

UPORABA KEMIČNIH SADER V PROIZVODNJI CEMENTA

THE USE OF CHEMICAL BYPRODUCT GYPSUM IN THE CEMENT PRODUCTION

Tanja Ljubič Mlakar¹, Lojzka Reščič¹, Tatjana Pešič¹, Silvana Lazar¹, Dani
Podpečan², Andrej Stergaršek³

¹SALONIT ANHOVO, Gradbeni materiali, d.d., Vojkova 1, 5210 Anhovo, Slovenija

²CINKARNA, Metalurško kemična industrija Celje, d.d., Kidričeva 26, 3000 Celje, Slovenija

³INSTITUT "JOŽEF STEFAN", Odsek za anorgansko kemijo in tehnologijo, Jamova 39, 1000 Ljubljana, Slovenija

Prejem rokopisa - received: 2000-03-13; sprejem za objavo - accepted for publication: 2000-04-02

Kalcijev sulfat v različnih oblikah je obvezen dodatek vsem vrstam portlandskega cementa. Potreben je za regulacijo vezanja oziroma za preprečevanje trenutnega vezanja pri hidrataciji. Naravnih virov sadre v Sloveniji ni, zato cementarne to surovino uvažajo. Po drugi strani v nekaterih slovenskih podjetjih nastajajo velike količine odpadne kemične sadre. Tako na primer pri proizvodnji titanovega dioksida v Cinkarni Celje nastaja titanova sadra, pri razžvepljanju dimnih plinov v TE Šoštanj energetska sadra. Zamenjava naravne sadre s kemičnimi v cementni industriji, ki je v nekaterih evropskih cementarnah že vpeljana, pomeni zmanjševanje problema odlaganja tovrstnih materialov, za cementarne pa tudi možno pocenitev proizvodnje. V prispevku obravnavamo možnosti za uporabo dveh vrst kemičnih sader (titanova in energetska sadra) za proizvodnjo cementa. V eksperimentalnem delu smo potrdili, da bi bili obe obliki primerno nadomestilo uvožene naravne sadre. V zadnjem delu obravnavamo pogoje za praktično uvedbo kemične sadre v cementno industrijo.

Ključne besede: odpadna sadra, energetska sadra, titanova sadra, proizvodnja cementa

Calcium sulphate of different forms is the obligatory component of all types of portland cement. It acts as the setting regulator preventing flash setting due to fast reaction of aluminate with water. Since there is no natural source of gypsum in Slovenia, imported gypsum is used in cement plant. On the other hand in some industries in Slovenia chemical byproduct gypsum remain as a waste material in large quantities. For example, in the production of titan dioxide in Cinkarna Celje, so called titanogypsum is byproduced and in the process of desulfurisation in thermo power plant TE Šoštanj the flue gas desulphurisation (FGD) gypsum is formed. By using at least a part of waste chemical gypsum in cement industry the disposal problems in concerned industries will be limited and, on the other hand, the reduced production costs in cement plant can be expected. In the presentation the possibilities for the use of FGD gypsum and titanogypsum in the cement industry are discussed. In the experimental part of work it was proved, that both forms could be appropriate substitutes for the imported natural gypsum. Finally we establish also conditions for the actual introduction of chemical byproduct gypsums in the cement industry.

Key words: byproduct gypsum, FGD gypsum, titanogypsum, cement production

1 POMEN SULFATA ZA CEMENT

Hidratacija cementa¹ so spremembe, ki nastanejo po dodatku vode cementu. Kemijske reakcije, ki potekajo, niso le enostavne pretvorbe brezvodnih spojin v hidrate, ampak gre za zelo zapleten sistem, v katerem potekajo reakcije vzporedno. Mehanizmi reakcij vplivajo na kemijsko sestavo in mikrostrukturo nastalih spojin. Hidratacijo cementa lahko poenostavljeno opišemo s serijo reakcij med glavnimi klinkerjevimi minerali, navedenimi v **tabeli 1**, kalcijevim sulfatom, kalcijevim hidroksidom in vodo. Dodatek sulfata, navadno v obliki naravne sadre, je obvezen dodatek vsem cementom za

regulacijo vezanja. Čas vezanja je obdobje, v katerem še ne pride do večjega prirasta trdnosti in navadno poteče v prvih urah.

Pomen oznak, ki jih uporabljamo v tabeli 1 in tudi v nadaljevanju.

C - CaO, S - SiO₂, A - Al₂O₃, F - Fe₂O₃, S'' - SO₃,
H - H₂O

Pri začetnih fazah hidratacije igrata najpomembnejšo vlogo aluminatna in feritna faza (C₃A in C₄AF) ter njune reakcije s sulfatom, kalcijevim hidroksidom in vodo. Feritna faza (C₄AF) reagira podobno kot C₃A, le da počasneje. Te reakcije pomembno vplivajo na potek vezanja in tudi na razvoj zgodnjih trdnosti. Poenostavljeno lahko reakcije aluminatne faze opišemo z naslednjim modelom:

C₃A brez sulfata reagira z vodo zelo hitro. Pri sobni temperaturi nastajata spojini s sestavo C₂AH₈ in C₄AH₁₉. Nastale spojine so termodinamsko nestabilne in se spontano pretvorijo v spojino s sestavo C₃AH₆ po enačbi (2):

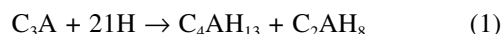
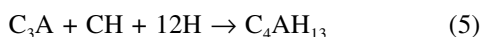
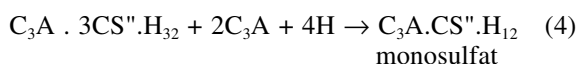
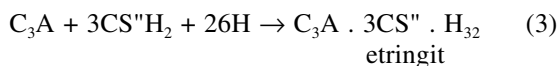


Tabela 1: Osnovni klinkerjevi minerali

Ime in formula	Oznaka
Trikalcijev silikat - alit 3CaO.SiO ₂	C ₃ S
Dikalcijev silikat - belit 2CaO.SiO ₂	C ₂ S
Trikalcijev aluminat 3CaO.Al ₂ O ₃	C ₃ A
Tetrakalcijev aluminat ferit 4CaO.Al ₂ O ₃ .Fe ₂ O ₃	C ₄ AF



S sulfatom (sadro) potekajo reakcije C_3A v dveh stopnjah. Nastajajo kalcijevi sulfoaluminat hidrati. V prvi stopnji nastaja etringit (3), v drugi, ko se porabi ves sulfat, pa etringit reagira dalje in tvori monosulfat (4), vzporedno iz aluminata in $Ca(OH)_2$ nastaja spojina C_4AH_{13} , ki tvori z monosulfatom trdno raztopino:



Dodatek sulfata upočasnjuje reakcijo C_3A , $Ca(OH)_2$ pa ta učinek še povečuje. Taylor¹ navaja številne razloge za vpliv sulfata in $Ca(OH)_2$ na potek hidratacije C_3A . Eden od osnovnih naj bi bil nastanek zaščitne plasti etringita na površini zrn cementa, ki zavirajo nadaljnje reakcije.

Če cementu dodamo premalo sadre, lahko pride do **trenutnega vezanja**, pri čemer se sprošča veliko toplote, cement izgubi plastičnost tudi ob nadaljnjem mešanju in povzroča manjši razvoj trdnosti. Trenutno vezanje spremljajo pospešena reakcija aluminatne in feritne faze po enačbah (1) in (2) ter nastanek monosulfata. Drugi neželen pojav je **lažno vezanje**, ki nasprotno od trenutnega vezanja ne povzroča večjega razvoja toplote, material ob mešanju ponovno pridobi plastičnost in tudi vpliv na trdnost ni znaten. Pojavi se, če je v cementni zmesi preveč kalcijevega sulfata v obliki hemihidrata, ki se rehidrira v sadro (sekundarna sadra). Če količina sekundarne sadre ni prevelika, se ponovno raztopi pri mešanju. Hemihidrat lahko nastane zaradi previsoke temperature med mletjem cementa. Za vsak klinker in vir sulfata lahko določimo optimalno količino sulfata za razvoj zgodnjih trdnosti. Ta optimum je za večino cementov v mejah 3 - 5%.

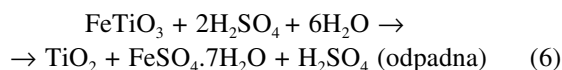
2 VIRI KEMIČNIH SADER V SLOVENIJI IN NJIHOV NASTANEK

V nekaterih proizvodnih procesih nastajajo kot stranski produkt velike količine odpadnih (kemičnih) sader, ki jih navadno odlagajo na deponijah. Zaradi naraščajoče skrbi za okolje imetniki odpadnih sader iščejo možnosti za njihovo uporabo⁵⁻¹⁵. Ena od možnosti je uporaba v cementni industriji, kjer v nekaterih cementarnah po Evropi že nadomeščajo naravno sadro s kemično.

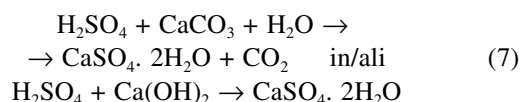
V Sloveniji, ki nima naravne sadre in jo zato cementarne uvažajo iz sosednjih dežel, obstajata sedaj dva večja vira kemičnih sader. V Cinkarni Celje nastaja v postopku nevtralizacije odpadne žveplove kisline pri proizvodnji titanovega dioksida večja količina titanove sadre. Pri razžvepljanju dimnih plinov v termoelektrarni Šoštanj pa nastaja energetska sadra, ki jo nemško

govoreči imenujejo REA - GIPS, kar pomeni Rauchgas Entschwefelungs Anlagen Gips, angleško govoreči pa FGD - Gypsum, kar pomeni Flue Gas Desulphurisation Gypsum. Zaradi specifičnih razmer pri rudarjenju v Premogovniku lignita Velenje sedaj vso energetsko sadro iz razžvepljanja dimnih plinov v TE Šoštanj porabi premogovnik za zasipavanje rudniških posedkov. Tako je sedaj v Sloveniji najpomembnejši vir **titanova sadra iz proizvodnje TiO_2** .

Pri proizvodnji titanovega dioksida¹⁵ v Cinkarni Celje po sulfatnem postopku iz ilmenita in titanove žindre ostajajo odpadna žveplove kisline in odpadne kisle odplake (reakcija 6). Kisline nevtralizirajo dvostopenjsko z apnenecem in apnom (reakcija 7), nastalo blato pa mokro odlagajo na odlagališče sadre, ki se pospešeno polni. Zato mora Cinkarna Celje v najkrajšem času bodisi sanirati odlagališče ali pa poiskati druge možnosti za uporabo odpadne sadre, kar bi lahko bila med drugim uporaba v cementni industriji.



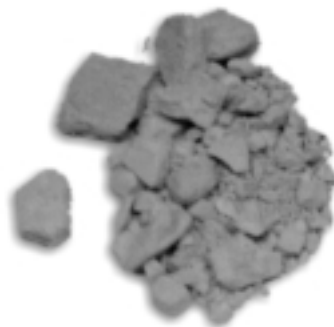
Nevtralizacija se izvaja po dvostopenjskem postopku z apnenčevom moko in apnenim mlekom:



Pri prvi stopnji nevtralizacije nastaja okrog 100.000 ton $CaSO_4 \cdot 2H_2O$. Sadra iz prve stopnje nevtralizacije je razmeroma čista, svetle krem barve, medtem ko je nevtralizacijsko blato po drugi stopnji onesnaženo z železovimi spojinami, ki dajejo produktu značilno rjavo rdečo barvo. Za uporabo v cementni industriji bi bila uporabna titanova sadra iz prve stopnje nevtralizacije, imenovana bela titanova sadra (**slika 1**).

3 VPLIVI KEMIČNIH SADER NA HIDRATACIJO CEMENTA

Bensted²⁻⁴ obravnava vplive kemične sadre na hidratacijo cementa primerjalno z uporabo naravnih sader. Splošne ugotovitve so:



Slika 1: Neoprana bela titanova sadra iz Cinkarne Celje
Figure 1: The unwashed white titanogypsum sample from Cinkarna Celje

- kemične sadre podaljšujejo začetne in končne čase vezanja v primerjavi z naravnimi,
- kemične sadre povečujejo porabo vode za standardno konsistenco v primerjavi z naravnimi,
- trdnosti cementov so primerljive in zadovoljive tako za kemične kot za naravne sadre.

Z raziskavami je Bensted ugotovil, da z uporabo kemičnih sader nastaja več etringita, ki vpliva na porabo vode za standardno konsistenco. Standardna konsistenca pa je lahko odvisna še od drugih dejavnikov, npr. specifične površine, porazdelitve velikosti delcev, anhidrita itd. Vpliv kemičnih sader na podaljšanje začetka in konca časa vezanja povezuje Bensted z upočasnjenimi reakcijami pri hidrataciji, kar pa ne vpliva na končno trdnost cementa. Posamezne vrste kemičnih sader kažejo nekoliko različne vzorce vedenja, npr. iz literature²⁻⁴ je razviden samo vpliv titanove sadre na čas vezanja.

Tako se za uporabo kemičnih sader za proizvodnjo cementa postavlja vprašanje, kakšni so vplivi na cement ob njihovi uporabi in ali je možno popolno nadomeščanje naravne sadre s kemično.

4 EKSPERIMENTALNI DEL

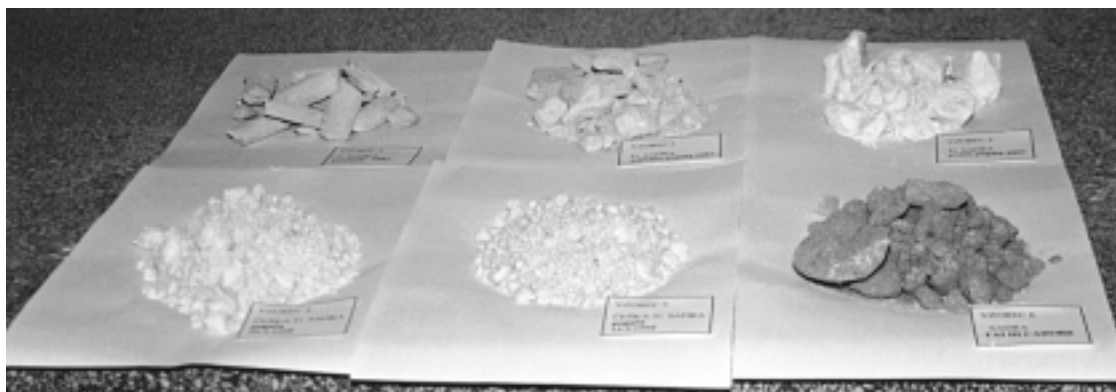
V eksperimentalnem delu smo poskušali odgovoriti na zastavljeno vprašanje za energetska sadra iz TE Šoštanj ter belo titanovo sadro iz Cinkarne Celje. V

Termoelektrarni Šoštanj je bil odvzet vzorec dekantirane suspenzije energetske sadre iz procesa razžvepljanja dimnih plinov. Vzorec neoprane pogače bele titanove sadre pa smo dobili z mobilno poskusno filtrsko napravo v Cinkarni Celje. Preiskave smo izvedli na mešanicah laboratorijsko pripravljenega cementa z obema kemičnima sadrama in z naravno sadro, ki se v cementarni uporablja v redni proizvodnji. Karakterizirali smo vzorce posameznih sader ter v ta namen uvedli tudi ustrezne kontrolne metode. Pri vzorcih sader smo določili vlago in kemično sestavo (**tabela 2**).

Tabela 2: Kemična sestava vzorcev energetske sadre iz TE Šoštanj in pogače bele titanove sadre iz Cinkarne Celje, v mas. %

Sestavina	Energetska sadra (mas. %)	Titanova sadra (mas. %)
Vešana voda	19,4	19,7
CaSO ₄ ·2H ₂ O	92,5	94,0
SO ₃	45,1	44,9
SiO ₂	0,3	0,3
Al ₂ O ₃	0,4	0,5
Fe ₂ O ₃	0,2	0,8
CaO	33,6	32,5
MgO	0,2	0,4

Iz analiz obeh vzorcev kemičnih sader je razvidno, da gre v obeh primerih za zelo čist CaSO₄·2H₂O brez škod-



Slika 2: Vzorci titanovih in naravnih sader za izdelavo umeritvenih krivulj za analize z RFA

Figure 2: Titanogypsum and natural gypsum samples for the preparation of calibration curves for RFA analysis

Tabela 3: Rezultati preiskav laboratorijsko pripravljenih cementov z vzorci energetske sadre iz TE Šoštanj, neoprane pogače bele titanove sadre iz Cinkarne Celje in naravne sadre

SESTAVA (mas. %)		Vsebnost SO ₃ (mas. %)	Ostanek na situ 90 μm (mas. %)	Voda za standardno konsistenco (mas. %)	Vezanje (min)		Upogibna trdnost (MPa)		Tlačna trdnost (MPa)	
Klinker	Sadra				Pričetek	Konec	3 dni	28 dni	3 dni	28 dni
95%	5% naravna	2,72	4,40	25,3	170	240	6,0	8,0	36,5	55,8
95%	5% energetska	2,97	4,50	25,0	165	230	6,0	7,7	38,6	53,6
97%	3% energetska	2,06	4,75	24,8	160	230	5,8	7,5	34,7	52,6
95%	5% naravna	2,7	6,80	24,5	145	210	5,1	7,1	27,4	47,5
95%	5% titanova	3,0	5,25	24,6	150	215	5,4	7,3	29,8	49,5
97%	3% titanova	2,3	5,00	24,1	120	170	4,6	7,3	24,5	47,7

ljivih primesi. Naravna sadra, ki jo sedaj uporabljamo v Salonitu Anhovo, vsebuje 60-70% $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. V praksi bi to lahko pomenilo, da je potrebna nižja dozacija teh sader v primerjavi z naravno. V vzorcu titanove sadre smo ugotovili tudi količino težkih kovin z rentgensko fluorescenčno analizo (RFA). Izkazalo se je, da je nekoliko povišana le količina titana.

Za kasnejše spremljanje kakovosti kemičnih sader v industrijski uporabi smo v Salonitu Anhovo uvedeli metodo analize z RFA za naslednje elemente: S, Fe, V, Ti, P, Na, K, Mn, Mg, Cr, Zn, Pb, Cu, Ba in Cl. Umeritvene krivulje za posamezne elemente so bile izdelane na osnovi rezultatov kemičnih analiz različnih vzorcev titanovih sader in vzorcev naravne sadre. Analize so bile narejene na Kemijskem inštitutu v Ljubljani. Vzorce titanove sadre so priskrbeli v Cinkarni Celje, vzorce naravne sadre pa smo vzeli iz redne proizvodnje cementa v Salonitu Anhovo (slika 2).

Cement, ki smo ga uporabili pri poskusih, je bil čist, mlet v laboratorijskem mlinu. Dodani so bili različni masni deleži kemičnih sader in naravne sadre. Tako dobljeni cementi so bili preskušeni po standardnih metodah kontrole kakovosti cementa.

Ker ima naravna sadra 60-70% kalcijevega sulfata dihidrata, kemične pa bistveno več, je bila v pripravljenih vzorcih tudi različna količina sulfata, in sicer ga je bilo največ v vzorcih s 5% kemične sadre, najmanj pa v vzorcih s 3% kemične sadre.

V primeru energetske sadre je prišlo glede na sestavo z naravno sadro do manjšega padca končnih trdnosti, ki pa so še vedno zadovoljive, ter do manjšega padca začetne tlačne trdnosti v primeru uporabe 3% energetske sadre. Padec začetne tlačne trdnosti je lahko posledica manjše količine sulfata, padec končnih trdnosti pa je lahko posledica tudi drugih vplivov, npr. različne pomletosti vzorcev itd. Časi vezanja in voda, potrebna za standardno konsistenco, se niso spremenili (tabela 3).

V primeru uporabe titanove sadre glede na vzorec z naravno sadro ni bilo bistvenih sprememb pri vodi, potrebni za standardno konsistenco. Pri časih vezanja je prišlo pri vzorcu s 5% titanove sadre do rahlega povečanja, pri vzorcu s 3% titanove sadre pa do rahlega znižanja. Podaljšanje časa vezanja ob uporabi različnih vrst kemičnih sader navaja že Bensted²⁻⁴ kot značilno, nihanja pa so lahko v tem primeru posledica tudi različnih vsebnosti sulfata v posameznih vzorcih. Manjšo vsebnost sulfata lahko navedemo tudi kot razlog za rahlo znižanje začetne tlačne trdnosti vzorca s 3% titanove sadre. Končne trdnosti se ob uporabi titanove sadre niso spremenile, ob uporabi 5% sadre so se celo povečale glede na cement z naravno sadro.

Splošen sklep je, da bi bili sadri iz obeh virov lahko primeren nadomestek naravne sadre, saj dajeta zadovoljive končne lastnosti cementa v primerjavi z naravno sadro, pogoje uporabe in dovoljeno stopnjo nadomeščanja naravne sadre s kemičnimi, pa bo treba definirati v obdobju uvajanja v proizvodnjo.

5 POGOJI ZA INDUSTRIJSKO ZAMENJAVO NARAVNE SADRE S KEMIČNO

Pred dejansko vpeljavo kemične sadre v proizvodnjo cementa je treba odgovoriti še na nekatera vprašanja, npr. kakšna je najprimernejša oblika kemične sadre za uporabo v proizvodnji cementa. V primeru, da uporabimo nekosovne oblike, pa še: kakšna je dopustna maksimalna vlažnost kemične sadre in v povezavi s tem, kakšna je primerna granulacija. Ta dva parametra definirata naravo materiala, npr. pretočnost in lepljenje materiala ter zahtevata ustrezen način skladiščenja, transporta, način dozacije v mline cementa ter obratovanje cementnega mlina. Vprašati se moramo tudi, ali obstaja možnost povišane radioaktivnosti. V tem delu smo se omejili predvsem na uporabo titanove sadre iz Cinkarne Celje, kot trenutno najpomembnejšega razpoložljivega vira.

5.1 Oblika kemične sadre

Kemične sadre lahko uporabljamo za dodatek cementom v dveh oblikah:

- **kosovna**, npr. granule, brikete, in druge^{5,9,10,15}, kar pomeni, da jih proizvajalec dodatno pripravi, za kar je potrebna investicija pri imetniku kemične sadre za postopke sušenja, granuliranja in briketiranja. Takšne oblike sader se v cementni industriji lahko uporabljajo na enak način kot naravne, kar pomeni, da v cementarni ni potrebna nikakršna investicija in
- **nekosovne** pogače filtracije ali dekantacije^{6,7,15}, deloma osušene oblike. V takšni obliki so navadno na voljo energetske sadre, podobna bi bila tudi titanova sadra iz Cinkarne Celje. V tem primeru sadro pripravimo v obliki, ki jo lahko doziramo v mlevne sisteme v cementarni (npr. s filtracijo suspenzije). Priprava za imetnike sader pomeni le investicijo za postopek izsuševanja sadre ter eventualno prireditev postopkov za pridobivanje sadre s primerno granulacijo, ki omogoča sušenje do ustrezne vlage^{7,8,14}. Te oblike niso ugodne za manipulacijo (skladiščenje, transport itd.). V cementarni je v tem primeru treba prirediti postopke skladiščenja in doziranja, kar pomeni za cementarno določeno investicijo^{12,13,15}.

Razlika med obema oblikama je v ceni sader, kjer so kosovne oblike navadno dražje od nekosovnih, ki za pripravo zahtevajo od imetnikov manjši vložek energije. Če pogledamo tudi s stroškovnega vidika, je daljnoročno racionalnejša druga oblika, kar je povezano tudi s tem, da ni racionalno drobnozrnato sadro granulirati v kosovno, da jo nato v cementarni zopet meljemo v prah.

Najenostavnejša in tudi najbolj racionalna možnost bi bila, če bi se dalo v cementarnah uporabiti pogačo neoprane titanove sadre iz prve stopnje nevtralizacije, pri čemer bi morala Cinkarna Celje še vpeljati postopek njenega izsuševanja (filtriranja), cementarna pa bi vpeljala za uporabo tovrstne sadre enake postopke, kot

jih že imajo za energetske sadro nekatere cementarne npr. v Avstriji.

Za preverbo te možnosti so v preteklih letih v Cinkarni Celje že izvedli poskuse pridobivanja primerne oblike titanove sadre s pilotnimi filtrskimi napravami (1997) ter ugotavljali vlažnost in granulacijo različnih pridobljenih vzorcev. Pridobili so vzorce takoimenovane neoprane bele titanove sadre in oprane (dodatno izpiranje pogače s čisto vodo). Za primerjavo so preiskali tudi vzorce bele titanove sadre češkega proizvajalca titanovega dioksida, ki že ima vpeljan postopek separacije delcev sadre na centrifugi z izločitvijo malih delcev (simulirana hidrociklonska separacija).

5.2 Vlaga kemične sadre

V različnih tako pridobljenih vzorcih smo v Cinkarni Celje in Salonitu Anhovo določali vsebnost vlage preostalega filtrata v pogači (tabela 4). Pri tem smo uporabili nekoliko različne gravimetrične metode. Poudariti pa je treba, da pri izbrani metodi ne pride do kalcinacije oziroma prehoda dihidrata $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ v polhidrat $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$, kar se dogaja že pri temperaturi 40°C počasneje ter pospešeno pri višjih temperaturah. V Cinkarni Celje sta bili za merjenje vlage v različnih vzorcih kemičnih sader izbrani naslednji metodi:

- A sušenje v laboratorijskem sušilniku pri 45°C preko noči
- B sušenje na tehtnici z IR-sušilnikom pri 45°C toliko časa, da v roku 2 minut ni več spremembe mase. Metoda je običajna za določanje vlage v materialih za gradbeništvo ali v pogačah po postopkih filtracije ali odvodnjavanja - zgoščevanja.
- V Salonitu pa je bila vlaga določena pri različnih vzorcih sader s kontrolno metodo, ki jo uporabljamo za redne preiskave naravne sadre:
- C sušenje pri 40°C do stalne mase.

Tabela 4: Vlaga, določena po različnih metodah (A,B,C) v različnih vzorcih titanovih sader, povprečja več meritev, v mas.%

VZOREC	METODA		
	A	B	C
Bela neoprana pogača titanove sadre, Cinkarna Celje	17,0	16,5	17,4
Bela oprana pogača titanove sadre, Cinkarna Celje	18,5	17,4	14,6
Pogača bele titanove sadre, Češka	-	-	11,0

Iz rezultatov meritev lahko povzamemo, da češka sadra vsebuje najmanj vlage, kar je posledica izločanja manjših delcev v postopku priprave. Energetske osušene sadre vsebujejo navadno nekaj nad 10 mas.% vlage.

5.3 Velikost delcev kemične sadre

V Cinkarni Celje so izvedli tudi meritve porazdelitve velikosti delcev pri svežih vzorcih titanovih sader in jih

primerjali z velikostjo delcev češke titanove sadre (tabela 5).

Tabela 5: Porazdelitve velikosti delcev v pogačah belih titanovih sader. Analize so bile narejene z instrumentom Malvern SB 0D pri uporabi etilnega alkohola kot disperznega medija, ultrazvoka s trajanjem 1 min. Velikosti so podane v μm .

- A Povprečna velikost delcev
- B 90% delcev manjših od podane vrednosti velikosti delcev
- C 10% delcev manjših od podane vrednosti velikosti delcev
- D 50% delcev manjših od podane vrednosti velikosti delcev
- E Specifična površina delcev v m^2/cm^3

VZOREC	A	B	C	D	E
Bela, neoprana pogača titanove sadre, Cinkarna Celje	27,90	59,52	5,45	21,15	0,5265
Bela, oprana pogača titanove sadre, Cinkarna Celje	27,17	57,60	5,28	20,67	0,5374
Pogača bele titanove sadre, Češka	98,11	190,22	12,96	88,08	0,2307
Teoretsko možno povečanje velikosti delcev za neoprano belo titanovo sadro, Cinkarna Celje	32,73	59,34	14,01	26,33	0,2463

Meritve porazdelitve velikosti delcev kažejo, da je češka sadra v povprečju najbolj debeložrnata (velikost delcev skoraj $100 \mu\text{m}$), kar je primerljivo z znanimi podatki za osušene energetske sadre, medtem ko je titanova sadra iz Cinkarne Celje bolj drobnožrnata. V zadnji vrstici tabele 5 je teoretsko prikazan možen porast velikosti delcev pri vzorcu neoprane pogače bele titanove sadre Cinkarne v primeru, če bi postopek pridobivanja modificirali po vzoru češkega proizvajalca. Dodatno povečanje velikosti delcev pa bi po potrebi lahko povzročila sama sprememba načina nevtralizacije s spremenjeno kinetiko reakcije, ki bi omogočila povečano rast kristalov - delcev sadre.

Končno dosežena količina preostale vlage v filtrirani sadri je odvisna od velikosti delcev. V industrijskem merilu bo treba preveriti, ali je bela pogača titanove sadre iz Cinkarne Celje uporabna že pri obstoječi vlažnosti. V primeru, da obstoječa oblika ne bo omogočala primernih načinov manipulacije (skladiščenje, transport, dozacija v mline cementa, obratovanje cementnih mlinov) v primerjavi z energetskimi sadrami, bo treba pogačo bele titanove sadro pripraviti v modificirani obliki. Za to obstajata dve možnosti: dodatno odstranjevanje drobnih delcev sadre oziroma modifikacija postopka obarjanja kemične sadre na način, ki omogoča pripravo bolj debeložrnate sadre. Kot dodatna možnost pa še vedno ostaja uporaba kosovne, briketirane titanove sadre, katere uporabnost je bila nedvomno potrjena že s poskusi v preteklih letih, ko je Cinkarna Celje v ta namen poskusno količino kemične sadre briketirala¹⁵.

5.4 Radioaktivnost kemične sadre

V Evropi ni enotne mejne vrednosti radioaktivnosti za gradbene materiale. Največ držav predpisuje, da je material primeren za gradbeništvo, če je izračunan ekvivalent radioaktivnosti pod 350 Bq/kg. Predpisana meja v Sloveniji je 400 Bq/kg. V Zavodu RS za varstvo pri delu iz Ljubljane (ZVD) so pri svežih vzorcih pogač titanovih sader iz Cinkarne Celje merili specifično aktivnost radionukleidov. Neoprana pogača bele titanove sadre iz Cinkarne Celje ima izmerjen in izračunan ekvivalent radiaktivnosti 19,9 Bq/kg, kar je dvajsetkrat manj od dovoljene meje. Iz komentarja rezultatov meritev sledi, da imajo titanove sadre manjšo vsebnost radionuklidov od naravne radioaktivne kontaminacije vsakdanjega človekovega okolja.

6 SKLEP

Z raziskavami smo potrdili, da sta energetska sadra iz TE Šoštanj ter bela titanova sadra iz Cinkarne Celje po kemični sestavi bolj čista od uporabljenih naravnih, kar pomeni, da bi njihova uvedba v proizvodnjo cementa pomenila manjšo porabo te surovine in s tem nižje stroške. Preskusi laboratorijsko pripravljenih cementov so pokazali, da se ob uporabi obeh virov kemičnih sader končne lastnosti cementov ne poslabšajo.

Preverjeni so bili nekateri pogoji za uvedbo titanove sadre v industrijsko uporabo: pripravljene preskusne količine bele titanove sadre, izvedene meritve vlage ter porazdelitve velikosti delcev, ki smo jih primerjali s češko titanovo sadro in osušeno energetsko sadro. Za spremljanje kakovosti sader je bila vpeljana hitra analiza z RFA. Izmerjena je bila radioaktivnost vzorcev titanove sadre kot najpomembnejšega vira v Sloveniji, ki je pokazala, da so izmerjene vrednosti daleč pod dovoljenimi mejami. Pridobljeni podatki bodo osnova za nadaljnji potek projekta v industrijskem obsegu, kjer bomo z industrijskimi poskusi posamezne parametre (odločitev o najprimernejši obliki titanove sadre,

maksimalna vlaga in s tem potrebna porazdelitev velikosti delcev, potrebne spremembe postopka v proizvodnji cementa itd.) natančno opredelili.

7 LITERATURA

- ¹ H.F.W. Taylor, *Cement Chemistry*, 2nd edition, Thomas Telford Services Ltd., London, **1997**
- ² J. Bensted, Effect of by-product titanogypsum in Portland cement, *Chemistry and Industry*, 17 (**1980**) May, 419-420
- ³ J. Bensted, Early hydration behaviour of Portland cement containing chemical by-product gypsum, *World Cement Technology*, December (**1979**) 404-410
- ⁴ J. Bensted, Early hydration of portland cement containing tartaro- and titanogypsum, *Cement and Concrete Research*, 11 (**1981**) 219-226
- ⁵ Synthetic Gypsum from Sardinia, *European Cement and Construction Materials*, May (**1998**) 22-23
- ⁶ T. Mallon, REA - Gips - Technische und wirtschaftliche Aspekte eines Sekundärrohstoffs, Teil 1, *ZKG International*, (**1998**) 4, 220-228
- ⁷ T. Mallon, REA - Gips - Technische und wirtschaftliche Aspekte eines Sekundärrohstoffs, Teil 2, *ZKG International*, (**1998**) 5, 272-278
- ⁸ H.-G. Burek, G.Leidner, Vom Kalkstein zur Rauchgasentschwefelung über die REA-Gipscalciniierung zu hochwertigen Gipsprodukten, *ZKG International*, (**1999**) 2, 98-105
- ⁹ B.T.J. Stoop, J.A. Larbi, W.M.M. Heijnen, Compaction of FGD-gypsum, *ZKG International*, (**1996**) 3, 158-164
- ¹⁰ H. Jurkowitsch, P. Schlagowsky, German gypsum company - 20 years international construction, *ZKG*, (**1989**) 5, 525-255
- ¹¹ H.H.Nijhof, J.P.J. Ruijgrok, The Eurosilo Concept Fitting Well in F.G.D. Gypsum Logistics, *Bulk Solids Handling*, 10 (**1990**) 2, 165-168
- ¹² H. Wright, Large Scale Handling of Bulk materials, *Bulk Solids Handling*, 10 (**1999**) 1, 177-180
- ¹³ D.P. Lindroth, W.R. Berglund, Microwave drying of flue gas desulfurized (by-product) gypsum, *International Journal of Surface Mining*, 9 (**1995**) 169-177
- ¹⁴ R. Pendrous, Handling the hot potato of FGD gypsum, *Process Engineering*, January **1990**, 44-45
- ¹⁵ D. Dimic, S. Droljc, J. Šuput, M. Pelan, D. Podpečan, S. Ojdonič, V. Ružič, The study of the use of chemical byproduct gypsum in the cement production, **1986**