

KORELACIJA SVOJSTAVA PORTLAND-CEMENTNOG KLINKERA I PORTLAND-CEMENTA SA PARAMETRIMA PROIZVODNJE

D. DAŠIĆ¹⁾, B. KOSTIĆ¹⁾, M. STEFANOVIĆ¹⁾, M. KOMLJENOVIĆ²⁾, B. ŽIVANOVIĆ²⁾,
LJ. PETRAŠINOVIĆ-STOJKANOVIĆ²⁾, A. ROŠIĆ³⁾, M. STANKOVIĆ⁴⁾

NAUČNI RAD
UDK: 666.942.052=861

UVOD

Korelacija svojstava sirovinske mešavine i uslova formiranja klinkernih minerala prilično je dobro definisana u literaturi [1]. Jedan od glavnih uticajnih faktora u procesu formiranja klinkernih minerala je prisustvo tečne faze u procesu sinteroavanja. U procesu proizvodnje portland-cementnog klinkera, nastajanje tečne faze u rotacionoj peći stvara uslove za formiranje klinkernih granula, odnosno olakšava transport reaktanata i time poboljšava kinetiku reakcija. Na žalost, u industrijskim uslovima nije moguće direktno praćenje svojstava tečne faze radi praćenja i kontrole njenog uticaja na svojstva klinkera i cementa (merenjem na primer, viskoziteta i/ili površinskog napona tečne faze), već se kontrola procesa proizvodnje obavlja praćenjem drugi procesnih parametara, kao što su na primer: protok goriva i sirovinske mešavine, temperatura rotacione peći i brzina rotacije, itd.

U okviru ovog rada proučavana su svojstva portland-cementnog klinkera i portland-cementa u zavisnosti od uslova industrijske proizvodnje. U Fabrici cementa Novi Popovac postoje dva proizvodna pogona među kojima postoje određene sličnosti, ali i razlike. Proizvodnja portland-cementnog klinkera se u oba pogona odvija u kontinualnom procesu u rotacionim pećima. Međutim, proizvodni pogoni su različitog kapaciteta: jedan ima predviđen proizvodni kapacitet od 1000 t portland-cementnog klinkera dnevno, dok drugi ima praktično duplo veći kapacitet, od 2000 t klinkera dnevno. Sirovine koje se koriste u procesu proizvodnje eksploatišu se sa istog lokaliteta, pa se može reći da su iste polazne sirovine, odnosno iste ili veoma slične sirovinske mešavine. Redovnom kontrolom proizvodnog procesa u Fabrici cementa Novi Popovac utvrđeno je da se proizvodnjom u ova dva proizvodna pogona dobijaju portland-cementni klinkeri različitih svojstava, od kojih se meljivost posebno razlikuje.

Adrese autora:

¹⁾Fabrika cementa Novi Popovac – Paraćin,

²⁾Centar za multidisciplinarnе studije, Univerzitet u Beogradu,

³⁾Rudarsko-geološki fakultet, Univerzitet u Beogradu,

⁴⁾Institut IHTM, Centar za katalizu i hemijsko inženjerstvo – Beograd.

EKSPERIMENTALNI RAD

1. Sirovinska mešavina

1.1. Uzorkovanje i hemijska analiza

Uzorci sirovinske mešavine uzimani su po sistemu slučajnog uzorka neposredno ispred rotacione peći. Vreme uzimanja uzoraka izabrano je tako da su razlike među proizvodnim pogonima bile minimalne: u oba pogona sirovinska mešavina je bila ista. pri čemu je korišćen prirodan gas kao energent za proces pečenja, a peći su radile u optimalnom režimu. Od tako uzetih uzoraka metodom četvrtanja napravljen je prosečan uzorak sirovinske mešavine koji je zatim hemijski ispitan, a rezultati su predstavljeni u tabeli 1.

Tabela 1. Hemijski sastav sirovinske mešavine

	Oznaka sirovinske mešavine*					
	SMI/5	SMI/11	SMI/4	SMI/6	SMI/7	SMI/10
Gub. žar. na 1000°C	35.92	35.59	35.57	35.70	35.80	35.67
SiO ₂	13.29	13.67	13.93	13.40	13.76	13.32
Al ₂ O ₃	3.57	3.57	3.95	3.57	3.69	3.57
Fe ₂ O ₃	1.59	1.59	1.80	1.59	1.59	1.79
CaO	42.22	42.06	40.26	42.06	42.06	42.06
MgO	1.61	1.61	2.21	2.01	1.61	1.81
SO ₃	0.10	0.34	0.43	0.51	0.32	0.30
Σ	98.30	98.43	98.33	98.83	98.83	98.52
Vlaga na 105°C	1.10	1.00	1.30	1.10	1.40	1.20
SZ	99.35	96.48	89.63	98.18	95.61	98.40
SM	2.57	2.64	2.42	2.59	2.60	2.48
AM	2.24	2.24	2.19	2.24	2.32	1.99
HM	2.28	2.23	2.04	2.26	2.21	2.25

*Oznaka I se odnosi na pogon 1000t/dan, dok se oznaka II se odnosi na pogon 2000 t/dan.

Kako se može videti iz podataka datih u tabeli 1 uzorci sirovinke mešavine uzeti iz pogona 1000t/dan i 2000t/dan su veoma sličnog hemijskog sastava.

2. PORTLAND-CEMENTNI KLINKER

Uzorci klinkera su uzimani u adekvatnim vremenskim intervalima na izlazu iz rotacione peći, pri čemu se uzimalo u obzir potrebno vreme za prolaz sirovinke mešavine kroz peć, kako bi se obezbedili korespondentni uzorci.

2.1. Uzorkovanje i hemijska analiza

Kod odabranih klinkera određen je hemijski sastav, a rezultati ispitivanja su predstavljeni u tabeli 2.

Tabela 2. Hemijski sastav portland-cementnog klinkera

	Oznaka portland-cementnog klinkera*					
	KI/5	KI/11	KII/4	KII/6	KII/7	KII/10
Gub. žar. na 1000°C	0.49	0.96	0.72	0.71	1.16	0.79
SiO ₂	20.92	21.06	20.42	20.62	19.67	20.36
Al ₂ O ₃	5.10	5.35	5.73	5.61	5.61	5.61
Fe ₂ O ₃	2.39	2.99	3.19	2.99	2.79	2.99
CaO	66.67	64.71	64.21	63.87	65.33	64.99
MgO	2.41	2.82	3.42	3.62	2.82	3.22
SO ₃	0.18	0.39	0.51	0.43	0.50	0.25
Σ	98.16	98.28	98.20	97.85	97.88	98.21
Slobodni CaO	1.16	0.58	0.58	0.58	2.90	1.16
SZ	98.70	94.84	95.69	94.84	97.57	96.91
SM	2.79	2.52	2.28	2.39	2.34	2.36
AM	2.13	1.78	1.79	1.87	2.01	1.87
HM	2.34	2.20	2.18	2.18	2.32	2.24

*Oznaka I se odnosi na pogon 1000 t/dan, dok se oznaka II se odnosi na pogon 2000 t/dan.

Rezultati hemijske analize prikazani u tabeli 2 ukazuju na to da između analiziranih portland-cementnih klinkera postoje izvesne razlike u pogledu sastava i odgovarajućih modula, ali su one uobičajene za industrijske uslove proizvodnje.

U periodu kada je vršeno uzorkovanje, beleženi su relevantni parametri za proces pečenja portland-cementnog klinkera. Ustanovljeno je da ne postoji značajna razlika u procesnim parametrima u oba pogona.

2.2. Fizičko-mehanička svojstava

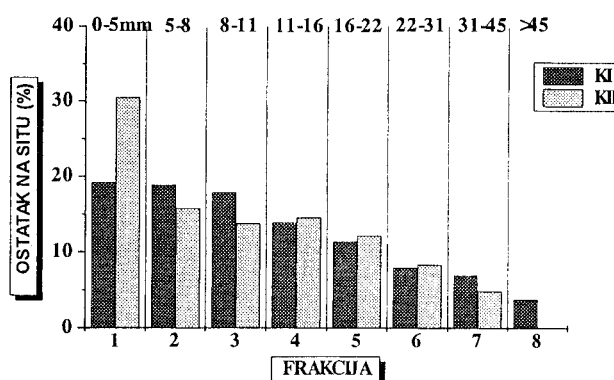
2.2.1. Raspodela veličine zrna

Na prosečnom uzorku portland-cementnog klinkera određena je raspodela veličine zrna prema standardu JUS Q9.010, a rezultati ispitivanja su predstavljeni u tabeli 3.

Usporedni prikaz raspodele veličine zrna portland-cementnog klinkera iz oba pogona (prosek više uzoraka) dat je na slici 1. Kako se iz podataka na slici 1 može videti, kod klinkera iz pogona 2000 t/dan (KII) prevlađuju sitnija zrna, što je posebno izraženo kod frakcije do 5 mm

Tabela 3. Raspodela veličine zrna portland-cementnog klinkera – ostatak na situ (%)

Veličina sita (mm)	Oznaka portland-cementnog klinkera					
	KI/5	KI/11	KII/4	KII/6	KII/7	KII/10
45.0	4.52	6.10	–	–	–	–
31.5	7.54	7.62	2.72	4.95	6.82	6.49
22.4	7.54	10.16	5.42	6.08	8.18	10.83
16.0	9.46	12.18	7.76	10.65	9.09	14.71
11.0	12.09	11.68	10.07	12.92	9.55	18.18
8.0	15.09	15.22	13.95	13.68	8.64	15.16
5.0	20.00	17.76	17.45	17.87	10.45	16.02
Dno (<5.0)	23.76	19.28	42.63	33.85	47.27	18.61
Ukupno	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00



Slika 1. Raspodela veličine zrna portland-cementnog klinkera iz pogona 1000 t/dan i 2000 t/dan (prosek više uzoraka)

(30.49% kod klinkera KII, u poređenju sa 19.20% kod klinkera KI). Frakcije od 5 do 8 mm i 8 do 11 mm više su prisutne kod klinkera KI. U frakcijama od 11–31 mm nema značajnih razlika, dok su frakcije preko 31 mm više zastupljene kod klinkera iz pogona 1000 t/dan (KI).

Ovo povećanje učešća frakcije do 5 mm kod klinkera (KII) iz pogona 2000 t/dan najverovatnije je povezano sa sistemom za hlađenje klinkera. Naime, u pogonu 2000 t/dan postoje satelitski hladnjaci za hlađenje klinkera, iz kojih se topao vazduh zajedno sa klinkernom prašinom vraća nazad u sistem. U pogonu 1000 t/dan ovakav sistem hlađenja ne postoji. Druga mogućnost je da u rotacionim pećima ova dva pogona, usled tehnoloških razlika dolazi do razlika u prisustvu tečne faze, pa samim tim i razlika u pogledu uslova za formiranje klinkernih granula, odnosno transporta reaktanata. Takođe je verovatno da oba faktora deluju simultano.

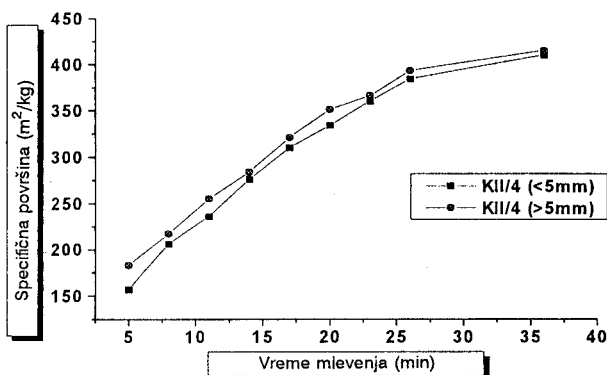
2.2.2. Meljivost

Određivanje meljivosti portland-cementnog klinkera vršeno je u laboratorijskom mlinu sa kuglama, uz dodatak 5% gipsa, tako da je ukupna masa uzorka iznosila 5 kg. Pri tome, kao mera meljivosti, praćena je promena specifične površine (po Blenu) u funkciji vremena mlevenja. Rezultati ovih ispitivanja su prikazani u tabeli 4.

S obzirom da postoje značajne razlike u pogledu raspodele veličine zrna kod ispitivanih cementa, ispitana je meljivost frakcija klinkera do 5 mm i preko 5 mm.

Tabela 4. Specifična površina (po Blenu) (m^2/kg) portland-cementnog klinkera u funkciji vremena mlevenja

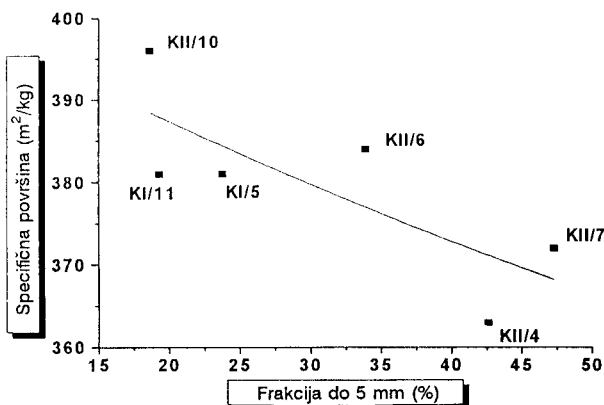
Vreme mlevenja (min.)	Oznaka portland-cementnog klinkera					
	KI/5	KI/11	KII/4	KII/6	KII/7	KII/10
5	180	183	170	183	164	206
8	225	236	211	217	211	260
11	254	268	245	264	268	295
14	293	295	280	291	284	321
17	328	331	315	321	321	351
20	356	357	342	327	341	372
23	381	381	363	384	372	396



Slika 2. Zavisnost specifične površine (po Blenu) portland-cementnog klinkera (frakcije do 5 mm i preko 5 mm) u funkciji vremena mlevenja.

Ovo je posebno interesantno kod uzoraka koji pokazuju lošiju meljivost, kakav je i uzorak klinkera KII/4. Rezultati ove analize su dati na slici 2.

Na osnovu rezultata predstavljenih na slici 2 može se zaključiti da postoje razlike u meljivosti između frakcija do 5 mm i preko 5 mm, odnosno da frakcija preko 5 mm pokazuje bolju meljivost u odnosu na frakciju do 5 mm. Ovo ukazuje na činjenicu da postoji zavisnost specifične površine, odnosno meljivosti portland-cementnog klinkera od učešća frakcije do 5 mm, što je predstavljeno na slici 3.



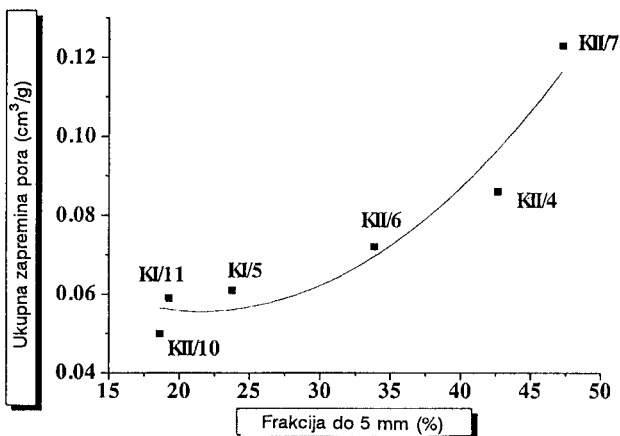
Slika 3. Zavisnost specifične površine portland-cementnog klinkera (po Blenu - posle 23 minuta mlevenja) od učešća frakcije do 5 mm.

Na slici 3 se jasno vidi da povećano učešće frakcije do 5 mm, koje je uobičajeno prisutno kod portland-cementnih klinkera iz pogona 2000 t/dan, a koje se kreće i do 50%, dovodi do njihove lošije meljivosti u poređenju sa klinkerima iz pogona 1000 t/dan.

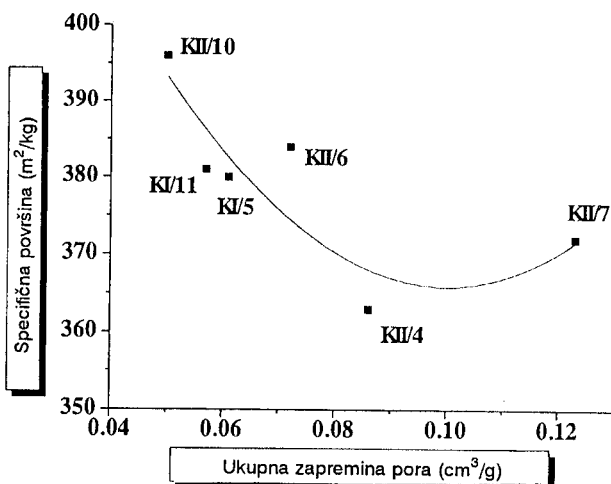
2.2.3. Ukupna zapremina pora

Ukupna zapremina pora ispitivanog portland-cementnog klinkera određivana je živinim porozimetrom, na uzorcima čija je veličina zrna bila maksimalno 5 mm.

Kako je ranije već ustanovljeno da specifična površina ispitivanih portland-cementnih klinkera, odnosno meljivost, opada sa porastom učešća frakcije do 5 mm. S druge strane može da se uspostavi i zavisnost između ukupne zapremine pora i učešća frakcije do 5 mm, što je prikazano na slici 4. Iz rezultata prikazanih na slici 4 može se videti da sa porastom učešća frakcije do 5 mm raste i ukupna zapremina pora, odnosno porozitet ispitivanih portland-cementnih klinkera. Najzad, ako se uspostavi zavisnost između specifične površine i ukupne zapremine pora, dobija se kriva prikazana na slici 5. Na osnovu rezultata prikazanih na slici 5, može se zaključiti da sa porastom ukupne zapremine pora specifična površina ispitivanih portland-cementnih klinkera, odnosno meljivost prvo opada, a zatim raste. To praktično znači da postoji određena vrednost ukupne zapremine pora za koju por-



Slika 4. Zavisnost ukupne zapremine pora portland-cementnog klinkera od učešća frakcije do 5 mm.



Slika 5. Zavisnost specifične površine portland-cementnog klinkera (po Blenu) od ukupne zapremine pora

tland–cementni klinkeri pokazuju najlošiju meljivost i ta vrednost ukupne zapremine pora iznosi oko 0.1 cm³/g.

3. PORTLAND–CEMENT

3.1. Fizičko–mehanička svojstva

Ispitivani portland–cementni klinkeri su mleveni sa 5% gipsa iz Gruže kako bi se dobio cement za dalja ispitivanja. Rezultati ispitivanja fizičko–mehaničkih svojstava dati su tabeli 5, pri čemu je portland–cement PCI dobijen mlevanjem klinkera KI i gipsa, odnosno cement PCII mlevanjem klinkera KII i gipsa.

Tabela 5. Fizičko–mehanička svojstva portland–cemenata

	Oznaka portland–cimenta					
	PCI/5	PCI/11	PCII/4	PCII/6	PCII/7	PCII/10
Finoća(%) – ostatak na situ 0.09 mm	2.4	2.7	1.9	2.6	2.3	2.5
Spec. površina (m ² /kg) po Blenu	405	412	418	400	412	420
Zapreminska masa (kg/m ³)						
– rastresita	970	970	950	930	970	920
– zbijena	1360	1340	1330	1320	1380	1330
Voda (%) za normalnu konzistenciju	25.75	26.75	27.00	27.75	26.75	27.50
Vreme vezivanja (h)						
– početak	150	200	135	200	120	230
– kraj	250	250	225	300	220	315
Čvrstoća (MPa)						
Na savijanje posle						
– 2 dana	5.6	6.2	6.1	5.9	5.7	5.8
– 7 dana	8.3	8.3	7.3	7.4	7.2	7.6
– 28 dana	9.4	9.1	8.3	8.4	8.0	8.4
Na pritisak posle						
– 2 dana	23.3	26.6	22.6	21.5	21.7	25.6
– 7 dana	44.0	42.9	31.2	32.4	31.8	38.7
– 28 dana	56.0	52.8	41.1	43.2	41.5	47.8

Iz tabele 5 može se uočiti da se fizičko–mehanička svojstva ispitivanih portland–cemenata nalaze u granicama predviđenim jugoslovenskim standardom JUS ENV 197–1 iz 1997. godine, pri čemu se portland–cementi oznake PCI/5 i PCI/11 prema čvrstoćama mogu svrstati u klasu 52.5, dok se portland–cementi oznake PCII/4, PCII/6, PCII/7 i PCII/10 mogu svrstati u klasu 42.5R. To znači da ispitivani portland–cementi iz pogona 1000 t/dan pripadaju višoj klasi kvaliteta.

Na osnovu svih predstavljenih rezultata može se konstatovati da je uspostavljena korelacija između svojstava ispitivanih portland–cementnih klinkera i cemenata u zavisnosti od parametara u dva proizvodna pogona Fabrike cementa u Novom Popovcu. Ustanovljeno da je učešće frakcije do 5 mm dominantni uticajni faktor kada je u pitanju meljivost klinkera, odnosno da povećano učešće frakcije do 5 mm u klinkeru dovodi do smanjenja meljivosti klinkera. Takođe je ustanovljeno je da klinker koji sadrži veće učešće frakcije do 5 mm, ima veću ukupnu zapreminu pora, odnosno da postoji određena vrednost ukupne zapremine pora za koju portland–cementni klinkeri

pokazuju najlošiju meljivost i ta vrednost ukupne zapremine pora iznosi oko 0.1 cm³/g. Na kraju, portland–cement na bazi takvog klinkera poseduje niže čvrstoće na pritisak.

Osnovni uzroci ovakvih pojava još uvek nisu dovoljno jasni. Značajan uticajni faktor, kako je već rečeno, je verovatno postojanje različitih sistema za hlađenje klinkera, odnosno recikiranje toplog vazduha i klinkerne prašine. Drugi uticajni faktor bi mogao biti različito prisustvo tečne faze u procesu sinterovanja klinkera u pogonima 1000 t/dan i 2000 t/dan, što u samom klinkeru rezultuje različitim sadržajem staklaste faze, odnosno kao krajnja posledica pojavljuje se kako različita meljivost klinkera, tako i različite čvrstoće cementa. Za preciznije definisanje mehanizma svakako su potrebna dodatna proučavanja.

ZAKLJUČAK

U okviru ovog rada proučavana su svojstva portland–cementnog klinkera i portland–cimenta u zavisnosti od parametara proizvodnje u dva proizvodna pogona Fabrike cementa Novi Popovac (1000 t i 2000 t klinkera/dan).

Ustanovljeno da je raspodela veličine zrna portland–cementnog klinkera, a posebno učešće frakcije do 5 mm, dominantni uticajni faktor kada je u pitanju meljivost klinkera, odnosno da povećano učešće frakcije do 5 mm u klinkeru dovodi do smanjenja meljivosti klinkera. Takođe je ustanovljeno je da klinker koji sadrži veće učešće frakcije do 5 mm, ima veću ukupnu zapreminu pora, odnosno da postoji određena vrednost ukupne zapremine pora za koju portland–cementni klinkeri pokazuju najlošiju meljivost i ta vrednost ukupne zapremine pora iznosi oko 0.1 cm³/g. Na kraju, portland–cement na bazi takvog klinkera poseduje niže čvrstoće na pritisak.

Osnovni uzroci ovakvih pojava još uvek nisu dovoljno jasni. Povećanje učešća frakcije do 5 mm kod klinkera (KII) iz pogona 2000t/dan najverovatnije je povezano sa sistemom za hlađenje klinkera. Naime, u pogonu 2000 t/dan postoje satelitski hladnjaci za hlađenje klinkera, iz kojih se topao vazduh zajedno sa klinkernom prašinom vraća nazad u sistem. U pogonu 1000 t/dan ovakav sistem hlađenja ne postoji. Druga mogućnost je da u rotacionim pećima ova dva pogona, usled tehnoloških razlika dolazi do razlika u prisustvu tečne faze, pa samim tim i razlika u pogledu uslova za formiranje klinkernih granula, odnosno transporta reaktanata. Kao krajnja posledica pojavljuje se kako različita meljivost klinkera, tako i različite čvrstoće cemenata. Takođe je verovatno da ova dva faktora deluju simultano.

Za preciznije definisanje mehanizma svakako su potrebna dodatna proučavanja.

NAPOMENA

Ova istraživanja su obavljena u okviru projekta: "Istraživanja na području hidrauličnih materijala u cilju osvajanja i unapređenja njihove proizvodnje i primene", koji sufinansiraju Ministarstvo za nauku, tehnologije i razvoj Republike Srbije (MHT.2.06.0053B) i Fabrika cementa Novi Popovac. Ovim putem autori izražavaju zahvalnost finansijerima za pruženu podršku.

LITERATURA

- [1] V. Johansen and T.V. Kouznetsova, "Clinker Formation and New Processes", 9th International Congress on the Chemistry of Cement, New Delhi, India, (1992), 49–79.