

Proizvodnja aluminatnog cementa

Stevanović, Marija

Undergraduate thesis / Završni rad

2021

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **Istrian University of applied sciences / Istarsko veleučilište - Università Istriana di scienze applicate**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:212:318541>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2025-01-25**



image not found or type unknown

Repository / Repozitorij:

[Digital repository of Istrian University of applied sciences](#)



image not found or type unknown

ISTARSKO VELEUČILIŠTE –
UNIVERSITA ISTRIANA DI SCIENZE APPLICATE

Marija Stevanović

PROIZVODNJA ALUMINATNOG CEMENTA

Završni rad

PULA, 2021.

ISTARSKO VELEUČILIŠTE –
UNIVERSITA ISTRIANA DI SCIENZE APPLICATE

Marija Stevanović

PROIZVODNJA ALUMINATNOG CEMENTA

Završni rad

JMBAG: 0007059991, izvanredni student

Studijski smjer: Preddiplomski stručni studij politehnike

Kolegij: Završni rad s obranom - Tehnologija i proizvodna tehnika 1

Mentor: dr.sc. Davor Stanić, dipl.ing.

PULA, 2021.

IZJAVA

o akademskoj čestitosti

Ja, dolje potpisana, Marija Radeljević, kandidatkinja za prvostupnicu inženjera politehnike, ovime izjavljujem da je ovaj Završni rad rezultat isključivo mogega vlastitoga rada, da se temelji na mojim istraživanjima te da se oslanja na objavljenu literaturu kao što pokazuju korištene bilješke i bibliografija. Izjavljujem da niti jedan dio Završnog rada nije napisan na nedozvoljen način, odnosno da je prepisan iz kojega necitiranog rada, te da ikoji dio rada krši bilo čija autorska prava. Izjavljujem, također, da nijedan dio rada nije iskorišten za koji drugi rad pri bilo kojoj drugoj visokoškolskoj, znanstvenoj ili radnoj ustanovi.

U Puli, 23.09.2021.

Studentica

IZJAVA

o korištenju autorskog prava

Ja, Marija Radeljević, dajem odobrenje Istarskom veleučilištu – Università Istriana di scienze applicate, kao nositelju prava iskorištavanja, da moj završni rad po nazivom "Tehnologija proizvodnje cementa" koristi na način da gore navedeno autorsko djelo, kao cjeloviti tekst trajno objavi u javnoj internetskoj bazi Sveučilišne knjižnice u Puli te kopira javnu internetsku bazu završnih radova Nacionalne i sveučilišne knjižnice (stavljanje na raspolaganje javnosti), sve u skladu sa Zakonom o autorskom pravu i drugim srodnim pravima i dobrom akademskom praksom, a radi promicanja otvorenoga, slobodnog pristupa znanstvenim informacijama.

Za korištenje autorskog djela na gore navedeni način ne potražujem naknadu.

U Puli, 23.09.2021. godine

Studentica

Sadržaj

| | |
|---|----|
| 1. Uvod | 8 |
| 1.1. Opis problema i objekt istraživanja | 8 |
| 1.2. Cilj i svrha rada | 8 |
| 1.3. Hipoteza rada | 9 |
| 1.4. Metode rada | 9 |
| 1.5. Struktura rada | 9 |
| 2. Cement | 11 |
| 2.1. Povijest i nomenklatura | 11 |
| 2.2. Standardna notacija | 13 |
| 2.2.1. Standardna kemijska notacija | 13 |
| 2.2.2. Standardna mineraloška notacija | 13 |
| 2.3. Svojstva cementa | 14 |
| 2.3.1. C-A-S sustav | 14 |
| 2.3.2. Faze i kemijski sastav Portland cementa | 16 |
| 2.3.3. Faze i kemijski sastav aluminatnog cementa | 16 |
| 2.3.4. Boja | 18 |
| 2.3.5. Vrijeme vezanja | 19 |
| 2.3.6. Razvoj čvrstoće | 19 |
| 2.3.7. Hidratacija | 21 |
| 2.3.8. Finoća | 22 |
| 2.4. Namjena | 24 |
| 3. Tehnologija proizvodnje | 25 |
| 3.1. Povijest tehnologije proizvodnje cementa | 25 |

| | |
|--|----|
| 3.2. Proizvodni procesi | 26 |
| 3.3. Proizvodnja sirovina | 26 |
| 3.4. Proizvodnja klinkera | 28 |
| 3.4.1. Piro proces | 29 |
| 3.4.2. Zona dehidracije i prekalcinacije | 30 |
| 3.4.3. Zona visoke temperature | 31 |
| 3.4.4. Zona hlađenja | 33 |
| 3.5. Proizvodnja cementa | 33 |
| 3.6. Pakiranje i otprema | 36 |
| 4. Sustav kontrole kvalitete | 37 |
| 4.1. Uzorkovanje | 37 |
| 4.2. Offline i online metoda uzorkovanja. | 38 |
| 4.3. Laboratorijske metode | 39 |
| 4.4. Princip uzorkovanja | 40 |
| 5. Praktični dio istraživanja i rasprava | 42 |
| 5.1. Shema kontrole proizvodnje | 42 |
| 5.2. Princip uzorkovanja u proizvodnji aluminatnog cementa | 44 |
| 5.3. Rezultati kemijske i mineraloške analize | 45 |
| 5.4. Konačna kontrola tehničkih parametara aluminatnog cementa | 47 |
| Zaključak | 49 |
| LITERATURA | 51 |
| POPIS TABLICA, GRAFOVA, SLIKA I PRILOGA | 53 |
| PRILOZI | 55 |
| Sažetak | 60 |
| Abstract | 61 |

1. Uvod

1.1. Opis problema i objekt istraživanja

Cement je, kao vitalni sastojak betona, uz čelik najvažniji strukturni materijal. Potražnja na svjetskom tržištu raste iz godine u godinu te je godišnja potrošnja cementa po stanovniku Zemlje veća od godišnje konzumacije hrane po stanovniku. Tržište diktira vrlo stroge zahtjeve kvalitete proizvoda te ispunjavanje nacionalnih standarda kvalitete. Stoga je sustav kontrole kvalitete proizvodnje i samog proizvoda bitan dio procesa kojim se teži optimizaciji troškova i kvalitete.

Aluminatni cement je posebna vrsta cementa, zbog svojstava, nezamjenjiva u svom području primjene. Međutim, cijena aluminatnog cementa je i desetak puta skuplja od cijene običnog cementa, pa se postavlja pitanje je li i sustav kontrole proizvodnje i kvalitete aluminatnog cementa zahtjevniji. O samoj tehnologiji proizvodnje aluminatnog cementa, literatura je vrlo oskudna, te se znanje uglavnom bazira na iskustvu proizvođača. U ovom su radu analizirani sustav proizvodnje Portland i aluminatnog cementa te je napravljena njihova komparacija.

1.2. Cilj i svrha rada

Cilj ovoga rada je upoznati proizvodni proces Portland cementa te uočiti razlike između spomenutog i proizvodnog procesa aluminatnog cementa koji smo definirali na primjeru iz prakse te pokazati kako cijena cementa utječe na frekvenciju uzorkovanja i na sam sustav kontrole proizvodnje.

1.3. Hipoteza rada

Hipoteza ovog istraživanja je da veća cijena sirovina te obrade, odnosno proizvodnje aluminatnog cementa zahtjeva veću frekvenciju uzorkovanja u sustavu kontrole proizvodnje te kvalitete proizvoda u odnosu na frekvenciju uzorkovanja u proizvodnji Portland cementa.

1.4. Metode rada

Prilikom izrade ovog diplomskog rada korištena je metoda klasificiranja podataka nađenih pregledom literature, knjiga, znanstvenih i stručnih časopisa, interneta, te metoda deskripcije kojom su opisane činjenice primjera iz prakse. Prikupljeni podaci su analizirani kako bi bili uspoređeni komparativnom metodom. Zaključak je donesen induktivno-deduktivnom metodom.

1.5. Struktura rada

Diplomski rad sastoji se od šest (6) dijelova.

U prvom su dijelu obuhvaćeni definicija problema te cilj i svrha rada, kao i hipoteza te metode korištene u samom radu i struktura istog.

U drugom se dijelu rada spominju vrste cementa, prikazana je povijest proizvodnje i nomenklatura, standardna kemijska i mineraloška notacija, C-A-S sustav, svojstva te namjena.

Treći se dio bazira na tehnologiji proizvodnje i izazovima koje susrećemo u proizvodnji cementa općenito te proizvodnji aluminatnog cementa. Prikazuje se povijest razvoja tehnologije u proizvodnji te su opisana četiri procesa proizvodnje: proizvodnja sirovina, proizvodnja poluproizvoda, klinkera, proizvodnja cementa te pakiranje i otprema.

Navedene su razlike pri proizvodnji Portland i aluminatnog cementa u svakom dijelu procesa.

Četvrti dio rada obuhvaća kontrolu proizvodnje, uzorkovanje i preporuke za frekvenciju uzorkovanja, objašnjava dvije metode uzorkovanja, offline i online, te laboratorijske metode analize i ispitivanja koja se koriste pri proizvodnji cementa.

Peti dio ovog rada je praktični rad gdje je prikazana shema kontrole proizvodnje na praktičnom primjeru te je praćen izlaz procesa proizvodnje jednog tipa aluminatnog cementa u određenom periodu, odnosno kemijska i mineraloška analiza. U ovom dijelu je i rasprava u kojoj se uspoređuju preporuke za uzorkovanje u proizvodnji Portland cementa iz literature sa frekvencijom uzorkovanja u proizvodnji aluminatnog cementa na primjeru iz prakse.

U šestom dijelu, posljednjem donosi se zaključak.

2. Cement

Cement je građevinski vezivni materijal koji se dobiva pečenjem vapnenca i ovisno o tipu cementa, lapora, boksita, itd. pri čemu nastaje klinker, kao polu proizvod, te drobljenjem klinkera u fini prah.

Prema kemijskom sastavu i važnim performansama, cement dijelimo na dvije skupine: silikatne i aluminatne cemente. Silikatni se cement dobiva pečenjem lapora i vapnenca, a najznačajniji je Portland cement. Portland cement služi kao baza za dobivanje metalurških, pucolanskih i supersulfatnih cementa. Značajan je još i bijeli Portland cement koji se dobiva pečenjem kaolina i vapnenca. Aluminatni se cement dobiva pečenjem boksita i vapnenca, prvi je put proizveden 1913. godine u tvornici La Farge u Francuskoj.

2.1. Povijest i nomenklatura

Drevni su Rimljani vjerojatno prvi upotrebljavali beton koji se sastojao od hidrauličkog cementa, odnosno cementa koji se stvrdnjava pod vodom. To svojstvo, kao i svojstvo betona da nakon toga više ne podilazi kemijskim promjenama u doticaju s vodom, doprinijeli su širokoj upotrebi betona kao građevnog materijala. Rimski cement, koji nastaje miješanjem gašenog vapna i vulkanskog pijeska, se prestao upotrebljavati, kao i prirodni cement nastao miješanjem vapna i gline, a osnovni proces proizvodnje modernog cementa, poznatog kao Portland cement patentiran je tek 1984. godine.

Sličnost boje cementa koji nastaje tim postupkom sa portlandskim kamenom – vapnencem sa istoimenog otoka u Engleskoj, navela je Josepha Aspdina¹, koji ga je patentirao, da mu dodijeli naziv Portland cement.

¹ Neville, A.M. i Brooks, J.J., (2010.), Concrete Technology, London: Longman Group UK Limited

Patent metode za komercijalnu proizvodnju aluminatnog cementa dobivenog od vapnenca i boksita datira još iz 1908. godine, iako je proizvodnja istog predložena još patentom iz 1882. te 1888. godine.

U zemljama u kojima je engleski jezik u uporabi, vrsta hidrauličkog cementa kojem je glavni sastojak monokalcijev aluminat ($\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$) naziva se "Aluminous Cement", "High-Alumina Cement" te "Calcium Aluminate Cement".

Naziv "Aluminous Cement" je najpopularniji pa se tako koristi i u mnogim drugim zemljama. Primjerice, "Ciment alumineux" u Francuskoj, "Tonerdezement" u Njemačkoj, "Cemento Alluminoso" u Italiji, "Aluminiumcement" u Nizozemskoj, "Hlinitanový cement" u Češkoj, "Cement glinozemsty" u Rusiji,...

Međutim, opravdane su kritike uporabe takvog naziva s obzirom da i neki drugi tipovi cementa, uključujući i Portland cement, sadrže aluminijev oksid (glinicu) pa se mogu također nazvati tako.

High-Alumina Cement, odnosno H.A.C., je popularan naziv u novije vrijeme u Engleskoj i u literaturi iako i tu može doći do zabune, jer se neki vatrostalni materijali bogati aluminijevim oksidom koji nemaju odgovarajuća svojstva nazivaju aluminatni cementi.

Možda je termin Calcium Aluminate Cement, odnosno C.A.C., koji se koristi u Sjedinjenim Američkim Državama, a s obzirom da cementna svojstva potječu od kalcijevih aluminata, najprihvatljiviji, jer je potpuno opisujući i teško može uzrokovati dvosmislenost.²

U ovom radu koristit će se naziv aluminatni cement.

2.2. Standardna notacija

² Robson, T.D., (1962.), High-Alumina Cements and Concretes, New York: John Wiley & Sons, Inc.

U ovom su radu korištene uobičajene kemijske i mineraloške notacije.

2.2.1. Standardna kemijska notacija

Standardna kemijska notacija vezana za cement, a koja će biti upotrebljavana u ovom radu je:

A = Al_2O_3 aluminijev oksid

C = CaO kalcijev oksid

F = Fe_2O_3 željezov(III) oksid

H = H_2O voda

M = MgO magnezijev oksid

K = K_2O kalijev oksid

N = Na_2O natrijev oksid

S = SiO_2 silicijev dioksid

Ś = SiO_3 silikatni ion

2.2.2. Standardna mineraloška notacija

Standardna notacija vezana za faze, koja će biti korištena u ovom radu prikazana je u Tablici 1.

Tablica 1. Notacija vezana za mineraloški sastav cementa

| Kratica | Spoj | naziv | Tip cementa |
|------------------------|---|----------------------------|---|
| C₃S | 3CaO.SiO ₂ | Trikalcij-silikat, alit | Portland |
| C₂S | 2CaO.SiO ₂ | Dikalcij-silikat, belit | Portland, aluminatni (samo beta modifikacija) |
| C₃A | 3CaO.Al ₂ O ₃ | Trikalcij-aluminat | Portland, Aluminatni |
| C₄AF | 4CaO.Al ₂ O ₃ .Fe ₂ O ₃ | Tetrakalcij-aluminat-ferit | Portland |
| CA | CaO.Al ₂ O ₃ | Monokalcij-aluminat | Aluminatni |
| CA₂ | CaO.2Al ₂ O ₃ | Monokalcij-dialuminat | Aluminatni |
| C₂AS | 2CaO.Al ₂ O ₃ .SiO ₂ | Dikalcij-aluminosilikat | Aluminatni |

Izvor: Izradila autorica

2.3. Svojstva cementa

Svojstva građevinskih materijala kojima je komponenta cement, a najčešće su to mortovi i beton, ovise o svojstvima cementa, odnosno o njegovom kemijskom i faznom sastavu. Cement kao proizvod mora zadovoljiti određene specifikacije, u koje se osim sastava istog ubrajaju i određena fizikalna, kemijska te fizikalno-kemijska svojstva.

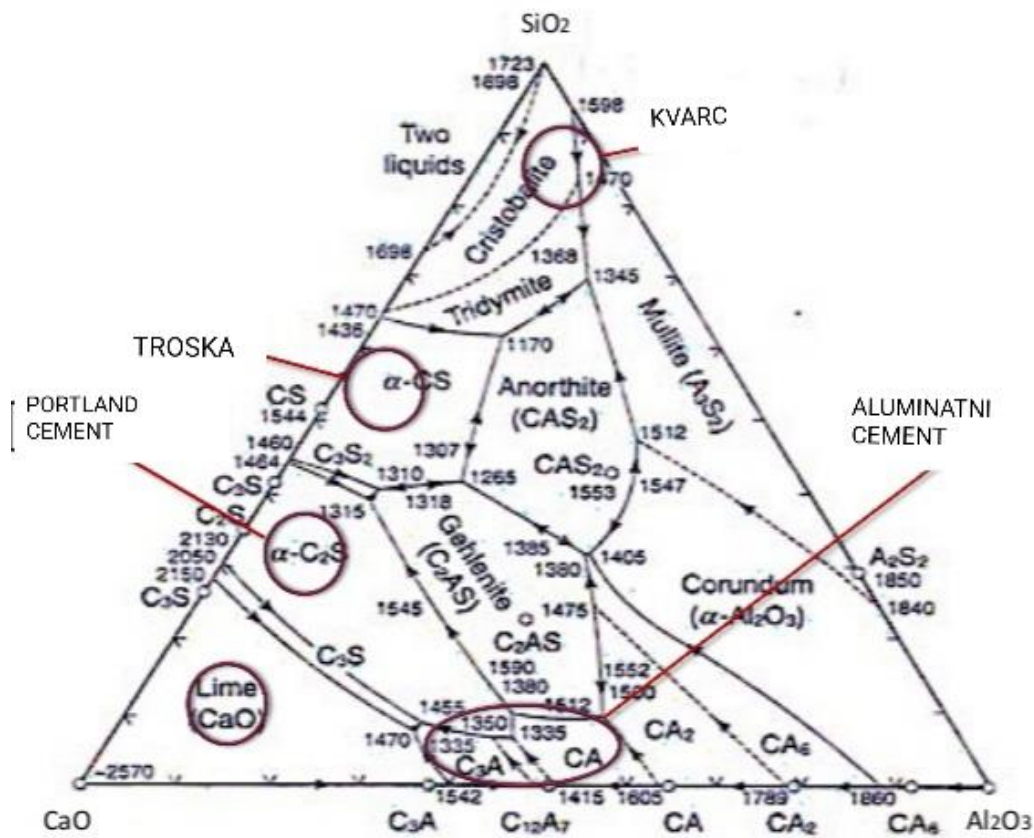
2.3.1. C-A-S sustav

Kemijski i mineralni sastav cementa se ispituje određenim metodama koje su spomenute u četvrtom poglavlju. Sastav Portland i aluminatnog cementa se razlikuje, a njihove faze vidljive su u C-A-S sustavu.

C-A-S sustav je trofazni dijagram sustava CaO - kalcijev oksid (vapno), Al₂O₃ - aluminijev oksid (korund) i SiO₂ – silicijev oksid (kvarc), prikazan na slici 1., kojeg su prvi definirali Shepherd i njegovi kolege. Naznačena su područja koja sadrže faze koje se nalaze u Portland i aluminatnom cementu te kvarcu, vapnu i troski. Naravno, ovaj je dijagram

primjenjiv za aluminatne cemente koji ne sadrže željezne spojeve, ali može dati korisnu informaciju i o cementima koji sadrže relativno visoki omjer željeznih oksida.³

Slika 1. C-A-S sustav (fazni dijagram)



Izvor: <https://pt.slideshare.net/mobile/CALTRABV/aluminate-cements-compared-in-a-ternary/8>

2.3.2. Faze i kemijski sastav Portland cementa

³ Robson, T.D., (1962.), High-Alumina Cements and Concretes, New York: John Wiley & Sons, Inc.

Četiri faze koje čine glavninu Portland cementa, postoci u kojima su obično prisutne te kako utječu na svojstva cementa su:

- C_3S : $55,0 \pm 5,0$ % - brzo otvrdnjava, utječe na čvrstoću;
- C_2S : $25,0 \pm 5,0$ % - sporo otvrdnjava i veže, ali je i manje značajan, jer je manje prisutan, razvija malo topline pri hidrataciji;
- C_3A : $8,0 \pm 2,0$ % - razvija puno topline pri hidrataciji te brzo veže, značajan za postizanje rane čvrstoće;
- C_4AF : $10,0 \pm 2,0$ % - razvija toplinu i brzo veže, korigira loša svojstva alita.

Dok je uobičajen kemijski sastav:

- SiO_2 : 20,0 - 23,0 %
- Al_2O_3 : 4,0 - 8,0 %
- Fe_2O_3 : 3,0 - 5,0 %
- CaO : 63,0 - 65,0 %
- MgO : 2,0 - 3,0 %
- SO_3 : 2,0 - 3,5 %
- Ukupne lužine, Na_2O : 0,4 - 1,2 %
- Slobodni CaO : 0,5 - 1,5 %

2.3.3. Faze i kemijski sastav aluminatnog cementa

Uobičajene faze aluminatnog cementa te utjecaj na njegova svojstva, su:

- C_2S - prisutan samo u beta modifikaciji, sporo veže i otvrdnjava;
- C_3A - brzo veže, zaslužan za rani razvoj čvrstoće;
- CA - brzo otvrdnjava, razvija veliku toplinu pri hidrataciji;
- CA_2 - polako reagira s vodom, što se mijenja kod više pH vrijednosti;

- C₂AS - sporo veže i otvrdnjava, polako reagira s vodom, što se mijenja kod više pH vrijednosti.

Tipična analiza kemijskog sastava aluminatnog cementa prema državi u kojoj se proizvodi dana je tablicom 2.⁴

Tablica 2. Analiza kemijskog sastava aluminatnog cementa prema državi proizvodnje

| Zemlja proizvodnje | Boja | SiO ₂ % | Al ₂ O ₃ % | Fe ₂ O ₃ % | CaO % | MgO % | SO ₃ % |
|-----------------------|------------------|--------------------|----------------------------------|----------------------------------|-------------|----------|----------------------|
| USA | Svijetlo siva | 8,0 – 9,0 | 40,0 – 41,0 | 5,0 - 6,0 | 36,0 – 37,0 | 1,0 | 0,2 |
| Njemačka | Svijetlo siva | 5,0 – 8,0 | 48,0 – 51,0 | 0,1 | 39,0 – 42,0 | 1,0 | 0,5 |
| Engleska | Siva | 4,0 – 5,0 | 38,0 – 40,0 | 8,0 – 10,0 | 36,0 – 39,0 | 1,0 | 0,1 |

Izvor: Izradila autorica

Iz faznog se dijagrama mogu usporediti tipovi cementa te njihova svojstva, ukoliko su poznata svojstva njihovih spojeva. Za aluminatni je cement najvažniji spoj CA (monokalcijev aluminat) koji je odgovoran za njegovo sporo vezanje. Također, vidi se da je jedini spoj silikata koji je značajan za ovaj cement, C₂S (dikalcijev silikat).

⁴ Robson, T.D., (1962.), High-Alumina Cements and Concretes, New York: John Wiley & Sons, Inc.

2.3.4. Boja

Treba spomenuti da boja cementa nije usko vezana za njegova svojstva te ona ovisi o boji korištenih sirovina te o samoj tehnologiji proizvodnje cementa. Iako, nedostatak određenih oksida koji daju boju (mangan, krom, vanadij,...) je vezan za formiranje određenih faza i njihovih inačica. Boje i oksidi koji ih uzrokuju dane su u tablici 3.

Tablica 3. Pigmenti

| Boja | Pigment |
|---------------|----------------------------|
| Smeđa | Mn_2O_3 - manganov oksid |
| Crna | Fe_3O_4 - magnetit |
| Zelena | Cr_2O_3 - kromov oksid |
| Crvena | Fe_2O_3 - željezov oksid |
| Plava | Co_2O_3 - kobaltov oksid |
| Žuta | sintetički materijal |

Izvor: Izradila autorica

Usporedbu karakterističnih boja aluminatnog i Portland cementa te bijelog i obojenog Portland cementa dali su Dawson i suradnici.⁵ No razlike u boji aluminatnog cementa koji se nalaze na svjetskom tržištu uglavnom ovise o tipu boksita koji je korišten kao sirovina, odnosno količini i stanju željeznih oksida prisutnih u proizvodu. Cement je tamniji što je u njemu prisutniji željezo(II)oksid, dok mu prisutnost željezo(III)oksida daje smeđu te boju hrđe. Tako nalazimo britanski i američki cement svjetlijih boja od onog proizvedenog u ostalim zemljama Europe. Boja aluminatnog cementa nije u vezi sa čvrstoćom istog.

⁵ Dawson, L.R.; Andes, R.V. i Tiemann, T.D. (1941.) Color Characteristics of Cement, Ind.Eng.Chem., br. 33., str. 95. do 98.

2.3.5. Vrijeme vezivanja

Termin se koristi kao opis stvrdnjavanja cementne paste, a samo vezanje podrazumijeva promjenu stanja iz tekućeg u čvrsto. Uzrokovano je selektivnom hidratacijom C₃A i C₃S te ga prati porast temperature. Početno vrijeme vezivanja karakterizirano je naglim rastom temperature cementne paste, a završno vrijeme vezivanja sa maksimumom temperature.

Početno i završno vrijeme vezivanja su povezani relacijom:

$$\text{završno vrijeme [min]} = 90,0 \text{ [min]} + 1,2 (\text{početno vrijeme [min]})$$

koja ne vrijedi i za aluminatne cemente.

Ponekad se pojavljuje lažno vrijeme vezanja nakon nekoliko minuta od miješanja paste, ali ga ne prati porast temperature te se beton može ponovno umiješati bez dodatka vode.⁶ Početno vrijeme vezanja Portland cementa je 60,0 minuta, a završno 10,0 sati po britanskom i američkom standardu, dok je, za usporedbu, početno vrijeme vezanja aluminatnih cementa 3,0 - 5,0 sati. Cementi kojima je udio silicijevog oksida manji od 5,0 -6,0 %, poput aluminatnog cementa, postižu čvrstoću brzo za razliku od onih s manjim udjelom, tako da bez obzira na sporo vrijeme vezanja, aluminatni cement pokazuje rani razvoj čvrstoće za razliku od Portland cementa.

2.3.6. Razvoj čvrstoće

Rani razvoj čvrstoće bitno je svojstvo cementa pri radovima koji se izvode pod vodom, npr. raznim građevinskim sanacijama. Konačna čvrstoća ovisi i o vodocementnom faktoru te o temperaturi okoline. Osobitost aluminatnog cementa je postizanje visoke čvrstoće nakon završetka vezanja – nakon 24,0 sata dosegne 80,0 % svoje ukupne čvrstoće⁷,

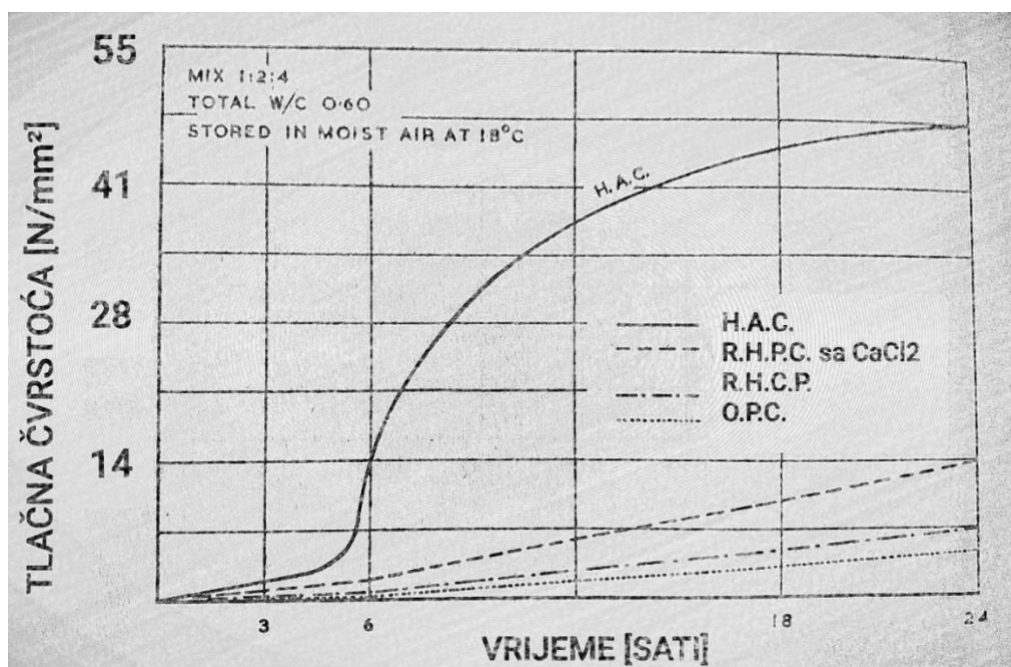
⁶ Neville, A.M. i Brooks, J.J., (2010.), Concrete Technology, London: Longman Group UK Limited

⁷ Neville, A.M. i Brooks, J.J., (2010.), Concrete Technology, London: Longman Group UK Limited

odnosno čvrstoću koju Portland cement postiže tek nakon 28,0 dana. Na slici 4. vidi se usporedba ranog razvoja čvrstoće aluminatnog cementa (H.A.C.), običnog Portland cementa (O.P.C.), brzootvrdnjavajućeg Portland cementa (R.H.P.C.) te brzootvrdnjavajućeg Portland cementa sa dodatkom kalcijevog klorida, koji služi kao akcelerator u procesu hidratacije cementa dajući mu veliku početnu čvrstoću. Prednost aluminatnog cementa nad ostalim vrstama je očita.

Svojstva trajnosti/izdržljivosti. Otpornost na kemijsku agresiju, odnosno na kloride, sulfate i lužine. Faza C_3A je povezana sa otpornošću na sulfate, a aluminatni je cement razvijen upravo zbog njegove otpornosti na sulfate, no kasnije se počeo upotrebljavati zbog ostalih svojstva.

Graf 1. Rani razvoj čvrstoće -usporedba



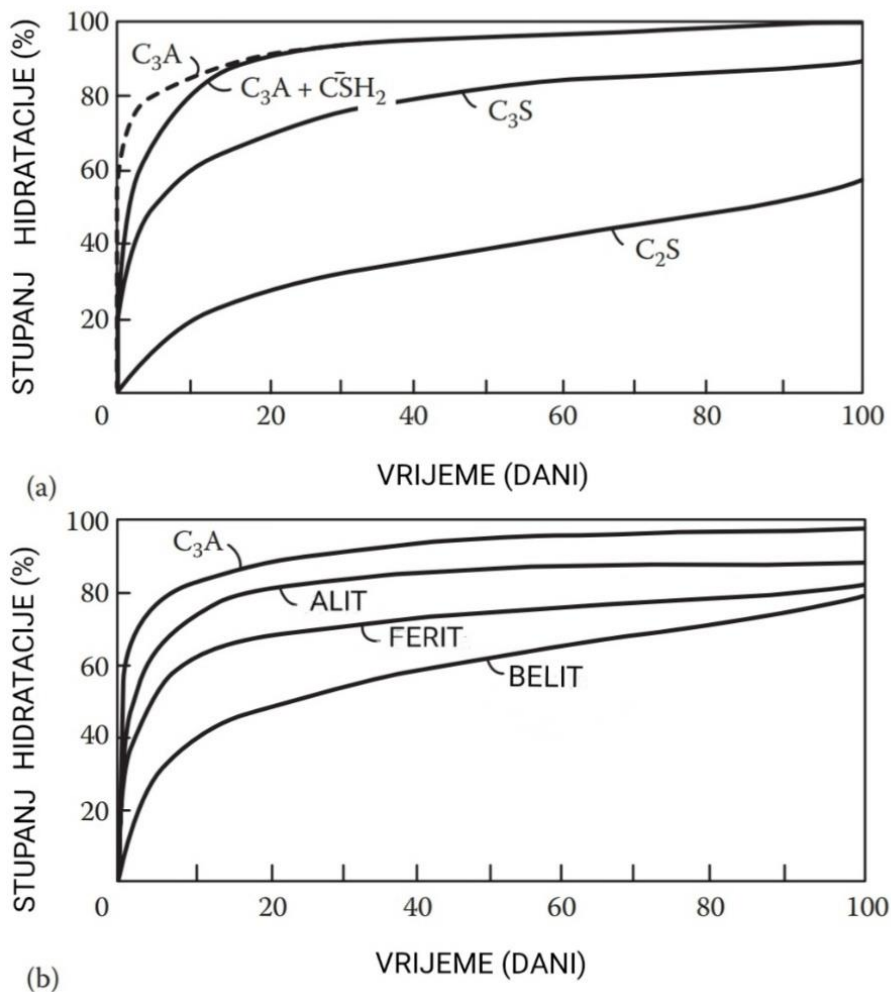
Izvor: Robson, T.D., (1962.), High-Alumina Cements and Concretes, New York: John Wiley & Sons, Inc.

2.3.7. Hidratacija

Egzotermna reakcija pri kojoj se događa vezanje i otvrdnjavanje cementne paste pri dodavanju vode cementu, a između faza cementa i vode pri čemu je reaktivnost svake faze različita te ukupna reaktivnost nije funkcija zbrajanja istih. Produkti hidratacije su kalcij aluminat hidrati te kalcij silikat hidrati.

Hidratacija aluminatnog cementa. Može se opisati preko hidratacije faze CA koji je glavna hidratna faza AC.

Graf 2. Hidratacija. Pasta pojedinih faza cementa (a), te faza u normalnoj cementnoj pasti (b)



Izvor: <http://www.astro.caltech.edu/~lah/ay105/pdf/Laser-Guide.pdf>

2.3.8. Finoća

Finoća cementa je bitno svojstvo, jer je proporcionalno sa površinom čestica o kojoj direktno ovisi njegova kemijska reaktivnost – što je čestica manja, veći je omjer površine i volumena čestice pa je time veća i vjerojatnost da će cijela jezgra sudjelovati u reakciji hidratacije, odnosno da će se formirati produkti hidratacije – hidrati (C-S-H i kristali kalcijevog hidroksida). Kod cementa manje finoće, značajan dio unutarnje jezgre čestica neće sudjelovati u reakcijama. Na taj način, ovaj parametar utječe na vrijeme vezivanja i čvrstoću cementne paste.

U specifikacijama cementa se navodi specifična površina u m^2/kg . Ona za cimente prima vrijednost 225,0 - 550,0 m^2/kg , a standardne vrijednosti za tipove cementa prikazane su u tablici 4.⁸

Tablica 4. Standardne vrijednosti specifične površine

| Vrsta cementa | Specifična površina [m^2/kg] |
|---------------|----------------------------------|
| PC | 225,0 |
| RHPC | 325,0 |
| HAC | 355,0 |

Izvor: Izradila autorica

Prosječna veličina čestica cementa je 15,0 μm , dok je onih manjih od 45,0 μm između 85,0 i 95,0 %. Osim pomoću veličine čestica, finoća može biti okarakterizirana pomoću specifične površine.

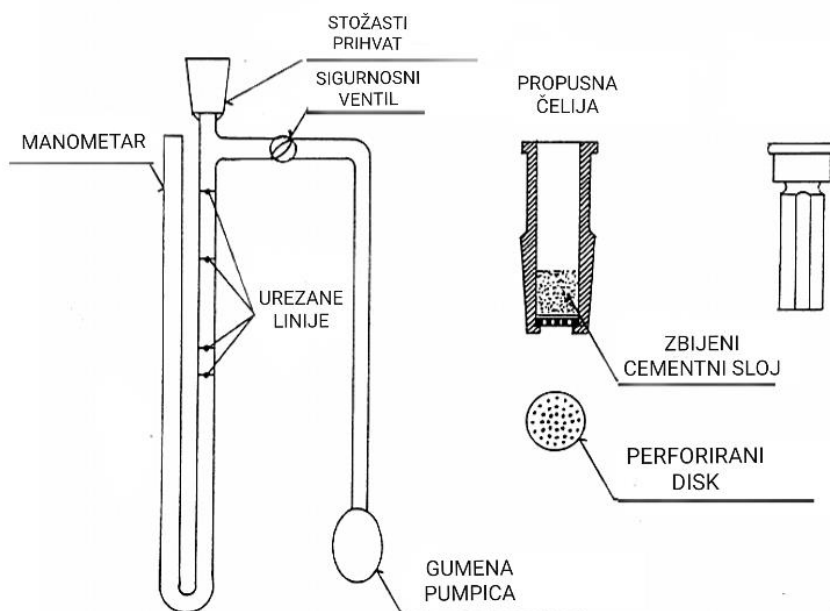
⁸ Alsop, P.A., (2001), The Cement Plant Operations Handbook For Dry Process Plants, London: Tradeship Publications Ltd.

Brzi način određivanja veličine čestica je direktno, mjerenjem taloga na situ (45,0 ili 30,0 μm) no određivanje distribucije veličine čestica pomoću laserskog granulometra je preciznija metoda.

Iako je moguće odrediti specifičnu površinu cementa iz podataka o distribuciji veličine čestica, metoda uobičajena u praksi je Blaine metoda zasnovana na permeabilnosti zraka.⁹

Blaine metodu je usvojilo ASTM (American Society for Testing and Materials) još 1946. godine, a R.L.Blaine ju je objavio 1943. godine.¹⁰ Metoda je osnovana na proporcionalnosti finoće čestica cementa i permeabilnosti sloja istih. Mjeri se protok zraka kroz sloj cementnih čestica s vakumom sa jedne strane te atmosferskim tlakom s druge strane (slika 2.).

Slika 2. Shema Blaine uređaja



Izvor: <https://wecivilengineers.wordpress.com/2018/04/06/fineness-test-of-cement-by-blaines-air-permeability-method-is-4031-part-2/>

⁹ Chatterjee, A.K., (2018.), Cement Production Technology - Principles and practice, Boca Raton: CRC Press, Taylor&Francis group

¹⁰ Garboczi, F.; Ferraris, C.; Garboczi, E. (2012.) Identifying improved standardized tests for measuring cement particle size and surface area, TRB Research Results Digest, no. 382

Ova metoda pretpostavlja jednoliku veličinu čestica te njihovu sferičnost odnosno ovisi o obliku čestica te je od početka navedeno da je ovo relativan test. Uz to, kao ograničenje se spominje i sporost metode, no usprkos tome, Blaine je uobičajena metoda za specifikaciju finoće cementa u praksi još od 1940-ih godina.

2.4. Namjena

Tržište cementa je zapravo tržište betona i proizvoda baziranih na cementu. Aluminatni cement se, zbog svojih posebnosti, koristi kod izrade strukturnih betona, kao vatrostalno vezivo pri izradi vatrostalnih obloga peći i dimnjaka, za radove gdje je potrebno brzo postići visoke čvrstoće, recimo sanacije iznenadnih oštećenja, zatvaranje prodora vode u rudnicima,...), za radove u moru, kanalima za otpadne vode,...

3. Tehnologija proizvodnje cementa

Svjetska proizvodnja cementa za prethodnu, 2019., godinu iznosi 4,2 milijarde tona što odgovara otprilike 545,0 kg po stanovniku Zemlje godišnje. Za usporedbu, godišnja proizvodnja hrane po stanovniku iznosi 519,0 kg u istoj godini iz čega se vidi koliko je proizvodnja cementa značajna grana industrije, a veću uporabu po stanovniku od cementa ima možda jedino voda.¹¹ Ukupna godišnja proizvodnja aluminatnog cementa je samo mali dio svjetske proizvodnje cementa. Kako god, ta je posebna vrsta cementa originalno razvijena zbog rezistencije na sulfate, i dalje najistaknutija u tom području, pokazala izuzetna svojstva razvoja visoke rane čvrstoće.

3.1. Povijest tehnologije proizvodnje cementa

Nakon patenta Josepha Aspdina, Isaac Johnson je u periodu 1838. – 1911. godine unio mnoga poboljšanja samog proizvoda i proizvodnog procesa Portland cementa. Razvoj industrije potaknule su činjenice i situacije koje su primijećene tokom proizvodnje prije nego znanstvena otkrića, pa ipak je nekolicina znanstvenika napravilo prekretnice u industriji cementa (Tablica 5.). Otkrića do kojih su došli i dan danas se koriste, odnosno bitna su u ovoj industriji.

Tablica 5. Prekretnice u industriji cementa

| | | |
|-------|---|-----------------|
| 1887. | Izveštaj o osnovnoj hidrataciji cementa | H.L.Chatelier |
| 1895. | Uvod u test ispravnosti | W.Michaelis |
| 1904. | Standardna specifikacija cementa | Am.Sov.Civ.Eng. |
| 1919. | Koncept w/c spram snage | D.Abrahams |
| 1924. | Fazni sastav cementa | R.Bogue |

Izvor: Izradila autorica

¹¹ Chatterjee, A.K., (2018.), Cement Production Technology - Principles and practice, Boca Raton: CRC Press, Taylor&Francis group

3.2. Proizvodni procesi

Zapravo se proizvodnja cementa dijeli u četiri osnovna proizvodna procesa:

- Proizvodnja sirovina
- Proizvodnja klinkera
- Proizvodnja cementa
- Pakiranje i otprema

3.3. Proizvodnja sirovina

Kaže se da proizvodnja cementa započinje već u kamenolomu gdje se vade minerali i kamenje, pa tako i vapnenac, jedan od najvažnijih komponenti u proizvodnji cementa.

Bilo koji kemijski spoj koji se prirodno javlja i koji čini dio Zemljine kore, naziva se mineralom. Minerali se mogu pojaviti u krutom, tekućem ili plinovitom obliku. Prirodni je plin primjer pojave minerala u plinovitom stanju, dok se, recimo, nafta, živa i voda pojavljuju u tekućem obliku. Čvrsti minerali mogu biti prirodni elementi poput zlata i srebra ili spojevi poput kalcita (CaCO_3 , kalcijev karbonat), vulastonita (CaSiO_3 , kalcijev silikat), aluminij-silikat-hidrata ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$, kaolinit). Posebno važni za industriju cementa su upravo čvrsti minerali, odnosno nakupine minerala poznate kao stijene.

Ovisno o njihovom nastanku, klasificiramo ih u magmatske, sedimentne ili metamorfne stijene. Magma nastaju hlađenjem rastaljene magme unutar Zemlje i to su primjerice granit, bazalt,... Metamorfne stijene nastaju pod utjecajem visokog tlaka i temperatura kao i kemikalija i one uključuju kvarcit, škriljac, mramor,...

Sedimentne stijene nastaju taloženjem ostataka drugih stijena mehaničkim, kemijskim ili organskim utjecajem vode, leda i vjetera te biološkom aktivnosti. Tipičan primjer takvih stijena su vapnenac, pješčenjak i ugljen. Ova je vrsta stijena najznačajnija za proizvodnju cementa.

Za potrebe proizvodnje Portland cementa koriste se sljedeće sirovine:

- Vapnenac kao prirodni materijal;
- Lapor kao prirodni materijal, što ima veći sadržaj kalcita (CaCO_3) to je tvrdi;
- Kaolin (kaolinit) je prirodni mineral gline koji se koristi za dobivanje bijelog Portland cementa;
- Ugljen kao gorivo za peći.

Dok se za potrebe proizvodnje aluminatnog cementa koriste:

- Boksit kao prirodni materijal, može biti crveni, te bijeli boksit koji sadrži više aluminija, manje željeza;
- Vapnenac kao prirodni materijal;
- Briketi napravljeni od boksita koji se odvojio prije vaganja pri ulasku u peći, jer nije zadovoljio veličinu, te određenih dodataka, kako bi se smanjila količina otpada te zbog ekonomske isplativosti;
- Ugljen kao gorivo za peći.

Rezerve minerala u određenom kamenolomu mogu biti procijenjene kao dokazane, vjerojatne i moguće. Za procjenu se vrše mnoga uzorkovanja materijala, a bitna su i četiri faktora pri izvlačenju i nabavi sirovina za cementnu industriju:

- Faktor miniranja – koliko je grama eksploziva potrebno po metričkoj toni sirovine;
- Omjer otkrivenosti – tona neupotrebijive sirovine spram tone korisne sirovine;
- Brzina utovara – tona sirovine po satu dostupne opreme za utovar;
- Faktor vuče – tona sirovine transportirane po kamionu i dostupnost kamiona.

Postoji cijeli sustav klasifikacije sirovine pomoću kojeg se određuje isplativost sirovine te njene karakteristike koje utječu na sam proces proizvodnje. Pri nalasku minerala, izvodi se i plan izvedivosti. Vapnenac nema uvijek isti kemijski sastav, mikrostrukture, mineraloške faze, mehanička i fizikalna svojstva i ostale karakteristike. Iz spomenutoga,

zaključuje se da mineral, poput vapnenca koji se koristi za dobivanje svih vrsta cementa, kao i cijena njegova dobavljanja u određenom kamenolomu, nije uvijek ista, isplativa i ne ispunjava sve zahtjeve jednako. Razlika u cijeni vrste cementa je dijelom uzrokovana i cijenom sirovina. Tako je boksit koji se koristi kao sirovina za aluminatni cement, znatno skuplji od lapora potrebnog u proizvodnji Portland cementa.

3.4. Proizvodnja klinkera

Klinker je poluproizvod u proizvodnji cementa. Postoje tri temeljne operacije pri proizvodnji klinkera na koje sama sirovina, odnosno njene karakteristike imaju veliki utjecaj, a to su drobljenje, mljevenje i pečenje.

Neki od ključnih zahtjeva koje treba zadovoljiti su:

- Čvrstoće drobljenja ili indeks lomljivosti
- Indeks mljevenja
- Tvrdća
- Indeks abrazije
- Prisutnost nečistoća
- Stupanj grubosti u pogledu veličine kristala sastavnih minerala
- Raspodjela veličine čestica drobljenog i mljevenog materijala
- Minimalni i maksimalni sadržaj vlage.

Prva tri zahtjeva vezana su za odabir tipa materijala za instalacije za drobljenje i mljevenje, dok ostali parametri mogu bitno utjecati na sam proces. Primjerice, primijećeno je da rukovanje vlažnijim sirovinama može utjecati na protok te povećati troškove održavanja drobilice. Također, nečistoće u materijalu se ponašaju međusobno drugačije u sustavu za drobljenje te njihove karakteristike igraju ulogu u odabiru opreme.

Tablica 6. Tvrdća sirovina na Mohsovoj ljestvici

| | |
|----------|-----------|
| Vapnenac | 3,5 - 4,0 |
| Lapor | 2,0 - 2.5 |
| Boksit | 1,0 - 3,0 |

Izvor: Chatterjee, A.K., (2018.), Cement Production Technology – Principles and Practice, Boca Raton: Taylor & Francis Group

U tablici 6. su prikazane sirovine koje se koriste u cementnoj industriji za dobivanje klinkera, te njihova tvrdća po Mohsovoj ljestvici. Iz nje je jasno da boksit nije sirovina velike tvrdće i da je za utjecaj tvrdće sirovine na proizvodnju cementa najznačajniji vapnenac.

Priprema ugljena. Proces se prati na računalu. Ugljen se melje u mlinu te se otprema u silose za ugljen. Mora se postići inertna atmosfera (ispod 13,0 % kisika), jer je ugljen lako zapaljivi materijal. Uz silose za ugljen se nalaze i spremnici CO₂ u slučaju gorenja. Ugljen se iz silosa dovodi u svakodnevne tankove iznad peći.

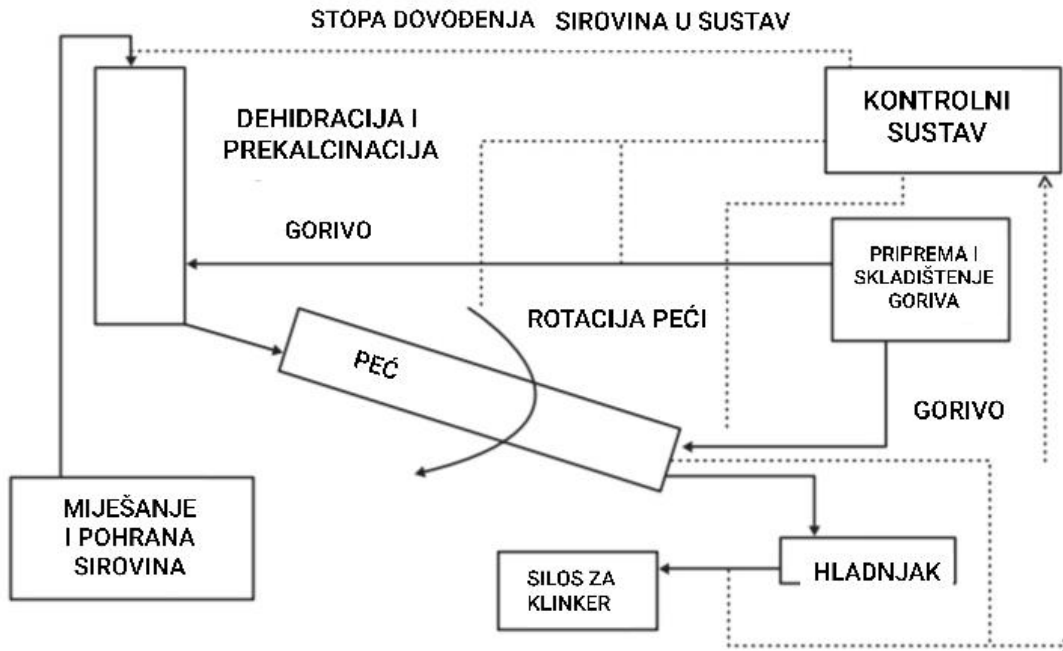
3.4.1. Piro proces

Piro proces je središnji dio proizvodnje cementa, jer se u njemu događaju glavne kemijske reakcije proizvodnog procesa. Također, poboljšanja unesena u ovom procesu imaju veliki utjecaj na ukupan proces proizvodnje. Piro proces uključuje dobavu sirovina za peć od mjesta njihovog skladištenja, vaganje, njihov transport i hranjenje peći pa sve do mjesta ispuštanja klinkera nakon procesa hlađenja te dopremanja klinkera u silose. (Slika 3.)

Postoje tri zone u piro procesu:

- Dehidracija i prekalcinacija
- Zona visoke temperature
- Zona hlađenja

Slika 3. Piro proces u cementari



Izvor: Chatterjee, A.K., (2018.), Cement Production Technology – Principles and Practice, Boca Raton: Taylor & Francis Group

3.4.2. Zona dehidracije i prekalcinacije

Sirovina se zagrijava sa temperature okoline na temperaturu oko 800 °C prije ulaska u pećnicu gdje ide na daljnju obradu.

Prekalcinacija je uklanjanje ugljikovog dioksida iz vapnenca zagrijavanjem. Prekalcinatori su razvijeni da poboljšaju stupanj prekalcinacije, odnosno dekarbonizacije, koji bi trebao biti minimalno 85,0 % do maksimalno 95,0 %. Kako temperatura ne bi dosegla više od 1000 °C, koriste se cigle visoke termalne vodljivosti.

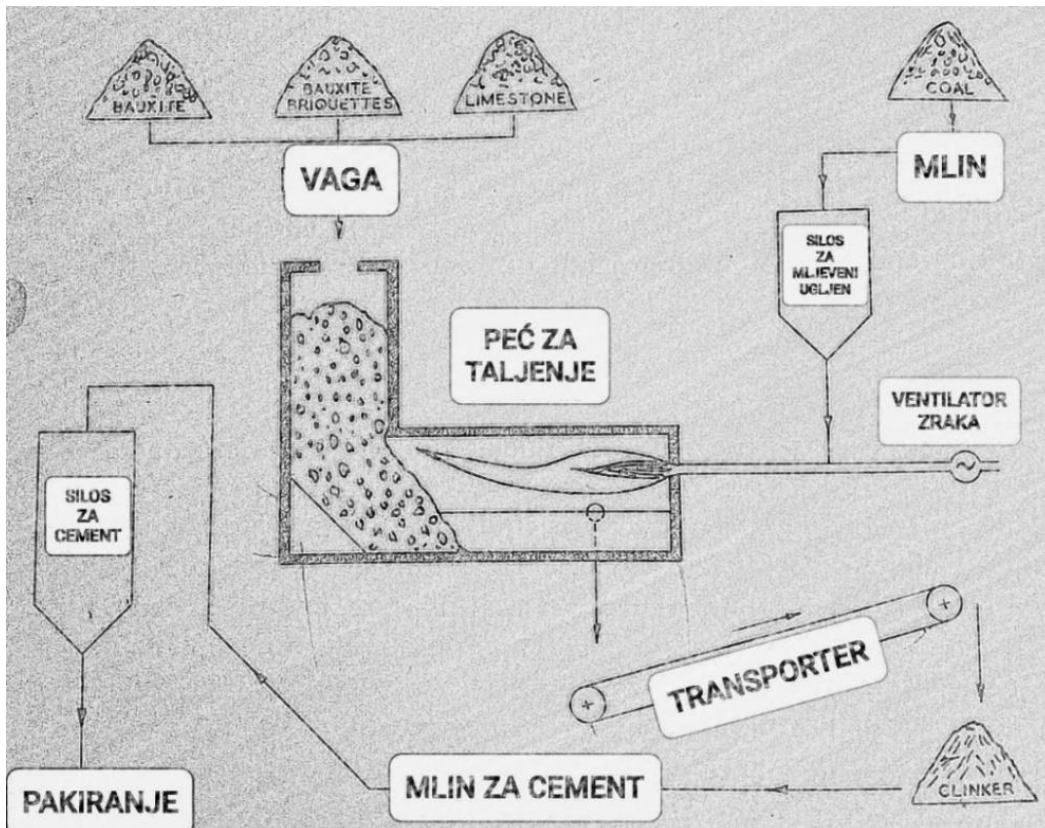
3.4.3. Zona visoke temperature

U ovoj se zoni događa fuzija materijala, odnosno proces pečenja. Za dobivanje klinkera, bitan je omjer sirovina koje se koriste. Tako se za dobivanje Portland cementa ugrubo uzima vapnenac i lapor u omjeru 3,0 : 1,0 dok se za dobivanje aluminatnog cementa koriste boksit i vapnenac u omjeru 2,0 : 3,0. Ovisno o njihovom kemijskom i mineraloškom sastavu, prije samog procesa pečenja, određuje se točno koja vrsta, sa koje hrpe i u kojem omjeru ide u peć.

Prema tipu peći koje se koriste, razlikujemo dva načina proizvodnje:

1. Vertikalne peći kod britanskog načina proizvodnje

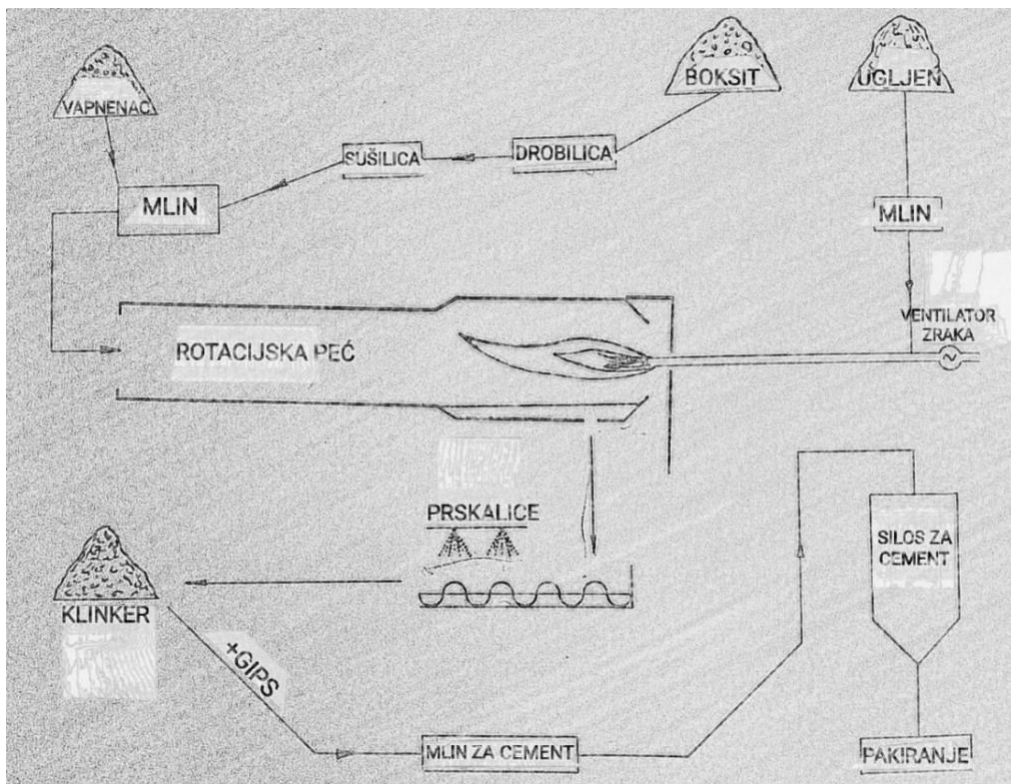
Slika 4. Shema proizvodnje cementa - britanski način



Izvor: Robson, T.D., (1962.), High-Alumina Cements and Concretes, New York: John Wiley & Sons, Inc.

2. Horizontalne rotirajuće peći kod američkog načina proizvodnje

Slika 5. Shema proizvodnje cementa -američki način



Izvor: Robson, T.D., (1962.), High-Alumina Cements and Concretes, New York: John Wiley & Sons, Inc.

Prilikom procesa, prati se doziranje sirovina, postignute temperature, sustav hlađenja tehnološkom vodom, te emisije. Sustav za praćenje emisije bilježi ispuštanje NO, NO₂, SO₂, CO, CO₂ atmosferu, koji nastaju u ovom dijelu procesa proizvodnje, prilikom izgaranja ugljika kao pogonskog goriva za peći pa se i emisija istih prati ovdje, što bliže izvoru. Procesom pečenja dobiva se polu proizvod – klinker koji se, prema podacima kemijskog i mineraloškog ispitivanja, deponira na deponij (označene hrpe) od kuda ide na drobljenje te se potom odvodi u mlin.

Ciljana temperatura koja se želi postići u pećima obično je oko 1500 °C, no u proizvodnji aluminatnog cementa potrebno je postići temperature preko 1600 °C (željezo od svih

komponenti ima najvišu temperaturu taljenja od 1538 °C) da bi se osigurala totalna fuzija boksita i vapnenca što povlači i veću potrošnju ugljena.

3.4.4. Zona hlađenja

U zoni hlađenja, odvija se sinteriranje tekućih faza, odnosno učvršćivanje mikrostruktura kako bi se formirao klinker. Hlađenje se događa u dva koraka: unutar same peći između zone gorenja i ispuštanja klinkera iz peći (1200 - 1250 °C) te unutar hladnjaka. Dvije su funkcije hlađenja, smanjenje temperature klinkera kako bi se mogao transportirati, skladištiti te dalje obrađivati i funkcija vraćanja značajnog dijela topline radi ponovne uporabe. Svrha hlađenja je više oporavak topline nego kvaliteta klinkera. Kako je klinker aluminatnog cementa topliji, više topline ulazi natrag u sustav.

3.5. Proizvodnja cementa

U ovom se dijelu proizvodnje, klinker podvrgava mljevenju sa dodatkom gipsa i određenih aditiva po potrebi da bi se dobio finalni proizvod - cement.

Proces mljevenja klinkera započinje recepturom u kojoj se navodi koju vrstu cementa treba dobiti, odnosno koji se klinker i u kojem omjeru miješa, u koji silos je potrebno dopremiti dobiveni cement te su navedene i ostale specifikacije koje zahtijeva kupac (Blaine, finoća,...). Kompozicija i kristalne strukture individualnih faza i njihovih mikrostruktura kontrolira odziv mljevenja.

Ovaj korak u proizvodnji uključuje razne sustave za mljevenje koji se razlikuju u dizajnu, rasporedu i pogonu. Neki od tih sustava su kuglični mlinovi koji se koriste izolirano (otvoreni krug) ili zajedno sa separatorima (zatvoreni krug), visokotlačne valjkaste preše, te vodoravni mlinovi (horomill). Kuglični mlinovi, iako zahtijevaju veću potrošnju energije,

moгу dati proizvod sa vrlo velikom specifičnom težinom (Blaine) i širokom raspodjelom čestica te su zbog tih svojstva još uvijek najviše u upotrebi. (Tablica 7.)

Tablica 7. Usporedba performansi različitih sustava za mljevenje cementa

| Parametar | Kuglični mlin | Vertikalni valjkasti mlin | Valjak za mljevenje pod visokim pritiskom | Horomill |
|---|----------------------|----------------------------------|--|-----------------|
| Blaine | >6000 | 4500 | 4000 | 4000 |
| Rosin-Rammler (finoća) | 0,85 - 1,1 | 0,85 - 1,1 | 1,0 - 1,1 | 1,05 - 1,1 |
| Relativna potražnja energije (%) | 100,0 | 60,0 - 70,0 | 50,0 - 60,0 | 70,0 |

Izvor: Chatterjee, A.K., (2018.), Cement Production Technology – Principles and Practice, Boca Raton: Taylor & Francis Group

Kuglični su mlinovi u obliku cilindra određeni unutarnjim promjerom, dužinom te priključnom snagom pogonskog motora. Cilindar je obično podijeljen dijafragmom dva odjeljka. Iz razlike između dva odjeljka prikazane u Tablici 8., vidi se da prvi odjeljak služi za mljevenje u grubo, odnosno razbijanje klinkera kako bi išao na daljnju obradu u drugi odjeljak za fino mljevenje te su kugle u prvom odjeljku stoga znatno veće. Za kugle i obloge cilindra se koriste uglavnom visoko kromirane legure, a potrošnja, odnosno smanjenje mase kugli ne smije biti veća od 50,0 g/t cementa¹². Potrošnja energije potrebne za smanjenje veličine klinkera te okretanje mlina zajedno sa punjenjem je znatno veća u drugom odjeljku. Mješavina klinkera uzlazi u kuglični mlin, iz kojeg ide u

¹² Chatterjee, A.K., (2018.), Cement Production Technology - Principles and practice, Boca Raton: CRC Press, Taylor&Francis group

separator. On odvaja cement koji ima zadovoljavajuća svojstva, a dio vraća natrag u mlin na ponovnu obradu.

Tablica 8. Usporedba značajki i funkcija odjeljaka u kugličnom mlinu

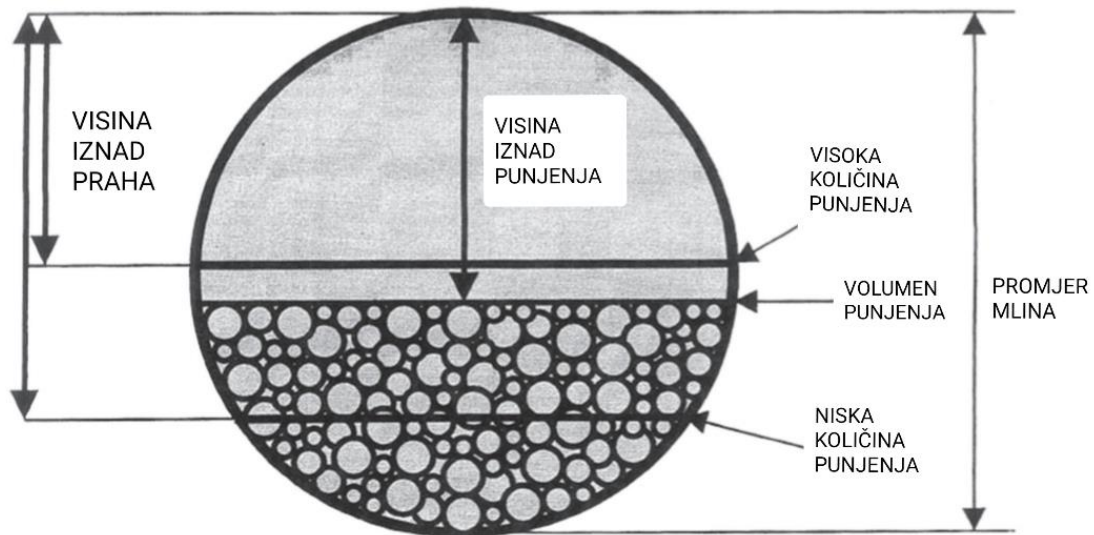
| Značajke | Prvi odjeljak | Drugi odjeljak |
|------------------------------------|------------------|-------------------|
| Dužina | 30,0 – 44,0 % | 67,0 – 70,0 % |
| Dimenzija kugli | 90,0 – 50,0 mm | 50,0 – 15,0 mm |
| Max.dimenzija klinkera | 30,0 mm | 2,0 – 3,0 mm |
| Potrošnja energije po toni cementa | 9,0 – 10,0 kWh/t | 24,0 – 25,0 kWh/t |

Izvor: Chatterjee, A.K., (2018.), Cement Production Technology – Principles and Practice, Boca Raton: Taylor & Francis Group

Temperatura ispuštanja cementa se održava između 90 i 115 °C sa vodenim raspršivačima kako ne bi došlo do dehidracije gipsa što bi utjecalo na kvalitetu proizvoda, a pri tome se pazi da sva voda ispari kako ne bi uzrokovala hidrataciju cementa. Za procjenu performansi mlina bitan je i parametar količine punjenja mlina, odnosno punjenje prahom (Slika 6.). Ukoliko je količina punjenja niska, recimo manje od 60,0 % popunjavanja praznine, očekuje se neučinkovito mljevenje s obzirom da će veći dio energije biti utrošen na međusobne sudare medija, kromiranih kugli. Dok, u slučaju prevelike količine punjenja - preko 120,0 % popunjavanja praznine, dolazi do efekta ublažavanja i apsorpcije energije bez optimizacije.

Svaki mlin ima svog mlinara koji upravlja procesom mljevenja te kontrolira potrošnju električne energije, koja je potrebna za njihov pogon. On također uzima uzorke na kojima se vrše fizikalna ispitivanja (finoća, Blaine) prema čijoj se analizi određuje mješavina za pakiranje, te uzorke za kemijsku i mineralošku analizu te mehanička ispitivanja.

Slika 6. Shematski prikaz punjenja u kugličnom mlinu



Izvor: Chatterjee, A.K., (2018.), Cement Production Technology – Principles and Practice, Boca Raton: Taylor & Francis Group

Klinker aluminatnog cementa je znatno veće tvrdoće od klinkera Portland cementa, što povlači dodatne troškove u proizvodnji, primjerice, kromirane kugle je potrebno češće zamijeniti novima.

3.6. Pakiranje i otprema

Gotov cement se obično deponira pneumatski, Fuller pumpama, do silosa, koji su uglavnom napravljeni od betona, iz kojih se pravi mješavina te se pakira gotov proizvod. Gotov proizvod može biti otpremljen u obliku vreća od troslojnog papira ili polimera (polietilen, polipropilen i njihovi kompoziti) čija težina mora biti usklađena sa specifikacijama utvrđenim različitim nacionalnim standardima (50,0, 40,0, 25,0 i 10 kg), velikih vreća za kontejner, te u cisternama kapaciteta 9,0 do 25,0 tona (u Hrvatskoj po zakonu maksimalno do 20,0 tona). U procesu pakiranja i otpreme nema značajnog utjecaja tipa cementa.

4. Sustav kontrole proizvodnje

Kako cementi trebaju zadovoljiti zahtjevne specifikacije u smislu kemijskog i mineralnog sastava, što utječe na krajnje performanse, javlja se potreba za dobro osmišljenim sustavom kontrole proizvodnje cementa. Kontrola kvalitete procesa i proizvoda je kritična funkcija od vađenja sirovina u rudniku do otpreme finalnog proizvoda, cementa, te je u današnjim modernim energetski učinkovitim cementarama bitna. U takvim su pogonima funkcionalno smješteni laboratorijski objekti kako bi mogli izvršavati i nadzirati sljedeće:

- Uzorkovanje i analiza sirovina uključujući i goriva (ugljen) te kontrola sirove smjese koja ulazi u piro proces i proces miješanja
- Praćenje kvalitete protoka vapnenca iz rudnika
- Kontrola procesa drobljenja i mljevenja sirovina, homogenizacije, taljenja, formiranja klinkera, te procesa mljevenja, pakiranja i otpreme cementa
- Kemijska i fizikalna analiza cementa da bi se specifikacije uskladile sa nacionalnim te standardima poduzeća i osiguranje kvalitete i certifikacija pošiljki (primjer certifikata pošiljke u Prilogu 2.)
- Istraga i rješavanje problema vezanih za kvalitetu procesa i sam proizvod
- Praćenje kvalitete vode te kontrola zagađenja okoliša (emisije u atmosferu).

4.1. Uzorkovanje

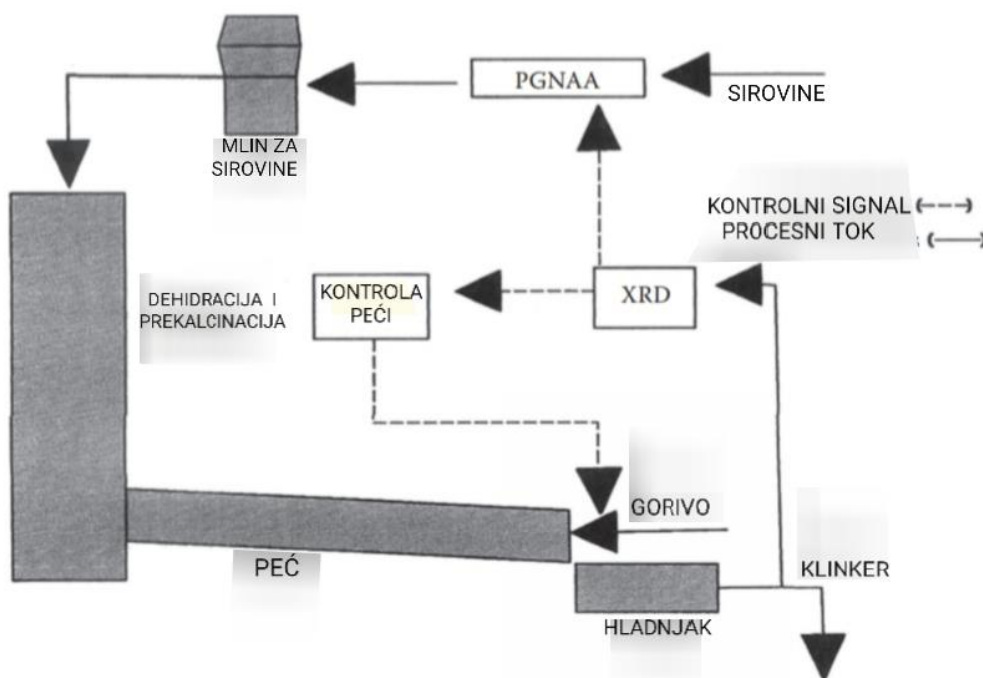
Reprezentativno uzorkovanje različitih materijala u procesu proizvodnje je temelj kontrole kvalitete. Sakupljen uzorak treba biti reprezentativan za cijelu količinu koja ide u preradu. Reprezentativnost uzorka definirana je metodom uzorkovanja, odnosno točnosti, frekvencijom te samom prirodom materijala. Homogeni materijali zahtijevaju sakupljanje jednog uzorka, dok heterogeni materijali zahtijevaju sakupljanje više manjih uzoraka, ili inkremenata, koji kad se spoje zajedno predstavljaju uzorak. Bitno je da svaka čestica ima jednaku vjerojatnost da bude uzorkovana.

Da bi se uspostavila optimalna shema uzorkovanja potrebno je definirati parametre kvalitete, šarža (eng. *Lot*), potrebnu preciznost, broj jedinica uzorkovanja (eng. *Sampling unit*) te minimum inkremenata (n), minimalnu masu ukupnog uzorka (eng. *min. mass of gross sample*), hoće li se frekvencija uzorkovanja temeljiti na vremenu ili masi, metodu kombiniranja inkremenata u ukupan uzorak te metodu pripreme uzoraka.

4.2. Offline i online metoda uzorkovanja

Kod offline metode uzorkovanja, kontrola kvalitete je smještena u centralni laboratorij, dok je kod online metode oprema razmještena po različitim dijelovima proizvodnog pogona, ali je povezana u centralnoj jedinici za kontrolu.

Slika 7. Primjer online metode uzorkovanja



Izvor: Chatterjee, A.K., (2018.), Cement Production Technology – Principles and Practice, Boca Raton: Taylor & Francis Group

Online metoda služi za analizu, praćenje i korekcije u stvarnom vremenu (eng. *Real-time*). Analitička oprema je povezana sa sustavom za kontrolu procesa koji vrši korekcije na zadane vrijednosti koje treba postići.

Primjer online metode vidi se na slici 7., gdje je kombiniranjem online XRD analize i PGNA (eng. *Prompt Gamma Neutron Activation Analysis*), tehnike brze analize u kojoj materijal prolazi bez smanjenja mase kroz neutronske bombardiranje radioaktivnog kalifornija 252, moguće u stvarnom vremenu primijeniti feedback metodu motrenja faza klinkera da bi se prilagodio omjer sirovina na ulazu u peć te dobio klinker zadovoljavajuće kvalitete.

4.3. Laboratorijske metode analize uzoraka

U proizvodnom se laboratoriju vrše kemijska, mineraloška, fizikalna i mehanička ispitivanja svih ulaznih sirovina i materijala, poluproizvoda i gotovog proizvoda. Za to se koriste laboratorijske metode. Najbitniji parametri koji se prate u proizvodnji cementa su kemijski sastav, zastupljenost pojedinih faza, finoća i Blaine.

Tablica 9. Specifikacije kemijskog sastava aluminatnog cementa Istra 40 proizvođača Calucem

Kemijski sastav (%)

| | |
|--------------------------------|-------|
| SiO ₂ | ≤ 6 |
| Al ₂ O ₃ | 38-42 |
| Fe ₂ O ₃ | 13-17 |
| CaO | 36-40 |
| MgO | ≤ 1.5 |
| SO ₃ | ≤ 0.4 |

Izvor: <https://calucem.com/products/istra-types/istra-40>

XRF ili rendgenska fluorescentna analiza se koristi za analizu kompozicije kemijskih elemenata u cementu. U uređaju se nalazi izvor rendgenskog zračenja koji ozračuje uzorak. Kemijski elementi u uzorku emitiraju fluorescentne zrake s diskretnim energijama koje su karakteristične za kemijske elemente. Mjerenjem istih moguće je odrediti i kvantificirati prisutne elemente. U tablici 9. je primjer specifikacije konačnog proizvoda na tipu cementa Istra 40 proizvođača Calucem. Naznačene vrijednosti su minimalne vrijednosti rezultata kemijske analize koju svaka pošiljka, odnosno pakiranje mora zadovoljiti.

XRD ili rendgenska difrakcija je metoda kojom se utvrđuje zastupljenost faza u ispitanom materijalu, odnosno kako su elementi kombinirani u spojeve ili faze. Moguće je identificirati kristalne spojeve koji su prisutni u količini većoj od 1,0 %.

Obje se metode mogu koristiti i za offline i online uzorkovanje.

4.4. Princip uzorkovanja i analize

Uzorkovanje i analiza uzoraka u svrhu kontrole kvalitete u proizvodnji Portland cementa prati cijeli proces od bušotina i mjesta miniranja u rudniku sve do mjesta pakiranja i otpreme gotovog proizvoda. Na pojedinim mjestima, uzorkovanje je dovoljno vršiti na dnevnom uzorku, dok se na drugima zahtjeva veća frekvencija, svakih sat do dva, a zbog pravovremenog reagiranja i korekcije za vrijeme proizvodnje (Tablica 10.).

Tablica 10. Princip uzorkovanja i analize u proizvodnji Portland cementa

| Mjesto uzorkovanja | Okvirna frekvencija | Svrha |
|--|--|--|
| Rudnik – bušotine | Svaka 2,0 m | Analiza glavnih i sporednih oksida |
| Rudnik – minirana rupa | Sastav svake eksplozije | |
| Sirovine | Kompozitni uzorak | Analiza glavnih i sporednih oksida |
| Mljevenje sirovina | Uzorak svakih 1,0 - 2,0 h | Određivanje vrijednosti modula i analiza sita |
| Mjesto ulaska u peći | Uzorak svakih 4,0 - 8,0 h | Analiza glavnih oksida da se utvrdi homogenost |
| Mjesto ulaska u zonu fuzije | Uzorak svakih 4,0 - 8,0 h | Lužine, kloridi, sulfati, stupanj kalcinacije |
| Mljevenje ugljena | Uzorak svakih 1,0 - 2,0 h | Ostaci na određenim sitima i sadržaj pepela |
| Klinker pri izlasku iz zone hlađenje | Uzorak svakih 2,0 - 4,0 h te dnevni uzorak | Sulfati i slobodno vapno, kompletna kemijska analiza dnevnog uzorka |
| Mljevenje cementa | Uzorak svaka 2,0 h te dnevni uzorak | Blaine, sulfati, kompletna kemijska analiza i fizikalna ispitivanja dnevnog uzorka |
| Utovarivači i sustav za pakiranje cementa | Dnevni uzorak | Kompletna kemijska analiza i fizikalna ispitivanja |

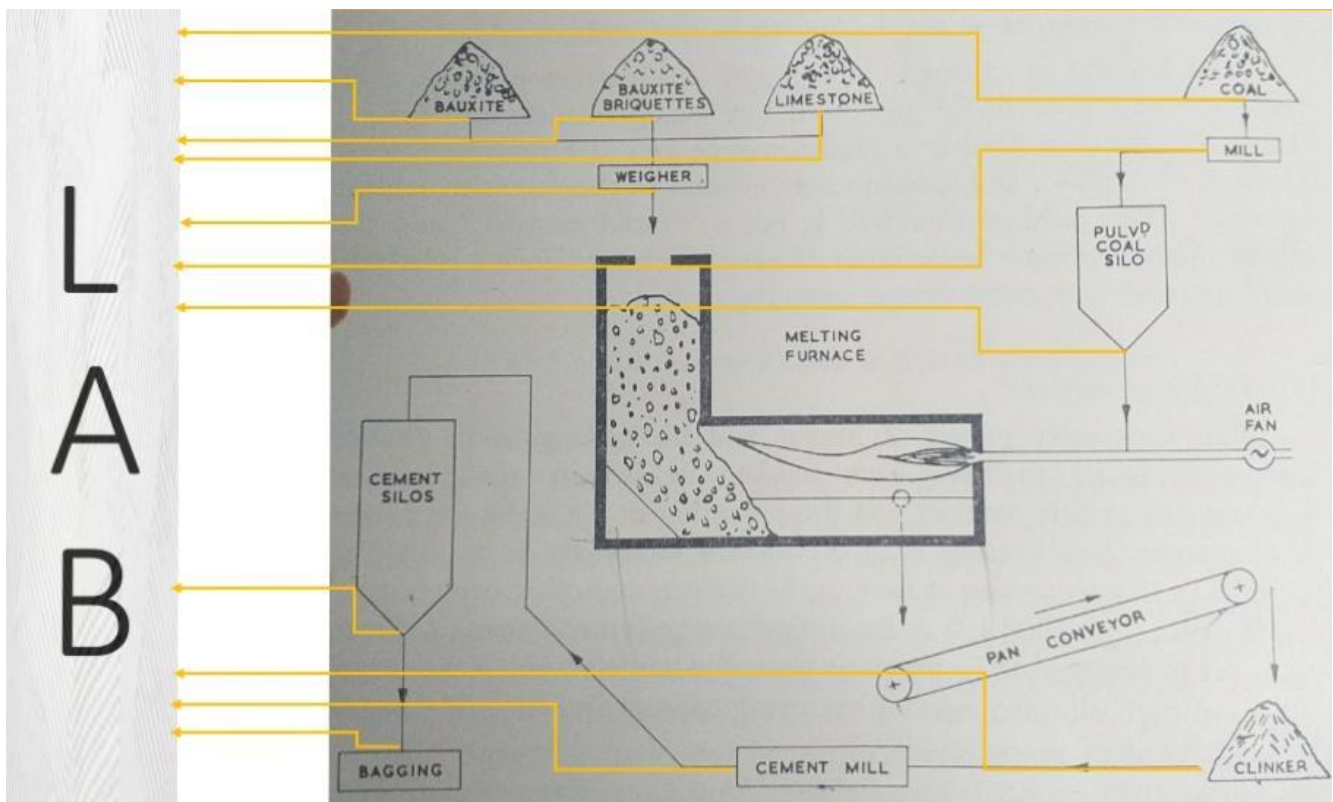
Izvor: Chatterjee, A.K., (2018.), Cement Production Technology – Principles and Practice, Boca Raton: Taylor & Francis Group

5. Praktični dio rada i rasprava

Princip sustava kontrole kvalitete proizvodnje Portland cementa će se usporediti sa primjerom iz prakse, proizvodnjom aluminatnog cementa u poduzeću Calucem, a kako bi se pokazalo je li takav princip zadovoljavajući i za proizvodnju aluminatnog cementa.

5.1. Shema kontrole proizvodnje

Slika 8. Shema kontrole kvalitete proizvodnje aluminatnog cementa u poduzeću Calucem u Puli



Izvor: Izradila autorica

Vidi se da se radi o offline sustavu kontrole kvalitete, gdje su mjesta uzorkovanja na shemi procesa proizvodnje praktičnog primjera u skladu sa uobičajenim preporukama, a

svi uzorci se dopremaju u centralni laboratorij gdje se vrše ispitivanja (Slika 8.), te je proces kontinuirano praćen kako je prikazano u Tablici 11.

Sirovine se ispituju pri svakoj isporuci (brod, kontejner, kamion), te se vrše uzorkovanja dva puta tjedno radi analize kemijskog i mineraloškog sastava sa trake koja doprema sirovine u peći. Ispitivanje ugljena (goriva) vrši se pri svakoj isporuci (kamion, brod) te jednom tjedno analiza sa mlina. Prema potrebi, dodatno se vrši uzorkovanje sirovina sa hrpe za dobivanje kemijskog i mineraloškog sastava.

Poluproizvod, klinker, uzorkuje se sa taljenih peći svaka dva sata te se pristupa sljedećim procesima prilikom obrade uzorka:

- Drobljenje,
- Mljevenje,
- Izrada praškaste tablete,
- Kemijsko (XRF) ispitivanje,
- Mineraloško (XRD) ispitivanje.

Prema podacima kemijskih i mineraloških ispitivanja, klinker se deponira na deponij od kuda se prema određenim recepturama i vrstama melje u kugličnim mlinovima.

Samljevena količina cementa se ispituje iz uzorka mlinara za cjelodnevnu analizu. Dio cjelodnevnog uzorka se uzima za kemijsku i mineralošku analizu, a ostatak ostaje za fizikalna i mehanička ispitivanja. Uzorak za kemijsku analizu najprije ulazi u proces sušenja, te se zatim dio uzorka koristi za izradu praškaste tablete na APM uređaju koji automatski priprema materijal.

Na drugom dijelu uzorka ispituje se gubitak žarenjem – postupak u kojem se određena količina stavlja u peć na pola sata na visoku temperaturu te se vrši vaganje prije i poslije žarenja. Nakon žarenja, uzorak se za izradu taljene tablete miješa sa fluksom koji snižava temperaturu taljenja cementa, pošto se u laboratoriju ne mogu postići temperature poput onih u pećima, te se stavlja u uređaj fluksana za pravljenje taljenih tableta koji sam tali smjesu, te izljeva talinu u plitice i hladi. Takva taljena tableta stavlja se na uređaj XRD gdje se uzorku određuju faze.

Fizikalna ispitivanja se vrše na uzorcima sa mlina svakih sat vremena, na cjelodnevnom uzorku te uzorcima iz otpreme na kojima se radi i mineraloška analiza. Na za to određenim uređajima, ispituje se boja (više parametara od kojih su neki bitni), finoća, Blaine, te na uređaju Sympatec veličina čestica (graf raspodjele).

5.2. Princip uzorkovanja u proizvodnji aluminatnog cementa

U prethodnom dijelu ovoga rada prikazan je princip uzorkovanja i analize koji se općenito koristi u proizvodnji Portland cementa (Tablica 10.). Spomenutu preporučenu frekvenciju uzorkovanja iz literature usporediti ćemo sa frekvencijom uzorkovanja u proizvodnji aluminatnog cementa (Tablica 11.) na praktičnom primjeru cementare Calucem.

Tablica 11. Primjer uzorkovanja i analize u proizvodnji aluminatnog cementa

| Mjesto uzorkovanja | Frekvencija | Svrha |
|---|--|--|
| Rudnik – nova nalazišta | Prije moguće isporuke | Procjena kvalitete i isplativosti sirovine |
| Sirovine | Svaka isporuka dva puta tjedno sa hrpe | Kompletna kemijska i mineraloška analiza |
| Ugljen | Svaka isporuka | |
| Mlin za ugljen | Tjedno | |
| Klinker pri izlazu iz piro procesa | Uzorak svaka 2,0 h | XRF i XRD, gubitak žarenjem |
| Cement sa mlina | Uzorak svakih 1,0 h | XRF i XRD analiza te fizikalna i mehanička ispitivanja |
| | Cjelodnevni uzorak | Fizikalna ispitivanja |
| Otprema i pakiranje cementa | Cjelodnevni uzorak | XRF i XRD analiza te fizikalna ispitivanja |

Izvor: Izradila autorica

Frekvencija uzorkovanja sirovina, uključujući i ugljen korišten kao gorivo za peći, te klinkera kroz razne faze proizvodnje aluminatnog cementa je u skladu sa preporukama iz literature koje se odnose na Portland cement. Primjećuje se razlika u uzorkovanju cementa sa mlina, koji je pretposljednja točka korekcije, odnosno utjecaja na finalni proizvod (posljednja je miješanje cementa prilikom pakiranja). Prema preporuci za Portland cement, uzorak se uzima svaka dva sata, no u primjeru iz prakse, uzorak aluminatnog cementa se uzima dvostruko češće, svakih sat vremena.

5.3. Rezultati kemijske i mineraloške analize

U tablici 12. prikazan je kemijski i mineraloški sastav klinkera za cement Istra 40 proizvođača Calucem tokom tri dana sa frekvencijom uzorkovanja od dva sata što je po preporuci i frekvencija uzorkovanja za Portland cement (Tablica 10.).

Tablica 12. Rezultati trodnevne kemijske i mineraloške analize za cement tipa Istra 40 proizvođača Calucem

| Vrijeme | Uzorak | Proizvodnja | XRF | | | | | | XRD |
|---------------------------|----------|-------------|------------------|--------------------------------|-----------------------------------|--------------|-------------|-----------------|--------------|
| | | | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | Fe ₂ O ₃ uk | CaO | MgO | SO ₃ | CA% |
| 19.08.2019. | Istra 40 | 05h | 4,71 | 38,40 | 15,45 | 38,99 | 0,50 | 0,02 | 54,5 |
| 19.08.2019. | Istra 40 | 09h | 4,70 | 38,60 | 15,31 | 39,02 | 0,47 | 0,02 | 54,8 |
| 19.08.2019. | Istra 40 | 11h | 4,77 | 38,89 | 15,69 | 38,62 | 0,46 | 0,02 | 56,9 |
| 19.08.2019. | Istra 40 | 13h | 4,74 | 39,01 | 15,67 | 38,48 | 0,46 | 0,02 | 56,5 |
| 19.08.2019. | Istra 40 | 15h | 4,61 | 38,87 | 15,44 | 38,70 | 0,44 | 0,02 | 59,9 |
| 19.08.2019. | Istra 40 | 17h | 4,75 | 39,11 | 15,60 | 38,44 | 0,45 | 0,02 | 58,1 |
| 19.08.2019. | Istra 40 | 19h | 4,93 | 39,13 | 15,65 | 38,28 | 0,46 | 0,02 | 57,8 |
| 19.08.2019. | Istra 40 | 21h | 4,81 | 38,40 | 15,74 | 38,96 | 0,54 | 0,02 | 55,0 |
| Srednja vrijednost | | | 4,75 | 38,40 | 15,57 | 38,69 | 0,47 | 0,02 | 56,69 |
| 20.08.2019. | Istra 40 | 05h | 4,76 | 38,10 | 15,57 | 39,48 | 0,63 | 0,01 | 51,5 |
| 20.08.2019. | Istra 40 | 09h | 4,69 | 37,87 | 15,56 | 39,28 | 0,55 | 0,03 | 53,4 |
| 20.08.2019. | Istra 40 | 11h | 4,77 | 37,84 | 15,60 | 39,40 | 0,55 | 0,03 | 55,1 |
| 20.08.2019. | Istra 40 | 13h | 4,86 | 38,14 | 15,51 | 39,18 | 0,55 | 0,03 | 55,6 |
| 20.08.2019. | Istra 40 | 15h | 4,79 | 37,51 | 15,59 | 39,55 | 0,56 | 0,03 | 50,3 |
| 20.08.2019. | Istra 40 | 17h | 4,80 | 37,97 | 15,47 | 39,32 | 0,54 | 0,03 | 54,3 |
| 20.08.2019. | Istra 40 | 19h | 4,88 | 38,25 | 15,53 | 39,09 | 0,50 | 0,03 | 55,6 |
| 20.08.2019. | Istra 40 | 21h | 4,69 | 38,70 | 15,46 | 39,17 | 0,50 | 0,02 | 56,5 |
| Srednja vrijednost | | | 4,78 | 38,05 | 15,54 | 39,31 | 0,55 | 0,03 | 54,04 |
| 21.08.2019. | Istra 40 | 05h | 4,68 | 38,54 | 15,39 | 39,20 | 0,50 | 0,02 | 56,9 |
| 21.08.2019. | Istra 40 | 09h | 4,96 | 37,82 | 15,78 | 39,04 | 0,60 | 0,04 | 54,4 |
| 21.08.2019. | Istra 40 | 11h | 5,04 | 38,19 | 15,88 | 38,50 | 0,60 | 0,03 | 55,1 |
| 21.08.2019. | Istra 40 | 13h | 4,95 | 38,42 | 15,75 | 38,50 | 0,60 | 0,03 | 56,0 |
| 21.08.2019. | Istra 40 | 15h | 5,03 | 38,14 | 15,80 | 38,53 | 0,59 | 0,03 | 54,2 |
| 21.08.2019. | Istra 40 | 17h | 4,89 | 37,63 | 15,76 | 39,05 | 0,59 | 0,04 | 55,3 |
| 21.08.2019. | Istra 40 | 19h | 4,98 | 38,00 | 15,85 | 38,49 | 0,62 | 0,03 | 54,1 |
| 21.08.2019. | Istra 40 | 21h | 4,93 | 37,88 | 15,92 | 38,49 | 0,62 | 0,03 | 52,8 |

| | | | | | | | |
|---------------------------|-------------|--------------|--------------|--------------|-------------|-------------|--------------|
| Srednja vrijednost | 4,93 | 38,08 | 15,77 | 38,73 | 0,59 | 0,03 | 54,85 |
|---------------------------|-------------|--------------|--------------|--------------|-------------|-------------|--------------|

Izvor: Izradila autorica

Specifikacije koje proizvođač garantira za taj proizvod su prikazane su Tablici 9., odnosno u Prilogu 1. i njih treba zadovoljiti prosječna dnevna vrijednost samljevene količine cementa. Uspoređujući dnevne srednje vrijednosti svakog parametra i garantirane vrijednosti proizvođača, vidi se da svi parametri zadovoljavaju, da je moguće vršiti korekcije pravovremeno, odnosno da je ovakav sustav kontrole optimalan.

5. 4. Konačna kontrola tehničkih parametara aluminatnog cementa

U prilogu 1. te prilogu 2. navedene su tehničke upute i karakteristike koje konačni proizvod mora imati poput ostatka na situ, Blaine finoće, nasipne te specifične gustoće, vatrostalnosti, vremena vezivanja, razvoja čvrstoće, otpornosti na koroziju, postojanosti volumena (eng. *soundness*), tlačne čvrstoće,... Tako se uz kemijsku i mineralošku analizu vrše i razna fizikalna i mehanička ispitivanja (Tablica 10. i 11.) tokom procesa proizvodnje te na konačnom proizvodu prilikom otpreme i pakiranja.

Kako su kalcij aluminati produkti hidratacije aluminatnog cementa, tako je isti, uz visok stupanj otpornosti na otpadne vode i abraziju, otporan i na biogensku koroziju (uzrokovanu sumpornom kiselinom), odnosno na agresivne, blago kisele vode (pH faktor >3) pa se ta značajka također spominje kod tehničkih podataka.

U tehničkim uputstvima nalazi se i vatrostalnost cementa kao svojstvo zbog kojeg je aluminatni cement pogodan za izradu vatrostalnih betona i mortova. Pri visokim temperaturama dolazi do stvaranja keramičkih veza između cementa i agregata. Kod primjera cementa tipa Istra 40 ono iznosi 1270 °C.

Tlačna čvrstoća ispituje se na kockama dimenzije 51,0 mm te prizmama veličine 40,0 x 40,0 x 160,0 mm pripremljenim miješanjem cementa sa standardnim pijeskom u omjeru 1,0 : 2,7 te omjeru vode i cementa 0,485 čuvanim u vapnenoj vodi na temperaturi od 23

°C tokom određenog vremena (6,0 h, 1,0, 2,0, 7,0 te 28,0 dana) do vršenja testova. Prizme se drobe u uređaju za kompresiju, a tlačna čvrstoća je određena najvećim primijenjenim naprezanjem na uzorak koje uzrokuje njegov lom. Na primjeru cementa, iz priloga 1., vidimo da tlačna čvrstoća tipa Istra 40 nakon 6,0 h iznosi 30,0 N/mm², nakon 1 dana iznosi 50,0 N/mm².¹³

Promjena volumena (eng.*soundness*) je značajka koja se također navodi u tehničkim uputama i certifikatu, a osigurava da cementna pasta, nakon početnog vremena vezivanja, ne mijenja volumen značajno. Ispituje se Le Chatelierovim testom pri kojem se cementna pasta standardne konzistencije čuva u vodi tokom 24,0 h, a promjena se mjeri nakon dizanja temperature u kipućoj vodi sat vremena te vraćanja na njenu početnu temperaturu.

Svi rezultati testiranja, kemijskih, mineraloških, fizikalnih te mehaničkih ispitivanja prilažu se u certifikatu za određen lot.

¹³ Neville, A.M. i Brooks, J.J., (2010.), Concrete Technology, London: Longman Group UK Limited

6. Zaključak

U današnje vrijeme se dva materijala uobičajeno koriste kao strukturni materijali u građevini, čelik i beton. Dok su svojstva čelika garantirana proizvođačem, svojstva betona uvelike ovise o transportu i uvjetima na gradilištu. Zato je bitno da cement, kao vitalan sastojak betona, zadovoljava visoke standarde kvalitete te njegova proizvodnja podilazi strogu kontrolu. Proizvodni laboratorij u cementari osigurava da on bude željene kvalitete te da odgovara zahtjevima nacionalnih standarda.

Potreba tržišta za cementom se s vremenom povećava pa time i ukupna svjetska godišnja proizvodnja. Tako je 1999. godine proizvedeno 1,57 milijardi tona cementa, a samo dvadeset godina kasnije, u prethodnoj, 2019. godini, ukupna svjetska proizvodnja je dosegla 4,2 milijarde tona. Iako je zbog pandemije virusa Covid 19 potražnja i proizvodnja cementa u prvoj polovini prošle godine pala za oko 3,0 %, već se u srpnju vidi porast u odnosu na godinu prije.

Ukupna godišnja proizvodnja aluminatnog je samo mali dio svjetske proizvodnje cementa. Kako god, ta posebna vrsta cementa, originalno razvijena radi rezistencije na sulfate, na kojem je području i dalje najistaknutija, ubrzo je pokazala izuzetna svojstva, vrlo visoku ranu i konačnu čvrstoću i sporo vrijeme vezivanja, te stvorila interes u primjeni kod strukturnih cementa. Iako je u literaturi uobičajen naziv aluminatni cement, koji se koristi i u ovom radu, najprihvatljiviji je te potpuno opisujući naziv koji ne uzrokuje dvosmislenost Calcium Aluminate Cement (CAC), s obzirom da njegova svojstva potječu upravo od kalcijevih aluminata.

Proces proizvodnje cementa zahtijeva znanja mnogih znanosti poput fizike, kemije, termodinamike, fizikalne kemije, znanost materijala, te su potrebne godine iskustva da se dobije fundamentalno znanje tehnologije proizvodnje cementa, a proces učenja i usavršavanja nikada ne prestaje.

U ovom radu dan je pregled literature procesa proizvodnje i kontrole kvalitete Portland cementa te je isti uspoređen sa tehnologijom proizvodnje i kontrolom kvalitete aluminatnog cementa na primjeru iz prakse. Pretpostavilo se da je kontrola kvalitete

aluminatnog cementa frekventnija što je odraz cijene samog proizvoda. Aluminatni cement je skuplji odmah u početku, jer su sirovine koje se koriste u proizvodnji istog skuplje. Boksit je jedini glinovit (eng. *aluminous*) materijal koji se koristi u proizvodnji aluminatnog cementa stoga što alternativne sirovine sadrže znatne količine lužina koje onemogućuju razvoj potencijalne snage ukoliko se potpuno ne odstrane. Nadalje, temperatura koju je potrebno postići u pećima da bi se ostvarila fuzija materijala je veća u proizvodnji klinkera za aluminatni cement, a samim time je potrebno više energije (ugljena) za postizanje željene temperature. S obzirom da je aluminatni klinker tvrdi od klinkera Portland cementa, veće je habanje materijala u kugličnom mlinu pa je čelične kugle potrebno češće mijenjati što također povlači dodatne troškove.

Naposljetku se pokazalo iz usporedbe frekvencije kontrole da su kemijska (XRF) i mineraloška (XRD) analiza te fizikalna i mehanička ispitivanja dvostruko češća kod proizvodnje aluminatnog cementa u praksi od preporuka za Portland cement iz literature. Po preporukama za Portland cement, uzorkovanje sa mlina se vrši svaka dva sata. Protok cementa kroz mlin u dva sata je otprilike 500,0 tona, ovisno o mlinu. S obzirom da je cijena aluminatnog cementa desetak puta veća od cijene Portland cementa, razumno je da je kontrola proizvoda znatno češća, u navedenom primjeru iz prakse, svakih sat vremena.

U opisanom primjeru iz prakse koristi se metoda offline uzorkovanja pa se svi uzorci dopremaju u centralni laboratorij gdje se vrše ispitivanja. No kako sustav proizvodnje cementa nije stabilan te je potrebno snimati u hodu da bi vršili korekcije ulaznih parametara, danas se sve više ide prema online metodi uzorkovanja u kojoj se analiza, praćenje i korekcija vrše u stvarnom vremenu. Tako postaje sustavi za optimizaciju procesa i kvalitete proizvoda kojima se poboljšao dovod sirovina u peći te potrošnja energije za 2,0 - 3,0 %, a slični su rezultati postignuti i na mlinovima. U budućnosti se očekuje implementacija Artificial Intelligence koja koristi znanje o rukovanju nelinearnostima prikupljeno od vještog ljudskog operatera, što će dodatno optimizirati produktivnost proizvodnje te samu kvalitetu proizvoda.

LITERATURA

A) Članci:

- Calucem info – interni glasnik. (2018, prosinac)
- Calucem info – interni glasnik. (2019, travanj)
- Calucem info – interni glasnik. (2019, srpanj)
- Dawson, L.R.; Andes, R.V. i Tiemann, T.D. (1941.) Color Characteristics of Cement, Ind.Eng.Chem., br. 33., str. 95. do 98.
- Hagimura, S., Saitoh, T. i Yagihara, Y. (1988.) Application of the time series analysis and modern control theory to the cement plant, Ann. Inst. Stat. Math, br. 40, str. 419. do 438.
- Schlorke, S. (2020, August). The Impact of COVID-19 on the Cement Industry, International Finance Corporation, br. 8.
- Garboczi, F.; Ferraris, C.; Garboczi, E. (2012.) Identifying improved standardized tests for measuring cement particle size and surface area, TRB Research Results Digest, no. 382

B) Knjige:

- Alsop, P.A., (2001), The Cement Plant Operations Handbook For Dry Process Plants, London: Tradeship Publications Ltd.
- Chatterjee, A.K., (2018), Cement Production Technology: Principles and Practice, London: CRC Press
- Neville, A.M., Brooks, J.J., (2010), Concrete Technology, London: Longman Group UK Limited
- Peray, K.E., (1979), Cement Manufacturer's Handbook, New York: Chemical Publishing Co., Inc.
- Robson, T.D., (1962), High-alumina Cements and Concretes, New York: John Wiley & Sons, Inc.

C) Internetski izvori:

- Business Platform, „The production of aluminous (refractory and rapid hardening) cement“, dostupno na: <https://onlbp.com/projects/p34663/> (Pristupljeno: 25. srpnja 2018.)
- Calucem, „Istra Types“, dostupno na: <https://calucem.com/products/istra-types/istra-40> (Pristupljeno: 16. siječnja 2020.)
- Caltra, „Aluminate Cements Compared in a Ternary System“, dostupno na: <https://pt.slideshare.net/mobile/CALTRABV/aluminate-cements-compared-in-a-ternary/8> (Pristupljeno : 21. aprila 2020.)
- Encyclopaedia Britannica, „Portland cement“, dostupno na: <https://www.britannica.com/technology/portland-cement> (Pristupljeno: 19. prosinca 2019.)
- Garside, M., „Global Cement Production 1995-2019“, Statista, dostupno na: <https://www.statista.com/statistics/267364/world-cement-production-by-country/> (Pristupljeno: 17. siječnja 2020.)
- Global Cement, „Half-Year cement producers update“, dostupno na: <https://www.globalcement.com/magazine/articles/1145-coronavirus-hub> (Pristupljeno: 5. kolovoza 2020.)
- Holcim Hrvatska, „Proizvodi i usluge: Cement“, dostupno na: <https://www.holcim.hr/proizvodi-i-usluge/cement> (Pristupljeno: 16. siječnja 2020.)
- World Cement, „ABB successfully commissioned a MPC – based optimization“, dostupno na: https://www.google.com/url?sa=t&source=web&rct=j&url=https://library.e.abb.com/public/504c51c8a5ea4e4cbf69fc36a9612615/ABB%2520successfully%2520commissioned%2520a%2520MPC-based%2520optimization.pdf&ved=2ahUKEwi-3CsZXsAhUOx4sKHQTIAwcQFjAAegQIBhAB&usg=AOvVaw1d0cntg_PMzvtvG5YP7qt9U (Pristupljeno: 2. kolovoza, 2020, August 2)

POPIS TABLICA

| | |
|--|----|
| Tablica 1. Notacija vezana za mineraloški sastav cementa | 14 |
| Tablica 2. Analiza kemijskog sastava aluminatnog cementa prema državi proizvodnje | 17 |
| Tablica 3. Pigmenti | 18 |
| Tablica 4. Standardne vrijednosti specifične površine | 22 |
| Tablica 5. Prekretnice u industriji cementa | 25 |
| Tablica 6. Tvrdća sirovina po Mohsovoj ljestvici | 29 |
| Tablica 7. Usporedba performansi različitih sustava za mljevenje cementa | 34 |
| Tablica 8. Usporedba značajki i funkcija odjeljaka u kugličnom mlinu | 35 |
| Tablica 9. Specifikacije kemijskog sastava aluminatnog cementa Istra40 proizvođača Calucem | 39 |
| Tablica 10. Princip uzorkovanja i analize u proizvodnji Portland cementa | 41 |
| Tablica 11. Primjer uzorkovanja i analize u proizvodnji aluminatnog cementa | 44 |
| Tablica 12. Rezultati trodnevne kemijske i mineraloške analize za cement tipa Istra 40 proizvođača Calucem | 46 |

POPIS GRAFOVA

| | |
|--|----|
| Graf 1. Rani razvoj čvrstoće - usporedba | 20 |
| Graf 2. Hidratacija. Pasta pojedinih faza cementa (a), te faza u normalnoj cementnoj pasti (b) | 21 |

POPIS SLIKA

| | |
|--|----|
| Slika 1. C-A-S sustav (fazni dijagram) | 15 |
| Slika 2. Shema Blaine uređaja | 23 |
| Slika 3. Piro proces u cementari | 30 |
| Slika 4. Shema proizvodnje cementa - britanski način | 31 |
| Slika 5. Shema proizvodnje cementa - američki način | 32 |

| | |
|--|----|
| Slika 6. Shematski prikaz punjenja u kugličnom mlinu | 35 |
| Slika 7. Primjer online metode uzorkovanja | 38 |
| Slika 8. Shema kontrole proizvodnje aluminatnog cementa u poduzeću Calucem | 42 |

POPIS PRILOGA

| | |
|--------------------------------|----|
| Prilog 1. Istra 40 | 55 |
| Prilog 2. Certifikat proizvoda | 57 |

PRILOZI

Prilog 1.



Tehnička uputa

ISTRA 40

Opći podaci

ISTRA 40 je kalcij-aluminatni cement (CAC), s uobičajenim vremenom vezivanja i brzim stvrdnjavanjem pri čemu se postižu visoke rane čvrstoće. Uvelike se razlikuje od ostalih kalcij-silikatnih cementa (Portland cementi) po svom proizvodnom procesu, kemijskom sastavu i brzom razvoju čvrstoće. ISTRA 40 je sastavljen od kalcijevih aluminata sa sljedećim karakteristikama:

- brzi razvoj čvrstoće
- otpornost na visoke temperature
- visoki stupanj otpornosti na abraziju
- otpornost na biogensku koroziju uzorkovanu sumpornom kiselinom (BSAC)

ISTRA 40 udovoljava zahtjevima standarda HRN EN 14647 za kalcij-aluminatne cimente te se kontrolira sukladno zahtjevima standarda HRN EN 14647.

ISTRA 40 ima vijek trajanja od oko šest (6) mjeseci, ukoliko se skladišti u suhim uvjetima.

Proizvodnja

ISTRA 40 se proizvodi taljenjem odabranih sirovina (boksita i vapnenca) u posebnim pećima. Nakon hlađenja, klinker se melje u kugličnom mlinu.

Tehnički podaci

Sljedeći podaci predstavljaju tipične vrijednosti u kontroli kvalitete proizvodnje koja se provodi u našoj tvornici.

Kemijski sastav (%)

| | |
|--------------------------------|-------|
| SiO ₂ | ≤ 6 |
| Al ₂ O ₃ | 38-42 |
| Fe ₂ O ₃ | 13-17 |
| CaO | 36-40 |
| MgO | ≤ 1.5 |
| SO ₃ | ≤ 0.4 |

Mineraloški sastav

ISTRA 40 sadrži uglavnom mono-kalcijev aluminat (CA). Ta mineralna faza je odgovorna za postizanje visokih ranih čvrstoća. Kada se miješa s vodom, ISTRA 40 stvara kalcij-aluminatne hidrate kao produkte hidratacije.

Mineralne faze ISTRA 40

| | |
|--------------------------|--|
| glavna mineralna faza: | CA |
| sporedne mineralne faze: | C ₄ AF, C ₂ AS, C ₁₂ A ₇ |

Tehničke značajke cementa

| | |
|----------------------|------------------------------|
| ostatak na situ pri: | 90 μm < 5% |
| finoća (Blaine) oko: | 3100-3700 cm ² /g |
| nasipna gustoća: | 1.15 g/cm ³ |
| specifična gustoća: | 3.2-3.3 g/cm ³ |
| vatrostalnost oko: | 1270 °C |

Vrijeme vezivanja i potreba za vodom

Testiranje vremena vezivanja provodi se na mortu kako bi se opisalo ponašanje cementa ISTRA 40 u obradljivim smjesama.

Za testiranje morta na temelju standarda HRN EN 14647 koristi se smjesa koja sadrži CEN-standardni pijesak i vodo/cementi faktor 0.4.

| | Mort |
|-------------------|-------------------------------------|
| Početak vezivanja | 1:00-4:00 h |
| Kraj vezivanja | Max.120 min nakon početka vezivanja |
| Potreba za vodom | 23 ± 2% |

Razvoj čvrstoće

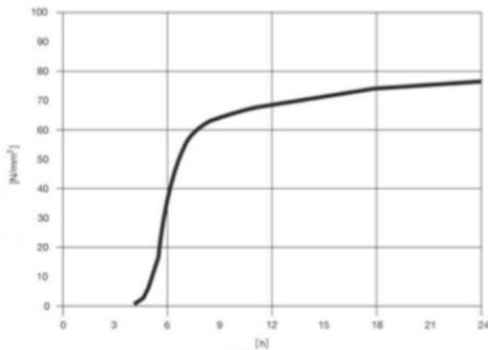
Nakon vezivanja, čvrstoća se razvija iznimno brzo. ISTRA 40 je cement s iznimno visokim ranim tlačnim čvrstoćama. Nakon jednog (1) dana, tlačna čvrstoća je veća od one kojom se odlikuju visoko kvalitetni Portland cementi CEM I 52.5 R nakon 28 dana.



Razvoj čvrstoće [N/mm²]

| | | |
|-----------------|-----|-----|
| Vrijeme | 6 h | 1 d |
| Tlačna čvrstoća | >30 | >50 |

Testovi se provode pomoću mortnih prizmi 4 x 4 x 16 cm sukladno standardu HRN EN 14647 a koji sadrže CEN-standardni pijesak i vodo-cementni faktor 0.4.



Otpornost na koroziju

Visok stupanj otpornosti na otpadne vode u kombinaciji s iznimnom otpornošću na abraziju i visok stupanj otpornosti na biogensku koroziju uzorkovanu sumpornom kiselinom (BSAC) čini cement ISTRU 40 pogodnim proizvodom za kanalizacijske sustave i postrojenja za otpadne vode. Kada se ISTRA 40 miješa s vodom, oblikuju se produkti hidratacije: kalcij-aluminati. Oni su iznimno otporni na agresivne, blago kisele vode (pH faktor > 3) uključujući i topive sulfate.

Vatrostalnost

Nakon sušenja, mortovi i betoni izrađeni od cementa ISTRA 40 polako otpuštaju vodu bez uništavanja osnovne matrice. Pri visokim temperaturama (> 1000 °C), dolazi do stvaranja keramičkih veza između aluminatnog cementa i agregata. Ove keramičke veze čine cement ISTRA 40 izvrsnim veznim sredstvom za vatrostalne betone i ostale vatrostalne mortove ili smjese koje se nanose raspršivanjem.

Kvaliteta

Poput svih ostalih proizvoda tvrtke Calucem, proizvodnja ISTRA 40 podložna je strogoj kontroli kvalitete. Stalni nadzor svih komponenti jamči ujednačenu kvalitetu. Proizvodni pogon je certificiran sukladno ISO 9001 - broj certifikata CH08/1542 i upravljanju okolišem Sustav ISO 14001 - broj certifikata CH08/1543. U skladu sa Uredbom 305/2011 Europskog parlamenta izdana je 26.06.2012 Izjava o svojstvima br.CAC(40)-1 i 3.7.2013 Certifikat o stalnosti proizvoda br 1404-CPR-2124. U izjavi o svojstvima točka 9. opisane su bitne značajke i svojstva za cement ISTRA 40 prema usklađenoj tehničkoj specifikaciji HRN EN 14647:2005. Izjava o svojstvima i Certifikat o stalnosti proizvoda dostupni su na www.calucem.com.

Upute vezane uz sigurnost

Potrebno se pridržavati standardnih mjera za sigurnost koje se odnose na cement. Dodatne informacije pronaći ćete u našem sigurnosno tehničkom listu na www.calucem.com.

Verzija: 09/2014

Prethodne tehničke upute više nisu važeće.

Podaci sadržani u ovom dokumentu temelje se na našim sadašnjim spoznajama i iskustvima. U pogledu mnogih mogućih utjecaja pri radu s našim proizvodima i primjeni istih, ovaj dokument treba shvatiti kao opću smjernicu i on ni pod kojim uvjetima ne izuzima korisnika od provođenja vlastitih testova i ispitivanja. Pravno obvezujuća jamstva posebnih značajki ili prikladnosti proizvoda za određenu primjenu NE mogu se izvoditi iz podataka sadržanih u ovom dokumentu. Korisnik sam snosi odgovornost po pitanju pridržavanja potencijalnih prava industrijskog vlasništva, kao i postojećih zakona i odredbi.

Certificate CH08/1542



The management system of

CALUCEM d.o.o.

Revelanteova 4, 52100 Pula, Croatia



has been assessed and certified as meeting the requirements of

ISO 9001:2008

For the following activities

Development and Production of Calcium-Aluminate Cements

This certificate is valid from 30 October 2011 until 29 October 2014
and remains valid subject to satisfactory surveillance audits
Recertification audit due before 17 October 2014
Issue 2. Certified since October 2008

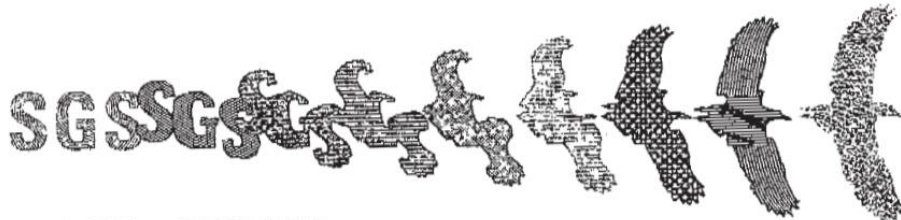
Authorised by



SGS Société Générale de Surveillance SA Systems & Services Certification
Technoparkstrasse 1 8005 Zurich Switzerland
t +41 (0)44 445-16-80 f +41 (0)44 445-16-88 www.sgs.com

Accreditation No. SCESm 017

Page 1 of 1



This document is issued by the Company subject to its General Conditions of Certification Services accessible at www.sgs.com/terms_and_conditions.htm. Attention is drawn to the limitations of liability, indemnification and jurisdictional issues established therein. The authenticity of this document may be verified at http://www.sgs.com/clients/certified_clients.htm. Any unauthorized alteration, forgery or falsification of the content or appearance of this document is unlawful and offenders may be prosecuted to the fullest extent of the law.



EC - CERTIFICATE OF CONFORMITY

1404 - CPD - 1162

In compliance with the Directive 89/106/EEC of the Council of European Communities of 21 December 1988 on the approximation of laws, regulations and administrative provisions of the Member States relating to the construction products (Construction Products Directive - CPD), amended by the Directive 93/68/EEC of the Council of European Communities of 22 July 1993, it has been stated that the construction product Calcium aluminate cement

CAC (40)

with the manufacturer's additional designation:

ISTRA 40

placed on the market by

**Istra cement d.d.,
Relevanteova 4, 52100 Pula, Croatia**

and produced in the factory

Pula

is submitted by the manufacturer to a factory production control and to the further testing of samples taken at the factory in accordance with a prescribed test plan and that the notified body, the Slovenian National Building and Civil Engineering Institute (ZAG Ljubljana), has performed the initial type-testing for the relevant characteristics of the product, the initial inspection of the factory and of the factory production control and performs the continuous surveillance, assessment and approval of the factory production control and audit-testing of samples taken at the factory, on the market or at the construction site.

This certificate attests that all provisions concerning the attestation of conformity and the performances described in the Annex ZA of the standard

EN 14647:2005

were applied and that the product fulfils all the prescribed requirements.

This certificate was first issued on July 31st, 2007 and remains valid as long as the conditions laid down in the harmonised technical specification in reference or the manufacturing conditions in the factory or the FPC itself are not modified significantly.

Ljubljana, 31st July 2007



Head of the Certification Service:
Marjan Japelj, B.Sc.

CERTIFICATE OF ANALYSIS

Calucem d.o.o. – Revelanteova 4 - HR-52100 Pula

 Calucem d.o.o.
 Revelanteova 4
 HR-52100 Pula, Croatia/Hrvatska
 Sales: Tel: ++385 (0)52 529 535
 ++385 (0)52 529 534
 ++385 (0)52 529 540
 Fax: ++385 (0)52 529 510

 Cement: ISTR A 40
 Order No: ICI/169
 Tonnage: 21,00
 Destination: ALCOMA, KIFISIA, ATHENS, GREECE
 Seaport: PIRAEUS, GREECE

Date: 16.03.2011

| | |
|--|--|
| ISTR A - 40 meets requirements of EN 14647 for CAC All tests were carried out in accordance with EN 196 | |
| Silica (SiO ₂) | 4,03 |
| Alumina (Al ₂ O ₃) | 39,53 |
| Total iron (Fe ₂ O ₃) | 14,57 |
| Calcium (CaO) | 39,10 |
| Alumina/Calcium ratio | 1,01 |
| Standard Consistency % | 22,3 |
| Fineness Sieve 0,09 mm % | 1,5 |
| Setting time on mortar on paste w/c=0,4 | Specific Surface cm ² /g 3605 |
| Initial h:min 3:32 4:20 | Soundness mm (max 1mm) |
| Final h:min 3:37 4:32 | |
| w/c=0,4 | Compressive strength N/mm ² |
| | Prisms 40*40*160 |
| | 6 hours 35,0 1 day 108,4 |

Remarks:

for Signature: David Delton



We warrant that shown test results are representative for the batch material I4O1011.

SAŽETAK

Aluminatni cement je vrsta cementa koja se dobiva pečenjem boksita i vapnenca, prvi put proizvedena 1913. godine. *Calcium aluminate cement* (CAC) je naziv koji je potpuno opisujući s obzirom da njegova svojstva potječu upravo od kalcijevih aluminata. Iako je razvijen zbog otpornosti na sulfate, danas se upotrebljava zbog sporog vremena vezivanja te ranog razvoja čvrstoće. Te karakteristike su posljedica njegove kemijske reaktivnosti koja direktno ovisi o specifičnoj površini određenoj Blaine metodom, bitnom parametru za specifikaciju cementa.

U ovom je radu uspoređen princip sustava kontrole proizvodnje aluminatnog cementa na primjeru iz prakse s preporukama iz literature za kontrolu proizvodnje Portland cementa. Kod proizvodnje aluminatnog cementa radilo se o offline sustavu kontrole kvalitete te o kontinuiranom praćenju procesa gdje se ustanovilo da su mjesta uzorkovanja u skladu sa preporukama za Portland cement, dok se frekvencija uzorkovanja razlikuje kod uzorkovanja cementa sa mlina koje je pretposljednja točka korekcije utjecaja na finalni proizvod (posljednja je miješanje prilikom pakiranja) gdje je frekvencija dvostruko veća nego u preporukama za isti. Odras je to veće cijene proizvodnje sirovina (boksit), potrebne energije prilikom procesa za postizanje više temperature u pećima kako bi se ostvarila fuzija metala, veće cijene održavanja s obzirom na veću tvrdoću klinkera zbog koje dolazi do bržeg habanja kuglica u mlinu o čemu na kraju ovisi i cijena aluminatnog cementa na tržištu.

Ključne riječi: aluminatni cement, Blaine, kontrola proizvodnje, frekvencija uzorkovanja.

ABSTRACT

Aluminous cement is a type of cement obtained by firing bauxite and limestone, first produced in 1913. Calcium aluminate cement (CAC) is a name that is completely descriptive since its properties are derived precisely from calcium aluminates. Although it was developed due to its resistance to sulfates, it is used today due to its slow setting time and early strength development. These characteristics are due to its chemical reactivity which directly depends on the specific surface area determined by the Blaine method, an essential parameter for cement specification.

This work compares the principle of the aluminate cement production control system on an example from practice with the recommendations from the literature for the control of Portland cement production. Aluminate cement production was an offline quality control system and continuous process monitoring where sampling sites were found to comply with Portland cement recommendations, while the sampling frequency differed in mill cement sampling, which is the penultimate point of correction of the impact on the final product (the last is mixing during packaging) where the frequency is twice as high as in the recommendations for the same. This is a reflection of the higher cost of production of raw materials (bauxite), the energy required during the process to achieve a higher temperature in the furnaces to achieve metal fusion, higher maintenance costs due to higher clinker hardness which leads to faster wear of balls in the mill of which the price of aluminous cement on the market depends on.

Key words: aluminous cement, Blaine, production control, sampling frequency.