

UNIVERZA V NOVI GORICI  
POSLOVNO-TEHNIŠKA FAKULTETA

**DOLOČITEV OPTIMALNE VSEBNOSTI TITANOVE  
SADRE V CEMENTU**

DIPLOMSKO DELO

**Monika Balažič**

Mentorica: doc. dr. Nataša Novak Tušar

Nova Gorica, 2009



## **ZAHVALA**

Za nastanek te diplomske naloge se zahvaljujem mentorici doc. dr. Nataši Novak Tušar. Iskrena hvala tudi Tatjani Pešič, ki mi je omogočila opravljati diplomsko delo v podjetju Salonit Anhovo. Zahvala gre tudi vsem sodelavcem v Salonitu Anhovo, ki so mi stali ob strani in mi pomagali pri mojem raziskovanju. Za strokovno pomoč se zahvaljujem dr. Romanu Gabrovšku, Andreju Ipavcu, Mojci Opresnik in Ediju Kranjcu iz Laboratorija za anorgansko kemijo in tehnologijo na Kemijskem inštitutu v Ljubljani.

## **NASLOV**

### **Določitev optimalne vsebnosti titanove sadre v cementu**

## **IZVLEČEK**

Cement je zaradi dobrih vezivnih lastnosti, visokih trdnosti ter odpornosti na vremenske vplive in kemijsko korozijo najbolj razširjeno vezivo v gradbeništvu. Cement se bo tudi zaradi njegove nizke cene in enostavne uporabe tudi v prihodnosti veliko uporabljal. V lanskem letu so v Salonitu Anhovo začeli namesto naravne sadre uporabljati titanovo sadro iz Cinkarne Celje. Sadra nastaja kot stranski produkt v Cinkarni Celje vendar pa je v preteklosti v cementarni Salonit Anhovo niso mogli uporabljati zaradi neustrezne oblike. V Cinkarni Celje so postavili obrat za predelavo odpadne sadre, ki je tako ne odlagajo več na ekološko sporno deponijo kot odpadek, ampak jo vozijo z vagoni v Salonit Anhovo. Sadra je pomembna surovina v cementu in je obvezen dodatek z vlogo regulatorja hitrosti vezanja cementa.

Namen diplomskega dela je preveriti optimalni dodatek titanove sadre klinkerju in s tem optimalno vsebnost sulfata v osnovnem in specialnem cementu, ki ga izdelujejo v Salonitu Anhovo. V cementarni Anhovo so dodatek naravne sadre namreč nadomestili z enakim deležem titanove sadre, ki znaša v osnovnem cementu 4,0 % in v specialnem 4,5 %. Diplomsko delo je bilo izdelano na osnovi sledeče metodologije: laboratorijska priprava vzorcev, karakterizacija vzorcev cementa in ovrednotenje rezultatov. Pri karakterizaciji vzorcev cementa smo se osredotočili predvsem na fizikalno-mehanske metode za določanje trdnosti cementa, s fizikalno-kemijskimi metodami pa smo spremljali tudi potek hidratacije cementa. Pri tem smo na podlagi ovrednotenja rezultatov karakterizacije trdnosti cementa ugotovili, da bi pri zamenjavi naravne sadre s titanovo pri specialnem cementu delež le-te v Salonitu Anhovo lahko znižali z 4,5 % na 4,0 %, pri osnovnem cementu pa je vrednost dodatka titanove sadre 4,0 %, optimalna.

## **KLJUČNE BESEDE**

proizvodnja cementa, portlandski cement, naravna sadra, titanova sadra, trdnost cementa

## **TITLE**

### **Determination of optimal content of titanogypsum in cement**

## **ABSTRACT**

Cement is due to the best binding characteristic, high strength and resistance to weather influences and chemical corrosion most common binder in the construction industry. Its low price and simple use will assure for it to be extensively used in the future as well. Last year Salonit Anhovo started to use titanogypsum from Cinkarna Celje instead of natural gypsum. Gypsum is produced as a by-product in Cinkarna Celje, but it was impossible to use it in cement factory Salonit Anhovo due to its inappropriate shape. Cinkarna Celje built a facility for processing the waste gypsum and it is not deposited on the ecologically questionable dump as a waste anymore, but it is now transported to Salonit Anhovo. Gypsum is an important raw material in cement and the mandatory addition due to its role as the regulator of speed of cement hardening.

The purpose of this work was to examine the optimal addition of titanogypsum to clinker and consequently the optimum sulphate content in general purpose- and special cement, which is produced in Salonit Anhovo. The cement industry Anhovo has replaced the addition of natural gypsum with the same part of titanogypsum, the content of which is 4,0 % in general purpose cement and 4,5 % in special cement. This work was conducted on the basis of the following methodologies: laboratory preparation of the specimens, characterization of the concrete specimens and evaluation of the results. The characterization of cement samples focused on the physico - mechanical methods for determining the strength of the cement, by physico - chemical methods we also monitored the progress of cement hydration. The evaluation of results of cement strength showed that the replacement of natural gypsum with titanogypsum in a special cement could be reduced from 4,5 % to 4,0 % in the general purpose cement 4,0 % of titanogypsum was found to be optimal.

## **KEYWORDS**

cement production, portland cement, natural gypsum, titanogypsum, cement strength

## KAZALO

|       |                                                                                           |    |
|-------|-------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 1     | UVOD.....                                                                                 | 1  |
| 1.1   | Podjetje Salonit Anhovo .....                                                             | 1  |
| 1.1.1 | Salonit Anhovo danes .....                                                                | 1  |
| 1.2   | Proizvodnja cementa.....                                                                  | 2  |
| 1.2.1 | Priprava surovine .....                                                                   | 3  |
| 1.2.2 | Mletje laporne moke .....                                                                 | 3  |
| 1.2.3 | Žganje klinkerja .....                                                                    | 3  |
| 1.2.4 | Mletje cementa .....                                                                      | 5  |
| 1.3   | Portlandski cement.....                                                                   | 5  |
| 1.3.1 | Sestavine portlandskega cementa.....                                                      | 6  |
| 1.3.2 | Vrste cementov glede na sestavo .....                                                     | 7  |
| 1.3.3 | Proizvodni program Salonita Anhovo.....                                                   | 8  |
| 1.4   | Hidratacija portlandskega cementa.....                                                    | 10 |
| 1.4.1 | Časovni potek hidratacije .....                                                           | 10 |
| 1.4.2 | Vpliv sulfata na potek hidratacije in lastnosti cementa.....                              | 13 |
| 1.5   | Sadra v cementu .....                                                                     | 13 |
| 1.5.1 | Naravna sadra.....                                                                        | 14 |
| 1.5.2 | Sadra kot stranski produkt industrijskih procesov .....                                   | 16 |
| 1.6   | Zamenjava naravne sadre s titanovo sadro iz industrijskega procesa v Cinkarni Celje ..... | 17 |
| 1.6.1 | Projekt zamenjave naravne sadre s titanovo sadro.....                                     | 17 |

|       |                                                                                 |    |
|-------|---------------------------------------------------------------------------------|----|
| 1.7   | Karakterizacija cementa.....                                                    | 18 |
| 1.7.1 | Določitev žaroizgube .....                                                      | 18 |
| 1.7.2 | Rentgenska fluorescenčna analiza (XRF - X-ray fluorescence) .....               | 19 |
| 1.7.3 | Določitev ostanka na situ - sejlnica Alpina .....                               | 21 |
| 1.7.4 | Določitev specifične površine z Blainovim aparatom .....                        | 21 |
| 1.7.5 | Določanje časa vezanja in prostorninske obstojnosti.....                        | 22 |
| 1.7.6 | Določanje trdnosti cementa.....                                                 | 24 |
| 1.7.7 | Rentgenska difrakcijska analiza (XRD - X - ray Diffraction) .....               | 25 |
| 1.7.8 | Termogravimetrična analiza (TG - Thermogravimetric analysis ) .....             | 28 |
| 1.7.9 | Vrstična elektronska mikroskopija (SEM - Scanning Electron Microscope).....     | 30 |
| 2     | NAMEN DELA .....                                                                | 32 |
| 3     | EKSPERIMENTALNI DEL .....                                                       | 33 |
| 3.1   | Laboratorijska priprava surovin.....                                            | 33 |
| 3.2   | Laboratorijska priprava cementa .....                                           | 35 |
| 3.3   | Priprava vzorcev portlandskega cementa z različnimi vsebnostmi titanove sadre.. | 36 |
| 3.4   | Karakterizacija cementa.....                                                    | 37 |
| 3.4.1 | Žaroizguba.....                                                                 | 37 |
| 3.4.2 | Ostanek na situ .....                                                           | 37 |
| 3.4.3 | Specifična površina .....                                                       | 37 |
| 3.4.4 | Čas vezanja in prostorninska obstojnost .....                                   | 38 |

|          |                                                                                                |           |
|----------|------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| 3.4.5    | Tlačne in upogibne trdnosti cementa .....                                                      | 38        |
| 3.4.6    | Določite vsebnosti sulfata z rentgensko fluorescenčno analizo (XRF - X-ray fluorescence) ..... | 39        |
| 3.4.7    | Vrstična elektronska mikroskopija (SEM - Scanning Electron Microscope) .....                   | 39        |
| 3.4.8    | Rentgenska difrakcijska analiza (XRD - X-ray Diffraction ) .....                               | 39        |
| 3.4.9    | Termogravimetrična analiza (TG - Thermogravimetric analysis) .....                             | 39        |
| <b>4</b> | <b>REZULTATI IN DISKUSIJA.....</b>                                                             | <b>40</b> |
| 4.1      | Kemijska sestava cementa .....                                                                 | 40        |
| 4.2      | Fizikalno-mehanske preiskave cementa .....                                                     | 42        |
| 4.3      | Fizikalno - kemijske preiskave cementa .....                                                   | 49        |
| 4.3.1    | Rentgenska praškovna difrakcija (XRD - X-ray Diffraction).....                                 | 49        |
| 4.3.2    | Termogravimetrična analiza (TG - Thermogravimetric analysis) .....                             | 51        |
| 4.3.3    | Vrstična elektronska mikroskopija (SEM - Scanning Electron Microscope) .....                   | 53        |
| <b>5</b> | <b>ZAKLJUČEK .....</b>                                                                         | <b>55</b> |
| <b>6</b> | <b>LITERATURA .....</b>                                                                        | <b>56</b> |

## KAZALO SLIK

|                                                                                                              |    |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Slika 1: Shematski prikaz proizvodnje cementa .....                                                          | 2  |
| Slika 2: Toplotni tok med hidratacijo C <sub>3</sub> S .....                                                 | 10 |
| Slika 3: Stopnje hidratacije cementa (1 - nehidratiziran cement, 2 - voda, 3 - hidratacijski produkti) ..... | 11 |
| Slika 4: Hitrost hidratacije klinkerjevih mineralov v odvisnosti od časa.....                                | 13 |
| Slika 5: Naravna sadra .....                                                                                 | 14 |
| Slika 6: Različni minerali sadre .....                                                                       | 14 |
| Slika 7: Anhidrit.....                                                                                       | 15 |
| Slika 8: Titanova sadra.....                                                                                 | 17 |
| Slika 9: Električna žarilna peč.....                                                                         | 18 |
| Slika 10: Lončki v eksikatorju s sušilnim sredstvom.....                                                     | 19 |
| Slika 11: Rentgenski fluorescenčni analizator ARL 8480S .....                                                | 21 |
| Slika 12: Sejalnica Alpine za sejanje cementa s pomočjo vakuma.....                                          | 21 |
| Slika 13: Naprava Blaine Star za določanje specifične površine cementa.....                                  | 22 |
| Slika 14: ToniSET .....                                                                                      | 23 |
| Slika 15: Laboratorijsko mešalo.....                                                                         | 23 |
| Slika 16: Stiskalnica Toni Tehnik za določanje trdnosti prizem.....                                          | 24 |
| Slika 17: Udarna miza s kalupom za pripravo cementnih trdnosti .....                                         | 25 |
| Slika 18: Razkalupljene maltne prizmice hranimo v vodi .....                                                 | 25 |
| Slika 19: Rentgenski praškovni difraktometer Siemens D5000 .....                                             | 27 |
| Slika 20: Aparatura za termično analizo SDT 2960.....                                                        | 30 |

|                                                                                                                                |    |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Slika 21: Vrstični elektronski mikroskop.....                                                                                  | 31 |
| Slika 22: Laboratorijski krogelni mlin .....                                                                                   | 36 |
| Slika 23: Plastična epruveta, napolnjena s cementno pasto .....                                                                | 37 |
| Slika 24: Odvisnost tlačnih trdnosti specialnega cementa po 1 dnevu od dodatka<br>deleža sadre .....                           | 45 |
| Slika 25: Odvisnost tlačnih trdnosti osnovnega cementa po 1 dnevu od dodatka<br>deleža sadre .....                             | 45 |
| Slika 26: Odvisnost tlačnih trdnosti specialnega cementa po 28 dneh od dodatka<br>deleža sadre .....                           | 46 |
| Slika 27: Odvisnost tlačnih trdnosti osnovnega cementa po 28 dneh od dodatka<br>deleža sadre .....                             | 46 |
| Slika 28: Vezanje za specialni cement na napravi ToniSET.....                                                                  | 47 |
| Slika 29: Vezanje za osnovni cement na napravi ToniSET .....                                                                   | 48 |
| Slika 30: XRD posnetek vzorca osnovnega cementa po 28 dneh hidratacije (rdeča<br>črta - eksperiment, modra črta - model) ..... | 50 |
| Slika 31: XRD posnetek vzorca osnovnega cementa po 28 dneh hidratacije (rdeča<br>črta - eksperiment, modra črta - model) ..... | 51 |
| Slika 32: TG krivulja pri specialnem cementu po 28 dneh.....                                                                   | 52 |
| Slika 33: TG krivulja pri osnovnem cementu po 28 dneh .....                                                                    | 52 |
| Slika 34: Etringit .....                                                                                                       | 53 |
| Slika 35: C-S-H gel .....                                                                                                      | 53 |
| Slika 36: Elektrofiltrski pepel .....                                                                                          | 54 |

## KAZALO TABEL

|                                                                                                                        |    |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Tabela 1: Osnovni minerali klinkerja.....                                                                              | 4  |
| Tabela 2: Vrste cementov.....                                                                                          | 8  |
| Tabela 3: Proizvodni program Salonit Anhovo .....                                                                      | 9  |
| Tabela 4: Primerjava lastnosti različnih oblik kalcijevega sulfata.....                                                | 16 |
| Tabela 5: Elementna sestava surovin .....                                                                              | 34 |
| Tabela 6: Delež sadre pri specialnem in osnovnem cementu .....                                                         | 35 |
| Tabela 7: Kemijska sestava specialnega cementa izmerjena na rentgenskem<br>fluorescenčnem analizatorju ARL 8480S ..... | 40 |
| Tabela 8: Kemijska sestava osnovnega cementa izmerjena na rentgenskem<br>fluorescenčnem analizatorju ARL 8480S .....   | 41 |
| Tabela 9: Fizikalno-mehanske lastnosti specialnega cementa v odvisnosti od deleža<br>sadre (vsebnost sulfata) .....    | 42 |
| Tabela 10: Fizikalno-mehanske lastnosti osnovnega cementa v odvisnosti od deleža<br>sadre (vsebnost sulfata) .....     | 43 |
| Tabela 11: Identificirane faze v vzorcu specialnega cementa.....                                                       | 49 |
| Tabela 12: Identificirane faze v vzorcu osnovnega cementa .....                                                        | 50 |



## **1 UVOD**

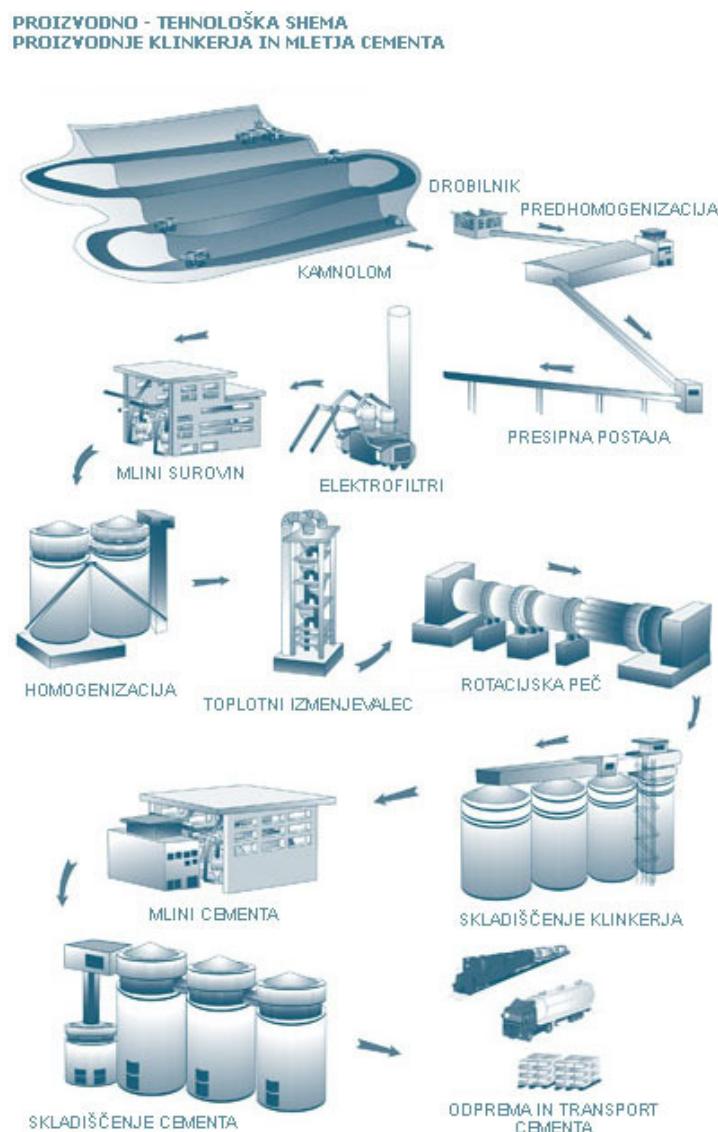
### **1.1 Podjetje Salonit Anhovo**

Salonit Anhovo d. d. je vodilni proizvajalec gradbenih materialov v Sloveniji. S strategijo tehnološkega razvoja in stalnih izboljšav proizvodnih in poslovnih procesov ter kapitalskih naložb v sorodna podjetja na osnovi mineralnih surovin se je podjetje razvilo v pomembno skupino s številnimi odvisnimi in pridruženimi družbami. Po obsegu proizvodnje in po poslovnih učinkih so cementi osrednji program delniške družbe in skupine, ki z drugimi proizvodnimi programi družb v skupini (agregati, transportnimi betoni, apnom, maltami in specialnimi proizvodi za gradnjo in sanacijo) predstavlja pomembno oskrbovalno verigo gradbenega sektorja. (Salonit, 2009)

#### **1.1.1 Salonit Anhovo danes**

Danes je Salonit Anhovo uspešna delniška družba, ki z znanjem, usmerjenostjo v razvoj in z odgovornim odnosom do okolja gradi trden poslovni sistem in zaposlitveni center. V sestavi Skupine Salonit je trinajst odvisnih in pet povezanih družb. Skupina Salonit Anhovo je del mednarodne skupine Wietersdorf & Peggauer, ki združuje podjetja iz različnih področij gradbenih materialov. (Salonit, 2009)

## 1.2 Proizvodnja cementa



Slika 1: Shematski prikaz proizvodnje cementa (Salonit, 2009)

Proizvodnja cementa, shematsko prikazana na Sliki 1, je kontinuiran proces, ki ga razdelimo v štiri osnovne faze:

- pridobivanje surovine v kamnolomu,
- mletje laporne moke,
- žganje cementnega klinkerja,
- mletje cementa.

### **1.2.1 Priprava surovine**

Proces proizvodnje cementa se prične v kamnolomu. V kamnolomu se z miniranjem pridobiva osnovno surovino za proizvodnjo klinkerja, ki je glavna sestavina cementa. Osnovna surovina za pečenje klinkerja se imenuje lapor in je homogena zmes apnenca in gline. Ker naravnega laporja ni več na razpolago, surovinsko mešanico, ki mora vsebovati 75-78 %  $\text{CaCO}_3$ , pripravlja z mešanjem apnenih in glinenih komponent. To surovino vozijo v drobilnik, ki material drobi na granulacijo pod 30 mm, nakar se s tekočimi trakovi pripelje na dva 20.000 tonska kupa v predhomogenizacijsko halo. (Balažič, 2008)

### **1.2.2 Mletje laporne moke**

Homogenizirano surovinsko mešanico se prepelje v cementarno, kjer se z dvema krogelnima mlinoma surovin (kapacitete približno 100 ton/uro) zmelje v laporno moko. Po potrebi se v tej fazi dodaja dodatke za korekcijo kemijske sestave - železovo rudo ali škajo za korekcijo vsebnosti  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , apnenec za korekcijo vsebnosti  $\text{CaO}$  ali kremenčev pesek za korekcijo vsebnosti  $\text{SiO}_2$ . Laporno moko potem skladiščijo v dveh homogenizacijskih silosih. (Balažič, 2008)

### **1.2.3 Žganje klinkerja**

Laporno moko skozi petstopenjski izmenjevalec toplote dozirajo v rotacijsko peč. Izmenjevalec toplote je prvi del v liniji pečenja klinkerja. Tu se laporna moka predgreva z izkoriščanjem toplotne dimnih plinov iz peči. V toplotnem izmenjevalcu se laporna moka osuši, pri okoli 500 °C začne iz glinenih mineralov izhajati kemično vezana voda, nad 600 °C pa se že začenja proces razpadanja kalcijevega karbonata. Laporna moka je pred vstopom v peč že dekarbonatizirana in segreta na temperaturo, ki znaša približno 1000 °C. Peč je cev, dolga 68 m, s premerom 5,5 m, rahlo nagnjena in se vrti s približno 2 obratoma na minuto. Na izstopnem koncu peči je nameščen gorilnik, ki omogoča uporabo trdih, tekočih in plinastih goriv, s katerimi se material v peči segreje do temperature okoli 1450 - 1500 °C, pri kateri je približno četrtina materiala v obliki taline. Plinska faza doseže temperaturo okoli 2000 °C. Klinker izstopa iz peči skozi hladilnik. (Balažič, 2008)

Po rekonstrukciji hladilnika leta 2007 se je kapaciteta peči Skale povečala z 2000 na skoraj 2500 ton klinkerja na dan, 2008 pa je bil izdelan nov izmenjevalec toplotne, ki omogoča kapaciteto 3500 ton klinkerja na dan.

Glede na temperaturno območje in reakcije, ki potekajo pri segrevanju materiala v izmenjevalcu toplotne in v peči, lahko v grobem razdelimo žganje na tri dele:

- reakcije, ki potečejo do 1300 °C: najpomembnejše reakcije so razpad karbonatov in glinenih materialov ter nastanek belita, aluminata in ferita. Pri tej temperaturi se tudi že pojavlja talina;
- reakcije v intervalu med 1300 °C in 1500 °C: tekoča faza zavzema znaten delež, predvsem na račun ferita in aluminata. V reakciji med belitom in apnom nastaja alit. Prihaja do sintranja in nastajanja klinkerja;
- spremembe med hlajenjem: pomembna je hitrost hlajenja, ki lahko odločilno vpliva na kakovost klinkerja. V tej stopnji prihaja do kristalizacije taline aluminata in ferita in do polimorfnih prehodov alita in belita.

Končni produkt žganja je portlandski cementni klinker v obliki granul sive barve premora do 3 cm, katerega glavni minerali so navedeni v Tabeli 1. (Balažič, 2008)

Tabela 1: Osnovni minerali klinkerja (Taylor, 1997)

| IME IN KEMIJSKA FORMULA                                                                               | OZNAKA                | LASTNOSTI                                                                                                                                          |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| ALIT - trikalcijev silikat<br>$3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$                                        | $\text{C}_3\text{S}$  | najpomembnejši mineral običajnih portlandskih cementnih klinkerjev, zelo reaktiv, visoka toplotna hidratacija, pri strjevanju daje visoke trdnosti |
| BELIT – dikalcijev silikat<br>$2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$                                        | $\text{C}_2\text{S}$  | počasno, postopno strjevanje, nizka toplotna hidratacija                                                                                           |
| trikalcijev aluminat<br>$3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$                                     | $\text{C}_3\text{A}$  | zelo hitra začetna reakcija, zelo visoka toplotna hidratacija, občutljiv na sulfatno korozijo                                                      |
| tetrakalcijev aluminat ferit<br>$4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ | $\text{C}_4\text{AF}$ | počasno strjevanje, bolj odporen na sulfatno korozijo                                                                                              |

Pomen oznak, ki jih uporabljamo

- v tabeli 1: C = CaO, S = SiO<sub>2</sub>, A = Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, F = Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,
- in v nadaljevanju:  $\bar{S}$  = SO<sub>3</sub>, H = H<sub>2</sub>O,  $\bar{C}$  = CO<sub>2</sub>.

#### 1.2.4 Mletje cementa

Naslednja faza proizvodnje je mletje cementa. Klinker se v krogelnih mlinih melje z dodatki sadre, žlindre, naravnega pucolana, apnenca in elektrofiltrskega pepela v sivo zelen prah - cement. Cementi se med seboj razlikujejo po končnih lastnostih v betonu (trdnosti, hitrosti vezanja, sproščeni topoti hidratacije, odpornosti na kemične vplive). Te različne lastnosti se doseže z različno kemijsko in mineraloško sestavo klinkerja, z različnimi dodatki k cementu ter z ustrezno finostjo mletja. Cement se po mletju skladišči v silosih, odpremlja pa se ga v razsutem stanju kamionsko in vagonsko ali v vrečah. (Balažič, 2008)

### 1.3 Portlandski cement

Portlandske cemente je hidravlično vezivo, kar pomeni, da reagira z vodo, pri čemer nastajajo netopni produkti hidratacije. Ta se strdi, pri tem pa se v nastali strukturi veže voda. Zaradi dobrih vezivnih lastnosti, visoke trdnosti ter odpornosti na vremenske vplive in kemijsko korozijo je cement najbolj razširjeno vezivo v gradbeništvu. (Standard, 2002).

Hidravlično vezivo na osnovi gline, žgane sadre ter gašenega apna so izumili Egipčani, kasneje pa so ga ponovno odkrili Grki in Babilonci. Uporabljali so ga tudi Rimljani, ki so mu za večjo trdnost ozioroma vezivnost dodajali vulkanski pepel, podobno vezivo kot cement pa so pri gradnji uporabljali tudi Azteki. (Balažič, 2008)

Portlandske cemente, ki se najpogosteje pojavlja na tržišču za široko potrošnjo, je svoje ime dobil po rdeče rumeni barvi kamna z otoka Portland na JZ Angliji, kakršen je bil tudi takratni strjeni cement. Portlandske cemente je bil prvič izdelan iz mešanice apnenca, gline in mavca, v visokotemperaturnem postopku, ki iz mešanice izloči ogljikov dioksid in kemično poveže primarne sestavine v novo snov. Portlandske cemente pod tem imenom izdelan na ta način je prvi patentiral Anglež Joseph Aspdin leta 1824.

### 1.3.1 Sestavine portlandskega cementa

Osnovna sestavina vsake vrste portlandskega cementa je **klinker**, proizveden s sintranjem natančno predpisane mešanice surovin, ki vsebujejo elemente, običajno izražene v obliki oksidov  $\text{CaO}$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  in v obliki majhnih količin drugih snovi.

Cement vsebuje poleg klinkerja še **sadro**, katere lastnosti in sestava so opisane v poglavju 1.5., v nadaljevanju pa so navedeni še drugi dodatki, ki se uporabljajo v proizvodnji cementa.

**Granulirano plavžno žlindro** dobimo s hitrim hlajenjem žlindrine taline s primerno sestavo, ki je taka, kot se dobi s taljenjem železove rude v plavžu, vsebuje najmanj dve tretjini mase steklaste žlindre ter ima hidravlične lastnosti, če je primerno aktivirana. (Slovenski, 2002)

**Pucolanski materiali** so naravne snovi, silikatne, silikatno-aluminatne sestave ali iz kombinacije obeh. Pucolani, zmešani z vodo, se sami ne strujejo, toda fino zmleti v prisotnosti vode in pri zunanjji temperaturi reagirajo z raztopljenim kalcijevim hidroksidom  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . Pri tem nastanejo spojine kalcijevih silikatov hidratov in kalcijevih aluminatov hidratov, ki dajejo trdnost. Pucolani vsebujejo spojine, sestavljeni predvsem iz reaktivnega silicijevega dioksida ( $\text{SiO}_2$ ) in aluminijevega oksida ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). Standard loči naravne pucolane, ki so običajno snovi vulkanskega izvora ali sedimentne kamnine s primerno kemično in mineraloško sestavo, in naravne kalcinirane pucolane, ki so snovi vulkanskega izvora, gline, skrilavci ali sedimentne kamnine, aktivirani s termično obdelavo. (Slovenski, 2002)

**Elektrofiltrski pepel** dobimo z elektrostatičnim ali mehanskim izločanjem prašnih delcev iz dimnih plinov peči, kurjenih z uprašenim premogom. Ločimo dve vrsti elektrofiltrskih pepelov:

- silikatno-aluminatni (silicijski) - vsebuje predvsem spojine na osnovi reaktivnega silicijevega dioksida in aluminijevega oksida
- silikatno-apneni (kalcijski) - vsebuje predvsem reaktiven kalcijev oksid ter spojine na osnovi silicijevega dioksida in aluminijevega oksida).

Silicijski pepel ima pucolanske lastnosti, kalcijski pa ima lahko dodatno še hidravlične lastnosti. (Slovenski, 2002)

**Apnenec** se v zadnjih letih vse bolj uporablja za proizvodnjo cementa. Apnenec v cementu deluje kot polnilo, delno pa tudi reagira z C<sub>3</sub>A in C<sub>4</sub>AF. Pomembno je, da je apnenec, ki se uporablja kot dodatek, dovolj čist ter da ne vsebuje škodljivih organskih ter glinenih primesi. (Slovenski, 2002)

**Žgani skrilavec** se proizvaja v posebnih pečeh pri temperaturi približno 800 °C. Zaradi sestave naravnega materiala in proizvodnega procesa vsebuje žgani skrilavec faze klinkerja in večji delež pucolansko aktivnih oksidov. Zato ima zmleti žgani skrilavec take hidravlične lastnosti kot portlandski cement in poleg teh tudi pucolanske lastnosti. V Salonitu Anhovo se ne uporablja. (Slovenski, 2002)

**Mikrosilika** nastaja v proizvodnji silicijevih in ferosilicijevih zlitin v elektropečeh pri redukciji zelo čistega kremena s premogom. Sestavlja ga zelo drobni delci, ki vsebujejo najmanj 85 % mase amorfnega silicijevega dioksida. Kljub temu, da ima mikrosilika zelo dober vpliv na lastnosti cementa, pa je v Salonitu Anhovo še ne uporablja, saj v Sloveniji ni na razpolago zadostnih količin dovolj kakovostne mikrosilike za uporabo v proizvodnji cementa. (Slovenski, 2002)

### 1.3.2 Vrste cementov glede na sestavo

Standard SIST EN 197-1 razvršča običajni cement glede na sestavine v pet skupin. Običajni cement je označen z oznako CEM in rimske številko, ki pove vrsto cementa, sestavljeni pa so iz glavnih sestavin, dodatnih sestavin in kalcijevega sulfata. Glavne sestavine so tiste, katerih masni delež je v cementu večji od 5 %. Masni delež vseh dodatnih sestavin skupaj pa ne sme presegati 5 % mase glavnih komponent.

Masni delež kalcijevega sulfata mora biti prav tako nižji od 5 %. V Tabeli 2 so prikazane vrste cementov. (Slovenski, 2002)

Tabela 2: Vrste cementov (Salonit, 2009)

| VRSTA CEMENTA | OPIS                                     |
|---------------|------------------------------------------|
| CEM I         | čisti portlandski cement                 |
| CEM II        | portlandski cement z mineralnimi dodatki |
| CEM III       | žlindrin cement                          |
| CEM IV        | pucolanski cement                        |
| CEM V         | mešani cement                            |

### 1.3.3 Proizvodni program Salonita Anhovo

Salonit Anhovo proizvaja šest vrst portlandskega cementa v skladu s standardom EN 197-1, zidarski cement Maltit po standardu EN 413-1 ter cement GEODUR v skladu s standardom ameriškega naftnega inštituta API Spec 10A. Proizvodni program v Salonitu Anhovo je prikazan v Tabeli 3. (Salonit, 2009)

Običajni portlandski cementi, ki jih proizvajajo v Salonitu Anhovo po standardu SIST EN 197-1 so v skladu s standardom označeni glede na vrsto in delež sestavin ter trdnostni razred.

Tabela 3: Proizvodni program Salonit Anhovo (Salonit, 2009)

| Ime                             | Oznaka po standardu           | Sestava                                                                                             | Namen uporabe                                                                                                |
|---------------------------------|-------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <b>CEMENT 42,5 - OSNOVNI</b>    | CEM II/B-M (L-P) 42,5 N       | min 65 % klinker<br>max 5 % sadra<br>max 15 % apnenca<br>max 10 % pucolana<br>max 5 % filter        | cement za široko potrošnjo                                                                                   |
| <b>CEMENT 42,5 - SPECIALNI</b>  | CEM II/A-M (LL-S) 42,5 R      | min 80 % klinker<br>max 20 % mešanega dodatka (apnenec, žlindra)<br>max 5 % filter<br>max 5 % sadra | cement za gradbeništvo                                                                                       |
| <b>CEMENT 52,5</b>              | CEM I 52,5 R                  | min 95 % klinker<br>max 5 % sadra<br>max 5 % filter                                                 | cement najvišjih trdnosti                                                                                    |
| <b>ESAL 0</b>                   | CEM I 42,5N                   | 100 % klinker<br>max 5 % sadra                                                                      | cement za vlaknocemetne plošče                                                                               |
| <b>SALODUR®</b>                 | CEM V/A (S-P) 32,5 N-LH       | min 40 % klinkerja<br>max 30 % žlindre<br>max 30 % pucolana<br>max 5 % sadra                        | cement z nizko toploto hidratacije za masivne betone (npr. za gradnjo jezov)                                 |
| <b>SULFATNO -ODPORNI CEMENT</b> | CEM I 42,5 N (sr)             | 100 % klinkerja z nizko vsebnostjo C <sub>3</sub> A<br>max 5 % sadra                                | cement za gradnjo v okolijih s povиšano sulfatno agresijo                                                    |
| <b>MALTIT ®</b>                 | Zidarski cement MC 5          | min 25 % klinkerja<br>70 % apnenca in pucolana<br>max 5 % sadra                                     | cement, primeren za pripravo zmrzlinsko odpornih malt za zidanje in ometavanje                               |
| <b>GEODUR®</b>                  | Oil Well Cement, Class G, HSR | 100 % klinkerja z nizko vsebnostjo C <sub>3</sub> A<br>max 5 % sadra                                | cement za betoniranje naftnih in plinskih vrtin do globine 2440 m ter tudi več ob uporabi ustreznih aditivov |

## 1.4 Hidratacija portlandskega cementa

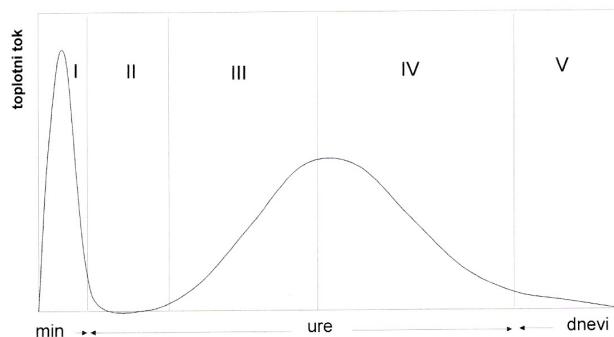
**Hidratacija** je reakcija cementa z vodo, pri kateri cement vodo veže in se strjuje ter po strditvi ohrani trdoto in stabilnost. Minerali klinkerja s kalcijevim sulfatom  $\text{CaSO}_4$  in vodo predstavljajo osnovo za hidratacijski proces, pri katerem cementni minerali reagirajo z vodo, iz raztopine pa rastejo slabo topni hidrati in kristali  $\text{Ca(OH)}_2$ .

Kemijske reakcije, ki ob tem potekajo, niso enostavni prehodi brezvodnih spojin v hidrate, ampak gre za zelo zapleten sistem, v katerem potekajo reakcije vzporedno. V začetku je proces hidratacije odvisen od hitrosti raztplavljanja klinkerskih mineralov in sadre. V nadaljevanju pa postane proces vedno bolj pogojen s hitrostjo nukleacije in z rastjo kristalov hidratacijskih produktov, v končni fazi pa s hitrostjo difuzije vode skozi plasti reakcijskih produktov in raztplavljanja ionov. (Taylor, 1997)

### 1.4.1 Časovni potek hidratacije

Hidratacija je eksotermen kemični proces, pri katerem se sprošča toplota, kot produkt pa nastaja slabo kristalična snov C-S-H gel, ki je odlično vezivo. Glede na hitrost sproščanja toplote, lahko potek hidratacije razdelimo na več stopenj:

- predindukcijsko dobo,
- indukcijsko dobo,
- dobo pospešene hidratacije,
- dobo upočasnjenje hidratacije,
- difuzijsko dobo.



Slika 2: Toplotni tok med hidratacijo  $\text{C}_3\text{S}$  (Benedejčič, 2003)

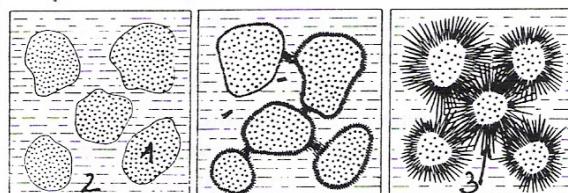
Na Sliki 2 je prikazan toplotni tok pri hidrataciji  $C_3S$ .

**Predindukcijska** doba traja nekaj minut. Na površini pride do adsorpcije tekočine, nato pa do začetne hidratacije cementnih mineralov na fazni meji trdno-tekoče. Oba procesa sta eksotermna, zato je tudi toplotni tok na začetku velik. **Indukcijska** faza ali obdobje mirovanja traja nekaj ur in je glede na sproščanje topote bolj zmerna od prejšnje. Dve teoriji razlagata pojav indukcije pri hidrataciji cementa. (Taylor, 1997)

**Teorija zaščitne plasti** predstavlja kot vzrok nastanek ovoja iz C-S-H gela na površini delcev. Hidratacijo kontrolira difuzija vode skozi plast reakcijskih produktov. Indukcija se konča tako, da zaščitni ovoj poči, oziroma se zaradi morfoloških sprememb poveča njegova permeabilnost. (Taylor, 1997)

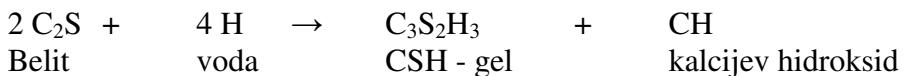
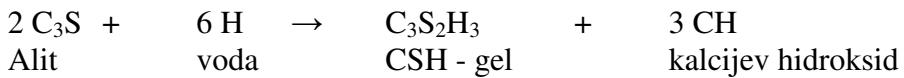
**Teorija kristalizacijskih jeder** pa predstavlja kot vzrok za indukcijo nasičeno raztopino  $Ca(OH)_2$ . Ker je raztopina nasičena s kalcijevimi ioni, je nadaljnja reakcija onemogočena. Ko se v raztopini pojavijo kristalizacijska jedra, se pričneobarjanje; koncentracija kalcijevih ionov se zniža, induksijska doba pa se konča. (Taylor, 1997)

Prične se **doba pospešene hidratacije**. Toplotni tok narašča, dokler ne doseže največje vrednosti. Nastali C-S-H gel ustvarja zamreženo strukturo, permeabilnost materiala je vse manjša, prav tako gibljivost ionov, zato se prične hitrost reakcije zmanjševati. V dobi **pojemajoče hidratacije** se ta proces še stopnjuje. V **difuzijski dobi** je gibljivost ionov že skrajno omejena, reakcija je difuzijsko kontrolirana in zato zelo počasna. Te stopnje hidratacije so prikazane na Sliki 3. (Taylor, 1997)

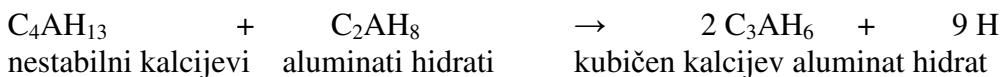
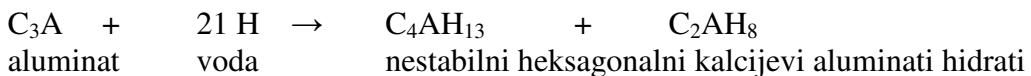


Slika 3: Stopnje hidratacije cementa (1 - nehidratiziran cement, 2 - voda, 3 - hidratacijski produkti) (Benedejčič, 2003)

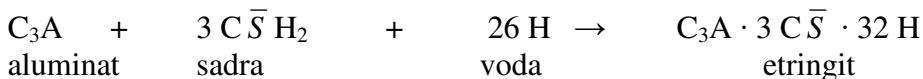
Cement je kompleksen mineral, zato je težko narediti natančen model hidratacije. Poenostavljeni lahko hidratacijo opišemo s serijo reakcij med glavnimi klinkerjevimi minerali, kalcijevim sulfatom, kalcijevim hidroksidom in vodo.



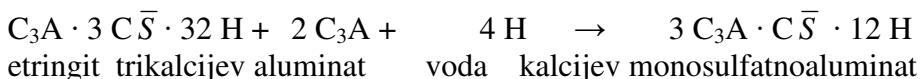
Povsem drugače poteka hidratacija aluminatne in feritne komponente cementa. Hidratacija aluminata nima indukcijske dobe, začetna reakcija je hitra, nato pa hitrost počasi in kontinuirano pada. Produkti hidratacije aluminata ustvarjajo zaščitne ovojnice okrog zrn.



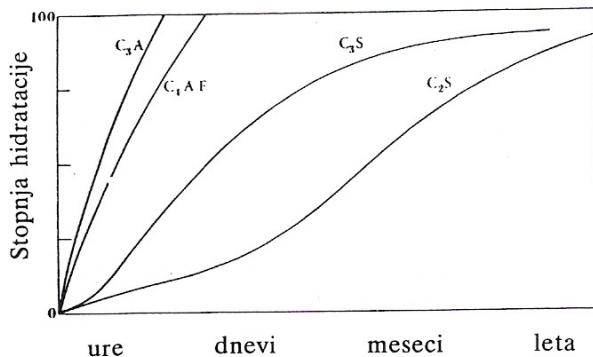
Za regulacijo začetne reakcije aluminata z vodo zato dodajamo sadro, ki v prvi fazi ustvari na površini aluminatnih zrn zaščitni ovoj etringita.



Ko se sadra porabi, etringit reagira s preostalim  $\text{C}_3\text{A}$  in daje  $\text{C}_3\text{A} \cdot \text{CSH} \cdot 12 \text{H}$



Pri začetnih fazah hidratacije igrata najpomembnejši vlogi aluminatna in feritna faza ( $\text{C}_3\text{A}$  in  $\text{C}_4\text{AF}$ ) ter njune reakcije s sulfatom, kalcijevim hidroksidom in z vodo, ki pomembno vplivajo na potek vezanja in tudi na razvoj zgodnjih trdnosti. Na Sliki 4 je prikazana hitrost hidratacije klinkerjevih mineralov v odvisnosti od časa. (Taylor, 1997)



Slika 4: Hitrost hidratacije klinkerjevih mineralov v odvisnosti od časa (Benedejčič, 2003)

#### 1.4.2 Vpliv sulfata na potek hidratacije in lastnosti cementa

Kalcijev sulfat je obvezen dodatek vsem portlandskim cementom. Potreben je za regulacijo hitrosti vezanja oziroma za preprečevanje trenutnega vezanja.

Če cementu ne dodamo sadre ali pa je dodamo premalo, pride zaradi takojšnje reakcije aluminata z vodo do trenutnega vezanja, pri čemer se sprošča veliko toplotne, cement izgubi plastičnost tudi ob nadalnjem mešanju in povzroča manjši razvoj trdnosti. (Ljubič in drugi, 2000)

Drugi nezaželen pojav je lažno vezanje, ki nasprotno od trenutnega vezanja ne povzroča večjega razvoja toplotne, material ob mešanju ponovno pridobi plastičnost in tudi vpliv na trdnost ni majhen. Lažno vezanje se pojavi, če je v cementni zmesi preveč kalcijevega sulfata v obliki hemihidrata, ki se rehidrira v sadro. Hemihidrat lahko nastane zaradi previsoke temperature med mletjem cementa. Oblika sulfata vpliva na proces hidratacije in s tem vpliva na razvoj trdnosti, obdelavnost, toploto hidratacije in druge lastnosti cementa. (Ljubič in drugi, 2000)

#### 1.5 Sadra v cementu

Po standardu EN 197-1 je kalcijev sulfat definiran kot sadra (kalcijev sulfat dihidrat,  $\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{ H}_2\text{O}$ ), polhidrat  $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2} \text{ H}_2\text{O}$ , anhidrit (brezvodni kalcijev sulfat,  $\text{CaSO}_4$ ) ali kakršna koli mešanica le-teh. Sadra in anhidrit se nahajata v naravi. Kalcijev sulfat pa je tudi stranski produkt nekaterih industrijskih procesov. (Standard, 2002)

### 1.5.1 Naravna sadra

Sadra je naravni material, ki se nahaja v sedimentnih kamninah. Čista sadra je bel ali prozoren mineral, zaradi nečistoč pa je sivo, rjavo oziroma roza obarvan. Slika 5 prikazuje naravno sadro, medtem ko so na Sliki 6 prikazani različni minerali sadre.



Slika 5: Naravna sadra



Selenit

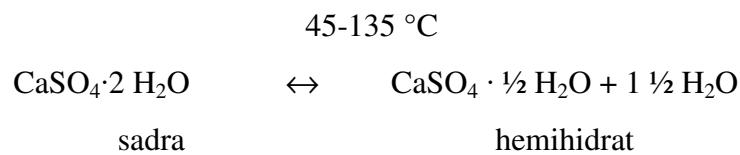
Alabaster

Puščavska roža

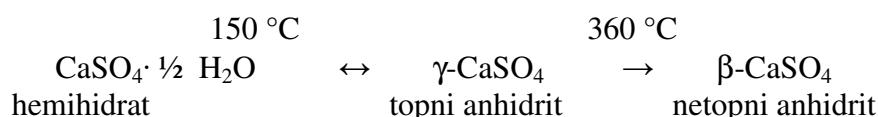
Slika 6: Različni minerali sadre (Minerali 2009; Puščavska 2009)

Kemijsko ime za sadro je kalcijev sulfat dihidrat, s kemijsko formulo  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Sadra je eden redkih naravnih materialov, ki ga lahko zdrobimo, mu s segrevanjem odvzamemo vodo in mu nato povrnemo prvotno obliko z dodatkom vode.

Pri temperaturi nad  $40^{\circ}\text{C}$  prične iz sadre izhajati kemijsko vezana voda in sadra preide v novo fazo, kot je prikazano v naslednji kemijski formuli.



Pri tem nastane kalcijev sulfat hemihidrat -  $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{ H}_2\text{O}$  oziroma mavec, ki ga lahko pripravimo s suhim postopkom, kjer dobimo  $\beta$ -obliko mavca, in z mokrim postopkom, kjer dobimo  $\alpha$ -obliko. S segrevanjem nad  $150\text{ }^{\circ}\text{C}$  mavec izgubi še preostalo vodo, nastane brezvodna oblika kalcijevega sulfata - anhidrit (Slika 7).



Slika 7: Anhidrit (Anhidrit, 2009)

Različne oblike kalcijevega sulfata so v vodi različno topne, zato tudi različno vplivajo na potek hidratacije. Primerjave lastnosti različnih oblik kalcijevega sulfata so zbrane v Tabeli 4.

Tabela 4: Primerjava lastnosti različnih oblik kalcijevega sulfata

| Ime<br>Formula                                                                                   | Mol.<br>masa | Minerali<br>-<br>Kristalna<br>oblika                                        | Gostota<br>(g/cm <sup>3</sup> ) | temperatura<br>razpada*                                                                          | topnost v<br>vodi<br>(g/100 g) |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------|-----------------------------------------------------------------------------|---------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------|
| Kalcijev sulfat<br>dihidrat<br>(sadra)<br>$\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$             | 172, 17      | selenit<br>alabaster<br>monoklins<br>ka                                     | 2, 32                           | pri 45 - 135<br>°C izguba 1<br>$\frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ ( $\alpha$ in<br>$\beta$ oblika) | 0, 26                          |
| Kalcijev sulfat<br>hemihidrat<br>(mavec)<br>$\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ | 145, 15      | -                                                                           | -                               | pri 150 °C<br>izguba $\frac{1}{2}$<br>$\text{H}_2\text{O}$                                       | 0, 32                          |
| Kalcijev sulfat<br>(brezvodni<br>kalcijev sulfat -<br>anhidrit)<br>$\text{CaSO}_4$               | 136, 14      | anhidrit<br>$\gamma$ -<br>heksagonal<br>na,<br>$\beta$ -<br>ortorombs<br>ka | 2, 48<br>2, 96                  | 360 °C<br>pretvorba iz $\gamma$<br>v $\beta$ obliko                                              | 0, 20                          |

\* različni viri podajajo različne temperature razpadov

V Sloveniji ni nahajališč naravne sadre, zato jo za proizvodnjo cementa uvažamo iz drugih držav, danes predvsem iz Bosne in Hercegovine, v preteklosti pa tudi iz Italije in Hrvaške.

Naravna sadra, ki jo uporabljam za proizvodnjo cementa, vsebuje okrog 75-80 % kalcijevega sulfata dihidrata, preostanek pa so nečistoče (glineni minerali, apnenec in drugo).

### 1.5.2 Sadra kot stranski produkt industrijskih procesov

V Sloveniji imamo različne vire sadre, ki nastaja kot stranski produkt drugih industrijskih procesov:

- energetska sadra - nastaja kot produkt odžvepljevanja dimnih plinov v termoelektrarnah (TE Šoštanj), vendar pa se vsa tu nastala sadra trenutno porablja za zasipavanje rudniških posedkov v premogovniku lignita Velenje,

- kemična sadra - je stranski produkt kemijskih procesov: nastaja pri proizvodnji titanovega dioksida v Cinkarni Celje (titanova sadra) in v Steklarni Rogaška Slatina (steklarska sadra, 2000 ton na leto).

V Cinkarni Celje pri proizvodnji titanovega dioksida ( $TiO_2$ ) po sulfatnem postopku iz ilmenita in titanove žlindre ostajajo odpadna žveplova kislina in odpadne kisle odplake.

Nevtralizacija odplak se izvaja po dvostopenjskem postopku z apnenčevim moko in apnenim mlekom. Pri prvi stopnji nevtralizacije nastaja okoli 100.000 ton titanove sadre, ki je brez primesi, svetlo krem barve in primerna za uporabo v cementni industriji. Imenujemo jo tudi bela titanova sadra prikazana je na Sliki 8.



Slika 8: Titanova sadra

Preostali del suspenzije  $TiO_2$  sadre, ki nastane po drugi stopnji nevtralizacije, pa je zaradi rdeče rjave obarvanosti neuporabna in tako primerna le za odlaganje. (Opis, 2009)

## **1.6 Zamenjava naravne sadre s titanovo sadro iz industrijskega procesa v Cinkarni Celje**

### **1.6.1 Projekt zamenjave naravne sadre s titanovo sadro**

Ideja o uporabi titanove sadre za proizvodnjo cementa v Salonitu Anhovo je stara že več kot deset let. V tem obdobju je bilo izvedenih več laboratorijskih in industrijskih poskusov, ki so pokazali, da zamenjava naravne sadre s titanovo ne spremeni

lastnosti cementa, vendar pa je izvedba projekta postala možna šele po tehnoloških spremembah tako v Cinkarni Celje kot tudi v Salonitu Anhovo.

V Cinkarni Celje so postavili proizvodnjo titanove sadre, v kateri iz suspenzije sadre po prvi stopnji nevtralizacije s pomočjo centrifug pridobivajo sadro, ki vsebuje še maksimalno 12 % proste, kemično nevezane vode.

V Salonitu Anhovo je uporaba fino zrnate titanove sadre z visoko vsebnostjo vlage postala možna šele po izgradnji hale za pokrito skladiščenje in transport surovin do mlinov cementa. Zaradi težav z lepljenjem sadre je to sprva omogočalo le doziranje titanove sadre in naravne sadre v razmerju 1:1, po dodatnih tehnoloških posodobitvah pa tudi 100 % dozacijsko titanovo sadro.

## 1.7 Karakterizacija cementa

### 1.7.1 Določitev žaroizgube

Metodo izvajamo po standardu SIST EN 196-2.

Žaroizgubo določamo v oksidacijski atmosferi. Z žarjenjem v zraku pri  $950 \pm 25$  °C izženemo ogljikov dioksid in vodo ter oksidiramo prisotne elemente, ki se pri teh pogojih lahko oksidirajo. Korekcijo zaradi oksidiranja ionov določamo na osnovi vsebnosti  $\text{SO}_3$  v vzorcu pred in po žarjenju. (DN-10-AL-15, 2006)



Slika 9: Električna žarilna peč



Slika 10: Lončki v eksikatorju s sušilnim sredstvom

### 1.7.2 Rentgenska fluorescenčna analiza (XRF - X-ray fluorescence)

XRF se uporablja v proizvodnji cementa za preverjanje kakovosti različnih surovin iz kamnoloma, dodatkov za proizvodnjo laporne moke in cementa (škaja, sadra, tras, granulirana plavžna žlindra, elektrofiltrski pepel, apnenec), polproizvodov (laporna moka, klinker), cementa ter goriv (premog, petrol koks, odpadna olja).

Rentgenska fluorescenčna spektroskopija je nedestruktivna analizna tehnika, ki se uporablja za elementno analizo trdnih, praškastih in tekočih vzorcev.

Ko se na atome v vzorcu posveti z rentgensko svetlobo, foton izbijajo elektrone. V elektronskem plašču nastanejo praznine, atomi pa postanejo nestabilni ioni. Sistem preide v stabilnejše stanje s prehodom elektronov z zunanjih orbital v nastale praznine. Pri tem prehodu pride do nastanka sekundarnega fotona. Pojav se imenuje rentgenska fluorescencija. Energija nastalega fotona je odvisna od razlike v energiji orbital.

Valovna dolžina je obratno sorazmerna energiji valovanja in je karakteristična pri vsakem elementu drugačna. Iz položaja vrhov v spektru fluorescenčne svetlobe

določimo, kateri elementi so prisotni v vzorcu, iz intenzitete črt pa lahko njihove koncentracije elementov

Glede na način, kako meritveni inštrumenti ločijo različne elemente med seboj, jih delimo na valovno disperzne (WDXRF) in energijsko disperzne (EDXRF).

V cementni industriji se večinoma uporablja WDXRF. Razlog je predvsem v njihovi večji fleksibilnosti, ker lahko določimo več elementov. Čas analize na modernem inštrumentu je dovolj kratek, da ga lahko uporabljam tudi v procesni kontroli.

Simultani XRF inštrumenti so omejeni s številom elementov in imajo fiksne kanale za kvalitativno določanje. Merilni čas je zelo kratek, zato ga je smiselno uporabljati tam, kjer je potrebno imeti rezultate v zelo kratkem času, ali pa tam, kjer je vzorec zelo veliko.

Rentgenski fluorescenčni spektometer ARL 8480S, prikazan na Sliki 11, je sestavljen iz treh osnovnih delov:

- **merilnega dela**, kjer je nameščena rentgenska cev, spektometerska posoda z merilnim sistemom (kristali, detektorji, goniometer), sistem za hlajenje rentgenske cevi, vakuumski črpalki in transporter za vzorce,
- **kontrolnega dela**, ki uravnava delovanje celotnega inštrumenta, kjer se nahaja tudi visokonapetostni napajalnik za rentgensko cev,
- **računalnika** z vgrajenim programom WinXRF, s katerim preko kontrolnega dela vodimo izvajanje analiz in spremljamo delovanje inštrumenta.

Inštrument ima vgrajenih šest monokromatorjev, ki omogočajo sočasno merjenje vsebnosti Si, Ca, Mg, Al, Fe, S, ter goniometer, s pomočjo katerega lahko določamo vsebnost vseh ostalih elementov. (Balažič, 2008)



Slika 11: Rentgenski fluorescenčni analizator ARL 8480S

### 1.7.3 Določitev ostanka na situ - sejlnica Alpina

Metodo izvajamo po standardu SIST EN 196-6.

Pri tej metodi določimo ostanek na situ z odprtino 90 µm. Sejlnica Alpina za sejanje cementa s pomočjo vakuma je prikazana na Sliki 12. ( DN-OK-10-10, 2002)



Slika 12: Sejlnica Alpine za sejanje cementa s pomočjo vakuma

### 1.7.4 Določitev specifične površine z Blainovim aparatom

Metodo izvajamo po standardu SIST EN 196-6.

Pri tej metodi finost cementa podamo kot specifično površino. Določimo jo tako, da merimo čas, potreben za pretok določene količine zraka skozi stisnjen cementni kolač, določenih mer in poroznosti.

Merjenje izvajamo po postopku stalnega volumna. Glede na gostoto cementa, ki je odvisna od sestave cementa, zatehtamo ustrezeno količino cementa, tako da dobimo kolač s poroznostjo 0,5. Izmerimo čas, potreben, da določen volumen zraka steče skozi pripravljen cementni kolač. Izračunamo specifično površino cementa, pri čemer upoštevamo viskoznost zraka v odvisnosti od temperature. Hitrost pretoka zraka je odvisna od specifične površine vzorca. Specifično površino cementa določamo na napravi Blaine Star, ki je prikazana na sliki 13. (DN-OK-10-05, 2001)



Slika 13: Naprava Blaine Star za določanje specifične površine cementa

### 1.7.5 Določanje časa vezanja in prostorninske obstojnosti

Metodo izvajamo po standardu SIST EN 196-3.

Cementna pasta standardne konsistence ima določeno odpornost na ugrezanje standardnega bata. Količino vode, potrebno za pasto standardne konsistence, se določi s preizkusi ugrezanja bata v paste, pripravljene z različno vsebnostjo vode. Pasta s standardno konsistenco ima predpisani ugrez bata  $6 \pm 2$  mm. Poskus se ponavlja s sveže zamešanimi pastami z različno vsebnostjo vode, dokler se ne doseže te vrednosti.

Čas vezanja se določa z ugrezanjem igle v cementno pasto standardne konsistence tako dolgo, da se doseže predpisano globino ugreza.

Pričetek vezanja je čas, merjen od ničelnega časa, v katerem je vrednost ugreza igle  $6 \pm 3$  mm. Zabeleži se ga kot čas začetka vezanja na 5 minut natančno.

Konec vezanja pa je čas od ničelnega časa do časa, ko se igla pogrezne v pasto do največ 0,5 mm. Zabeležimo ga kot konec vezanja na 15 minut natančno. To se določa na napravi ToniSET za avtomatsko določanje časa vezanja cementa, prikazani na Sliki 14. (DN-FM-10-29, 2005)

Na Sliki 15 je prikazano laboratorijsko mešalo.



Slika 14: ToniSET



Slika 15: Laboratorijsko mešalo

### **1.7.6 Določanje trdnosti cementa**

Metodo se izvaja po standardu SIST EN 196-1.

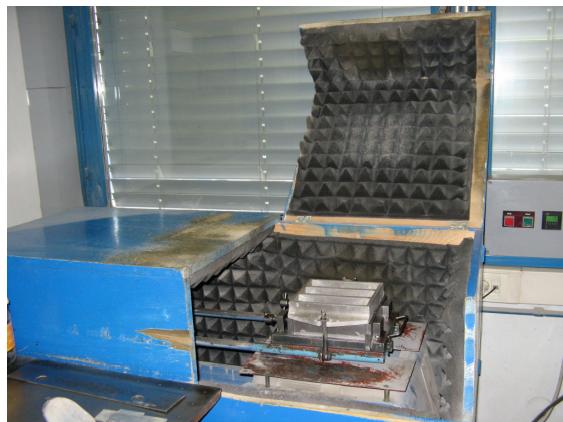
Metoda obsega določanje upogibne in tlačne trdnosti preizkušancev na osnovi loma cementnih prizem dimenzijs  $40 \times 40 \times 160$  mm.

Upogibno trdnost se določi na stiskalnici Toni Tehnik, prikazani na Sliki 16. Prizmo se postavi na dva valja premera 10 mm, medseboj oddaljena 100 mm. Sila, ki deluje preko valja na sredino prizme, enakomerno povečujemo za  $50 \pm 10$  N/s vse do loma. Rezultat je povprečje loma vseh treh prizem. Tlačno trdnost pa se določi takoj po določitvi upogibne trdnosti. Vsako polovico prizme se postavi med dve kovinski ploščici stiskalnice. Silo se enakomerno povečuje vse do loma. Hitrost obremenitve je  $2400 \pm 200$  N/s. Rezultat je povprečje šestih meritev. (DN-FM-10-24, 2001)

Na Sliki 17 je prikazana udarna miza s kalupom za pripravo cementnih trdnosti. Slika 18 pa prikazuje razkalupljene maltne prizme, ki se jih hrani v vodi do preiskave trdnosti.



Slika 16: Stiskalnica Toni Tehnik za določanje trdnosti prizem



Slika 17: Udarna miza s kalupom za pripravo cementnih trdnosti



Slika 18: Razkalupljene maltne prizmice hranimo v vodi

### 1.7.7 Rentgenska difrakcijska analiza (XRD - X - ray Diffraction)

Rentgenski žarki so kratkovalovna svetloba, ki nastaja pri zaviranju hitrih elektronov ali pa pri prehodih notranjih elektronov v atomu, ki jih je leta 1895 odkril Wilhelm Conrad Röntgen. Rentgenska difrakcija nam da koristne informacije o sestavi in strukturi snovi.

Za preiskovanje cementa se uporablja predvsem dve vrsti rentgenske analize: rentgenska difrakcijska analiza za identifikacijo različnih kristaličnih difrakcijskih faz v cementu in hidratacijskih produktih ter za določanje fazne sestave vzorcev.

Pri preiskavah cementa si pomagamo predvsem z analizo praškastih vzorcev. Identifikacija je možna s primerjavo difraktogramov naznanega vzorca z difraktogrami iz baze podatkov za različne kristalične snovi. Baze obsegajo čez

70.000 različnih faz. Ker je difraktogram karakterističen za posamezno fazo, je možno s primerjavo določiti prisotnost posamezne faze v vzorcu.

Rentgenska praškovna difrakcija temelji na elastičnem sisanju rentgenske svetlobe v periodično urejenih strukturah vzorčnega prahu. Do tega pojava pride zaradi električnega polja vpadne rentgenske svetlobe, ki pri potovanju skozi vzorec povzroči nihanje elektronov v atomih vzorca. Ker so elektroni nabiti delci in je nihanje pospešeno gibanje, je vsak oscilirajoči vir sekundarnega sevanja. Sekundarni valovi med seboj interferirajo in kažejo različne interferenčne slike, ki so močno odvisne od prostorske porazdelitve sipalnih centrov po vzorcu. Če se v snovi nek osnovni strukturni motiv periodično ponavlja, pride do interference uklona. Na videz se zdi, kot da bi se svetloba odbijala na karakterističnih kristalnih ravninah kristala. To je leta 1913 ugotovil W. L. Bragg in izrazil, da se vrednost  $2ds\sin\theta$  izračuna po enačbi (1):

$$2ds\sin\theta = n\lambda, \quad (1)$$

kjer je  $d$  razdalja med vzporednimi kristalnimi ravninami,  $\theta$  kot vpadnega žarka na kristalno ravnino,  $\lambda$  valovna dolžina rentgenskih žarkov,  $n$  pa red uklona.

Iz Braggove enačbe lahko razberemo pogoje za konstruktivno interferenco med dvema sosednjima ravninama iz iste družine. Enačba pravi, da je razlika poti sekundarnih žarkov celoštevilski večkratnik valovne dolžine, kar pomeni, da dobimo pri kotu  $\theta$  natanko en uklon, ki je funkcija razdalje med sosednjima ravninama in valovno dolžino. Prav tako vidimo, da je najmanjša razdalja med sosednjima ravninama, ki je teoretično še lahko vidimo, enaka polovici valovne dolžine rentgenske svetlobe, saj vrednost  $\sin(\theta)$  nikoli ne preseže 1.

Količino posamezne faze se določi na podlagi merjenja intenzitete karakteristične uklonske črte. Umeritveno krivuljo se pripravi z merjenjem intenzitet za vzorce z znano koncentracijo določene faze, ki jo določi. Poleg določitve posameznih faz v cementu iz umeritvene krivulje t. j. primerjave s standardnimi vzorci, je mogoče določiti fazno sestavo cementa tudi brez standardnih vzorcev.

Poleg štirih glavnih faz se v cementu določi še nekatere manjše faze, ki pa imajo zelo pomemben vpliv na lastnosti. Med njimi so najpomembnejše prosto apno in kalcijevi

sulfati. Vsebnost prostega apna pove, v kolikšni meri je v procesu žganja CaO zreagiral s silikati, torej, kako dober je bil sam proces. Poleg tega pa ima prosto apno tudi negativen vpliv na kakovost cementa. Kalcijev sulfat dihidrat se dodaja cementu kot regulator vezanja. Med mletjem cementa temperatura v mlinu lahko tako naraste, da dihidrat izgublja vodo, nastajata pa hemihidrat ( $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ ) in anhidrit ( $\text{CaSO}_4$ ). Posledica tega je lahko pojav, imenovan lažno vezanje. Z XRD meritvami se lahko kontrolira deleže posameznih oblik kalcijevega sulfata v cementu.

Rentgenska praškovna analiza je uporabna metoda za zasledovanje hidratacije cementa. Po eni strani lahko z njo zasledujemo znižanja vsebnosti cementnih mineralov med hidratacijo (alit, belit, ferit, aluminat), poleg tega pa se lahko opazuje tudi nastajanje novih mineralov (etricit, portlandit, C-S-H gel). Slabost metode je v prekrivanju uklonov številnih faz v vzorcih hidratiziranega cementa. Zato je zlasti za analizo hidratacije manjšinskih faz v cementu primerno predhodno odtapljanje glavnih komponent. (Meden, 2003)

Na Sliki 19 je prikazan rentgenski praškovni difraktometer Siemens D5000 iz Kemijskega inštituta Ljubljana



Slika 19: Rentgenski praškovni difraktometer Siemens D5000 (Rentgenski, 2009)

### **1.7.8 Termogravimetrična analiza (TG - Thermogravimetric analysis )**

Termično analizo lahko definiramo kot tehniko, s katero se meri fizikalne spremembe snovi in (ali) reakcijskih produktov v odvisnosti od temperature, ko je snov izpostavljena določenemu temperaturnemu programu. Za karakterizacijo cementa in hidratacijskih produktov so uporabne predvsem naslednje tehnike termične analize: termogravimetrična analiza (TGA), diferenčna termična analiza (DTA) in diferenčna dinamična kalorimetrija (DSC). (Novosel, 1993)

Pri TGA se kontinuirno meri spremembe mase vzorca v kontrolirani atmosferi v odvisnosti od temperature, ki ji je vzorec izpostavljen. Pri tem se temperatura običajno spreminja linearno s časom. Graf, ki prikazuje maso vzorca v odvisnosti od temperature, imenujemo termogram.

DTA je tehnika termične analize, pri kateri se meri temperaturno razliko med vzorcem in referenco v odvisnosti od temperature, pri čemer je snov izpostavljena določenemu temperaturnemu programu. Običajno se snov segreva tako, da temperatura v snovi narašča linearно s časom. (Novosel, 1993)

Temperaturno razliko med vzorcem in inertno referenco se izriše v odvisnosti od temperature vzorca na diferenčnem termogramu. Vrhovi v diferenčnem termogramu so posledica kemijskih reakcij ali pa fizikalnih sprememb. Endotermne fizikalne spremembe so taljenje, hlapenje, sublimacija in desorpcija. Absorpcija in kristalizacija sta v splošnem eksotermni. Kemijske reakcije so lahko endotermne ali tudi eksotermne. Med endotermne reakcije pa sodijo oksidacije v zraku in polimerizacije. Površina vrha v termogramu je funkcija mase vzorca, reakcijske entalpije kemijske ali fizikalne spremembe in nekaterih geometrijskih faktorjev ter faktorjev, povezanih s toplotno prevodnostjo. Vrednost A izračunamo z enačbo (2):

$$A = \pm k'm \cdot \Delta H \quad (2)$$

A...površina vrha,  
m...masa vzorca,  
 $\Delta H$ ...entalpija reakcije in  
k'...konstanta.

Pozitivni predznak se upoštevamo pri endotermnih reakcijah, kjer je  $\Delta H$  pozitivna, negativnega pa pri eksotermnih reakcijah, pri katerih je sprememba entalpije  $\Delta H$  negativna.

Diferenčna dinamična kalorimetrija (DSC) je tehnika termične analize, pri kateri se meri razliko toplotnega toka v vzorec in v referenco, medtem ko je vzorec izpostavljen določenemu temperaturnemu programu. Glavna razlika med DSC in DTA je v tem, da pri DSC kvantitativno merimo razliko energij, pri DTA pa razliko v temperaturah. V termogramu se podaja razliko v toplotnem toku ali moč v odvisnosti od temperature ali časa. Površina pod krivuljo v termogramu pove, koliko toplotne energije je vzorec absorbiral ali oddal. Z DSC je mogoče kvantitativno ovrednotiti vse tiste spremembe v vzorcu, ki jih kvalitativno zaznamo tudi z DTA.

Termična analiza je zelo uporabna za raziskave na področju cementa. Najpogosteje se uporablja za karakterizacijo surovin za proizvodnjo cementnega klinkerja, za karakterizacijo sadre, cementa ter za zasledovanje hidratacije tako čistih cementnih mineralov kot tudi cementa.

Pogosto termična analiza dopolnjuje rentgensko strukturno analizo, pa tudi IR spektroskopijo. Termično analizo se lahko uporablja za kvalitativno, in kvantitativno analizo vzorcev.

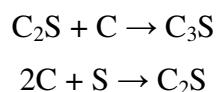
Aparatura za termično analizo SDT 2960 je prikazana na Sliki 20.

DTA in DSC lahko poleg naštetih tipov reakcij zaznata tudi kemijske reakcije, ki niso povezane z izgubo mase, in nekatere fizikalne spremembe, kot so kristalizacija, prehodi med polimorfnimi oblikami in taljenje. Za raziskave cementov so zlasti zanimive naslednje spremembe, ki se jih lahko spremišljajo z DTA.

Prehodi med različnimi polimorfnimi oblikami cementnih mineralov:



Reakcije nastanka cementnih mineralov:





Slika 20: Aparatura za termično analizo SDT 2960

### 1.7.9 Vrstična elektronska mikroskopija (SEM - Scanning Electron Microscope)

Pri elektronski mikroskopiji se kot vir valovanja uporabljam elektrone, ki zaradi kratke valovne dolžine teoretično omogočajo do 100.000-krat boljšo ločljivost od vidne svetlobe. Zaradi njihove majhne mase je pot elektronov v zraku omejena, zato je potrebno v notranjosti elektronskega mikroskopa zagotavljati vakuum. Vir elektronov (elektronska puška) je nameščen v zgornjem delu mikroskopa. Elektromagnetne leče v kondenzatorju izsevane elektrone zberejo v ozek snop, ki ga deflektor nato v vrsticah vodi po površini preparata. Ob stiku snopa elektronov s površino preparata prihaja do vrste reakcij, med drugim tudi do izbijanja sekundarnih elektronov s površine preparata, ki jih zazna detektor. Ojačan signal sekundarnih elektronov potuje v katodno cev, kjer ga z deflektorjem v mikroskopu usklajen sistem vodi na površino ekrana. Slika na ekranu tako nastaja sočasno s pomikanjem snopa elektronov po površini vzorca, povečava mikroskopa pa je razmerje med površino ekrana in površino skeniranega vzorca. Vrstični elektronski mikroskop je namenjen opazovanju površine vzorca, pri tem pa debelina preparata ni pomembna. (Vrstični, 2009)

Na Sliki 21 je prikazan vrstični elektronski mikroskop.



Slika 21: Vrstični elektronski mikroskop (Vrstični, 2009)

## **2 NAMEN DELA**

V današnjem času se kot gradbeni material najpogosteje uporabljam cement. Njegova enostavna uporaba, ugodna cena ter njegove lastnosti bodo tudi v prihodnosti omogočale boljšo infrastrukturo. Težava v proizvodnji cementa sta velika poraba energije in izpust toplogrednih plinov.

Sadra je neobnovljivi naravni vir, zato se v svetu in tudi v cementarni Salonit Anhovo že desetletja trudijo zmanjšati porabo le-te z nadomeščanjem s sadro, ki nastaja kot stranski produkt v različnih industrijskih procesih.

V preteklosti so bili izvedeni poskusi z uporabo fosforjeve sadre iz steklarske industrije, ki pa se je izkazala kot neprimerna zaradi negativnega vpliva visokih koncentracij fosforja na čas vezanja cementa. Več desetletij pa je že stara tudi ideja o uporabi odpadne titanove sadre iz Cinkarne Celje, ki pa vse do nedavnega zaradi neustrezne oblike sadre (blatna brozga, prevelika vsebnost nečistoč) ni bila izvedljiva. V letu 2007 so v Cinkarni Celje postavili obrat za predelavo odpadne sadre, ki je tako ne odlagajo več na ekološko sporno deponijo.

V začetku leta 2008 so v cementarni Salonit Anhovo začeli s poskusno uporabo titanove sadre iz Cinkarne Celje najprej samo v specialnem cementu, sedaj pa tudi v drugih vrstah cementa.

Namen diplomske naloge je preveriti optimalno vsebnost titanove sadre v osnovnem in specialnem cementu. Pri študiju mehanskih lastnosti cementov so bile določene tlačne in upogibne trdnosti, na podlagi katerih je bila določena tudi optimalna vsebnost titanove sadre. Poleg tega se je v eksperimentalnem delu spremljalo potek hidratacije cementa s termogravimetrično analizo (TG), z vrstično elektronsko mikroskopijo (SEM) in s praškovno rentgensko difrakcijo (XRD).

### **3 EKSPERIMENTALNI DEL**

#### **3.1 Laboratorijska priprava surovin**

Vse surovine za pripravo cementov so bile odvzete v proizvodnji Salonita Anhovo. Vse vzorce razen pepela smo zdrobili v čeljustnem drobilniku in jih posušili v sušilnici pri 105 °C do konstantne mase. Titanovo sadro pa smo sušili pri 40 °C. Naredili smo elementne analize, ki smo jih uporabili za laboratorijsko pripravo surovin, odvzetih iz vhodne kontrole na rentgenskem fluorescenčnem analizatorju ARL 8480S. Rezultati so predstavljeni v Tabeli 5.

Tabela 5: Elementna sestava surovin

| <b>Material</b>                    | <b>SiO<sub>2</sub></b><br>(%) | <b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b><br>(%) | <b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b><br>(%) | <b>CaO</b><br>(%) | <b>MgO</b><br>(%) | <b>SO<sub>3</sub></b><br>(%) | <b>Na<sub>2</sub>O</b><br>(%) | <b>K<sub>2</sub>O</b><br>(%) | <b>Cl</b><br>(%) | <b>Žaroizguba</b><br>(%) | <b>Vezana voda</b><br>(%) |
|------------------------------------|-------------------------------|-------------------------------------------|-------------------------------------------|-------------------|-------------------|------------------------------|-------------------------------|------------------------------|------------------|--------------------------|---------------------------|
| <b>elektrofiltrski pepel</b>       | 49,62                         | 25,85                                     | 7,30                                      | 7,78              | 3,15              | 0,95                         | 0,72                          | 2,24                         | 0,01             | 1,51                     | -                         |
| <b>apnenec</b>                     | 5,13                          | 1,25                                      | 0,60                                      | 50,85             | 0,93              | 0,08                         | 0,07                          | 0,17                         |                  | 40,0                     | -                         |
| <b>granulirana plavžna žlindra</b> | 36,8                          | 9,6                                       | 1,8                                       | 39,2              | 9,8               | 2,8                          | -                             | -                            | 0,22             | -                        | -                         |
| <b>tras</b>                        | 64,76                         | 13,32                                     | 2,53                                      | 4,09              | 1,24              | 0,48                         | 2,01                          | 2,77                         | -                | 8,75                     | -                         |
| <b>titanova sadra</b>              | -                             | -                                         | -                                         | 31,2              | -                 | 44,5                         | -                             | -                            | -                | -                        | 20,04                     |
| <b>klinker</b>                     | 21,55                         | 5,05                                      | 2,96                                      | 65,76             | 2,17              | 0,76                         | 0,30                          | 0,98                         | -                | 0,19                     | -                         |

### **3.2 Laboratorijska priprava cementa**

Iz osnovnih surovin smo cement laboratorijsko mleli v petkilogramskem krogelnem mlinu (Slika 22). Mleli smo dva tipa cementa, in sicer:

- osnovni cement: CEM II/B-M (L-P) 42,5 N (min 65 % klinker, max 5 % sadra, max 15 % apnenca, max 10% pucolan, max 5 % elektrofiltrski pepel),
- specialni cement: CEM II/A-M (LL-S) 42,5 R (min 80 % klinker, max 20 % mešanega dodatka (apnenec, žlindra), max 5 % elektrofilterski pepel, max 5 % sadre).

Pri obeh vrstah cementa smo konstantno vzdrževali razmerje med osnovnimi komponentami, spreminjali smo le delež sadre.

Ko smo vzorec zmleli, smo ga presejali skozi sito (0,5 mm) in tako izločili slabo zmleta zrna surovin. (DN-FM-10-21, 2003)

Tabela 6: Delež sadre pri specialnem in osnovnem cementu

| SPECIALNI CEMENT     | OSNOVNI CEMENT       |
|----------------------|----------------------|
| delež sadre<br>( % ) | delež sadre<br>( % ) |
| 3                    | 2,5                  |
| 3,5                  | 3                    |
| 4                    | 3,5                  |
| 4,5                  | 4                    |
| 5                    | 4,5                  |
| 5,5                  | 5                    |

V Tabeli 6 je prikazan delež sadre v specialnem in osnovnem cementu. V proizvodnji Salonita Anhovo se uporablja pri specialnem cementu 4,5 % sadre, pri osnovnem pa 4 % sadre (v Tabeli 6 osenčeno).



Slika 22: Laboratorijski krogelni mlin

### **3.3 Priprava vzorcev portlandskega cementa z različnimi vsebnostmi titanove sadre**

Vzorce smo pripravili po metodi za določanje hidratacijske toplotne po standardu SIST EN 196-8.

Zatehtali smo 100 g vzorca cementa in dodali 40 ml vode. Ročno smo v čaši mešali 5 minut. Po 5 minutah smo z žličko napolnili plastično epruveto (Slika 23) in jo tesno zaprli. Za vsako vrsto cementa smo naredili po en vzorec za 2-dnevno in po en vzorec za 15-dnevno hidratacijo. Za 28-dnevno hidratacijo pa smo naredili za vsako vrsto cementa po 3 paralelke. Vse skupaj smo postavili v vlažno komoro  $20 \pm 1$  °C. Po dveh dneh smo vzeli vzorec iz komore, ga strli v tarilnici in presejali skozi sito. Vzorec smo potem nesli na Kemijski inštitut Ljubljana na termogravimetrično analizo (TG), vrstično elektronsko mikroskopijo (SEM) in rentgensko difrakcijsko analizo (XRD). (DN-LS-10-07, 2007)



Slika 23: Plastična epruveta, napolnjena s cementno pasto

### 3.4 Karakterizacija cementa

#### 3.4.1 Žaroizguba

Žaroizgubo smo določili v kemijskem laboratoriju v Salonitu Anhovo. Zatehtali smo  $1,00 \pm 0,05$  g cementa in ga dali v žarilni lonček. Žarilni lonček smo nato postavili v žarilno peč na  $950 \pm 25$  °C. Segrevali smo ga 5 minut, nato pa smo z lončka odstranili pokrov in pustili odkrit lonček še 10 minut v žarilni peči.

#### 3.4.2 Ostanek na situ

Ostanek na situ na sejalcni Alpina smo določili v laboratoriju procesne kontrole v Salonitu Anhovo. Zatehtali smo  $20,00 \pm 0,01$  g vzorca cementa, ki smo ga stresli na situ z odprtinami 90 µm. Časovni programator smo nastavili na 3 minute.

#### 3.4.3 Specifična površina

Specifično površino smo določali v laboratoriju operativne kontrole z aparatom PC Blaine Star. Na analitski tehnici smo na 0,0001 g natančno zatehtali posamezen vzorec cementa. Na dno meritne celice smo namestili perforirano ploščico in nanjo dali okrogel listič filtrirnega papirja. Ves vzorec smo stresli skozi lij v meritno celico. Vzorec cementa, smo poravnali in nanj dali filter papir. Bat smo vstavili v celico in stisnili, da se je spodnja stran glave čepa dotikala celice. Bat smo počasi izvlekli iz celice. Postavili smo jo s konusnim koncem v nastavek na vrhu manometra. Pritisnili smo na gumb in počakali, da nam je računalnik podal rezultat.

### **3.4.4 Čas vezanja in prostorninska obstojnost**

Tudi to meritev smo določili v fizikalno-mehanskem laboratoriju v Salonitu Anhovo. Z merilnim valjem smo odmerili ustrezeno količino vode in jo dali v mešalno posodo. Zatehtali smo  $500 \pm 1$  g cementa. Zagnali smo mešalo in mešali 3 minute. Napolnili smo kalup, iz njega odstranili odvečno malto in ga postavili pod aparat Vikat. Previdno smo spustili bat, dokler se ni dotaknil površine paste, v tem položaju smo hitro spustili premični del naprave in pustili, da bat prodira v center paste. Odčitali smo vrednost ugreza. Poskus smo ponavljali s sveže pripravljenimi pastami z različno vsebnostjo vode, dokler na skali nismo dosegli vrednosti  $6 \pm 2$  mm. To smo zabeležili kot čas začetka vezanja  $\pm 5$  minut. Na enak način smo napolnili kalup za čas vezanja. Konec vezanja pa je čas od ničelnega časa do časa, ko se igla pogrezne v pasto največ 0,5 mm takrat smo zabeležili konec vezanja na  $\pm 15$  minut. To smo določili z avtomatskim aparatom Vikat ToniSET z vodno kopeljo Haake.

### **3.4.5 Tlačne in upogibne trdnosti cementa**

Tlačne in upogibne trdnosti smo določali v fizikalno-mehanskem laboratoriju Salonita Anhovo. Za pripravo enega tridelnega kalupa dimenzijs  $40 \times 40 \times 160$  mm smo zatehtali  $450 \pm 2$  g cementa,  $1350 \pm 5$  g standardnega peska in  $225 \pm 1$  ml vode. To cementno malto smo pripravljali z uporabo mešala ToniMIX. Takoj po končanem mešanju smo stresli v kalup pripravljeno maltino pasto in jo z udarno mizo ugradili z 120 udarci. Nato smo iz kalupa odstranili odvečno malto in jo pokrili s stekleno ploščo dimenzijs  $210 \times 185/6$  mm. Takoj po izdelavi smo postavili kalup v vlažilno komoro z minimalno 90 % relativne vlažnosti in  $20 \pm 1$  °C. Razkalupili smo ga previdno brez večjih udarcev 20 do 24 ur po izdelavi. Če smo preiskovali cement z dozorevanjem 1 dan, smo ga razkalupili 15 do 20 minut pred 24 urami. Če pa ne, smo ga ravno tako razkalupili in ga postavili v vodo temperature  $20 \pm 1$  °C. Upogibno trdnost smo določili na stiskalnici Toni Tehnik, ki je prikazana na Sliki 21. Prizmo smo postavili na dva valja premora 10 mm, ki sta oddaljena 100 mm. Sila, ki deluje preko valja na sredino prizme, se enakomerno povečuje za  $50 \pm 10$  N/s vse do loma. Rezultat je povprečje loma vseh treh prizem. Tlačno trdnost pa smo določili takoj po določitvi upogibne trdnosti. Vsako polovico prizme smo postavili med dve

kovinski ploščici stiskalnice. Silo smo enakomerno povečevali vse do loma. Hitrost obremenitve je bila  $2400 \pm 200$  N/s. Rezultat je povprečje šestih meritev.

#### **3.4.6 Določite vsebnosti sulfata z rentgensko fluorescenčno analizo (XRF - X-ray fluorescence)**

Rentgensko fluorescenčno analizo smo uporabljali za elementno analizo praškastih vzorcev cementa na rentgenskem fluorescenčnem analizatorju ARL 8480S v laboratoriju Salonita Anhovo.

#### **3.4.7 Vrstična elektronska mikroskopija (SEM - Scanning Electron Microscope)**

Velikost in obliko cementa smo opazovali na prelomih hidratiziranih koščkov cementih vzorcev na visoko ločljivem vrstičnem elektronskem mikroskopu Carl Zeiss Supra TM 3VP, ki je opremljen z energijsko disperzijskim spektrometrom Inca 400 (Oxford Instruments), na Kemijskem inštitutu Ljubljana. Na tem mikroskopu smo posneli SEM fotografije.

#### **3.4.8 Rentgenska difrakcijska analiza (XRD - X-ray Diffraction )**

Rentgenski difraktogrami so bili posneti na rentgenskem praškovnem difraktometru Siemens D5000 (sevanje CuK $\alpha$ ) v Laboratoriju za anorgansko kemijo in tehnologijo na Kemijskem inštitutu. Difraktogrami so bili posneti pri sobni temperaturi v območju od 3 °C do 70 °C 2θ s korakom 0,04 ° 2θ. Integracijski čas je bil 2 sekundi na korak.

Vse izmerjene rentgenske praškovne difraktograme smo analizirali s pomočjo programskega paketa XPert HighScore Plus (PANalytical B.V., verzija 2.2c), pri čemer smo kvalitativno fazno analizo opravili na osnovi kristalografske baze spojin PANalytical database (verzija 2.3), ki je bila vključena v programske paket.

#### **3.4.9 Termogravimetrična analiza (TG - Thermogravimetric analysis)**

Termogravimetrično analizo smo izvedli na instrumentu SDT 2960 Simultaneous DSC-TGA (TA Instrumennts, Inc.) v Laboratoriju za anorgansko kemijo in

tehnologijo na Kemijskem inštitutu. Ljubljana Hidratizirane vzorce smo analizirali pri segrevalni hitrosti 10 °C/ min v pretoku N<sub>2</sub> (100 mL/min) v temperaturnem območju od 25 °C do 950 °C. Mase zateht so bile pri vseh vzorcih približno 25 mg.

## 4 REZULTATI IN DISKUSIJA

### 4.1 Kemijska sestava cementa

Tabela 7: Kemijska sestava specialnega cementa izmerjena na rentgenskem fluorescenčnem analizatorju ARL 8480S

| sadra<br>(%) | SiO <sub>2</sub><br>(%) | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub><br>(%) | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub><br>(%) | CaO<br>(%) | MgO<br>(%) | SO <sub>3</sub><br>(%) | Na <sub>2</sub> O<br>(%) | K <sub>2</sub> O<br>(%) | MnO<br>(%) | Cl<br>(%) | žaroizguba<br>(%) |
|--------------|-------------------------|---------------------------------------|---------------------------------------|------------|------------|------------------------|--------------------------|-------------------------|------------|-----------|-------------------|
| 3,0          | 20,52                   | 5,15                                  | 2,58                                  | 60,80      | 2,47       | 2,15                   | 0,35                     | 0,78                    | 0,09       | 0,004     | 3,90              |
| 3,5          | 20,45                   | 5,12                                  | 2,58                                  | 60,56      | 2,47       | 2,34                   | 0,35                     | 0,77                    | 0,09       | 0,003     | 4,00              |
| 4,0          | 20,30                   | 5,06                                  | 2,55                                  | 60,33      | 2,43       | 2,59                   | 0,35                     | 0,76                    | 0,09       | 0,004     | 4,23              |
| 4,5          | 20,33                   | 5,10                                  | 2,55                                  | 60,40      | 2,42       | 2,81                   | 0,36                     | 0,74                    | 0,09       | 0,004     | 4,16              |
| 5,0          | 20,23                   | 5,02                                  | 2,54                                  | 60,32      | 2,42       | 3,07                   | 0,35                     | 0,75                    | 0,09       | 0,003     | 4,16              |
| 5,5          | 20,11                   | 4,98                                  | 2,52                                  | 60,05      | 2,40       | 3,34                   | 0,34                     | 0,75                    | 0,09       | 0,005     | 4,32              |

Tabela 8: Kemijska sestava osnovnega cementa izmerjena na rentgenskem fluorescenčnem analizatorju ARL 8480S

| sadra<br>(%) | SiO <sub>2</sub><br>(%) | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub><br>(%) | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub><br>(%) | CaO<br>(%) | MgO<br>(%) | SO <sub>3</sub><br>(%) | Na <sub>2</sub> O<br>(%) | K <sub>2</sub> O<br>(%) | MnO<br>(%) | Cl<br>(%) | žaroizguba<br>(%) |
|--------------|-------------------------|---------------------------------------|---------------------------------------|------------|------------|------------------------|--------------------------|-------------------------|------------|-----------|-------------------|
| 2,5          | 20,18                   | 5,49                                  | 2,59                                  | 57,20      | 1,95       | 1,83                   | 0,34                     | 1,00                    | 0,06       | 0,005     | 7,94              |
| 3,0          | 20,07                   | 5,47                                  | 2,59                                  | 57,09      | 1,94       | 2,01                   | 0,34                     | 1,00                    | 0,06       | 0,006     | 7,91              |
| 3,5          | 19,92                   | 5,47                                  | 2,57                                  | 56,99      | 1,93       | 2,21                   | 0,33                     | 0,99                    | 0,06       | 0,005     | 8,04              |
| 4,0          | 19,84                   | 5,42                                  | 2,57                                  | 56,98      | 1,94       | 2,43                   | 0,33                     | 0,98                    | 0,06       | 0,006     | 7,98              |
| 4,5          | 19,68                   | 5,42                                  | 2,58                                  | 57,00      | 1,92       | 2,63                   | 0,33                     | 0,95                    | 0,06       | 0,005     | 7,89              |
| 5,0          | 19,56                   | 5,42                                  | 2,57                                  | 56,74      | 1,92       | 2,86                   | 0,33                     | 0,95                    | 0,06       | 0,005     | 8,07              |

Tabela 7 in Tabela 8 kaže kemijske sestave laboratorijsko pripravljenih cementov z različnim deležem sadre. Z večanjem deleža sadre se v obeh tipih cementov viša vsebnost sulfata. Specialni cement je pripravljen z višjim deležem klinkerja, kar je razvidno iz višje vsebnosti kalcijevega in silicijevega oksida, ki se proporcionalno s povečevanjem deleža sadre rahlo niža. Žaroizguba cementa je predvsem posledica razpada kalcijevega karbonata, ki je v cementu prisoten zaradi dodatka apnenca. Dodatek apnenca je v osnovnem cementu višji kot pri specialnem cementu, kar se kaže v višji žaroizgubi. Dodatek granulirane plavžne žlindre v specialnem cementu povisva vsebnost magnezijevega in manganovega oksida.

## 4.2 Fizikalno-mehanske preiskave cementa

Tabela 9: Fizikalno-mehanske lastnosti specialnega cementa v odvisnosti od deleža sadre (vsebnost sulfata)

| sadra<br>(%) | specifična<br>površina<br>(cm <sup>2</sup> /g) | ostanek na<br>situ 90µm<br>(%) | trdnosti 1 dan<br>(MPa) |      | trdnosti 2 dni<br>(MPa) |      | trdnosti 28 dni<br>(MPa) |      | vezanje                      |                           |                                    |
|--------------|------------------------------------------------|--------------------------------|-------------------------|------|-------------------------|------|--------------------------|------|------------------------------|---------------------------|------------------------------------|
|              |                                                |                                | upogib                  | tlak | upogib                  | tlak | upogib                   | tlak | pričetek<br>vezanja<br>(min) | konec<br>vezanja<br>(min) | standardna<br>konsistencija<br>(%) |
| 3,0          | 4090                                           | 3,95                           | 3,1                     | 12,9 | 4,6                     | 23,7 | 8,1                      | 51,5 | 205                          | 255                       | 26,5                               |
| 3,5          | 4170                                           | 2,80                           | 3,5                     | 14,9 | 4,7                     | 25,6 | 7,7                      | 51,7 | 215                          | 240                       | 26,5                               |
| 4,0          | 4190                                           | 3,10                           | 4,0                     | 16,9 | 5,3                     | 27,9 | 8,3                      | 54,6 | 205                          | 225                       | 27,0                               |
| 4,5          | 4210                                           | 2,10                           | 3,8                     | 15,6 | 5,3                     | 28,0 | 7,8                      | 53,3 | 200                          | 240                       | 27,0                               |
| 5,0          | 4260                                           | 3,65                           | 4,1                     | 16,5 | 5,2                     | 28,8 | 8,1                      | 53,8 | 220                          | 240                       | 27,0                               |
| 5,5          | 4300                                           | 2,75                           | 3,7                     | 16,8 | 5,0                     | 29,0 | 8,1                      | 53,4 | 225                          | 255                       | 27,0                               |

Tabela 10: Fizikalno-mehanske lastnosti osnovnega cementa v odvisnosti od deleža sadre (vsebnost sulfata)

| sadra<br>(%) | specifična<br>površina<br>(cm <sup>2</sup> /g) | ostanek na<br>situ 90µm<br>(%) | trdnosti 1 dan<br>(MPa) |      | trdnosti 2 dni<br>(MPa) |      | trdnosti 28 dni<br>(MPa) |      | vezanje                      |                           |                                    |
|--------------|------------------------------------------------|--------------------------------|-------------------------|------|-------------------------|------|--------------------------|------|------------------------------|---------------------------|------------------------------------|
|              |                                                |                                | upogib                  | tlak | upogib                  | Tlak | upogib                   | tlak | pričetek<br>vezanja<br>(min) | konec<br>vezanja<br>(min) | standardna<br>konsistencija<br>(%) |
| 2,5          | 4990                                           | 4,00                           | 2,4                     | 10,2 | 4,0                     | 20,6 | 7,1                      | 47,8 | 260                          | 300                       | 28,5                               |
| 3,0          | 5070                                           | 4,30                           | 2,9                     | 11,6 | 4,1                     | 21,4 | 7,1                      | 49,1 | 260                          | 300                       | 28,0                               |
| 3,5          | 5100                                           | 3,80                           | 2,8                     | 11,5 | 4,3                     | 23,1 | 7,9                      | 49,7 | 255                          | 300                       | 28,5                               |
| 4,0          | 5070                                           | 3,60                           | 3,2                     | 13,8 | 4,4                     | 24,1 | 7,3                      | 49,4 | 245                          | 270                       | 28,0                               |
| 4,5          | 5160                                           | 2,65                           | 3,3                     | 13,2 | 4,7                     | 25,0 | 7,7                      | 51,3 | 240                          | 285                       | 30,0                               |
| 5,0          | 5130                                           | 4,00                           | 3,3                     | 13,5 | 4,6                     | 24,6 | 7,2                      | 50,6 | 255                          | 300                       | 29,5                               |

V Tabeli 9 in Tabeli 10 so rezultati fizikalno-mehanskih preiskav laboratorijsko pripravljenih cementov z različnim deležem sadre. Kljub temu, da je bil namen laboratorijsko pripraviti cemente, katerih edina spremenljivka bi bila vsebnost sulfata, pa se z višanjem dodatka sadre nekoliko povečuje tudi specifična površina zaradi večjega deleža sadre. Finost mletja klinkerja pa ostaja nespremenjena, zato je vpliv višje specifične površine na trdnosti laboratorijsko mletega cementa zanemarljiv.

Ostanek na 90 µm situ laboratorijsko mletih cementov se spreminja, vendar pa pri mletju v laboratorijskem krogelnem mlinu za razliko od industrijskih mlinov s separatorji na ta parameter ne moremo vplivati.

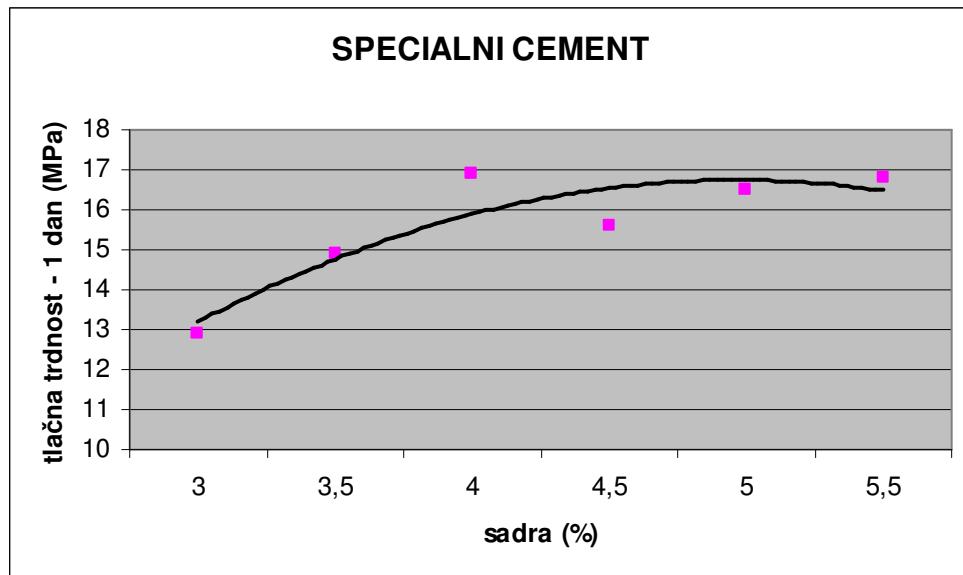
Trdnosti obeh tipov cementa se z dodajanjem sadre oziroma s poviševanjem vsebnosti sulfata povečujejo.

Pri specialnem cementu je največje povečanje enodnevnih trdnosti opazno pri povišanju vsebnosti sadre iz 3,5 % na 4,0 %, nadaljnje dodajanje sadre pa začetnih trdnosti bistveno ne spremeni (Slika 24). Pri 4,0 % vsebnosti sadre so bile dosežene tudi najvišje standardne 28- dnevne trdnosti, zato smo dodatek 4,0 % titanove sadre določili kot optimalen (Slika 26).

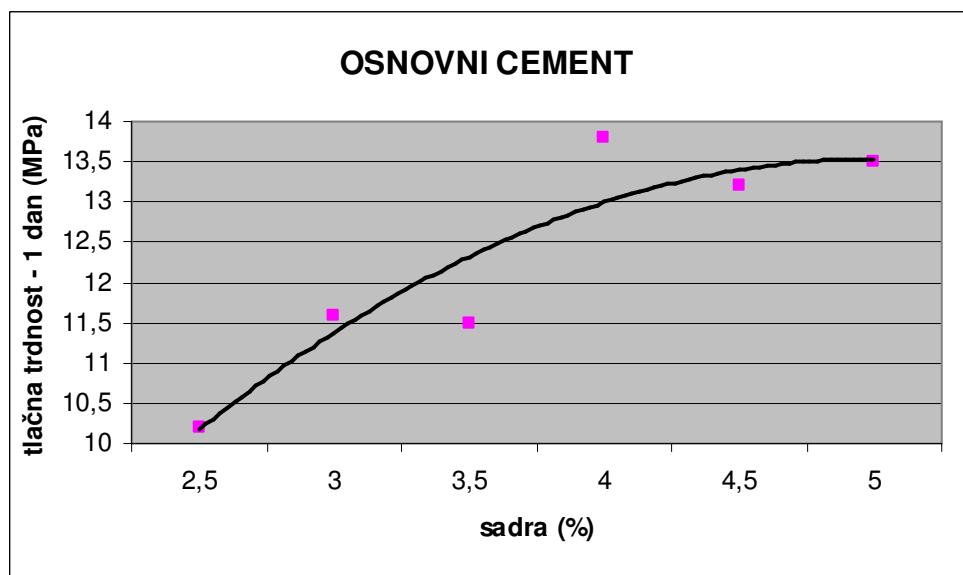
Pri osnovnem cementu se enodnevne trdnosti najbolj povečajo pri spremembni dodatku sadre s 3,5 % na 4,0 %, (Slika 25) pri 28- dnevnih trdnosti pa povečevanje deleža sadre nad 3,0 % nima bistvenega vpliva (Slika 27). Glede na to smo določili kot optimalen dodatek 4,0 % titanove sadre.

Čas pričetka vezanja cementa se določa z natančnostjo 5 minut, konca pa 15 minut. Ponovljivost metode je ocenjena na ± 15 minut, kar pomeni, da so vsi rezultati za specialni in osnovni cement znotraj meja ponovljivosti metode. Vpliva vsebnosti sadre na vezanje nismo opazili (Tabela 9 in Tabela 10, Slika 28 in Slika 29).

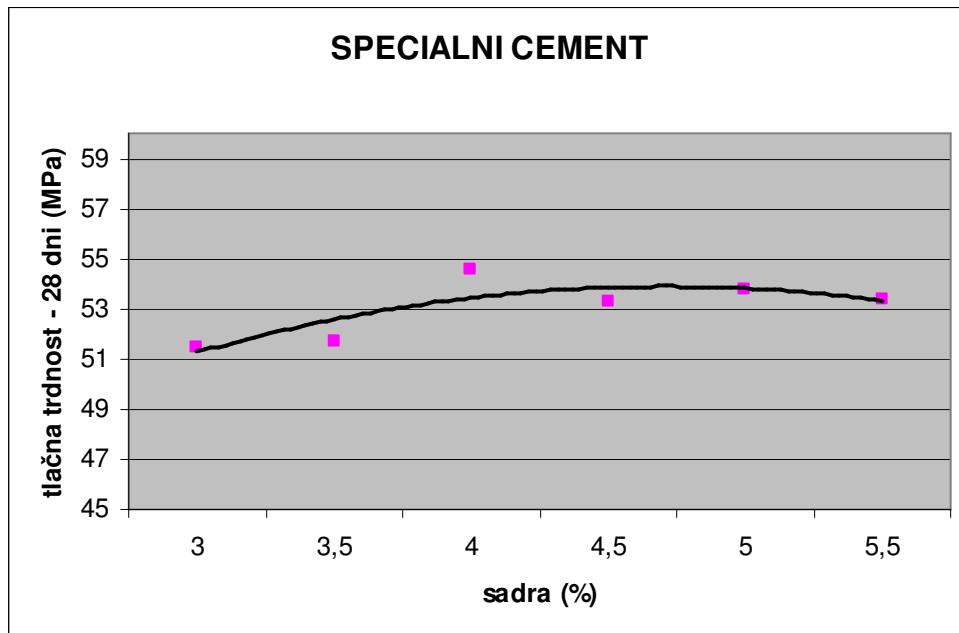
Doziranje sadre in s tem vsebnost sulfata v cementu je nad minimalno potrebno za uravnavanje vezanja, zato pojava trenutnega vezanja nismo opazili (Tabela 9 in Tabela 10, Slika 28 in Slika 29).



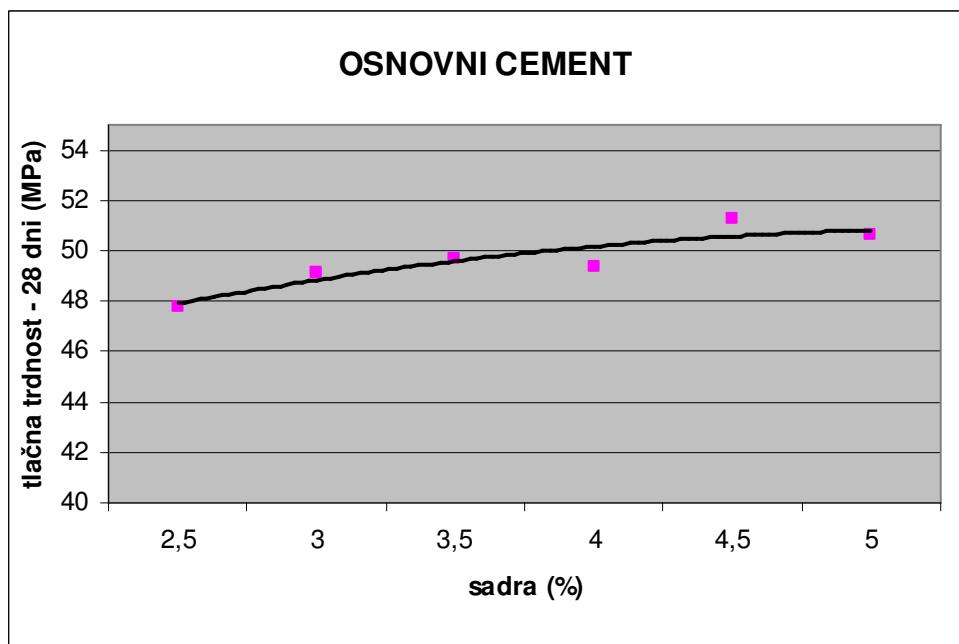
Slika 24: Odvisnost tlačnih trdnosti specialnega cementa po 1 dnevu od dodatka  
deleža sadre



Slika 25: Odvisnost tlačnih trdnosti osnovnega cementa po 1 dnevu od dodatka  
deleža sadre

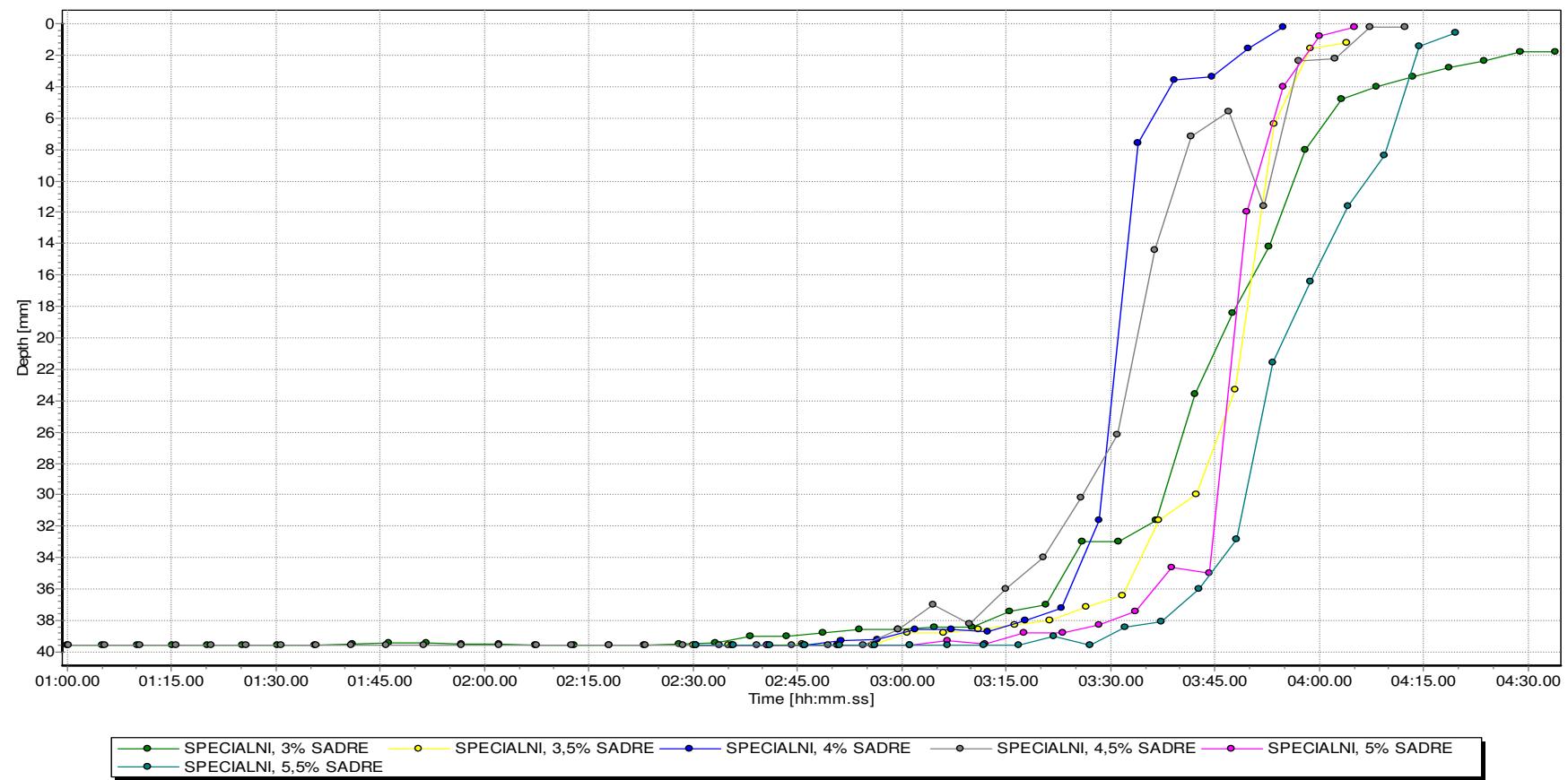


Slika 26: Odvisnost tlačnih trdnosti specialnega cementa po 28 dneh od dodatka  
deleža sadre

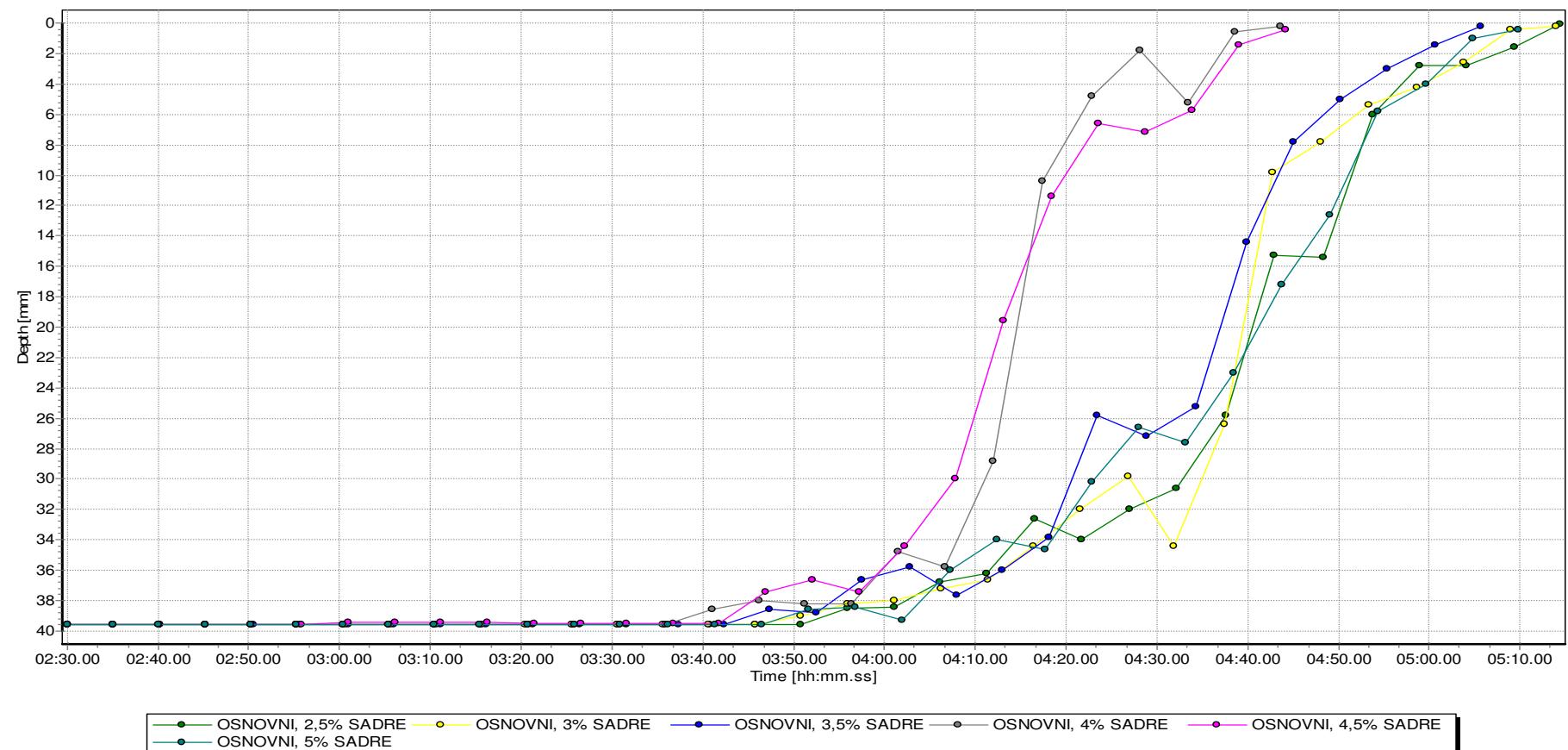


Slika 27: Odvisnost tlačnih trdnosti osnovnega cementa po 28 dneh od dodatka  
deleža sadre

V proizvodnji cementa se delež dodane sadre pri mletju redno preverja glede na vsebnost sulfata v cementu.



Slika 28: Vezanje za specialni cement na napravi ToniSET



Slika 29: Vezanje za osnovni cement na napravi ToniSET

## 4.3 Fizikalno - kemijske preiskave cementa

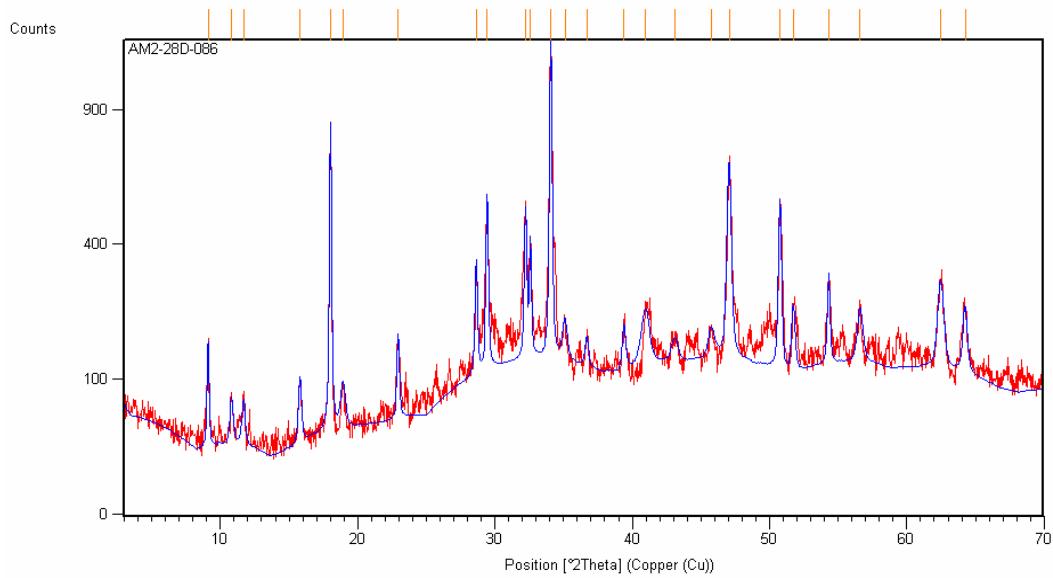
### 4.3.1 Rentgenska praškovna difrakcija (XRD - X-ray Diffraction)

Na Sliki 30 in Sliki 31 sta tipična XRD posnetka 28 dni hidratiziranega cementa. Relativno visoko ozadje je posledica vsebnosti amorfnega C-S-H gela. Difraktogram ponazarja odvisnost intenzitet od uklonskih kotov. Kvalitativna fazna analiza je pokazala, da je v vzorcu specialnega cementa po 28 dneh hidratacije prisotnih pet faz: portlandit, etringit, kalcit, kalcijev hemikarboaluminat in kalcijev monokarboaluminat; njihove kemijske formule kaže Tabela 11.

Etringit je prisoten kot produkt hidratacije aluminatne faze z dodanim virom sulfata, portlandit pa nastaja pri hidrataciji silikatnih faz alita in belita. Poleg razumljivo prisotnih uklonov kalcita nastaneta tudi dve novi fazi, kalcijev hemikarboaluminat in kalcijev monokarboaluminat.

Tabela 11: Identificirane faze v vzorcu specialnega cementa

| PDF številka kartice | ime spojine                | kemijska formula                                                                     |
|----------------------|----------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------|
| 00-041-1451          | estringit                  | $\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12} \cdot 26 \text{ H}_2\text{O}$ |
| 00-005-0586          | kalcit                     | $\text{CaCO}_3$                                                                      |
| 00-044-1481          | portlandit                 | $\text{Ca(OH)}_2$                                                                    |
| 00-041-0219          | kalcijev monokarboaluminat | $\text{Ca}_4\text{Al}_2\text{O}_6\text{CO}_3 \cdot 11 \text{ H}_2\text{O}$           |
| 00-041-0221          | kalcijev hemikarboaluminat | $\text{Ca}_4\text{Al}_2\text{O}_6(\text{CO}_3)_{0,5} \cdot 11,5 \text{ H}_2\text{O}$ |

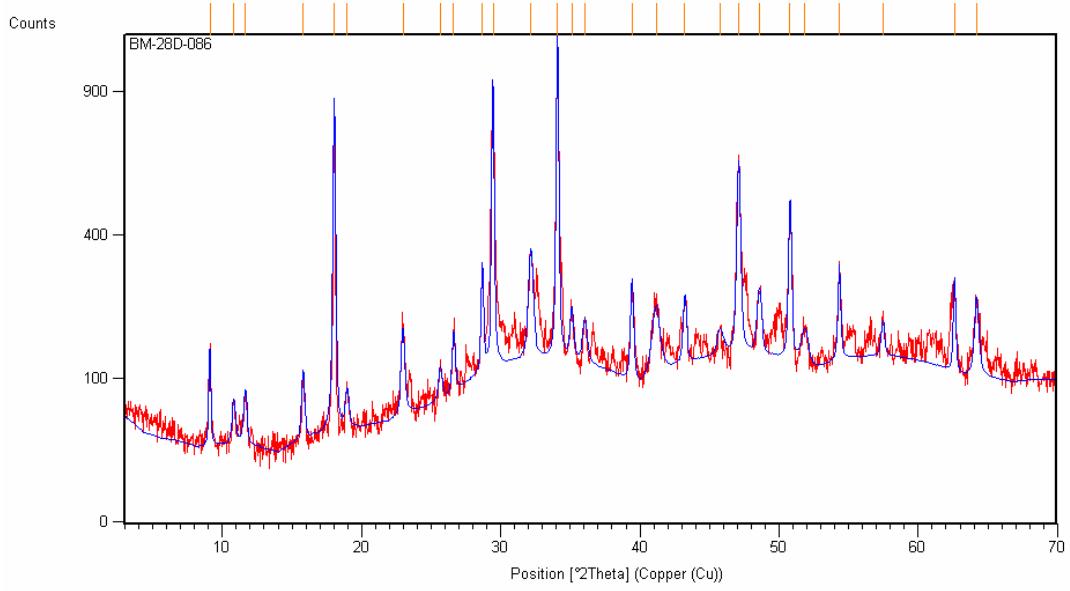


Slika 30: XRD posnetek vzorca osnovnega cementa po 28 dneh hidratacije (rdeča črta - eksperiment, modra črta - model)

V osnovnem cementu pa smo zaznali poleg enakih faz kot so se pojavile pri specialnem cementu, tudi kremen, ki je posledica dodatkov plavžne žlindre in elektrofiltrskega pepela. Te faze so prikazane v Tabeli 12.

Tabela 12: Identificirane faze v vzorcu osnovnega cementa

| PDF številka kartice | Ime spojine                | kemijska formula                                                                    |
|----------------------|----------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|
| 00-041-0219          | kalcijev monokarboaluminat | $\text{Ca}_4\text{Al}_2\text{O}_6\text{CO}_3 \cdot 11 \text{H}_2\text{O}$           |
| 00-005-0586          | kalcit                     | $\text{CaCO}_3$                                                                     |
| 00-044-1481          | portlandit                 | $\text{Ca}(\text{OH})_2$                                                            |
| 00-041-1451          | estringit                  | $\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12} \cdot 26 \text{H}_2\text{O}$ |
| 00-041-0221          | kalcijev hemikarboaluminat | $\text{Ca}_4\text{Al}_2\text{O}_6(\text{CO}_3)_{0,5} \cdot 11,5 \text{H}_2\text{O}$ |
| 00-046-1045          | kremen                     | $\text{SiO}_2$                                                                      |



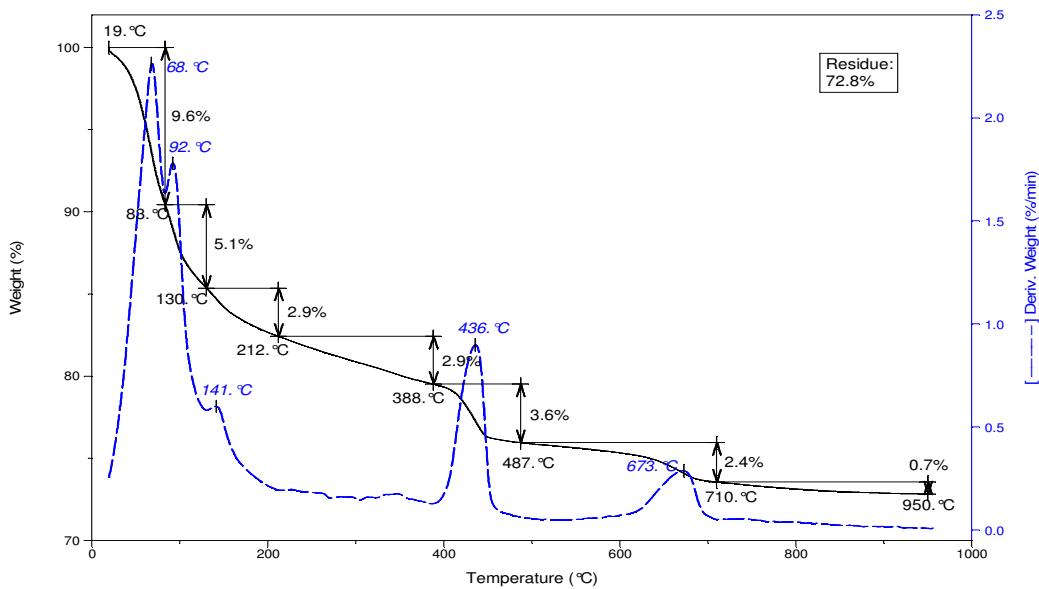
Slika 31: XRD posnetek vzorca osnovnega cementa po 28 dneh hidratacije (rdeča črta - eksperiment, modra črta - model)

#### 4.3.2 Termogravimetrična analiza (TG - Thermogravimetric analysis)

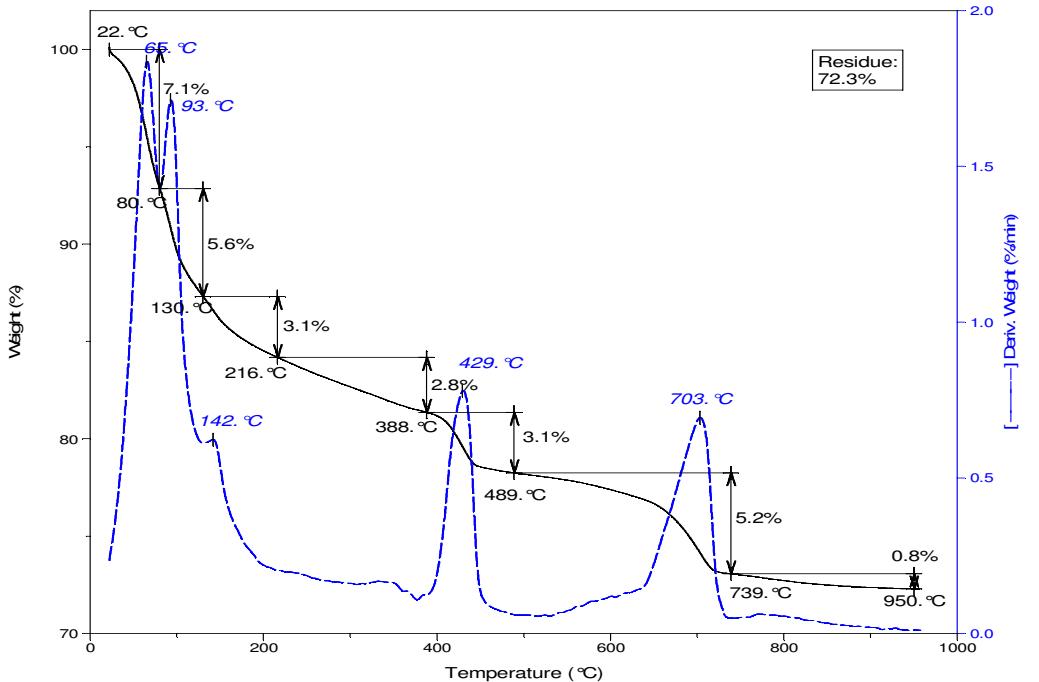
Črna krivulja predstavlja TG, medtem ko modra krivulja predstavlja hitrost izgube mase, DTG. Od začetka do 400 °C je več stopenj (vrhov) prekritih. Izguba mase je posledica izhajanja adsorbirane vlage, dehidratacije C-S-H gela ter delne dehidratacije (26 molekul H<sub>2</sub>O) etringita. Temperatura 430 °C je tipičen vrh za hidratizirane vzorce in predstavlja dehidroksilacijo portlandita (Ca(OH)<sub>2</sub>). Simetričen vrh je primeren tudi za kvantitativno vrednotenje. Pri 600 °C do 700 °C poteka razpad kalcijevega karbonata. Pri specialnem cementu imamo manj dodanega kalcijevega karbonata kot pri osnovnem cementu. Primerjava izgub mas pri dehidroksilaciji portlandita (3,6 % proti 3,1 %) je v specialnem cementu večja zaradi večje vsebnosti klinkerja.

TG krivulja po 28 dneh hidratacije za specialni cement je na Sliki 32, za osnovni cement pa na Sliki 33.

Sample: AM - 28 d  
Size: 23.7940 mg



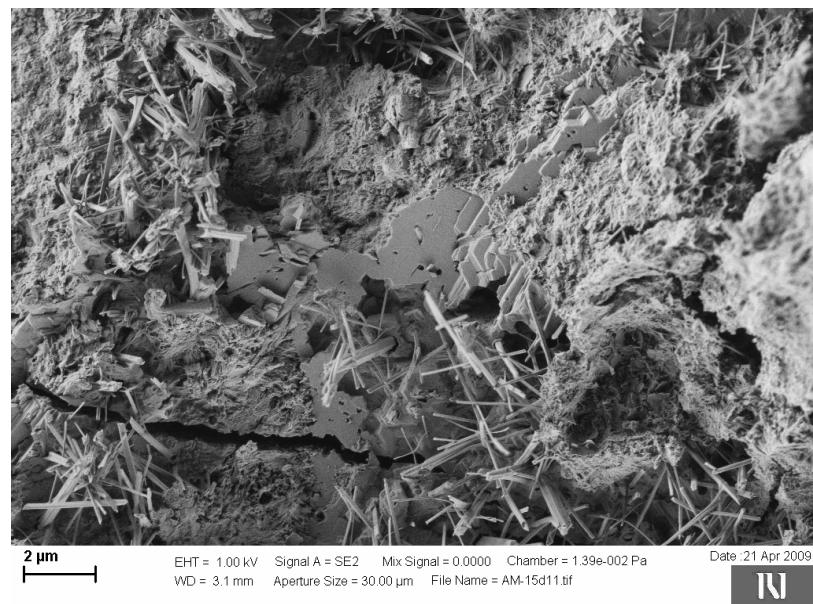
Slika 32: TG krivulja pri specialnem cementu po 28 dneh



Slika 33: TG krivulja pri osnovnem cementu po 28 dneh

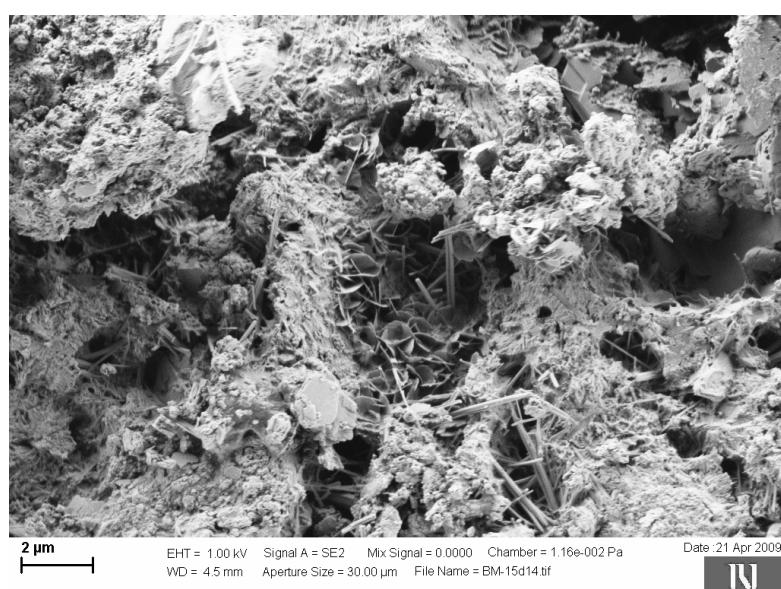
#### 4.3.3 Vrstična elektronska mikroskopija (SEM - Scanning Electron Microscope)

Z vrstično elektronsko mikroskopijo smo spremljali morfologijo na prelomih hidratiziranih vzorcev specialnega in osnovnega cementa.



Slika 34: Etringit

Na Sliki 34 je prikazan vzorec specialnega cementa po 15 dneh hidratacije. V njem se lepo vidi ettringit, ki je prisoten v značilni obliki paličastih struktur.



Slika 35: C-S-H gel

Na Sliki 35 je razvidna značilna nedefinirana mrežasta morfologija C-S-H gela pri osnovnem cementu.



Slika 36: Elektrofiltrski pepel

Ker osnovni cement vsebuje kot dodatek tudi elektrofiltrski pepel, je na Sliki 36 lepo vidna prisotnost kroglastega delca (cenosfera).

## **5 ZAKLJUČEK**

V diplomskem delu smo analizirali laboratorijsko mlete vzorce specialnega in osnovnega cementa, pri tem pa smo razmerje med osnovnimi komponentami vzdrževali konstantno in spremajali le delež titanove sadre.

Pred uporabo titanove sadre smo v proizvodnji cementu dodajali naravno sadro, in sicer glede na vsebnost sulfata. Naravno sadro smo nadomestili s titanovo sadro tako, da je vsebnost sulfata ostala nespremenjena. Preverili smo, ali je vsebnost sulfata v titanovi sadri enako učinkovita kot vsebnost sulfata v do sedaj uporabljeni naravnih sadri. Ugotovili smo, da sta pri obeh vrstah cementa optimalni vsebnosti titanove sadre 4,0 %. Za optimalno vsebnost 4,0 % smo se odločili na podlagi trdnosti cementa, saj pri obeh tipih cementa, dodatki sadre nad 4,0 % trdnosti bistveno ne spremenijo.

Z večjim deležem sadre se viša vsebnost sulfata, posledično pa se viša tudi trdnosti pri obeh tipih cementa. Kot pričakovano je največje povečanje pri enodnevnih trdnostih opaziti pri vsebnosti sadre od 3,5 % do 4,0 % pri obeh vrstah cementa. Pri 28 dnevnih so bile pri vsebnosti sadre nad 4,0 % pri obeh tipih cementa dosežene najvišje trdnosti, zato smo to določili kot optimalen dodatek.

Hidratizirane vzorce cementa smo analizirali s termogravimetrično analizo (TG) in praškovno rentgensko difrakcijo (XRD). Obe metodi sta se izkazali za zelo uporabni pri spremljanju poteka hidratacije cementa. Praškovna rentgenska difrakcija nam je še pokazala, katere faze so bile prisotne v teh dveh tipih hidratiziranih cementov.

## **6 LITERATURA**

**Anhidrit.** Pridobljeno 8. 4. 2009 s svetovnega spleta: <http://dic.academic.ru/>

**Balažič, M.** (2008). Spremljanje uvajanja nove surovine - kemične sadre - v proizvodnjo cementa. Praktično usposabljanje. Nova Gorica: Poslovno-tehniška fakulteta, Univerza v Novi Gorici.

**Benedejčič, N.** (2003). Gotove mešanice in specialni proizvodi. Pripravnika naloga. Salonit Anhovo.

**DN-10-AL-15.** (2006). Navodilo za določitev žaroizgube po standardu EN 196-2.

**DN-OK-10-10.** (2002). Navodilo za določanje ostanka na situ- sejalnica Alpina.

**DN-OK-10-04.** (2001). Navodilo za določitev specifične površine z Blainovim aparatom.

**DN-FM-10-29.** (2005). Navodilo za določanje začetka in konca vezanja po standardu SIST EN 196-3.

**DN-FM-10-24.** (2001). Navodilo za določanje tlačne in upogibne trdnosti cementa po standardu SIST EN 196-1.

**DN-FM-10-21.** (2003). Navodilo za pripravo klinkerja.

**DN-SL-10-07.** (2007). Navodilo za določevanje hidratacijske toplove cementa.

**Ljubič, M., Reščič, L., Pešič, T., Lazar, S., Podpečan, D., Stergaršek, A.** (2000). Uporaba kemičnih sader v proizvodnji cementa. Materiali in tehnologije, 34 (3-4), str. 187-192.

**Meden, A.** (2003). Rentgenski praškovni difraktogram - prstni odtis trdne snovi. Kemija v šoli, 15 (4), str. 2-10.

**Minerali** sadre. Pridobljeno 8. 4. 2009 s svetovnega spleta:  
<http://gwydir.demon.co.uk/>

**Novosel, B.** (1993). Termična analiza. Kemija v šoli, 5 (3), str. 6-9.

**Opis** tehnološkega postopka proizvodnje titanovega dioksida. Pridobljeno 14. 7. 2009 s svetovnega spleta: <http://www.mop.gov.si/fileadmin/mop.gov.si/>

**Salonit** Anhovo. Pridobljeno 5. 5. 2009 s svetovnega spleta: <http://www.salonit.si/>

**Portland** cement. Pridobljeno 13. 3. 2008 s svetovnega spleta: <http://www.cement.org/tech/>

**Puščavska** roža. Pridobljeno 8. 4. 2009 s svetovnega spleta: <http://www.mindat.org/>

**Rentgenski** praškovni difraktometer. Pridobljeno 14. 7. 2009 s svetovnega spleta: <http://www.ki.si/strani-za-prikaz/oprema/>

**Slovenski** standard SIST EN 197-1 (2002): Cement - 1. del: Sestava, merila in zahteve skladnosti za običajne cemente.

**Taylor, H. F. W.** (1997) Cement Chemistry, 2nd Ed., Thomas Telford Ltd., London.

**Vrstični** elektronski mikroskop. Pridobljeno 14. 4. 2009 s svetovnega spleta: <http://web.bf.uni-lj.si/bi/mikroskopija/mikroskop-sem.php>