



Kandidatka:

Urška Pajk

Vpliv različnih mlevnih dodatkov na lastnosti cementa CEM V/A (S-V-P) 42,5N LH

Diplomska naloga št.: 350

Mentor:

izr. prof. dr. Violeta Bokan-Bosiljkov

Somentor:

Andrej Železnik

IZJAVA O AVTORSTVU

Podpisana **URŠKA PAJK** izjavljam, da sem avtorica diplomske naloge z naslovom:

»VPLIV RAZLIČNIH MLEVNIH DODATKOV NA LASTNOSTI CEMENTA CEM V/A (S-V-P) 42,5N LH

Izjavljam, da prenašam vse materialne avtorske pravice v zvezi z diplomsko nalogo na Fakulteto za gradbeništvo in geodezijo, Univerza v Ljubljani.

Ljubljana, 11.11.2009

BIBLIOGRAFSKO – DOKUMENTACIJSKA STRAN IN IZVLEČEK

UDK: 691.54(043.2)

Avtor: Urška Pajk

Mentor: doc. dr. Violeta Bokan Bosiljkov, univ.dipl.inž.grad.

Naslov: Vpliv različnih mlevnih dodatkov na lastnosti cementa CEM V/A (S-V-L) 42,5 N LH

Obseg in oprema: 80str., 26sl., 10tabe.

Ključne besede: cement, hidratacija, mlevni dodatki, standardni poskusi

Izvleček

Diplomsko delo je razdeljeno na dva dela. V prvem delu je kratek opis razvoja cementa skozi zgodovino. Prikazan je tehnološki proces proizvodnje cementa v cementarni Lafarge Cement cementarna Trbovlje. Postopek se prične s pridobivanjem apnenca in laporja v kamnolomu Plesko. Sledi mletje surovine, žganje klinkerja, mletje cementa in njegova odprema. Celoten proces žganja razdelimo na proces dehidratacije, dekarbonizacije, predkalcinacije, kalcinacije, sintranja in ohlajanja. Poleg osnovnih surovin so predstavljeni še pucolanski dodatki, elektrofilterski pepel, žgani skrilavec in voda.

Kompleksen kemijsko-fizikalni proces vezanja cementa in vode je proces hidratacije cementa. V procesu so pojasnjene faze hidratacije in nastanek klinkerjevih mineralov, ki vplivajo na hitrost vezanja in strjevanja cementne paste. Predstavljeni so tudi vsi cementi, ki jih proizvaja cementarna Lafarge cement Trbovlje.

Posebno poglavje je posvečeno mlevnim dodatkom, ki lahko izboljšajo lastnosti cementa in s tem njegovo uporabo. Delimo jih na Procesne mlevne dodatke (PGA), ki so pomembni za izboljšanje mlevne učinkovitosti ter Izboljševalne mlevne dodatke (EGA), ki so pomembni za povečanje učinkovitosti mletja cementa in izboljšanje lastnosti cementa.

V drugem delu naloge je predstavljen eksperimentalni del diplomske naloge. V okviru katerega smo študirali vpliv različnih mlevnih dodatkov na lastnosti CEM V/A (S-V-L) 42,5 N LH . Uporabili smo 13 mlevnih dodatkov različnih proizvajalcev. Lastnosti, ki so bile predmet preiskav so: specifična površina in finost cementa, obdelavnost cementne paste, normna konsistencija, začetek in konec vezanja, prostorninska obstojnost ter zgodnja in 28-dnevna tlačna in upogibna trdnost. Glede na rezultate opravljenih preiskav smo izbrali 3 najboljše mlevne dodatke, ki imajo največje razmerje med učinkom in ceno.

BIBLIOGRAPHIC-DOCUMENTALISTIC INFORMATION

UDC:

Author: : Urška Pajk

Supervisor: doc. dr. Violeta Bokan Bosiljkov, univ.dipl.inž.grad.

Title: The influence of different grinding aids on the characteristics of cement CEM V/A (S-V-P) 42,5 N LH

Notes: 80 p., 10 tab., 26fig.

Key words: cement, hydration, grinding aids, standard tests

Abstract

The graduation thesis is composed of two parts. In the first part a short description of cement manufacturing through history is presented. Technological process of cement manufacturing in the cement plant Lafarge Cement cementarna Trbovlje is shown, starting with separate extraction of limestone and marl in the Plesko quarry. This is followed by grinding of raw materials, burning of clinker, cement grinding and its distribution. Burning process is summed up and divided into individual processes of dehydration, decarbonization, precalcination, calcination, sintering and cooling. In addition to basic components pozzolanic additives, fly ash, calcined slate and water are also discussed here.

Individual phases of the hydration process, which is a complex chemical and physical process of binding water and cement, are explained, in addition to the process of forming of clinker minerals and their influence on setting and hardening rate of cement paste. All cement types produced by the cement plant Lafarge Cement Trbovlje are also presented.

The emphasis of this thesis is on the use of grinding aids – additives, which can improve the quality of cement and consequently its use. Grinding aids are divided into two groups, Process grinding aids (PGA), used for improving grinding efficiency, and Enhancing grinding aids (EGA), used for enhancing cement performance in addition to improving grinding efficiency.

In the second part of the thesis, experimental work is presented. As the basis CEM V/A (S-V-L) 42,5 N LH type of cement or éalon, was used. A comparison of 13 grinding aids of different manufacturers was conducted. The following characteristics were tested: “ specific surface and fineness of cement, workability of cement paste, standard consistency, initial and final setting time, soundness of cement paste, early and late (after 28 days) flexuval and bending strength”. According to the results of the test, three of the best grinding aids were selected on the basis of effect versus price ratio.

ZAHVALA

Med vsemi izkušnjami
nam najbolj koristijo slabe
(T. Wilde)

Zahvaljujem se dr. Violeti Bokan-Bosiljkov, univ. dipl. inž.grad. za strokovno pomoč pri nastajanju diplomske naloge. Zahvala velja tudi somentorju g. Andreju Železnik univ. dipl. kem. tehn., ga. Vidi Bebar in kolektivu podjetja Lafarge Cement cementarna Trbovlje, ker so mi omogočili in pomagali s svojimi izkušnjami pri moji nalogi.

Damjanu Učakar in mojemu sinu Jaki Učakar, ki sta mi skozi študij nudila pomoč in mi pomagala vsak dan narediti lepši.

KAZALO VSEBINE

1 UVOD	1
2 TEORETIČNI DEL	2
2.1 Cement	2
2.1.1 Zgodovina in nastanek cementa	2
2.2 Proizvodnja.....	5
2.3 Pridobivanje surovine.....	6
2.4 Mletje surovine.....	7
2.5 Žganje klinkerja.....	8
2.6 Mletje cementa	15
2.7 Glavne sestavine	17
2.8 Hidratacija cementa	21
2.9 Vrste cementa	26
2.10 Mlevni dodatki- aditivi	31
2.10.1 Delovanje aditivov.....	31
2.10.2 Učinki mletja z aditivi.....	31
2.10.3 Splošno znanje o mlevnih dodatki.....	32
3 EKSPERIMENTALNI DEL	38
3.1 Pogoji okolja v laboratoriju in oprema.....	39
3.2 Preskusi.....	40
3.2.1 Finost cementa.....	40
3.2.2 Določanje specifične površine cementa z Blaine-jevo metodo	42
3.2.3 Določanje trdnosti.....	45
3.2.4 Obdelavnost cementne paste.....	51

3.2.5 Preskus za določanje standardne konsistence po standardu EN 196- 3	55
3.2.6 Začetek vezanja cementa (v vodi).....	56
3.2.7 Konec vezanja cementa	57
3.2.8 Prostorska obstojnost – Le Chatelierjev test.....	58
3.2.9 XRF analizator	60
4 ANALIZA RELEVANTNIH REZULTATOV PREISKAV IN IZBIRA MLEVNEGA DODATKA:	62
5 SKLEP:.....	66
VIRI:.....	68

KAZALO SLIK

Slika 1 Dumper pri drobilnici	7
Slika 2 Kamnolom Plesko	7
Slika 3 Cementi mlin	16
Slika 4 Klinker	17
Slika 5 Žlindra	18
Slika 6 Elektrofiltrski pepel.....	19
Slika 7 Apnenec.....	20
Slika 8 Mešalo Toni Mix	39
Slika 9 Avtomatski Vicatov aparat	40
Slika 10 Laserski granulometer	40
Slika 11 Blainov aparat.....	42
Slika 12 Kovinska celica.....	43
Slika 13 Blainov permeabilimeter	43
Slika 14 Vzorec cementa iz kovinske celice	45
Slika 15 Postopek polnjenja kalupa	45
Slika 16 Prizme v bazenu	47
Slika 17 Naprava s katero se preskuša tlačno in upogibno trdnost	48
Slika 18 Liftomat	51
Slika 19 Razlez	51
Slika 20 Vicatov aparat.....	55
Slika 21 Bat za začetek vezanja	56
Slika 22 Bat za konec vezanja.....	57
Slika 23 Le Chatelierjev prstan.....	58
Slika 24 Kuhanje vzorcev.....	60
Slika 25 XRF analizator (LCCT, 2006)	60
Slika 26 Primerjalni cement CEM V/A (S-V-P) 42,5N LH.....	66

KAZALO TABEL

Tabela 1 Komponente klinkerja.....	14
Tabela 2 Rezultati laserske granulometrije	41
Tabela 3 Specifična površina etalona - Blain	44
Tabela 4 Upogibna trdnost pri starosti en dan	46
Tabela 5 Upogibna trdnost pri starosti 28 dni	47
Tabela 6 Enodnevna tlačna trdnost	48
Tabela 7 28- dnevna tlačna trdnost.....	49
Tabela 8 Razlez cementnih past	52
Tabela 9 Začetek in konec vezanja ter normna konsistenco izbranih cementnih past....	58
Tabela 10 Prostorska obstojnost izbranih cementnih past standardne konsistence.....	59

KAZALO GRAFOV

Graf 1 Vpliv mlevnih dodatkov na razvoj tlačne trdnosti	50
Graf 2 Vpliv mlevnih dodatkov na razlez	54
Graf 3 Delež kloridov v sestavi cementa.....	61
Graf 4 Povečanje variabilnih stroškov cementa v odvisnosti od mlevnega dodatka	62

1UVOD

Predstavitev naloge

Portlandski cement je hidravlično vezivo. To je fino zmlet neorganski material, ki zmešan z vodo tvori cementno pasto. Le-ta se zaradi reakcij in procesov hidratacije veže in struje ter po strditvi ohrani trdnost in stabilnost tudi v vodi. Zaradi trajnosti in ekonomičnosti betona je cement eden od najpomembnejših veziv na svetu.

Cement se v današnjih modernih cementarnah proizvaja v rotacijskih pečeh, ki omogočajo kontinuirno proizvodnjo pretežno iz naravnih surovin, kot so apnenec, glina in lapor, v zadnjih letih pa je močno v porastu uporaba t.i. alternativnih surovin, kot so odpadna opeka, žlindra, elektrofiltrski pepel in drugi.

Razvoj cementa stremi k iskanju novih izboljšav in lastnosti produkta, s pomočjo mineralnih dodatkov cementu in mlevnih dodatkov.

Mlevni dodatki cementu so kemijski proizvodi, ki so splošno v uporabi več kot 50 let. Njihov namen je preprečevanje aglomeracije cementnih delcev v času mletja. Posledica mlevnih dodatkov je zmanjšani mlevni retenzijski čas, izboljšana učinkovitost ločevanja, zmanjšana poraba energije in naraščanje proizvodnih zmogljivosti.

S proizvodnjo in prodajo cementa se ukvarja tudi podjetje Lafarge Cement d.d., ki je locirano v Zasavju, bolj natančno v Trbovljah. Lafarge Cement d.d., prej znano kot Cementarna Trbovlje d.d., deluje že od leta 1876 in je ena izmed dveh cementarn v Sloveniji. Ti dve cementarni pokrivata večinski trg Slovenije. Letna proizvodnja cementa v Lafarge Cement d.d. znaša cca. 550.000 ton.

Namen naloge

Namen diplomske naloge je bil z delom v cementarni spoznati celoten proces proizvodnje njihovih cementov od kamnoloma do končnega izdelka, pridobiti znanja o metodah za kontrolu kakovosti in mehanizmu delovanja cementa. Sledile so eksperimentalne preiskave vpliva različnih mlevnih dodatkov na različne lastnosti cementa CEMV. Na koncu je bilo potrebno med 13-imi obravnavanimi mlevnimi dodatki izbrati 3, z največjim razmerjem med učinkom in ceno.

2 TEORETIČNI DEL

2.1 Cement

2.1.1 Zgodovina in nastanek cementa

Cementi lahko obstajajo kot naravni produkti. V Magarin (SZ Jordanija) in Khuysham Matruj (osrednja Jordanija) je bil naravni cement proizведен na mestu samem z žganjem bituminiziranega laporja (z organskimi snovmi bogata glina, biomicrit) več tisoč let nazaj. Čeprav ima bituminiziran lapor relativno nizko prepustnost, sta tektonska aktivnost in kraška raztopitev na vrhu ležečega apnenca, omogočila prihajanje kisika v formacijo. Oksidacija pirita je po vsej verjetnosti povzročila vžig. To je povzročilo nastanek metamorfoziranega laporja, čigar sestava je podobna portlandskemu cementu. Voda, ki je krožila preko tega področja je dobila sestavo, ki je zelo podobna cementnim izlužkom z visokim pH (12.1-13.5) in visoko vsebnostjo Ca. Način kako voda vpliva na te metamorfne kamnine, je predmet natančnih raziskav, saj lahko predstavlja analognost za procese, ki lahko nastopijo kot rezultat odlaganja radioaktivnih odpadkov v cementnih geoloških odlagališčih (Alexander, 1995)



Naravni cement v centralni Jordaniji- (ITC- Trotignon, 2000)

Vezivni materiali so bili široko uporabljeni v antičnem obdobju. Egipčani so uporabljali kalciniran gips, Grki in Rimljani so uporabljali hidratizirano apno in pesek, da so naredili malto, bolj grob agregat pa so uporabljali za beton.

Dosežek za časa Rimjanov pa je bilo odkritje cementa za podvodno uporabo, kar so dosegli z dodajanjem mletega vulkanskega pepela hidratiziranemu apnu. Kasneje so ga poimenovali pucolanski cement. Ime je dobil po vasici Pozzuoli blizu vulkana Vezuu. Rimski arhitekt Marcus Vitruvius Pollio je v svojem delu v 1. stoletju pred našim štetjem napisal "Deset knjig o arhitekturi" in obrazložil: » puzolanski cement je neke vrste prah, iz katerega naravni povzročitelji proizvedejo osupljiv rezultat.« Ta snov zmešana z apnom in gruščem, ne daje le trdnosti različnim stavbam. Tudi ko gradimo pomole v morju, so ti trdni v vodi. V krajih kjer je bila prisotnost vulkanskega prahu majhna oz. ga ni bilo, so uporabljali zdrobljeno opeko ali keramične ploščice.



Pucolanski cement je bil uporabljen za gradnjo aquadukta čez reko Gerdon v času Rimskega imperija (Cau dit Coumes, 2008-ITC)

S koncem Rimskega imperija je znanje o cementu zamrlo. Za strjevanje malte so uporabljali znanje o karbonizaciji apna, ki pa je zelo počasen proces. Puzolan je bil ponovno uporabljen konec srednjega veka.

V 18. stoletju je v Veliki Britaniji interes industrije in imperija sovpadal. Bila je potreba po gradnji svetilnikov na izpostavljenih skalah, za preprečitev nasedanja trgovskih in vojnih ladij.

1756 je bil gradbeni inžener John Smeaton zadolžen za obnovitev pogorelega svetilnika Eddystone na obali Cornwall v Southwestern England. Ob tem projektu oziroma gradnji je opazil, da je iz mešanice apna, gline in zdrobljene žlindre iz proizvodnje železa nastala malta, ki struje tudi pod vodo.

Leta 1818 je bilo naročeno Louisu Vicatu, diplomantu prestižne inženirske šole Ecole Polytechnique, da zgradi most čez reko Dordogne pri mestu Souillac. Oddelek za ceste mu je naročil, da mora uporabljati malto za podvodno gradnjo, katera bo vsebovala apno, delčke dobro žganih ploščic in plavžno žlindro. Vendar Louis Vicat ni bil zadovoljen s to empirično metodo. Izvedel je eksperiment, da bi našel najboljši material, ki bi vezal pod vodo. Njegove raziskave so ga vodile k izdaji znanstvene teorije o hidratizaciji v letu 1817 :” ker vemo kako in zakaj se hidravlična energija spremeni, odvisno od vsebnosti apnenca in gline, potem takem vemo kako proizvesti učinkovito mešanico po želji in z natančnostjo.”

Od takrat dalje, kjer koli sta bila apnenec in glina, se je lahko proizvajal umeten cement. Umeten cement je bil rojen.

Leta 1824 je zidar Aspdin of Leeds v Angliji pridobil patent za Portland cement, material, ki ga je proizvedel v svoji kuhinjski peči z žganjem apnenčevega prahu in gline. Izdelek je imenoval Portland cement, ker je beton narejen iz njega izgledal kot portlandskega kamena, široko uporabljan gradbeni kamen v Angliji.



Portlandskega kamen poleg sodobnega betona (Kosmatka, 2000-ITC)

Vendar Aspdinov cement ni bil izdelan pri dovolj visoki temperaturi. Nekaj let kasneje, leta 1845 je Isaac Johnson naredil prvi moderni Portland cement z žganjem mešanice krede in gline pri temperature 1400-1500°C, podobno kot to delamo danes. Trije pomembni razvojni mejniki v procesu proizvodnje vodijo k modernemu Portland cementu: razvoj rotacijske peči, dodatki kalcijevega sulfata za kontrolo vezanja in uporaba mlevnih krogel za mletje klinkerja in surovin.

2.2 Proizvodnja

Lafarge Cement Trbovlje d.d.

Cement v cementarni Trbovlje se proizvaja že več kot 130 let. V tem času se je proizvodnja klinkerja močno spremenila, tehnologija modernizirala, proizvodnja pa skoraj v celoti avtomatizirala. Proizvodnja cementa poteka po tako imenovanem suhem postopku, ki je zaradi manjše porabe energije tudi po svetu najbolj uveljavljen in razširjen.

V Lafarge Cement d.d. proizvajajo trenutno pet vrst cementov, ki se med seboj razlikujejo po vrsti in količini mineralnih dodatkov, CEM II/A-S 42,5 R, CEM I 42,5 R, CEM V/A (P-S-V) 42,5N LH, CEM II/B-M (P-S-L) 42,5 N, MC5

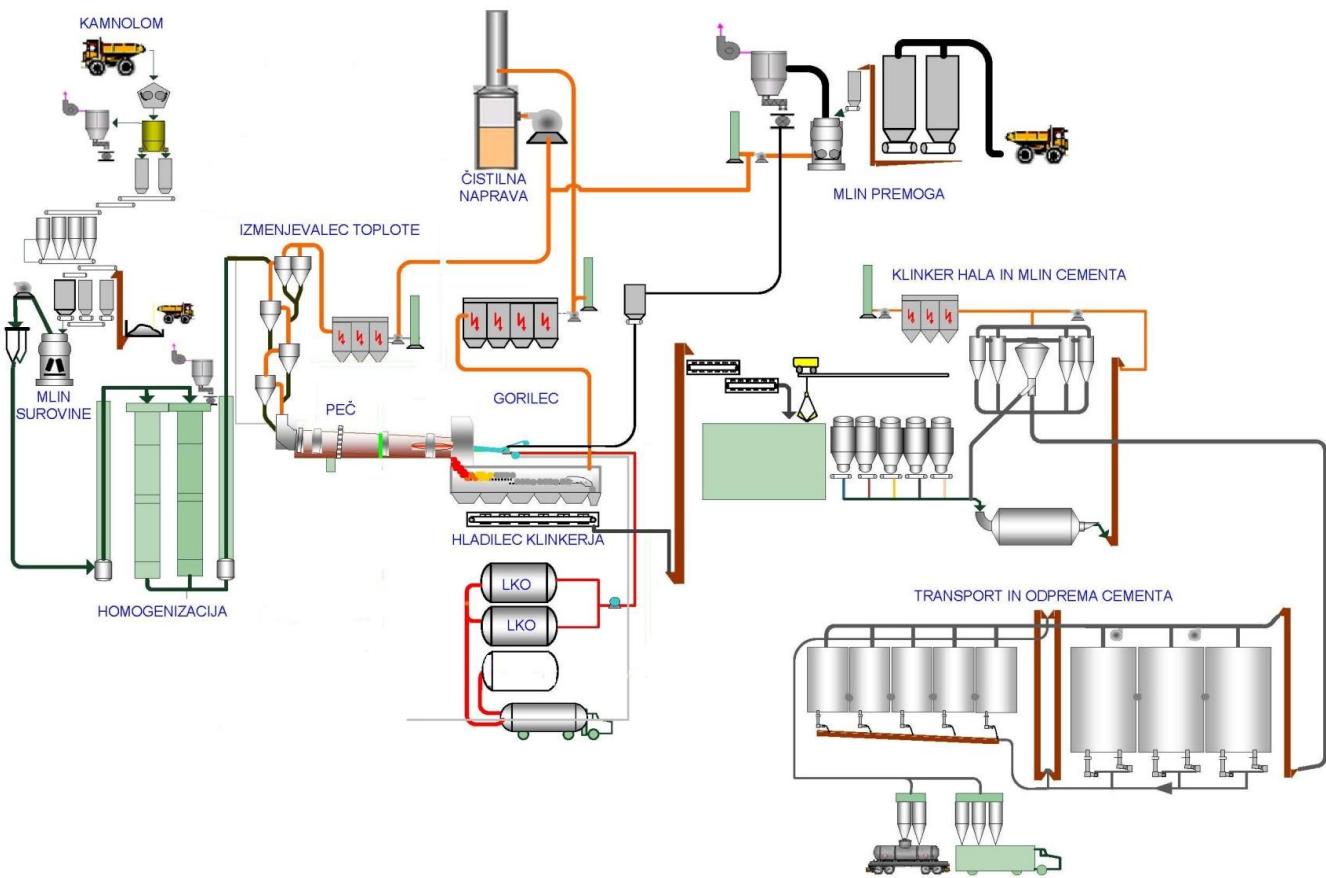


Lafarge cementarna Trbovlje (LCCT, 2008)

Tehnološki postopek proizvodnje cementa

Proizvodnja cementa je sestavljena iz več faz:

- pridobivanje surovine
- priprava surovine
- žganje klinkerja
- mletje cementa
- odprema cementa.



Tehnološka shema proizvodnje klinkerja in mletja cementa (LCCT, 2008)

2.3 Pridobivanje surovine

Osnovni surovini za proizvodnjo cementa sta apnenec in lapor, ki se pridobivata v kamnolomu Plesko. Apnenec ima kemijsko sestavo od 85 do 95 % CaCO₃, medtem ko lapor od 50 do 75%. Kamenini se pridobivata ločeno. S pomočjo vrtalne garniture se zavrtajo vrtine, kamor se vstavi razstrelivo. Odstreljeni material se s kamioni /dumperji/ vozijo v drobilnico, ki je sestavljena iz primarnega in sekundarnega drobilca. V primarnem drobilcu se skalne gmote velikosti do 1 m³ zdrobijo na delce granulacije 20 do 30 cm. V sekundarnem drobilcu rotirajoča kladiva material zdrobijo tako, da je izhodna velikosti delcev manjša od 5 cm. Apnenec in lapor drobijo vedno ločeno. Hranijo ju v dveh prehodnih silosih s kapaciteto

600t. Tako zmlet material se transportira po tekočem traku 2,5 km do tovarne, kjer se shranjuje ločeno v štirih silosih, ki imajo kapaciteto po 1250 ton.



Slika 1 Dumper pri drobilnici



Slika 2 Kamnolom Plesko

2.4 Mletje surovine

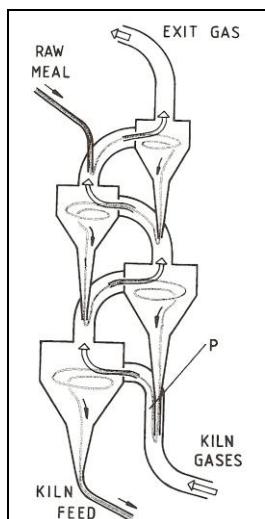
Iz silosov se lapor in apnenec zmeljeta v vertikalnem kolesnem mlinu. Zmleti delci se ločijo v vejalniku, ki ob vrtenju lopatic material loči na delce z ustrezeno finostjo, ki se odlagajo v silosih homogenizacije in delce, ki se ponovno vračajo v proces mlina, ker so pregrobi. Finost delcev surovinske moke je manjša od 200 µm. V silosih homogenizacije se material premeša, shomogenizira. Z rentgensko analizo preverijo kemijsko sestavo surovinske moke. Če

kvaliteta moke ustreza trenutnim zahtevam, jo spustijo v spodnji del silosa in pripravljena čaka na žganje, drugače pa jo popravijo z domeljetjem apnenca oziroma laporja.

2.5 Žganje klinkerja

V žganje klinkerja so vključeni trije procesi:

1. predgrevanje surovine v izmenjevalcih topote - ciklonih;
2. žganje klinkerja v rotacijski peči;
3. hlajenje klinkerja.



Cikloni topote (Taylor, 1997)



Lafarge cementarna -cikloni (LCCT ,2007)

Surovinska moka se potem po zračnih drčah vodi do toplotnega izmenjevalca, ki je sestavljen iz štirih ciklonov, pri čemer je prvi ciklon dvojni. Doziranje materiala do izmenjevalca topote je pri normalnih pogojih konstantno in znaša med 85 in 90 ton / uro.

Surovinska moka se v ciklonih izmenjevalca topote segreva s plini, ki prihajajo iz peči. Pred vstopom v rotacijsko peč ima temperaturo okrog 800 °C. Moka pri tej temperaturi že delno dekarbonatizira. Čas zadrževanja moke v izmenjevalcu topote znaša približno 30 sekund. Iz zadnjega, četrtega ciklona material potuje v peč, ki je dolga 56 metrov, premer ima 4 metre in je nagnjena za 3,5 °. Vse to omogoča potovanje materiala po peči. Material v peči doseže

temperaturo do 1500 °C, kar omogoča, da iz moke ustrezne sestave nastane klinker. Takšno temperaturo dosežejo z dodajanjem mešanice premoga, koksa in drugih alternativnih goriv na glavnem gorilcu.



Peč-gorilec (LCCT, 2008)

Klinker je nato potrebno zelo hitro ohladiti, da ohranimo ustrezno mineraloško sestavo, ki je potrebna, da ima cement določene lastnosti. Ta del procesa poteka v hladilcu.

Celoten proces žganja lahko povzamemo in razdelimo, kot je zapisano spodaj

- dehidratacija ;
- dekarbonizacija ;
- predkalcinacija;
- kalcinacija;
- sintranje;
- ohlajanje.

Dehidratacija

Je proces, ki se deloma odvija že pri samem mletju surovine v mlinu, konča pa se v izmenjevalcu toplote. Pri tem procesu se odstrani vsa vlaga materiala in deloma že tudi kristalna voda, ki je vezana v posameznih komponentah surovine.

Dekarbonizacija

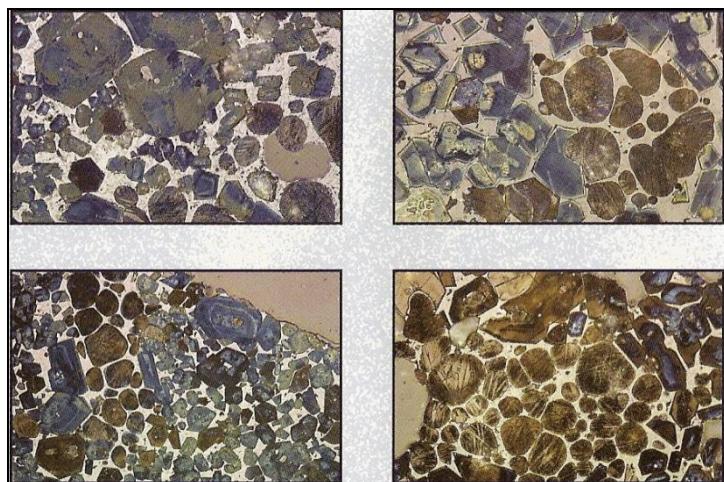
Dekarbonizacija je odstranjevanje plinov, ki so vezani predvsem v obliki karbonatov in sulfatov. Pri tem kemijskem procesu se odstranjujeta CO_2 in SO_2 .

Predkalcinacija

Surovinska moka potuje preko izmenjevalcev toplotne 30-35 sekund. V tem času se že delno kalcinira. Pred vstopom v peč, ko ima surovinska moka temperaturo približno $850\text{ }^{\circ}\text{C}$ je stopnja kalcinacije 40-45%. V primeru, da se dovaja energija še na sekundarnem kurišču, se stopnja predkalcinacije lahko dvigne tudi na 60-65%. Več kot je kalcinirane moke, lažje in hitreje potekajo reakcije v peči.

Kalcinacija

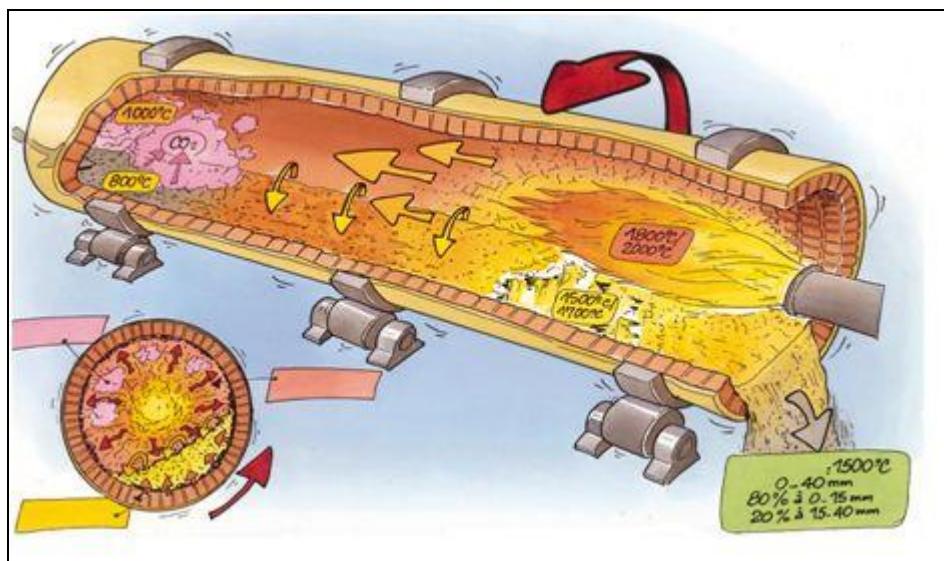
Je stopnja pri žganju surovinske moke, ki se odvija v prednjih delih peči in je posledica visoke temperature. Kemijske reakcije med posameznimi oksidi, ki so v surovinski moki, že potekajo. Do te faze potekajo reakcije v stanju trdno-trdno na površini materiala kot difuzija sorazmerno počasi. Možno je, da se reakcije ne končajo na vseh delih z isto intenziteto in dobimo različne vmesne produkte. Reakcije v stanju trdno-trdno so odvisne od kemijske sestave surove moke, fizikalno- kemijskih lastnosti posameznih komponent, temperature in od časa segrevanja.



Mikroskopski posnetki klinkerja (LCCT, 2008)

Sintranje

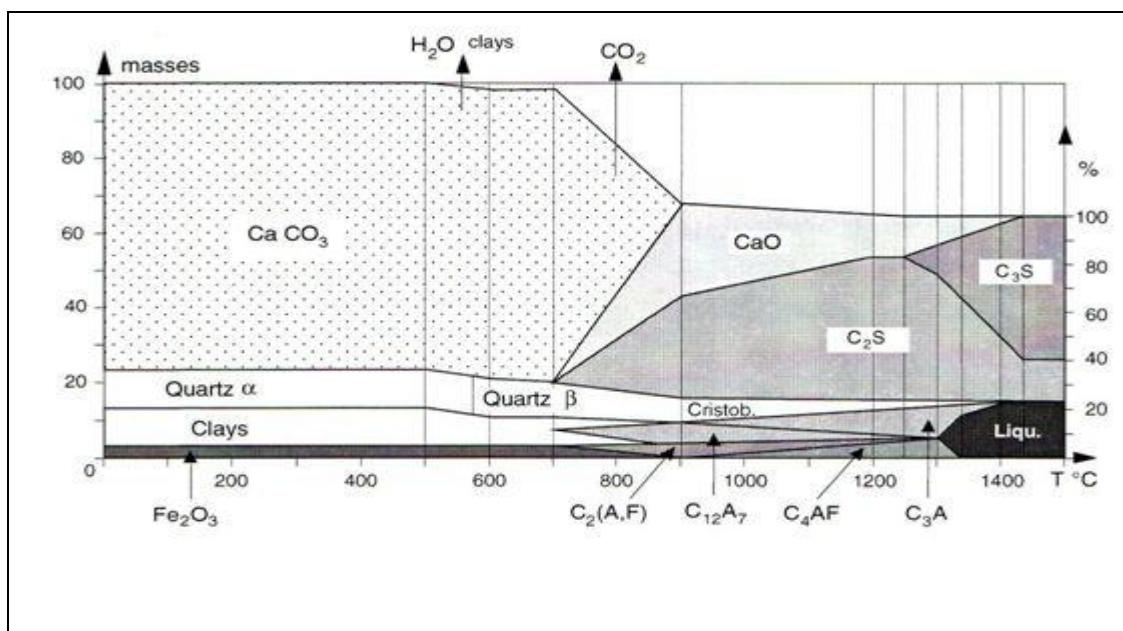
Sintranje je najvažnejši proces pri žganju klinkerja. Poteka v sinter območju peči, pri temperaturi od 1350 do 1450 °C. Surovina mora imeti tako sestavo, da v sinter coni zreagira bazična komponenta (CaO) z vsemi kislotvornimi komponentami (SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3). V tem območju se material pod vplivom temperature deloma stali in sprijemlje, hitrost pomikanja materiala po peči se nekoliko zmanjša, material se sprime v grudice, imenovane klinker. Reakcije potekajo v stanju trdno-trdno in trdno-tekoče, difuzija je hitrejša in intenzivnejša, tvorijo se minerali. Prvi produkt je mineral belit, ki s CaO prične tvoriti alit. Alit je komponenta, ki daje klinkerju večino hidravličnih lastnosti. Oznaka alita je C_3S , belita C_2S . Od pravilne sestave moke in pravilnega žganja je odvisna mineralna sestava klinkerja.



Rotacijska peč (Jovanovič-Introduction to cement manufacturing 2008)

Ohlajanje

Prežgani material se deloma ohlaja že v zadnjem delu peči. Mineraloška zgradba klinkerja, ki nastane v sinter coni se mora zadržati. Da ne poteče reverzibilna reakcija (razpad mineralov nazaj v okside-počasno ohlajanje) moramo klinker hitro ohladiti. Bistvo hitrega ohlajanja je v tem, da se zadrži obstoječa mineraloška struktura klinkerja s čim več alita C_3S , ki daje kvaliteto klinkerja in trdnost končnega produkta- cementa. Ob nepravilnem ohlajanju lahko zaradi neobstojnosti alita v določenem temperaturnem območju, le ta razpade v belit in prosti CaO . Le ta negativno vpliva na prostorninsko obstojnost cementa. Vendar pa je razpad alita izjema. Glavni razlog nastanka prostega CaO je ponavadi neustrezna kemijska sestava surovine ali nepravilno vodenje delovanja peči med žganjem.



Fazni diagram (LCCT,2007)

Razvoj mineralov

Minerali pri 100 °C oddajajo prosto vodo, pri 600 °C se izloča kristalno vezana voda. Pri 800 °C se stali 30-40% CaO in SiO₂, pri 900 °C se stali 90-95% CaO in SiO₂. Pri 1280 °C nastane talina, v kateri se tvori mineral C₂S in pri temperaturi 1450 °C se tvori mineral C₃S . Dobljena zmes je cementni klinker.

Osnovne spojine ter njihove okrajšave, ki tvorijo komponente klinkerja so:

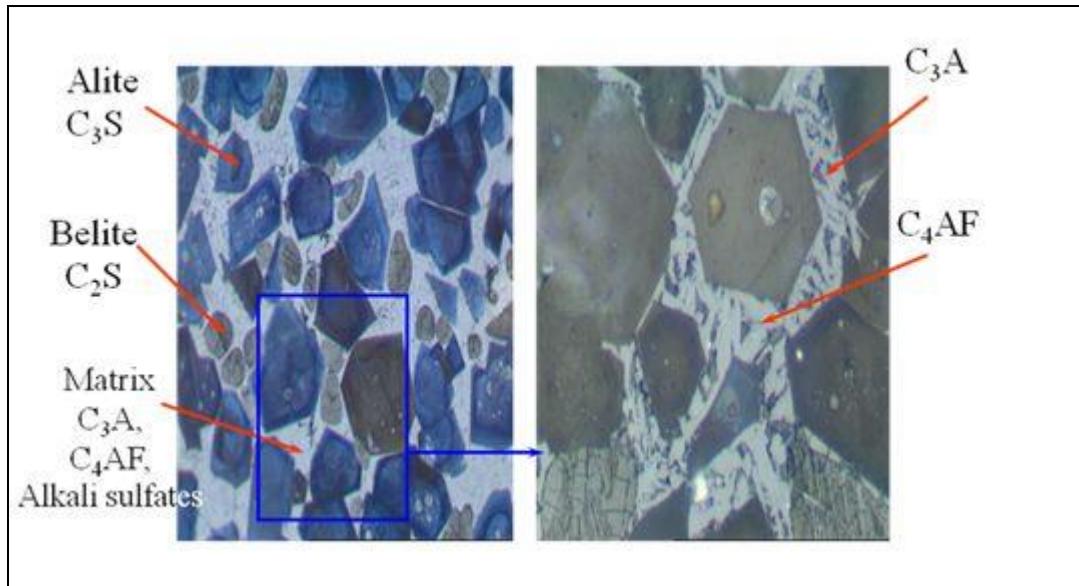
Tabela 1 Komponente klinkerja

OZNAKA	IME KOMPONENTE
Kalcijev oksid- CaO	C
Silicijev dioksid- SiO₂	S
Aluminijev oksid- Al₂O₃	A
Železov oksid- Fe₂O₃	F
Žveplov oksid- SO₄	S

Klinkerski minerali v portland cementu in njihove lastnosti (Bokan Bosiljkov, Žarnič 2006)

OZNAKA	IME	DELEŽ	LASTNOSTI
C ₃ S	trikalcijev silikat – alit	45 – 60 %	najpomembnejši, pospešuje proces hidratacije, povzroča visoke trdnosti
C ₂ S	dikalcijev silikat – belit	20 – 30 %	zavira in podaljšuje proces hidratacije in strjevanja
C ₃ A	trikalcijev aluminat – celit	4 – 12 %	pospešuje strjevanje in razvijanje hidratacijske toplotne
C ₄ AF	tetrakalcijev aluminat - ferit	10 – 20 %	zavira strjevanje, odporen na sulfatno korozijo

Trdnost najhitreje pridobiva C₃S, saj že po dveh do treh dneh doseže več kot polovico trdnosti po 28 dneh. C₂S na začetku veže počasneje, vendar dalj časa pridobiva na trdnosti. K trdnosti najmanj prispevata C₂S in C₄AF.



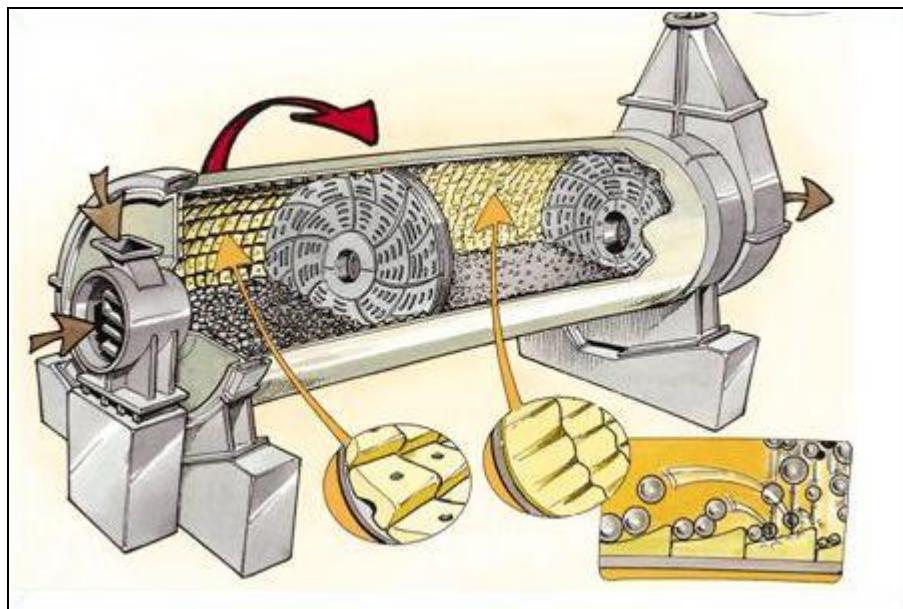
Minerali klinkerja: alit, belit (Jovanovič-Introduction to cement manufacturing 2008)

2.6 Mletje cementa

Za mletje cementa se uporablja cevni dvokomorni mlin s kapaciteto 80 t/h. V prvi komori, kjer se material zdrobi, so krogle s premerom $\phi = 60$ do 90 mm, v drugi komori pa so krogle velikosti $\phi = 17$ do 50 mm, kjer se material zmelje do želene finosti.

Končni produkt mletja klinkerja, gipsa in drugih suplementarnih cementnih materialov je cement. Glavna sestavina cementa je klinker, kateremu lahko dodajajo poleg kalcijevega sulfata, ki služi za regulacijo vezanja, še pucolan (tuf), žlindro, elektrofiltrski pepel in apnenec. Količina in vrsta dodatka je odvisna od vrste cementa, ki se melje.

Vse omenjene komponente vodijo preko dozirnih tehtnic v mlin. Zmleti cement nima enakomerne finosti, zato se v vejalniku separira. Del cementa z ustreznou finostjo potuje po zračni drči v silos, pregrobi delci pa se kot povratek vračajo nazaj v mlin.



Mlin cementa (Jovanovič -ICM 2008)

Cement iz silosov vodijo do pakirke, kjer ga polnijo v 25 kilogramske vreče ter do nakladalne postaje, kjer poteka odprema cementa v razsutem stanju (cestne in železniške cisterne, rinfuze).



Slika 3 Cementi mlin

2.7 Glavne sestavine

Portland cementni klinker (K)

Portland cementni (v nadaljevanju PC) klinker je proizveden s sintranjem natančno predpisane mešanice surovin (surovinska moka, pasta ali blato), ki vsebujejo elemente, običajno izražene v obliki CaO , SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , in majhne količine drugih snovi. PC klinker je hidravlični material, ki mora vsebovati najmanj dve tretjini mase kalcijevih silikatov, ostanek pa se sestoji iz klinkerjevih faz, ki vsebujejo aluminij in železo, ter drugih spojin. Masno razmerje $(\text{CaO})/(\text{SiO}_2)$ ne sme biti manjše od 2,0. Vsebnost magnezijevega oksida (MgO) ne sme presegati 5,0% mase.



Slika 4 Klinker

Granulirana plavžna žlindra (S)

Granulirana plavžna žlindra je steklasta snov, ki jo v največji meri sestavlja kalcijevi silikati in alumosilikati. Je latentno hidravlično veziv - hidravlične lastnosti aktiviramo z dodajanjem alkalij. Vsebuje manjši delež CaO in večji delež SiO_2 kot portland cementni klinker.

Granulirana plavžna žlindra se melje v prah. Delci so manjši od 45 μm , razvita površina po Blainu pa se giblje med 4000 in 6000 cm^2/g . Z žlindro lahko nadomestimo do 70% cementnega klinkerja v vezivu. Nekaj ga vseeno potrebujemo za zagotavljanje alkalij za začetek hidratacije. V nasprotju s portland cementnim klinkerjem žlindra nastaja v redukcijskih pogojih. Kot delna zamenjava čistega portland cementa se uporablja že več kot 100 let.



Slika 5 Žlindra

Pucolanski materiali (P,Q)

Pucolani so naravne snovi, silikatne ali silikatno-aluminatne sestave ali kombinacija obeh. Pucolani zmešani z vodo se sami ne strujejo, toda fino zmleti v prisotnosti vode in pri normalni zunanjji temperaturi reagirajo z raztopljenim kalcijevim hidroksidom ($\text{Ca}(\text{OH}_2)$). Pri tem nastanejo spojine kalcijevih silikatov in kalcijevih aluminatov, ki dajejo TRDNOST. Pucolani vsebujejo predvsem reaktivni silicijev dioksid (SiO_2) in aluminijev oksid (Al_2O_3). Ostanek vsebuje železov oksid (Fe_2O_3) in druge okside. Količina reaktivnega silicijevega dioksida ne sme biti manjša od 25,0% mase.

Pucolanski materiali morajo biti pravilno pripravljeni, to pomeni, da morajo biti primerno izbrani, homogenizirani, osušeni ali toplotno obdelani in zdrobljeni ali zmleti, odvisno od tega, v kakšnem stanju so pridobljeni in dostavljeni.

Standard loči naravne pucolane (oznaka P), ki so ponavadi snovi vulkanskega izvora ali sedimentne kamnine s primerno kemično in mineraloško sestavo in naravne kalcinirane pucolane (oznaka Q), ki so snovi vulkanskega izvora, gline, skrilavci ali sedimentne kamnine, aktivirane s termično obdelavo.

Elektrofiltrski pepel (V, W)

Elektrofiltrski pepel (v nadaljevanju EF) se dobi z elektrostatičnim ali mehanskim izločanjem prašnih delcev iz dimnih plinov peči, ki so kurjene z uprašenim premogom. Njegova sestava

je zelo odvisna od uporabljenega premoga in temperturnih režimov, ki jim je izpostavljen. Glede na vsebnost CaO jih delimo na silicijske (manj kot 5% aktivnega CaO) in kalcijiske (več kot 5% aktivnega CaO). Velikost sferičnih delcev je med 1 in 100 μm , razvita površina po Blainu pa se praviloma giblje med 3000 in 5000 cm^2/g . Elektrofiltrski pepel je poleg mikrosilike, primaren pucolanski material. V primerjavi s cementnim klinkerjem vsebuje bistveno manj kalcijevega oksida in bistveno več pucolanskih oksidov silicija, aluminija in železa. Tako kot portland cement tudi elektrofiltrski pepel nastaja v oksidacijskih pogojih. Elektrofiltrski pepel, ki se uporablja kot zamenjava cementnega klinkerja, mora izpolnjevati zahteve standarda SIST EN 450:2005.



Slika 6 Elektrofilterski pepel

Žgani skrilavec (T)

Žgani skrilavec, zlasti žgani oljni 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 fino zmleti žgani skrilavec hidravlične lastnosti take kot portlandski cement in poleg teh tudi pucolanske lastnosti. Primerno zmleti žgani skrilavec mora imeti tlačno trdnost po 28 dneh, preskušeno po EN 196-1, najmanj 25,0 MPa, ekspanzija (prostorninska obstojnost) mora biti manjša od 10mm.

Apnenec (L, LL)

EN 197-1 predpisuje za apnenec najmanjšo še dovoljeno vsebnost kalcijevega karbonata. Izračunana iz vsebnosti kalcijevega oksida mora biti najmanj 75% mase. Predpisuje tudi največjo še dovoljeno vsebnost gline ter največjo še dovoljeno vsebnost skupnega organskega ogljika (TOC). Za apnenec z oznako L je največja še dovoljena vsebnost TOC večja kot za apnenec LL.



Slika 7 Apnenec

Mikrosilika (D)

Mikrosilika nastaja v proizvodnji silicijevih in ferosilicijevih zlitin v elektropečeh pri redukciji zelo čistega kremena s premogom. Pri temperaturi 2000°C nastajajo med pretvorbo visoko-čistega kremena v silicij hlapi silicijevega oksida, ki se v višjem delu peči, ki je hladnejši, mešajo s kisikom in kondenzirajo v zelo fina zrnca. Mikrosilika običajno vsebuje več kot 90% SiO₂ v steklasti (amorfni) oblikah, premer zrn pa je ekstremno majhen, manjši od 1 µm in s povprečno vrednostjo 0,1 µm. Zaradi velike specifične površine (200.000 cm²/g po Blainu) je mikrosilika zelo reaktivna. Z njo praviloma zamenjamo okrog 10% cementnega klinkerja.

Manj pomembne sestavine

Manj pomembne sestavine so posebej izbrani neorganski naravni mineralni materiali, neorganski mineralni materiali, dobljeni pri proizvodnih procesih klinkerja.

Manj pomembne sestavine, če so primerno pripravljene, in zaradi svoje porazdelitve velikosti zrn izboljšajo fizikalne lastnosti cementa, kot sta obdelovalnost ali zadrževanje vode. Biti morajo pravilno pripravljene, to pomeni, da morajo biti primerno izbrane, homogenizirane, osušene in zdrobljene ali zmlete, odvisno od tega v kakšnem stanju so pridobljene ali dostavljene. Ne smejo znatno povečati potrebe cementa po vodi, nikakor pa ne smejo poslabšati odpornost betona ali malte proti propadanju ali zmanjšati korozijske zaščite armature.

Kalcijev sulfat

Med proizvodnjo cementa se za kontrolo vezanja dodaja k drugim sestavinam cementa kalcijev sulfat. To je lahko sadra, polhidrat, anhidrit ali kakršnakoli mešanica le teh. Sadra in anhidrit se nahajata v naravi. Kalcijev sulfat je tudi postranski proizvod nekaterih industrijskih procesov. Kalcijev sulfat pri reakciji hidratacije regulira proces vezanja in strjevanja. Brez kalcijevega sulfata bi cement takoj z vodo tvoril trdi neuporabni cementni kamen z nizko trdnostjo. Vrste: sadra , Poli hidrat, Anhidrit

Dodatki cementu

To so sestavine, ki se dodajajo zato, da bi se izboljšal proces proizvodnje ali lastnosti cementa. Skupna količina dodatkov cementu (razen pigmentov) ne sme presegati 1,0% mase cementa. Količina suhih organskih dodatkov ne sem presegati 0,5% mase cementa. Dodatki cementu ne smejo pospeševati korozije armature ali poslabšati lastnosti cementa ali betona ali malte, ki sta pripravljena s tem cementom.

2.8 Hidratacija cementa

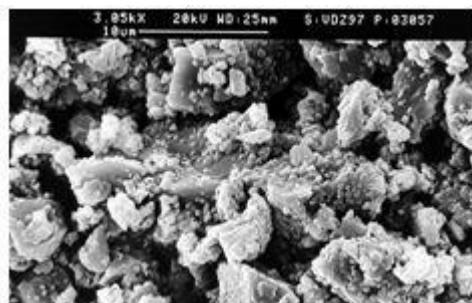
Hidratacija je kompleksen kemijsko-fizikalni proces vezanja cementa in vode. To je kompleksna serija reakcij med posameznimi minerali klinkerja, kalcijevim sulfatom in vodo. Na začetku je proces odvisen od hitrosti raztplavljanja klinkerjevih mineralov in kalcijevega

sulfata. V nadaljevanju postane proces bolj kontroliran s kontrolo rasti kristalov hidratacijskih produktov, na koncu pa s hitrostjo difuzije vode in raztopljanja ionov. Hitrost hidratacije je odvisna od:

1. Sestave klinkerja
2. Mikrostrukture klinkerja, ki je odvisna od razmer pri žganju klinkerja
3. Količine in oblike kalcijevega sulfata
4. Finosti in granulacijske sestave cementa
5. Vodocementnega razmerja pri pripravi mešanice
6. Razmer pri zorenju mešanice
7. Prisotnosti kemijskih dodatkov v mešanici.

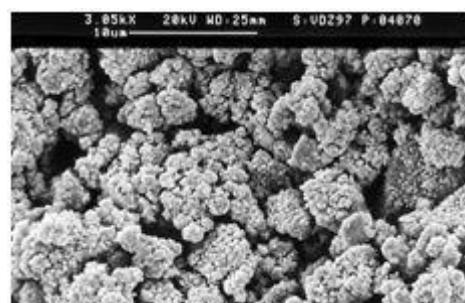
Če proces hidratacije opazujemo glede na razvoj trdnosti cementa - cementnega kamna, ga lahko razdelimo na tri faze:

- začetna faza – formiranje aluminatne strukture (faza vezanja cementa),



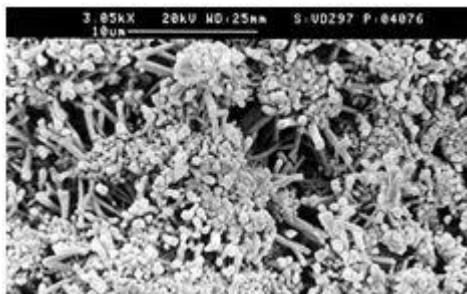
Hidratacija po 1 uri (LCCT, 2008)

- faza postopne prevlade silikatne strukture nad aluminatno (faza intenzivnega strjevanja cementa),

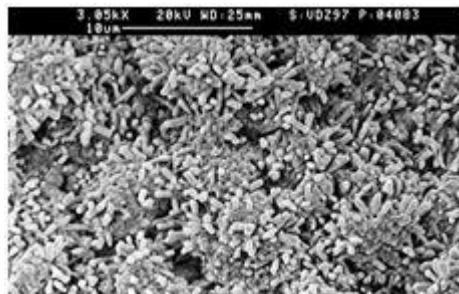


Hidratacija po 6 urah (LCCT, 2008)

- faza stabilizacije silikatne strukture (dosežena trdnost cementa se s časom bistveno ne spreminja več).



Hidratacija po 24 urah (LCCT, 2008)



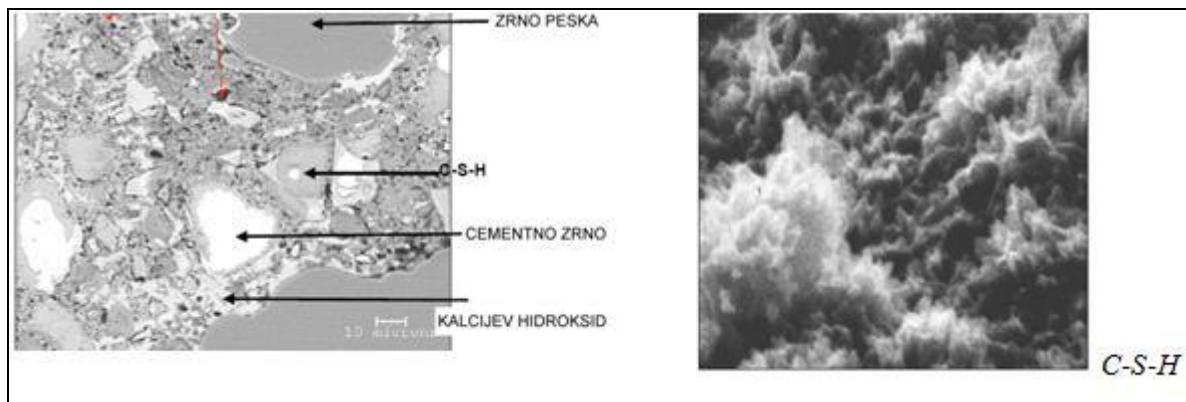
Hidratacija po 6 dneh (LCCT)

Bistven vpliv na stopnjo hidratacije ima masno razmerje med vodo in cementom, t. i. vodocementno razmerje v/c. Hidratacija poteka optimalno pri vrednosti vodocementnega razmerja med 0,38 in 0,42. Pri večjih vodocementnih razmerjih se oblikujejo kapilarne pore večjega premera, ki znižujejo trdnost betona in povečajo njegovo prepustnost.

Hitrost in stopnja hidratacije je v veliki meri odvisna tudi od finosti mletja portland cementa. Finejša zrna cementa popolneje hidratizirajo. Finost mletja lahko ocenimo s pomočjo specifične površine zrn ali pa z zrnavostno sestavo cementa. Debelejša zrna nikoli ne hidratizirajo v celoti, ker se temu upirajo odebujene stene okoli praškastega jedra. Tudi potrebna količina vode za standardno (primerjalno) konsistenco je večja pri bolj fino mletih cementih.

Produkti hidratacije cementa:

Kalcijev silikat hidrat (C-S-H faza) zavzema 50-60% prostornine produktov hidratacije (trdnih delcev) v popolnoma hidratiziranem cementnem kamnu. Gre za amorfno ali skoraj amorfno fazo. C-S-H je najpomembnejši del cementnega kamna, ki določa njegove lastnosti. Čeprav natančna struktura C-S-H –ja ni znana, pa obstaja več modelov. Trdnost materiala je največkrat pripisana van der Waalsovim silam, velikost gel por ali razmik med trdnimi delci pa je okrog $1,8 \mu\text{m}$.



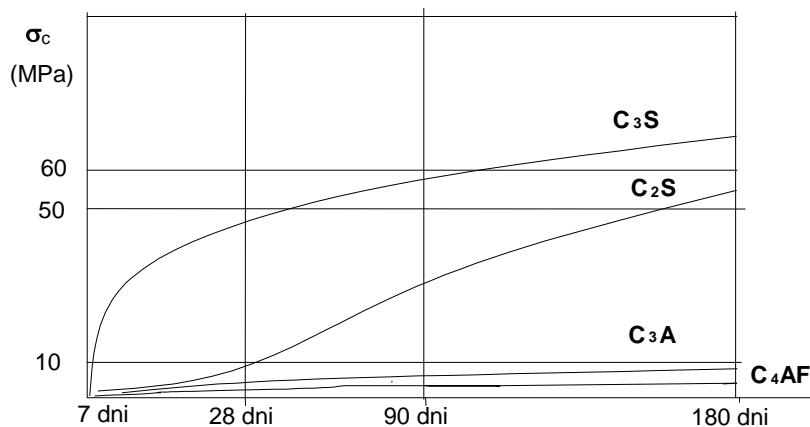
Produkti hidratacije cementa (Bokan Bosiljkov, Žarnič, 2006)

Kalcijev hidroksid ($\text{Ca}(\text{OH})_2$). Kristali kalcijevega hidroksida zavzemajo 20-25% prostornine trdne faze v cementnem kamnu

Hidrati kalcijevega sulfoaluminata zavzemajo 15-20% prostornine trdne faze v cementnem kamnu in zato imajo le manj pomemben vpliv na sovisnost med mikrostrukturo in lastnostmi cementnega kamna.

Nehidratizirana cementna zrna. V odvisnosti od zrnavostne sestave cementa in stopnje hidratacije, lahko v mikrostrukturi cementnega kamna najdemo tudi nehidratizirana zrna klinkerja.

Prispevki produktov hidratacije posameznih klinkerskih mineralov k časovnemu naraščanju trdnosti v odvisnosti od časa so zelo različni. Vidimo, da k zgodnjim trdnostim največ prispeva C_3S , k dolgotrajnim trdnostim pa C_2S . To pomeni, da lahko z variranjem deležev C_3S in C_2S v cementu uravnavamo časovno naraščanje trdnosti cementnega kamna.



Slika : Diagram razvoja trdnosti posameznih mineralov portland cementnega klinkerja.
 (Bokan Bosiljkov, Žarnič, 2006)

Ker je hidratacija cementa eksotermna reakcija, je potrebno biti pazljiv pri zasnovi mešanice za izdelavo elementov velikih dimenzij izdelanih s cementnim vezivom, da se izognemo nezaželenemu dvigu temperature. Visoke temperature v času vezanja cementa (večje od 55°C) imajo za posledico počasno naraščanje trdnosti, temperaturne razlike po debelini elementov pa vodijo do oblikovanja razpok in neenakomerne porazdelitve vode v cementnem kamnu. Različni minerali portland cementnega klinkerja razvijajo pri hidrataciji različne količine toplote. Kot je razvidno iz preglednice (tabela), prispeva k razvoju hidratacijske toplote največ C_3A in najmanj C_2S . To pomeni, da lahko tudi razvoj toplote pri hidrataciji kontroliramo z uravnavanjem deležev klinkerskih mineralov v portland cementu.

Tabela: Toplota hidratacije klinkerskih mineralov (Bokan Bosiljkov, Žarnič, 2006)

Klinkerski mineral	Toplota hidratacije pri podani starosti (J/g)		
	3 dñi	90 dñi	13 let
C_3S	243	435	510
C_2S	50	176	247
C_3A	887	1300	1356
C_4AF	289	410	427

Zamenjava portland cementa s pucolanskim materialom pa ima lahko zelo ugoden vpliv tudi na fizikalne lastnosti cementnega kamna. Praviloma imajo pucolanski materiali, s katerimi nadomeščamo del portland cementa, bolj fino porazdelitev delcev kot cement. Začetna spakiranost delcev je torej v mešanicah cement-žlindra ali cement-EF pepel večja, kar pomeni da delci mešanega veziva zavzemajo večji del prostora kot bi ga delci čistega portland cementa. Rezultat je praviloma zmanjšanje količine vode za potrebno konsistenco sveže paste s cementno-pucolanskim vezivom.

2.9 Vrste cementa

V družini običajnih cementov je 27 proizvodov. Običajni cementi so razdeljeni na naslednjih pet glavnih vrst cementov.

- CEM I portlandske cement
- CEM II mešani portlandske cement
- CEM III žlindrin cement
- CEM IV pucolanske cement
- CEM V mešani cement.

Razvrščanje cementov po standardu SIST EN 197-1 (Bokan Bosiljkov, Žarnič, 2006)

<i>Vrsta cementa</i>	<i>Opis</i>	<i>Glavne sestavine</i>	<i>Delež mineralnih dodatkov</i>
CEM I	čisti portland cement	klinker	0 %
CEM II	portland cement z mineralnimi dodatki	klinker, granulirana žlindra (S), mikrosilika (D), pucolan (P,Q), elektrofilterski pepel (V,W), žgani skrilavec (T), apnenec (L), mešani mineralni dodatek (M)	II/A 6 - 20 % II/B 21 – 35 %
CEM III	žlindrin cement	klinker, granulirana žlindra (S)	III/A 36 – 65 % III/B 66 – 80 % III/C 81 – 95 %

Vrsta cementa	Opis	Glavne sestavine	Delež mineralnih dodatkov
CEM IV	pucolanski cement	klinker, mikrosilika (D), pucolan (P, Q), elektrofilterski pepel (V)	IV/A 11 – 35 % IV/B 36 – 55 %
CEM V	mešani cement	klinker, granulirana žlindra (S), pucolan (P,Q), elektrofilterski pepel (V)	V/A 36 – 60 % V/B 61 – 80 %

Delež mikrosilike je omejen na 10%

V Lafarge cement Trbovlje proizvajajo 4 različne vrste cementa in zidarski cement (MC5).

2.8.1. CEM V /A (P – S – V) 42,5N LH

Najbolj uporabljan cement v gradbeništvu in pri individualni gradnji (za armirane in nearmirane betone, transportne betone, betonske izdelke) je cement, ki ima oznako CEM V /A (P – S – V) 42,5N LH

CEM V /A (P – S – V) 42,5N LH se sestoji iz približno iz 55% klinkerja, 18% žlindre, 5% pucolana, 20% pepela, 2% sadre. Spada v trdnostni razred 42,5. Oznaka LH pa nam pove, da je to cement z nizko topoto hidratacije.

Fizikalno - mehanske in kemijske lastnosti CEM V /A (P – S – V) 42,5N LH :

	Zahtevane vrednosti	Dosežene vrednosti
Kemijske lastnosti		
Vrednost sulfata (kot SO ₃)	< 3,5%	3,0%
Mehanske in fizikalne lastnosti		
Zgodnja trdnost, 2 dneva	>10 MPa	>20 MPa
Standardna trdnost, 28 dni	42,5-62,5 MPa	47,5 MPa
Čas začetka vezanja	> 60 min	>190 min
Prostorska obstojnost	< 10 mm	< 1 mm

2.8.2. CEM II/ B – M (P – S – L) 42,5 N

CEM II/ B – M (P – S – L) 42,5 N se sestoji iz najmanj 65% klinkerja in največ 35% mineralnega dodatka. Ta vrsta cementa se uvršča v trdnostni razred 42,5 in se uporablja v gradbeništvu in pri individualni gradnji.

Fizikalno - mehanske in kemijske lastnosti CEM II/ B – M (P – S – L) 42,5 N:

	Zahtevane vrednosti	Dosežene vrednosti
Kemijske lastnosti		
Vrednost sulfata (kot SO ₃)	< 3,5%	2,6%
Mehanske in fizikalne lastnosti		
Zgodnja trdnost, 2 dneva	>10 MPa	>20 MPa
Standardna trdnost, 28 dni	42,5-62,5 MPa	46 MPa
Čas začetka vezanja	> 60 min	>150 min
Prostorska obstojnost	< 10 mm	< 1 mm

2.8.3 CEM II/ A – S 42,5 R

CEM II/ A – S 42,5 R se uporablja za zahtevnejše gradnje, kjer se zahtevajo visoke začetne trdnosti. Razvit je bil za proizvodnjo plinobetona in je v tej funkciji tudi zelo uporabljan. Uporablja se tudi za armirane in nearmirane betone, za prednapete betone in za betonske izdelke.

Sestoji iz najmanj 80% klinkerja in največ 20% žlindre in spada v trdnostni razred 42,5.

Fizikalno - mehanske in kemijske lastnosti CEM II/ A – S 42,5 R:

	Zahtevane vrednosti	Dosežene vrednosti
Kemijske lastnosti		
Vrednost sulfata (kot SO ₃)	< 4,00%	3,00%
Mehanske in fizikalne lastnosti		

Zgodnja trdnost, 2 dneva	>20 MPa	30 MPa
Standardna trdnost, 28 dni	42,5-62,5 MPa	53 MPa
Čas začetka vezanja	> 60 min	>120 min
Prostorska obstojnost	< 10 mm	< 1 mm

2.8.4 CEM I 42,5 R

CEM I 42,5 R se uporablja za najzahtevnejše gradnje, kjer se zahtevajo visoke začetne in končne trdnosti: armirani in nearmirani betoni, prednapeti betoni in zahtevni betonski elementi (nosilci mostov, viaduktov).

CEM I 42,5 R ima sestavo najmanj 95 % klinkerja in največ 5% dodatkov (regulator vezanja) in spada v trdnostni razred 42,5 z visoko zgodnjo trdnostjo (R).

Fizikalno - mehanske in kemijske lastnosti CEM I 42,5 R:

	Zahtevane vrednosti	Dosežene vrednosti
Kemijske lastnosti		
Vrednost sulfata (kot SO ₃)	< 4,00%	3,00%
Mehanske in fizikalne lastnosti		
Zgodnja trdnost, 2 dneva	>20 MPa	33 MPa
Standardna trdnost, 28 dni	42,5-62,5 MPa	55 MPa
Čas začetka vezanja	> 60 min	>100 min
Prostorska obstojnost	< 10 mm	< 1 mm

2.8.5 MC 5

MC 5 (Trboveljsko hidravlično vezivo) je fino mleto hidravlično vezivo za pripravo malte za zidanje in za izdelavo zunanjih in notranjih grobih in finih ometov. Priprava malte je hitra,

enostavna in ekonomična, saj je zidarskemu cementu potrebno dodati le še pesek in vodo.

MC 5 je sestavljen iz osnovne sestavine veziva - klinkerju, ki daje malti potrebne vezivne in hidravlične lastnosti. Pomembne sestavine so še: sadra (regulator časa vezanja), apnenec (poveča obdelovalnost malte), pucolan in aeranti.

Fizikalno - mehanske in kemijske lastnosti CM 5-ja

- finost mletja ostanek na situ 90mm: < 15%
- začetek vezanja: > 60min
- konec vezanja: < 15 ur
- vsebnost zraka: $\geq 8 \leq 20\%$
- zadrževanje vode: $\geq 80 \leq 95\%$
- tlačna trdnost po 7 dneh: $\geq 7 \text{ N/mm}^2$
- tlačna trdnost po 28 dneh: $\geq 12,5 \text{ N/mm}^2$

Prednosti zidarskega cementa CM 5:

- enostavna, hitra in ekonomična priprava
- dobra vgradljivost
- visoka trdnost kljub elastičnosti
- prostorninska obstojnost
- dobra sprijemljivost s podlago
- nižja stopnja izluževanja
- hitro sušenje
- hitro strjevanje in s tem skrajšanje rizičnega časa pri gradnji pozimi
- dobra sposobnost zadrževanja vode, t.j. ni pojavljanja razpok
- dobra zračnost

Nečist pesek lahko povzroči razpoke v ometu in zniža trdnost malte.

Uporablja se rečni ali drobljeni agregat v granulaciji:

- - 0 - 4 mm za zidanje in grobe omete
- - 0 - 2 mm za fine omete

Dosežene vrednosti, ki so predstavljene v tabeli pri vsakem cementu, podajajo mejo, nad oziroma pod katero ležijo povprečne vrednosti posameznih karakteristik tega cementa in so podane na osnovi letnega ovrednotenja rezultatov notranjega kontrolnega preskušanja.

2.10 Mlevni dodatki- aditivi

2.10.1 Delovanje aditivov

Aditivi kot dodatki pri mletju so trdne, tekoče ali plinaste snovi, ki se dodajajo v procesu mletja v zelo majhnih količinah in povečujejo učinek mletja. Ne smejo škodljivo vplivati na končni produkt. V večini primerov je vpliv celo koristen saj povečuje trdnost cementa. To so pretežno polarne spojine, ki se adsorbirajo na mineralne površine in s tem kompenzirajo privlačne sile med drobnimi delci, ki povzročajo aglomeracijo.

Aditivi so v glavnem površinsko aktivne snovi, ki vsebujejo radikale ogljikovodika in polarnih skupin (-COOH in -OH). Kot pomožna sredstva za mletje se v praksi uporabljajo predvsem alkoholi, amini, karbonske kisline, sulfonske kisline in sulfonati. Aditivi ne vplivajo na vse minerale enako, zato je lahko neka spojina dober aditiv za eno mineralno surovino, za drugo pa je praktično neaktivna. Delovanje aditivov še ni natančno razloženo, predvsem njihov vpliv na hidratacijo portland cementa.

2.10.2 Učinki mletja z aditivi

S svojimi lastnostmi delujejo aditivi aktivno na cement in na proces mletja. Učinki aditiva pri mletju cementa se kažejo na različne načine:

1. Poveča se storilnost mlina pri enaki porabi energije in enaki kvaliteti končnega produkta.
2. Poveča se specifična površina pri enaki porabi energije in enaki kapaciteti proizvodnje.
3. Povečajo se količine dodatkov (žlindra, tuf, sadra) in zmanjšuje se količina klinkerja pri enaki porabi energije za mletje in enaki kapaciteti in kvaliteti cementa.

4. Povečajo se trdnosti cementa, ker trdnost ni vedno samo posledica povečane specifične površine.

Dodatna laboratorijska raziskovanja vplivov dodatkov na mletje in mlevnost različnih materialov so privedla tudi do nekaterih novih spoznanj. Splošno je ugotovljeno, da je učinek aditiva večji na večjo specifično površino in da se s povečanjem dodajanja aditiva povečuje tudi učinek mletja. Vendar pa je potrebno ugotoviti optimalno količino doziranega aditiva, ker v končni fazi, premajhna oz. prevelika količina dodatka nima želenega vpliva na mletje. Optimalno dodajanje je odvisno od narave aditiva in proizvajalec cementa, glede na lastne proizvodne izkušnje, prilagaja doziranje sorazmerno z ugotovljenimi rezultati in jih prilagodi lastni tehnologiji proizvodnje.

Ugotovljeno je, da sadra v prisotnosti aditiva ovira učinek mletja, ker sadra zaradi hitrejšega zmletja in pridobitve večje specifične površine od klinkerja odvzame večji delež aditiva. Ko se klinkerju poveča specifična površina in ko je aditiv najučinkovitejši, aditiva za izboljšanje mletja klinkerja ni več dovolj. Iz vseh navedenih razlogov bi bilo najučinkoviteje razviti takšno tehnologijo mletja, da bi se mlel klinker z mineralnimi dodatki in aditivom brez prisotnosti sadre. Sadra pa naj bi se mlela posebej in kasneje dodajala zmletemu klinkerju z dodatki.

Tudi voda je poznana kot aditiv, vendar z malim učinkom, ker ima majhen dipolni moment in majhno molekularno maso. Zanimivo je, da naravna sadra s kristalno vodo izboljša mlevnost, medtem ko anhidrit sadre nima takšnega učinka.

2.10.3 Splošno znanje o mlevnih dodatki

Mlevni dodatki so kemijski proizvodi, ki so v splošni uporabi že več kot 50 let. Razvili so jih z namenom preprečevanja aglomeriranja cementnih delcev med procesom mletja. Z njihovo uporabo se zmanjša retenzijski čas mletja, izboljša učinkovitost ločevanja, zniža poraba energije in poveča proizvodna kapaciteto mlina (»out-put« mlina).

Poleg izboljšane učinkovitosti mletja, dodatki vplivajo tudi na druge lastnosti cementa (izboljšanje lastnosti cementa: krajši čas vezanja/povečanje zgodnje trdnosti, povečanje kasnejše trdnosti, izboljšanje obdelovalnosti za zidarske cemente, ...).

.Mlevni dodatki v splošni rabi se delijo v dve skupini:

1. Procesni mlevni dodatki (PGA): so kemijski dodatki, ki so pomembni za izboljšanje mlevne učinkovitosti

2. Izboljševalni mlevni dodatki nove generacije (EGA): so kemijski dodatki, ki so pomembni za povečanje učinkovitosti mletja cementa in izboljšanje lastnosti cementa.

1 SKUPINA – Procesni mlevni dodatki (PGA) so mlevni dodatki za povečanje mlevne kapacitete in zmanjšanje porabe energije. Delimo jih na dve podskupini, *Etilenglikole (EG) in Etanolamine (EA)*, ki sta v splošni uporabi pri dobaviteljih in se uporabljata kot osnova za proizvodnjo mlevnih dodatkov za izboljšanje mlevne učinkovitosti. Uporaba PGA ima več prednosti:

1. Zmanjša ali odpravi ustvarjenje prevlek na mlevni osnovi,
2. Izboljša učinkovitost ločevanja,
3. Poveča mlevno kapaciteto,
4. Zniža porabo energije,
5. Izboljša ravnanje z materialom zaradi boljše pretočnosti cementnih delcev

PGA imajo pomembno vlogo pri zmanjševanju aglomeriranja cementa in izboljšanju mlevne učinkovitosti. Med procesom mletja hitrost naraščanja specifične površine pada sorazmerno z večjo finostjo. Med časom mletja in specifično površino obstaja neposredna povezava do določene finosti (odvisno od materiala in mlevnega sistema).

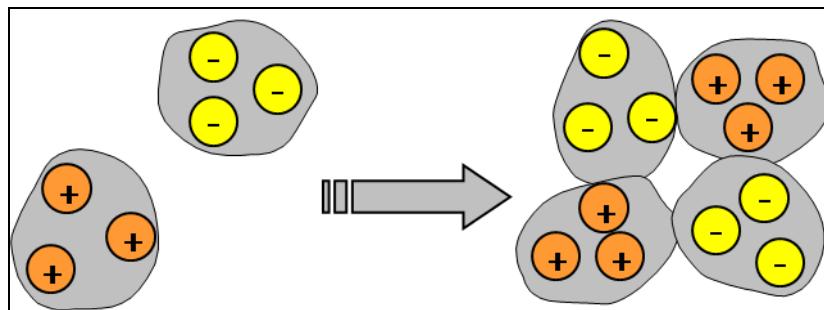
V praksi ni niti z daljšim časom mletja mogoče preseči določene finosti mletja. Vzrok za to je aglomeriranje materiala, kar drastično zmanjša učinkovitost procesa.

Aglomerirani delci cementa vplivajo na mletje in oblogo mlina kot abrazijsko odporen film in kot drobni že zmleti delci, aglomerirani zaradi delovanja elektrostatičnih sil in lokalnih pogojev tlaka in temperature. Ni težko razumeti, da film in aglomerirani delci zmanjšajo učinek mlevnih krogel z absorbiranjem udarcev in razprševanjem energije potrebne za drobljenje delcev. S pojavom aglomeriranih finih delcev postane mletje manj učinkovito.

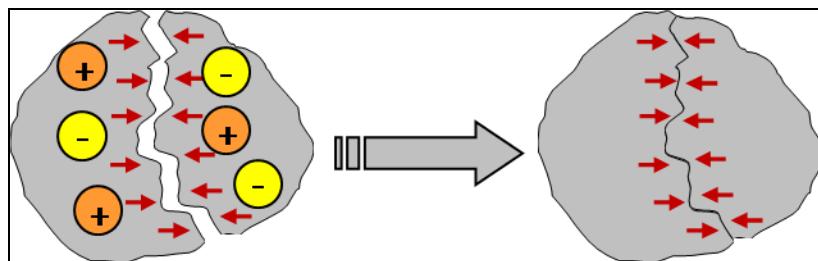
Torej lahko cementni delci ustvarijo prevleko na oblogi mlina, na mlevnem mediju ter aglomerirajo in oblikujejo majhne plošče, ki absorbirajo udarce (izguba energije).

Proces aglomeriranja v mlinu :

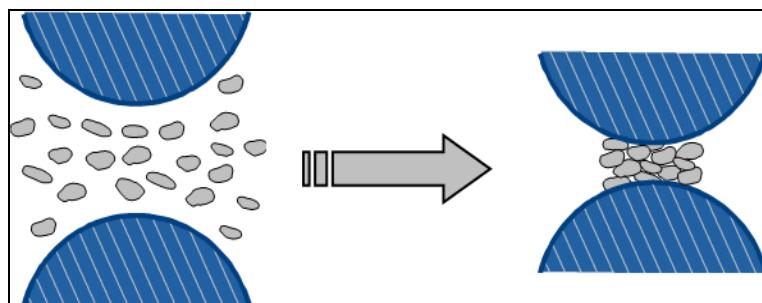
Proces 1-Statična naelektritev: Med procesom mletja imajo delci cementa določen električni naboј, med njimi se pojavijo privlačne sile.



Proces 2: Delovanje površinske napetosti: Ko se delci lomijo, utrpi material zaradi mreže sestavljene iz kristalov neravnovesje. Pojavijo se sile, ki ga ponovno vzpostavijo.



Proces 3:Mehansko kompaktiranje: Krogle z udarnimi obremenitvami povzročajo spajanje predhodno oblikovanih delcev.



Aglomeriranje cementnih delcev običajno vodi v:

Znižanje učinkovitosti mlina in separatorja, kar ima za rezultat povečano porabo energije,

Večji raztros velikosti delcev pri enakem rezultatu preiskave z Blainovim permeabilimetrom.

Pojav aglomeriranja je običajno odvisen od:

Specifičnih karakteristik materialov, ki se meljejo

Tipa mlina (kroglični mlin, vertikalni mlin),

Obratovalnih parametrov mlina,

Učinkovitosti in razporeditve mlevnega medija,

Finosti cementnih delcev,

Notranjih obratovalnih pogojev mlina (temperatura, zračenje, vlažnost, itd)

Cementni mlevni dodatki so kemijski proizvodi, ki zmanjšujejo aglomeriranje in izboljšujejo učinkovitost mletja. Uporaba mlevnih dodatkov, ki temelji na preprečevanju aglomeriranja cementnih delcev, izboljša številne lastnosti cementa in učinkovitost mletja.

1. Zmanjša ali odpravi ustvarjanje prevlek na mlevni osnovi, kar običajno izboljša učinkovitost mlevnega obrata.

2. Izboljša učinkovitost separatorja: Ob pojavi aglomeriranih delcev, se te delce smatra kot grobe delce in se zato izločijo. Z dodanjem PGA se delci normalno ločujejo in so kot fini delci primerni za končni proizvod.

3. Poveča mlevno kapaciteto: Povečana proizvodnja zniža določene stroške energije. Povečano proizvodnjo se lahko uporabi pri kritju povpraševanja na trgu, še posebej na razprodanem trgu (povečana prodaja), za znižanje proizvodnih stroškov (na primer mletje v času nižje tarife) in za znižanje vzdrževalnih stroškov.

4. Zmanjša porabo energije: običajno vodi v zmanjšanje proizvodnih stroškov

5. Izboljša ravnanje z materialom zaradi boljše pretočnosti cementnih delcev

6. Zmanjša odpornosti materiala proti sipanju.

2.SKUPINA- Izboljševalni mlevni dodatki nove generacije (EGA) so mlevni dodatki za izboljšanje kakovosti cementa poleg izboljšanja učinkovitosti mletja. Različne vrste EGA mlevnih dodatkov vplivajo na:

1. Čas vezanja,
2. Porast zgodnje trdnosti,
3. Porast kasnejše trdnosti (7, 28 dni),
4. Nastanek zelo drobnih zračnih mehurčkov vsrkanih v cementni prah za izboljšanje obdelovalnosti (zidarski cementi),
5. Izboljšanje ostalih lastnosti (zaviranje procesa vezanja, odpornost na vremenske pogoje...).

Izboljševalni mlevni dodatki nove generacije (EGA) so sestavljeni proizvodi. Ena komponenta vpliva na proces mletja druga pa na izboljšanje lastnosti (krajši čas vezanja, porast zgodnje trdnosti, porast kasnejše trdnosti, nastanek zelo drobnih zračnih mehurčkov za izboljšanje obdelovalnosti zidarskih cementov). V splošni rabi so tri podskupine (EGA):

1. Mlevni dodatki za skrajšanje časa vezanja in povečanje zgodnje trdnosti:

Mešanice vsebujejo eno sestavino, ki vpliva na proces mletja in ostale sestavine kot so kloridi, nitriti, tiocianati (natrijeve in kalcijeve soli), ki vplivajo na potek vezanja in povečanje zgodnje trdnosti. Kloridne soli predstavljajo poceni rešitev, vendar je doziranje običajno omejeno z nacionalnimi standardi z namenom preprečevanja korozije betona. PGA lahko kombiniramo z neposrednim dodajanjem natrijevih sulfatov za izboljšanje zgodnje trdnosti. V primerjavi z uporabo EGAjev, je to običajno cenejša rešitev.

2. Mlevni dodatki za povečanje kasnejše trdnosti:

TIPA (*Triisopropanolamin*) vpliva na proces hidratacije cementnega minerala C₄AF, ter s tem povečuje kasnejšo trdnost. Pri manjši količini cementnega minerala C₄AF v klinkerju pa je učinkovitost TIPA slabša. Uporaba TIPA lahko pod določenimi pogoji privede do nastanka velike količine zelo drobnih zračnih mehurčkov v mali in betonu, kar vpliva na kvaliteto proizvodov strank.

3. Aeratorji za uporabo v zidarstvu:

Poleg snovi za izboljšanje učinkovitosti mletja, se EGAjem dodajajo površinsko aktivne molekule. Aril (alkil) sulfat, natrijev oleat, maščobne kisline, ... se uporabljajo za nastanek velikega števila zelo drobnih zračnih mehurčkov, kar se s pridom izkorišča v zidarstvu, saj izboljša obdelovalnost malte.

3 EKSPERIMENTALNI DEL

Pri eksperimentalnem delu so bila za CEM V/A (S-V-P) 42,5N LH v fizikalno-mehanskem laboratoriju cementarne izvedena naslednja testiranja:

- začetek in konec vezanja
- normna konsistencija
- prostorninska obstojnost
- tlačna trdnost
- upogibna trdnost
- specifična površina
- finost

Primerjalno pa so se opravili tudi preskusi za 13 mlevnih dodatkov (GA – okrajšava za grinding aids- mlevni dodatki) vodilnih proizvajalcev v EU območju. Zanimal nas je vpliv mlevnih dodatkov na:

- tlačno trdnost
- upogibno trdnost in
- obdelavnost cementne paste.

Praviloma se mlevni dodatki dodajajo pri procesu mletja in se ugotavlja njihovi fizikalni (izboljšanje učinkovitosti mletja -enaki Blain, manjši stroški energije ali višji Blain - višja specifična površina - enaki stroški energije) in kemijski vplivi na cement. Če bi želeli dobiti povsem realno sliko, bi morali narediti industrijsko mletje z vsemi dodatki. To pa je drago. Zato smo naredili predhodni bench-marking glede stroškov GA in kemijskega vpliva na lastnosti cementa.

Realno se GA dodaja v mlin, zato je del cementa, ko se meri Blain. Mi smo specifično površino po Blaine-ju in sejalno analizo izvajali samo na etalonu brez mlevnega dodatka, to je na cementu CEMV/A (S-V-P) 42,5N LH, ki smo mu šele pozneje dodali mlevni dodatek. Na ta način smo želeli pokazati, da je vzorec cementa reprezentativen - ni velikih nihanj. V primeru da bi bile specifične površine bistveno različne bi pomenilo, da vzorec ni homogen in bi lahko specifična površina vplivala na razvoj začetne trdnosti in ne bi dobili realne slike o vplivu mlevnega dodatka.

Vsi poskusi, ki se izvajajo v Lafarge cementu se izvajajo po Evropskih standardih SIST-EN.

3.1 Pogoji okolja v laboratoriju in oprema

Vлага in temperatura

Delavni pogoji v laboratoriju morajo ustrezati standardnim zahtevam.

- temperatura v laboratoriju mora biti $20^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$
- relativna vlažnost v laboratoriju mora biti minimalno 50%
- temperatura v vlažni komori mora biti $20^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$
- relativna vlažnost v vlažni komori mora biti minimalno 90%
- temperatura vode v bazenu, kjer hranijo preizkušance mora biti $20^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$
- temperatura cementa, peska, vode za pripravo vzorca mora biti $20^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$
- temperatura opreme je $20^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$

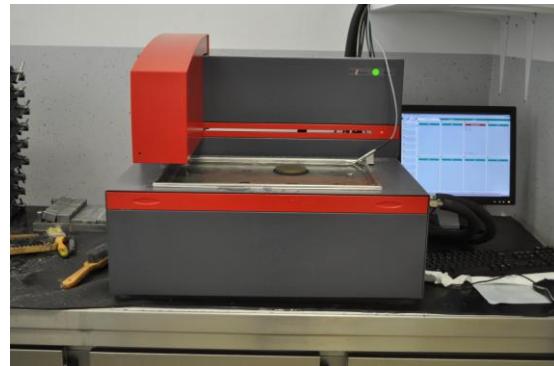
Oprema, ki se uporablja v fizikalno-mehanskih laboratorijih:

- sito za sejanje
- standardni mešalec ToniMIX



Slika 8 Mešalo Toni Mix

- standardni tridelni kalupi- uporabljajo se za pripravo prizem za določanje trdnosti
- Vicatov aparat- uporablja se za določanje standardne konsistence ter začetka in konca vezanja
- preskuševalni stroj za določanje tlačne trdnosti
- preskuševalni stroj za določanje upogibne trdnosti- Michelious
- La Chatelierjevi prstani

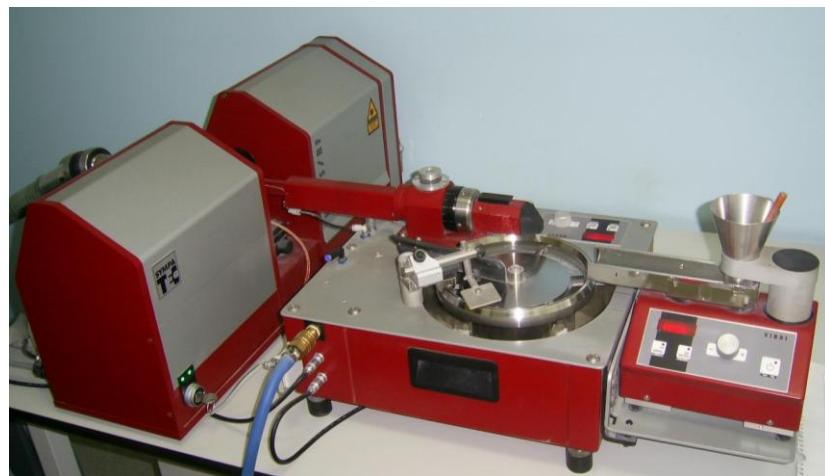


Slika 9 Avtomatski Vicatov aparat

3.2 Preskusi

3.2.1 Finost cementa

Za določevanje finosti cementov se uporablja laserski granulometer. Glede na rezultate, ki se jih dobi s to aparaturom se nato lahko regulira in kontrolira proces mletja surovine in cementa.



Slika 10 Laserski granulometer

Vzorec mora biti dobro homogeniziran, da preprečimo usedanje večjih delcev na dno. Tako se izognemo netočnim in neponovljivim rezultatom. Za analizo potrebujemo približno čajno

žlico vzorca. Ker je aparatura računalniško vodena sledimo napotkom na zaslonu računalnika. Rezultati analize so podani v odstotkih kot ostanki na 45, 63, in 90 µm situ.

Tabela 2 Rezultati laserske granulometrije

Št. Preizkušanca	OSTANEK %		
	45µm	63µm	90µm
GA0	10,16	2,77	0
GA1	10,09	2,74	0
GA2	10,26	2,8	0
GA3	10,19	2,76	0
GA4	10,04	2,73	0
GA5	10,25	2,82	0
GA6	10,26	2,78	0
GA7	10,25	2,77	0
GA8	10,2	2,77	0
GA9	10,19	2,79	0
GA10	10,09	2,8	0
GA11	10,04	2,76	0
GA12	10,19	2,81	0
GA13	10,20	2,82	0

Namen diplomske naloge je bil, poleg testiranja mlevnih dodatkov pridobiti tudi znanje o metodah za kontrolo kakovosti in mehanizmu delovanja cementa. Finost cementa z lasersko granulometrijo smo opravili na 14-ih etalonskih vzorcih cementa CEM V. 13-im smo pozneje dodali mlevni dodatek. Iz rezultatov v Tabeli 2 je razvidno, da so bili za vse vzorce delci cementa manjši od 90 µm, od 63µm je bilo večjih le od 2,7 do 2,82% delcev in od 45µm je bilo večjih le od 10,09 do 10,26% delcev. Razlike med posameznimi vzorci so minimalne. S

tem smo pokazali, da je cement homogen in primeren za nadaljnje preskuse. V primeru nepravilnega hranjenja cementa in vpliva okolja (temperatura in vlaga) bi bili rezultati laserske granulometrije bistveno bolj različni.

3.2.2 Določanje specifične površine cementa z Blaine-jevo metodo



Slika 11 Blainov aparat

Specifično površino cementa najpogosteje določamo s pomočjo Blainovega permeabilimetra (slika 13), ki je osnovan na principu, da odpor, ki ga nudi en sloj praškastega materiala prehodu zraka raste s finostjo mletja. Višja kot je specifična površina, večji je čas meritve in večja je finost nekega cementa ter obratno. V laboratoriju cementarne smo preskus izvajali v skladu z določili standarda SIST EN196-6. Najprej stehtamo 2,515g cementa. Vzorec cementa, ki mora biti popolnoma suh, vsujemo v celico, v kateri je čez perforirano ploščico položen filter papir. Ko celico do vrha napolnimo z materialom in zgornjo površino materiala v celici pazljivo zravnamo, položimo filter-papir tudi na vrh materiala in pričnemo z zbijanjem vzorca s pomočjo bata, ki ga počasi potiskamo navzdol. Zbijanje vzorca je končano

takrat, ko zgornji obod bata naleže na zgornji obod celice. Po končanem zbijanju bat počasi potegnemo iz celice in celico, namazano z vazelinom, vstavimo v lijak aparature.



Slika 12 Kovinska celica

Potem odpremo pipo in s pomočjo zračne črpalke počasi vsesavamo tekočino v manometrsko cev do oznake M1. Pipo nato zapremo. Ustje celice odmašimo in pustimo, da tekočina počasi upade do kontrolne oznake M2. V trenutku, ko pade nivo tekočine v manometru do točke M2 vklopimo štoparico in merimo čas, ko potuje nivo tekočine od oznake M2 do M3. Dobljen čas nam s pomočjo tabele ali izračunov omogoča določiti rezultat preiskave.



Slika 13 Blainov permeabilimeter

Mi smo specifično površino po Blaine-ju izvajali samo na etalonu brez mlevnega dodatka, to je na cementu CEMV/A (S-V-P) 42,5N LH, ki smo mu šele pozneje dodali mlevni dodatek. Na ta način smo želeli pokazati, da je vzorec cementa reprezentativen - ni velikih nihanj. V primeru da bi bile specifične površine bistveno različne bi pomenilo, da vzorec ni homogen in

bi lahko specifična površina vplivala na razvoj začetne trdnosti in ne bi dobili realne slike o vplivu mlevnega dodatka.

Tabela 3 Specifična površina etalona - Blain

Številka preizkušanca	Čas(s)	Blaine cm^2/g
GA0	77	3667
GA1	74	3594
GA2	75	3619
GA3	79	3714
GA4	79	3714
GA5	77	3667
GA6	78	3690
GA7	77	3667
GA8	78	3690
GA9	77	3667
GA10	79	3714
GA11	78	3690
GA12	79	3714
GA 13	77	3667

Iz rezultatov podanih v tabeli 3 je razvidno, da se je specifična površina etalonskih preskušancev gibala med $3594 \text{ cm}^2/\text{g}$ in $3714 \text{ cm}^2/\text{g}$, kar je majhen raztros in pomeni, da je bil cement, ki smo mu pozneje dodajali mlevne dodatke, homogen.



Slika 14 Vzorec cementa iz kovinske celice

3.2.3 Določanje trdnosti

Kakovost cementov se določa tudi s preskusom tlačnih in upogibnih trdnosti po SIST EN 196-1. Standard določa, da trdnosti določamo na standardnih prizmah po 1, 2, 7 in 28-dneh s pomočjo posebnega preskuševalnega stroja, kjer izmerimo največjo upogibno in tlačno silo, ki jo je preskušanec sposoben prevzeti. Malto iz 1350g standardnega peska , 450g cementa in 225 g destilirane vode zmešamo v standardnem mešalcu ToniMIX. Nato jo vgradimo v tridelni standardni kalup, ki ga tvorijo tri prizmice z dimenzijami 4x4x16cm. Kalup z vgrajeno standardno cementno malto hranimo v vlažni komori od 20 do 24 ur.



Slika 15 Postopek polnjenja kalupa

Prizmice potem razkalupimo in negujemo v pitni vodi do dneva preskusa (0,1,6, ali 27 dni). S pomočjo preskuševalnega stroja naredimo preskus upogibne in tlačne trdnosti. Preskušali smo

vpliv 13 mlevnih dodatkov (GA1-GA13) ter trdnostne karakteristike etalona CEM V/A (S-V-P) 42,5N (GA0). Za vsak mlevni dodatek in za etalon smo naredili po 3 standardne maltne prizme. Prvo prizmo smo preskusili po enem dnevu ostali dve sta bili preskušeni po 28 dneh. V tabeli 4 so prikazani rezultati upogibnega preskusa pri starosti 1 dan na prvi prizmi, v tabeli 5 pa rezultati upogibnega preskusa pri starosti 28 dni na po dveh prizmah.

Tabela 4 Upogibna trdnost pri starosti en dan

Številka preizkušanca za eno dnevni test	PRIZMA 1 (MPa)
GA0	2,5
GA1	3,1
GA2	3,1
GA3	2,7
GA4	2,7
GA5	3,1
GA6	3,3
GA7	3,1
GA8	3,1
GA9	2,7
GA10	2,6
GA11	3,0
GA12	2,8
GA13	2,7



Slika 16 Prizme v bazenu

Tabela 5 Upogibna trdnost pri starosti 28 dni

Številka preizkušanca za 28 dnevni test	PRIZMA 2 (MPa)	PRIZMA3 (MPa)	Povprečje P2 in P3 (MPa)
GA0	8,0	7,5	7,7
GA1	8,0	7,9	7,9
GA2	8,5	7,9	8,2
GA3	7,9	8,0	7,9
GA4	7,7	7,9	7,8
GA5	8,5	8,0	8,2
GA6	7,9	7,8	7,8
GA7	8,1	8,0	8,0
GA8	7,4	7,4	7,4
GA9	7,6	7,3	7,4
GA10	8,0	7,5	7,7
GA11	8,0	7,7	7,8
GA12	7,2	8,0	7,6
GA13	7,3	7,6	7,5



Slika 17 Naprava s katero se preskuša tlačno in upogibno trdnost

Prizme, ki smo jih preskusili na upogib, uporabimo še za tlačni preskus. Pri upogibu se prizma prelomi na dva dela. Pri tlačnem preskusu uporabimo obe polovici prizme. V tabeli 6 so prikazani rezultati za enodnevno tlačno trdnost, v tabeli 7 pa rezultati za 28 dnevno tlačno trdnost.

Tabela 6 Enodnevna tlačna trdnost

Št. preizkušanca	T1 za 1 dan (MPa)	T2 za 1 dan (MPa)	Povprečje (MPa)
GA0	8,9	9,0	8,9
GA1	10,6	11,1	10,8
GA2	10,2	10,2	10,2
GA3	9,2	9,4	9,3
GA4	9,7	10,3	10,0
GA5	10,1	10,3	10,2

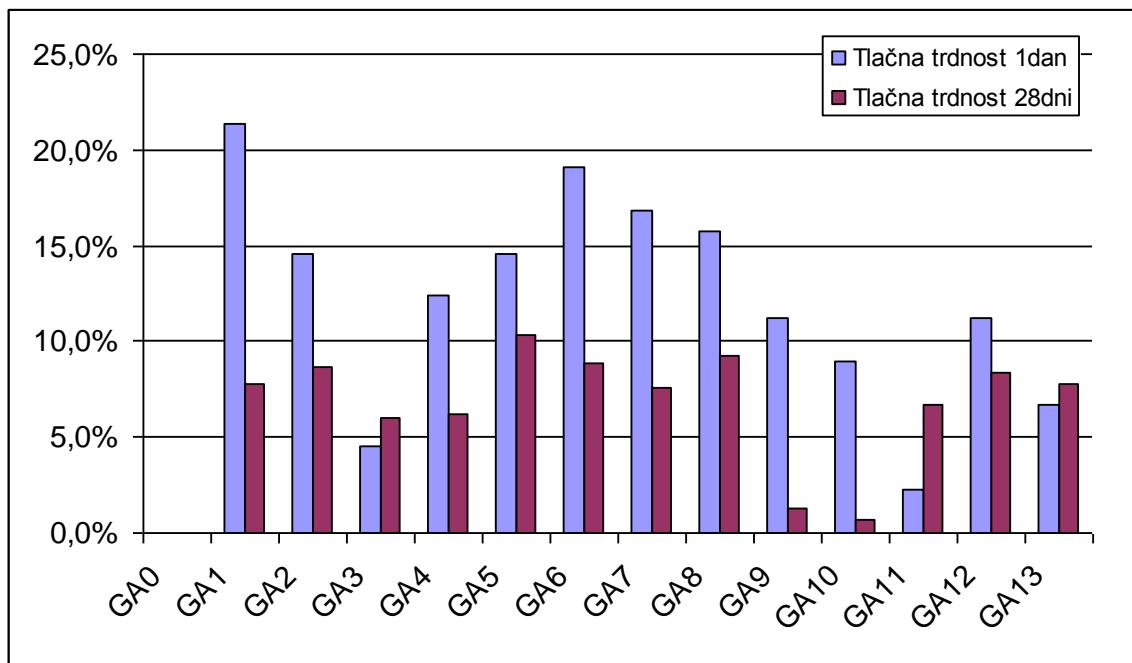
Št. preizkušanca	T1 za 1 dan (MPa)	T2 za 1 dan (MPa)	Povprečje (MPa)
GA6	10,4	10,8	10,6
GA7	10,6	10,2	10,4
GA8	10,2	10,5	10,3
GA9	9,5	10,3	9,9
GA10	9,0	9,2	9,1
GA11	9,7	10,0	9,9
GA12	10,0	9,1	9,5
GA13	9,4	9,9	9,7

Tabela 7 28- dnevna tlačna trdnost

Št. preizkušanca	T1 (MPa)	T2 (MPa)	T3 (MPa)	T4 (MPa)	Povprečje (MPa)
GA0	45,5	46,7	46,0	47,3	46,4
GA1	50,2	49,7	50,7	49,2	50,0
GA2	51,1	50,0	49,6	50,8	50,4
GA3	48,9	49,3	48,5	50,2	49,2
GA4	50,5	48,3	50,3	47,9	49,3
GA5	50,3	51,4	45,2	52,1	51,2
GA6	48,8	52,0	51,3	49,9	50,5
GA7	50,7	50,9	50,5	50,5	50,7
GA8	50,6	50,6	50,2	51,2	50,7
GA9	49,5	46,3	45,8	46,6	47,0
GA10	48,0	46,2	45,9	46,8	46,7
GA11	50,0	49,5	50,2	48,3	49,5
GA12	46,6	50,4	49,1	51,6	50,3
GA13	50,1	47,8	50,4	49,6	50,0

V grafu 1 je prikazan vpliv mlevnih dodatkov na razvoj tlačne trdnosti. Vsi mlevni dodatki so imeli v primerjavi z etalonom, pozitivne učinke na začetne in končne trdnosti. Najboljši dodatki so dosegali povečanje 1 dnevne trdnosti med 15-20% in povečanje 28 dnevne trdnosti med 5-10%.

Graf 1 Vpliv mlevnih dodatkov na razvoj tlačne trdnosti



1 dnevno tlačno trdnost je najbolj povečal mlevni dodatek GA1, sledijo pa mlevni dodatki GA6, GA7 in GA8. Povečanje 28 dnevne trdnosti pa je bilo največje pri mlevnem dodatku GA5 , sledijo pa mlevni dodatki GA8 in GA6.

3.2.4 Obdelavnost cementne paste

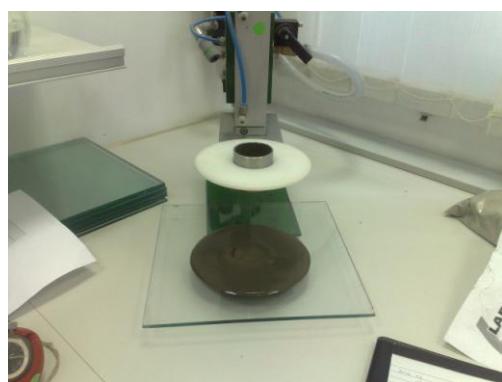
Za določanje obdelavnosti cementne paste se uporablja naprava imenovana liftomat. V PVC čašo daš 200 g cementa ter 100 g destilitrane vode, mešaš 30 sekund s stekleno palčko, da nastane cementna pasta brez grudic, nato pasto mešaš z standardnim mešalom Ultra Turrax T50 natančno 60 sekund, med mešanjem rahlo rotiraš čašo.



Slika 18 Liftomat

Po prenehanju mešanja pasto takoj zligeš v cilinder liftomata, z ravnilom odstraniš odvečno pasto. Vzdigneš cilinder ter s kljunastim merilom zmeriš diagonale premera vsaj v dveh smereh in podaš rezultat na 0,1 cm natančno.

Glede na povprečje diagonal ustrezno ovrednotimo obdelavnost cementne paste.



Slika 19 Razlez

V tabeli št.8 so prikazani rezultati merjenja razleza za 13 mlevnih dodatkov in osnovni CEM V. Za vsak dodatek in etalon so bili opravljeni trije preskusi (1, 2, 3), izmerile pa so se štiri diagonale (D1, D2, D3, D4) zaradi večje natančnosti. Povprečje štirih meritev je rezultat razleza za dani preskušanec. Kot končni rezultat pa smo opravili primerjavo povprečnega rezultata vsakega preskušanca z mlevnim dodatkom glede na povprečni razleze talona CEM V (GA0).

Tabela 8 Razlez cementnih past

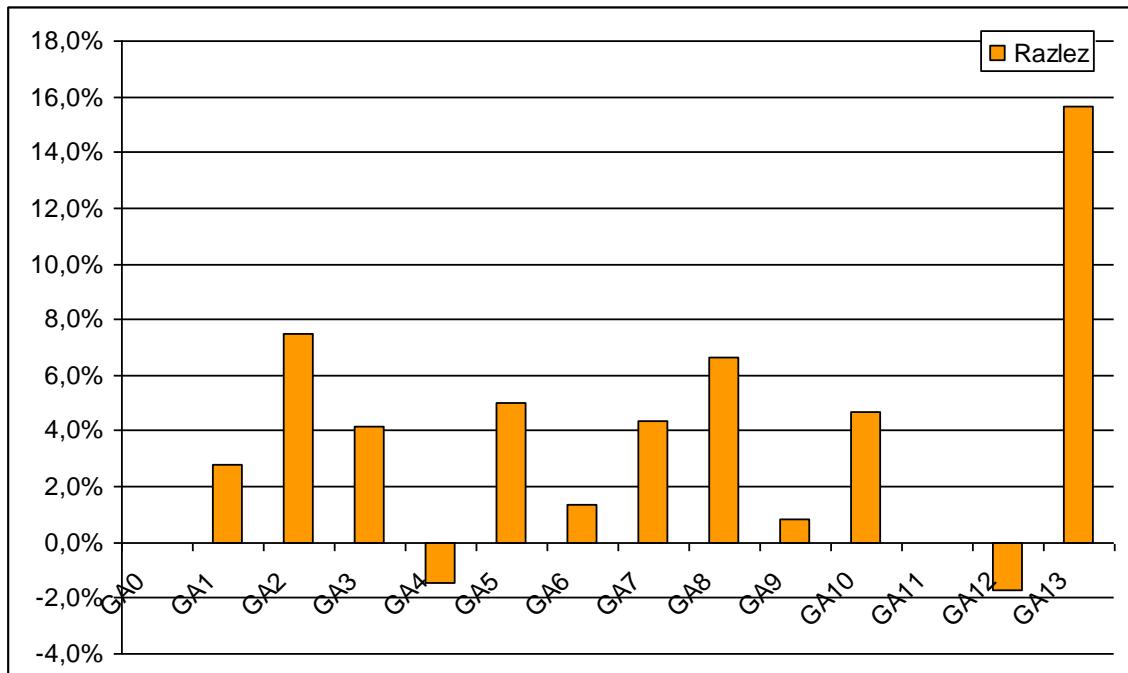
PREIZKUŠANEC	D1(cm)	D2	D3	D4	Skupaj(cm)
G0					
1	17,97	17,95	17,99	17,98	17,9725
2	17,98	17,97	17,99	17,98	17,98
3	17,89	17,88	17,9	17,88	17,8875
G1					
1	18,49	18,53	18,52	18,53	18,5175
2	18,4	18,45	18,42	18,44	18,4275
3	18,36	18,39	18,35	18,39	18,3725
G2					
1	19,52	19,5	19,53	19,55	19,525
2	18,96	19,09	19,18	19,1	19,0825
3	19,22	19,3	19,32	19,22	19,265
G3					
1	18,65	18,65	18,66	18,77	18,6825
2	18,69	18,79	18,64	18,76	18,72
3	18,58	18,59	18,6	18,55	18,58
G4					
1	17,45	17,48	17,5	17,56	17,4975
2	17,41	17,42	17,3	17,49	17,405
3	17,91	18	17,96	18	17,9675

PREIZKUŠANEC	D1(cm)	D2	D3	D4	Skupaj(cm)
G5					
1	18,65	18,8	18,78	18,76	18,7475
2	18,92	18,98	18,94	18,98	18,955
3	18,72	18,78	18,76	18,8	18,765
G6					
1	18,16	18,15	18,16	18,18	18,1625
2	18,07	18,16	18,23	18,2	18,165
3	18,72	18,14	18,26	18,18	18,325
G7					
1	18,46	18,53	18,57	18,55	18,5275
2	18,76	18,8	18,81	18,82	18,7975
3	18,82	18,86	18,8	18,82	18,825
G8					
1	19	19,01	19,01	18,99	19,0025
2	19,13	19,18	19,2	19,19	19,175
3	19,17	19,26	19,28	19,26	19,2425
G9					
1	18,39	18,36	18,37	18,37	18,3725
2	17,82	17,86	17,86	17,85	17,8475
3	17,98	18,26	18,11	18,1	18,1125
G10					
1	18,99	19,16	19,1	19,02	19,0675
2	18,66	18,67	18,73	18,72	18,695
3	18,6	18,55	18,71	18,69	18,6375
G11					
1	17,78	17,79	17,77	17,82	17,79
2	17,74	18	17,86	18,05	17,9125
3	18,02	18,21	18,18	18,05	18,115
G12					

PREIZKUŠANEC	D1(cm)	D2	D3	D4	Skupaj(cm)
1	17,48	17,53	17,45	17,55	17,5025
2	17,7	17,73	17,75	17,75	17,7325
3	17,52	17,64	17,63	17,61	17,6
G13					
1	20,75	20,81	20,79	20,7	20,7625
2	20,32	20,54	20,68	20,76	20,575
3	20,78	20,82	20,81	20,79	20,8

Na grafu 2 je prikazan vpliv mlevnih dodatkov na obdelavnost cementne paste (razlez), kot procentualni delež povečanja ali zmanjšanja razleza glede na razlez etalona. Dva dodatka GA4 in GA12 sta znižala obdelavnost cementne paste. Večina dodatkov je rahlo izboljšala obdelavnost cementne paste, dodatek GA13 pa je izstopal, saj je bistveno izboljšal razlez v primerjavi z etalonom.

Graf 2 Vpliv mlevnih dodatkov na razlez



3.2.5 Preskus za določanje standardne konsistence po standardu EN 196- 3

Standardna konsistenco se določa s pomočjo Vicatovega aparata in bata premera 10mm in dolžine vsaj 45mm (slika 15). Bat mora biti iz nekorozivnega materiala. Vicatov obroč je cilindrične oblike ali pa ima obliko prisekanega stožca iz nekorozivnega materiala (guma, plastika, medenina). Vicatov obroč postavimo na stekleno podlago debeline vsaj 2,5 mm. Aparat umerimo tako, da spustimo bat na površino podlage ter nastavimo kazalec na nulo. Nato dvignemo bat v začetno lego. Naoljen Vicatov obroč napolnimo s pasto, površino poravnamo z rahlim stresanjem, presežno pasto pa odrežemo z ravnilom. Obroč, napolnjen s pasto položimo pod bat Vicatovega aparata. Bat spuščamo toliko časa, dokler ni v kontaktu s pasto, počakamo 1-2 sekundi, nato pa spustimo bat (v času 4 min ± 10 po začetku mešanja) in odčitamo vrednost na skali v času od 5 do 30 sekund po začetku prodiranja bata v pasto – bat mora prodirati v pasto brez trenja.

Ko izmerimo, na kateri razdalji od podlage se je bat ustavil in ugotovimo, da je to 6mm ±2 mm, zabeležimo porabo vode na 0,5% natančno in izračunamo standardno konsistenco po sledеči enačbi:

$$NK = \frac{V(voda)}{m(cement)} \cdot 100\%$$

Če je ugrez bata izven zahtevanih meja, ponovimo določitev standardne konsistence z višjo oz. nižjo vsebnostjo vode.



Slika 20 Vicatov aparat

Iz tehnološkega vidika je pomembno tudi določiti, kdaj vezivo prične vezati in se torej začne prehod iz tekočega v trdno agregatno stanje. S tem namenom določamo ZAČETEK in KONEC VEZANJA. Ti dve količini sta dogovorno izbrani, v principu pa začetek vezanja predstavlja čas po zamešanju cementa z vodo, po katerem zmesi z mešanjem ni več možno mobilizirati (in s tem obdelovati), konec vezanja pa čas po zamešanju cementa z vodo, po katerem je pasta v trdnem agregatnem stanju. Obe količini določamo z Vicatovim aparatom

3.2.6 Začetek vezanja cementa (v vodi)

Začetek in konec vezanja cementa določamo na cementni pasti standardne konsistence v prostoru s temperaturo ($20^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$) in relativno vlogo vsaj 90%. Za to preiskavo služi Vicatov aparat, v katerega namesto valja vstavimo brušeno iglo iz nerjavečega jekla, ki izpolnjuje zahteve standarda. Da bi igla s pomično sondijo imela maso (300 ± 2) g, dodamo na aparat utež.

Začetek vezanja imenujemo trenutek, ko se igla, ki prodira skozi pasto, zaustavi na višini 3-9mm (6 ± 3 mm) nad stekleno ploščo. Višino odčitamo po 30s ali ko se igla ustavi, če je to pred potekom 30s. To mora biti ugotovljeno na 3. poljubnih mestih, ki se ne nahajajo na obodu epruvete. Čas, ki je potekel od dodajanja cementa v vodo, do začetka vezanja, imenujemo čas začetka vezanja. Po vsakem prodiranju igle skozi vzorec je potrebno iglo očistiti.



Slika 21 Bat za začetek vezanja

3.2.7 Konec vezanja cementa

Pri določanju konca vezanja cementa se uporablja Vicatov aparat, pravtako kot za začetek vezanja cementa. Igla za konec vezanja je iz nerjavečega jekla. Okrog nje je obroč, premera cca. 5mm. Spodnji rob obroča je 0,5 mm nad konico igle.



Slika 22 Bat za konec vezanja

Za določanje konca vezanja obroč s pasto po določitvi začetka vezanja pazljivo vzamemo s steklene plošče in ga obrnemo. Kot konec vezanja cementa vzamemo trenutek, ko igla ne prodre več kot 0,5 mm v pasto obrnjenega vzorca. Čas, ki je potekel od trenutka dodajanja cementa v vodo do konca vezanja imenujemo čas konca vezanja.

Za izvedbo preskusa smo uporabili tudi avtomatski Vicatov aparat, ki je povezan z računalnikov in omogoča hitrejše preskušanje.

Narejeni so bili poskusi na štirih pastah z izbranimi mlevnimi dodatki in na etalonu. Izbrali smo mlevne dodatke, pri katerih je bila količina dodatka najmanjša in so bili istočasno tudi ekonomsko najbolj ugodni. To so bili mlevni dodatki GA1, GA4, GA5, GA10. V tabeli 9 so podani rezultati za začetek in konec vezanja ter normno konsistenco za cementne paste GA1, GA4, GA5, GA10 ter etalon CEM V- GA0. Iz rezultatov razberemo, da je mlevni dodatek GA1 povečal tako čas začetka kot čas konca vezanja, dodatek GA5 pa je oba časa zmanjšal. Ostala dva dodatka časov vezanja nista pomembno spremenila. Mlevni dodatki pa niso

pomembno vplivali na količino vode za normno konsistenco. Normna konsistenza nam predstavlja predpisano plastičnost/židkost cementne paste, ki ustreza določeni količini vode.

Tabela 9 Začetek in konec vezanja ter normna konsistenza izbranih cementnih past

Številka preizkušanca	Začetek vezanja (min)	Konec vezanja (min)	Normna konsistenza (%)
GA0	205	255	29
GA1	222	290	28,8
GA4	201	261	28,9
GA5	191	227	29,0
GA10	205	246	29,0

3.2.8 Prostorska obstojnost – Le Chatelierjev test

Glavni namen preskusa prostorninske obstojnosti je ocena nevarnosti pozne ekspanzije zaradi hidratacije nevezanega kalcijevega oksida in/ali magnezijevega oksida. Prostorninsko obstojnost cementa preverjamo s pomočjo Le Chatelier-ovih prstanov.

Le Chatelier-ov prstan rahlo premazan z mineralnim oljem položimo na stekleno ploščo 6x6cm, ki je pravtako premazana z mineralnim oljem. Potem ga napolnimo s cementno pasto standardne konsistence, ki jo poravnamo z nožem. Prstan pokrijemo s stekleno ploščo, ki je obremenjena z utežjo.



Slika 23 Le Chatelierjev prstan

Tako obtežen vzorec postavimo v vlažno komoro ($20 \pm 2^\circ\text{C}$) z relativno vlago vsaj 98%.

Po 24. urah vzamemo prstan iz komore, ga razbremenimo in odstranimo stekleni plošči. Nato ga položimo v vodno kopel in sicer tako, da so kraki obrnjeni navzgor. Izmerimo razmak med krakoma (A). Potem vodo v vodni kopeli grejemo tako hitro, da v (30 ± 5) min začne vreti.

Voda z vzorcem mora vreti $3h \pm 5\text{min}$.

Ves čas kuhanja mora biti prstan in njegovi kraki pod vodo. Po končanem kuhanju vzamemo prstan iz vode, ohladimo ga na temperaturo $20 \pm 2^\circ\text{C}$ in ponovno izmerimo razmak med krakoma (B). Za oceno prostorninske obstojnosti cementa po Le Chatelieru je merodajna razlika odčitkov (B-A). Ta razlika ne sme biti večja od 10mm. Kot končni rezultat vzamemo povprečje meritev na prstanu.

Pred pričetkom testa je potrebno preveriti pravilnost delovanja Le Chatelierovega prstana, imeti mora določeno togost.

Tabela 10 Prostorska obstojnost izbranih cementnih past standardne konsistence

Številka vzorca	(B-A) (mm)
GA0	0,59
GA1	1,11
GA4	1,03
GA5	0,8
GA10	0,8

V tabeli 10 so prikazani rezultati prostorninske obstojnosti za GA1, GA4, GA5, GA10 in etalon CEM V- GA0. Za preskus smo izbrali paste z mlevnimi dodatki, pri katerih je bila količina dodatka najmanjša in so bili istočasno tudi ekonomsko najbolj ugodni. Najslabšo prostorninsko obstojnost smo dobili pri mlevnem dodatku GA1, sledi mlevni dodatek GA4,

dodatka GA5 in GA10 pa sta prostorninsko obstojnost le malo poslabšala. Najboljšo prostorninsko obstojnost smo dobili z etalonom.



Slika 24 Kuhanje vzorcev

3.2.9 XRF analizator

XRF analizator se uporablja v cementni industriji za določanje vsebnosti elementov v različnih materialih. XRF uporabljamo za določanje glavnih elementov (Ca, Si, Fe, Al) in elementov v nižjem koncentracijskem območju (Mg, Na, K, Ti, Mn, P, Cr, Cl).

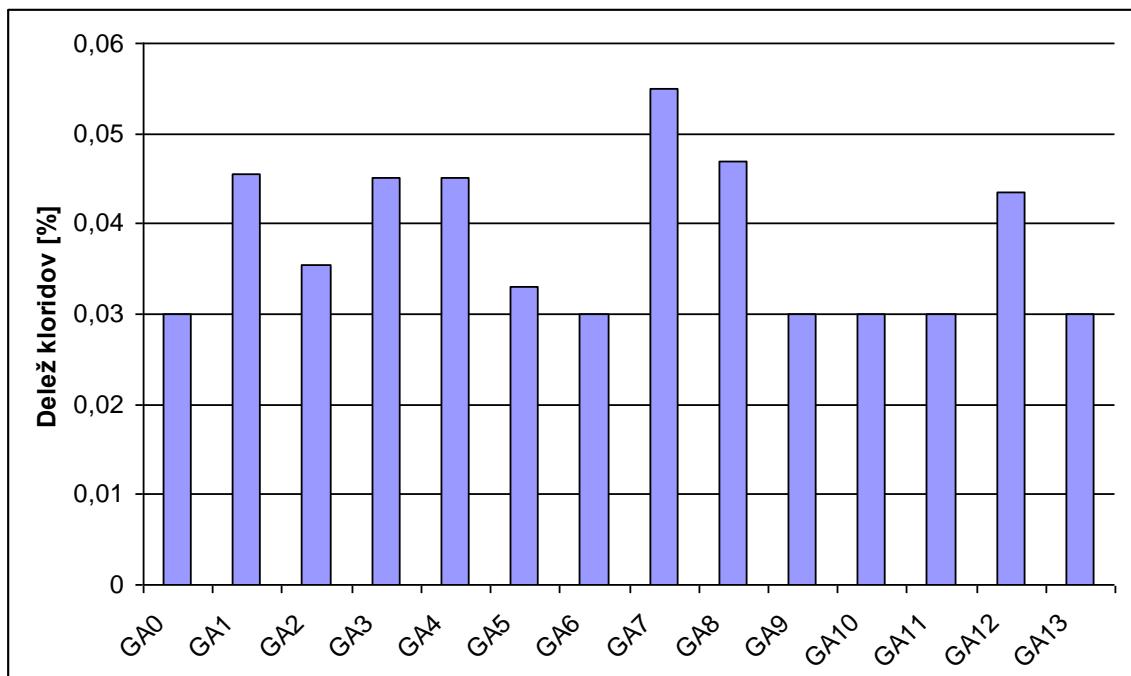
Pri testih smo uporabili XRF analizator za določitev kloridov v etalonu (CEM V/A (S-V-P) 42,5 N LH), za ostale dodatke pa smo uporabili podatke podane s strani proizvajalcev.



Slika 25 XRF analizator (LCCT, 2006)

V sestavi cementa je v skladu z določili standarda SIST EN 197 dovoljeno do 0,1% kloridov. Določeni mlevni dodatki vsebujejo komponente na bazi kloridov. Na grafu 3 je predstavljen vpliv sestave mlevnega dodatka na delež kloridov v cementu. Delež kloridov za etalon je določen z XRF analizatorjem v laboratoriju. Ostale vrednosti so bile izračunane na podlagi mase doziranja in deleža kloridov v sestavi posameznega dodatka (delež kloridov v GA0+delež kloridov ki ga prispeva mlevni dodatek). Vsi rezultati so bili pod mejo, ki jo določa standard, vendar le dodatki GA6, GA9 do GA11 in GA13 vsebnosti kloridov niso povečali. Najbolj je vsebnost kloridov povečal dodatek GA7.

Graf 3 Delež kloridov v sestavi cementa

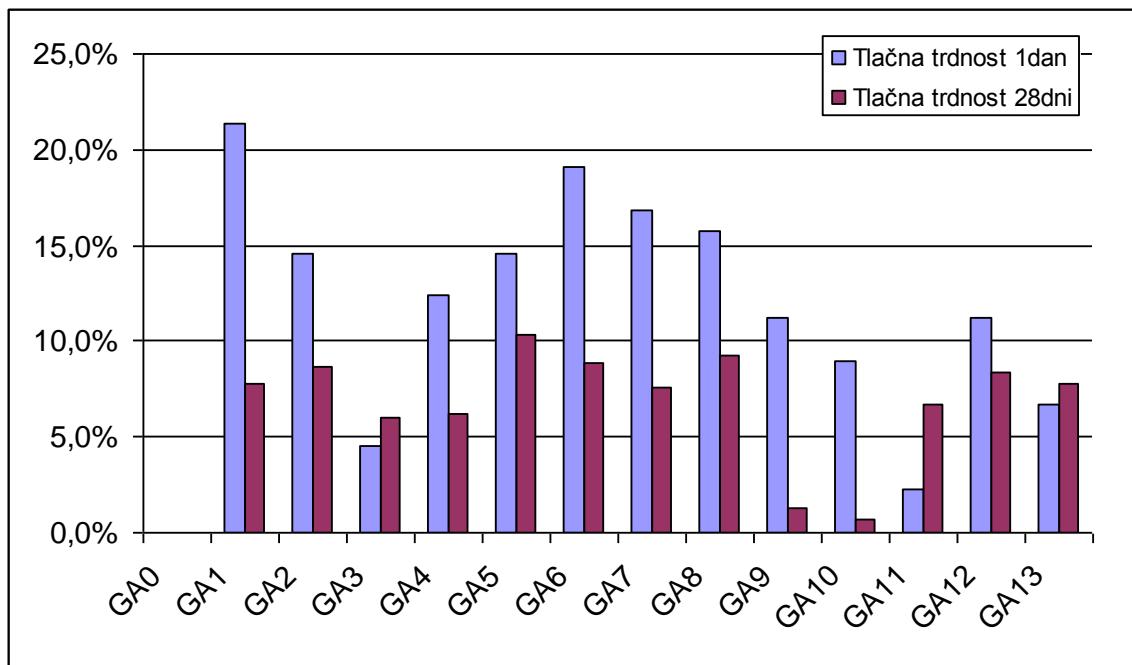


4 ANALIZA RELEVANTNIH REZULTATOV PREISKAV IN IZBIRA MLEVNEGA DODATKA:

Namen diplomske naloge so eksperimentalne preiskave vpliva različnih mlevnih dodatkov na relevantne lastnosti cementa CEM V ter pridobitev izkušenj z metodami za kontrolo kakovosti cementov in znanj s področja vezanja in strjevanja cementov. Opravljena je bila primerjava vpliva 13-ih mlevnih dodatkov na relevantne lastnosti cementa: tlačno trdnost, upogibno trdnost, obdelovalnost cementne paste ter vsebnost kloridov. Na podlagi dobljenih rezultatov smo priporočili izbiro mlevnega dodatka za cement CEM V /A (S-V-P) 42,5 N LH.

Na grafu 1 in 2 je prikazan vpliv mlevnih dodatkov na razvoj tlačne in upogibne trdnosti. Vsi mlevni dodatki so imeli, v primerjavi z etalonom, pozitivne učinke na začetno in končno trdnost cementa. Najboljši dodatki so dosegali povečanje 1 dnevne trdnosti med 15-20% in povečanje 28 dnevne trdnosti med 5-10%.

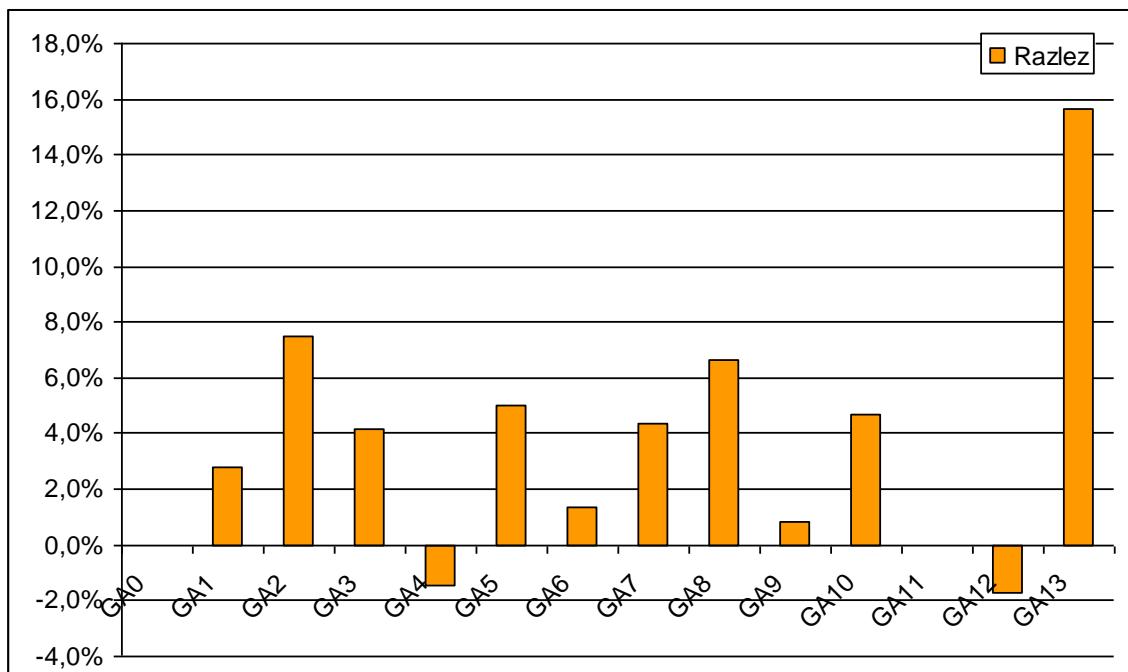
Graf 1 Vpliv mlevnih dodatkov na razvoj tlačne trdnosti



Na grafu 2 je prikazan vpliv mlevnih dodatkov na obdelavnost cementne paste (razlez). Dva dodatka (GA4 in GA12) sta znižala obdelavnost, večina dodatkov je rahlo izboljšala

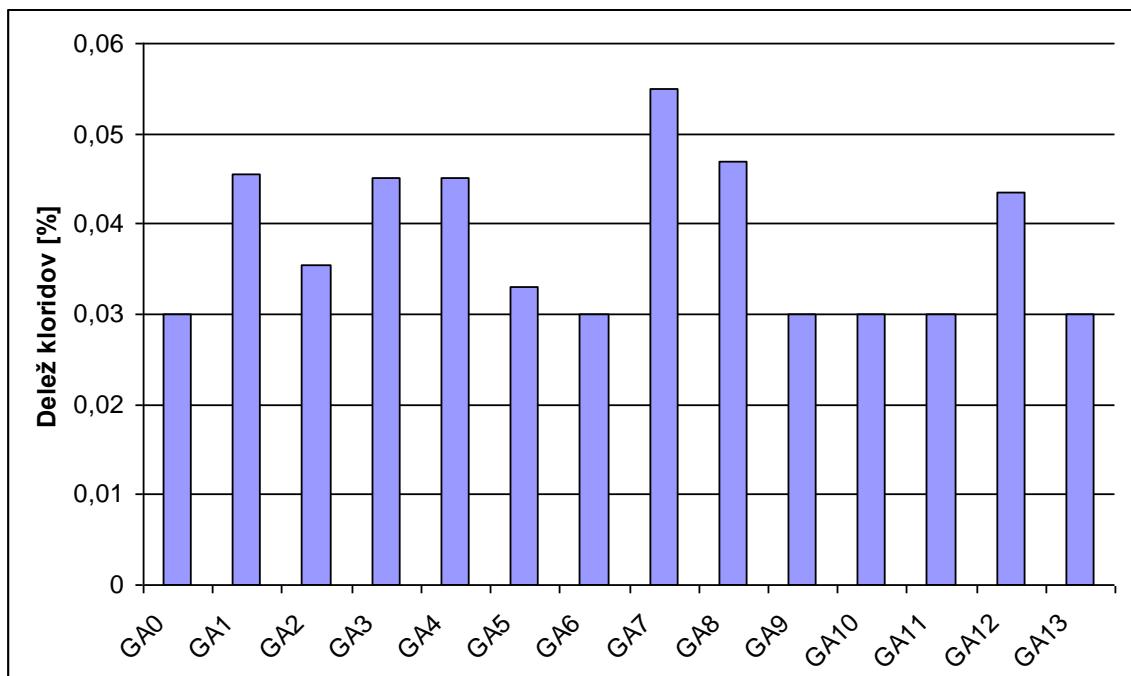
odelavnost, izstopal pa je dodatek GA13, ki je bistveno izboljšal razlez v primerjavi z etalonom.

Graf 2 Vpliv mlevnih dodatkov na razlez

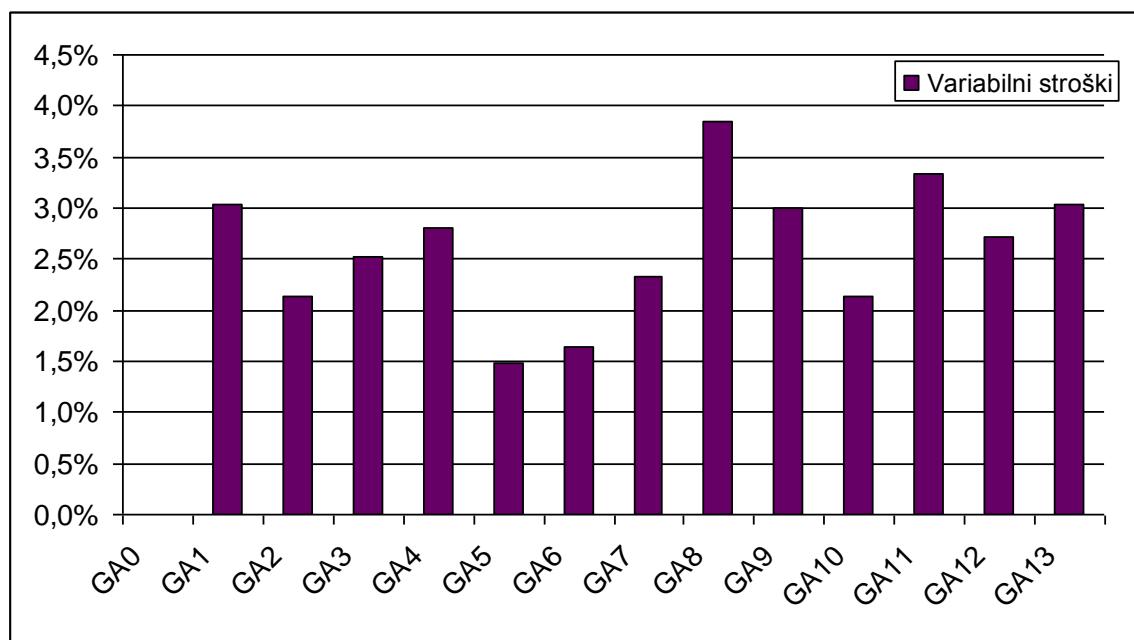


V sestavi cementa je v skladu z določili standarda SIST EN 197 dovoljeno do 0,1% kloridov. Določeni mlevni dodatki vsebujejo komponente na bazi kloridov. Na grafu 3 je predstavljen vpliv sestave mlevnega dodatka na delež kloridov v cementu. Vsi rezultati so bili pod mejo, ki jo določa standard.

Graf 3 Delež kloridov v sestavi cementa



Graf 4 Povečanje variabilnih stroškov cementa v odvisnosti od mlevnega dodatka



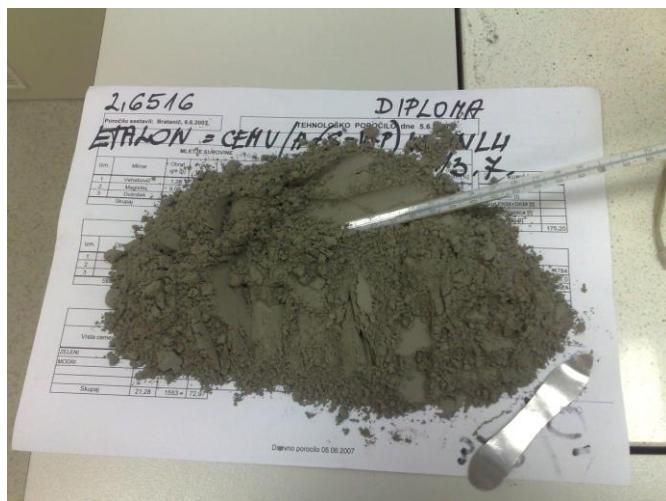
V grafu 4 je prikazano povečanje variabilnih stroškov cementa v odvisnosti od mlevnega dodatka.

Na podlagi rezultatov vpliva mlevnih dodatkov na lastnosti cementa in ekonomske učinkovitosti izstopata mlevna dodatka GA5 in GA6. Ekonomsko najbolj ugeden mlevni dodatek GA5 poveča 1-dnevno tlačno trdnost cementa za 15%, konsistenco cementne paste za 5%, nekoliko zmanjša čas začetka in čas konca vezanja cementa, vendar ne bistveno, vendar pa nekoliko poveča tudi delež kloridov. Za spoznanje dražji dodatek GA6 poveča 1-dnevno tlačno trdnost cementa za skoraj 20%, konsistenco cementne paste za 1,5% istočasno pa ne poveča deleža kloridov v cementu. Zato kot najprimernejši mlevni dodatek za cement CEM V priporočamo dodatek GA6.

5 SKLEP:

Cementna industrija je velik porabnik energije, hkrati pa s proizvodnjo klinkerja emitira precej toplogrednih plinov. Največ energije se porabi pri mletju (surovinske moke) in žganju klinkerja. Emisije toplogrednih plinov pa so visoke zaradi dekarbonatizacije apnenca pri žganju klinkerja.

V prihodnje je pričakovati, da bodo proizvajalci cementa razvijali cemente z nižjo vsebnostjo klinkerja (CEM III, CEM V, CEM IV) in s tem prispevali k trajnostnemu razvoju in varovanju okolja. Spremenjena sestava cementov bo vplivala na obnašanje betonov, tako v svežem kakor tudi v strjenem stanju. Kljub spremenjeni sestavi pa bo moral cement izpolniti zahteve proizvajalcev betona in sicer razvoj začetnih in končnih trdnosti, dobro obdelavnost betonov v svežem stanju in čim boljšo trajnost betonov.



Slika 26 Primerjalni cement CEM V/A (S-V-P) 42,5N LH

Opisani cementi (delež klinkerja pod 65%), imajo zaradi visoke vsebnosti dodatnih cementnih materialov nižje začetne trdnosti. Z obdelavnostjo betonov s tovrstnimi cementi praviloma ni problemov, poleg tega pa lahko dosegajo tudi dovolj visoke končne trdnosti in trajnosti.

Zato smo v okviru diplomske naloge študirali vpliv 13 različnih mlevnih dodatkov vodilnih proizvajalcev v EU predvsem na zgodnjo, 1-dnevno tlačno trdnost cementa CEMV/A (S-V-P) 42,5N LH. Istočasno smo analizirali vpliv obravnavanih dodatkov na ostale relevantne lastnosti cementov in cementnih past, kot so vsebnost kloridov, obdelavnost (razlez), normna

konsistenco, začetek in konec vezanja, prostorninska obstojnost in cena. Ugotovili smo, da dosežemo najboljšo razmerje med izboljšanjem relevantnih lastnosti cementa in ceno pri mlevnem dodatku GA6, ki poveča 1-dnevno tlačno trdnost cementa za skoraj 20%, konsistenco cementne paste za 1,5% istočasno pa ne poveča deleža kloridov v cementu in tem ne poslabša trajnosti betona.

VIRI:

Bokan Bosiljkov, V., Žarnić R. 2006. Izdelava metodologije za presojo varnosti inženirskeih pregrad odlagališča nizko in srednje radiaktivnih odpadkov, Končno poročilo. Ljubljana, Univerza v Ljubljani, Fakulteta za gradbeništvo in geodzijo, Katedra za preiskovanje materialov in konstrukcij: : 129str.

Cochet G., Paxton C., 2008. Grinding aids - Technical agenda, Trbovlje, Lafarge cement: 80str.

Dr Cau dit Coumes C., 2008. Basic of cement chemistry, Switzerland, ITC, Cement and cementitious materials in geological disposal of radioactive waste: 4-19str.

Hewlett, P.C, 2004. Lea's Chemistry of Cement and Concrete. Edward Arnold Ltd, Oxford OX2 8 DP: 1057str.

Hanžič L., 2008. Veziva. Maribor, Univerza v Mariboru, Fakulteta za gradbeništvo: 2,3.
www.fg.uni-mb.si/lucija/Gradiva-GI/06%20Veziva.ppt (9.9.2009)

Jovanovic I., 2004. Introduction to Cement Manufacturing. Vienna, Lafarge cement: 137str.

Kajič P., Bebar V., 2007. Določanje mehanskih lastnosti cementov (po EN 196-1, EN 196-3, 196-6), Trbovlje, Lafarge cement cementarna Trbovlje: 26str.

Ledinek, Petrič D. 2007. Avtomatski Blain aparat, Laserski granulometer, Trbovlje, Lafarge cement cementarna Trbovlje: 29 str.

Kališnik M., Petrič D. 2007. Navodila za uporabo avtomatskega Vicat aparata, Trbovlje, Lafarge cement cementarna Trbovlje: 12 str.

Skupina Lafarge. 2004. Predstavitev podjetja Lafarge cement d.d., Trbovlje, Lafarge cement cementarna Trbovlje: 172 str.

Žarnić R. 2005. Lastnosti gradiv. Ljubljana, Univerza v Ljubljani, Fakulteta za gradbeništvo in geodzijo, Katedra za preskušanje materialov in konstrukcij: 312str.

Žarnić R., Bosiljkov V., Bokan Bosiljkov V., Dujič B. 2008/2009. Gradiva vaje. Ljubljana, Univerza v Ljubljani, Fakulteta za gradbeništvo in geodzijo, Katedra za preskušanje materialov in konstrukcij: 142str.

SIST EN 197-1. 2002. Cement- 1.del: Sestava, zahteve, merilo in skladnosti za običajne cemente (izvleček)

SIST EN 197-1: 2001/A1 (junij 2004)