno sagorijevanje plinova koji na vrhu peći izlaze iz komora. U tom dijelu je predgrijavanje vapnenca prilično jako ali još nije postignuto palenje vapnenca. To se postiže u donjem dijelu zone paljenja. U donjim komorama se obavlja plinifikacija goriva (mazut) s viškom zraka. Mješanje povratnih plinova omogućava takovu regulaciju temperature, da se dovedena toplina upotrebi za disociranje karbonata i nije dovoljna za potpuno pečenje vapnenca.

Višak zraka s donje razine se upotrebljava za izgorjevanje u gornjoj razini.

U gornjim razinama vapnenac se predgrije na $850-950^{\circ}\text{C}$, pada u zonu paljenja iz koje se dižu dimni plinovi zagrijani na tu temperaturu, zagriju vapnenac i napuštaju peć s temperaturom $250-450^{\circ}\text{C}$. Zona paljenja obuhvaća dio peći između dvije razine komora u kojoj se završava predgrijavanje i počinje palenje vapnenca.

Drugi dio zone paljenja omogućava jako palenje vapnenca kod temperature $1050-1250^{\circ}\text{C}$. U donjem dijelu zone paljenja obavi

se potpuno pečenje vapnenca kod temperature 1000-1150°C. Sustav loženja je tako podešen da dovodi gorivo na svih osam komora ravnomjerno. Budući da se izgaranjem goriva obavlja u komorama izvan peći a i svi cjevovodi se nalaze na vanjskom djelu peći, habanje obloge peći je malo.

U komore se dovodi zrak, gorivo i povratni plinovi. Temperatura u komorama se održava ispod 1150°C a u peći između 1150-1250°C. Komore se ponašaju kao plinski generator u kojima mazut izgara u atmosferi povratnih plinova. Pri tome se stvara CO₂ i CO.

CO₂ stvara redukcijsku atmosferu i smanjuje izgaranje goriva u komorama, veže toplinu i time snizuje temperaturu (zbog toga plinovi izlaze iz komore s temperaturom 800-1000°C). Nastali CO izgara u peći i pri tome se razvija dodatna toplina pa je temperatura u peći viša (1150-1250°C). Znači da povratni plinovi omogućavaju stalnu temperaturu komore (800-1000°C).

U zoni hlađenja se obavlja obrnuti proces od procesa u zoni predgrijavanja. Vapno koje pada iz zone paljenja ohladi se s 1000°C na 50-150°C i s tom temperaturom izlazi iz peći. Hladni zrak potreban za izgorjevanje u zoni paljenja dolazi u peć sa dna, hladi živo vapno, zagrijava se na 850°C prije nego dostiže u zonu paljenja.

Vrijeme hlađenja odnosno predgrijavanja iznosi za komade vapnenca veličine 100 mm + 4.3 sata a za komade veličine 250 mm 11.5 sati.

Najintenzivniji doticaj između čvrste i plinovite faze kod pečenja vapnenca postiže se u peći za pečenje vapnenca u

fluidiziranom stanju tzv. "FLUID-SOLID-REAKTOR".

Peć se sastoji od više komora postavljenih jedne iznad drugih. Komore imaju porozne podove na kojima se nalazi sirovina u sloju određene debljine. Propuhavanjem zraka potrebnog za izgorjevanje, masa vapnenca se prevede u stanje vrtložnog kretanja. Sirovine se dovode u gornju komoru, predgrijavaju se, uzburkaju se i preko perforirane cijevi spuste u nižu komoru gdje se istodobno ubacuje gorivo. Iz komore za kalciniranje tvari prelaze u nižu komoru za hlađenje u kojoj živo vapno predaje svoju toplinu zraku za stvaranje vrtloga.

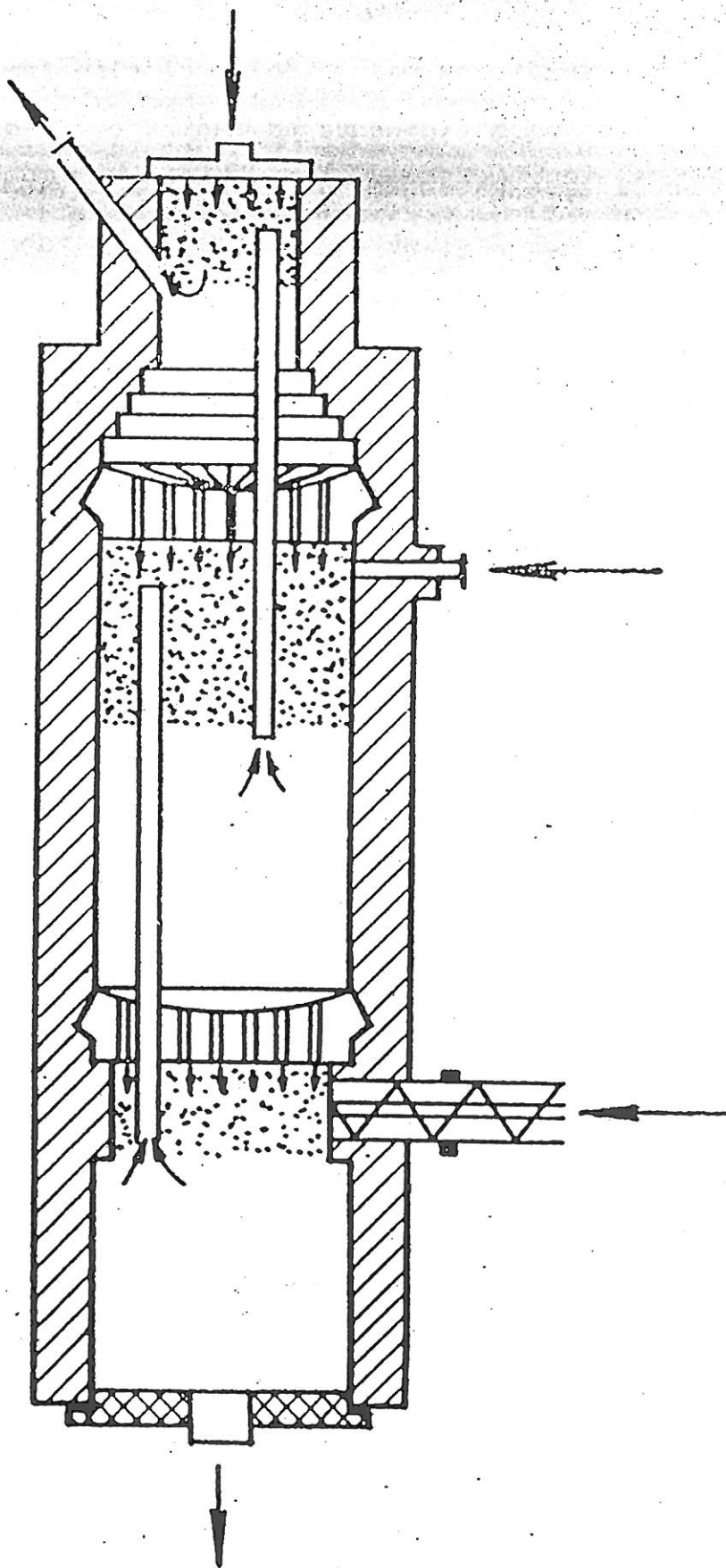
Sirovine za ovakav postupak dobivanja se melju na veliku finoću koja omogućava brzo dovođenje cijele mase u fluidizirano stanje, čime se ostvaruju uvjeti za brzo predgrijavanje i brzo pečenje vapna.

Rotacijske peći

Rotacijske peći su najčešće upotrebljavane peći za proizvodnju živog vapna u SAD. Peći po konstrukciji i dimenzijama potpuno odgovaraju pećima za dobivanje cementa.

Sirovina koja ulazi u peć se melje na veličinu 5-50 mm, a zbog rotacije peći materijal se još više drobi i dimenzija mu se smanjuje.

Nedostatak rotacijskih peći je nemogućnost dobivanja komadnog vapna. Dobiveni sitni produkt predstavlja pogodnu sirovinu za proizvodnju hidratiziranog vapna. Kapacitet rotacijskih peći je 50-600 t/dan. Kakvoća dobivenog vapna ovisi o



"FLUID -SOLID-REAKTOR"

čistoći vapnenca. Vapnenac s manje od 4 % nečistoća daje bijelu, voluminoznu masu cijelih bijelih nepravilno građenih komada vapna. Vapnenac sa sadržajem, 5-6 % gline daje vapno čijimse gašenjem dobije mršavije vapno. Vapnenac s dodatkom 6-22 % gline daje hidraulično vapno koje ima sposobnost da veže pod vodom.

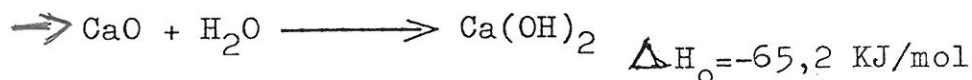
U tablici 5 predočen je potrošak energije u KJ po kilogramu vapna kod raznih peći za dobivanje vapna

VRSTE PEĆI	POTROŠAK ENERGIJE (KJ)
Kružne peći	3558.8
Peći ložene plinom dobivenom plinifikacijom	3977.5
Peći ložene ugljenom	5442.8-5861.5
Rotacione peći	5024.2-5442.8

Tablica 5

Gašeno vapno

Djelovanjem vode na živo vapno ono prelazi uz oslobađanje velike količine topline u gašeno ili hidratizirano vapno. Ako se vapno gasi s teorijski izračunatom količinom vode



temperatura nastalog vapnenog mlijeka ili kaše može biti čak i 400°C.

Gašenjem živog vapna malim količinama vode (samo se vlaži)

dobivaju se lijepi rahli komadi vapna.

→ Ispitivanjem procesa hidratacije vapna dokazano je da se on odvija u tri faze,

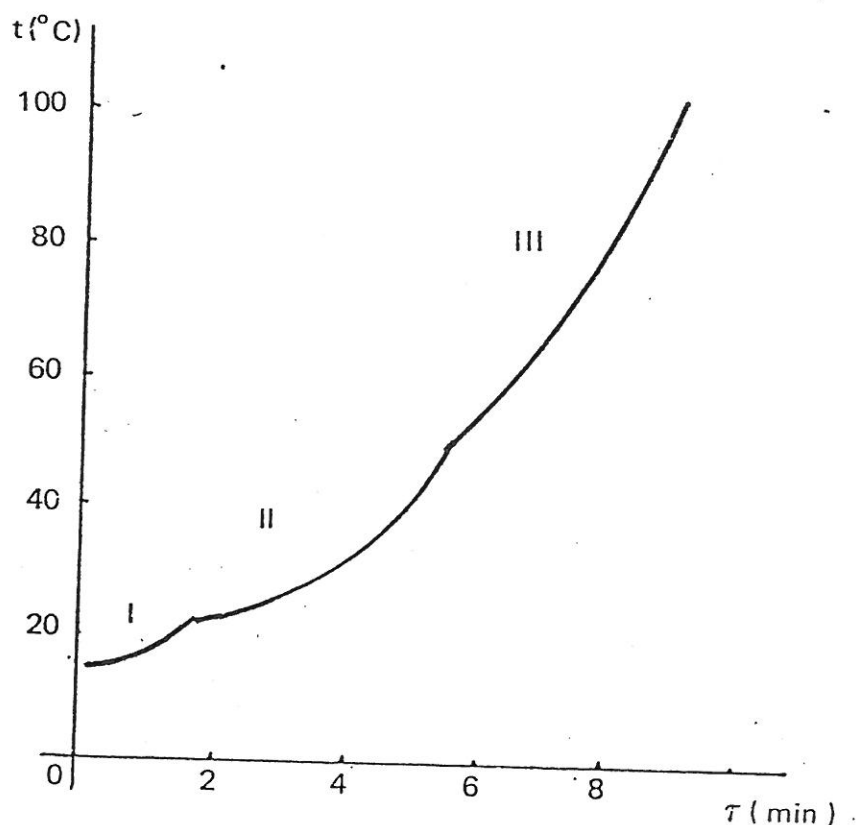
I otapanje CaO-vezanje vode

II nastanak intermedijarnog spoja $\text{CaO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

III reakcija raspada dihidrata



Do tih saznanja se došlo praćenjem promjene temperature u ovisnosti o vremenu kod gašenja vapna prikazanom na slici 9 i određivanjem strukture produkata reakcije u pojedinim fazama.

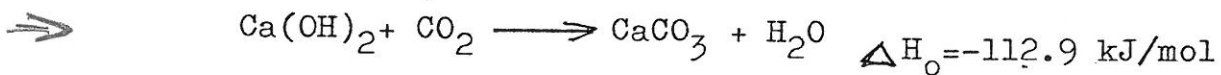


Slika 9

- Najveći je skok temperature u fazi III. Kod toga nastala vodena para napušta masu i raspršuje je. Za gašenje vapna potrebna je količina vode 32,13 % u odnosu na masu CaO . Praktički je količina vode 2-3 puta veća (što ovisi i o sastavu vapna, temperaturi pečenja itd) budući da se zbog visoke temperature voda isparava.
- Daljnji dodatak vode (višak od 230-325 %) daje bijelu vapnenu kašu glatka i sklizava opipa.
- Za potpuno gašenje vapna, vapno se ostavlja neko vrijeme stajati u jamama vapnenicama. Duljim stajanjem ono se bolje i potpunije homogenizira. Na kakvoću vapna upućuje izdašnost ili rendement vapna.
- Izdašnost vapna je broj koji pokazuje koliko se dm^3 gašenog vapna dobije iz 1 kg živog vapna.
- Kvalitetno vapno gašenjem poveća svoj volumen za 2.5 puta. Vapno koje nije čisto ima manju izdašnost jer SiO_2 i Fe_2O_3 ne povećavaju volumen kod gašenja.
- Čvrstoća mortova i žbuka izgrađenog od sviježe ugašenog živog vapna je vrlo mala u usporedbi s cementnim žbukama. Po čvrstoći te žbuke spadaju na posljednje mjesto u nizu hidrauličnih i nehidrauličnih veziva. Što je vapno čistije to je i čvrstoća niža (SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 stvaraju spojeve s vapnom koji povećavaju čvrstoće žbuke)
- Upotreba vapna u industriji je velika. Upotrebljava se u industriji cementa, kod proizvodnje ppeka, za dobivanje klor-nog vapna, za dobivanje amonijaka, za industrijsko mekšanje vode, u industriji kože, u metalurgiji, u šećeranama, u plinarama i koksarama, u industriji premaznih sredstava, za bri-

ketiranje željezne rudače, kod proizvodnje umjetnih masa, za proizvodnju karbida, kao umjetno gnojivo itd. Značajna upotreba vapna je njegova upotreba u građevinarstvu za pravljenje vapnene žbuke s pijeskom i vodom. Pijesak pri tome ne sudjeluje u kemijskoj reakciji ali je neophodan jer se bez njega žbuka kod sušenja jako steže i puca a zbog zbijenosti nastale mase otežan je pristup CO_2 .

⇒ Vapnena žbuka se priprema iz jednog dijela kvalitetnog "masnog" vapna i 3 dijela pijeska (kod "mršavog" vapna uzima se manji dio pijeska). Voda se dodaje u količini koja omogućava dobru plastičnost. Vapnena žbuka ugrađena u zid gubi na zraku procesom sušenja višak vode a CO_2 ulazi i stvara CaCO_3 , čvrst, kvalitetan i netopiv materijal.



Reakcija je egzotermna ali zbog male brzine reakcije ovo oslobađanje topline je bezopasno jer proces može trajati godinama. Proces se ubrzava dovođenjem CO_2 , paljenjem koksa.

⇒ Produžni mort je smjesa vapnenog i cementnog morta a upotrebljava se za gradnju debelih zidova kod kojih bi u slučaju upotrebe vapnene žbuke proces vezivanja trajao je desetljećima. Gašenje živog vapna izazivalo je na gradilištu puno problema pa se je problem rješavao proizvodnjom hidratiziranog vapna.

2.1.2. Hidratizirano vapno

→ dobijano kao živo vapno gasimo s minimalnom količinom H_2O

Hidratizirano vapno ima izgled praška a može se odmah upotrebiti za dobivanje žbuke.

Razlika između hidratiziranog i gašenog vapna:

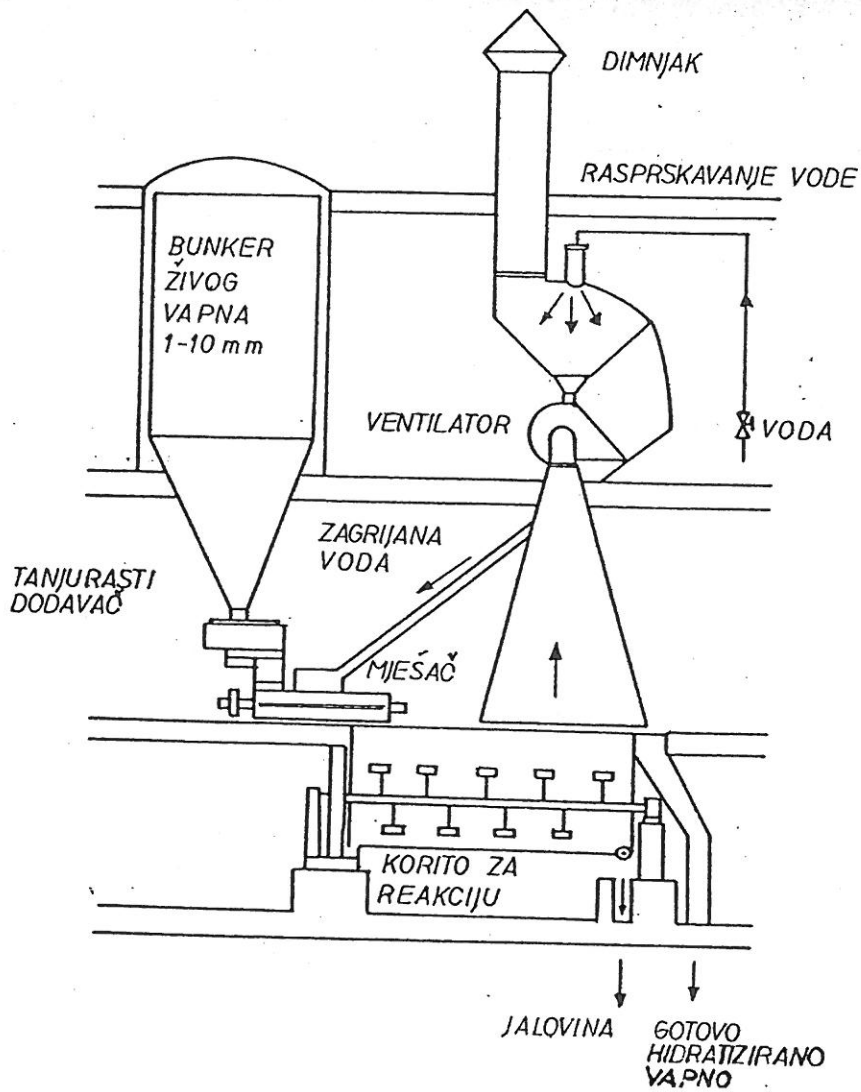
- u načinu hidratacije (industrijska-privatna)
- na mjestu hidratacije (tvornica-gradilište)
- u dodanoj količini vode (minimalna količina-višak vode)
- u obliku proizvoda (prah, vapnena kaša)

Proizvodnja hidratiziranog vapna radi na principu proizvodnje gašenog vapna. Živo vapno se prethodno drobi, gasi u uređaju za hidrataciju a stvoreni $Ca(OH)_2$ kao specifički lakši materijal izbija na površinu i preko posebnih odvoda odlazi u uređaj za hlađenje, dok se jalovina i dijelovi koji se teže hidratiziraju odvođe na separaciju. Proces hidratacije je na izgled jednostavan proces, međutim u fizikalno-kemijskom smislu prilično je kompleksan proizvodni proces jer se sastoji iz niza faza koje su tijesno povezani sa strukturnim promjenama spojeva koji ulazi i izlazi iz procesa.

Prosječni kemijski sastav hidratiziranog vapna:

CaO	60-90 %
SiO ₂	4-23 %
Al ₂ O ₃	1-15 %
MgO	0- 6 %
SO ₃	0.1-3.5 %
netop. ostatak	0-7 %

Shematski prikaz proizvodnje hidratiziranog vapna predočen je na slici 9.



Slika 9

2.1.3. Hidraulično vapno

⇒ Hidraulično vapno dobiva se pečenjem vapnenca s 6-22 % gline. Sporo se gasi a kod gašenja ne povećava znatnije svoj volumen ali daje kašu koja otvrdne i bez naznočnosti CO_2 i pod vodom. Veže sporije i daje žbuke manje čvrstoće od cementnih žbuka.

Kao i kod cementa očvršćavanje ovog veziva temelji se djelomice na procesu hidratacije hidrauličnih sastojaka.

Hidraulično vapno se kao vezivo nalazi po kakvoći između vapna i cementa.

Hidraulično vapno se razlikuje od građevinskog vapna po sadržaju kiselih sastojaka (SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3) a karakteriziran je hidrauličnom modulom:

$$\Rightarrow \text{Hidraulični modul} = \frac{\text{CaO}}{\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3}$$

Vezivanje hidrauličnog vapna se odvija reakcijom s CO_2 iz zraka i stvaranjem čvrstog CaCO_3 . Hidratizirani silikati, aluminati i feriti stupaju u reakciju stvarajući gel, koji kasnije uz gubitak vode očvrstne.

Te promjene nisu tako intenzivne kao kod cementa ali su ipak jako izražene i zbog toga hidraulične vapnene žbuke imaju daleko veće čvrstoće od žbuka napravljenih od građevinskog vapna.

Hidraulično vapno dobiva se:

-sporim pečenjem lapora ili sličnih mješavina ispod temperature sinteriranja ($600-800^\circ\text{C}$)

mješavine
-pečenjem hidratiziranog vapna s dodacima, primjerice prirodne ili talioničke šljake.

→ Postupak dobivanja pečenjem

Lapori s 85-95 % CaCO_3 se melju i homogeniziraju u "sirovinsko brašno" koji se zatim peče. Peći potpuno odgovaraju pećima za proizvodnju vapna a i tehnologija se neznatno razlikuje. Međutim dobiveni produkt ima sasvim drugačije osobine. Proces pečenja počinje gubitkom vode kod glinenih sastojaka. Kaolinit gubi kemijski vezanu vodu kod temperatura 450-600°C. Montmorilonit gubi vodu u dva temperaturna intervala 100-200 i 600-700°C a gline ilitskog tipa od 100-200 i 500-600°C. Na temperaturama nižim od 900°C dolazi do stvaranja spojeva reakcijom CaO s kiselim komponentama iz gline a reakcija je izrazitija na temperaturama iznad 900°C kada je jako izražen raspad CaCO_3 . Kod temperatura oko 1000°C dolazi do zasićenja vapna glinenim komponentama a što je temperatura veća to je i zasićenje vapna veće. Rezultat toga su novi hidraulični spojevi C_3A , C_4AF , C_2S .

C_3A ($3\text{CaO Al}_2\text{O}_3$) trikalcij-aluminat

C_2S (2CaO SiO_2) dikalcij-silikat

C_4AF ($4\text{CaO Al}_2\text{O}_3 \text{ Fe}_2\text{O}_3$) tetrakalcij-aluminat-ferit

Sadržaj tih spojeva u hidrauličnom vapnu je znatno niži u odnosu na cement. Primarna komponenta s kemijskog stajališta je ipak nehidratizirani CaO .

Pečenje se mora obavljati oprezno da ne dođe do stvaranja staklaste mase. U daljnjem postupku prerade hidraulično se

vapno melje, djelomice gasi na isti način kao i hidratizirano vapno.

Izbor postupaka proizvodnje ovisi o zahtjevima kakvoće hidrauličnog vapna. Hidraulično vapno visoke otpornosti nije pogodno za djelomično gašenje pa se zbog toga proizvodi isključivo finim mljevenjem.

Slabije vrste hidrauličnog vapna mogu se lakše gasiti pa se pretežno isporučuju u gašenom stanju.

⇒ Postupak mješanja

Postupak proizvodnje hidrauličnog vapna mješanjem ne upotrebljava uređaje za pečenje. Osnovne su sirovine hidratizirano vapno i dodaci pucolanskog porijekla ili talioničke šljake. Proizvodnja se svodi na homogeniziranje mljevenog materijala koji se dodaje hidratiziranom vapnu. U novije vrijeme se upotrebljavaju lteći pepeli (do 30 %). Hidraulično vapno upotrebljava se za izradu žbuka i mortova u vlažnim uvjetima, pri radovima pod vodom, za betonske konstrukcije bez armatura itd.

Približni kemijski sastav:

CaO	58-60 %
SiO ₂	5-20 %
Al ₂ O ₃	2-7 %
Fe ₂ O ₃	1-3 %
gubitak.žar.	6-22 %

Vrijednosti hidrauličnih modula raznih vrsti vapna predloženi su u tablici 6.

VRSTA	HIDRAULIČNT MODUL
vapno obično	6 - 10
hidraulično vapno	3 - 6
hidraulično vapno visoke otpornosti	2 - 3

Tablica 6

2.2. Sadra

Sadra se kao mineralno vezivo upotrebljavala u davnoj prošlosti a sadrena žbuka nađena je u spomenicima asirske, feničanske i egipatske kulture.

Primjena sadre u građevinarstvu je u novije doba bila smanjena ali danas se zbog izvanrednih svojstava sve više upotrebljava kao glavni materijal za različite elemente, cijele konstrukcije ili kao pomoćni materijal.

→ Tehnička sadra (gips) je mješavina različitih faza sustava $\text{CaSO}_4 - \text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ a o nazočnosti pojedinih faza ovisna je upotrebljivost sadre.

→ Faze sustava sadre su:

- kalcij-sulfat dihidrat
- kalcij-sulfat polihidrat α - i β - modifikacija
- anhidrit III (γ -kalcij-sulfat u α -modifikaciji i " dvije modifikacije)
- anhidrit II (β -kalcij-sulfat)
- anhidrit I (α -kalcij-sulfat)

Kod standardnih okolnosti postoje četiri faze kalcij-sulfata.

Dihidrat, sadrenac ili gipsani kamen $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Sadrenac se s obzirom na strukturu u prirodi javlja u više oblika, u lijepim velikim, prozirnim pločama (Marijino staklo, Gospino staklo), vlaknaste i lisnate strukture (vlaknasta i lisnata sadra), zbijene sitnozrnaste strukture pod imenom alabaster.

Sadrenac kristalizira u monoklinastom sustavu, gustoće 2.31 g/cm^3 i kemijskog sastava (Sadrenac iz Debra) - 32.56 % CaO

- 46.51 % SO_3

- 20.93 % kristalne vode

⇒ O porijeklu sadrenca postoje dvije pretpostavke;
- sedimentacijsko porijeklo vapnenca i
- metasomatsko porijeklo (transformacija vapnenca u sadrenac djelovanjem kristalne vode)

Sadrenac nema nikakvih hidrauličnih svojstava, pa se ne upotrebljava u građevinarstvu. Kao takav se dodaje kod proizvodnje cementa. Djelomice pečeni ili potpuno pečen sadrenac dobiva hidraulična svojstva pa s vodom očvrstne.



a daljnjim zagrijavanjem poluhidrat prelazi u anhidrit



Poluhidrat kristalizira u romboedrima gustoće, α -modifikacija 2.757 g/cm^3 i β -modifikacija $2.619\text{--}2.637 \text{ g/cm}^3$.

Sadržaj vode iznosi 6.21 %.

Anhidrit III kristalizira u heksagonskom sustavu, gustoće 2.58 g/cm^3 i ne sadrži vodu.

Anhidrit II kristalizira u romboedrima, gustoće $2.93\text{--}2.97 \text{ g/cm}^3$.

Anhidrit I je postojan kod temperatura iznad 1200°C .

⇒ Poluhidrat, anhidrit III i anhidrit II ispod 40°C su nestabilni i s vodom prelaze u dihidrat.

⇒ Dobivanje različitih sustava $\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ u laboratorijskim uvjetima

Poluhidrat nastaje zagrijavanjem dihidrata kod niskog parcijalnog pritiska vodene pare (u suhom zraku ili vakumu između $45\text{--}200^\circ\text{C}$). Kod opreznog zagrijavanja na 50°C u vakumu ili do 200°C kod atmosferskog pritiska nastaje β -anhidrit III.

α -poluhidrat nastaje iz dihidrata kod visokog parcijalnog tlaka vodene pare pri temperaturama iznad 45°C u kiselim otopinama ili otopinama soli, ili preko 97°C pod tlakom u vodi. Pri zagrijavanju iznad 50°C u vakumu ili kod 100°C pri atmosferskom pritisku nastaje anhidrit III. Anhidrit III se teško dobiva u čistoj modifikaciji jer se već pri temperaturi preko 150°C počinje stvarati anhidrit II a osim toga reagira s vodenom parom iz zraka u dihidrat.

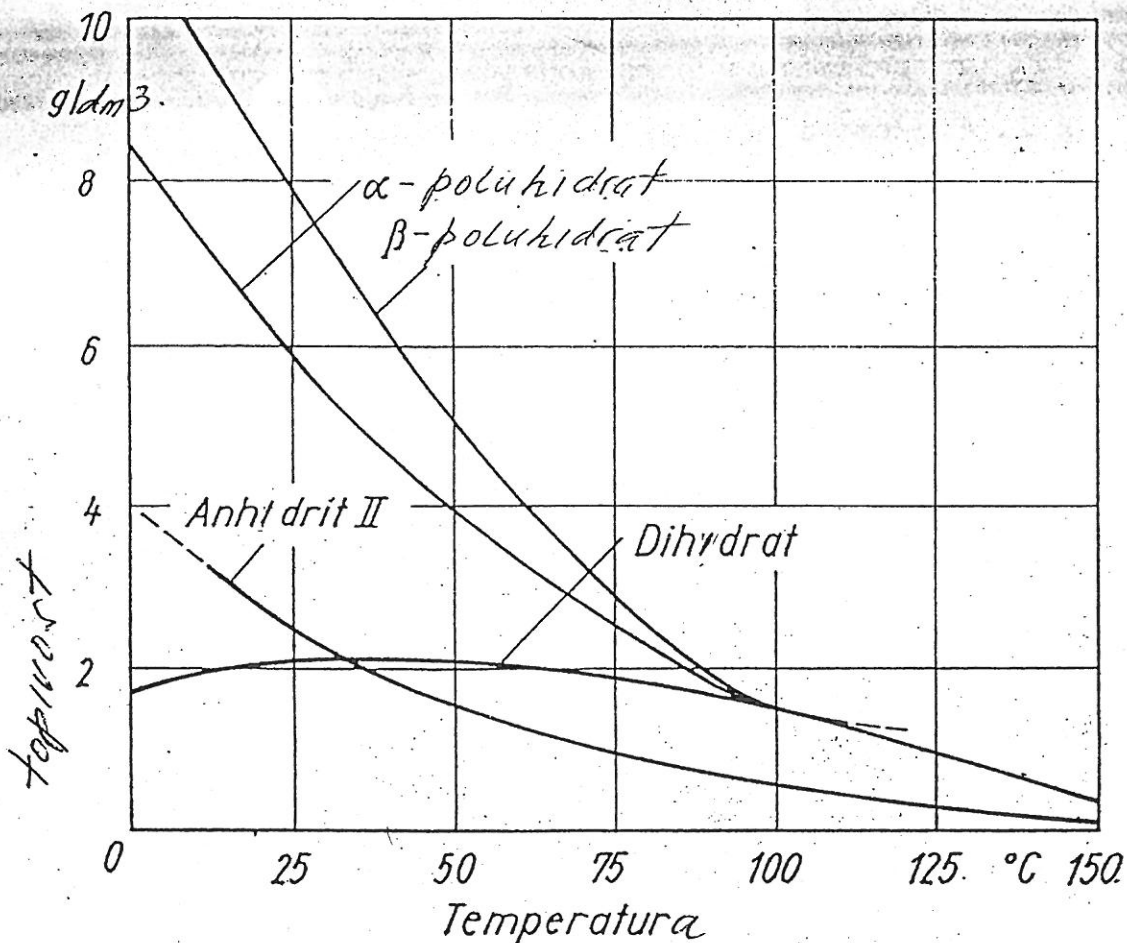
Anhidrit II nastaje u području temperatura 200 i 1180°C .

Anhidrit I nastaje pri temperaturi iznad 180°C . Ispod te temperature prelazi opet u anhidrit II.

Topivost sustava $\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ u vodi je mala. Topivost dihidrata je praktički konstantna dok topivost ostalih faza pada

porastom temperature.

Ovisnost topivosti o temperaturi predložena je na slici 10.



Slika 10

Topline hidratacije sustava $\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ predložena je u tablici 7.

Toplina hidratacije kJ/mol

β -poluhidrat	19.3
α -poluhidrat	17.2
β -anhidrit III	30.2
α -anhidrit III	25.7
anhidrit II	16.9

Tablica 7

→ Industrijsko dobivanje sadre

Dehidratacija sadrenca
Tehnička dehidratacija sadrenca se obavlja kod viših temperatura nego kod laboratorijskog dobivanja. Pri tome se gotovo uvijek dobiva mješavina različitih sustava $\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

120-180°C dobiva se β -poluhidrat $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2 \text{H}_2\text{O}$ zvan sadra ili građevinski gips, štukaturna sadra itd.

Topivost mu je 4-5 puta veća od dihidrata.

Taj de gips vrlo brzo veže i već nakon 0.5 sati potpuno otvrdne.

Proces vezivanja je egzoterman proces i pri tome se volumen povećava jedan posto. Istim postupkom dobiva se modelarska i alabaster sadra izrazito bijele boje. Za štukaturne radove kao i brojne druge radove u arhitekturi obično se sadra miješa s raznim dodacima sa svrhom produljenja i povećavanja čvrstoće.

190-200°C dobiva se CaSO_4 t.zv. topivi anhidrit čija je topivost veća od poluhidrata i vrlo brzo veže.

200-500°C dobiva se mrtvo pečena sadra, netopivi anhidrit koji nema svojstva vezanja pa se ne upotrebljava kao građevinski materijal.

650-1200°C dobiva se estrih sadra koja ima veću čvrstoću od ostalih vrsta sadra pa se upotrebljava za izradu podova kao i podloga za postavljanje linoleuma. Estrih sadra veže sporije od obične sadre, za vezanje treba manje količine vode a za vezivanje i očvršćavanje treba 18-24 sata. Punu čvrstoću

postigne tek nakon 28 dana. Po kemijskom sastavu estrih sadra se sastoji uglavnom od dehidriranog CaSO_4 i oko 3 % CaO (živo vapno) koji nastaje djelomičnim raspadom sulfata na visokoj temperaturi. Djelovanjem vode kod vezivanja nastaje i Ca(OH)_2 koji kasnije prelazi u CaCO_3 . Estrih sadra, otporna je na vodu pa se može upotrebljavati i za vanjske građevinske radove. Osobine raznih sadra ovise o tehnološkom procesu dobivanja. Primjerice pri temperaturama od:

50 - 150°C se po mokrom i suhom postupku, pri tlaku u autoklavu ili bez tlaka u razrijeđenim otopinama kiselina i soli dobiva α -poluhidrat. Pri 300-900°C u rotacijskim pećima dobiva se anhidritna višefazna sadra koja se sastoji iz anhidrita II, β -poluhidrata i β -anhidrata II, u određenim odnosima.

Sadra visoke otpornosti

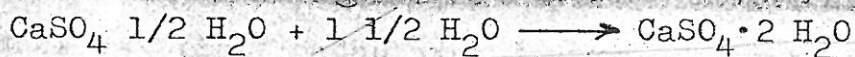
Sadra visoke otpornosti dobiva se kao obična sadra pečenjem istih sirovina ali se to obavlja u posebnim kotlovima na povišenoj temperaturi.

Alaun sadra

Alaun sadra je vrsta građevinske sadre koja se odlikuje visokim čvrstoćama i otpornošću a upotrebljava se za izradu dekorativnih zidova i stropova. Kod proizvodnje alaun sadre vrući pečeni produkt prelije se s 2% otopinom alauna $\text{KAl(SO}_4)_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$. Nakon hlađenja sadra se drobi, melje te ponovo peče na temperaturama preko 800°C. Tako dobivena sadra ponovo se fino melje,

prosijava i pakira.

➔ Hidratacija sadre temelji se na činjenici da prima vodu koju je tijekom pečenja izgubila.



Ovaj proces prelaska poluhidrata u dihidrat nije jednostavan već se sastoji iz nekoliko faza.

Prva faza je proces otapanja poluhidrata u vodi koji prati proces stvaranja dihidrata $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ koji se taloži iz prezasićenih otopina u obliku malih kristala stvarajući gel.

Druga faza je promjena gela čije su čestice malih dimenzija ali relativno velike površinske energije koja se manifestira u obliku sila električnog polja. Kada rezultantna sila dostigne neku vrijednost viskozitet mase se poveća i masa počinje vezati.

Treća faza predstavlja orijentaciju kristala čije se sile električnog polja orijentiraju prema polju rezultantne kohezivne sile. Orijehtacijom kristala povećava se kompaktnost mase koja dobiva na čvrstoći. Taj proces orijentiranja predstavlja u stvari proces očvršćivanja. Ono je ubrzano vezanjem vode s novim količinama poluhidrata. Posljedica toga vezivanja vode je prijelaz vodene suspenzije u suhu masu.

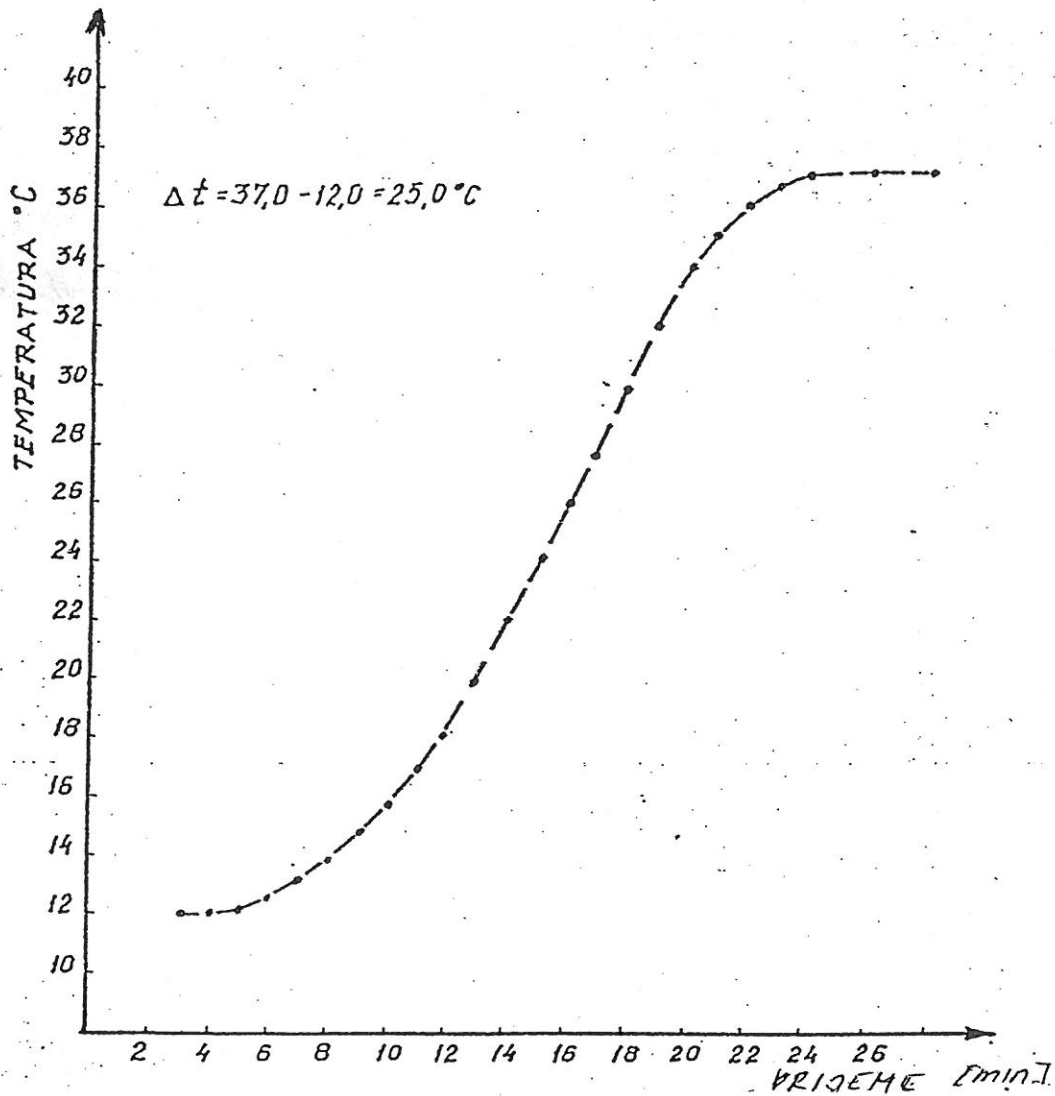
Pojave vezivanja i očvršćivanja gipsa uvijek je praćena razvijanjem topline. Dijagram temperatura-vrijeme predöćen na slici 11 pokazuje da su temperatura u početku vrlo male a da pred kraj vezanja naglo rastu.

$$\Delta t = t_n - t_1$$

t_n = najveća temperatura

t_1 = početna temperatura

Količina razvijene topline prilikom vezivanja sadrenog tijesta ovisi o vrsti gipsa i jako dobro služi kao kontrolno ispitivanje u proizvodnji i primjeni sadre.



Slika 11

Svojstva raznih vrsta sadre ovise o tehnološkom procesu dobivanja koji utječe na vodosadreni faktor potreban za proizvodnju sadre standardne konzistencije. To se odražava u različitim volumnim masama i čvrstoći sadrenih proizvoda. Ta svojstva ovise i o obliku i razdiobi čestica koja također utječu na potrebni dodatak vode. Potrebnu količinu vode može se korigirati različitim dodacima s kojima se također može utjecati na brzinu vezanja.

Čvrstoće raznih vrsta sadre predočene su u tablici 8

	čvrstoće na savijanje MPa	čvrstoća na tlak MPa
β -poluhidrat	4.8	11.2
višefazni gips	5.1	15.5
α poluhidrat	12.3	40.4

Tablica 8

Predočene vrijednosti mogu kod pojedinih vrsta znatno odstupati s obzirom na upotrebljenu sirovinu i tehnološki postupak. α -poluhidrat ima visoke čvrstoće ali je krhak pa se mora mješati s drugom vrstom sadre. Čvrstoća β -poluhidrata se može poboljšati raznim dodacima. Na čvrstoću ima znatan utjecaj i sadržaj vlage. Ako je sadržaj vlage iznad 5 %, čvrstoća se smanjuje na polovinu.



Proizvodnja sadre

Ako je sirovina za proizvodnju sadre dovoljno čista nije potrebno separiranje sadrovca. Sadrovac se usitnjava pomoću

uređaja za drobljenje i mljevenje. Za grubo drobljenje se uglavnom upotrebljavaju čeljusne i konusne drobilice s valjcima.

Finoća čestica na koju se sirovina melje ovisi o vrsti peći u kojoj se obavlja pečenje sadrovca. Sirovina za proizvodnju sadre u rotacijskoj peći melje se na veličinu čestica 10-20mm dok se za proizvodnju u kotlu za pečenje gipsa melje na veličinu do 2 mm.

Proizvodnja sadre se obavlja: suhim postupkom

mokrim postupkom

Kod proizvodnje suhim postupkom upotrebljavaju se peći s
-direktnim loženjem

-indirektnim loženjem

Kod mokrog postupka proizvodnja se obavlja:

- u autoklavima u atmosferi zasićenoj vodenom parom kod
110 - 150°C

- u autoklavima u vodenoj otopini neke soli ili kiseline.

Sadra dobivena mokrim postupkom vrlo je skupa pa se upotrebljava za posebne svrhe (neki građ. elementi).

Pri proizvodnji sadre po suhom postupku upotrebljavaju se:

- vertikalne peći
- etažne peći
- mlinovi sušare
- rotacijske peći
- kotlovi s perforiranim dnom

↳ Vertikalne peći

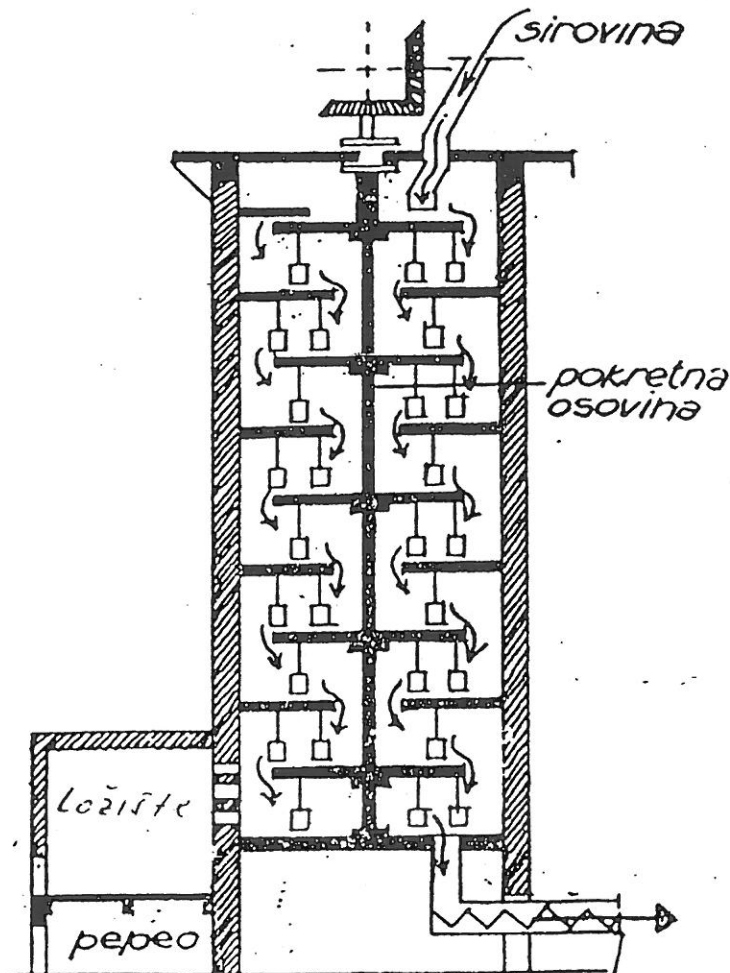
U vertikalnim pećima upotrebljava se gorivo s kratkim plamenom a proizvod je dobro pečen.

Nedostatak takove proizvodnje je onečišćenje produkata pepelom. Novije peći imaju poboljšanja u konstrukciji tako da imaju odvojena ložišta ili upotrebljavaju plin.

↳ Etažne peći

Etažne peći u proizvodnji gipsa su iste kao i peći koje se u metalurgiji upotrebljavaju za pečenje sulfatne rude.

Shematski prikaz etažne peći predočen je na slici 12.



Slika 12

→ Sirovina se dovodi na gornju etažu i pomoću lopatica se pokreće i pada na nižu etažu a topli plinovi iz ložišta odlaze na višu razinu. Na dnu peći se nalazi pužni transporter za odvođenje sadre u silose na hlađenje.

→ Mlinovi sušare

Kod vertikalnih mlinova sušara upotrebljavaju se mlinovi u kojima se prije usitnjeni sadrovac melje i dahidrira u struji toplih plinova. Nemaju veliku budućnost ali u usporedbi s kotlovima za pečenje troše dva puta manje topline.

→ Rotacijske peći

Danas su takove peći najraširenije u Francuskoj i Njemačkoj. Rade kontinuiranim postupkom. Kod nas se sadra proizvodi na taj način u Kninu, Donjem Vakufu i Zemunu.

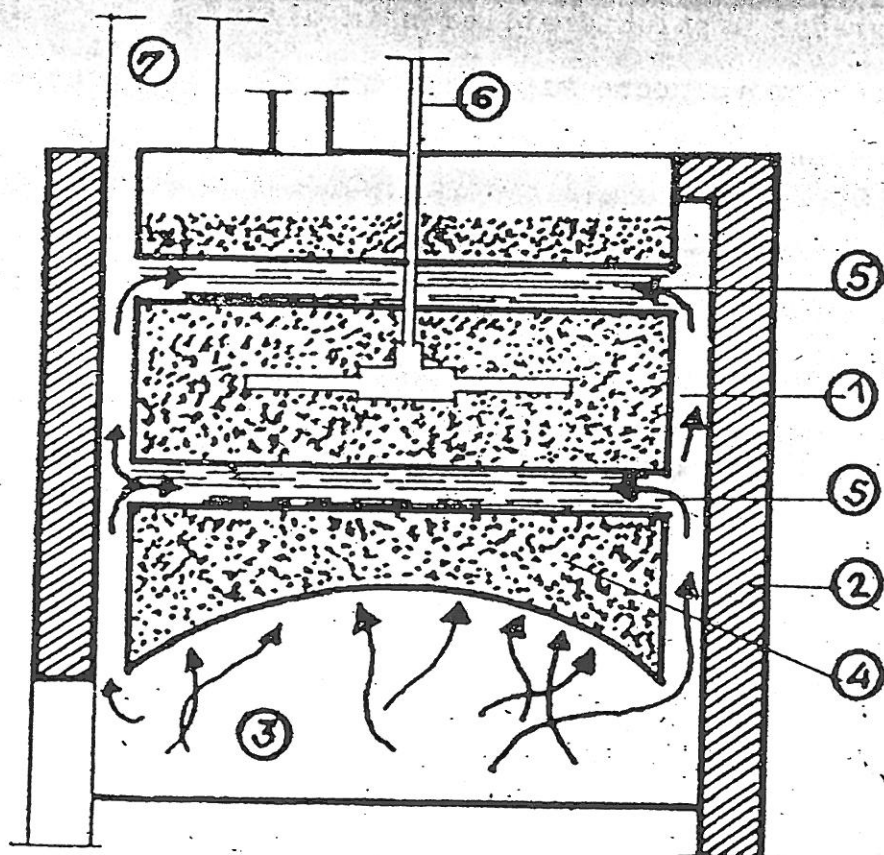
→ Kotlovi za proizvodnju sadre

Konstrukcija kotlova za proizvodnju sadre je takova da vrući plinovi s kojima se obavlja pečenje ulaze u prostor za pečenje kroz perforirano dno i održava sadru u letećem stanju. Takovo indirektno pečenje gipsa predstavlja najviše rasprostranjen postupak proizvodnje štukturnog gipsa bez obzira na činjenicu da kotlovi rade diskontinuirano. Kotlovi se izrađuju od željeznog lima ili lijevanog željeza.

Promjer kotlova je 1.8 - 3 m, visina 1 - 3.6 m, a kapacitet

je 20 tona/dan.

Shematski prikaz kotla za proizvodnju sadre predöčen je na slici 13.



Slika 13

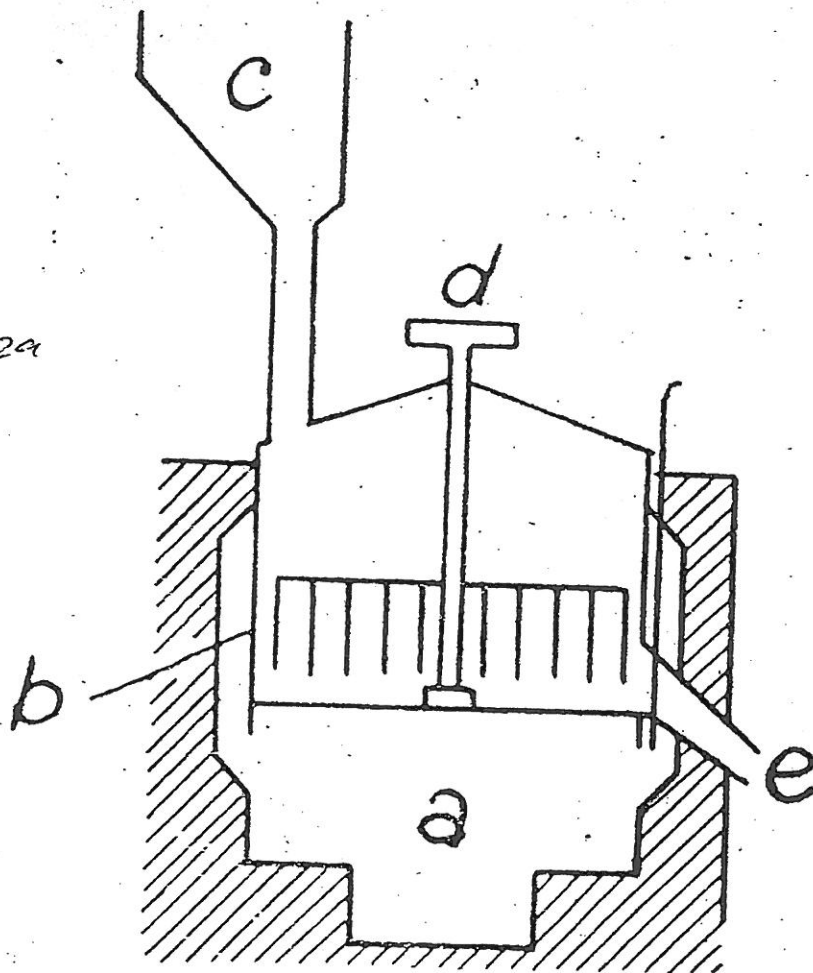
Kotao je snadbijeven živinim ili električnim pirometrom koji omogućava stalno praćenje temperature. Sam kotao je ugrađen u peć tako da vatra direktno djeluje na dno kotla. Na taj način sadra se proizvodi u Debru i Volarima.

U SAD su napravljeni kotlovi kod kojih se poboljšan proces pečenja, Bolje i ravnomjernije zagrijavanje gipsane mase postiže se ugradnjom cijevi za grijanje u samoj unutrašnjosti

kotla. Kotao se napuni mljevenim sadrovcem i temperatura u kotlu padne ispod 100°C . Masa zbog izlaska vodene pare počne kipjeti (izdiže se fini prah gipsanog kamena). Nakon odlaska vodene pare iz kotla masa se smiri. Time je veći dio dehidrata prešao u poluhidrat. Daljnjim dizanjem temperature gipsana masa ponovo počne kipjeti i kod 170°C proces je gotov, prestaje se zagrijavati i masa se prebaci u posudu za hlađenje.

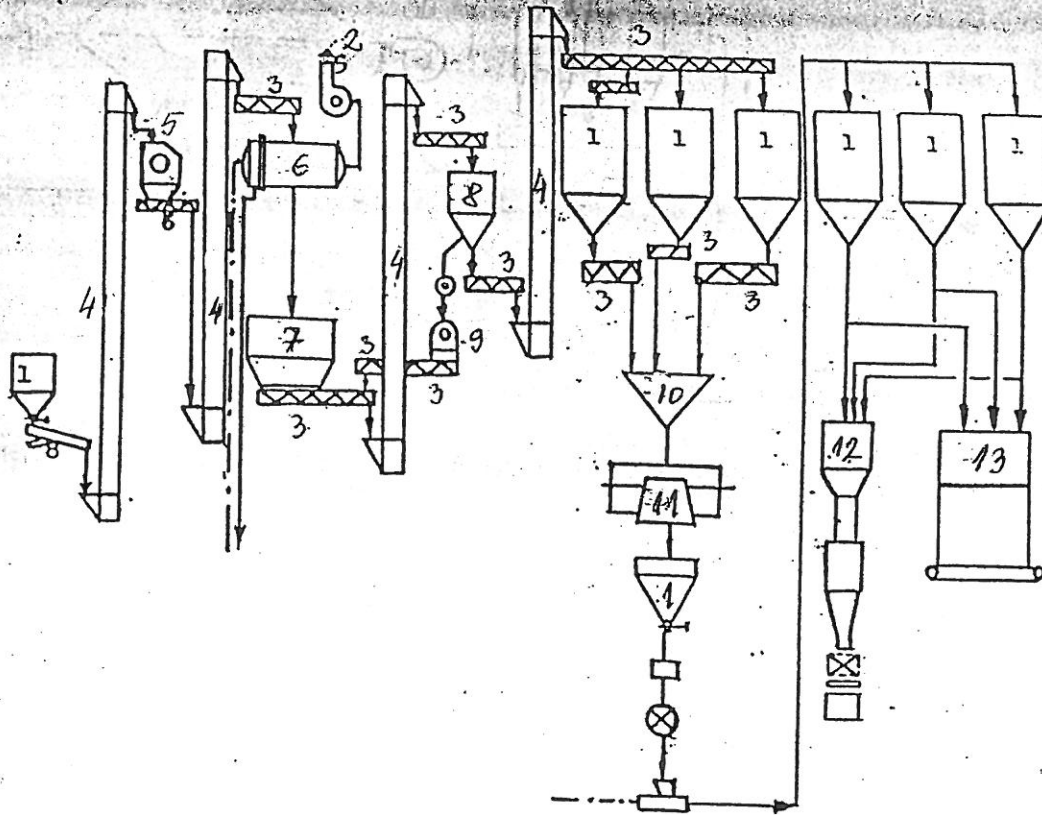
Shematski prikaz američkog kotla za proizvodnju sadre predložen je na slici 14.

- a = ložište
- b = kotao
- c = spremište za sadrovac
- d = mješalica
- e = odvođenje sadre



Slika 14

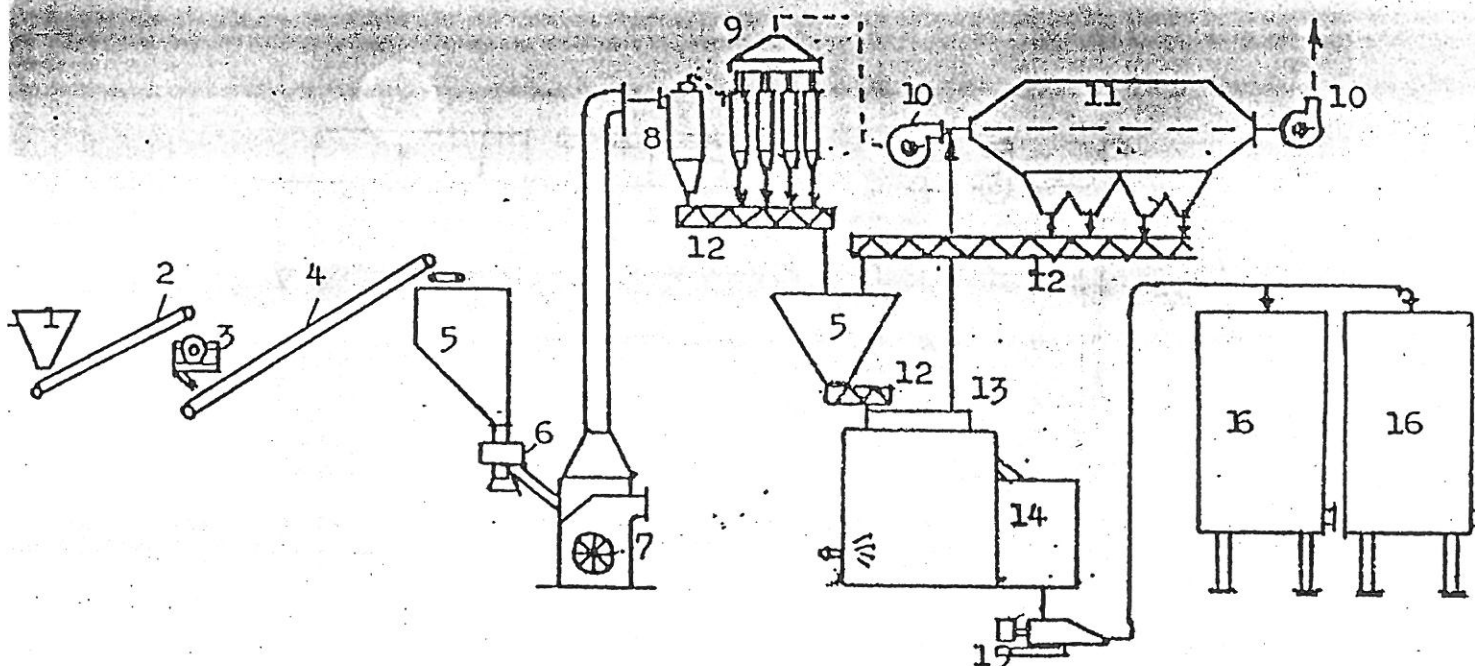
Tehnološka shema proizvodnje L - sadre i posebnih vrsta sadre predočena je na slici 15.



Slika 15

- | | |
|----------------------|-----------------------------|
| 1. silos | 8. separator |
| 2. ventilator | 9. mlin |
| 3. pužni transporter | 10. vaga |
| 4. elevator | 11. mješalica |
| 5. mlin čekićer | 12. vaga za sitno pakiranje |
| 6. autoklav | 13. vaga |
| 7. bunker | |

Tehnološka shema proizvodnje alabaster sadre predočena je na slici 16.



Slika 16

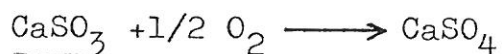
- | | |
|---------------------------------|------------------------------|
| 1. bunker sadrovca | 9. cikloni |
| 2. čekićni transporter | 10. ventilator |
| 3. drobilica | 11. elektrofilter |
| 4. gumeni transporter | 12. pužni transporter |
| 5. bunker usitnjenog materijala | 13. kotao |
| 6. dozator | 14. bunker za hlađenje sadre |
| 7. mlin čekićar | 15. zračni transporter sadre |
| 8. ciklon | 16. silos gotovog proizvoda |

Buduća velika proizvodnja sadre u Jugoslaviji je proizvodnja sadre kao nusprodukta kod rada termoelektrana.

Primjerice Plomin I od 150 MW i Plomin II od 400 MW.

Budući da raški ugljen ima 8-11 % SO₂, spaljivanjem ugljena nastaju velike količine sumpornih spojeva. Kod obaveznog odsumporavanja dimnih plinovi se uvode u suspenzije vapnenca uz nastajanje sadre.

Sumarna jednažba predočena je:



Međutim proces je vrlo složen i sastoji se od petnaest međureakcija.

Predviđena proizvodnja je 1000-1500 tona na dan odnosno 150 000 - 260 000 tona godišnje a ovisi o vrsti ugljena i granici odsumporavanja.

Upotreba sadre

Upotreba sadre je mnogostruka.

1) upotreba u građevinarstvu

-izrada građevinskih elemenata

(zidne, plafonske i kombinirane ploče, blokovi itd.)

-za različite zidarske radove

-podovi

Vrsta sadre

β-poluhidrat

β-poluhidrat, štukturna i alabaster sadra

α-poluhidrat, Estrih sadra

- sadrene žbuke za ručno i β -poluhidrat i više-
strojno nanošenje fazna sadra.
- industrija cementa sadra, anhidrit
- 2) Upotreba u keramičkoj industriji
- izrada kalupa α i β -poluhidrat
- 3) Upotreba u medicini
- kirurgija α i β -poluhidrat
- stomatologija α i β -poluhidrat
- 4) Upotreba u rudarstvu
- izrada pregrada anhidrit, β -poluhidrat i
više-fazna sadra
- 5) Upotreba u poljoprivredi
- gnojivo (za poboljšanje
kakvoće tla sadrenac
- 6) Upotreba u kemijskoj industriji
- dobivanje sumporne kiseline kemijski (fosfatni) gips
- dobivanje amonij-sulfata anhidrit

Upotreba sadre jako je raširena zbog njene male mase, dobrih toplinskih i zvučnih izolacijskih svojstava, vrlo dobre otpornosti na vatru, te mogućnosti brzog primanja i otpuštanja vlage zbog kojeg svojstva djeluje kao regulator klime za ugodan boravak u takvim prostorima.

Proizvođači sadre u Jugoslaviji (1980)

- | | |
|-------------------------|----------|
| 1. "KNINGIPS", Knin | 31 000 t |
| 2. "VOLAKI", Šipovo | 30 000 t |
| 3. "KOMAR", Donji Vakuf | 46 000 t |
| 4. "RADIKA", Debar | 34 000 t |

2.3. Cement

Pojam cement skupno je ime za sva veziva s izrazito hidrauličnim osobinama. U engleskom jeziku ima šire značenje, ne označava samo cement u užem smislu već i sva druga veziva pa čak ljepila i kitove.

Riječ cement dolazi od latinskih izraza koji su za vrijeme Rimskog carstva označavale pojam veziva ili žbuke, caedre = lomiti; lapidem = kamen.

S obzirom na različite osobine koje se danas u graditeljstvu traže od veziva, postoji čitav niz različitih vrsta cementa. Najvažniji je portland-cement koji danas u obliku betona sve više istiskuje kamen i ciglu. Kad se u praksi kaže cement bez ikakvih pobližih oznaka misli se na portland-cement.

Portland-cement je proizvod koji se dobiva finim mljevenjem portland-ementnog klinkera koji se uglavnom sastoji iz hidrauličnih kalcij-silikata, čemu se kod mljevenja doda određena količina sadrovca ili sadre radi reguliranja vremena vezanja.

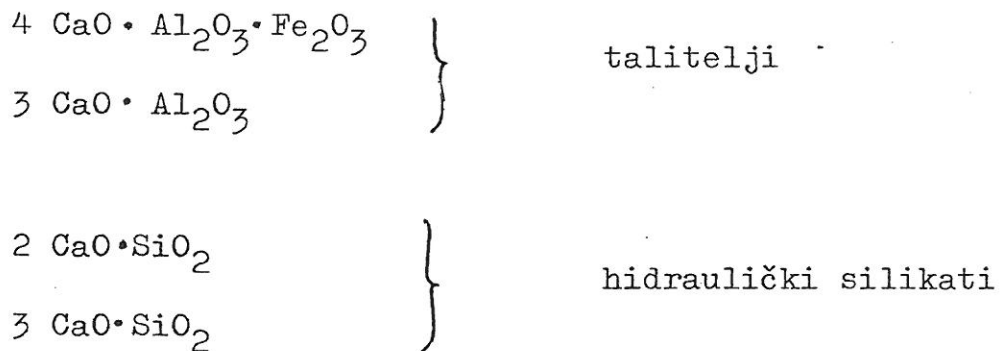
Portland-cementni klinker dobiva se pečenjem homogeniziranih sirovina koje uglavnom sadrže CaO , SiO_2 te u manjoj količini Al_2O_3 i Fe_2O_3 .

Temeljni sastojci:	CaO	bazični
	SiO_2	kiseli
	Al_2O_3	kiseli
	Fe_2O_3	kiseli

Prateći sastojci :	MgO	bazični
	K ₂ O	bazični
	Na ₂ O	bazični
	FeO	bazični
	SO ₃	kiseli

Temeljni sastojci predstavljaju 90-95 % oksida u analizi cementa. MgO koji ostaje nevezan za vrijeme procesa pečenja obično je nazočan u količini 2-3 % dok su FeO, Na₂O i K₂O nazočni 1-2 %. Ostatak je vlaga, gubitak žarenjem, netopivi ostatak, SO₃ i eventualno sumpor vezan u obliku sulfida.

Ta činjenica objašnjava zašto kod procesa pečenja u trenutku sinteriranja dolazi do reagiranja i vezanja kalcij-oksida s oksidima Si, Al, Fe, kod čega nastaju slijedeći spojevi:



Prva dva spoja koja nastaju kod procesa pečenja su sastojci koji se mogu identificirati u tekućoj fazi dok je temeljna masa klinkera dovedena do točke sinteriranja. Ta dva novonastala spoja nazivaju se talitelji jer njihovi temeljni sastojci oksidi Al i Fe snizuju točku sinteriranja. Kod daljnjeg procesa pečenja SiO₂ reagira s vapnom stvarajući di- i trikalcij-silikata. Stvaranje trikalcij-silikata dolazi

samo pod uvjetom da je prije toga stvorena tekuća faza od dva sastojka talitelja (Al_2O_3 i Fe_2O_3) odnosno određena količina dikalcij-silikata. Di- i trikalcij-silikati su nosioci očvršćavanja portland-cementa a dva sastojka talitelja ne doprinose čvrstoći cementa, već su u mnogim slučajevima razlog smanjenja čvrstoća cementa tijekom vremena pa i razlog razaranja cementa odnosno betona.

Značajni moduli

Portland-cement je karakteriziran izvjesnim manje više empirijskim odnosima koji ipak daju kakvoću nekog cementa, a ti se odnosi nazivaju modulima. U kemiji i tehnologiji cementa za ocjenu kakvoće jednog cementa upotrebljavaju se:

- hidraulični modul
- silikatni modul
- aluminatni modul
- vapneno-silikatni modul

Hidraulični modul (HM)

Hidraulični modul dat je prema Michaelisu

$$HM = \frac{CaO}{SiO_2 + Al_2O_3 + Fe_2O_3}$$

a služi za izračunavanje bazičnosti portland-cementa. Naziva se hidrauličnim jer daje najtočniju sliku o hidrauličnosti portland-cementa, kod čega ovaj odnos ne daje nikakvu predstavu o stupnju kombinacija kalcij-oksida s kiselim sastojcima. Hidraulični modul ne smije biti manji od 1.7. Iako standardi ne govore o gornjoj granici tog modula, iz prakse se

zna da dobar portland-cement ne smije imati hidraulični modul iznad 2.2.

Silikatni modul (SM)

Budući da se SiO_2 po svojoj funkciji razlikuje od oksida Al, Fe jer u reakciji s vapnom daje hidraulične spojeve, 2CaO SiO_2 i 3CaO SiO_2 , dok oksidi Fe i Al daju spojeve koji nisu hidraulični, potrebno je znati i silikatni modul koji je definirao Kühl:

$$\text{SM} = \frac{\text{SiO}_2}{\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3}$$

s povećanjem silikatnog modula povećava se sadržaj kalcij-silikata u klinkeru odnosno hidrauličnost samog cementa. Silikatni modul varira od 1.8 - 2.5 ili 0.4 - 4-5 ali optimalni je između 2.0 - 2.4.

Aluminatni modul (AM)

Taj modul je tek kasnije uveden u kemiju hidrauličnih vezi-
va a neki ga nazivaju i željezni modul:

$$\text{AM} = \frac{\text{Al}_2\text{O}_3}{\text{Fe}_2\text{O}_3}$$

Vrijednost aluminatnog modula je obično 1.5 - 2.5 a kod bijelih cemenata zna biti i 10. (Ako je manji od 0.64 to više nije portland-cement već ferrari-cement čiji aluminatni modul iznosi 0.4.

Vapneno-silikatni modul (VSM)

Vapneno silikatni modul je kompletniji modul od tri spomenuta a omogućava određivanje odnosa dva najvažnija sastojka vapna i silicija koja daju hidraulične kalcij-silikate.

$$VSM = \frac{CaO - [1.65Al_2O_3 - 0.64Fe_2O_3] + 1.4 Fe_2O_3}{SiO_2}$$

U praksi ima vrijednosti od 1.87 - 2.8 ali vrijednosti > 2.6 izazivaju poteškoće kod pečenja klinkera a vrijednosti isod 2.3 daju portland-cemente niske hidrauličnosti.

Stupanj zasićenja (SM)

Stupanj zasićenja (LIME SATURATION INDOX ili KALKSÄTTIGUNG)

se danas sve više upotrebljava a predočen je izrazom:

$$SM = \frac{CaO}{2.8 SiO_2 + 0.35 Fe_2O_3 + 1.65 Al_2O_3}$$

Ovaj modul pokazuje koji se maksimalni sadržaj vapna može kemijski vezati s kiselim oksidima (oksidima Si, Al, Fe).

Stupanj zasićenja istodobno pokazuje i gornju granicu vapna u ovoj smjesi. Vapno tu granicu ne smije preći jer se ne bi imao čime vezati već bi ostao u nevezanom stanju.

Vidljivo je da, ako je silikatni modul < 1, količina vapna se može povećati a ako je > 1, onda će dio vapna ostati nevezan.

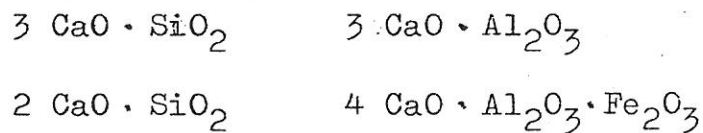
Industrija cementa u Jugoslaviji (prema JUS-u) upotrebljava slijedeći modificirani oblik:

$$KS = \frac{100 CaO}{2.8 SiO_2 + 1.2 Al_2O_3 + 0.65 Fe_2O_3}$$

a iznosi 66 - 100 %.

Kemijski sastav cementa

Prema JUS-u se svi kemijski sastojci cementa dijele na sastojke koji daju hidraulično vezivo i sastojke koji se nazivaju primjesama. U sastojke koji daju hidraulično vezivo spadaju CaO , SiO_2 , Al_2O_3 i Fe_2O_3 koji u procesu pečenja daju:



U primjese spadaju:

- netopivi ostatak
- gubitak žarenjem
- slobodni CaO
- CaO vezan i CaCO_3
- CaSO_4
- CaS
- MgO
- FeO
- alkalijske

Kemijski sastav jednog portland-cementa prikazan prema JUS-u za cement:

Hidraulično vezivo

SiO_2	20.15
Al_2O_3	4.36
Fe_2O_3	2.69
CaO	63.04

90.24

Primjese

CaCO ₃	0.39
gubitak žarenjem do 105°C	0.22
gubitak žarenjem do 1000°C	0.25
netopivi ostatak	0.50
CO ₂ vezan u CaCO ₃	0.64
slobodni CaO	0.46
CaO vezan u CaCO ₃	0.68
CaO vezan u CaSO ₄	1.18
SO ₃ vezan u CaSO ₄	2.87
CaS	0.22
MgO	2.95
FeO	0.37
alkaliije (Na ₂ O i K ₂ O)	1.23
	<hr/>
	9.46
hidraulično vezivo	90.24
	<hr/>
	99.70

CaO hidraulični potječu od CaCO₃. Budući da se cement proizvodi iz smjese 3 dijela vapnenca i jednog dijela gline CaO je kvantitativno najzastupljeniji sastojak cementa.

Oksidi (Al₂O₃, SiO₂, Fe₂O₃)

Oksidi potječu iz gline, lapora, laporastih glina, kvarca i drugih sirovina kiselog karaktera.

Netopivi ostatak

Netopivi ostatak sačinjavaju uglavnom teško topivi silikati.

Gubitak žarenjem

Kod pečenja sirovine, gubitak žarenjem predstavljaju tri

sastojaka koji izlaze iz mase ovim redosljedom:

↘-vlaga

↘-kristalna voda

↘-CO₂

Vlaga i kristalna voda ulaze u minimalnim količinama u sastav cementa. CO₂ može biti i u znatnijim količinama a uzrok je u lošem vođenom tehnološkom procesu koji daje vapno koje hidrolizira, veže CO₂ iz atmosfere i stvara karbonat. To nema nekih loših posljedica za beton ali kao inertan materijal snizuje hidrauličnu vrijednost cementa.

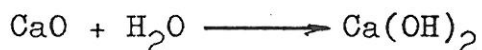
Slobodni CaO

⇒ Slobodni CaO je najnepoželjniji sastojak cementa a nastaje kod slabo vođenog tehnološkog procesa:

-ako odnos kiselih oksida nije pravilno određen pa dio vapna ostaje kao višak koji se nije vezao.

-proces pečenja nije doveden do temperature sinteriranja, dio vapna nije reagirao s kiselim oksidima.

Slobodno vapno u cementu je uzrok nestabilnih volumena cementa što je posljedica naknadne hidratacije slobodnog vapna. Slobodno vapno u cementu i njegove neželjene posljedice se uklanjaju duljim odležavanjem klinkera, čime dolazi prvo do hidratacije slobodnog vapna a zatim do prijelaza hidrata u karbonat:

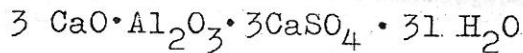


CaO vezan u CaCO₃

CaO vezan u CaCO₃ je posljednja faza transformacije CaO slobodni u CaCO₃ pa je kao takav bezopasan.

→ CaSO_4 - regulator vremena vezivanja

CaSO_4 potječe od sadrenca $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ koji se dodaje klinkeru radi reguliranja vremena vezivanja cementa. CaSO_4 je također nepoželjan sastojak jer u suvišku može biti uzrok destrukcije očvrslu cementne mase uslijed stvaranja cementnog bacila



→ MgO

MgO potječe iz vapnenca, koji mogu biti čisti CaCO_3 ali i dolomit CaCO_3 i MgCO_3 . MgO je još opasniji od CaO jer njegova hidratacija može trajati godinama a promjene su velike.

FeO

FeO potječe iz gline a uzrok njegovom stvaranju su redukcijske zone u peći za vrijeme pečenja odnosno manjak kisika za stvaranje Fe_2O_3 .

Alkalijske

→ Alkalijske potječu iz glinenih sirovina. Smanjuju stupanj zasićenja vapna jer smetaju reakciji vapna s kiselim oksidima. S nekim silikatima daju alkalne reakcije koje razaraju očvrslu cementnu masu.

Određivanje CaO u cementu obavlja se uobičajnim kemijskim postupcima koji se primjenjuju kod analiza silikata. Dobi-
vama vrijednost za CaO predstavlja cjelokupni CaO u cementu i izračunavanje hidrauličnog modula iz tih podataka nije točno, jer je CaO u klinkeru vezan na razne kemijske sastojke u obliku raznih spojeva. Osim hidrauličnog CaO vezanog u obliku silikata, aluminata, aluminoferita postoji i nehidraulični CaO vezan u obliku slijedećih spojeva:

CaO vezan na CO_2 u CaCO_3 ,

CaO vezan na SO_3 u CaSO_4 ,

CaO vezan na S u CaS i

CaO kao slobodno vapno

Da se dobije točna vrijednost za hidraulični CaO koji je vezan u obliku dikalcij-aluminata, trikalcij-silikata, trikalcij-aluminata i trikalcij-alumo-ferita od analitički dobivene vrijednosti CaO treba oduzeti CaO vezan u obliku CaCO_3 , CaSO_3 , CaS kao i CaO slobodni. Tek tada se dobije stvarna vrijednost hidrauličnog CaO te se može izračunati hidraulični modul.

Skraćeno obilježavanje sastojaka cementa

Da se izbjegne pisanje glomaznih jednadžbi pri iskazivanju mineralnog sastava cementa u kemiji cementa su uvedene sljedeće kratice:

C = CaO	A = Al_2O_3	F = Fe_2O_3	S = SiO_2
M = MgO	H = H_2O	\bar{S} = SO_3	

Na temelju ovih skraćenih simbola kemijski sastav pojedinih osnovnih sastojaka i hidrata se piše:

$3 \text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 = \text{C}_3\text{A}$	$4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 = \text{C}_4\text{AF}$
$3 \text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 = \text{C}_3\text{S}$	$\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 = \text{C}_2\text{F}$
$2 \text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 = \text{C}_2\text{A}$	$\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O} = \text{C}\bar{\text{S}}\text{H}_2$
$\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 = \text{CA}$	

Mineralni sastav klinkera

Klinker portland cementa se može s mineralnog stajališta smatrati umjetnim kamenom nastalim termičkom obradom osnovnih sirovina. Na visokoj temperaturi u čvrstoj fazi dolazi do stvaranja eutektikuma i nastajanja netopivih točno definiranih kristalnih spojeva.

Tada uslijed termičke obrade dolazi i do stvaranja tekuće faze koja u ovisnosti o brzini hlađenja daje različite produkte. Ako se hlađenje provodi polako tekuća faza ima dovoljno vremena da pređe u kristalni oblik no ako se hlađenje provede brzo, jedan dio tekuće faze ostaje u obliku amorfne staklaste mase. Pioniri proučavanja mineralnog sastava klinkera portland cementa bili su u Francuskoj Le Chatelier, koji je 1887 god. objavio rad u kome je izložio principe metoda za identifikaciju temeljnih minerala portland cementa.

1896 potpuno nezavisno u Švedskoj, Törnebohm je objavio studiju o mineralnom sastavu portland cementa u kojem se prvi put spominju termini "ALIT", "BELIT", "CELIT" i "FELIT" a ta prva nomenklatura se uglavnom održala do danas.

Kemijski sastav tih faza tada nije bio poznat no danas je poznato da su glavni sastojci cementnog klinkera: C_3S , C_2S , C_3A i C_4AF .

C_3S ($3 CaO SiO_2$) trikalcij-silikat

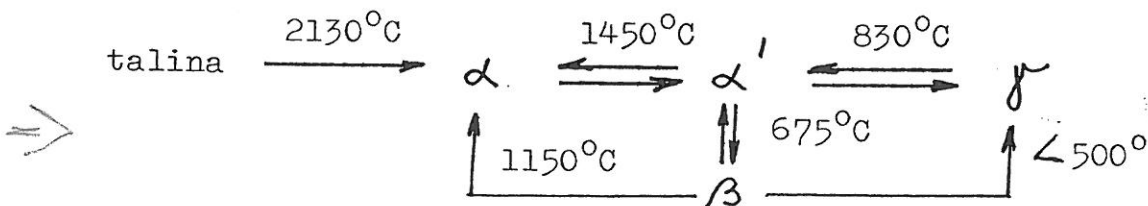
Trikalcij-silikat u čijoj su se rešetki na temperaturi stvaranja otopile male količine primjesa (Al_2O_3 , MgO , Fe_2O_3 , K_2O , Na_2O) naziva se Alit.

C_3S

Alit je najzastupljeniji mineral u Portland cementnom klinkeru (40 - 80 %) a poznato je čak šest njegovih modifikacija. Stabilan je na temperaturama između 1200 - 1900°C. Kod hidratacije razvija toplinu i daje slobodno vapno pa su zato alitni cementi osjetljivi na štetno djelovanje kiselina. Za alit je karakteristično da brzo stvrdnjava, najveći dio čvrstoće postiže već nakon sedam dana a maksimalnu čvrstoću postiže za oko mjesec dana. Alit je reaktivniji od C_2S a njegovu strukturu se može izvesti iz strukture trikalcij-silikata djelomičnom zamjenom atoma silicija atomom aluminijskim, uz dodatak magnezija da bi se izjednačio naboj s ionima kalcija. Aliti u Portland cementnom klinkeru obično kristaliziraju u monoklinskom sustavu, ali se mogu pojaviti kao romboedarski ili triklinski kristali.

C_2S ($2CaO SiO_2$) dikalcij-silikat

Dikalcij-silikat se pojavljuje u četiri modifikacije α - C_2S , α' - C_2S , β - C_2S i γ - C_2S . Rastaljena masa silicij- i kalcij-oksida u određenom odnosu kristalizira u α -modifikaciji. Postupnim hlađenjem prelazi na 1450°C u α' -oblik koji pri 675°C prelazi u β -oblik. Te su transformacije reverzne i mogu se prikazati slijedećim relacijama:



α - C_2S se pojavljuje na visokoj temperaturi i postojan je iznad 1450°C. Ne može se pripremiti kao čista faza na sobnoj

temperaturi ali je identificiran u Portland cementnom klinkeru koji je proizveden kontroliranim procesom hlađenja. Pri hidrataciji je reaktivniji od β - C_2S . Kristalizira u heksagonalnom sustavu.

α' - C_2S u prirodi dolazi kao mineral bredigit a može se dobiti i u metastabilnom stanju. Kao takav je pripremljen sintetski uz dodatak kalijevih iona kao stabilizatora. α' - C_2S je stabilan od 830 - 1450°C. Postoje dva oblika α'_H (visokotemperaturni) i α'_L (niskotemperaturni) čija su temperaturna područja stabilnosti 1450 - 1160°C odnosno 1160 - 675°C.

Jedino je β - C_2S uobičajeni sastojak Portland cementnog klinkera i naziva se Belit. Budući da ga je znatno manje od alita (do 30%) on je i manje značajan sastojak. Stabilan je između 1150 i 675°C. Kod hidratacije razvija relativno malo topline. Vežanje i otvrdnjavanje mu je polagano. Nakon mjesec dana postigne deseti dio konačne čvrstoće, a tek nakon godinu dana čvrstoću kao i alitni cementi. Kristalizira u monoklinskom sustavu. β - C_2S je metastabilna faza na sobnoj temperaturi a dobiva se hlađenjem α' -modifikacije pri 675°C. Pri nižim temperaturama prelazi u γ -oblik koji ponovnim zagrijavanjem ne može više prijeći u β - C_2S .

Struktura β - C_2S odgovara strukturi minerala bredigita.

γ - C_2S nema nikakve vezive vrijednosti. Kod polaganog hlađenja klinkera on iscvjeta na površini klinkera. Klinker treba naglo hladiti da dikalcij-silikat ne kristalizira u bežvrijednu γ -modifikaciju.

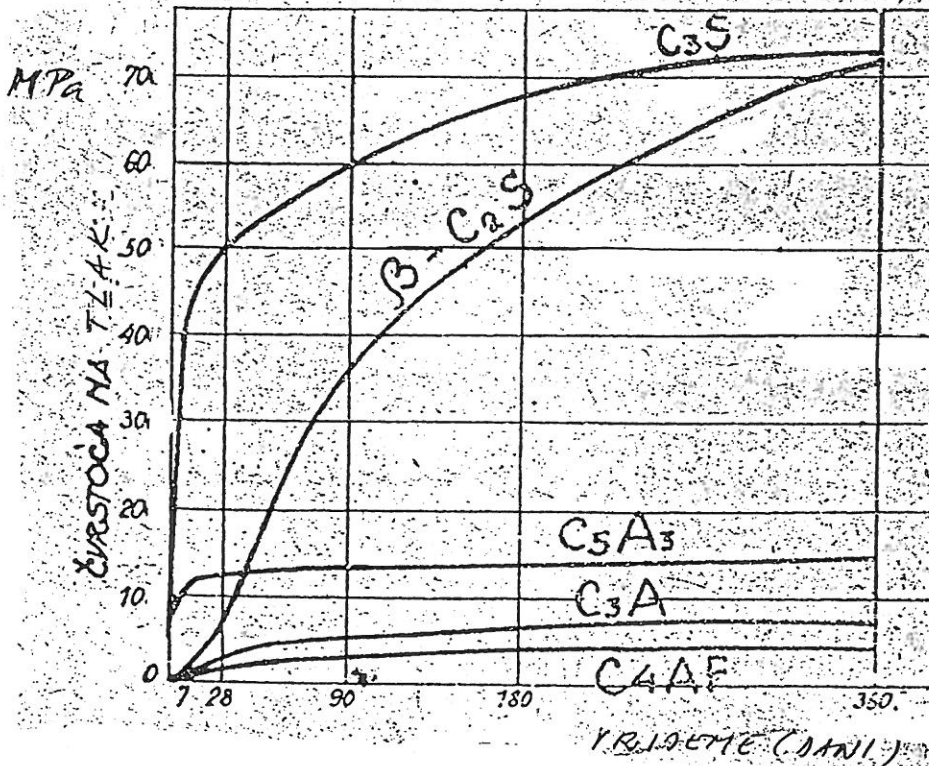
C_4AF (tetrakalcij-aluminat-ferit)

Tetrakalcij-aluminat-ferit ima ulogu topitelja. Tali se kod $1410^{\circ}C$. Kod hidratacije razvija toplinu, reagira brzo ali ne tako kao C_2A . Korigira loša svojstva alita.

C_3A ($3CaO \cdot Al_2O_3$) trikalcij-aluminat

Trikalcij-aluminat brzo veže i razvija puno topline. Odgovoran je za stvaranje cementnog bacila: \rightarrow uzrok destrukcije cementne

Brzina očvršćavanja pojedinih sastojaka predložene su na slici 17. mase



Slika 17

Mineralni sastav cementnog klinkera može se odrediti na više načina. Jedna od najpouzdanijih metoda je rendgenska difrakcija. Prema položaju i intenzitetu difrakcijskih maksimuma može se kvalitativno i kvantitativno odrediti mineralni sastav klinkera.

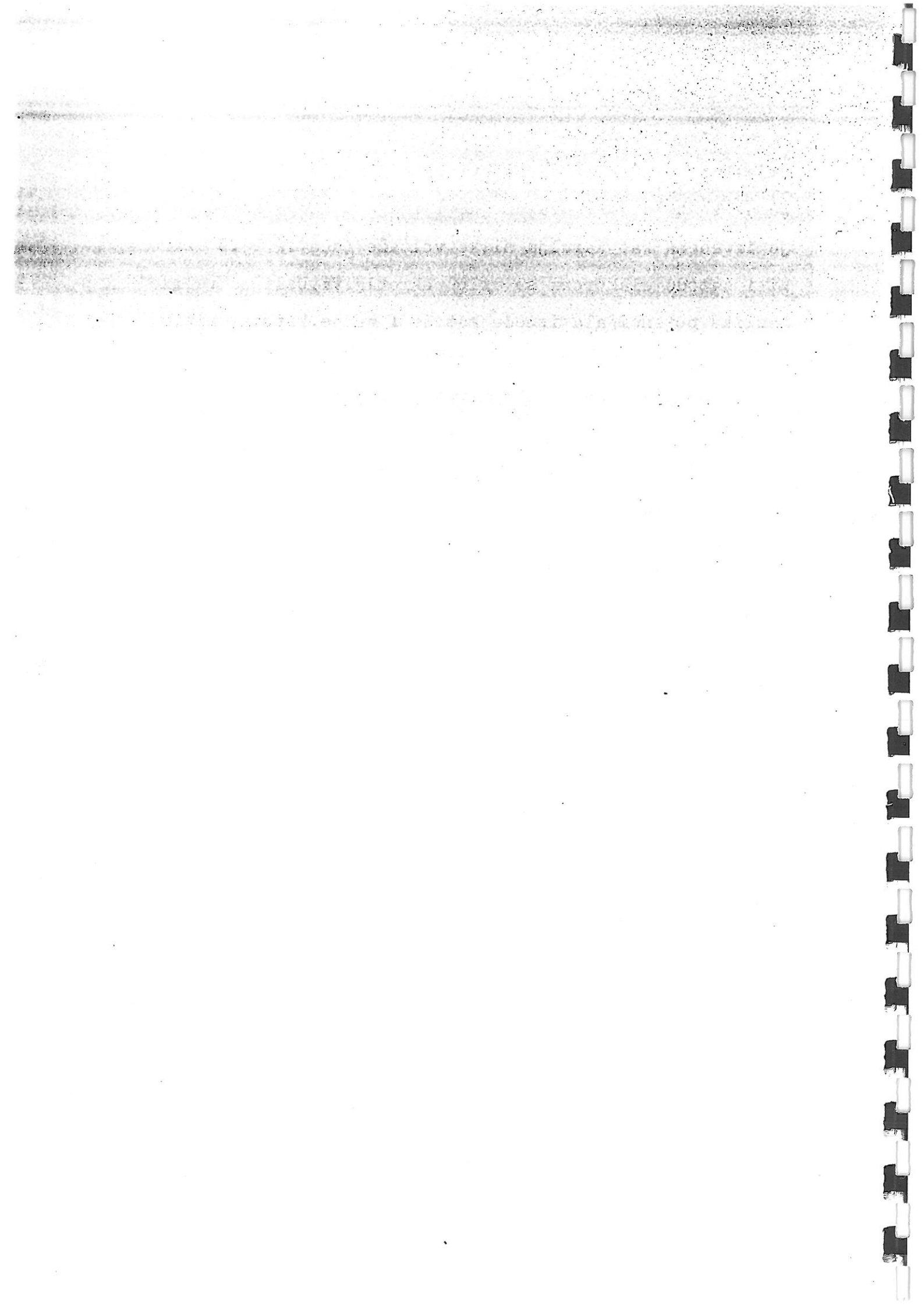
Izvor rendgenskih zraka je rendgenska cijev. Ona se sastoji od dviju elektroda, katode i antikatore ili anode, koje su

smještene u staklastoj cijevi zataljenoj s obje strane. Danas su te cijevi evakuirane i imaju užarenu katodu, koja je izvedena kao žarulja niske voltaže (cca 12 V). U užarenoj niti katode elektroni su vrlo pokretljivi. Usljed velike razlike potencijala između katode i anode, katoda emitira elektrone, koji velikim ubrzanjem i velikom energijom udaraju na materijal anode i tako uzrokuju pojavu rendgenskog zračenja. Struja elektrona kroz cijev je reda veličine od 10 mA. Anoda je metalna pločica koja se prilikom rada rendgenske cijevi uslijed udara elektrona jako zagrije, pa se stoga hladi vodom, koja za vrijeme rada rendgenske cijevi protiče kroz za to predviđeni plašt.

Rendgenske zrake, nastaju kao posljedica udaranja brzih elektrona na anodu, tvore obzirom na oblik katode dva linijska i dva točkasta snopa. Da se intenzitet tih zraka ne umanja prilikom prolaza kroz stakleni plašt rendgenske cijevi, ugrađuju se na mjestima izlaženja rendgenskih zraka iz cijevi "prozori" od materijala u kojem se one sasvim neznatno absorbiraju. U tu svrhu obično se koriste pločice od berilija ili lindemanova stakla. Da se postigne visoki napon, koji je potreban za željene ubrzanje elektrona i struju elektrona kroz cijev, mora rendgenski uređaj imati ugrađen visoko naponski transformator. Radni napon rendgenske cijevi obično iznosi između 20 i 60 kV.

Pojave koje se zbivaju prilikom obasjavanja preparata rendgenskim zrakama

Kad na krutu kristaliziranu tvar padne snop rendgenskih zraka jedan njihov dio će proći kroz preparat bez bitnih



fizikalnih promjena, jedino će intenzitet propuštenih rendgenskih zraka biti manji od intenziteta primarnog rendgenskog snopa. Odnos tih intenziteta izražen je Beer-ovim zakonom, koji vrijedi i za vidljivi spektar:

$$I = I_0 \cdot e^{-\mu s}$$

gdje je I intenzitet propuštenih rendgenskih zraka, I_0 intenzitet primarnih rendgenskih zraka, s -debljina preparata, a μ linearni apsorpcioni koeficijent, koji je funkcija valne duljine upotrebljenog rendgenskog svjetla i rednog broja elementa koji je ozračen rendgenskim zrakama.

$$\mu = f (R, z)$$

Rendgenske zrake koje padnu na kristalični materijal mogu se difraktirati. Iz efekta difrakcije moguće je saznati raspored atoma unutar kristalne rešetke ispitivane supstance prema tome uočiti sve njezine strukturne osobine. Ako je energija rendgenskih zraka koje padaju na preparat tolika, da dolazi do preskakivanja elektrona iz jednog energetskog nivoa u drugi, ozračeni materijal će fluorescirati, t.j. sam će emitirati rendgenske zrake.

Rendgenska analiza spada u univerzalniju i savršeniju metodu ispitivanja sastava materijala u odnosu na druge postojeće metode ispitivanja. Pomoću nje je moguće izvesti kako kvalitativnu tako i kvantitativnu mineralošku analizu složenih materijala, određivanje vrste kristalne rešetke pojedinih faza, orijentaciju i veličinu kristala.

Kada monokromatska X-zraka padne na niz paralelnih kristalografskih ploha, ona budu odbijena, tako da upadni kut bude jednak odbijenom. Do interferencije zraka odbijenih od ravnine će doći onda kada je razlika u putu poslije odbijanja bilo koje zrake ravna cijelom broju valne duljine ($\mu\lambda$). Razlika u putu zrake koja se odbija o dvije susjedne plohe je $2 d \sin \theta$. Znači, do interferencije snopa doći će ako je zadovoljena Braggova jednadžba:

$$\mu\lambda = 2 d \sin \theta$$

Za istraživanja s velikim brojem uzoraka najpodesniji su postupci sa rendgenskim difraktometrom.

Kristal svakog kemijskog spoja daje karakterističan rendgenogram s određenim vrijednostima međuplošnih razmaka d i određenim intenzitetom odbijenih zraka.

Na slici 18 predložen je difraktogram aluminatnog cementa M-75.

Difraktoqram aluminatlı cementi № 75

LEGENDA:

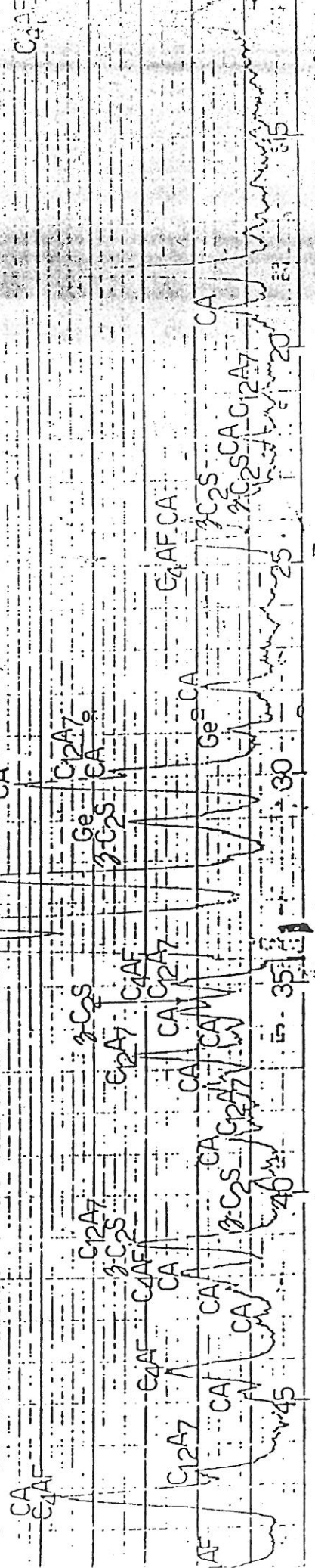
- CA - $CaAl_2O_4$
- C₁₂A₇ - $Ca_{12}Al_{14}O_{33}$
- C₄AF - $Ca_4Al_2Fe_2O_7$
- Ge - Ca_2SiO_5
- Ge-galerit - $Ca_2Al_2(AlSi)O_7$

ALUMINATLI CEMENT

№ 75

74

Statepedi Skintseçta papkay, Sushkha, Duhica



⇒ Hidratacija cementa (BITWO $\nabla \nabla \nabla$
o o o)

Kada se hidraulično vezivo pomiješa s vodom ono u ovisnosti o svom sastavu ostaje neko vrijeme nepromijenjeno.

Nakon toga se primjećuje naglo povećavanje viskoziteta i taj trenutak naziva se početak vezivanja, koji može biti praćen oslobađanjem topline. Kraj vezivanja je okarakteriziran pojavom stabiliziranja oblika čvrste mase. Ta pojava ne nastupa odjednom niti se može točno definirati, ali čvrstoća materijala raste s vremenom. Taj fenomen vezivanja može se objasniti s nekoliko teorija.

Poznato je da se portland-cement dodatkom vode mijenja, a prolazi faze hidrolize, hidratacije, stvaranje gela i stvaranje kristala, ali sama priroda ovih procesa nije ni do danas potpuno proučena i objašnjena. Reakcija cementa s vodom svodi se na reakcije pojedinih sastojaka, tj. cijeli sustav se mora promatrati tako kao da se obavlja hidratacija svakog sastojka pojedinačno.

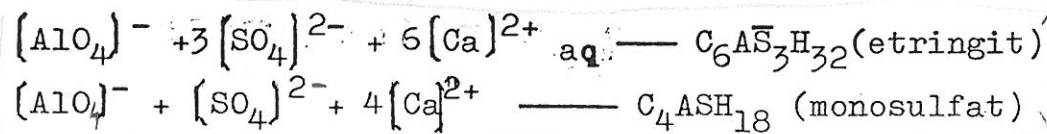
C_3A reagira s vodom odmah. Nastali kristalični hidrati kao C_3H_6 , C_4AH_{19} i C_2AH_8 se stvaraju brzo uz oslobađanje velike količine topline. Ako se brza reakcija hidratacije C_3A ne uspori pomoću dodataka, portland-cement će zbog svoje velike brzine vezanja biti neupotrebljiv kao konstrukcijski materijal. Zbog toga se klinkeru prilikom mljevenja dodaje sadra, a za objašnjavanje procesa hidratacije praktički je važna samo reakcija hidratacije C_3A uz nazočnost sadre. Sa stajališta reakcije portland-cementa uputnije je promatrati hidrataciju C_3A i C_4AF zajedno, jer njihov produkt hidratacije u

C₆A(F)S₃H₃₂

C₄A(F)SH₁₈

nazočnosti sulfata je slične strukture kao i produkt koji se stvara iz samog C₃A. U ovisnosti o koncentraciji sulfata hidratacija C₄AF može dati C₆A(F)S₃H₃₂ ili C₄A(F)SH₁₈ (S̄ = SO₃, H = H₂O), koji imaju različiti kemijski sastav ali sličnu strukturu kao etringit i monosulfat. Reaktivnost C₄AF je slabija od C₃A, ali ona raste s porastom sadržaja C₃A. Ta reaktivnost ovisi i o temperaturi njegovog stvaranja prilikom proizvodnje cementa i ona također raste sa sniženjem te temperature. Jednostavnosti radi promatrat će se reakcija hidratacije C₃A, ali su ista razmatranja primjenjiva i za hidrataciju C₄AF.

Postavljeno je nekoliko teorija za objašnjenje mehanizma retardacije reakcije hidratacije C₃A sa sadrom. Prema jednoj teoriji u nazočnost hidroksil-iona, alkalija i sulfat-iona topivost C₃A je smanjena. U ovisnosti o koncentraciji aluminata i sulfat-iona, precipitirani kristalični produkt je kalcij-aluminat-trisulfat-hidrat ili kalcij-aluminat-monosulfat-hidrat. U otopini zasićenoj s kalcij i hidroksil-ionima, trisulfat kristalizira kao prizmatске iglice i naziva se etringit, dok monosulfat kristalizira u tankim heksagonskim pločicama. Odgovarajuće kemijske reakcije se mogu izraziti na slijedeći način:

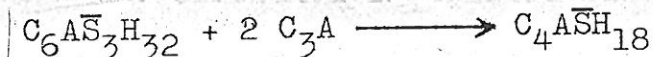


prizmatске
iglice

heksagonske
pločice

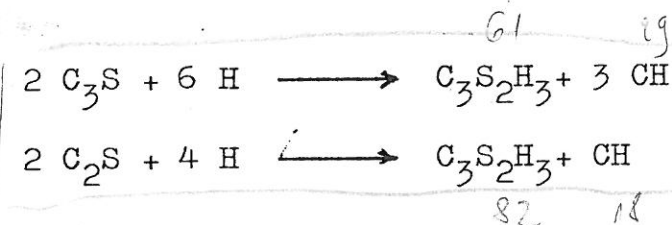
Prvo kristalizira etringit. U portland-cementu s dodanom sadrom precipitacija etringita doprinosi smanjenju konzistencije, stvrdnjavanju paste i ranoj čvrstoći paste.

Kasnije, poslije trošenja sulfata iz otopine, kada koncentracija aluminata raste zbog obnovljene hidratacije C_3A i C_4AF etringit postaje nestabilan i postupno prelazi u monosulfat koji je i konačan produkt hidratacije portland-cementa:



Paralelno s tim reakcijama dolazi do stvaranja kalcij-silikat-hidrata najvažnijeg produkta hidratiziranog cementa.

U nazočnosti vode dikalcij-silikat i trikalcij-silikat hidratiziraju dajući monokalcij-silikat kod čega se oslobađa hidratizirano vapno:



Iz tih jednačbi je vidljivo da su produkti hidratacije vrlo slični. Međutim, potrebno je naglasiti da stehiometrijska računanja pokazuju da hidratacijom C_3S nastaje 61 % $C_3S_2H_3$ i 39 % $Ca(OH)_2$, dok kod hidratacije C_2S nastaje 82 % $C_3S_2H_3$ i 18 % $Ca(OH)_2$. Iz toga se očekuje da će konačna čvrstoća cementa s visokim udjelom C_3S , biti niža od čvrstoće cementa s visokim udjelom C_2S što je i eksperimentalno potvrđeno u mnogim istraživanjima.

Budući da u spomenutim reakcijama hidratacije nastaju različite količine $Ca(OH)_2$ očekuje se da će trajnost cementnih pasti na kiselinsko djelovanje i djelovanje sulfatnih voda biti znatno viša kod cementa s višim sadržajima C_2S , što je također potvrđeno u laboratorijskim i primjenskim istraživanjima.

- cementni baci



➔ Postoji više teorija o pojavama vezanja i očvršćivanja.

Le Chatelier teorija

Teoriju koju je postavio Le Chatelier još 1887.god., kemičari su nazvali kristalnom teorijom očvršćivanja hidrauličnih veziva. Do očvršćivanja cementne paste dolazi nakon otapanja klinkera u vodi zbog hidrolize i hidratacije, kod čega ubrzo dolazi do stvaranja prezasićenih otopina, budući da su hidrati manje topivi od nehidratiziranih sastojaka. Zbog presićene otopine hidrata dolazi do kristalizacije novonastalih hidratnih spojeva koji nastaju u određenim stehiometrijskim odnosima. Pri tome sijela masa najprije prolazi kroz koloidan oblik da bi na kraju prešla u izrazito kristalni oblik.

Michaelis teorija

Ova teorija nastala je u periodu između 1892 i 1900 godine i naziva se koloidna teorija. Teorija pretpostavlja da kod hidratacije hidrauličnih sastojaka dolazi do stvaranja sastojaka osnovne koloidne mase koju sačinjavaju hidrati kalcij-silikata, aluminata i alumo-ferita. Očvršćivanje mase nastaje zbog gubitka vode hidratiziranog gela. Nastali gel gubi vodu od tvari koje još nisu hidratizirale. Po ovoj teoriji do očvršćivanja dolazi uglavnom zbog gubitka vode gela kod čega nastaju i manje količine kristalnih tvorevina. Objašnjavajući koloidnu teoriju Kühl je pretpostavio da do očvršćivanja dolazi djelomice uslijed djelovanja sustava kapilarnih sila kod čega su presudan čimbenik očvršćivanja

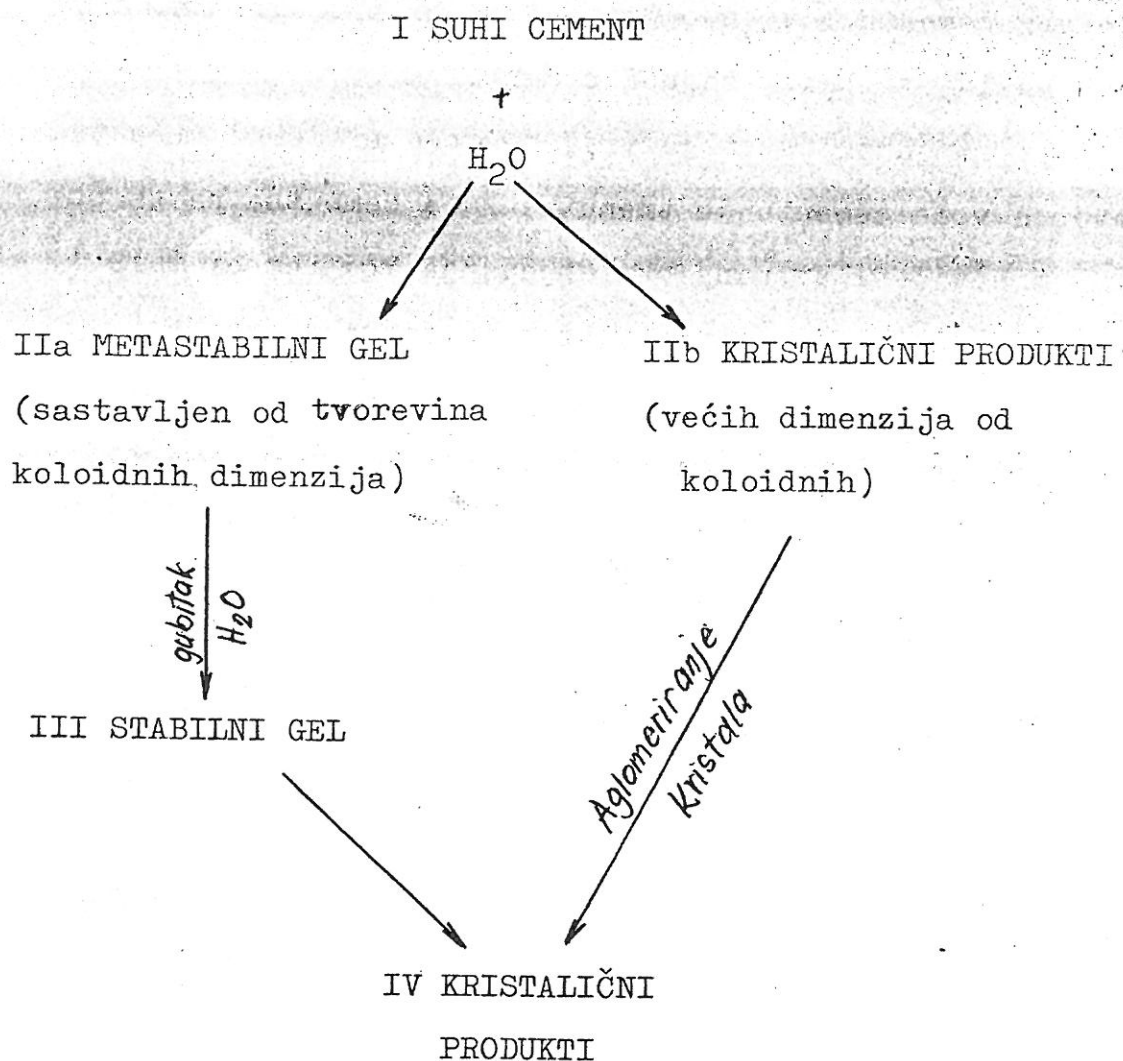
sile površinskih napona koji nastaju uslijed napona koji nastaju uslijed uzajamnog djelovanja amorfnih i kristalnih dijelova hidratizirane gel materije. Te sile u početku procesa u nazočnosti vode, povećavaju međusobnu koheziju dijelova, da bi na kraju procesa doveli do potpunog očvršćivanja hidratnih dijelova u krutu masu.

Bajkow teorija

Bajkow je 1930. god. povezao te dvije suprotne teorije. Proces hidratacije odnosno očvršćivanja hidrauličnih sastojaka odvija se u tri slijedeće faze:

- u pripremnoj fazi dolazi do otapanja, hidratacije sastojaka odnosno do stvaranja presićene otopine.
- u drugoj fazi, fazi koloidizacije dolazi do stvaranja amorfnih produkata koji nastaju transformacijom koloidnih tvorevina.
- u trećoj fazi, fazi kristalizacije dolazi do kristalizacije amorfnih tvorevina.

proces hidratacije portland-cementase primjenom tih teorija može shematski prikazati na slijedeći način:



Fizičko-kemijske osobine cementa

Osim kemijskih i fizičkih osobina portland-cementa, postoje i fizičko-kemijske osobine cementa, koje su tijesno vezane za kemijski fenomen hidratacije a manifestiraju se pojavama koje se registriraju metodama koje ne spadaju u kemijske metode ispitivanja.

Vrijeme vezanja

Kada se kod mljevenja cementa ne bi dodao gips, cement bi nakon dodatka vode bio neupotrebljiv, jer bi beton izrađen

od takvog cementa očvrsnuo prije nego bi bio ugrađen. Takav cement naziva se brzovezajući cement.

Vrijeme vezanja predstavlja vrijeme koje prođe od trenutka dodavanja vode cementu do trenutka kada cementna pasta postigne predviđeni stupanj otvrdnjavanja kod temperature okoliša $20 \pm 2^{\circ}\text{C}$ i relativne vlažnosti zraka najmanje 50 %.

Vrijeme vezanja se određuje s aparatom po Vicat-u a za određivanje vremena vezanja se upotrebljavaju paste standardne ili normalne konzistencije. Pod standardnom konzistencijom podrazumijeva se količinom vode potrebnom za hidrataciju cementa. Izražava se u postocima, a data je izrazom v/c gdje se količina vode i cementa iskazuje u masenim odnosima. Prema tome je standardna konzistencija tijesno povezana s vodocementnim faktorom.

Kvalitetniji cementi trebaju manje vode za dobivanje standardne konzistencije, dok je kod slabijih cemenata vodocementni faktor veći. Obično se kreće od 23-32 %.

Kod portland-cementa s dodatkom zgure je 30 % a kod pučolanskih portland-cemenata iznosi oko 32 % .

Standardna konzistencija također se mjeri aparatom po Vikat-u.

Za određivanje standardne konzistencije upotrebljavaju se svi dijelovi Vicat-aparata osim igle i utega, koji se upotrebljavaju za određivanje vremena vezanja. Aparat je pripremljen za ispitivanje standardne konzistencije kad se na pokretnu sondu pričvrsti kovinski valjak promjera 10 mm. Na podlogu aparata postavi se staklena ploča premazana tankim slojem ulja na koju se postavi konusni prsten. Valjak

se podesi tako da se u trenutku kada valjak nalegne na staklenu ploču, kazaljka (pričvršćena na pokretnu sondu) zaustavi na posljednoj oznaci skale. Skala ima milimetarsku podjelu od 0 - 10 mm, što odgovara ukupnoj visini konusnog prstena. Nakon toga pokretna se sonda s valjkom podigne u krajni gornji položaj gdje se učvrsti. Sonda se s valjkom spusti uz pridržavanje da bez pritiska nalegne na gornju površinu ispitivane paste i pusti se da vlastitom masom od 300 ± 2 g prodire kroz cementnu pastu. Poslije 30 sekundi očita se položaj oznake na skali. Smatra se da cementna pasta ima standardnu konzistenciju ako se valjak zaustavi na 5 do 7 mm iznad ploče.

Ako se gornji valjak kod ispitivanja zadrži iznad 7 mm ili pređe 5 mm mora se napraviti nova cementna pasta s povećanom ili smanjenom količinom vode i ponoviti ispitivanje. Početak i kraj vezanja određuje se s cementnom pastom s kojom je određena i standardna konzistencija. Na Vicat-aparatu se valjk zamijeni iglom i dodatnim utegom tako da igla i sonda imaju masu 300 g. Igla se uz pridržavanje spušta do gornje površine paste u prstenu, a zatim se pusti slobodno padati. Početak vezanja smatra se trenutak kad se igla prolazeći kroz pastu zaustavi 3 do 5 mm iznad staklene podloge. Ako se igla prolazeći kroz pastu ne zaustavi na visini 3 do 5 mm iznad staklene podloge znači da još nije nastupio početak vezanja. U tom slučaju se igla izvuče, očisti i poslije par minuta ponovo pusti kroz pastu. To se ponavlja sve dok se igla ne zaustavi 3 do 5 mm iznad staklene podloge, što se mora ustanoviti na 3 proizvoljno odabrana mjesta, ali ne

na krajevima ispitivane paste u prstenu. Taj trenutak se smatra kao početak vezanja, a vrijeme proteklo od dodavanja vode cementu do početka vezanja je vrijeme početka vezanja. Nakon što je određeno vrijeme vezanja prsten s pastom se pažljivo skine sa staklene ploče i preokrene. Određivanje završetka vezanja obavlja se na isti način kao i određivanje početka vezanja, a završetak vezanja predstavlja trenutak kad igla prodre u pastu najviše 1 mm.

⇒ Stalnost volumena

Hidratacija cementa nije kratkotrajna pojava već proces koji koji traje godinama a očvršćivanje cementa ponekad prati i pojava nestalnosti volumena. Ta pojava je posljedica djelovanja dvije grupe čimbenika:

- 1.-vanjski, mehanički čimbenici koji ovise od kemijske prirode cementa (povišena temperatura, vlažnost, tlak)
- 2.-zbog nekih kemijskih sastojaka cementa, CaO slobodni, MgO slobodni, C_3A , $CaSO_4$ itd.

Nestalnost volumena zbog djelovanja CaO slobodnog, MgO slobodnog i C_3A

Do pojave nestalnosti uslijed djelovanja ovih sastojaka dolazi zbog promjena koje se dešavaju kod njihove hidratacije. Budući da njihova hidratacija traje dulje vrijeme to se i nestalnost volumena pokazuje tijekom vremena a može se pokazati i nakon nekoliko godina. (Pečenjem na visokoj temperaturi CaO i MgO postaju kemijski neaktivni pa ne reagiraju

odmah s vodom već je njihova hidratacija postupna i javlja se nakon izvjesnog vremena). Brzina hidratacije uvjetovana je temperaturom i duljinom pečenja.

Slabo pečen klinker sadrži CaO slobodni u obliku fino dispergiranog praha koji lako hidratizira. Ako je pečenje dugo trajalo na višoj temperaturi od uobičajene, zrnca vapna će biti otporna na djelovanje vode.

Problem kasnije hidratacije tih neželjenih sastojaka se još više komplicira stanjem u kojem se oni nalaze, a to je stanje ovisno o hlađenju klinkera. Od brzine hlađenja ovisi da li će klinker biti u kristalnom stanju ili će djelomice biti i u staklastom stanju. Ako se klinker hladi polako tada će tekuća i kruta faza imati dovoljno vremena za reakciju pa će u trenutku očvršćivanja biti postignuta potpuna kristalizacija. Ako se klinker hladi brzo, tekuća će faza očvrnuti bez prethodne kristalizacije, tako da će klinker ostati u staklastom stanju. Kod proizvodnje klinkera obično hlađenje nije tako naglo da cijela tekuća faza ostane u staklastom stanju ali ni brzina hlađenja nije dovoljno polagana da bi došlo do potpune kristalizacije, te se klinker nalazi negdje u fazi prijelaza između kristalne i staklaste faze. Prema tome CaO slobodni, MgO slobodni i C_3A ukoliko se nalaze u kristalnoj fazi, lako reagiraju s vodom, što izaziva intenzivnu hidrataciju te nestabilnost volumena. Ako se oni nalaze u čvrstoj staklastoj fazi, teško stupaju u reakciju s vodom, polagano hidratiziraju pa na taj način nema pojave nestabilnosti volumena. Stalnost volumena ispituje se metodom Le Chatelier prstena.

Toplina hidratacije

Kod djelovanja vode na cement, dolazi do pojave vezanja i očvršćivanja hidratiziranog cementa i oslobađanja znatne količine topline. Ta se razvijena topline naziva topline hidratacije cementa. Toplina hidratacije cementa kod običnih betonskih objekata je neznatna. Međutim, kod izgradnje betonskih objekata velike mase, primjerice brane hidrocentrala, količine topline u tako velikoj masi mogu dostići visoke vrijednosti. One su potencirane slabom vodljivošću betona, jer je time spriječeno zračenje topline, što dovodi do visokih temperatura u samoj betonskoj masi. Visoke temperature, kao posljedica topline razvijene procesom hidratacije uzrokuju naglo sušenje i skupljanje betonske mase uz stvaranje raznih pukotina u samom betonu. U betonskoj mješavini je cement jedini aktivni termički čimbenik koji s vodom razvija toplinu (šljunak i voda imaju pasivnu ulogu), pa se određivanjem topline hidratacije dobiva slika o količini topline, odnosno o temperaturi koja će vladati u betonskoj masi. Ugrađivanje cementa nepoznatih termičkih osobina može dovesti do razvijanja velike količine topline i razvijanja visokih temperatura, što uzrokuje veliko skupljanje betona uz stvaranje brojnih pukotina u betonskoj masi. Time je oslabljena kompaktnost betona a istodobno otvoren put u masu raznim korozijskim agensima. Posljedica toga je opća propustljivost brane što dovodi do njenog rušenja i moguće katastrofe.

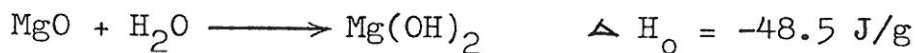
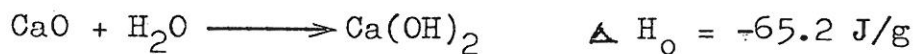
Budući da hidrataciju cementa predstavlja u stvari reakcija pojedinih hidrauličnih sastojaka cementa s vodom to znači

da su nosioci hidrauličnih osobina u portland-cementu C_3S , C_2S , C_3A i C_4AF istodobno i nosioci termičkih svojstava. Osim njih uzroci fenomena topline hidratacije mogu biti i CaO slobodni, MgO slobodni, sulfati itd. Toplina hidratacije pojedinih sastojaka cementa predočene su u tablici 9.

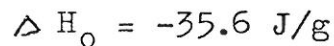
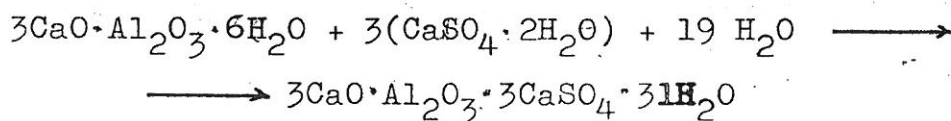
(vrijeme)	Toplina hidratacije J/g			
	2	3	7	28 dana
C_3S	23.4	23.9	26.3	27.2
C_2S	-	4.3	4.5	10.5
C_3A	35.9	40.6	44.9	48.3
C_4AF	7.1	9.6	10.3	11.5

Tablica 9

Hidratacija oksida



a reakcije stvaranja sulfo-aluminata



Ispitivanja su pokazala da toplina hidratacije ne zavisi

samo od kemijskog sastava cementa (C_3S , C_2S , C_3A , C_4AF) i nehidrauličnih sastojaka (CaO slobodni, MgO slobodni, sulfati, gubitak žarenjem) već i od nekih fizičkih čimbenika primjerice, odnosa kristalne i staklaste faze klinkera, načina tretiranja klinkera po izlasku iz peći, granulometrijskog sastava, specifične površine itd.

Metode određivanja topline hidratacije

Toplina hidratacije se može odrediti računski i eksperimentalno. Kod eksperimentalnog određivanja postoje:

- direktna metoda
- indirektna metoda

Metoda otapanja je indirektna metoda, koja se temelji na mjerenju topline otapanja hidratiziranog i nehidratiziranog cementa u smjesi dušične i fluorovodične kiseline. Prednost te metode je u tome što je moguće odrediti toplinu hidratacije za bilo koji vremenski period, a nedostatak je diskontinuirani rad i nepoznavanje toka toplinskog zbivanja između dva eksperimenta. Toplina otapanja mjeri se različitim tipovima kalorimetara. Toplinski kapacitet kalorimetra određuje se mjerenjem porasta temperature prilikom otapanja ZnO u smjesi HNO_3 i HF u istim uvjetima kao kod određivanja topline hidratacije cementa.

Toplina hidratacije za određeni vremenski period izračunava se iz razlike:

$$H = H_n - H_h$$

gdje je: H -toplina hidratacije cementa u J/g
 H_n -toplina otapanja nehidratiziranog uzorka u J/g
 H_h -toplina otapanja hidratiziranog uzorka u J/g

$$H_n = \frac{R \cdot C}{m_n} - 0,84 (T - t_n)$$

$$H_h = \frac{R \cdot C}{m_h} - 1,67 (T - t_h)$$

gdje je:

R - korigirani rast temperature u °C

C - toplinski kapacitet kalorimetra u J/g

T - temperatura prostorijske u °C, u trenutku sipanja uzorka u kalorimetar,

t_n - temperatura u °C, koju pokazuje kalorimetar u trenutku završetka pokusa s nehidratiziranim cementom,

t_h - temperatura u °C, koju pokazuje kalorimetar u trenutku završetka pokusa s hidratiziranim cementom,

m_n - masa nehidratiziranog uzorka korigirana na gubitak žarenjem u g

m_h - masa hidratiziranog uzorka korigirana na gubitak žarenjem u g

$$R = (\theta_{30} - \theta_{10}) + 2 K (\theta_{30} - \theta_{10}) - (\theta_{10} - \theta_0)$$

gdje su značajne vrijednosti K, θ , θ_{10} i θ_{30} opisano kod određivanja toplinskog kapaciteta kalorimetra.

Član $0,84(T - t_n)$ služi za korigiranje vrijednosti toplinske otapanja u slučaju da se temperatura uzorka u kalorimetru (t_n) na kraju razlikuje od temperature u trenutku sipanja uzorka u kiselinu. Istu ulogu ima i član $1,67(T - t_h)$.

Veličina 0,84 je specifični toplinski kapacitet hidratiziranog cementa.

Zapremninska masa

Zapremninska masa bilo kojeg materijala određena je masom jedinice zapremnine suhog materijala u prirodnom stanju, s uključenim porama i šupljinama. Veličina pora i šupljina zavisi od prirode i vrste materijala, od krupnoće i oblika pojedinih čestica, stupnja zbijenosti i drugih specifičnih uvjeta, a naročito od temperature i vlažnosti. Cementi predstavljaju u prirodnom stanju praškasti nekoherentni materijal kod kojeg zapremninska masa varira u veoma širokim granicama, ovisno o njegovoj poroznosti, odnosno od stupnja zbijenosti. Zapremninska masa cementa se određuje u rastresitom i zbijenom stanju.

Uzorak cementa osuši se na 105-110°C do stalne odvage i sipa se kroz lijevak u posudu za mjerenje zapremninske mase. Zapremninska masa u rastresitom stanju dobije se prema izrazu:

$$\gamma_{VR} = \frac{G_1 - G}{V}$$

γ_{VR} = zapremninska masa u rastresitom stanju kg/dm³

G = masa prazne posude u kg

G₁ = masa pune posude u kg

V = zapremnina posude u dm³ (1 dm³)

Volumna masa u zbijenom stanju (γ_{VZ}) dobiva se na taj način, što se namapunjenu posudu stavi nastavak, da se cement ne bi

rasipao preko rubova posude. Tada se napunjena posuda zajedno s nastavkom pušta pasti na tvrdu podlogu s visine od 1 cm, brzinom od 120 padova u minuti.

Zapremninska masa u zbijenom stanju izračuna se prema slijedećem izrazu:

$$\gamma_{VZ} = \frac{G_2 - G}{V} \quad \text{gdje je:}$$

γ_{VZ} = zapremninska masa u zbijenom stanju i kg/dm^3

G = masa prazne posude u kg

G_2 = masa pune posude u kg

V = zapremnina posude u dm^3

Gustoća cementa

Gustoća cementa određena je masom efektivne jedinice zapremnine materijala, t.j. bez šupljina i pora. Gustoća cementa izražava se u g/cm^3 . Veličina gustoće razlikuje se za različite vrste cementa.

Za naše portland-cemente bez dodataka, gustoća iznosi najmanje $3,00 \text{ g/cm}^3$, za aluminatni cement najmanje $3,10 \text{ g/cm}^3$, a za bijeli cement $2,90 \text{ g/cm}^3$.

Gustoća cementa određuje se piknometrom a računa se ne slijedeći način:

$$\gamma_s = \frac{T_1 - T}{z - \frac{T_2 - T_1}{\gamma_t}}$$

U navedenom izrazu veličina $\frac{T_2 - T_1}{\gamma_t}$ predstavlja odnos mase i gustoće γ_t , t.j. čitav taj izraz predstavlja ukupnu gustoću u piknometru.

Pored postupka piknometra, koji je kod nas standardiziran, postoje i drugi postupci za određivanje gustoće, kao što su postupak Le Chatelier, postupak pomoću birete i piknometra, postupak Schumann, itd.

⇒ Veličina čestica

Pečeni klinker nema nikakvih hidrauličnih svojstava dok se ne samelje na potrebnu finoću. Hidratacija cementa se događa samo na površinama zrnaca pa veća površina zrnaca omogućava bržu reakciju.

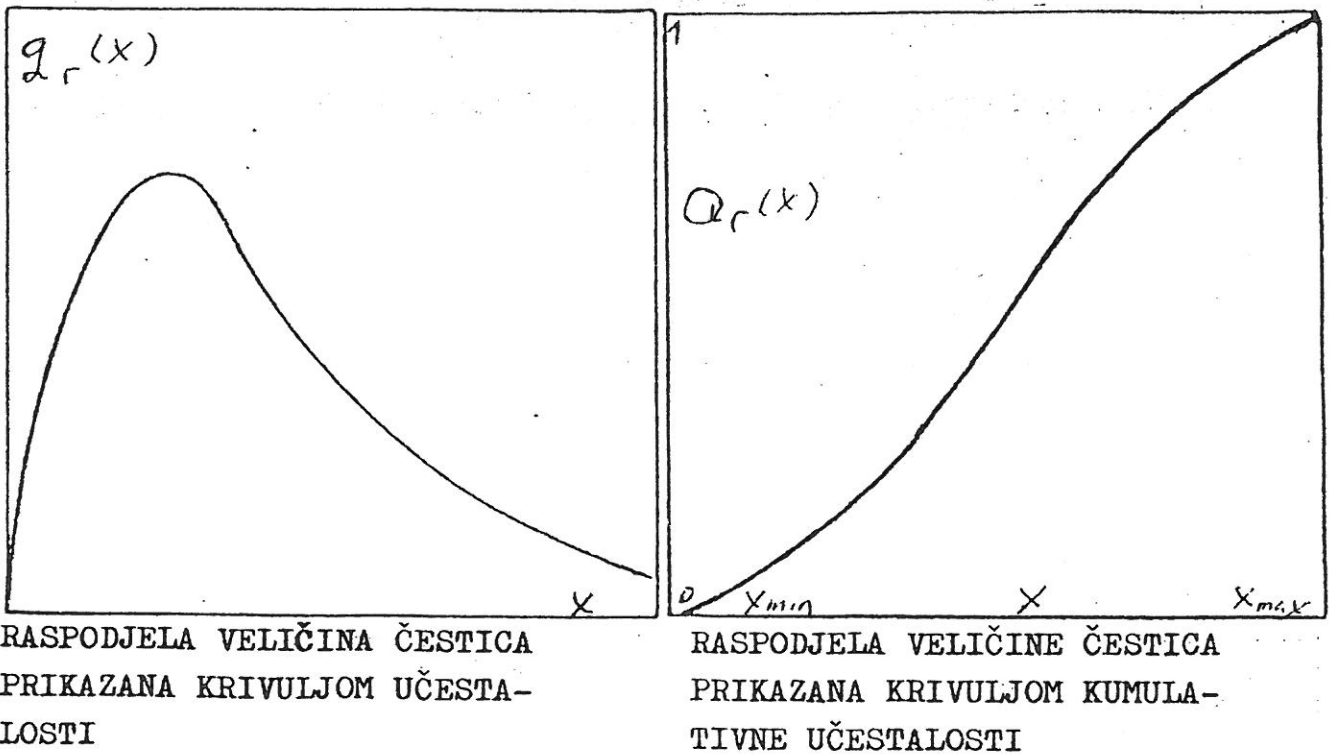
Određivanje veličine i raspodjele čestica od velikog je značenja u industriji mineralnih veziva. O veličini čestica i njihovoj raspodjeli ovisi brzina otapanja veziva, sposobnost adsorpcije, brzina vezivanja, vodonepropusnost, otpornost na mraz, čvrstoća i druge značajke mineralnih veziva.

Veličina čestica u nekom građevinskom materijalu se određuje različitim metodama granulometrijske analize. Rezultati dobiveni tim analitičkim postupcima se prikazuju tabelarno i grafički. Krivulje raspodjele prikazuju učestalost svake veličine čestica u uzorku.

Na slici 19 su prikazane krivulje učestalosti raspodjele i krivulje kumulativne učestalosti, od kojih se posljednja lakše konstruirati i nacrtati na temelju podataka mjerenja.

Postoje četiri načina izražavanja raspodjele veličine čestica:

- raspodjela veličina izražavanja raspodjele po broju ($r=0$)
- raspodjela veličina čestica po duljini ($r=1$)
- raspodjela veličina čestica po površini ($r=2$)
- raspodjela veličina čestica po masi (ili po vremenu) ($r=3$)



Slika 19

Te raspodjele su međusobno povezane, ali se jedna u drugu može pretvoriti samo u slučaju kada je oblik čestice neovisan od njene veličine, t.j. ako je faktor oblika konstantan. U principu se smatra da su čestice jednakog oblika, ali različite veličine.

Funkcija raspodjele veličina čestica

Za matematičke opise grubo disperziranih sustava primjenjuju se slijedeće funkcije:

- a) Rosin-Ramler-Sperling-Bennettova (RRSB) funkcija,
- b) Logaritam-normalna funkcija

a) RRSB funkcija najčešće se piše u ovom obliku:

$$Q_3(x) = 1 - \exp(-x/x_{63})^n \quad (1)$$

može se izraziti u postocima na slijedeći način:

$$x Q_3(x) = 100 (1 - e^{-(x/x_{63})^n}) \quad (2)$$

ako je $x=x_{63}$ dobiva se vrijednost udjela čestica u području veličina većih od x :

$$Q_3(x_{63}) = 1 - 1/e = 0,632 \text{ (ili } 63,2 \%) \quad (3)$$

gdje x_{63} predstavlja oznaku finoće ispod koje je 63,2 % materijala.

Oblik RRSB, koji se najčešće upotrebljava u praksi, dobiva se njenim dvostrukim logaritmiranjem:

$$\log \left(\log \frac{1}{1 - Q_3(x)} \right) = n \log x + e \quad (4)$$

Parametri n i x_{63} određuju se ili primjenom odgovarajućih predložaka ili računski.

b) Logaritam-normalna funkcija se također primjenjuje za opisivanje raspodjele veličine čestica i može se izraziti u slijedećem obliku:

$$Q_3(x) = \frac{100}{L\sqrt{2\pi}} \int_{\log x_{\min}}^{\log x} e^{-\frac{(\log x - \log x_{50})^2}{2L^2}} d(\log x) \quad (5)$$

Kada se uvede supstitucija da je

$$t = \frac{\log x - \log x_{50}}{L} \quad (6)$$

tada se logaritam-normalna funkcija može napisati u slijedećem obliku:

$$Q_3(x) = \frac{100}{L\sqrt{2\pi}} \int_{t_{\min}}^t e^{-(t^2/2)} dt \quad (7)$$

Za određivanje veličine čestica i njihove raspodjele postoje dva temeljna načela. Prvo načelo se temelji na separaciji određene količine čestica u granicama između najveće i najmanje čestice. Određivanje veličine i raspodjele veličine čestica na ovom načelu izvodi se najčešće analizom pomoću sita. Drugo se načelo temelji bez fizikalne separacije, a metodom koje se veoma često upotrebljavaju su sedimentacijska analiza i impulsna tehnika (metoda osjetljivog električnog polja).

Analiza pomoću sita je najlakša i najpogodnija metoda za određivanje čestica unutar uskih granica veličina.

Analiza pomoću sita

Analiza pomoću sita je najstarija i najjednostavnija metoda

određivanja veličine raspodjele čestica. Područje veličina čestica vrlo je široko i kreće se u granicama od $20\ \mu\text{m}$ do $125\ \mu\text{m}$ uz upotrebu standardnih sita od žičanog tkanja. U novije vrijeme tehnička dostignuća omogućila su izradu sita elektrolitskim postupkom do veličine otvora od $5\ \mu\text{m}$ (mikro sita).

Zbog nemogućnosti primjene uobičajenih metoda prosijavanja za čestice manje od $45\ \mu\text{m}$ (ručno sijanje, vibrator), uvedene su i nove tehnike sijanja kao što su zračno-strujno sijanje te mokro sijanje uz upotrebu ultrazvučnih kupelji ili elektromagnetskog vibratora. Time je omogućena velika brzina odjeljivanja čestica ispod, odnosno iznad određene veličine otvora sita i izbjegnut je i subjektivni faktor, koji se neminovno javlja kod ručnog prosijavanja.

Karakteristična pogreška, koja se javlja kod svih navedenih tehnika prosijavanja prouzrokovana je nepravilnim oblikom čestica. Postoji određena vjerojatnost da čestica, koja nije sfernog oblika, dođe do otvora sita u položaju pogodnom za prolaz, kao i određena vjerojatnost da će ta čestica proći kroz otvor na situ. Kolika je ta pogreška vrlo je teško ustanoviti, jer još uvijek ne postoji metoda, koja bi bila mjerodavna za točno određivanje veličina čestica. Ispitivanja su pokazala da čak i mjerenja na istom uzorku materijala pomoću različitih sita iste veličine otvora pokazuju neslaganja.

Sito je otvorena cilindrična posuda s jednakim otvorima na dnu. Ti otvori mogu biti četvrtasti kad se koristi žičana mreža ili okrugli, ako se koristi perforirana kovinska ploča.

Danas se najčešće upotrebljavaju sita slijedećih standarda:

SR Njemačka	DIN 4188 - sito od pletene žice
	DIN 4187 - sito od perforirane ploče
	DIN 4195 - sito od tekstilne tkanine
V. Britanija	BS-410-1969 - sito od pletene žice
SAD	ASTM E-117-70 - sito od pletene žice
	ASTM E-161607 - mikromesh sita
Francuska	AFNOR NF X/1-50/ - sita od pletene žice
Međunarodna	ISO 565 - sita od pletene žice i perforirane ploče

Uslijed neprecizne izrade žičane mreže otvori na situ se razlikuju od propisane vrijednosti i po veličini i po obliku. Kako je kontrola dozvoljenih odstupanja mukotrpa, sita se obično uzimaju takva kakva jesu, ukoliko proizvođač tvrdi da su izrađena po određenom standardu. Kod većine testiranih sita ustanovljeno je odstupanja od 3-5 % kod sita s većim otvorom i oko 10% kod sita s malim otvorom. Mreža sita s veličinom otvora manjom od 100 μ m su vrlo osjetljiva i lako se oštećuju u procesu čišćenja. Zbog toga se čišćenje sita mora izvoditi s velikom pažnjom. Treba izbjegavati čišćenje sita ispod 200 μ m četkanjem. Takva sita treba čistiti u specijalnim ultrazvučnim kupkama. Ova metoda čišćenja je pogodna kod upotrebe elektroformiranih sita i mikromesh sita.

Elektroformirana i mikro-mesh sita obuhvaćaju područje od 5 do 149 μ m. Izrađena su od niklja dobivenog elektrolitskim

putem s četvrtastim ili okruglim otvorima na mrežici.

Kod određivanja finoće čestica cementa prema standardu JUS B-C1.010. dozvoljeni ostatak na situ veličine otvora 0,09 mm ne smije biti do 15 %, za aluminatni cement 8%, a za bijeli cement 10 %.

Ukupna efikasnost odvajanja na situ može se izraziti jednadžbom:

$$E_T = \frac{m_g}{m} \cdot 100$$

odnosno omjerom mase (m_g) svih odijeljenih čestica i mase ulaznih čvrstih čestica (m).

➤ Specifična površina

Poznavanje specifične površine, t.j. površine jedinice mase materijala je važno iz više razloga, primjerice:

- njenim mjerenjem prate se procesi hidratizacije, procesi sinteriranja, reakcije u čvrstoj fazi pri pečenju,
- kontroliraju se mnogi tehnološki procesi, kao izmjena iona, sušenje, procesi pečenja itd.

Specifična površina može se odrediti direktnim ili indirektnim metodama. Indirektne metode su daleko brojnije, jer veliki broj osobina, koje se eksperimentalno lako određuju, zavise od specifične površine, a direktna određivanja se svode na određivanja raspodjele veličine čestica pomoću optičkog ili elektronskog mikroskopa i izračunavanja specifične površine.

Specifična površina cementa određuje se najčešće Blaine-ovim permeabilimetrom a temelji se na mjenjenju vremena potrebnog za prolaz određene količine zraka kroz epruvetu od praškastog materijala.

Volumen sabijenog sloja cementa izračuna se prema izrazu:

$$V = \frac{m_1 - m_2}{\rho_2}$$

ρ_2 - gustoća žive g/cm^3

Da bi se odredila konstanta uzima se cement poznate gustoće ρ_c (g cm^{-3}) i specifične površine S (cm^2/g). Na osnovi izmjenjenog vremena t u sekundama izračuna se konstanta K :

$$K = \frac{S \cdot \rho_c (1 - \varepsilon) \sqrt{\eta}}{\sqrt{\varepsilon}^3 \sqrt{t}}$$

gdje je : ε - poroznost sabijenog cementa ($\varepsilon = 0,505$)

η - viskozitet zraka ($\text{Pa} \cdot \text{s}$)

Vrijednost za K je aritmetička sredina iz tri probe istog cementa.

Potrebna masa cementa za određivanje konstante K dobije se iz:

$$m = \rho_c \cdot V (1 - \varepsilon)$$

Specifična površina izračuna se prema izrazu:

$$S = \frac{K \sqrt{\varepsilon}^3 \sqrt{t}}{\rho_c (1 - \varepsilon) \sqrt{\eta}}$$

Specifična površina cementa iznosi = 2000-4500 cm^2/g

Specifična površina portland-cementa srednje kakvoće je 2400 cm²/g, portland-cementa visoke mehaničke otpornosti je 3200 cm²/g, portland-cementa niske kakvoće je 4300 cm²/g.

Posebna svojstva cementa

Moderno građevinarstvo zahtjeva materijale visoke kakvoće te je zbog toga kemijska industrija razvila i proizvela brojne aditive koji dodani u malim količinama bitno utječu na svojstva cementa.

Aditivi

Aditivi u građevinarstvu se svrstavaju prema njihovom glavnom djelovanju na svojstva betona u slijedeće grupe:

- plastifikatori
- aeranti
- ubrzivači vezanja
- usporivači vezanja
- zaštitna sredstva protiv smrzavanja
- sredstva za povećanje vodonepropusnosti
- sredstva za povećanje naglog sušenja betona
- emulzijska sredstva za odvajanje oplata od betona
- ubrzivači porasta čvrstoće
- ostala pomoćna sredstva

Plastifikatori

Najveću upotrebu u odnosu na druge dodatke imaju plastifikatori, bilo da se upotrebljavaju samostalno ili u kombinaciji

s drugim aditivima.

Zbog zajedničkih svojstava u grupu plastifikatora spadaju:

- fino mljeveni mineralni dodaci, - *obradivost*
- sredstva za ugušćivanje i dispergiranje, - *tiksotropna svojstva*
- sredstva za aeriranje,
- sredstva za plastificiranje. *Spadaju u grupu povr. akt. tvari*

-Fino mljeveni mineralni dodaci svojom nazočnošću svježem betonu djeluju kao mazivo i time pospješuju obradivost betona. Najčešće se upotrebljavaju pucolani, kameno brašno, bentonit, itd.

-Sredstva za ugušćivanje i dispergiranje daju betonu tiksotropna svojstva, tj. masa je u stanju mirovanja gusta i kompaktna, ne dolazi do segregacije, a miješanjem betonska masa postaje glatka i lako obradiva.

-Sredstva za aeriranje i plastificiranje betona upotrebljavaju se kao plastifikatori i aeranti. Spadaju u grupu površinskih aktivnih tvari, a mogu biti kation-aktivne, anion-aktivne i amfoterne.

Plastifikatori poboljšavaju fluidnost svježeg betona, a kod iste plastičnosti primjenom ovih dodataka smanjuje se vodocementni faktor. Plastifikatori snižavaju napon, kojim se međusobno privlače voda, čestice cementa i čestice agregata, koji se uslijed toga bolje i brže kvase, pa beton postaje obradljiviji i plastičniji, a hidratacija cementa se odvija ravnomjernije i potpunije. Sredstva za plastificiranje poboljšavaju obradivost betona uz upotrebu manje količine vode. Dobiveni betoni imaju povećane čvrstoće na tlak i savijanje. Skupljanje betona je manje izraženo. Postiže se veća gustoća

betonske mješavine, a time poboljšana otpornost na nepropusnost, vremenske utjecaje i kemikalije.

Po kemijskom sastavu plastifikatori su soli ligno-sulfonskih kiselina (napr. kalcij-ligninsulfonat), zatim smjese soli neinogenih sintetskim putem dobivenih te zida (alkilfenilpoliglikoleter) ili anorganske soli (nitrati, fosfati, kloridi, itd.), produkti razgradnje bjelančevina, itd.

Dodatak plastifikatora se mora odrediti prema vrsti cementa, koje se upotrebljavaju za pripremu betona, budući da njegovo djelovanje ovisi o kemijskom sastavu.

→ Aeranti

Dodaju se kao sredstvo za pjenjenje prilikom miješanja svježje betonske smjese. Njihovom primjenom dolazi do stvaranja zračnih mjehurića, koji tvore zračne pore u očvrslom betonu. Pore u betonu sprečavaju ulazak vode, a ujedno time eroziju betona u zimskim uvjetima. Vlaga kroz poru ulazi u prošireni prostor pore, te dolazi do prekida kapilarnih vođenih tokova. Naime, hidrostatski tlak u kapilarama naglo pada ulaskom vode u prošireni dio poru. Pora se samo djelomično ispuni vodom.

Kod djelovanja mraza na beton smrzava se kapilarna voda izvana prema unutra, pri čemu nastaju znatna povećanja volumena leda. Kad se kapilare potpuno ispune vodom, nastaju veliki naponi u unutrašnjosti betona, koji ga mogu razoriti. Ukoliko su kapilare djelomično ispunjene vodom (slučaj aeriranog betona), ne dolazi do erozije betona, jer se tu voda

prilikom smrzavanja praktično može širiti bez zapreka.

Uvedene zračne pore moraju biti vrlo sitne-mikropore, po mogućnosti ispod 0,3 mm. Postojanost na mraz posjeduje beton s minimalno 3,5 % pora. Iznad 6 % pora u betonu dovo- di do značajnog smanjenja čvrstoće betona. Po kemijskom sastavu aeranti su lignin sulfonati, produkti razgradnje bjelančevina, sintetski detergentski, itd.

Zračne pore u svježem betonu omogućuju lakšu obradivost betona uz smanjenje dodatka vode za 2 do 8 %.

Djelovanje aeranata je fizikalne prirode i ne djeluje na hidrataciju betona. Dodatak aeranata ovisi o vrsti cementa, te se optimalna količina mora odrediti mjerenjem.

Usporivači vezanja

Usporivači vezanja su sigurno pored plastifikatora najvažnija i najviše upotrebljavana pomoćna sredstva. Razlikujemo usporivače na anorganskoj bazi i produkte na organskoj bazi.

Usporivači sprečavaju hidrataciju stvarajući među- produkte s cementom, koji ometaju kemijsku reakciju cementa i vode. Sastoje se iz fosfata, borata, silikata, kalij-hidroksi- da, oksikarbonske kiseline i njenih soli, te organskih materi- jala, kao što su ketoni, sulfonati, glukonati i sl. U praksi se primjenjuju smjese.

Izbor i količina usporivača ovisi o kemijskom sastavu ce- menta.

→ Zaštitna sredstva protiv smrzavanja

Sredstva protiv smrzavanja omogućuju betoniranje kod niskih temperatura. Djeluju na ubrzavanje očvršćivanje betona, te povećavaju temperaturu za vrijeme hidratacije.

Raznog su kemijskog sastava, uglavnom anorganskih soli CaCl_2 , CaOCl_2 , NaCl , K_2CO_3 , itd.

→ Sredstva za povećanje vodonepropusnosti

Dodaci za povećanje vodonepropusnosti betona smanjuju potrebnu količinu vode za pripremu betonske mase u odnosu na betonsku masu bez dodataka. Manja količina vode omogućava izvedbu kompaktnijeg betona, pa se time povećava čvrstoća betona. Aditivi omogućavaju ulazak zraka u svježu betonsku masu, koji u obliku ravnomjerno raspoređenih mikro-pora prekidaju sustav kapilara i time pospješuju vodonepropusnost betona. Po kemijskom sastavu su ligninsulfonati, stearati i oleati, produkti razgradnje bjelančevina, silikofluoridi, itd.

→ Ubrzivači vezanja

Ubrzivači vezanja su dodaci koji kemijskim putem utječu na vezanje i očvršćivanje betona. Mogu se klasificirati na više načina:

-ubrzivači sa sadržajem klorida

-alkalni ubrzivači bez sadržaja klorida

-nealkalni ubrzivači bez sadržaja klorida

Ca, Al, Fe, Na

Ubrzivači sa sadržajem klorida mogu biti sastavljeni od kalcij-klorida, aluminijskog klorida, željezo-klorida, natrijskog klorida, itd. Većini ubrzivača sa sadržajem klorida zajednička je osobina da posjeduju dobar učinak na vezanje i otvrdnjavanje. Nedostatak ubrzivača sa sadržajem klorida je što djeluju korozivno na čelik, pa su zato u mnogim državama zabranjeni.

Postoji jedinstveno mišljenje, da se produkti koji sadrže kloride ne smiju nikako upotrijebiti u prenapregnutom betonu. Međutim, mišljenja o granicama podnošljivosti sadržanog betona s običnom armaturom su podijeljena. U mnogim člancima tvrdi se, da nema nikakve opasnosti kod običnog armiranja, u slučaju da cementna pasta ne sadrži više od 2 % kalcij-klorida. Pri tome se najčešće zahtjeva da armatura bude dovoljno debelo pokrivena betonom i da bude vodonepropusna.

Termička prednost upotrebe takvog ubrzivača sa sadržajem klorida je u tome, što se trajanje obradivosti nekog morta ili betona može količinom doziranja uz odgovarajući omjer miješanja između cementa i agregata, točno regulirati od nekoliko minuta do nekoliko sati. Osim toga mogu se postići visoke rane čvrstoće bez sniženja krajnih čvrstoća.

Uslijed kemijske reakcije može se odgovarajućim doziranjem izazvati takvo ubrzavanje vezanja i otvrdnjavanja, da se uslijed oslobođene reakcijske topline može raditi i na temperaturama ispod 0°C. Kako se osim toga snižuje i točka leđišta vode za upotrebu, smatraju se dodaci sa sadržajem klorida klasičnim zaštitnim sredstvima protiv

djelovanja mraza, koji se dosada nisu mogla zamijeniti proizvodima koji bi imali i približno jednake učinke.

Alkalni ubrzivači sastavljeni su od spojeva koji djeluju alkalno. To napr. mogu biti natrij-hidroksid, natrij-aluminat, soda, natrij- ili kalcij-silikat, itd. Svi alkalni produkti mogu se označiti kao određeni ubrzivači vezanja. Kod alkalnih ubrzivača naglasak je na intenzivnom ubrzavanju vezanja, jer se ovim dodacima postižu kratka vremena vezanja od 1 do 3 minute.

Takve osobine alkalnih ubrzivača koriste se prvenstveno za pripremu štrcanog betona i štrcanog morta u gradnji tunela i rudarskih rovova. U normalnim betonskim gradnjama igraju podređenu ulogu, jer bi ih obradljivost takvih betona trajala samo nekoliko minuta, ali se mogu upotrebljavati u prilikama kada je od interesa postizanje visokih ranih čvrstoća.

Loša strana ovih ubrzivača koja ovisi o vrsti proizvoda i visini doziranja je smanjenje završnih čvrstoća za cca 10 do 40 % u odnosu na mort ili beton bez ovih dodataka. Ovi gubici čvrstoće moraju se kod pripreme mješavine kompezirati odgovarajućim dodavanjem veziva.

Dodaci koji nisu alkalni i koji ne sadrže kloride, sadrže smjesu nježljivijih supstanci koje su u većini puta smješane međusobno i s drugim pomoćnim tvarima što im dozvoljava univerzalnu upotrebu kod betona. Te supstance mogu biti nitriti, nitrati, tri-etanol-amin, formijati, acetati, itd. Ovakvi preparati skraćuju trajanje obradljivosti morta i betona samo u maloj mjeri, a ne donose samo povišenje

ranih čvrstoća, nego u pravilu povećavaju završne čvrstoće. Dakle, tu se u stvari ne radi o izrazitim ubrzivačima vezanja, već o dodacima koji u prvom redu povoljno utječu na tok otvrdnjavanja.

Za praksu su važna znatna povišenja čvrstoće koja nastaju nakon 8 do 10 sati poslije ugrađivanja.

⇒ Prizvodnja portland-cementa

Priuzvodnja portland-cementa standardnih osobina posebice cementa visokih mehaničkih otpornosti, osniva se na uspostavljanju i održavanju što je moguće više točnih odnosa između kiselih i baznih sastojaka sirovina, pažljivog finog mljevenja, mješanja sirovina i pečenja tako pripremljene smjese do sinteriranja tj. do početka taljenja na temperaturi 1400 - 1450°C. Kod toga se sve vapno u sirovini kemijski veže s oksidima Si, Al i Fe te nastaje tvrdi, kameni produkt portland-cementni klinker. Bazna komponenta sirovinske mješavine za proizvodnju portland-cementa je vapnenac a kisela komponenta je glina ili kvarcni pijesak.

Jedna od najboljih sirovina za proizvodnju portland-cementa je lapor ili tupina, koje su prirodne smjese vapnenca i gline s različitim sadržajem CaCO_3 . Međutim danas se i neki otpadni materijali industrije n.pr. troske ili zgure metalurških peći i ložišta parnih kotlova, elektrofilterski pepeo, CaCO_3 kod proizvodnje sode i sl. upotrebljavaju sve više za proizvodnju portland-cementa.

Sirovine za proizvodnju portland-cementa se kopaju na uobičajeni način bušenjem, miniranjem ili otkopavanjem u otvorenim kamenolomima ili gliništima. Dobiveni materijal se prije preradbe drobi u odgovarajućim drobilicama do maksimalne veličine čestica 25 mm, što omogućava mehaničko rukovanje materijalom, homogenizaciju istog te grubo proporcioniranje sirovinske mješavine.

Prema načinu preradbe sirovine razlikuju se dva postupka za dobivanje cementa, suhi i mokri postupak.

Suhi postupak

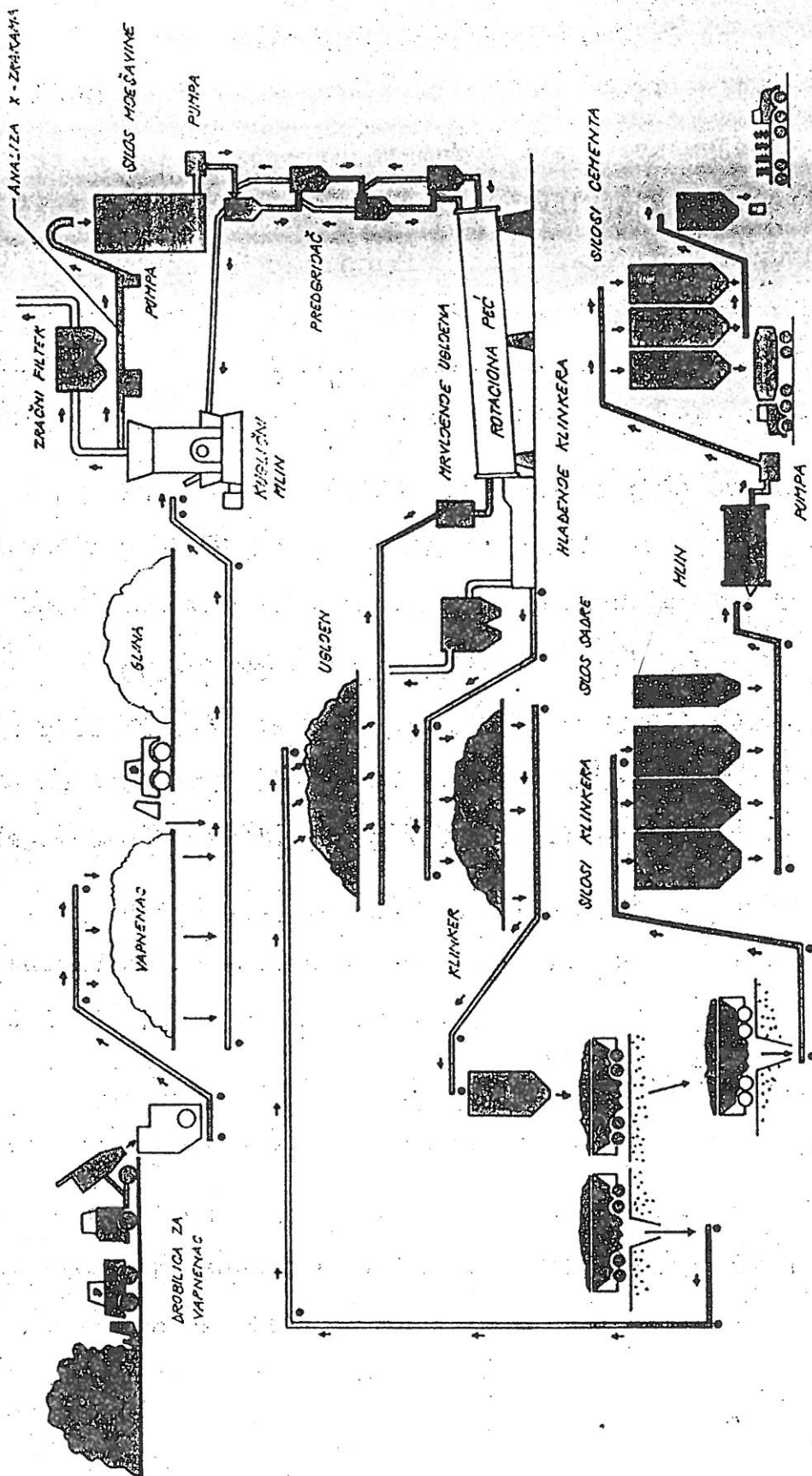
Za dobivanje portland-cementa po suhom postupku sirovina se suši nakon drobljenja a prije mljevenja u bubnjastim sušarama pomoću vrućih plinova dobivenih u ložištima. Ako je sirovina manje vlažna ona se suši i melje u jednom procesu tako da se vrući zrak ili plinovi sagorjevanja uvode u mlin. Sirovina se u mlin dodaje preciznim dozatorima tako da kemijski sastav sirovinske smjese po mogućnosti odgovara što više traženom sastavu portland-cementa.

Mlinovi za mljevenje sirovina su cijevni, jednokomorni ili višekomorni a sastoje se od horizontalne rotirajuće cijevi duljine 6-14 m, \varnothing 1,5 - 2,5 m iznutra obložen čeličnim oklopom. Cijev mlina može biti čeličnim rešetkama podijeljena na 2-4 komore. Komore su s nešto više od polovine svog volumena ispunjene tijelima za mljevenje, obično čeličnim kuglama.

Kugle u prvoj komori imaju promjer 50-100 mm a u slijedećim sve manje i manje do 20 mm. Zadnja komora za fino mljevenje

ispunjena je najčešće čeličnim valjcima mase 100-150 grama. Okretanjem mlina (i 20 okret/min.) tijela za mljevenje udarom i trenjem usitnjavaju materijal koji se melje te smjesa sirovena koja ulazi u mlin na jednom kraju, napušta mlin na drugom kraju kao fino sirovinsko brašno. Osim ovog mljevanja u otvorenom krugu, sirovina se u novije izgrađenim tvornicama usitnjava u zatvorenom krugu. Djelomice samljeveni materijal vodi se iz prve komore mlina u separator koji strujom zraka odvaja sitne čestice od krupnih. Dovoljno sitne čestice idu u silos za gotovo sirovinsko brašno a odvojene krupnije čestice vraćaju se u mlin na daljnje mljevenje. Budući da je nemoguće kopati i dobivati sirovinu stalnog istog kemijskog sastava, nemoguće je održavati stalan sastav smjese samo točnim doziranjem komponenata. Zato se u modernim tvornicama sirovinsko brašno poslije analize korigira na traženi i ispravni sastav i homogenizira. Homogeniziranje sirovinskog brašna obavlja se pneumatski u posebnim silosima koji imaju dna od šupljikavih keramičkih pločica kroz koji prolazi fino raspršen komprimirani zrak koji fluidizira sirovinsko brašno.

Shematski prikaz suhog postupka dobivanja cementa predočen je na slici 20.



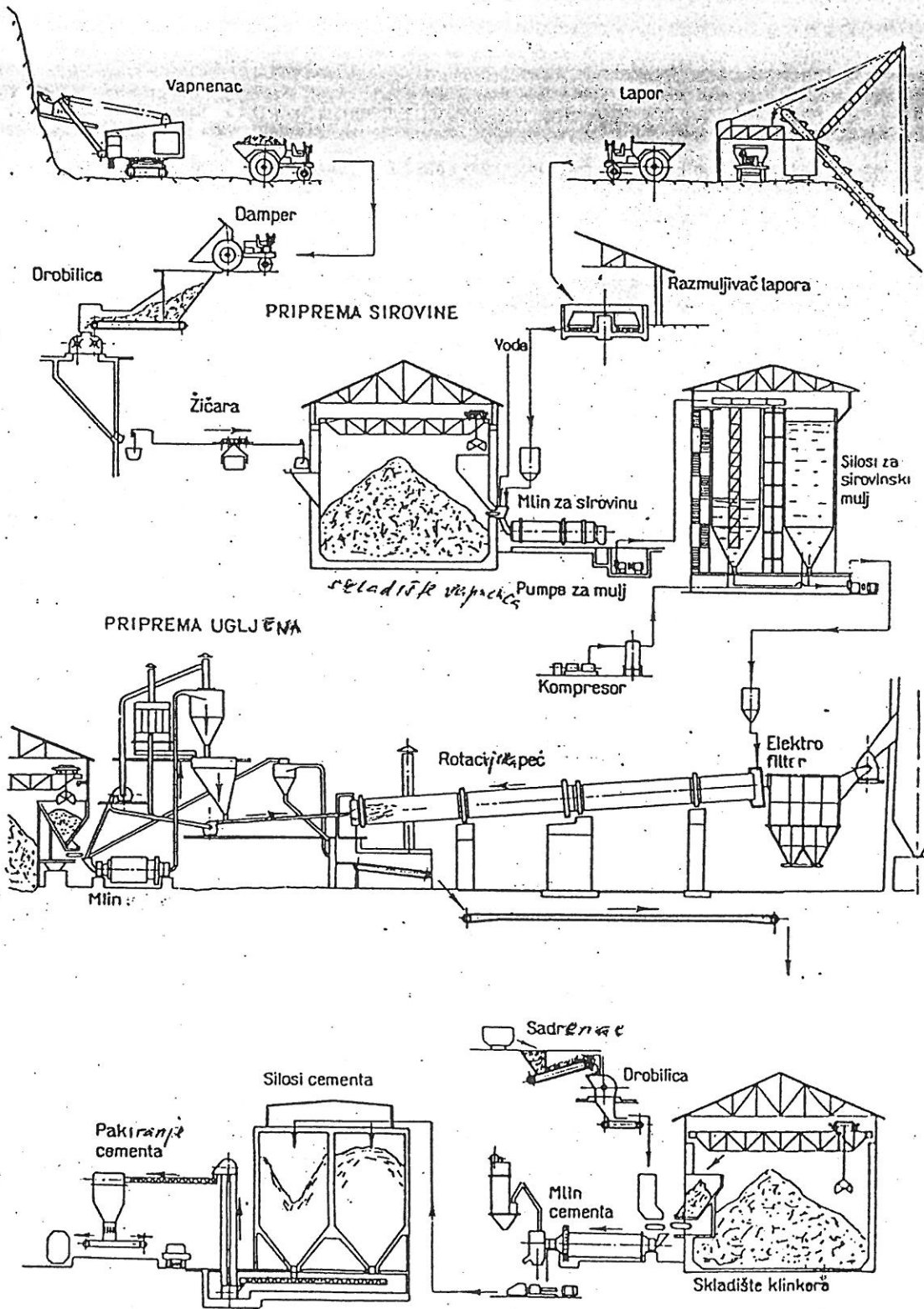
Slika 20

Mokri postupak

Kod mokrog postupka sirovini se kod mljevenja dodaje toliko vode (35 - 45 %) da se stvori mulj koji se daje pumpati. Mlinovi za mljevenje sirovinskog mulja analogni su mlinovima za suho mljevenje. Kod mljevenja u zatvorenom krugu sitne čestice se odvajaju pomoću klasifikatora ili hidroseparatora. Mulj s dovoljno usitnjenom sirovinskom smjesom sprema se u bazene ili silose a mješanje se obavlja pomoću komprimiranog zraka i okretne mješalice. Kod mokrog postupka se na jedinicu produkta troši manje energije nego kod suhog postupka. Uređaji za transport i mješanje odnosno homogenizaciju mulja su manja investicija nego uređaji za homogeniziranje brašna ali se kod mokrog postupka troši znatno više goriva za pečenje jer treba iz sirovine ispariti velika količina vode. Zbog toga su oba postupka jednako vrijedna a od sadržaja prirodne vlage sirovina ovisi koji će postupak biti ekonomičniji.

Shematski prikaz dobivanja cementa po mokrom postupku predložen je na slici 21.

Sirovinsko brašno ili mulj, nakon homogenizacije i korekcije kemijskog sastava odvodi se na pečenje koje je u tehnološkom i ekonomskom pogledu najosjetljivija faza proizvodnje. Kod pečenja se pomoću visokih temperatura plimova sagorijevanja sinterira sirovinska smjesa, kako bi u toj napola tekućoj materiji njene sastavne komponente mogle međusobno reagirati tj. stvarati nove kemijske spojeve koji cementu daju hidraulična svojstva. Kemijske promjene se



Slika 21

zbivaju postupno u pojedinim dijelovima peći, već prema temperaturama koje tamo vladaju.

Na temperaturama 100 - 200°C smjesa gubi vlagu. Iznad tih temperatura gubi se vođa kemijski vezana u glini. Te promjene se događaju u gornjem dijelu peći gdje sirovina ulazi tj. u zoni sušenja. Nakon što se sirovina spušta niže u peć, i zagrije na 500 - 1000°C, raspada se prvo magnezij-karbonat,



a zatim kalcijev-karbonat



što se događa u zoni kalciniranja. Stvaranjem CaO slobodog stvoren je prvi uvjet za stvaranje klinkera, jer se bazni CaO na visokoj temperaturi $\approx 1450^\circ\text{C}$ u navedenoj nižoj zoni sinteriranja u razmekšanoj masi spaja s kiselim SiO_2 ,

Al_2O_3 i Fe_2O_3 stvaraju minerale koji su sastavni dijelovi cementa.

Procesi sušenja sirovina i raspada oksida CaO i MgO su endotermni procesi dok su procesi spajanja CaO s kiselim oksidima egzotermni procesi koji oslobađanjem energije podižu temperaturu mase u peći.

Danas se za pečenje klinkera upotrebljavaju uglavnom dvije vrste peći:

- jamaste ili vertikalne peći
- rotacijske peći

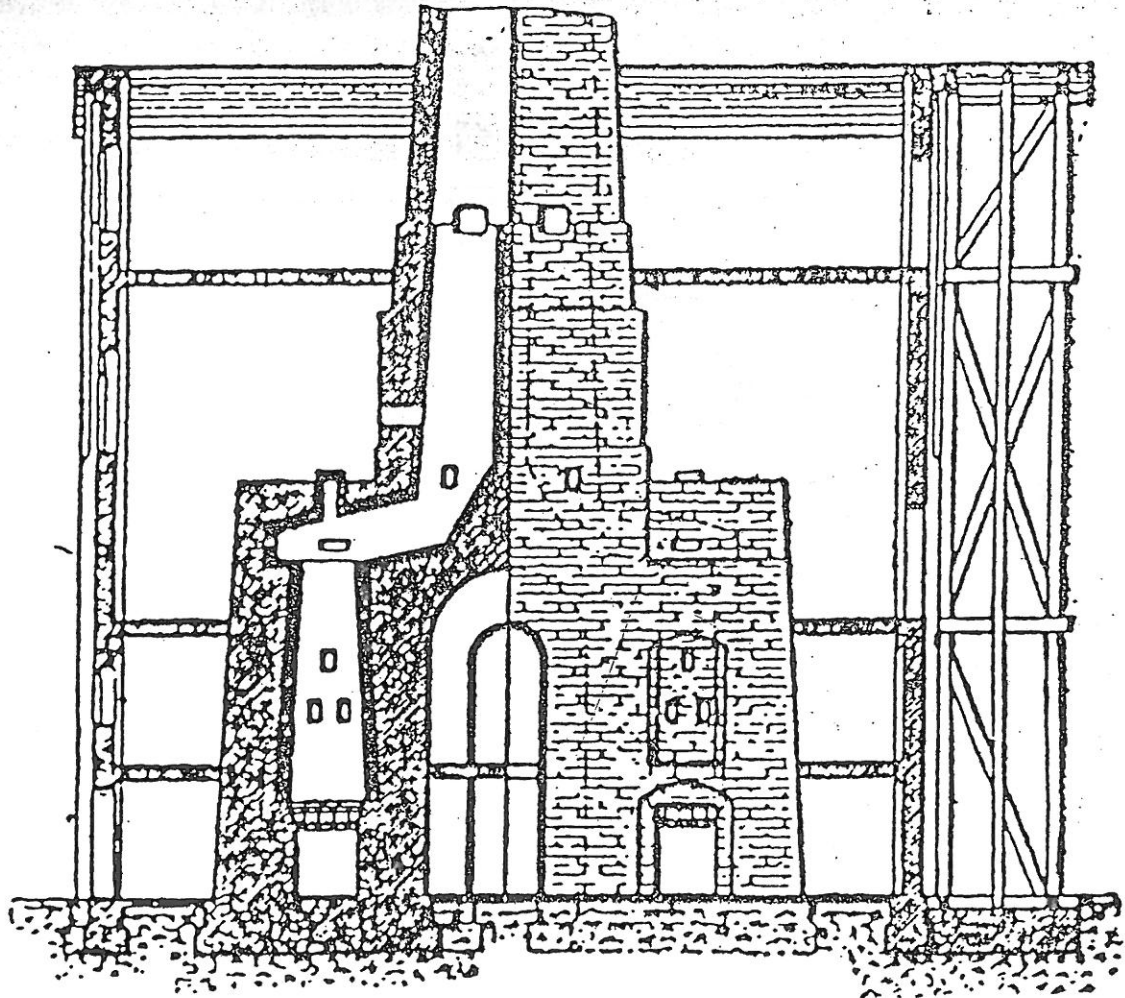
zone
- sušenje
- kalciniranje
- sinteriranje

Jamaste ili vertikalne peći

Pri samom početku proizvodnje portland-cementnog klinkera upotrebljavale su se jamaste ili vertikalne peći a gorivo je isključivo bio ugljen. Postojale su različite vrste jamastih ili vertikalnih peći koje su imena dobivale po njihovim autorima. Vertikalne peći su bile duboke 8-10 m, promjera 2,5 - 3 m. Proces proizvodnje se svodio na primješavanje ugljena laporu i ubacivanje takove smjese s vrha peći pri kontinuiranom postupku. Peći su obložene vatrostalnim materijalom a na dnu peći nalazi se okretni roštilj za drobljenje odnosno ispuštanje klinkera te ventilator za ubacivanje zraka radi izgaranja ugljena. Vertikalne su peći tijekom vremena usavršavane u pogledu povećanja učinka i smanjenja specifične potrošnje goriva. Maksimalni dnevni učinak najsvremenijih vertikalnih peći iznosi 170 t uz specifičnu toplinsku potrošnju 4,5 MJ/kg klinkera.

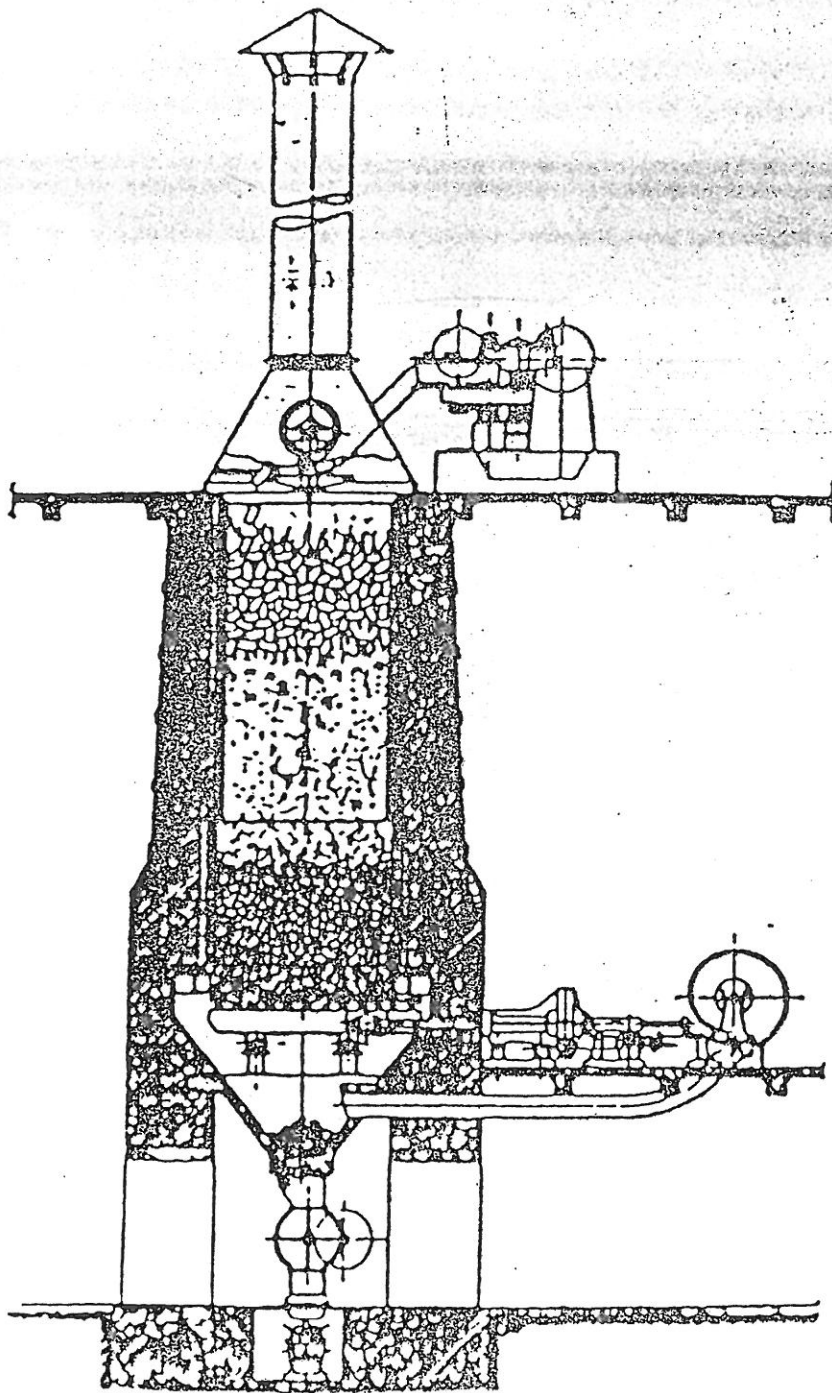
U našim tvornicama se više vertikalne peći ne upotrebljavaju a posljednja je nedavno zatvorena u tvornici cementa u Beočinu. Na slikama 22-25 predočeni su shematski prikazi pojedinih vertikalnih peći.

Ograničenost kapaciteta vertikalnih peći i velika potražnja za cementom inicirala je brojne konstruktore da razmišljaju o projektiranju horizontalnih rotacijskih peći za proizvodnju klinkera.



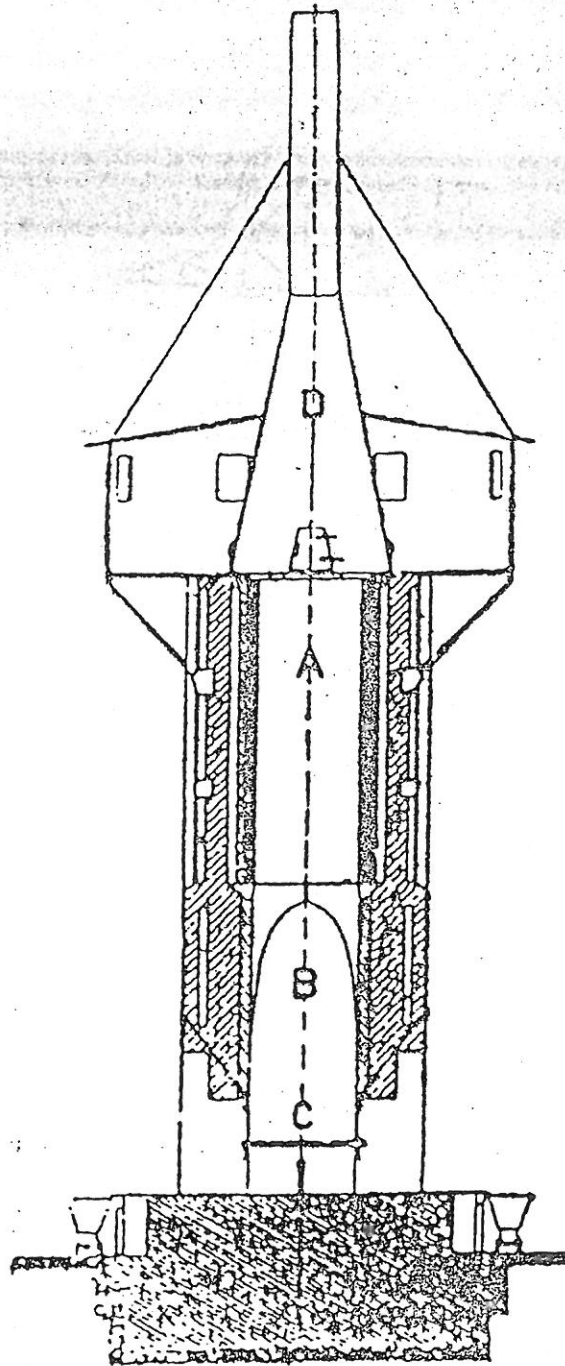
Slika 22

Vertikalna peć " Dietzsch "



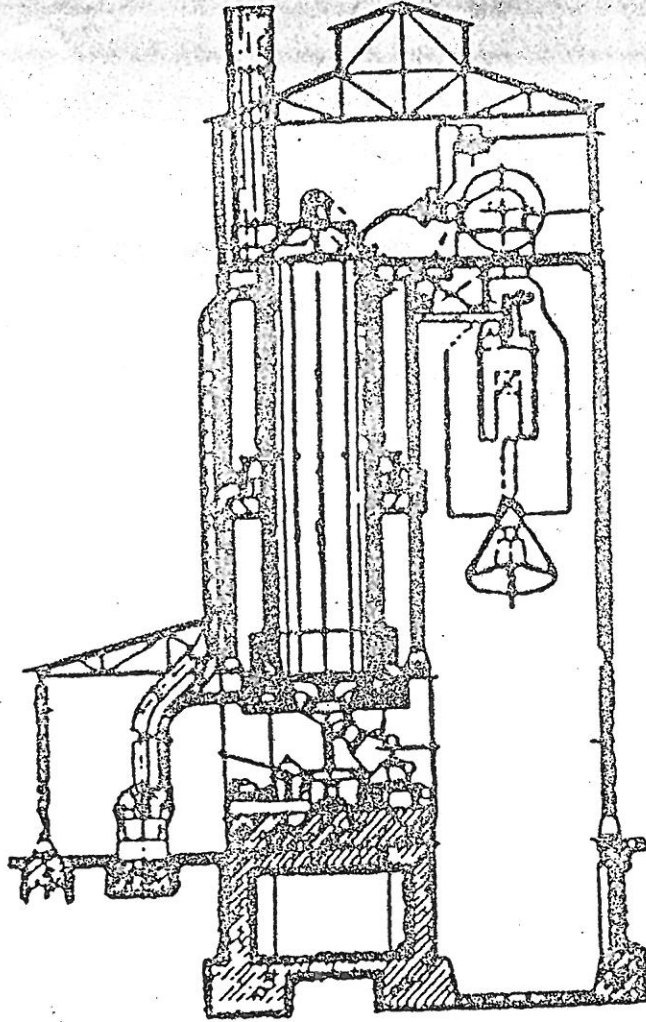
Slika 23

Vertikalna peć " Thiele "



Slika 24

Vertikalna peć " Schneider "



Slika 25

Vertikalna peć " Gruber "

Rotacijska peć

1885.god. Englez Ransome konstruirao je prvu rotacijsku peć duljine 25 m koja je instalirana u SAD.

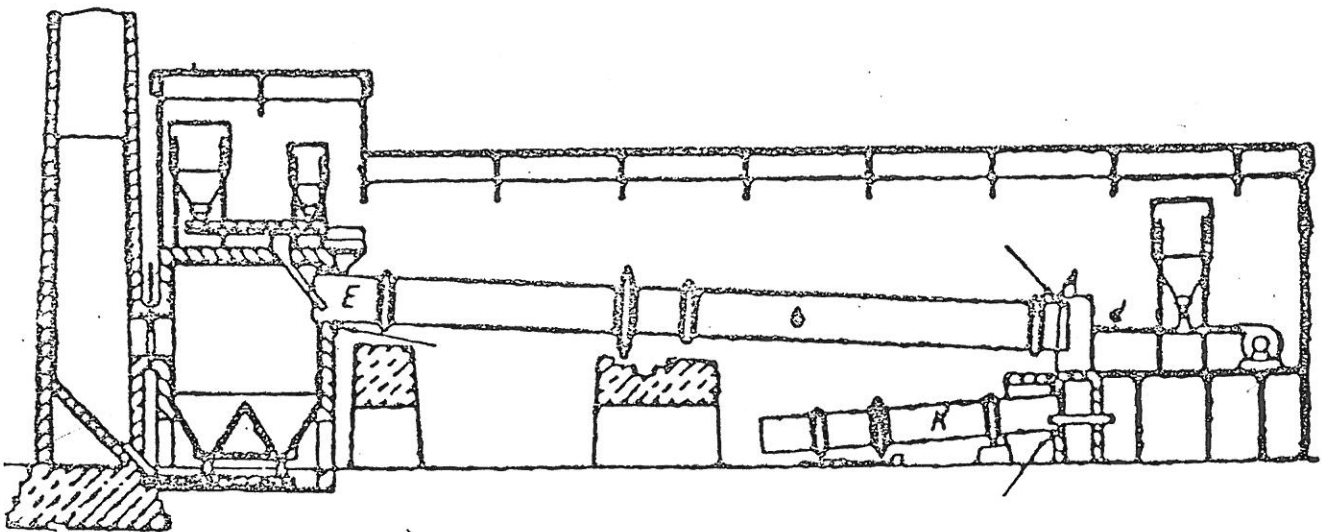
Prva rotacijska peć u našim krajevima uvezena je iz Njemačke 1908.god. i instalirana u Zagrebu. Primjenom rotacijskih peći za proizvodnju klinkera značajno se povećala proizvodnja cementa a smanjio se je broj utrošenih sati po jedinici proizvoda. Tijekom vremena dimenzije peći, promjer i duljina peći toliko su narasli da je dnevna proizvodnja po jednoj peći narasla i do 3000 tona klinkera.

Duljina peći iznosi 30 - 200 m, promjera 2 - 5 m a napravljene su od čeličnog lima, iznutra obložene vatrostalnim materijalom i postavljene pod blagim nagibom. Peć se polako okreće (1 - 1,5 okretaja/min.) pa se sadržaj peći u njoj pomiče jednoliko od gornjeg kraja peći prema donjem, gdje izlazi klinker. Nasuprot sirovini struje vrući plinovi koji nastaju sagorijevanjem goriva u plameniku na donjem kraju peći. Temperatura u peći raste prema tome od gornjeg, ulaznog kraja peći prema dolje, tako da se sirovina sve više zagrijava.

Veliki nedostatak rotacijskih peći ranijih generacija je **značajan** utrošak energije, više od 9 MJ/kg klinkera za mokri postupak gdje je sadržaj vlage u sirovinskoj pulpi čak 40%. Drugi uzrok tako velikom utrošku energije je visoka temperatura dimnih plinova nastalih izgaranjem goriva i dekarboniziranjem sirovinskog brašna koji su napuštali peć s temperaturom i do 1000°C. Ti vrući plinovi upotrebljavali su se u

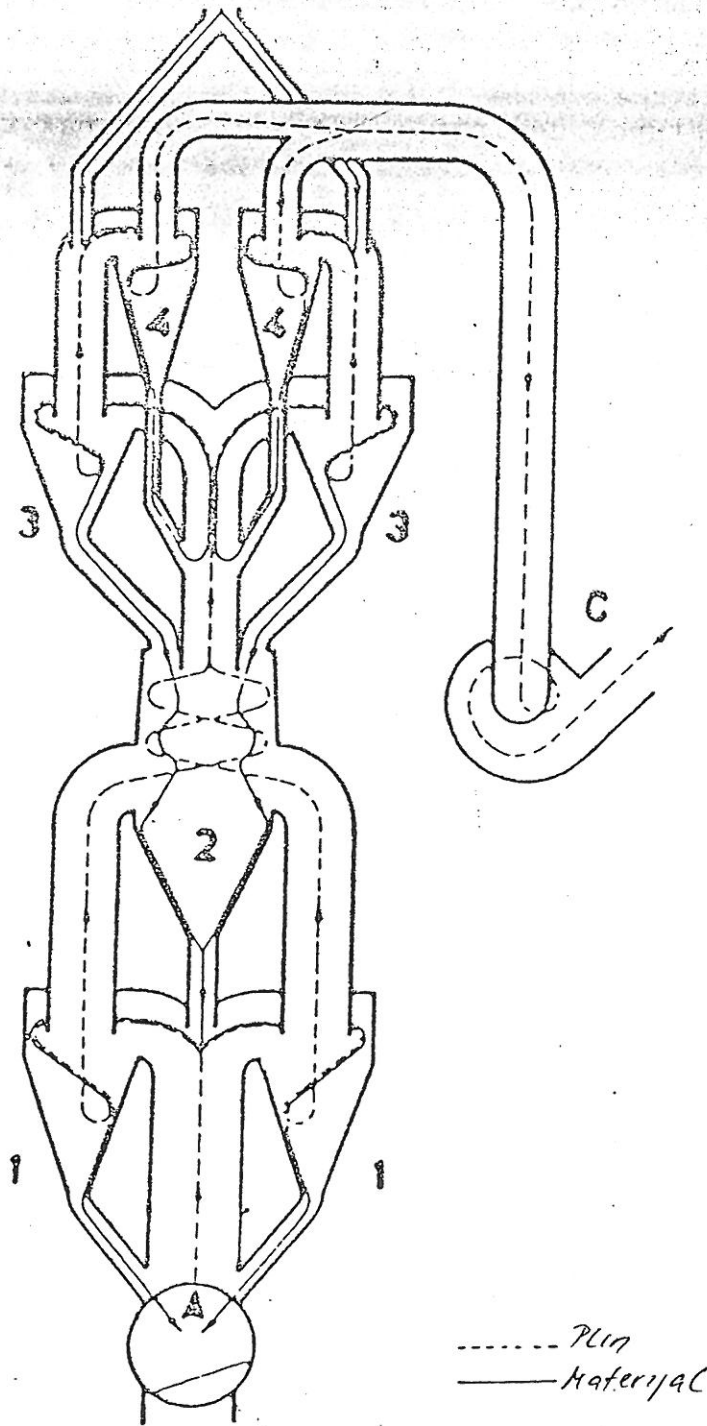
termoelektranama instaliranim neposredno uz rotacijsku peć a dobivena elektroenergija upotrebljavala se za pogon postrojenja u samoj tvornici cementa. S ciljem smanjenja gubitaka toplinske energije rotacijske su peći postajale sve dulje, čak i do 200 m, da bi se dimni plinovi na svom putu kroz peć što više ohladili, tj predali svoju toplinu dolazećem sirovinskom materijalu. Kao gorivo u rotacijskim pećima upotrebljava se fino samljeveni prah ugljena a upotrebljava se i ulje, mazut ili zemni plin. Kod upotrebe ugljena, on se mora osušiti i samljeti kao i sirovina za proizvodnju portlandcementa. Ventilator na donjem kraju peći propuhuje u peć kroz sapnicu plamenika ugljeni prah koji je pomješan s zrakom.

Shematski prikaz jednostavne rotacijske peći s početka XX stoljeća predočen je na slici 26.



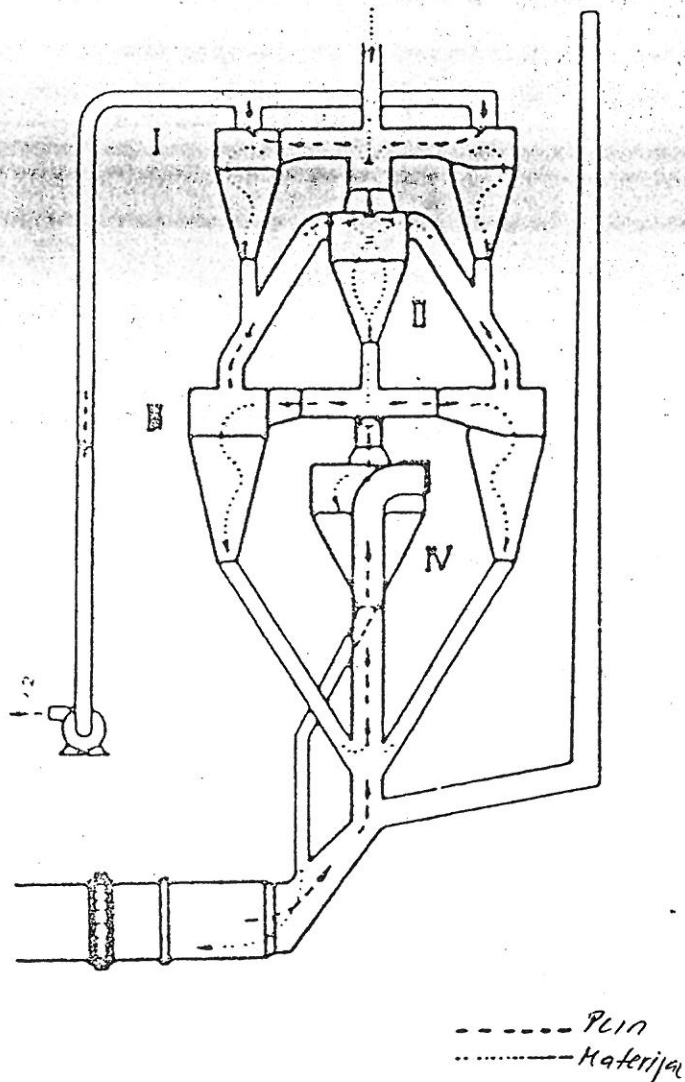
Slika 26

Nakon drugog svjetskog rata rotacijske peći dograđene su s izmjenjivačem topline. Polako se napušta mokri postupak i stvara se nova generacija rotacijskih peći čiji se tehnološki postupak definirao kao suhi postupak s izmjenjivačem topline. Izmjenjivači topline su u principu ciklonskog tipa. U njima dolazi do vrlo intenzivne izmjene topline koja s vrućih dimnih plinova prelazi na sirovinsko brašno koje putuje u protustruji. Na taj način se sirovinsko brašno predgrijava u izmjenjivaču topline do temperature od 800 - 900°C djelomice dekarbonizira i tek tada ulazi u rotacijsku peć na daljnji proces sinteriranja. Takovo unapređanje procesa uključivanjem ciklonskog izmjenjivača topline donio je pad specifičnog utroška topline na oko 3,3 MJ/kg klinkera. Svaka rotacijska peć iz bilo koje generacije opremljena je i hladnjakom koji može biti različite tehničke izvedbe, roštiljni, rotacijski ili vertikalni a funkcija mu je uvijek ista, hlađenje klinkera s jedne i zagrijavanje sekundarnog zraka za izgaranje goriva s druge strane. Na slikama 27 i 28 predočene su dvije izvedbe izmjenjivača topline.



Slika 27

Izmjenjivač topline Polysius Dopol



Slika 28

Izmjenjivač topline Wedag

Najnovija generacija rotacijskih peći su peći s pretkalciniranjem. Potrebna količina topline za proces kalciniranja dovodi se zapravo u donji dio vertikalnog izmjenjivača topline u posebnu komoru za izgaranje koju nazivamo pretkalcinator (Clash, Calciner, Piroklon itd.). Gorivo izgara u pretkalcinatoru u suspenziji sirovinske prašine dajući najviše topline tamo gdje je ona za odvijanje procesa

pečenja najpotrebnija. Zbog toga se na tom mjestu ili preciznije rečeno uzduž čitavog izmjenjivača topline povećava razlika temperatura vrućih dimnih plinova i sirovinskog brašna upravo tamo gdje se odvijaju endotermni procesi pečenja sirovina, što je sa stajališta prijelaza topline povoljno. Dovedena toplina u pretkalcinator rotacijske peći nije dodatna toplina sustavu, već je to dio topline koji se istodobno reducira na glavnom gorioniku na ulazu u peć. Prema današnjim iskustvenim podacima dio topline koji se dovodi u pretkalcinator iznosi od 25 do 50 %. Rezultat izgaranja dijela goriva u pretkalcinatoru je postizavanje stupnja završetka procesa dekarbonizacije karbonata u sirovini i do 95 % prije ulaska u rotacijski dio peći. Sama rotacijska peć u izvedbi s pretkalcinatorom je znatno kraća i manjeg promjera od klasičnih izvedbi za jedan te isti učinak, što omogućava konstruktorima velike prednosti pri konstrukcijama:

- smanjenje duljine rotacijskih peći
- smanjenje promjera rotacijskih peći
- smanjenje potrebnog prostora za izgradnju tvornice cementa
- povećanje specifičnog učinka peći, t/m^3 , po danu pri istom promjeru peći
- smanjenje specifično toplinskog opterećenja zone sinteriranja (MJ/m^2)
- povećanje mogućnosti izgradnje većih jediničnih kapaciteta čak i do 8000 tona klinkera na dan
- smanjenje ovalnosti rotacijske peći
- produljenje vijeka vatrostalnog ozida peći

- povećanje mogućnosti upotrebe sirovina s povećanim sadržajem alkalija
- povećanje mogućnosti upotrebe manje vrijednih ili nekonvencionalnih goriva koja mogu izgarati u pretkalcinatoru.

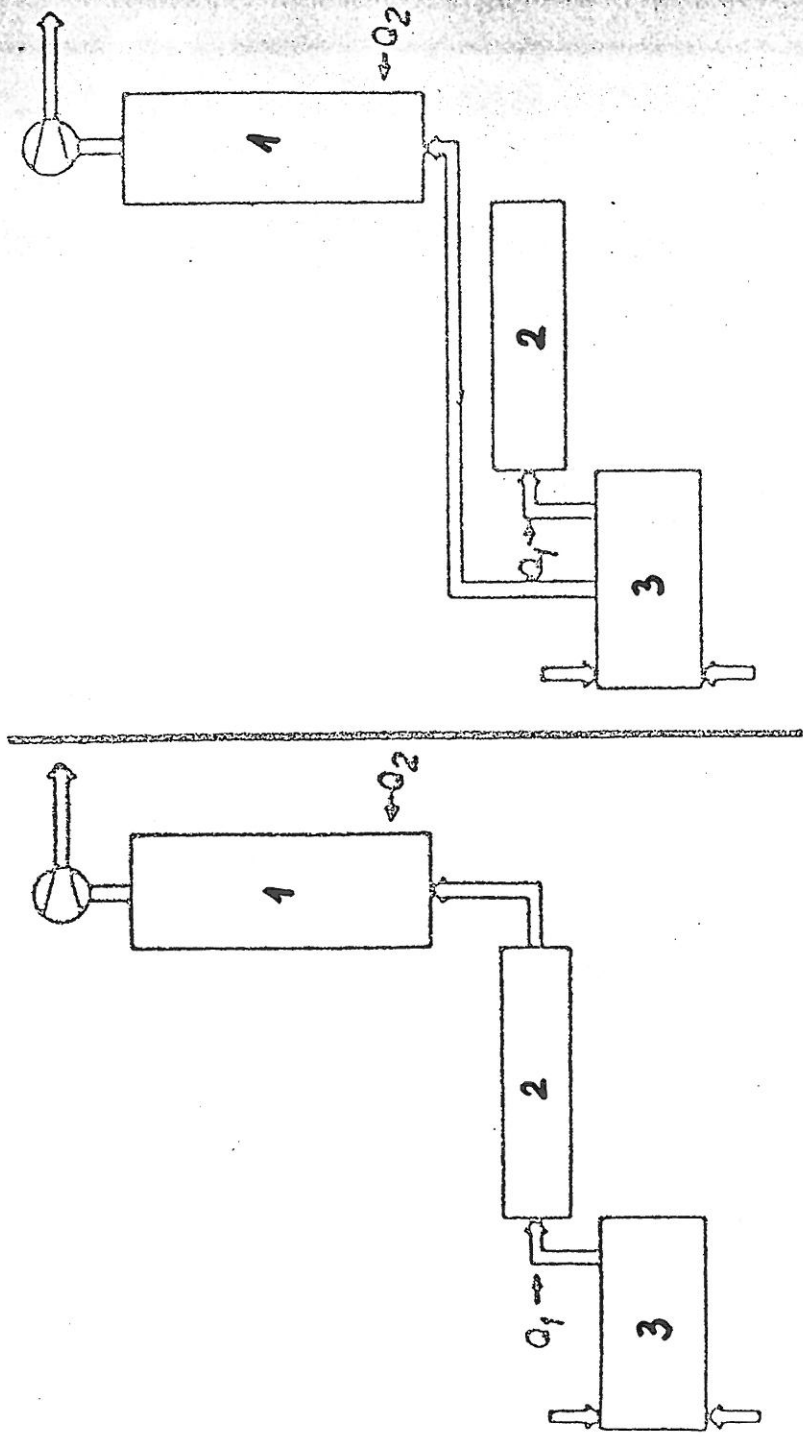
Kod rotacijskih peći s pretkalcinatorom postoje два različita sustava s obzirom na način dovođenja potrebnog sekundarnog zraka za izgaranje goriva u pretkalcinatoru.

Jedan način dovođenja zraka je posebnim vodom iz hladnjaka, a drugi je način dovođenja dodatnog zraka kroz samu rotacijsku peć.

Shematski prikaz sustava rotacijskih peći s pretkalciniranjem s posebnim dovodom zraka i dovodom zraka kroz peć predložen je na slici 29.

Kapacitet rotacijske peći ovisi o njihovoj veličini i kreće se od 100 - 33000 t/dan. Klinker se zatim transportira u halu klinkera na odležavanje. Mljevenje klinkera je kao i usitnjavanje sirovine, podijeljeno na drobljenje, mljevenje i fino završno mljevenje.

Kod mljevenja se dodaje klinkeru 2 - 5 % sadrenca radi usporavanja vezanja. I ostali eventualni dodaci cementu kao primjerice zgura, pucolani, elektrofilterski pepeo itd., dodaju se klinkeru kod mljevenja. Obični portland cement se melje na finoću 8-12 % ostatka na situ 4900 ok/cm² a portland-cement visoke početne čvrstoće na 1-5 % ostatka na istom situ. Poslije mljevenja cement se sprema u silose, odakle se uzima za pakiranje i otpremu.



Slika 29

- 1. izmjenjivač topline
- 2. rotacijska peć
- 3. hladnjak klinkera

Bilansa energije pri proizvodnji portland-cementnog klinkera

Tijekom pečenja sirovina pri proizvodnji portland-cementnog klinkera odigravaju se brojni endotermni i egzotermni procesi.

Endotermni procesi pri pečenju klinkera:

	kJ/kg klinkera
-zagrijavanje sirovine od 20 na 450°C	752
-dehidratacija glinenih minerala	167
-zagrijavanje sirovine od 450 do 900°C	815
-disocijacija kalcij- i magnezij-karbonata	1985
-zagrijavanje kalciniranog produkta s 900 na 1400°C	922
-potrebna toplina taljenja	104
Ukupno potrebna toplina za endotermne procese	4345

Od ukupno 4345 kJ/kg klinkera dio topline se oslobađa i istodobno se upotrebljava pri procesu u egzotermnim procesima.

Egzotermni procesi pri pečenju klinkera:

	kJ/kg klinkera
-egzotermna kristalizacija dehidratiziranih minerala u glini	42
-egzotermna toplina formiranja minerala klinkera	418
-hlađenje klinkera od 1400 na 20°C	1505

	kJ/kg klinkera
-hlađenje ugljičnog dioksida s 900 na 20°C	502
-hlađenje nastale vodene pare s 500 na 20°C	84
Ukupno oslobođena toplina	<u>2551</u>

Razlika dovedene i oslobođene topline pri pečenju cementnog klinkera iznosi 1794 kJ/kg klinkera a to je količina topline potrebna za pečenje 1,6 kg sirovine uz nastajanje 1 kg klinkera.

Bilansa topline rotacijske peći s izmjenjivačem topline:

A. Dovedena toplina

	kJ/kg	%
- izgaranje goriva	3240	97.5
- toplina goriva	20	0.6
- primarnim zrakom	59	1.8
- sirovinam	2	0.1
<u>ukupno dovedena toplina</u>	<u>3321</u>	<u>100</u>

B. Odvedena toplina

- za pečenje klinkera	1754	52.8
- za isparavanje vode	13	0.4
- s klinkerom	124	3.7
- dimnim plinovima	686	20.6
- zrakom za hlađenje	474	14.3
- prašinom iz elektrooptprašivača	2	0.1
- isijavanjem peći	124	3.7
- isijavanjem hladnjaka	17	0.5

	kJ/kg	%
- isijavanjem izmjenjivača topline	80	2.4
- ostali gubici(neutvrđeni)	47	1.5
<hr/>	<hr/>	<hr/>
Ukupno odvedena toplina	3321	100

Iz tih podataka izračuna se toplinska efikasnost rotacijske peći, a to je odnos teorijske potrebne topline za pečenje klinkera i ukupno dovedene topline $1754/3321 \times 100 = 52.8 \%$. Iz bilanse topline je vidljivo da su u sustavu proizvodnje najveći gubici topline u otpadnim dimnim plinovima pa se zbog toga u proizvodnji toj činjenici posvećuje maksimalna pozornost.

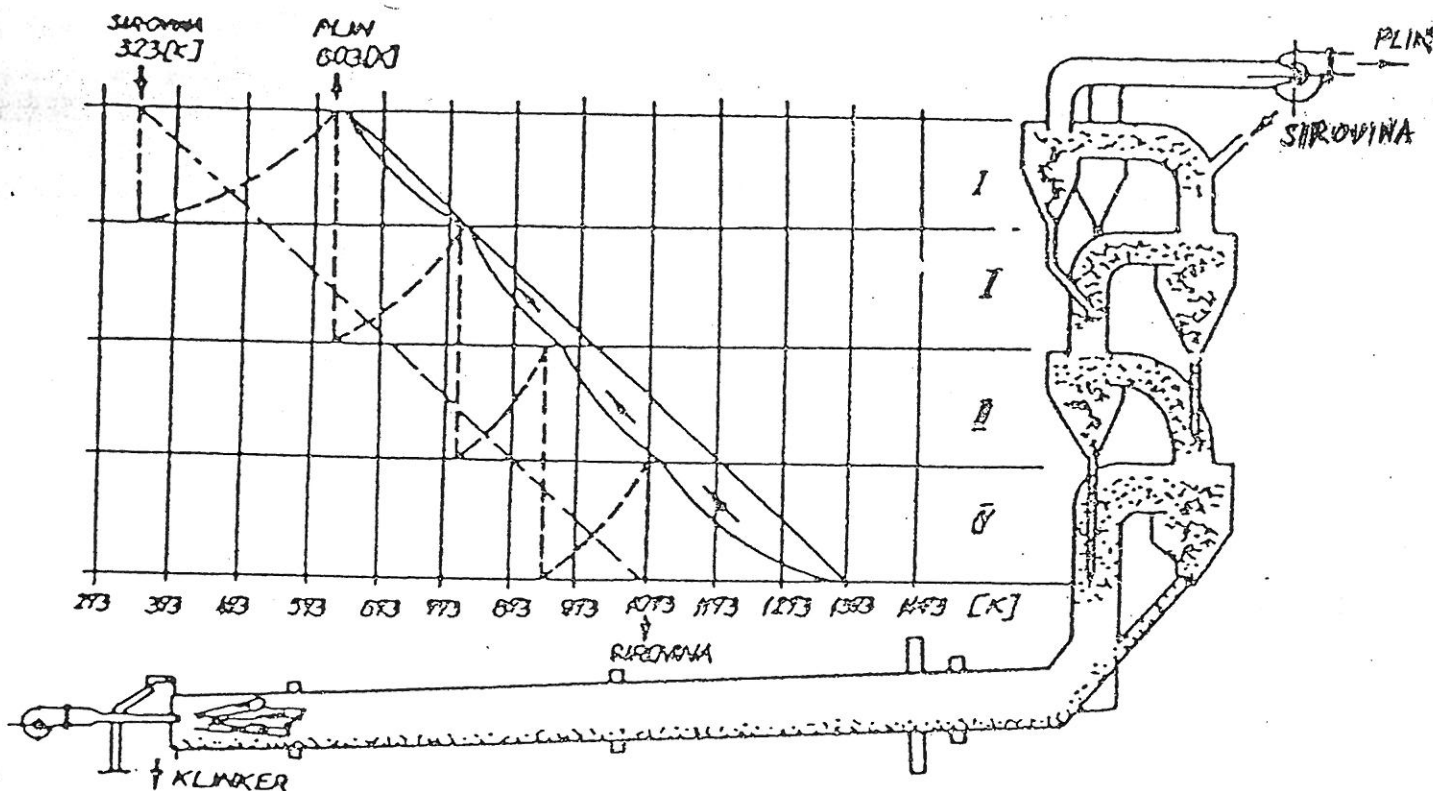
Bilansa topline hladnjaka

	kJ/kg	%
A Dovedena toplina		
- vrućim klinkerom	1483	99.1
- zrakom za hlađenje	13	0.9
<hr/>	<hr/>	<hr/>
Ukupno dovedena toplina	1496	100
B Odvedena toplina		
- gubitak topline klinkerom	70	4.8
- gubitak topline zračenjem i konvekcijom	17	1.1
- otpadnim zrakom iz hladnjaka	498	34.0
- sekundarnim zrakom	883	60.1
<hr/>	<hr/>	<hr/>
Ukupno odvedena toplina	1468	100

Iz toplinske bilanse hladnjaka izračunava se stupanj djelovanja hladnjaka.

Stupanj djelovanja hladnjaka je količina topline vraćena natrag u peć preko sekundarnog zraka za izgaranje goriva, u odnosu na ukupno dovedenu toplinu u hladnjak vrućim klin-kerom. U prethodnom slučaju iznosi $883/1468 \times 100 = 60\%$.

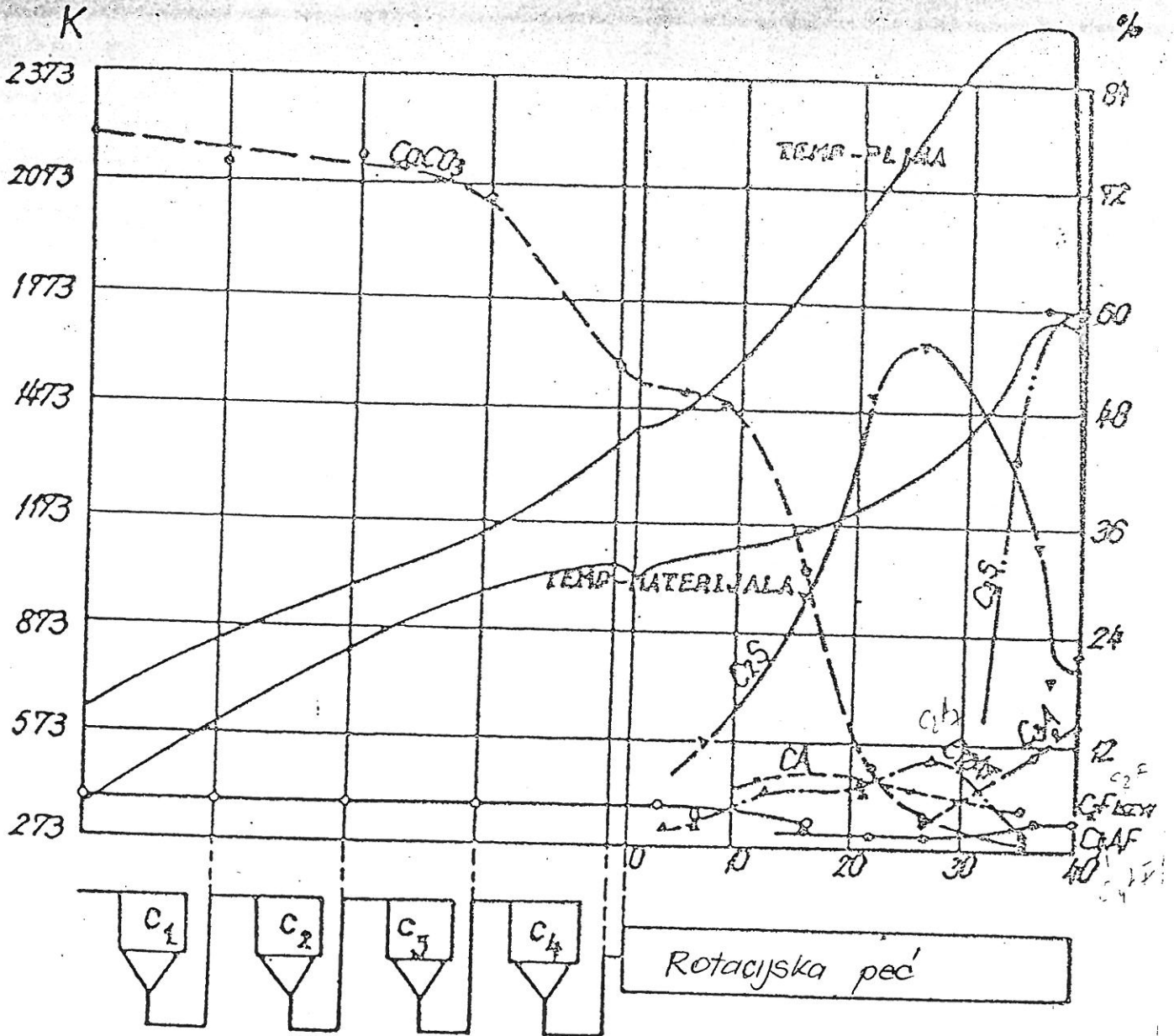
Dijagram temperatura sirovina i plinova u rotacijskoj peći s ciklonskim izmjenjivačem prikazan je na slici 30.



Slika 30

Bredočeni izmjenjivač topline sastoji se iz četiri stupnja ciklona od kojih je gornji dvostruki radi efikasnije izmjene topline.

Nastajanje minerala klinkera u rotacijskoj peći s izmjenjivačem tpoline u ovisnosti o promjeni temperature prikazan je na slici 31.

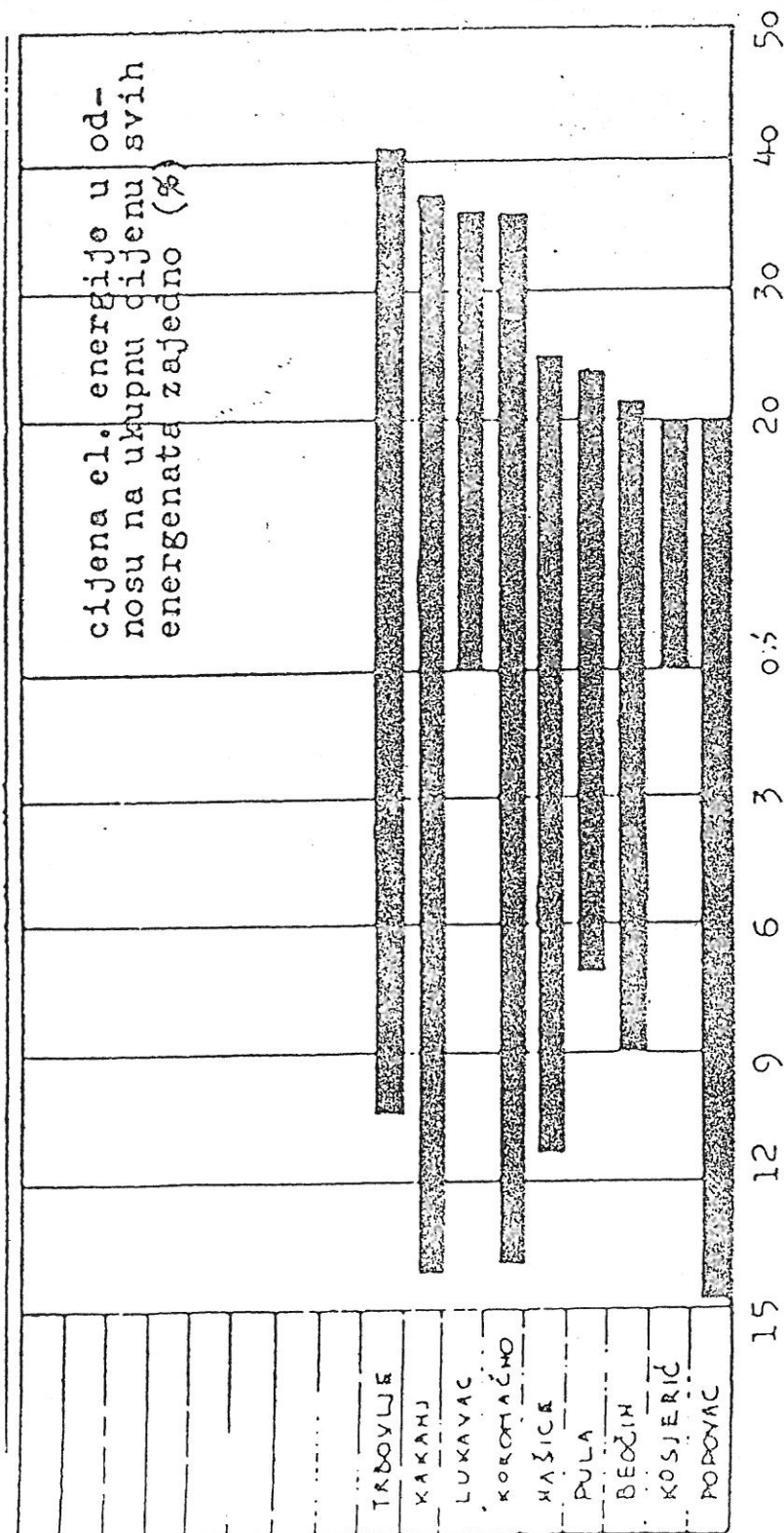


Slika 31

Proces pečenja kao što je predočeno na slici 31 ovisi o promjeni temperature. Sirovina ide u protustruji vrućih dimnih plinova, suši se, kalcinira do 900°C, nastali minerali

klinkera do 1350°C, pri tom se stvara djelomice topiva faza iz koje pomovo kristaliziraju minerali klinkera za vrijeme hlađenja na temperaturi od oko 1250°C.

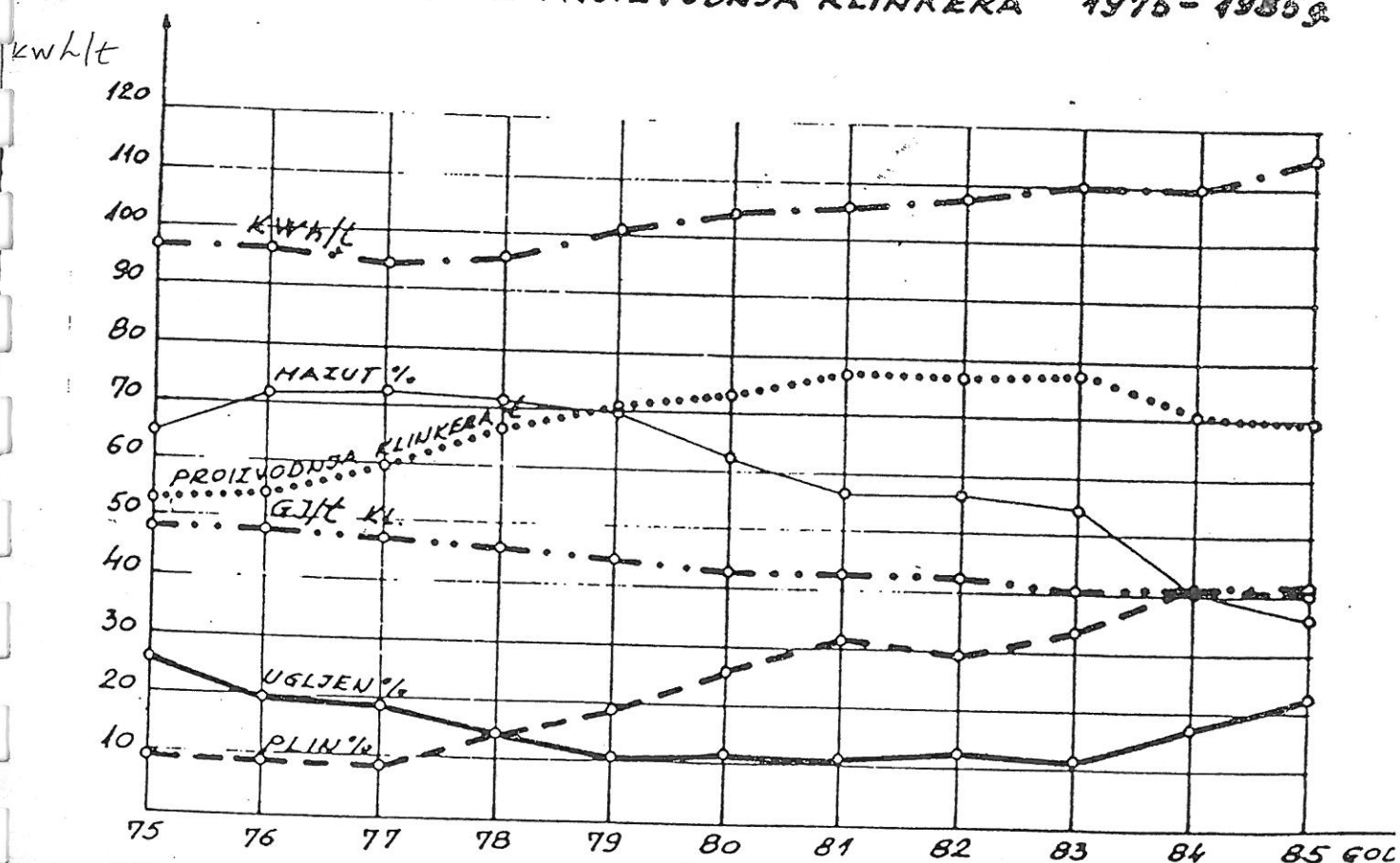
U sljedećoj tabeli prikazana je cijena el.energije u odnosu na ukupnu cijenu svih energenata zajedno (%).



Industrija cementa u Jugoslaviji razvijala se na uvoznoj opremi i tehnologiji jer domaći proizvođači elektrostrojne opreme nisu značajnije razvijali ovu djelatnost. Proizvođači cementa su opet uložili maksimalni napor s ciljem povećanja produktivnosti proizvodnih linija, smanjenju utroška energije i razvoju proizvodnje različitih kakvoća cementa prema zahtjevima domaćeg i stranog tržišta.

Na slici 32 predočeno je kretanje utroška pojedinih vrsta goriva, specifični utrošak topline, specifični utrošak elektroenergije i proizvodnje klinkera u razdoblju 1975-1985. godine u cementnoj industriji Jugoslavije.

KRETANJE POTROŠNJE ENERGIJE U INDUSTRIJI CEMENTA JUGOSLAVIJE TE PROIZVODNJA KLINKERA 1975-1985.



Slika 32

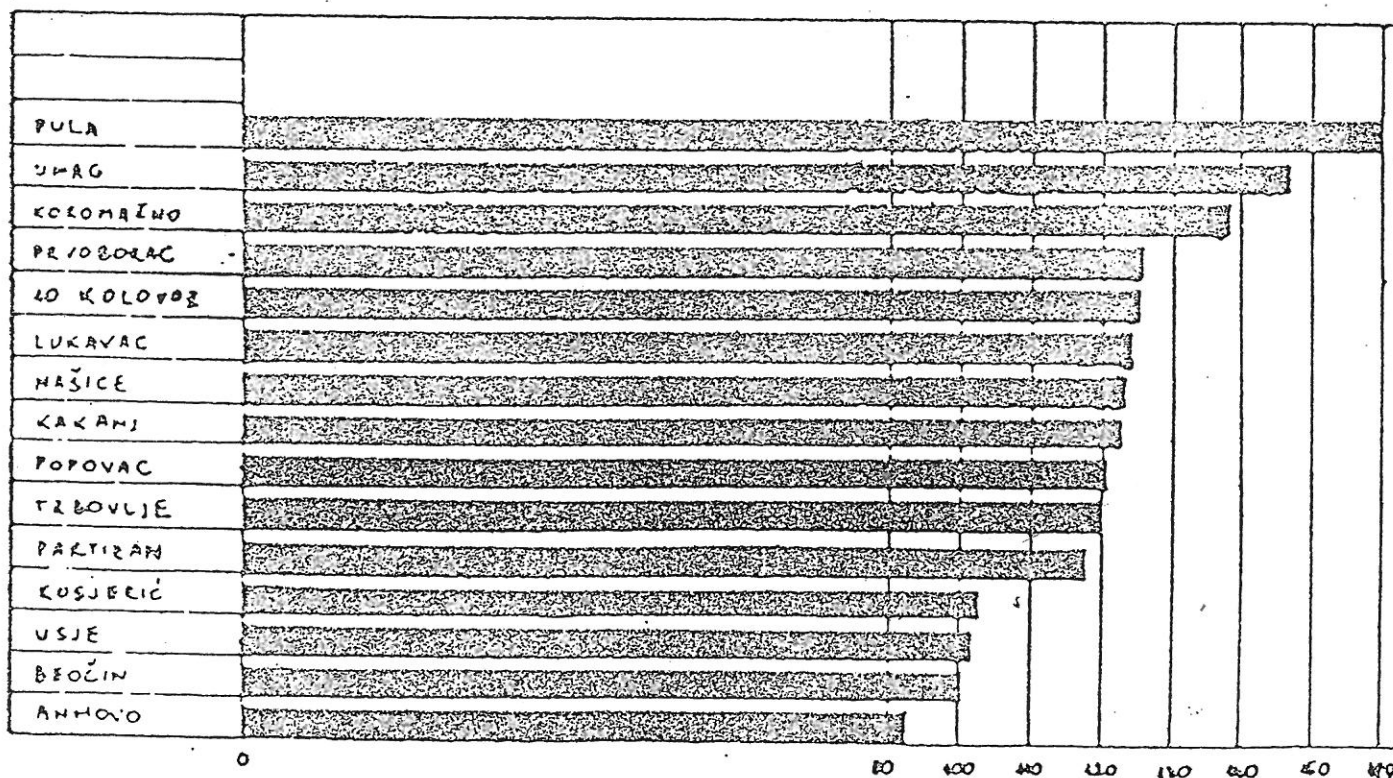
Proizvodnja klinkera dostigla je maksimum 1983.god. u količini 7,820.000 tona a od 1983.god. bilježi pad. Specifični utrošak toplinske energije po jedinici proizvoda od 1975. godine bilježi pad i dostiže minimalnu vrijednost upravo 1983.god. Udio ugljena kao izvora toplinske energije u 1975. godini je bio 26,24 % a ta vrijednost pada do 1981.god. na 11,11%, a to je razdoblje kada su se vertikalne peći za proizvodnju zatvarale. Od tada udjel toplinske energije i ugljena postupno raste zahvaljujući djelomičnom uvođenju ugljena u rotacijske peći da bi u 1985.god. dostigla vrijednost od 26,01 %. Specifični utrošak energije u tim posljednim godinama beznačajno raste što dokazuje da uvedeni ugljan nije poremetio racionalnost proizvodnje odnosno da je postupak pripreme i loženja ugljenom postavljen na tehnički ispravan način. Utrošak elektroenergije konstantno raste u promatranom razdoblju što dokazuje da se naša cementna industrija oslanja na suvremeno koncipirana tehnička rješenja. Dosadašnja iskustva u upotrebi antracita kao nisko reaktivnog goriva pokazala su se dosta uspješnim s tehnološko sigurnosne i gospodarstvene točke gledišta. Antracit se loži u kombinaciji s mazutom na glavnom gorioniku ili zajedno sa sirovinskim brašnom po istosmjernom postupku. Specifična potrošnja toplinske energije od 1955. do 1985. godine predočena je u tablici 11.

Godina	kJ/kg klinkera
1955	6.721
1965	6.048
1970	5.405
1975	4.815
1980	4.276
1985	4.042

Tablica 11

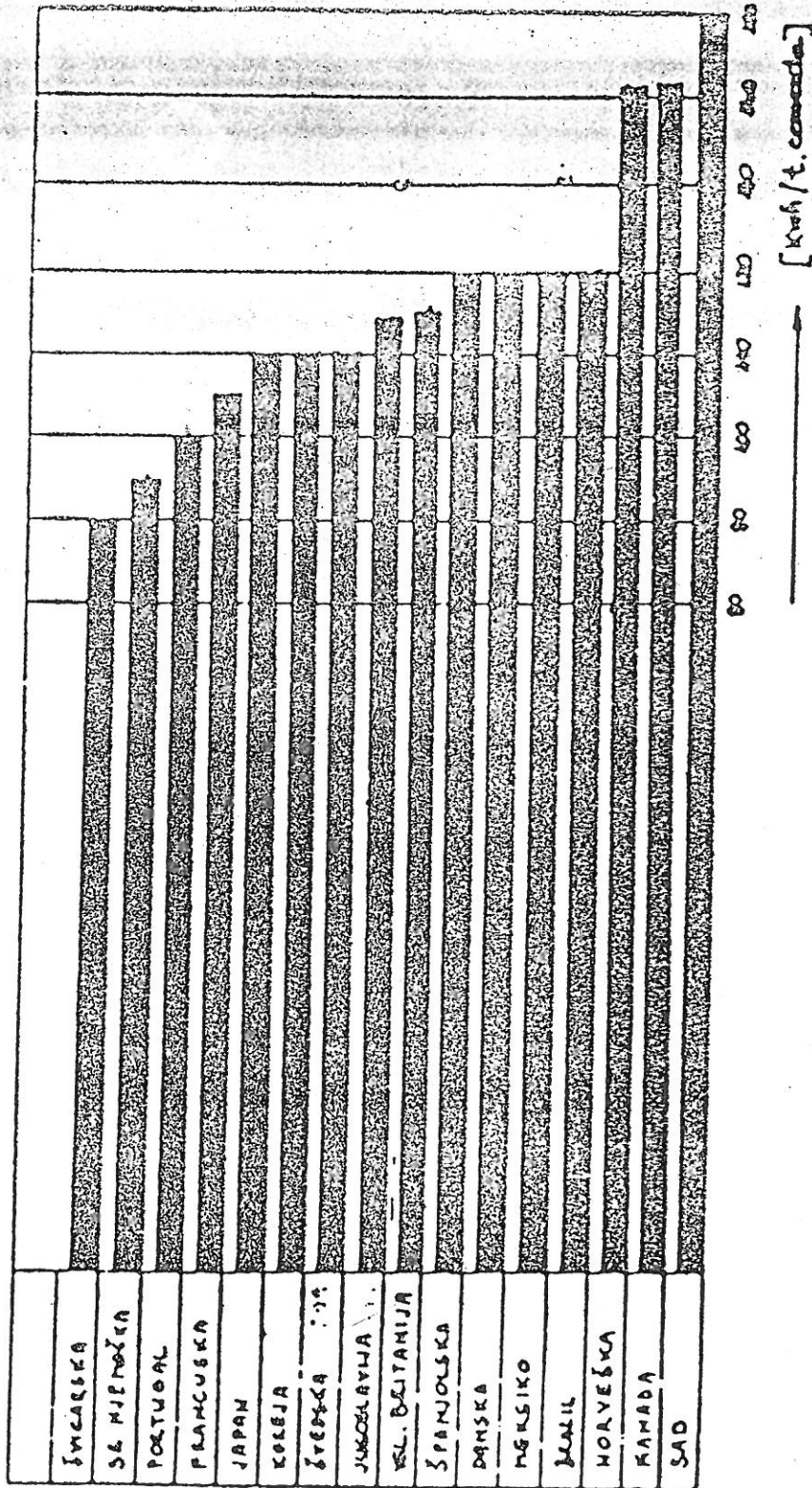
Značajno smanjenje potrošnje topline od 1955. godine najviše je rezultiralo prestankom rada vertikalnih peći te izgradnjom modernih postrojenja za proizvodnju klinkera u rotacijskim pećima s izmjenjivačem topline.

Specifični utrošak električne energije u Jugoslaviji i u svijetu predočen je u tablicama 12 i 13.



Tablica 12

20/1/7



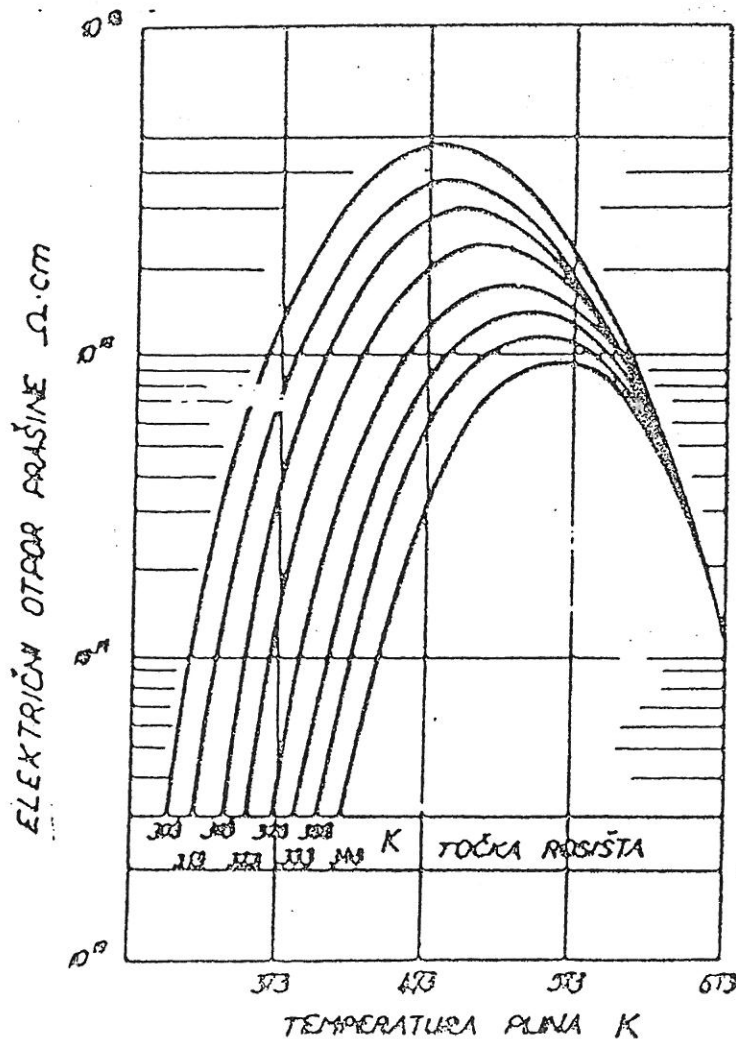
Tablica 13

Zaštita okoliša u industriji cementa

Tehnološki proces proizvodnje cementa prati pojava nastajanja znatnih količina otpadne prašine koja zagađuje okoliš. Svaka pojedina proizvodna faza izvor je prašine koja na svu sreću ne djeluje jako štetno na zdravlje ljudi koji rade u toj industriji ili borave u njenoj neposrednoj blizini. Nažalost, ta prašina nemilosrdno devastira prirodni okoliš i zagađuje velika prostranstva. Mnoge su zemlje u svijetu donijele standarde kojima se ograničava prašina svake proizvodne faze u tvornicama cementa. U Jugoslaviji je izrada standarda u toku. Uglavnom za zadovoljenje vanjskih standarda potrebno je u jednoj tvornici cementa profiltrirati 25 m^3 zraka odnosno plina po jednom kilogramu cementa.

Za odstranjivanje prašine svih izvora tvornice cementa troši se svaki četvrti dinar od ukupnih investicijskih ulaganja u opremu jedne tvornice a troškovi otprašivanja u tvornici cementa su 5 - 7 % od ukupnih proizvodnih troškova. U cementnij se industriji kao standardni dijelovi opreme upotrebljavaju elektrootprašivači zbog svoje visoke učinkovitosti otprašivanja, relativno jednostavne izvedbe, jednostavnog rukovanja i drugih prednosti. Uređaj se sastoji iz kovinskog kućišta u kojem su paralelno poredani prolazi za plin koji nosi čestice prašine. Ovi se prolazi sastoje od emisijskih i taložnih elektroda, među kojima je električni napon 60 000 do 70 000 V. Uslijed električnog napona čestice prašine pri svakom prolazu između elektroda se ioniziraju i hvataju na taložne elektrode te se na pogodan mehanički način otresu u dno kućišta i odatle transportiraju u silos

sirovinskog brašna. Učinkovitost elektrootprašivača ovisi o brzini plina koji se otprašuje, površini taložnih elektroda i količini plina te o električnom otporu prašine. Vlažnost i temperatura plina rezultiraju zajednički kao rosišta plina pa se stupanj otprašivanja elektrootprašivača može utvrđivati kao međuovisnost električnog otpora prašine i temperature plina odnosno suspenzije čestica prašine u plinu. Na slici 33 predložen je dijagram ovisnosti električnog otpora prašine o temperaturi plina kod različitih točaka rosišta.



Slika 33

Iz dijagrama je vidljivo da se sniženjem temperature plina snizuje rosište odnosno pada električni otpor prašine i dolazi se u područje efikasnog djelovanja elektrootprašivača. Ovi uvjeti se dosta lako postižu ako tehnološki proces radi u tzv. direktnom pogonu, što znači, da vrući dimni plinovi napuštajući izmjenjivač topline peći prolaze kroz mlin sirovina, obavljajući sušenje sirovine gdje se istodobno hlade i vlaže vodenom parom. Ako u praksi nema tzv. direktnog pogona svrsihodno je radi efikasnog otprašivanja elektrootprašivača ugraditi toranj za kondicioniranje plinova. I pored tehničke jednostavnosti uređaja za otprašivanje, pojava zagađivanja okoliša naših tvornica je česta. Problem je uglavnom u nepoštivanju tehnološke discipline. Radi problema zagađivanja okoliša u Jugoslaviji su zaustavljene dvije relativno nove tvornice cementa u Zagrebu 1988. godine i u Plevljima 1988. godine.

Oznake cementa

- | | |
|---|----------|
| - Portland cement | PC k |
| - Portland cement s dodatkom zgure | PC nzk |
| - Portland cement s dodatkom pucolana | PC mpk |
| - Portland cement s dodatkom zgure i pucolana | PC nzmpk |
| - Metalurški cement | M nz |
| - Pucolanski cement | P mpk |

Značenje oznaka

PC -portland cement

K -klasa cementa prema propisanoj minimalnoj čvrstoći
na pritišak

n - % zgure

z -oznaka za zguru

m - % pucolana

p - oznaka pucolana

M -oznaka za metalurški cement

p -oznaka za pucolanski cement

PC 45 portland-cement čvrstoće na tlak
45 MPa nakon 28 dana

PC 25z 35 portland cement s 25 % zgure čvrstoće
35 MPa nakon 28 dana

Mogu postojati i dodatne oznake:

PC 25z 35s s: znači da se radi o cementu s sporim
prirastom čvrstoće u prvim danima

PC 25z 35b b,cemant s brzim prirastom čvrstoće u
prvim danima

Vrste cementa

1.Standardni cementi

1.1.Portland cement

1.2.Portland-cement s dodatkom zgure

Portland-cement s dodatkom zgure dobiva se finim mljevenjem
portland-cementnog klinkera s maksimalno 30 % zgure(šljake,
troske)uz dodatak sadrovca.Ovaj cement ima svojstva običnog

portland-cementa a kako zgura ima polaganu hidrataciju i nisku toplinu hidratacije upotrebljava se u hidrograđevinskim radovima. Otporan je na kemijske utjecaje.

1.3. Portland-cement s dodatkom pucolana

Portland-cement s dodatkom pucolana dobiva se finim mljevenjem portland-cementnog klinkera s najviše 30 % pucolana uz dodatak regulatora vezanja. Ima slična svojstva kao i PC s zgurom pa mu je i upotreba ista. Otporan je kemijske utjecaje.

1.4. Portland-cement s dodatkom zgure i pucolana

Portland-cement s dodatkom zgure i pucolana dobiva se finim mljevenjem portland-cementnog klinkera s maksimalno 30 % zgure i pucolana zajedno uz dodatak regulatora vezanja.

1.5. Metalurški cement (30-85% zgure)

Metalurški cement dobiva se mljevenjem portland-cementnog klinkera uz dodatak 30-85 % zgure. Ima nisku toplinu hidratacije i odličan je za masivne građevine u agresivnim vodama. Otporan je na kemijske utjecaje.

1.6. Pucolanski cementi

Pucolanski cementi dobivaju se mljevenjem portland-cementnog klinkera s dodatkom pucolana \geq 30 %. Upotreba mu je ista kao i portland-cement s pucolanom, samo ovaj zahtijeva kod pripreme betona više vode pa se time smanjuje čvrstoća betona.

1.7. Bijeli cement

Bijeli cement dobiva se mljevenjem bijelog portland-cementnog klinkera uz dodatak regulatora vezanja. Bijeli portland

Bijeli portland cement

cementni klinker napravljen je od probranih i nebojanih sirovina bez Fe_2O_3 koji inače daju boju portland-cementu. Uglavnom služi za dekorativne svrhe ali i za nosive konstrukcijske elemente (grede, stupove, zidove itd.).

1.8. Sulfatnootporni cementi

Sulfatnootporni cementi su zbog svog sastava otporni na djelovanje agresivnih sulfatnih voda. Dobivaju se mljevenjem portland-cementnog klinkera koji sadrži malo C_3A uz dodatak regulatora vezanja.

1.9. Cementi niske topline hidratacije

Cementi niske topline hidratacije dobivaju se iz portland-cementnog klinkera s malo C_3S i malo C_3A uz dodatak regulatora vezanja. Upotrebljava se pri izradi elemenata velikih debljina, posebice u ljetno doba.

1.10. Aluminatni cement

Aluminatni cement naziva se još boksitni taljeni, elektro-cement ili La-Farge cement.

Aluminatni cement predstavlja hidraulično vezivo koje se dobiva mljevenjem aluminatnog cementnog klinkera bez drugih dodataka, osim vode. Oznaka našeg aluminatnog cementa je AC 75, tj. kod nas se radi samo u jednoj kvalitetnoj klasi.

Aluminatni cementni klinker dobiva se mljevenjem vapnenca (cca 60%) i boksita (cca 40 %). Ta se mješavina peče na temperaturi $1500-1600^{\circ}C$ do staljivanja. Ohlađeni klinker melje se, ali bez dodataka regulatora vezanja, osim eventualno vode. Boja mu varira od svijetlo smeđe i svijetlo sive do

sivkasto crne.

Kod aluminatnog cementa pretežu kalcij-aluminati($\text{CaO Al}_2\text{O}_3$).

Približni kemijski sastav aluminatnog cementa

SiO_2	5 do 10
Al_2O_3	35 do 50
CaO	35 do 45
Fe_2O_3 (i FeO)	5 do 15
TiO_2	1,5 do 2,5
MgO	0,5 do 1,5
SO_3	oko 1,0
R_2O	0,5 do 1,0

Prilikom hidratacije ovaj cement razvija vrlo velike količine topline u kratko vrijeme.

Dodavanjem vode aluminatnom cementu pri temperaturama od 20°C nastaje veoma brza hidratacija monokalcij-aluminata, što je praćeno velikim oslobađanjem topline. Ta se toplina najvećim dijelom oslobađa u prvim trenucima djelovanja vode na cement. Ovo svojstvo možemo upotrebiti prilikom betoniranja na mrazu, kada postoji opasnost smrzavanja vode u betonu i razaranja betona. S aluminatnim cementom možemo betonirati kod vrlo niskih temperatura kod kojih s portland-cementom ne bismo mogli bez određenih mjera zaštite. Velika hidratacijska toplina, koja je kod niskih temperatura prednost, postaje kod visokih, ljetnih temperatura mana.

Proces prekrystalizacije monokalcij-aluminata odvija se veoma brzo, što dovodi do brzog očvršćivanja cementa. Pri

3ⁿ hidrataciji monokalcij-aluminata ne dolazi do izdvajanja Ca(OH)_2 , zbog čega je otpornost aluminatnog cementa prema djelovanju mineralnih voda znatno povećana. Međutim, betoni sa ovim cementom nisu otporni prema vodama koje sadrže slobodne kiseline ili u baznim vodenim otopinama, kod koncentracije baza iznad 1 %.

Porast čvrstoće betona s aluminatnim cementom uglavnom se završava u toku tri dana, nakon čega, ukoliko temperatura betona duže vremena prelazi 25 do 30°C može doći i do pada čvrstoće. Do ovog dolazi u toku hidratacije cementa kada u navedenim uvjetima dolazi do prekrystalizacije kalcij-hidroaluminata u stabilni trikalcij-aluminat. Taj proces ne vodi punom razaranju betona zahvaljujući činjenici da se pri tome stvara nova kristalizacijska struktura očvršćivanja, čiji su nosioci kristali trikalcij-aluminata.

Aluminatni cement u odnosu na portland-cement zahtijeva znatno veću količinu vode za normalno odvijanje hidratacijskih procesa. Iz tih razloga ne smijemo betonirati tim cementom ako je temperatura prije početka vezanja bila visoka. To znači da ljeti često treba betonirati samo ujutro ili noći, uz hlađenje. Osim toga ne smijemo betonirati debele elemente, jer se ne bi mogli lagano hladiti.

Aluminatni cement, zbog svog kemijskog sastava, je otporan na niz štetnih kemijskih utjecaja, no malo je otporan prema nalkim sulfatima, alkalija i kamenom agregatu s kojim izrađujemo beton.

Aluminatni beton eventualno možemo, s oprezom, upotrijebiti u moru, ali ga ne smijemo izraditi s morskom vodom. Naročito je

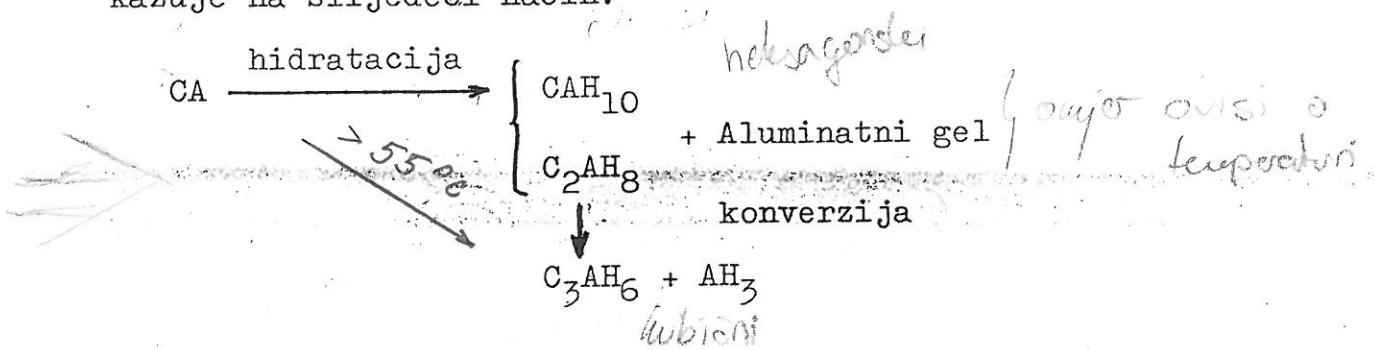
osjetljiv na preveliku ,kao i premalu količinu vode za mješanje. Aluminatni sement veže normalno, kao i obični portland-cement ali on nakon vezanja vrlo brzo dostiže visoke čvrstoće tj. brzo otvrdnjava. Nakon 24 sata postigne čvrstoće koju portland cement ima nakon 28 dana pa se njegovom upotrebom može oplata skinuti za 1 dan.

Aluminatni cement nije brzovezajući već brzo otvrdnjavajući. Budući da je aluminatni cement skuplji od portland-cementa, upotrijebit će se samo tamo gdje se mogu koristiti njegova specifična svojstva: gdje su potrebne visoke početne čvrstoće betona, otpornost protiv tvari koje nagrizaju portland-cement brzo oslobađanje topline hidratacije na mrazu itd.

U novije vrijeme počelo se upotrebljavati aluminatni cement za vatrostalni beton s agregatom od drobljenog šamota, tj. opeke za oblaganje industrijskih peći.

Hidratacija aluminatnog cementa

Najvažniji hidraulični spoj u aluminatnom cementu je monokalcij-aluminat i njegov proces hidratacije se obično prikazuje na slijedeći način:



Nasuprot portland-cementu, kod kojeg je glavni hidratacijski produkt, koloidni C-S-H gel (približno 60 % volumena) s manjim iznosima kristaličnog kalcij-hidroksida i aluminatnog

hidrata, stvrđnjavanje aluminatnog cementa je praćeno stvaranjem blokirajuće strukture kristalićnog aluminatnog hidrata, uglavnom CAH_{10} , ali i C_2AH_8 . Odnosi tih hidrata ovise o temperaturi hidratizacije.

Stvoreni aluminatni gel doprinosi stvaranju mikrostrukture, jer starenjem u pasti prelazi u kristalnu formu.

CAH_{10} i C_2AH_8 hidrati koji imaju heksagonsku kristalnu strukturu, su metastabilni i prelaze u hidrat C_3AH_6 koji je kubićne strukture. Taj prijelaz ubrzan je u uvjetima povećanog sadržaja topline i vlage. Promjene mikrostrukture koje prate konverziju uključuju ne samo promjene u kristalnoj strukturi i morfologiji hidrata, nego i promjene u volumenu krute faze s povećanjem poroznosti u stvrđnjavanju. To može dovesti do velikog smanjenja ćvrstoće i postojanosti betona napravljenih iz aluminatnog cementa. Zbog praktićnih problema koji prate konverziju u nekim zemljama postoji ogranićenje upotrebe aluminatnog cementa kao konstrukcijskog materijala. Međutim, aluminatni cement nalazi ogromnu upotrebu za pripremanje vatrostoćalnih betona, žbuka ili za radove koji traže brzo stvrđnjavanje.

2. Nestandardni cementi

- 2.1. Tras cement
- 2.2. Źeljezno-portlandski cement
- 2.4. Cement visokih peći
- 2.5. Supersulfatni cementi
- 2.6. Mješani cement od vapna izgure
- 2.7. Rudni cement
- 2.8. Ferrari cement

2.9. Cement nepropusan za vodu

2.10. Aerirani cement

2.11. Ekspanzivni cement

2.12. Lossier cement

2.13. Chemcomp cement

2.14. Hidrofobni cement

2.15. Roman cement

2.16. Popravljeni cement

Pojedine tvornice cementa nastale su na području

Jugoslavije u slijedećim godinama:

1. Tvornica cementa Gillardi-Bettiza, Split	1866. god.
2. Beočinska fabrika cementa, Beočin	1869 "
3. Cementara Trbovlje	1877 "
4. Tvornica cementa Zidani Most	1896 "
5. Tvornica cementa, Mojstrana	1896 "
6. Raljska fabrika cementa, Ralja	1899 "
7. "Adria" Sv. Kajo-Solin-Split	1904 "
8. "Sloboda" (bivša Croatia), Podsused	1908 "
9. "Split", Majdan-Solin	1908 "
10. Francusko-srpska industrija cementa, Popovac	1909 "
11. "Lavocat", Omiš-Ravnice	1909 "
12. Tvornica cementa, Bakar	1910 "
13. "Dalmacija", Kaštel Sućurac	1912 "
14. Tvornica cementa, Anhovo	1922 "
15. Tvornica cementa Koromačno, Labin	1925 "
16. Tvornica cementa, Pula	1926 "
17. "Palaveršić", Omiš	1930 "

PROIZVODNJA I POTROŠNJA CEMENTA U SVIJETU

U razdoblju od 1990 do 1993. godine ukupna potrošnja cementa u Svijetu porasla je s 1.131 mil.t na 1.290 mil.tona. Potrošnja cementa u istom razdoblju je rasla uz prosječnu godišnju stopu od 4.4 % čime je nastavljena tendencija ujednačenog rasta ukupne svjetske proizvodnje iz razdoblja 1975- 1990.god. Najveći porast potrošnje cementa zabilježen je u jugoistočnoj Aziji dok je u Europi došlo do smanjenja potrošnje i proizvodnje cementa. U Svijetu , bez NR Kine postoji danas oko 1500 tvornica cementa s kapacitetom oko 1.4 mrd. tona. U Kini postoji oko 6000 proizvodnih jedinica pa se sveukupni broj tvornica cementa u Svijetu procjenjuje na oko 7400 a sveukupni kapacitet preko 1,8 mrd tona.

Proizvodnja i potrošnja cementa u svijetu

	1990.	1991.	1992.
Proizvodnja	1.151	1.198	1.216
±%	+ 4.1	+ 1.5	+ 6.3
Potrošnja	1.131	1.177	1.235
±%	+ 4.0	+ 4.9	+ 3.7

u mil. t.

Zemlje - najveći proizvođači cementa u svijetu, u mil. t

R. br. 1990	1990	1993.	R. br. 1993.	Index, 1990 = 100
1. Kina	209.7	360.0	1.	124
2. Japan	87.0	94.8	2.	109
3. USA	70.0	73.3	3.	105
5. Indija	48.9	57.0	4.	117
3. Rusija	82.6	50.3	5.	61
7. Juž. Koreja	33.6	46.8	6.	139
6. Italija	40.6	34.8	7.	86
9. Njemačka	27.6	32.3	8.	117
12. Turska	24.4	31.4	9.	129
13. Meksiko	23.9	27.6	10.	115
15. Thailand	15.5	25.5	11.	165
11. Brazil	25.8	24.8	12.	96
14. Taiwan	18.7	24.7	13.	132
8. Španjolska	28.7	22.2	14.	77
10. Francuska	26.5	19.3	15.	73

Najveća svjetska kompanija u industriji cementa je HOLDERBANK iz Švicarske s ukupnim kapacitetom od 50 mil.t/god. 1993.god. HOLDERBANK je prodala 46 mil.t cementa u tridesetak zemalja svijeta. 1994.god. HOLDERBANK je otkupio petu po veličini francuskog proizvođača CEDEST (god.proizvodnja 2.7 mil tona) Druga je po veličini talijanska kompanija ITALCEMENTI s godišnim kapacitetom od 43 mil.tona nakon kupovine kompanije CIMENTS FRANCAIS. LAFARGE COPPEE je najekspanzivnija kompanija u svjetskim razmjerima koja sada raspolaže kapacitetima od oko 40 mil.tona. Nakon kupovina kapaciteta u istočnoj Europi, Maroku, Turskoj i Venezueli tvrtka je osigurala nazočnost i u Kini stupivši u jointventure aranžman za izgradnju nove velike tvornice cementa u Pekingju.

U 1993.god. redoslijed vodećih svjetskih kompanija za proizvodnju cementa ,svrstanih prema ukupnom prihodu :

Kompanija	Zemlja (sjedište)	Ukup. prihod u mrđ. USD
Holderbank	CH	5.7
Lafarge Coppee	F	5.2
Italcementi	I	3.3
Cemex	Mex	2.9
Aker	S	2.6
Blue Circle	GB	2.5
Ciments Francais	F	2.3
Heidelberg	D	1.9
CBR	B	1.4
Euroc	S	1.4
Dyckerhoff	D	1.1
Cimpor	P	0.6

Očito je da će devedesete godine biti karakterizirane koncentracijom kapitala u svjetskoj industriji cementa. Interesi vodećih svjetskih kompanija proizvođača cementa ne šire se samo

u zemlje i regije koje obećavaju veću potražnju za cementom, ili pak kupovinom konkurentskih kompanija u stranim zemljama, već se i opaža proširenje interesa za vertikalnu integraciju s proizvođačima gotovog betona, betonskih prefabrikata, prijevoznicima i distributerima cementa. Za taj proces je karakteristično da je lokalnim kompanijama ostavljen visok stupanj autonomije u upravljanju i nastupanju na lokalnom tržištu, ali je vođenje poslovne strategije na globalnoj razini u isključivoj ingerenciji najvećih multinacionalnih cementnih korporacija. Ovom procesu započetom u Švicarskoj i Francuskoj, danas su se priključile i vodeće kompanije iz Mexica, Japana i ostalih zemalja.

Proizvodnja i potrošnja cementa u Europi

- Zapadna Europa

Potrošnja cementa u Zapadnoj Europi u 1993.god. bila je 209 mil.tona, te se za razdoblje 1990-1993. smanjila za 8 mil.tona, što je uglavnom posljedica gospodarske stagnacije ili nazatka u nekim velikim zapadno europskim državama (Velika Britanija, Francuska, Španjolska i Italija) što nije moglo biti kompenzirano znatnijim porastom potrošnje cementa u Njemačkoj i Turskoj. Ukupna proizvodnja cementa u Zapadnoj Europi je smanjena s 215 mil.tona u 1990. na 202 mil.tona u 1993.godini. Najveće smanjenje iskazano je u Francuskoj, Španjolskoj i Italiji.

- Istočna Europa

Ovom su regijom obuhvaćeni Rusija i sve zemlje bivšeg SSSR, bivše članice SEVa (osim DDR) i zemlje bivše Jugoslavije. 1990.god. ukupna je potrošnja cementa iznosila 177 mil.tona, Rusija 79, ČSSR 10, bivša Jugoslavija 8, Rumunjska 7 mil.tona itd. 1993.god. potrošnja u toj regiji bila je svega 107 mil.tona, Rusije 48.

Poljska ispod 10, Češka i Slovačka 6, Rumunjska 4 a države bivše Jugoslavije oko 3 mil.tona. Procjenjuje se da u ovoj regiji ima 63 tvornice cementa s ukupnim kapacitetom 210 mil.tona.

- Proizvodnja i potrošnja cementa u Hrvatskoj

Proizvodnja cementa u Hrvatskoj stara je više od 130 godina. Većina tvornica oduvijek je bila locirana na jadranskoj obali, djelomice zbog tehničkih razloga a djelomice i zbog izvozne orijentacije hrvatske industrije cementa. Danas u Hrvatskoj postoje pet društva s ukupno 7 tvornica cementa, a ukupni godišnji kapacitet hrvatske industrije premašuje 3.2 mil.tona cementa.

Naziv društva	Br. tvornice	Br. peći	Kapacitet u 000 t/god.	
			klinker	cement
Dalmacijacement, DD	3	3	1.600	2.000
Našicecement, DD	1	1	504	650
TC Koromačno, DD	1	1	256	320
TC Umag, DD	1	1	208	260
UKUPNO, portl. cem.	6	6	2.568	3.230
Istra-Cement-Int., DD	1	1		
- bijeli cement		1	60	60
- taljeni cement			60	60

Kapaciteti hrvatske industrije cementa brzo su se razvijali do početka osamdesetih godina nakon čega dolazi do stagnacije pa i smanjenja kapaciteta uslijed gašenja nerentabilnih i zastarjelih peći. Proizvodnja cementa u Hrvatskoj rasla je do 1985.god. nakon čega nastupa razdoblje stalnog pada.

	1985.	1986.	1987.	1988.	1989.	1990.	1991.	1992.	1993.	1994.
Proizvodnja	3446	3323	3267	3096	2899	2656	1762	1771	1684	2057
Prodaja:										
- dom. tržište	1929	2044	2096	1933	1909	1500	1058	886	921	1062
- izvoz ^{xx}	1510	1269	1190	1131	993	1170	711	855	793	984
Uvoz ^x	207	212	212	288	265	260	207	50	44	38
Potrošnja	2136	2256	2308	2221	2174	1760	1265	936	965	1100
spec. potroš. kg/stan.	957	481	490	469	458	369	265	195	200	220

x) Uključen uvoz iz bivših republika SFRJ; uključen uvoz *čvrste*

xx) Uključen izvoz u bivše republike SFRJ; uključen izvoz klinkera

Pri usporedbi sa susjednim zemljama, Hrvatska ima relativno veliku proizvodnju i proizvodne kapacitete ali i nesrazmjerno nisku specifičnu potrošnju cementa.

	Spec. kapacitet kg/stanovn.	Spec. proizvodnja kg/stanovn.	Spec. potrošnja kg/stanovn.
Austrija	789	638	694
Italija	1.017	600	640
Mađarska	500	250	237
Slovenija	600	472	427
Hrvatska	659	344	220

Potrošnja cementa u ranijim razdobljima bila je znatno veća u nekim godinama i preko 550 kg/stan.

LITERATURA

1. M.E. Diamant, The Chemistry of Building Materials, Business Book Ltd., London, 1970.
2. O. Henning und D. Knöfel, Baustoffchemie, Bauverlag GmbH, Wiesbaden, 1982.
3. D. Knöfel, Corosion of Building Materials, Van Nostrand Reinhard Company, New York, 1978.
4. W. Scholz, Baustoffkenntnis, Werner-Verlag, Düsseldorf, 1965.
5. D.T. Adams, The Complete Concrete, Masonary and Brick Hanbook, ARCO Publishing Inc., New York, 1979.
6. W. Czernin, Cement Chemistry and Physics for Civil Engineers, Bauverlag GmbH, Wiesbaden und Berlin, 1980.
7. H. Köhl, Zement Chemie, VEB Verlag Tehnik, Berlin, 1958.
8. P.K. Mehta, Concrete Struktüre, Properties and Materials, Prentice-Hall, INC. Engelwood Cliffs, New Jersey, 1986.
9. A. Đureković, Cement, cementni kompozit i dodaci za beton, Školska knjiga, Zagreb, 1996.