



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ
ΤΟΜΕΑΣ Ι : ΧΗΜΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ
ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΑΝΟΡΓΑΝΗΣ ΚΑΙ ΑΝΑΛΥΤΙΚΗΣ ΧΗΜΕΙΑΣ



**“Χρήση τέφρας πυθμένα ελιάς ως υποκατάστατο τσιμέντου
και περιβαλλοντική εκτίμηση μέσω ανάλυσης κύκλου ζωής”**

**ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ
ΒΑΣΙΛΙΚΗΣ ΣΚΛΗΒΑΝΙΤΗ**

ΕΠΙΒΛΕΠΟΥΣΑ ΜΑΡΓΑΡΙΤΑ ΜΠΕΑΖΗ-ΚΑΤΣΙΩΤΗ
ΚΑΘΗΓΗΤΡΙΑ ΕΜΠ

Αθήνα

Σεπτέμβριος 2016

*Και τώρα που ξεμπερδέψαμε πιά με τα μεγάλα λόγια, τους άθλους, τα όνειρα,
καιρός να ξαναγυρίσουμε στη ζωή μας...*

... εξάλλου άνθρωπος είμαι κι εγώ, χρειάζομαι λίγη μέριμνα:

ένα όνειρο ή μια μητέρα ή έστω μια ξαφνική περιφρόνηση...

...με τί ν' ασχοληθώ που η δημιουργία του κόσμου είχε κιόλας τελειώσει.

Αντίο, λοιπόν.

Ας ανοίξουμε την ομπρέλα μας κι ας περάσουμε βιαστικά

το τέλος μιάς εποχής.

Οπωσδήποτε θα είχα κάνει μεγάλα πράγματα στη ζωή μου,

αλλά είχα γεννηθεί πολύ απασχολημένος...

“Ο τυφλός με το λύχνο”

Τάσος Λειβαδίτης

Πρόλογος

Η παρούσα Διπλωματική Εργασία εκπονήθηκε στα πλαίσια του εκπαιδευτικού προγράμματος σπουδών της Σχολής Χημικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου. Το θέμα προτάθηκε από τη Καθηγήτρια Μαργαρίτα Μπεάζη-Κατσιώτη, Καθηγήτρια της Σχολής Χημικών Μηχανικών. Θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά την Καθηγήτρια Μαργαρίτα Μπεάζη-Κατσιώτη όχι μόνο, την επιστημονική της καθοδήγηση, αλλά κυρίως για την αμέριστη συμπαράσταση και βοήθεια, που ήταν έτοιμη να μου προσφέρει ανά πάσα στιγμή. Για τον άμεσο και εγκάρδιο τρόπο προσέγγισης της απέναντί μου, που έκανε όλο το περιβάλλον της σχολής πιο οικείο και για την εμπιστοσύνη που μου έδειξε σε καθημερινή βάση και την εμπιστοσύνη που μου έδωσε για τον εαυτό μου να διαχειριστώ οτι απαιτούσε η εκπόνηση της διπλωματικής μου.

Επίσης, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον Υποψήφιο Διδάκτορα κ. Δημήτριο Βελισσαρίου για την υπομονή του και για τις πολύτιμες συμβουλές του, τόσο για την εκπόνηση της διπλωματικής, όσο και για τη ζωή και τον Δρ. κ. Ν. Κατσιώτη για την άψογη συνεργασία του και την αμεσότητα του. Τους ευχαριστώ και τους δύο για το χρόνο που μου αφιέρωσαν, καθώς και για τη βοήθεια που μου παρείχαν, όποτε την χρειάστηκα, για τις ανάγκες της παρούσας εργασίας.

Ιδιαίτερες ευχαριστίες θα ήθελα να δώσω για τη πολύτιμη βοήθεια τους στους Δρ. Π.Τσακίριδη (Ε.ΔΙ.Π) του Εργαστηρίου Μεταλλογνωσίας της Σχολής Μηχανικών Μεταλλείων - Μεταλλουργών Ε.Μ.Π. Από την εταιρία TITAN A.E. τον Δρ. Δημήτρη Παπαγεωργίου, Διευθυντή Έρευνας και Ανάπτυξης του Ομίλου, τον κ. Νίκο Πιστοφίδη, Προϊστάμενο Ποιοτικού Ελέγχου και Υπεύθυνο Διαχείρισης Ποιότητας και τον κ. Θανάση Αγάθη, μέλος του Εργαστηρίου Τσιμέντου και Κονιαμάτων στο Εργοστάσιο Καμαρίου της TITAN A.E., για τον χρόνο τους, την εμπειρία, τις γνώσεις και τη βοήθεια που μου προσέφεραν απλόχερα.

Τέλος θα ήθελα να ευχαριστήσω την Οικογένειά μου, που μου έδωσε τη δυνατότητα να σπουδάσω και που πάντα με την αγάπη της και τις συμβουλές με στήριζε και με στηρίζει στη ζωή μου και όλους τους συμφοιτητές και φίλους μου που βρίσκονται στο πλευρό μου πάντα.

Βασιλική Σκληβανίτη
Σεπτέμβριος 2016

Περιεχόμενα

ΠΕΡΙΛΗΨΗ.....	1
ABSTRACT.....	2
A. Γενικό Θεωρητικό.....	3
1. ΤΣΙΜΕΝΤΟ	3
1.1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....	3
1.2. ΙΣΤΟΡΙΑ ΤΟΥ ΤΣΙΜΕΝΤΟΥ.....	4
1.3. ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΑ ΤΣΙΜΕΝΤΟΥ	4
1.4. ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΤΟΥ ΤΣΙΜΕΝΤΟΥ.....	5
1.4.1. ΠΡΩΤΕΣ ΥΛΕΣ ΚΑΙ ΣΥΝΘΕΣΗ ΦΟΡΤΙΟΥ	9
1.5. ΕΨΗΣΗ.....	13
1.5.1. ΔΙΕΡΓΑΣΙΑ ΕΨΗΣΗΣ	14
1.5.2. ΠΕΡΙΣΤΡΟΦΙΚΕΣ ΚΑΜΙΝΟΙ.....	17
1.5.3. ΕΝΕΡΓΕΙΑΚΗ ΚΑΤΑΝΑΛΩΣΗ ΚΑΤΑ ΤΗ ΔΙΕΡΓΑΣΙΑ ΕΨΗΣΗΣ	18
1.5.4. ΕΙΔΗ ΚΑΥΣΙΜΩΝ.....	20
1.5.5. ΕΝΑΛΛΑΚΤΙΚΑ ΚΑΥΣΙΜΑ	22
2. ΚΛΙΝΚΕΡ.....	23
2.1. ΑΛΕΣΗ.....	23
2.2. ΕΝΕΡΓΕΙΑΚΗ ΚΑΤΑΝΑΛΩΣΗ ΚΑΤΑ ΤΗ ΔΙΕΡΓΑΣΙΑ ΑΛΕΣΗΣ	24
3. ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΤΟΥ ΤΣΙΜΕΝΤΟΥ	26
3.1. ΤΣΙΜΕΝΤΟ PORTLAND (OPC)	26
3.2. ΚΥΡΙΑ ΣΥΣΤΑΤΙΚΑ ΤΣΙΜΕΝΤΟΥ.....	26
3.3. ΔΕΥΤΕΡΕΥΟΝΤΑ ΣΥΣΤΑΤΙΚΑ ΤΣΙΜΕΝΤΟΥ	28
3.4. ΤΥΠΟΙ ΤΣΙΜΕΝΤΟΥ-ΠΡΟΤΥΠΟ ASTM-ΕΥΡΩΠΑΙΚΟ ΠΡΟΤΥΠΟ.....	29
3.5. ΕΝΥΔΑΤΩΣΗ ΤΟΥ ΤΣΙΜΕΝΤΟΥ.....	31
3.5.1. ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΙΣ-ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΙ ΕΝΥΔΑΤΩΣΗΣ	31
3.5.2. ΚΟΚΚΟΜΕΤΡΙΑ Ή ΛΕΠΤΟΤΗΤΑ (FINENESS).....	34
3.5.3. ΧΡΟΝΟΣ ΠΗΞΗΣ (SETTING TIME).....	35
3.5.4. ΑΝΤΟΧΗ ΣΕ ΘΛΙΨΗ (COMPRESSIVESTRENGTH).....	35
4. Η ΤΣΙΜΕΝΤΟΒΙΟΜΗΧΑΝΙΑ ΣΤΗΝ ΕΛΛΑΔΑ.....	36
4.1. ΛΕΙΦΟΡΙΑ ΣΤΗΝ ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΤΣΙΜΕΝΤΟΥ	36
4.1.1. ΟΙΚΟΛΟΓΙΚΟ ΤΣΙΜΕΝΤΟ.....	36
4.2. ΕΠΙΠΤΩΣΕΙΣ ΑΠΟ ΤΗΝ ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΤΣΙΜΕΝΤΟΥ.....	37

4.2.1. ΕΚΠΟΜΠΕΣ ΔΙΟΞΕΙΔΙΟΥ ΤΟΥ ΑΝΘΡΑΚΑ CO ₂	37
4.2.2. ΕΚΠΕΜΠΟΜΕΝΗ ΚΑΙ ΑΙΩΡΟΥΜΕΝΗ ΣΚΟΝΗ.....	38
4.2.3. ΟΞΕΙΔΙΑ ΑΖΩΤΟΥ NO _x	38
4.3. ΝΟΜΟΘΕΣΙΑ.....	39
5. ΑΝΑΛΥΣΗ ΚΥΚΛΟΥ ΖΩΗΣ (LCA).....	40
5.1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....	40
5.2. ΙΣΤΟΡΙΚΗ ΑΝΑΔΡΟΜΗ.....	40
5.3. ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ.....	54
5.4. ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΗ ΣΗΜΑΝΣΗ.....	57
5.5. ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΗ ΔΗΛΩΣΗ ΠΡΟΙΟΝΤΟΣ (EPD).....	59
5.6. ΚΑΝΟΝΕΣ ΚΑΤΗΓΟΡΙΑΣ ΠΡΟΪΟΝΤΟΣ-PCR'S.....	60
5.7. ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΟ ΑΠΟΤΥΠΩΜΑ ΠΡΟΪΟΝΤΟΣ-(PEF).....	61
5.8. ΚΑΝΟΝΙΣΜΟΣ ΔΟΜΙΚΩΝ ΠΡΟΪΟΝΤΩΝ-(CPR).....	61
5.9. ΧΡΗΣΗ ΛΟΓΙΣΜΙΚΟΥ.....	62
5.9.1. OPENLCA.....	62
B. Ειδικό Θεωρητικό.....	61
6. ΤΕΦΡΑ ΠΥΘΜΕΝΑ (BOTOM ASH).....	61
6.1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....	61
6.2. ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΤΕΦΡΑΣ ΚΑΙ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΟ ΠΡΟΒΛΗΜΑ.....	61
6.3. ΣΥΣΤΑΣΗ ΤΕΦΡΑΣ ΠΥΘΜΕΝΑ.....	62
6.4. ΧΡΗΣΕΙΣ ΤΕΦΡΑΣ.....	63
6.5. ΤΕΦΡΑ ΠΥΘΜΕΝΑ ΑΠΟ ΕΛΙΑ.....	63
6.5.1. ΠΑΡΑΓΩΓΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ.....	63
6.5.2. ΣΥΣΤΑΣΗ ΤΕΦΡΑΣ.....	63
Γ. Τοποθέτηση Προβλήματος.....	66
Δ. Πειραματικό μέρος.....	67
7. ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΥ ΤΕΦΡΑΣ ΠΥΘΜΕΝΑ.....	67
7.1. ΚΟΚΚΟΜΕΤΡΙΑ (ΚΟΣΚΙΝΙΣΗ ΚΑΙ LASER).....	67
7.2. ΧΗΜΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ (XRF) ΚΑΙ pH.....	68
7.3. ΑΝΑΛΥΣΗ ΜΕ ΜΙΚΡΟΣΚΟΠΙΟ & ΟΡΥΚΤΟΛΟΓΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ XRD.....	69
7.4. ΕΛΕΥΘΕΡΑ ΑΣΒΕΣΤΟΣ (fCaO) ΚΑΙ ΘΕΡΜΟΓΟΝΟΣ ΔΥΝΑΜΗ.....	71
7.5. ΜΕΤΡΗΣΗ ΟΛΙΚΟΥ ΑΚΑΥΣΤΟΥ ΑΝΘΡΑΚΑ - TOC (TOTAL ORGANIC CARBON) ..	73
8. ΔΟΚΙΜΕΣ ΣΤΟ ΤΣΙΜΕΝΤΟ (ΜΕ ΥΠΟΚΑΤΑΣΤΑΣΗ ΑΠΟ ΤΕΦΡΑ ΠΥΘΜΕΝΑ).....	74
8.1. ΜΙΓΜΑ ΥΠΟΚΑΤΑΣΤΑΣΗΣ ΤΣΙΜΕΝΤΟΥ ΑΠΟ ΤΕΦΡΑ ΠΥΘΜΕΝΑ ΕΛΙΑΣ.....	74

8.2. ΠΡΟΕΤΟΙΜΑΣΙΑ ΜΙΓΜΑΤΩΝ	74
8.3. ΚΑΤΑΣΚΕΥΗ ΣΕΙΡΩΝ ΔΟΚΙΜΙΩΝ	74
8.4. ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΟΣ ΑΕΡΑΣ.....	74
8.5. ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ ΑΝΤΟΧΩΝ ΔΟΚΙΜΙΩΝ 1ης, 2ης, 7ης, 28ης ΜΕΡΑΣ	75
8.6. ΧΡΟΝΟΣ ΠΗΞΗΣ ΚΑΙ ΜΕΤΡΗΣΗ ΝΕΡΟΥ ΚΑΝΟΝΙΚΗΣ ΠΛΑΣΤΙΚΟΤΗΤΑΣ	76
8.7. ΑΝΑΛΥΣΗ RIETVELD	77
8.8. ΑΝΑΛΥΣΗ TG.....	77
Ε. Υπολογιστικό Μέρος.....	78
9. ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΕΚΤΙΜΗΣΗΣ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΩΝ ΕΠΙΠΤΩΣΕΩΝ ΜΕ ΥΠΟΛΟΓΙΣΤΙΚΑ ΜΕΣΑ ΑΠΟ ΤΗ ΧΡΗΣΗ ΤΕΦΡΑΣ ΠΥΘΜΕΝΑ ΩΣ ΥΠΟΚΑΤΑΣΤΑΤΟ ΤΟΥ ΤΣΙΜΕΝΤΟΥ	78
9.1. ΣΚΟΠΟΣ	78
9.2. ΑΠΟΤΙΜΗΣΗ ΚΥΚΛΟΥ ΖΩΗΣ (LCI)	78
9.3. ΕΚΤΙΜΗΣΗ ΕΠΙΠΤΩΣΕΩΝ ΚΥΚΛΟΥ ΖΩΗΣ (LCIA)	79
ΣΤ. Αποτελέσματα.....	85
10. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΥ ΤΕΦΡΑΣ ΠΥΘΜΕΝΑ	85
10.1. ΚΟΚΚΟΜΕΤΡΙΑ (ΚΟΣΚΙΝΙΣΗ ΚΑΙ LASER)	85
10.2. ΧΗΜΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ (XRF) ΚΑΙ pH.....	90
10.3. ΑΝΑΛΥΣΗ ΜΕ ΜΙΚΡΟΣΚΟΠΙΟ ΚΑΙ ΟΡΥΚΤΟΛΟΓΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ (XRD), RIETVELD.....	90
10.4. ΕΛΕΥΘΕΡΑ ΑΣΒΕΣΤΟΣ ΚΑΙ ΘΕΡΜΟΓΟΝΟΣ ΔΥΝΑΜΗ.....	94
10.5. ΜΕΤΡΗΣΗ ΟΛΙΚΟΥ ΑΚΑΥΣΤΟΥ ΑΝΘΡΑΚΑ -TOC (TOTAL ORGANIC CARBON) .	95
11. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΔΟΚΙΜΩΝ ΣΤΟ ΤΣΙΜΕΝΤΟ (ΜΕ ΥΠΟΚΑΤΑΣΤΑΣΗ ΑΠΟ ΤΕΦΡΑ ΠΥΘΜΕΝΑ).....	95
11.1. ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΟΣ ΑΕΡΑΣ.....	95
11.2. ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ ΑΝΤΟΧΩΝ ΔΟΚΙΜΙΩΝ 1ης, 2ης, 7ης, 28ης ΜΕΡΑΣ	95
11.3. ΧΡΟΝΟΣ ΠΗΞΗΣ ΚΑΙ ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗ H ₂ O.....	97
11.4. ΟΡΥΚΤΟΛΟΓΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ (XRD)	98
11.5. ΑΝΑΛΥΣΗ TG-DTG	101
12. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΕΚΤΙΜΗΣΗΣ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΩΝ ΕΠΙΠΤΩΣΕΩΝ ΜΕ ΥΠΟΛΟΓΙΣΤΙΚΑ ΜΕΣΑ ΑΠΟ ΤΗ ΧΡΗΣΗ ΤΕΦΡΑΣ ΠΥΘΜΕΝΑ ΩΣ ΥΠΟΚΑΤΑΣΤΑΤΟ ΤΟΥ ΤΣΙΜΕΝΤΟΥ	102
Ζ. Συμπεράσματα.....	104
Η. Παράρτημα εικόνων.....	105
Θ. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	107

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΣΧΗΜΑΤΩΝ

Σχήμα 1. Πρώτες ύλες και προϊόντα (πεδία εφαρμογής) της βιομηχανίας τσιμέντου και σκυροδέματος	3
Σχήμα 2. Ετήσια παραγωγική ικανότητα ελληνικής τσιμεντοβιομηχανίας.....	5
Σχήμα 3. Διάγραμμα ροής παραγωγής τσιμέντου με ξηρή μέθοδο.....	8
Σχήμα 4. Ισοζύγιο πρώτων υλών και προϊόντων στην παραγωγή 1 kg τσιμέντου.....	10
Σχήμα 5. Συμβατικό κύκλωμα λειοτρίβησης (άλεσης) κλίνκερ για την παραγωγή τσιμέντου.....	11
Σχήμα 6. Αναλογίες δύο πρώτων υλών για την παραγωγή κοινού τύπου τσιμέντου.....	12
Σχήμα 7. Σφαιρίδια (pellets) μεγέθους 15-25 mm του κλίνκερ τσιμέντου (προϊόν της διεργασίας πυροσυσσωμάτωσης στην περιστροφική κάμινο).....	13
Σχήμα 8. Διεργασίες που λαμβάνουν χώρα στη διάταξη της περιστροφικής καμίνου για την παραγωγή του κλίνκερ.....	14
Σχήμα 9. Απλοποιημένη απεικόνιση περιστροφικής καμίνου.....	18
Σχήμα 10. Ξηρή μέθοδος παραγωγής κλίνκερ με προθέρμανση της τροφοδοσίας (Preheater) - Θερμοκρασιακό προφίλ και χρόνος κατεργασίας του υλικού.....	19
Σχήμα 11. Σφαιρόμυλος άλεσης κλίνκερ για παραγωγή τσιμέντου.....	23
Σχήμα 12. Κατακόρυφος μύλος (κατά FLSmidth).....	24
Σχήμα 13. Κατανάλωση και ποσοστιαία κατανομή κατανάλωσης H.E. στην παραγωγή τσιμέντου.....	25
Σχήμα 14. Ενυδάτωση των διαφόρων φάσεων του τσιμέντου και προϊόντα ενυδάτωσής τους.....	28
Σχήμα 15. Κόκκος τσιμέντου στον οποίο εμφανίζονται οι διάφορες φάσεις του κλίνκερ που ενυδατώνονται.....	31
Σχήμα 16. Ενώσεις τύπου γέλης-gel από την υδρόλυση του C_3A και της γύψου.....	32
Σχήμα 17. Ρυθμός έκλυσης θερμότητας κατά την ενυδάτωση του τσιμέντου Portland.....	34
Σχήμα 18. Κατηγορίες Εκτίμησης Επίδρασης Κύκλου Ζωής.....	55
Σχήμα 19. Αλληλεπίδραση των βημάτων που ακολουθούνται για LCA [ISO 14040:2006] Διαδικασία Λήψης Αποφάσεων και LCA.....	57
Σχήμα 20. X-Ray Diffraction διάγραμμα από τέφρα ελιάς (Oleaeuropaea) προετοιμασμένη σε χαμηλή θερμοκρασία (600°C), μεσαία θερμοκρασία (800°C) και υψηλή θερμοκρασία (1000°C).....	65
Σχήμα 21. Διάταξη συσκευής κοκκομετρικής ανάλυσης με περίθλαση ακτινών Laser.....	68
Σχήμα 22. Διάταξη συσκευής ανάλυσης XRF και αρχή λειτουργίας.....	69
Σχήμα 23. Διάταξη ανάλυσης XRD και αρχή λειτουργίας.....	70
Σχήμα 24. Διάγραμμα των φακών και πορείας των φωτεινών ακτίνων στο οπτικό μικροσκόπιο φωτεινού πεδίου.....	71

Σχήμα 25. Απεικόνιση θερμοδόμετρου βόμβας για τη μέτρηση θερμογόνου δύναμης	73
Σχήμα 26. Διάγραμμα συσκευής μέτρησης για τη μέθοδο εξισορρόπησης πίεσης	75
Σχήμα 27. Δεδομένα (είσορές και εκροές) για παραγωγή μίγματος 95% τσιμέντο και 5% τέφρα.....	81
Σχήμα 28. Δεδομένα (είσορές, εκροές) διεργασίας παραγωγής τσιμέντου Portland	82
Σχήμα 29. Δεδομένα (είσορές, εκροές) διεργασίας παραγωγής τέφρας ελιάς από καύση	83
Σχήμα 30. Παράμετροι για σύγκριση τσιμέντου ευρωπαϊκού προτύπου και τσιμέντου με 5% υποκατάσταση από τέφρα ελιάς	84
Σχήμα 31. Διάγραμμα κατανομής μεγέθους σωματιδίων κοκκομετρίας με Laser	86
Σχήμα 32. Διάγραμμα κατανομής μεγέθους σωματιδίων κοκκομετρίας με Laser υπεριώδους ακτινοβολίας για 2 min	88
Σχήμα 33. Διάγραμμα κατανομής μεγέθους σωματιδίων κοκκομετρίας με Laser υπεριώδους	89
Σχήμα 34. Ορυκτολογική Ανάλυση XRD τέφρας	91
Σχήμα 35. Ανάλυση τέφρας -250 μm με οπτικό μικροσκόπιο σε μεγέθυνση x10.....	93
Σχήμα 36. Ανάλυση τέφρας -250 μm με οπτικό μικροσκόπιο σε μεγέθυνση x20.....	93
Σχήμα 37. Βέλτιστη θερμοκρασιακή περιοχή έψησης της φαρίνας συναρτήσει της επιθυμητής περιεκτικότητας του παραγόμενου κλίνκερ σε ελεύθερη άσβεστο.	94
Σχήμα 38. Διάγραμμα αντοχών δοκιμίων τσιμέντου με υποκατάσταση 0, 2, 3, 5, 7, 10%, 1 ^{ης} , 2 ^{ης} , 7 ^{ης} , 28 ^{ης} μέρας.....	96
Σχήμα 39. Διάγραμμα τελικών αντοχών (28 ^{ης} μέρας) δοκιμίων τσιμέντου με υποκατάσταση	96
Σχήμα 40. Ορυκτολογική Ανάλυση για τσιμέντα με 0, 2, 3, 5, 7, 10% τέφρα ελιάς σε 28 ημέρες	98
Σχήμα 41. Ορυκτολογική ανάλυση για τσιμέντο με 10% τέφρα ελιάς σε 2, 7, 28, 90 μέρες.....	99
Σχήμα 42. Ορυκτολογική ανάλυση για τσιμέντο και τέφρα ελιάς.....	100
Σχήμα 43. Διάγραμμα ανάλυσης TG-DTG για τσιμέντα με 2, 3, 5, 7, 10% τέφρα ελιάς σε 28 ημέρες.....	101
Σχήμα 44. Αποτελέσματα σύγκρισης τσιμέντου Portland (variant 2)-τσιμέντου με 5% τέφρα ελιάς (variant 1) όσο αφορά τον παράγοντα κλιματικής αλλαγής CO ₂	103

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ

Πίνακας 1. Ισοζύγιο πρώτων υλών και προϊόντων στην παραγωγή 1 kg τσιμέντου	10
Πίνακας 2. Κύριες ορυκτολογικές φάσεις του κλίνκερ	15
Πίνακας 3. Θερμοκρασιακές περιοχές και οι αντίστοιχες δράσεις κατά την έψηση του κλίνκερ	16
Πίνακας 4. Μετασχηματισμοί κατά την έψηση του μίγματος των πρώτων υλών	17
Πίνακας 5. Είδος και θερμογόνος δύναμη καυσίμων τσιμεντοβιομηχανίας	21
Πίνακας 6. Το είδος των καυσίμων που χρησιμοποιούνται στην τσιμεντοβιομηχανία.....	21
Πίνακας 7. Βασικοί τύποι τσιμέντων ευρωπαϊκού προτύπου	29
Πίνακας 8. Απαιτήσεις μηχανικές και φυσικές οριζόμενες ως χαρακτηριστικές τιμές	30
Πίνακας 9. Χαρακτηριστικά τσιμέντων του Ευρωπαϊκού Προτύπου (EN 197-1)	30
Πίνακας 10. Περιβαλλοντικά προγράμματα και σημάνσεις που στηρίζονται στην LCA	58
Πίνακας 11. Αποτελέσματα κοκκομετρίας με τη μέθοδο κοσκίνισης	85
Πίνακας 12. Αποτελέσματα κοκκομετρίας με Laser	87
Πίνακας 13. Αποτελέσματα κοκκομετρίας με Laser υπεριώδους ακτινοβολίας για 2 min	88
Πίνακας 14. Αποτελέσματα κοκκομετρίας με Laser υπεριώδους ακτινοβολίας για 4 min	89
Πίνακας 15. XRF - Χημική ανάλυση τέφρας πυθμένα ελιάς	90
Πίνακας 16. Αποτελέσματα σύνθεσης φάσεων μέσω της ανάλυσης Rietveld.....	92
Πίνακας 17. Μετρήσεις αντοχών δοκιμίων 0, 2, 3, 5, 7, 10%, 1 ^{ης} , 2 ^{ης} , 7 ^{ης} , 28 ^{ης} μέρας	95
Πίνακας 18. Χρόνος πήξης μιγμάτων και περιεκτικότητας H ₂ O 1ης και 2ης σειράς δοκιμίων	97

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Κατά την παρασκευή του τσιμέντου, η παραγωγή κλίνκερ απαιτεί μεγάλα ποσοστά κατανάλωσης ενέργειας και εκπέμπονται σημαντικά ποσά διοξειδίου του άνθρακα (CO₂) στην ατμόσφαιρα. Σύμφωνα με την Διακυβερνητική Επιτροπή για την Αλλαγή του Κλίματος (IPCC), η παραγωγή τσιμέντου το 2005 συνεισέφερε στην συνολική εκπομπή διοξειδίου του άνθρακα κατά 7%. Αν συμπεριληφθεί το γεγονός ότι η ετήσια παραγωγή τσιμέντου αυξάνεται κάθε χρόνο κατά μέσο όρο 2.1%, μεταξύ των ετών 2005 και 2030 φτάνει σε ένα επίπεδο αύξησης παραγωγής κατά 1.7 φορές σε σχέση με το 2005. Η αύξηση εκπομπών διοξειδίου του άνθρακα οδηγεί στο φαινόμενο του θερμοκηπίου και στην αύξηση της θερμοκρασίας του πλανήτη.

Ο περιβαλλοντικός αντίκτυπος της παραγωγής τσιμέντου πρέπει να περιοριστεί, μειώνοντας την παραγωγή κανονικού τσιμέντου Portland. Για τη μείωση των περιβαλλοντικών προβλημάτων αυτών χρησιμοποιούνται ως προσμίξεις υλικά όπως ιπτάμενη τέφρα και τέφρα αγροτικών παραπροϊόντων, μειώνοντας ταυτόχρονα τις εκπομπές διοξειδίου του άνθρακα και τις ενεργειακές απαιτήσεις. Η λύση αυτή χαρακτηρίζεται περιβαλλοντικά φιλική και επιπρόσθετα, οι προσμίξεις στο τσιμέντο και στο σκυρόδεμα μπορούν να βελτιώσουν τις μηχανικές ιδιότητες και την αντοχή του. Αν ένα παραπροϊόν από φυτά μπορεί να χρησιμοποιηθεί σαν υποκατάστατο του τσιμέντου, συμβάλλει στη μείωση κατανάλωσης ενέργειας κατά την παραγωγή του τσιμέντου καθώς και στη μείωση του όγκου απόθεσης του φυτικού παραπροϊόντος στους χώρους διάθεσης αυτού.

Στην παρούσα Διπλωματική Εργασία, μετά την περιγραφή της παραγωγής του τσιμέντου και των προτύπων που την διέπουν, έγινε μια προσπάθεια υποκατάστασης του τσιμέντου σε διάφορα ποσοστά με τέφρα πυθμένα (bottom ash) ελιάς. Για τον λόγο αυτό δημιουργήθηκαν πέντε δείγματα με μίγματα τσιμέντου- τέφρας ελιάς με υποκατάσταση τσιμέντα σε ποσοστά 2, 3, 5, 7 και 10%.

Η τέφρα πυθμένα ελιάς παράχθηκε με φυσική καύση σε εξωτερικό χώρο και χρησιμοποιήθηκε ως υποκατάστατο στο τσιμέντο. Αρχικά έλαβαν χώρα οι απαραίτητες μετρήσεις και αναλύσεις για τον όσο το δυνατόν συνολικότερο προσδιορισμό της τέφρας όσον αφορά την κοκκομετρία, τη χημική σύνθεσή, την δομή και τα απαραίτητα χαρακτηριστικά της με σκοπό τον βέλτιστο σχεδιασμό της πειραματικής σειράς υποκατάστασης του τσιμέντου.

Στη συνέχεια, κατασκευάστηκαν τα δείγματα και υποβλήθηκαν σε δοκιμές αντοχών, σύμφωνα με τα ευρωπαϊκά πρότυπα. Μετρήθηκε ο χρόνος πήξης και η απορρόφηση νερού καθώς και άλλα ποιοτικά χαρακτηριστικά ούτως ώστε να βρεθεί το καταλληλότερο ποσοστό υποκατάστασης. Επιπλέον, η επιστημονική διερεύνηση συμπεριέλαβε την μελέτη διαδικασίας σε μεγαλύτερη κλίμακα μέσω της διεξαγωγής περιβαλλοντικής μελέτης επιπτώσεων (από την αξιοποίηση τέφρας πυθμένα ελιάς ως υποκατάστατο τσιμέντου σε ποσοστό 5%) μέσω του υπολογιστικού προγράμματος ανάλυσης κύκλου ζωής “OpenLCA” της GreenDeltaGmbH. Όπως προκύπτει από την ανάλυση κύκλου ζωής παρουσιάζεται μείωση στις εκπομπές διοξειδίου του άνθρακα σε ποσοστό περίπου 10%, όταν το τσιμέντο υποκαθίσταται από 5% τέφρα πυθμένα ελιάς.

Συμπερασματικά, η τέφρα πυθμένα ελιάς κρίθηκε κατάλληλη να λειτουργήσει ως υποκατάστατο του τσιμέντου, με σημαντικά ενεργειακά οφέλη και παρουσιάζει εξαιρετικά ενδιαφέροντα συμπεριφορά στη μεταβολή των ιδιοτήτων των παραγόμενων προϊόντων.

ABSTRACT

During the manufacture of cement, the clinker production process requires a great amount of energy and emits large amounts of carbon dioxide (CO₂) into the atmosphere. According to the Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC), the production of cement in 2005 accounted for approximately 7% of the CO₂ emissions worldwide. Global cement production will increase by an average of 2.1% every year between 2005 and 2030, reaching a level that is 1.7 times greater than that of 2005 due to the growth of developing countries. The increase of CO₂ emissions has led to the greenhouse effect and an increase to the Earth's temperature.

The environmental impact of cement production must be lessened by means of ordinary Portland cement production's reduction. To address the environmental issues, materials such as fly ash, silica fume and agro-waste ashes, are utilized as mineral admixtures in order to reduce the production of cement; thus reducing CO₂ emissions and energy expenditure. This solution is characterized as environmentally friendly. In addition, the incorporation of mineral admixtures in concrete can also improve the mechanical properties and durability of the concrete.

If a by-product material from biomass plants can be used as a cement replacement, it will help to lessen energy requirements by reducing both the required production of cement clinker as well as the volume of waste disposed to landfills.

The objective of this study is to use bottom ash deriving from olive oil trees as a partial substitute (in different proportions) of cement having first detailed the cement production process and the European standards governing it. Thus, five samples of cement/bottom ash were created with 2, 3, 5, 7 and 10% levels of substitution. The bottom ash is a product of open air incineration and was used as cement filler. At first, the samples were measured and further analyzed in order to characterize them concerning granulometric, chemical and structural characteristics; this analysis leading to more precise experimental design.

In addition, the samples of cement/bottom ash, were tested according to the relevant European standards (EN) regarding strength, setting time and other characteristics, as to propose the proper percentage of cement substitution.

In account of the whole estimation of the production process and the effect on the environment, an LCA analysis was conducted on the sample of cement and 5% substitution using OpenLCA software by GreenDelta GmbH. As a result, the substitution of cement with 5% waste bottom ash leads to 10% reduction of the CO₂ amount emitted.

In conclusion, bottom ash derived from olive oil trees can contribute as a substitute of cement, gaining both energy profits as well as providing interesting results concerning the material properties of the final products.

Α. Γενικό Θεωρητικό

1. ΤΣΙΜΕΝΤΟ

1.1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Τσιμέντο, ή σκυροκονίαμα, ορίζεται ένα υδραυλικό συνδετικό κονίαμα, ένα λεπτά διαμερισμένο ανόργανο υλικό (σκόνη) που σε ανάμειξη με νερό σχηματίζει μια πάστα, η οποία πήζει και σκληραίνει μέσω αντιδράσεων και διεργασιών ενυδάτωσης. Μετά την σκλήρυνση του επανακτά την αντοχή και την σταθερότητα ακόμα και μέσα στο νερό. [14]

Σύμφωνα με το Ευρωπαϊκό πρότυπο EN 197-1, τσιμέντο (CEM) καλείται μια υδραυλική κονία, δηλαδή ένα λεπτοαλεσμένο ανόργανο υλικό, το οποίο όταν αναμειχθεί με νερό σχηματίζει μια πάστα που λόγω των αντιδράσεων ενυδάτωσης πήζει και σκληρύνεται έχοντας έκτοτε την ικανότητα να διατηρεί τις αντοχές της και τη σταθερότητά της κάτω από το νερό. [15]

Σήμερα παράγονται ετησίως σε όλο τον κόσμο πάνω από 1,5 δισεκατομμύρια τόνοι τσιμέντου και το σκυρόδεμα που παρασκευάζεται από το τσιμέντο αυτό υπερβαίνει τα 10 δισεκατομμύρια τόνους. Το γεγονός αυτό καθιστά το τσιμέντο και το σκυρόδεμα από τα σπουδαιότερα υλικά της εποχής μας, αφού χρησιμοποιείται τόσο ως δομικό υλικό όσο και σε άλλες χρήσεις (Σχήμα 1). Για να επιτευχθεί όμως αυτό χρειάστηκε να γίνουν σημαντικές πρόοδοι κυρίως τα τελευταία 80-100 χρόνια, όπως ο συνδυασμός του σκυροδέματος με χάλυβα για να παραλαμβάνει τις εφελκυστικές τάσεις, η χρήση προεντεταμένων χαλύβων, η χρήση ινών, μη μεταλλικού οπλισμού, χημικών πρόσθετων (ιδίως ρευστοποιητικών) και πολύ λεπτόκοκκων υλικών (ποζολανών). [14]



Σχήμα 1. Πρώτες ύλες και προϊόντα (πεδία εφαρμογής) της βιομηχανίας τσιμέντου και σκυροδέματος

1.2. ΙΣΤΟΡΙΑ ΤΟΥ ΤΣΙΜΕΝΤΟΥ

Όλα τα κονιάματα με ασβέστη και νερό για να πήξουν και να σκληρυνθούν χρειάζεται να παραμείνουν στον αέρα (αερικά κονιάματα) για να γίνει η χημική αντίδραση της άσβεστου με το διοξείδιο του άνθρακα της ατμόσφαιρας. Οι αρχαίοι Έλληνες ήταν ίσως οι πρώτοι που χρησιμοποίησαν υδραυλικές κονίες, δηλαδή κονίες που όταν ανακατευτούν με το νερό μπορούν να πήξουν και να σκληρυνθούν τόσο στον αέρα, όσο και μέσα στο νερό. Το πρώτο ουσιαστικά βήμα για τη δημιουργία του τσιμέντου υπό τη μορφή που χρησιμοποιείται σήμερα θα μπορούσε να αποδοθεί στον Άγγλο μηχανικό John Smeaton στα μέσα του 1.700 μΧ. Η συστηματικότερη όμως παρασκευή τσιμέντου αποδίδεται στον Άγγλο μηχανικό Joseph Aspdin, ο οποίος έδωσε στο υλικό (για το οποίο πήρε δίπλωμα ευρεσιτεχνίας) το όνομα που και σήμερα χρησιμοποιείται "τσιμέντο Portland". Το όνομα αυτό δόθηκε γιατί το χρώμα του σκληρυμένου τσιμέντου ήταν πολύ κοντά στο χρώμα των πετρωμάτων στο Portland. [14]

1.3. ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΑ ΤΣΙΜΕΝΤΟΥ

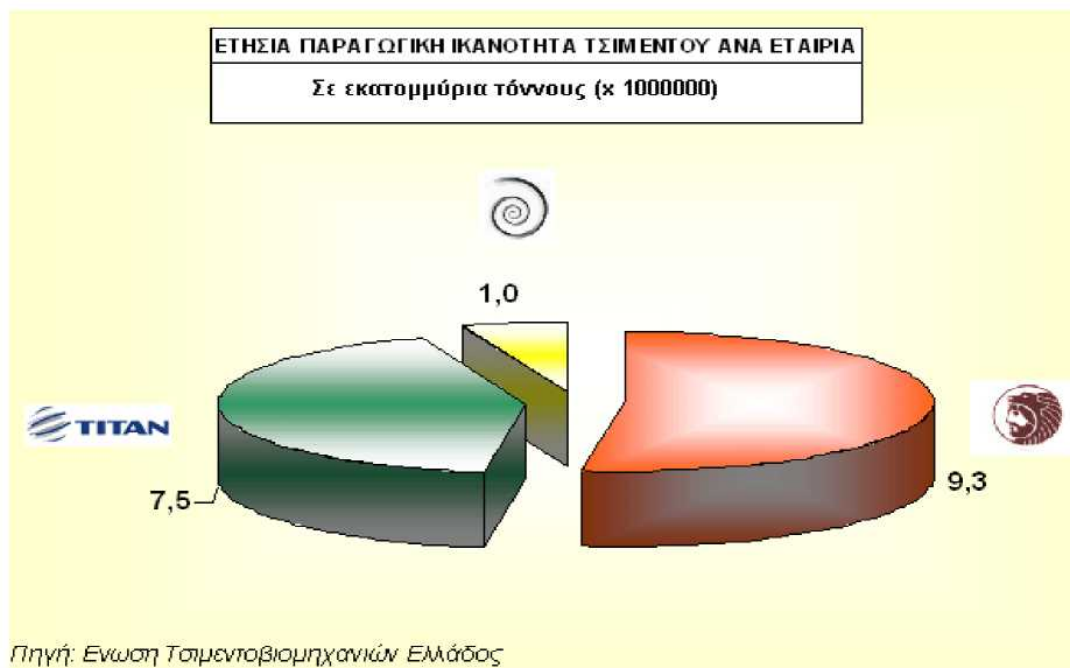
Το τσιμέντο αποτελεί ένα από τα βασικότερα δομικά υλικά στον εγχώριο κλάδο των κατασκευών κι όχι μόνο. Ο κλάδος της τσιμεντοβιομηχανίας είναι ένας από τους παλαιότερους και πιο δυναμικούς κλάδους της ελληνικής βιομηχανίας. Σύμφωνα με μελέτη του 2008, η ελληνική τσιμεντοβιομηχανία ήταν πέμπτη στη παραγωγή τσιμέντου και πρώτη σε εξαγωγική δυναμικότητα [16].

Η ίδρυση και εκκίνηση παραγωγής των ελληνικών τσιμεντοβιομηχανιών ήταν επακόλουθο της συνεχώς αυξανόμενης ζήτησης τσιμέντου στην Ελλάδα. Ακολούθησαν και οι πρώτες εξαγωγές που έγιναν πριν από τον Β' Παγκόσμιο Πόλεμο. Στην μεταπολεμική περίοδο και μέχρι το 1983 οι ρυθμοί ανάπτυξης της τσιμεντοβιομηχανίας ήταν ραγδαίοι ακολουθώντας τις ανάγκες ανάπτυξης και ανοικοδόμησης της χώρας μας, αλλά και την αυξανόμενη ζήτηση των αγορών εξωτερικού σε κοντινές περιοχές (Περσικός Κόλπος, Ερυθρά Θάλασσα, χώρες Βορείου και Δυτικής Αφρικής) κυρίως μετά την πρώτη εκτίναξη των τιμών πετρελαίου το 1973.

Η Ελληνική Τσιμεντοβιομηχανία γεννήθηκε στις αρχές του περασμένου αιώνα με την ίδρυση των 4 εταιριών σε διάστημα 32 ετών.

Εργοστάσια τσιμέντου: Οκτώ (-8-) στην Ελλάδα και επτά (-7-) της εταιρείας TITAN A.E. στο εξωτερικό (Σχήμα 2)

1. TITAN στην Ελλάδα (Καμάρι Βοιωτίας 1, Ελευσίνα 1, Θεσσαλονίκη 1, Δρέπανο Αχαΐας 1) + Εξωτερικό (U.S.A. 2, Αίγυπτος 2, Σκόπια 1, Βουλγαρία 1, Σερβία 1, Τουρκία 2)
2. ΑΓΕΤ «ΗΡΑΚΛΗΣ» (Lafarge Group) στην Ελλάδα (Βόλος 1, Χαλκίδα 1, Μηλάκι Αλιβερίου 1)
3. Τσιμέντα «ΧΑΛΥΨ» (Italcementi Group) στην Ελλάδα (Ασπρόπυργος 1).



Σχήμα 2. Ετήσια παραγωγική ικανότητα ελληνικής τσιμεντοβιομηχανίας

Η ετήσια παραγωγή της ελληνικής τσιμεντοβιομηχανίας ανήλθε το 2006 σε 16.1 εκατ. τόννους τσιμέντου. Το 35.8 % της παραγωγής (5.77 εκατ. τόννοι) εξάγεται σε χώρες της Ευρωπαϊκής Ένωσης, στις Η.Π.Α. και τις χώρες της Μ. Ανατολής και της Αφρικής, ενώ το 64.2 % (10.35 εκατ. τόννοι) διατίθεται στην ελληνική αγορά. Από το διατιθέμενο τσιμέντο στην ελληνική αγορά (Ι.Ο.Β.Ε, Ινστιτούτο Οικονομικών και Βιομηχανικών Ερευνών), ποσοστό 70% (7.25 εκατ. τόννοι περίπου) διατίθεται χύμα και 30% (3.1 εκατ. τόννοι περίπου) ενσασκκισμένο. Το 80% (5.8 εκατ. τόννοι περίπου) του διατιθέμενου «χύμα» τσιμέντου στην ελληνική αγορά απορροφάται από τις εταιρείες παραγωγής έτοιμου σκυροδέματος και κονιαμάτων, το 12-15% από τις κατασκευαστικές εταιρείες και το 5-8% από τις μονάδες παραγωγής προϊόντων τσιμέντου. [21]

1.4. ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΤΟΥ ΤΣΙΜΕΝΤΟΥ

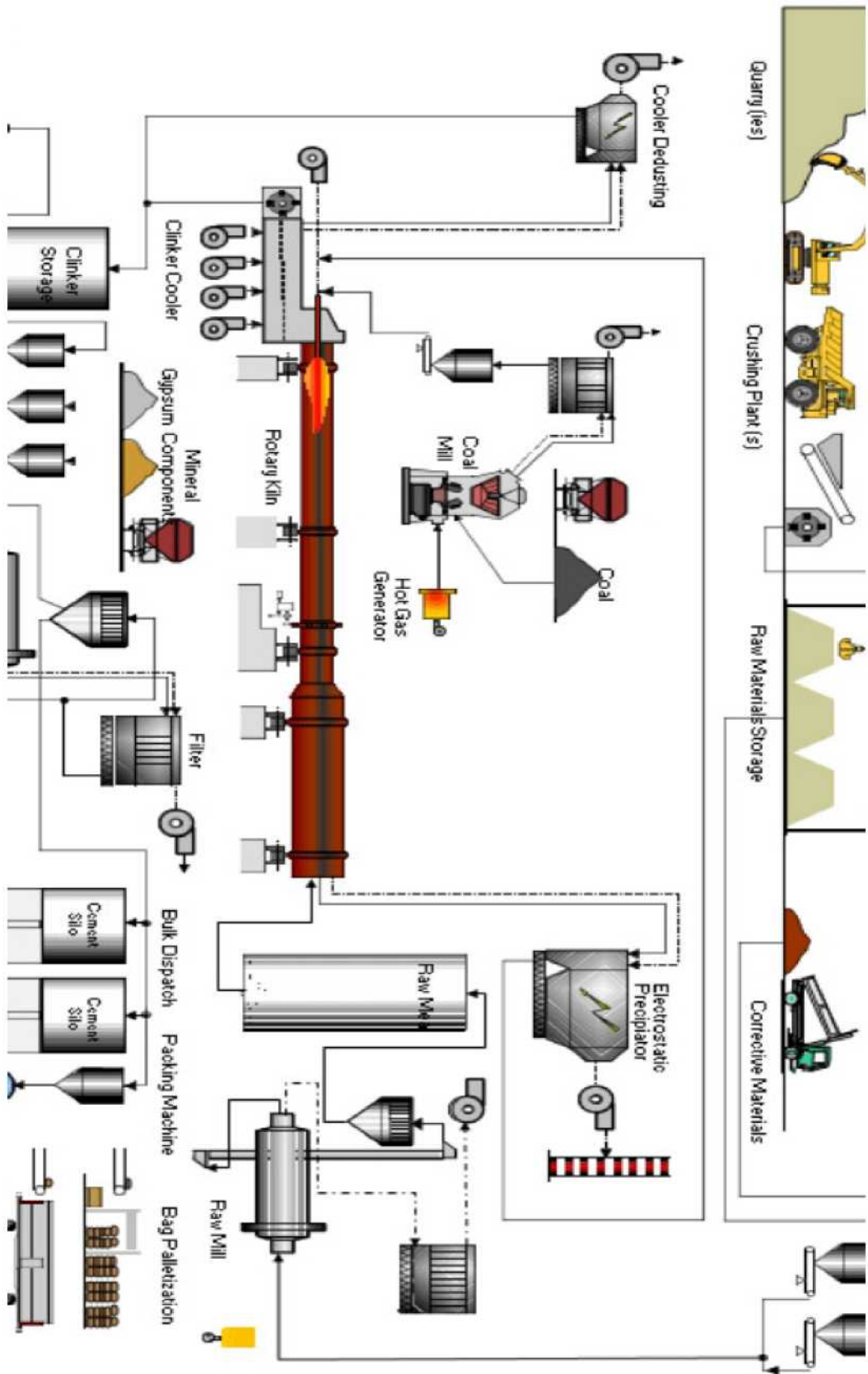
Η παραγωγική διαδικασία (Σχήμα 3) του τσιμέντου αποτελείται από εννέα βασικά στάδια, μια αλληλουχία διεργασιών όπου οδηγεί στο τελικό προϊόν. Για λόγους οικονομίας και εξοικονόμησης οι εγκαταστάσεις των περισσότερων τσιμεντοβιομηχανιών βρίσκονται πολύ κοντά, σχεδόν στον ίδιο χώρο όπου γίνεται η εξόρυξη των πρώτων υλών.

Η παραγωγική διαδικασία του τσιμέντου αποτελείται από τα εξής στάδια:

1. Εξόρυξη πρώτων υλών: Οι πρώτες ύλες εξορύσσονται με τη χρήση εκρηκτικών υλών και σφυρών εκσκαπτικών μηχανημάτων.

2. Μεταφορά α' υλών: Οι εξορυσσόμενες πρώτες ύλες φορτώνονται με τη βοήθεια φορτωτή σε φορητά αυτοκίνητα και μεταφέρονται στο χώρο θραύσης τους.
3. Θραύση α' υλών: Τα υλικά θραύονται σε μεγάλους θραυστήρες σε τεμάχια, συνήθως μικρότερα των 30 χιλιοστών.
4. Αποθήκευση και προομοιογένεια α' υλών: Οι θραυσμένες πρώτες ύλες αποθηκεύονται χωριστά ανά κατηγορία, με ταυτόχρονη ανάμιξη διαφορετικών ποιοτήτων σε ειδικές αποθήκες προομοιογενοποίησης.
5. Σιλό αποθήκευσης α' υλών και τροφοδοσία στους μύλους άλεσης: Μετά την προομοιογενοποίηση οι πρώτες ύλες αποθηκεύονται σε ξεχωριστά για κάθε τύπο υλικού σιλό και από εκεί τροφοδοτούνται στους μύλους άλεσης σε αυστηρά καθορισμένη και συνεχώς ελεγχόμενη δοσολογία.
6. Ξήρανση και άλεση α' υλών: Η ξήρανση και η άλεση γίνονται σε οριζόντιους ή κατακόρυφους μύλους. Οι οριζόντιοι μύλοι είναι μεταλλικοί κυλινδρικοί με ισχυρή εσωτερική μεταλλική θωράκιση και περιέχουν πολλούς τόνους από χαλύβδινες σφαίρες (αλεστικά σώματα). Κατά την περιστροφική κίνηση των μύλων οι σφαίρες συνθλίβουν τις πρώτες ύλες σε κόκκους κατάλληλης διαμέτρου. Οι κατακόρυφοι μύλοι κονιοποιούν το υλικό συμπιέζοντας το με κωνικούς ρόλους πάνω σε μία χαλύβδινη περιστρεφόμενη τράπεζα. Η ξήρανση των πρώτων υλών επιτυγχάνεται αξιοποιώντας τα θερμά αέρια που εκλύονται από τους κλιβάνους έψησης. Το προϊόν των μύλων ονομάζεται φαρίνα.
7. Ομοιογενοποίηση και αποθήκευση φαρίνας: Η φαρίνα οδηγείται σε ειδικά σιλό όπου συντελείται η ομοιογενοποίηση.
8. Έψηση: Μετά την ομοιογενοποίηση η φαρίνα οδηγείται στον περιστροφικό κλίβανο όπου μετατρέπεται σε κλίνκερ. Οι περιστροφικοί κλίβανοι είναι περιστρεφόμενοι οριζόντιοι μεταλλικοί κύλινδροι διαμέτρου 3-5 μέτρων και μεγάλου μήκους με μια μικρή κλίση προς την έξοδο του υλικού και λόγω των υψηλών θερμοκρασιών έχουν εσωτερική επένδυση από ειδικά πυρίμαχα τούβλα. Η φαρίνα πριν την είσοδο της στον κλίβανο υφίσταται μια προοδευτική θέρμανση έως τους 900°C στον προθερμαντή καθώς έρχεται, κατ' αντιρροή, σε επαφή με τα θερμά αέρια που εξέρχονται από τον κλίβανο. Ο προθερμαντής αποτελείται από συστοιχία κυκλώνων τοποθετημένων κατακόρυφα και είναι σε σειρά με τον κλίβανο. Στον περιστροφικό κλίβανο ολοκληρώνονται οι χημικές αντιδράσεις δημιουργίας του κλίνκερ καθώς εκεί επικρατούν υψηλές θερμοκρασίες έως 1.500°C.
9. Άλεση τσιμέντου: Το τσιμέντο ως τελικό προϊόν είναι μια πολύ λεπτή σκόνη. Για τη δημιουργία του απαιτείται συνάλεση κλίνκερ, γύψου και ορισμένων φυσικών ή τεχνητών υλικών σε μύλους ανάλογους με αυτούς της φαρίνας. Η δοσολογία των πρώτων υλών είναι

αυστηρά καθορισμένη και συνεχώς ελεγχόμενη. Οι διάφοροι τύποι τσιμέντων και το επίπεδο των αντοχών τους, που αποτελεί και το σημαντικότερο χαρακτηριστικό τους, διαμορφώνονται από τη χημική σύσταση του κλίνκερ, το βαθμό άλεσης του τσιμέντου και την παρουσία ή όχι διαφόρων πρόσθετων. Τέλος, το τσιμέντο διατίθεται στην κατανάλωση χύμα ή σε σάκους. Οι μεγαλύτερες ποσότητες διατίθενται χύμα με ειδικά σιλοφόρα αυτοκίνητα ή πλοία. [14]



Σχήμα 3. Διάγραμμα ροής παραγωγής τσιμέντου με ξηρή μέθοδο

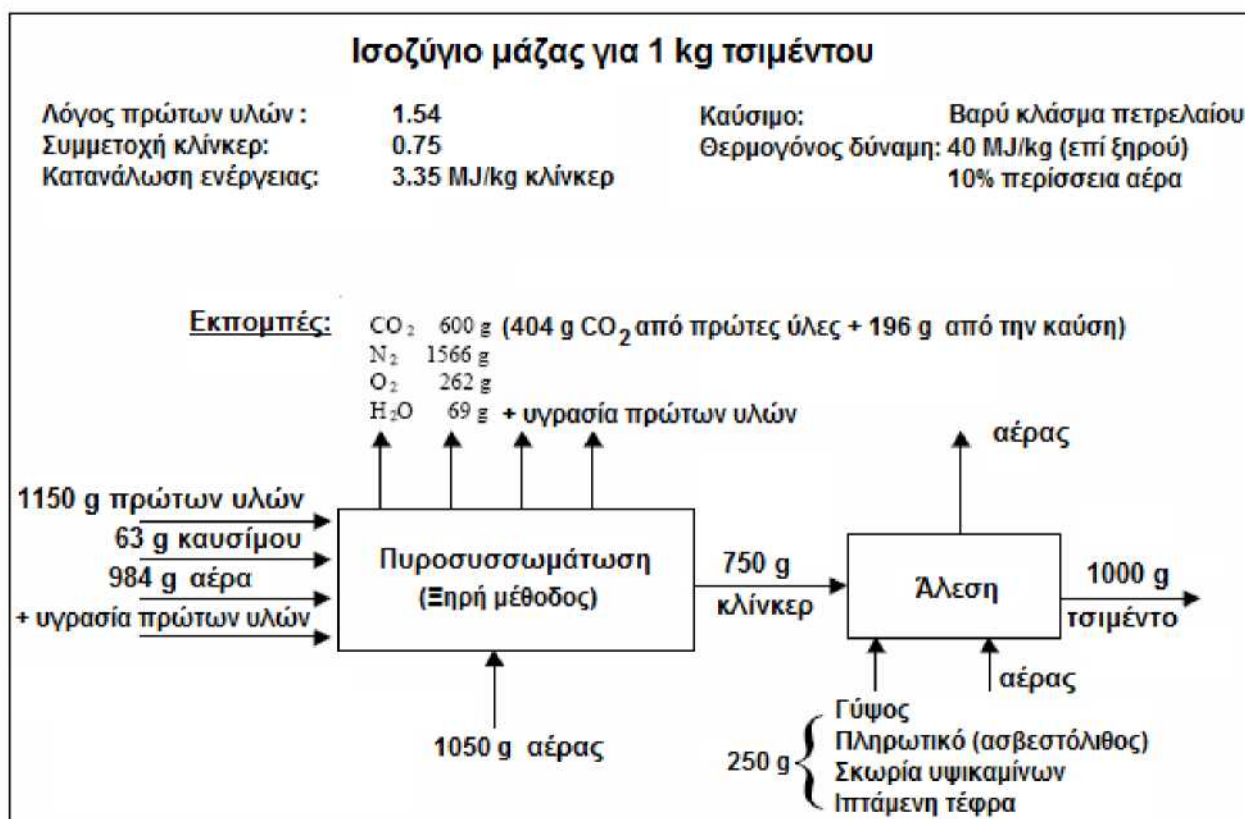
1.4.1. ΠΡΩΤΕΣ ΥΛΕΣ ΚΑΙ ΣΥΝΘΕΣΗ ΦΟΡΤΙΟΥ

Πρώτες ύλες στη βιομηχανία τσιμέντου

Τα κύρια συστατικά του τσιμέντου Portland είναι κατά βάση ασβεστοπυριτικές και ασβεστοαργλικές ενώσεις. Έτσι, οι πρώτες ύλες για την παρασκευή του θα πρέπει να εξασφαλίζουν κυρίως ότι τα οξείδια CaO και SiO_2 βρίσκονται στις κατάλληλες μορφές και αναλογίες. Τα συστατικά αυτά σπάνια βρίσκονται με την απαιτούμενη αναλογία σε μία πρώτη ύλη. Πρώτες ύλες με μεγάλη περιεκτικότητα σε CaO οι οποίες χρησιμοποιούνται, είναι ο ασβεστόλιθος, η κιμωλία καθώς και διάφορες μάργες. Για δε τα οξείδια Al_2O_3 και SiO_2 χρησιμοποιούνται διάφορες άργιλοι που προτιμώνται από τον χαλαζία καθώς ο τελευταίος αντιδρά πολύ δύσκολα με το CaO .

Πολλές φορές όταν το Al_2O_3 και το Fe_2O_3 δεν βρίσκονται σε ικανοποιητικά ποσοστά στις δύο πρώτες ύλες, τότε χρησιμοποιούνται επιπλέον πρώτες ύλες, τα λεγόμενα διορθωτικά υλικά, όπως βωξίτες, πυριτική άμμος ή αποφρύγματα σιδηροπυρίτη κ.α., που σαν σκοπό έχουν τη διόρθωση των αναλογιών μεταξύ των κυρίων οξειδίων και οι οποίες ελέγχονται μέσω ειδικά καθορισμένων δεικτών. Στο σύνολο των πρώτων υλών που συμμετέχουν στις φάσεις του κλίνκερ δεν θα πρέπει να αγνοηθεί η επίδραση της τέφρας του καυσίμου η οποία αναπόφευκτα προσμετράται στο κλίνκερ, απορροφούμενη από αυτό. Τέλος στα συστατικά που απαρτίζουν το μίγμα των πρώτων υλών προσμετρούνται και ουσίες προστιθέμενες σε μικρό ποσοστό οι οποίες ως σκοπό έχουν να μειώσουν τη θερμοκρασία εμφάνισης της υγρής φάσης επιταχύνοντας με τον τρόπο αυτό την κλινκεροποίηση (fluxes και mineralizers). [15].

Η σημαντικότερη πρώτη ύλη για την παραγωγή του κλίνκερ τσιμέντου είναι τα ασβεστολιθικά πετρώματα, που εξορύσσονται επιφανειακά κοντά στη μονάδα παραγωγής του τσιμέντου. Επειδή, ποσοστό περίπου 80% από τους 1.50-1.65 τόννους πρώτων υλών, που απαιτούνται για την παραγωγή 1τόννου κλίνκερ, είναι ασβεστολιθικό υλικό, είναι προφανής η αναγκαιότητα γεινίασης της θέσης εξόρυξης ασβεστολιθικών πετρωμάτων και της μονάδας παραγωγής κλίνκερ τσιμέντου. Ενδεικτικό ισοζύγιο πρώτων υλών και οι πρώτες ύλες, που μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την παραγωγή τσιμέντου, δίνονται στο Σχήμα 4 και στον Πίνακα 1.



Σχήμα 4. Ισοζύγιο πρώτων υλών και προϊόντων στην παραγωγή 1 kg τσιμέντου

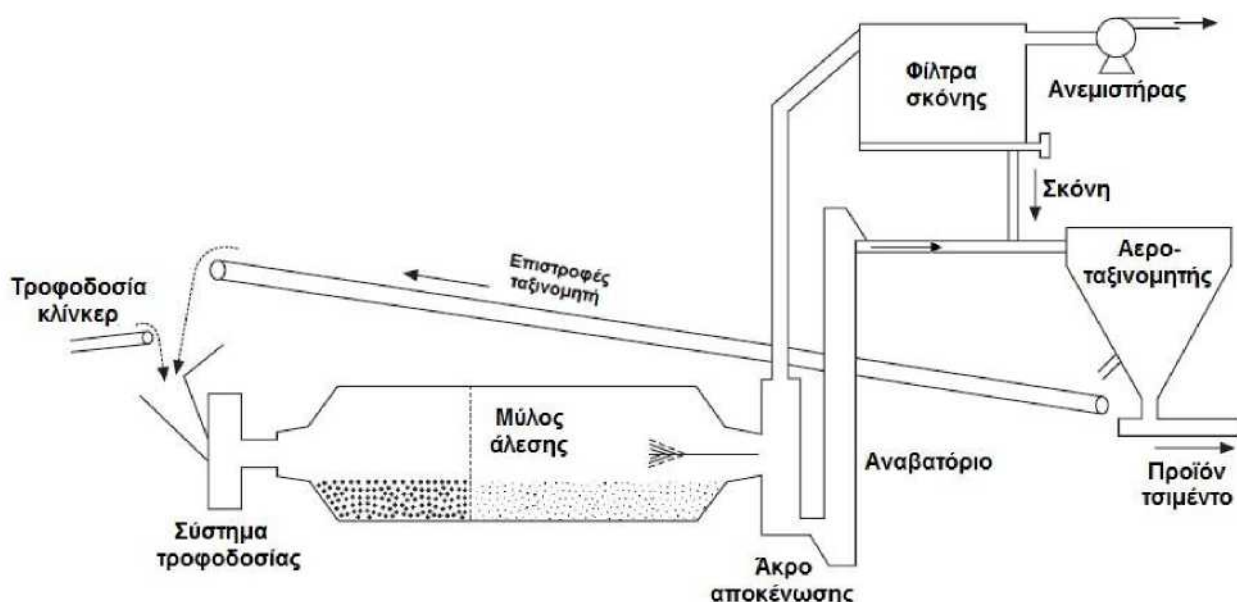
Πίνακας 1. Ισοζύγιο πρώτων υλών και προϊόντων στην παραγωγή 1 kg τσιμέντου

Χημική ένωση	Στόχος, % κ.β. σύνθεση ξηρών πρώτων υλών παραγωγής κλίνκερ	Πρώτες ύλες (ξηρό υλικό), %			Κατά βάρος % περιεκτικότητα του παραγόμενου κλίνκερ (χωρίς ενσωμάτωση της τέφρας του καυσίμου)	Αναγωγή % στο υπόλοιπο 65.78% του υλικού μετά την κλινκεροποίηση (34.22% CO ₂ αντιστοιχεί σε 43.55% CaO)
		1 Ασβεστόλιθος	2 Αργιλοπυριτικό υλικό	3 Χαλαζιακή άμμος		
SiO ₂	14.35	4.83	65.0	91.58	21.8*	
Al ₂ O ₃	4.04	1.85	24.0	2.83	6.1*	
Fe ₂ O ₃	0.92	0.64	2.5	2.53	1.4*	
CaO	43.55	50.5	4.0	0.92	65.2*	
Ελεύθερη άσβεστος (CaO)	-	-	-	-	1.0*	
Ποσοστιαία (κατά βάρος) % συμμετοχή πρώτων υλών		85.02	13.61	1.37	*Τιμές για χρήση στις εξισώσεις Bogue	

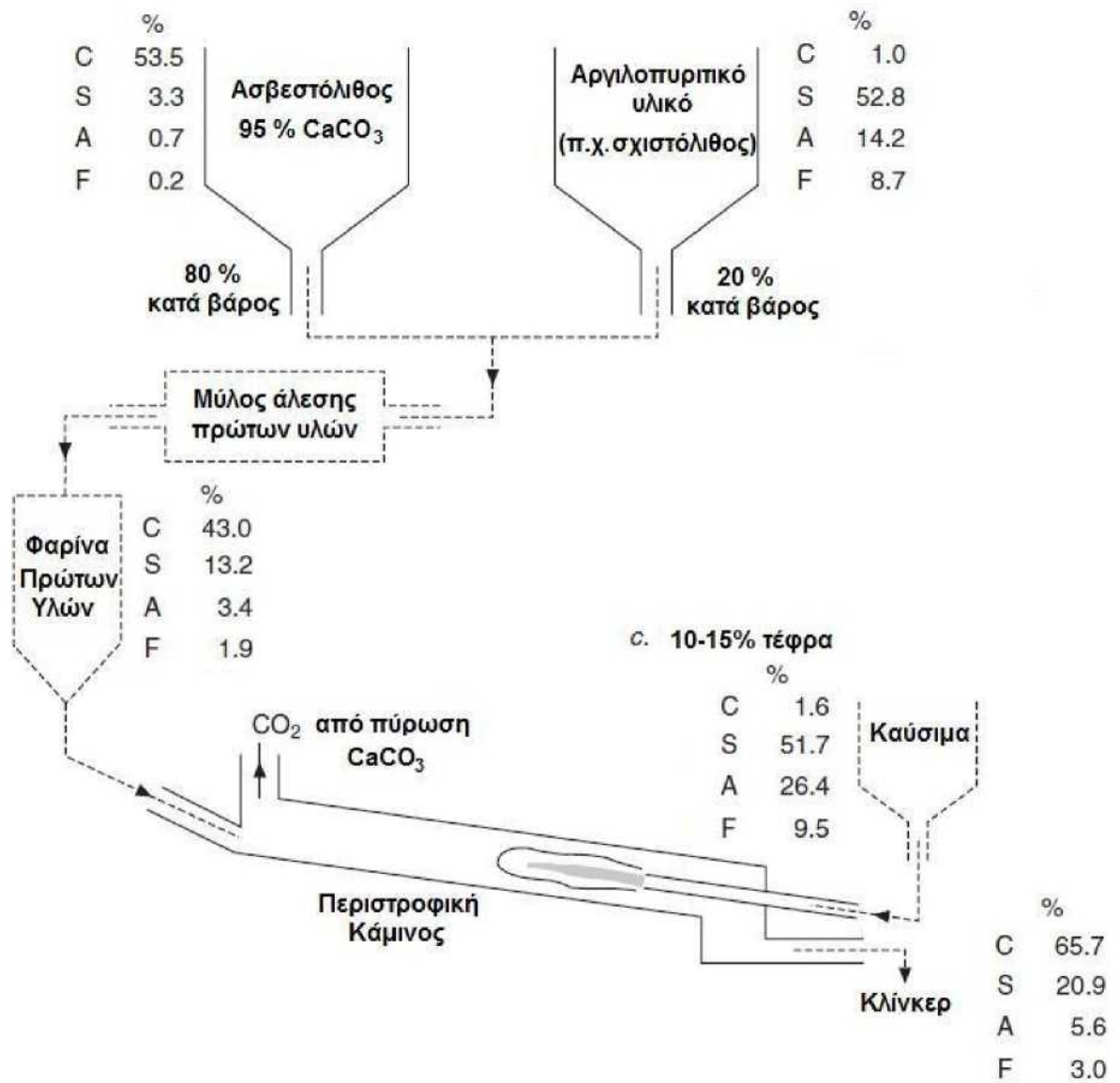
Το μείγμα των πρώτων υλών (θραυσμένος ασβεστόλιθος, αργιλικά πετρώματα, χαλαζιακά πετρώματα, σιδηρομέταλλευμα, βωξίτης, κ.α.) αναμειγνύονται σε κατάλληλη αναλογία και λειοτριβούνται (Σχήμα 5). Το λειοτριβημένο μείγμα («φαρίνα») υφίσταται πυρομεταλλουργική κατεργασία μέσα σε περιστροφική κάμνο (rotary kiln).

Οι ποσότητες των πρώτων υλών που θα χρησιμοποιηθούν εξαρτώνται από τις χημικές και ορυκτολογικές τους ιδιότητες και από τις ιδιότητες (απαιτήσεις) του κλίνκερ που θα παραχθεί. Μετά τον προσδιορισμό της κατάλληλης σύνθεσης του φορτίου, οι πρώτες ύλες (για ξηρή μέθοδο παραγωγής τσιμέντου) αναμειγνύονται κατάλληλα και ομογενοποιούνται για την παραγωγή ενός ομοιόμορφου μείγματος (φαρίνα) που θα υποστεί ελάττωση μεγέθους (λειοτρίβηση). (Σχήμα 6)

Η καλή ανάμειξη εξασφαλίζει ομοιόμορφη κατανομή των πρώτων υλών στην τροφοδοσία του κυκλώματος θραύσης και λειοτρίβησης και οδηγεί στην παραγωγή κλίνκερ ομοιόμορφης ποιότητας. [21]



Σχήμα 5. Συμβατικό κύκλωμα λειοτρίβησης (άλεσης) κλίνκερ για την παραγωγή τσιμέντου



Σχήμα 6. Αναλογίες δύο πρώτων υλών για την παραγωγή κοινού τύπου τσιμέντου

1.5. ΕΨΗΣΗ

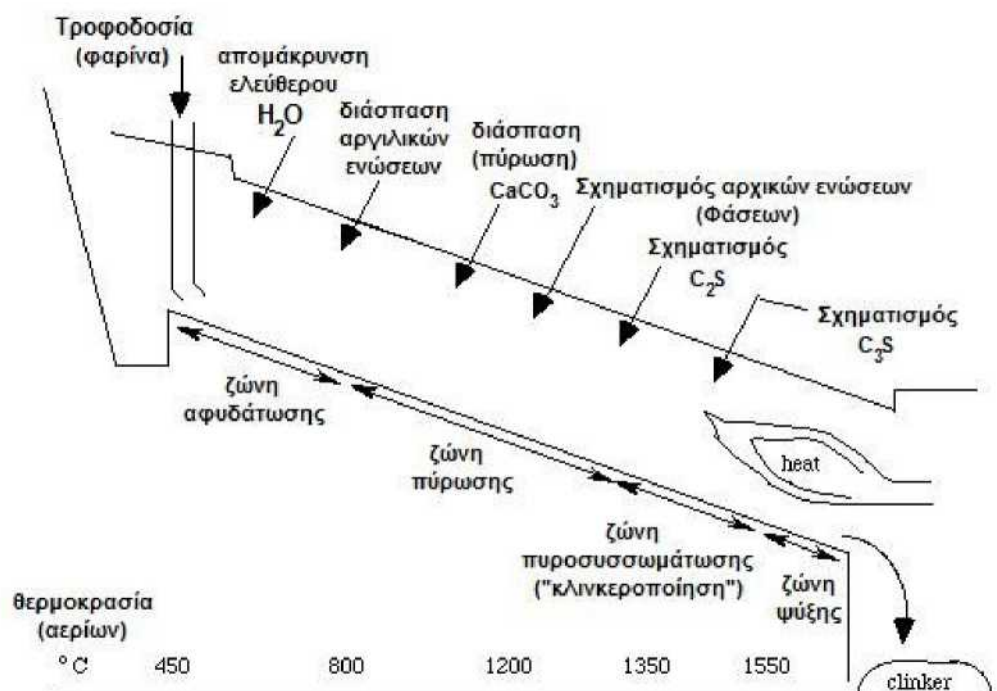
Στην περιστροφική κάμινο, οι λειοτριβημένες πρώτες ύλες, με χρήση καυσίμων (φυσικό αέριο, πετρέλαιο, γαιάνθρακες ή και εναλλακτικά καύσιμα), θερμαίνονται σε πολύ υψηλές θερμοκρασίες. Έτσι, με φυσικοχημικές διεργασίες, μετατρέπονται σε ένα υλικό γκριζοπράσινου χρώματος μορφής σφαιριδίων διαμέτρου 10-25 mm (Σχήμα 7), το οποίο ονομάζεται κλίνκερ τσιμέντου.[21]



Σχήμα 7. Σφαιρίδια (pellets) μεγέθους 15-25 mm του κλίνκερ τσιμέντου (προϊόν της διεργασίας πυροσυσσωμάτωσης στην περιστροφική κάμινο)

Οι διάφορες φάσεις (στάδια) κατεργασίας για την παραγωγή κλίνκερ στη διάταξη της καμίνου παρουσιάζονται παρακάτω και σχηματικά στο Σχήμα 8:

1. Εξάτμιση του ελεύθερου (μη συνδεδεμένου) νερού.
2. Απομάκρυνση του κρυσταλλικού νερού (συνδεδεμένο νερό) κυρίως από τα αργιλικά πετρώματα (πρώτες ύλες).
3. Διάσπαση (πύρωση) του ασβεστολίθου (CaCO_3).
4. Σχηματισμός των φάσεων του κλίνκερ τσιμέντου
 - ενώσεις πυριτικού ασβεστίου (C_2S , 2CaOSiO_2 και C_3S , 3CaOSiO_2)
 - αργιλικού ασβεστίου (C_3A , $3\text{CaOAl}_2\text{O}_3$)
 - αργιλοσιδηρούχου ασβεστίου (C_4AF , $4\text{CaOAl}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3$)
 - Ψύξη του κλίνκερ (clinker)



Σχήμα 8. Διεργασίες που λαμβάνουν χώρα στη διάταξη της περιστροφικής καμίνου για την παραγωγή του κλίνκερ

1.5.1. ΔΙΕΡΓΑΣΙΑ ΕΨΗΣΗΣ

Έψηση μίγματος πρώτων υλών - Τεχνολογίες Έψησης

Η έψηση είναι η βασική διεργασία της παραγωγικής διαδικασίας τσιμέντου κατά την οποία πραγματοποιούνται οι βασικές αντιδράσεις, που σταδιακά οδηγούν στον μετασχηματισμό των πρώτων υλών από ασβεστόλιθο και άργιλο στα διπλά και τριπλά οξειδία, τα οποία και αποτελούν τις διάφορες ορυκτολογικές φάσεις του κλίνκερ. Οι αντιδράσεις αυτές είναι αρκετά περίπλοκες και δεν είναι μελετημένες σε όλες τους τις λεπτομέρειες, καθόσον τα μίγματα των πρώτων υλών σχεδόν ποτέ δεν είναι ακριβώς τα ίδια, ενώ επιπλέον κάθε περιστροφική κάμιнос (Π.Κ.), που είναι ο καθιερωμένος τύπος αντιδραστήρα για την έψηση, έχει τις ιδιαιτερότητές της που σε μεγάλο βαθμό επηρεάζουν την πορεία των αντιδράσεων.

Το σύστημα έψησης δεν περιλαμβάνει μόνο την περιστροφική κάμινο, αλλά και μια σειρά άλλων διατάξεων που την υποστηρίζουν, όπως για την καύση της χρησιμοποιούμενης καύσιμης ύλης, την εναλλαγή θερμότητας μεταξύ των απαερίων και του μίγματος των πρώτων υλών, την ψύξη του κλίνκερ και την αποκονίωση των απαερίων της περιστροφικής καμίνου.

Οι σύγχρονες τεχνολογικές εξελίξεις στις διατάξεις έψησης επικεντρώνονται στη μείωση του κόστους λειτουργίας, χωρίς να επηρεαστεί η ποιότητα του παραγόμενου προϊόντος, ενώ παράλληλα καθίσταται απαραίτητο να μην επιβαρύνεται το περιβάλλον (μείωση NO_x, SO_x, αιωρούμενων στερεών κ.τ.λ.) από τη λειτουργία της εγκατάστασης.

Όπως αναφέρθηκε, η έψηση αποτελεί την κρίσιμη διεργασία της παραγωγικής διαδικασίας

τσιμέντου και αυτό για τους εξής τρεις λόγους:

- Στο στάδιο αυτό πραγματοποιούνται οι βασικοί χημικοί μετασχηματισμοί που σταδιακά οδηγούν στη δημιουργία των κύριων ορυκτολογικών συστατικών (φάσεων) του κλίνκερ.
- Στο στάδιο αυτό καθορίζεται κατά μεγάλο ποσοστό η ποιότητα του τελικού προϊόντος.
- Η έψηση μετέχει σε ποσοστό μέχρι και 90% στο κόστος παραγωγής του τσιμέντου, δεδομένου ότι καθορίζει σημαντικά τη συνολική κατανάλωση ενέργειας, ως η περισσότερο ενεργοβόρος διεργασία.

Μετασχηματισμοί κατά την έψηση - Κύριες ορυκτολογικές φάσεις του κλίνκερ

Τα οξείδια που απαρτίζουν τις κύριες φάσεις του κλίνκερ είναι τα CaO (οξείδιο του ασβεστίου), SiO₂ (οξείδιο του πυριτίου), Al₂O₃ (οξείδιο του αργιλίου) και Fe₂O₃ (οξείδιο του σιδήρου) τα οποία και αποτελούν το 95% w/w της μάζας του. Ως δευτερεύοντα συστατικά στο κλίνκερ θεωρούνται τα MgO, SO₃, K₂O, Na₂O, Cl⁻, P₂O₅, Cr₂O₃, TiO₂ και άλλα. Τα τέσσερα στοιχεία Na, K, Mg και S εμφανίζονται σχεδόν σε όλα τα εμπορικά κλίνκερ σε συγκεντρώσεις από 1-5% w/w. Οι κύριες φάσεις που εμφανίζονται στο κλίνκερ δεν είναι καθαρές και συνήθως έχουν διάφορες προσμίξεις. Έτσι, ο όρος πυριτικό τριασβέστιο αφορά την αμιγή ένωση 3CaOSiO₂ ενώ ο όρος αλίτης αναφέρεται στην ορυκτολογική φάση με πιθανή πρόσμιξη και άλλων οξειδίων. Οι τέσσερις κύριες φάσεις του κλίνκερ παρουσιάζονται στον Πίνακα 2. [15]

Πίνακας 2. Κύριες ορυκτολογικές φάσεις του κλίνκερ

Τύπος	Συντμήσεις	Ονοματολογία αμιγούς φάσης	Ονοματολογία των φάσεων του κλίνκερ
3CaOSiO ₂	C ₃ S	Πυριτικό τριασβέστιο	Αλίτης
2CaOSiO ₂	C ₂ S	Πυριτικό διάσβέσπο	Βελίτης
3CaO Al ₂ O ₃	C ₃ A	Αργιλικό τριασβέστιο	Αργιλική φάση
4CaO Al ₂ O ₃ Fe ₂ O ₃	C ₄ AF	Σιδηραργιλικό ασβέστιο	Σιδηραργιλική φάση ή φάση του φερρίτη

Γενική θεώρηση των αντιδράσεων που λαμβάνουν χώρα κατά τον σχηματισμό του κλίνκερ

Οι φυσικοχημικοί μετασχηματισμοί που συμβαίνουν κατά τη διάρκεια της έψησης μπορούν να ταξινομηθούν για λόγους ευκολίας ως εξής:

1. Αντιδράσεις κάτω των 1300°C, εκ των οποίων οι σημαντικότερες είναι i) η διάσπαση των αργίλων, ii) η διάσπαση του ασβεστολίθου και iii) η αντίδραση μεταξύ ασβεστολίθου ή του σχηματισθέντος CaO με τα προϊόντα διάσπασης των πυριτικών και σιδηραργλικών ορυκτών. Στο στάδιο αυτό, η υγρή φάση σχηματίζεται σε μικρό βαθμό, η παρουσία της οποίας όμως παίζει σημαντικό ρόλο για την προώθηση των αντιδράσεων που ακολουθούν. Στο τέλος αυτού του σταδίου οι κύριες φάσεις που είναι παρούσες είναι οι CaO, C₃S, C₂S, C₃A και C₄AF. Οι δύο τελευταίες πιθανόν να μην είναι ταυτόσημες με τις αντίστοιχες στο τελικό προϊόν.
2. Αντιδράσεις στη θερμοκρασιακή περιοχή των 1300-1450°C, (αντιδράσεις κλινκεροποίησης). Σχηματίζεται τήγμα, κυρίως από αργλικό τριασβέστιο και σιδηραργλικό ασβέστιο. Στους 1450°C, περίπου το 20-30% w/w του αρχικού υλικού είναι στην υγρή κατάσταση. Το μεγαλύτερο μέρος του βελίτη και όλη σχεδόν η ελευθέρα άσβεστος αντιδρούν παρουσία της υγρής φάσης και σχηματίζουν τη φάση του αλίτη.
3. Αντιδράσεις κατά την ψύξη. Το τήγμα κρυσταλλώνεται, ενώ συγχρόνως συμβαίνουν πολυμορφικές μεταπτώσεις του αλίτη και βελίτη.

Η ακολουθία των φυσικοχημικών μετασχηματισμών που συμβαίνουν κατά την έψηση παρουσιάζεται στον Πίνακα 3, ενώ το είδος του μετασχηματισμού δίνεται στον Πίνακα 4. [15]

Πίνακας 3. Θερμοκρασιακές περιοχές και οι αντίστοιχες δράσεις κατά την έψηση του κλίνκερ

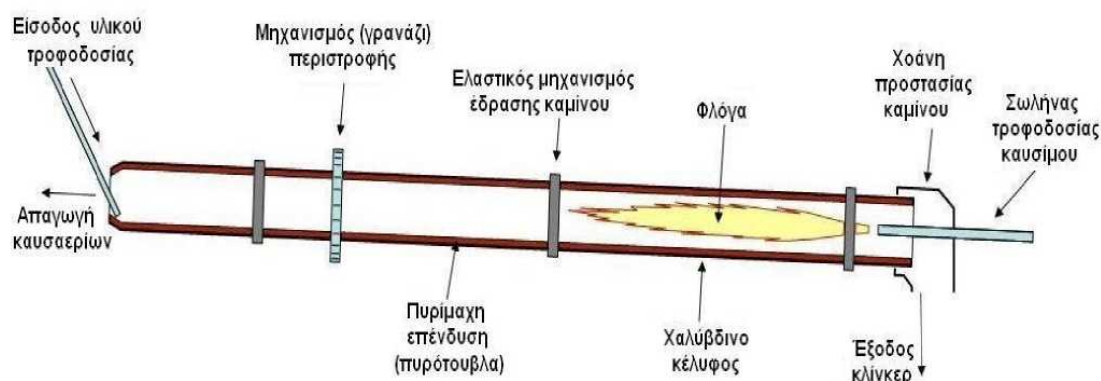
Θερμοκρασιακή Περιοχή °C	Περιοχή Δράσης
<200	Εξάτμιση
200-800	Προθέρμανση
800-1100	Ασβεστοποίηση
1100-1300	Εξώθερμες αντιδράσεις
1300-1450-1300	Κλινκεροποίηση
1300-1100	Ψύξη

Πίνακας 4. Μετασχηματισμοί κατά την έψηση του μίγματος των πρώτων υλών

Θερμοκρασία (°C):	Μετασχηματισμοί:
500-600	Αφυδάτωση και διάσπαση αργίλων, Σχηματισμός μετακαολίνη ($2\text{SiO}_2\text{Al}_2\text{O}_3$)
600-700	Διάσπαση του MgCO_3 προς MgO και CO_2
700-800	Διάσπαση του CaCO_3 προς CaO και CO_2
800-900	Σχηματισμός του C_2S
900-950	Μεταβολή των άμορφων SiO_2 , Al_2O_3 σε κρυσταλλικά
900-1000	Αρχή σχηματισμού $5\text{CaO}_3\text{Al}_2\text{O}_3$ και του $2\text{CaO}_3\text{Al}_2\text{O}_3\text{SiO}_2$ που διασπάται στους 1000°C
1100-1200	Σχηματισμός του C_3A και του C_4AF
1260-1300	Πρώτη Εμφάνιση υγρής φάσης
1300-1450	Σχηματισμός του C_3S με παράλληλη μείωση του $f.\text{CaO}$

1.5.2. ΠΕΡΙΣΤΡΟΦΙΚΕΣ ΚΑΜΙΝΟΙ

Οι περιστροφικές κάμινοι (Σχήμα 9) είναι ογκώδεις, κυλινδρικού σχήματος, κεκλιμένες κατασκευές, διαμέτρου 3.5-4.5 m και μήκους έως 200 m, επενδεδυμένες εσωτερικά με πυρίμαχη επένδυση (πυρίμαχα τούβλα), μέσα στις οποίες τροφοδοτείται η «φαρίνα». Οι διάφοροι τύποι περιστροφικών καμίνων βασίζονται στην ίδια αρχή λειτουργίας. Το μήκος των περιστροφικών καμίνων εξαρτάται από τη μέθοδο κατεργασίας (ξηρή, υγρή, ημι-ξηρή, ημι-υγρή κλπ.) των πρώτων υλών (φαρίνα) και τις πρόσφατες τεχνολογικές εξελίξεις, όσον αφορά στην προθέρμανση της φαρίνας και στις διεργασίες πύρωσης του ασβεστολίθου. Κυμαίνεται δε κατά περίπτωση από 50-200m ανάλογα με τη μέθοδο παραγωγής. Η ταχύτητα περιστροφής της καμίνου κυμαίνεται από 1-4 στροφές το λεπτό (rpm). Η περιστροφική κάμινος είναι ελαφρώς κεκλιμμένη προς την έξοδό της (άκρο αποκένωσης του κλίνκερ), για να ρέει (μετακινείται) το κατώτερο άκρο το προϊόν της (κλίνκερ).



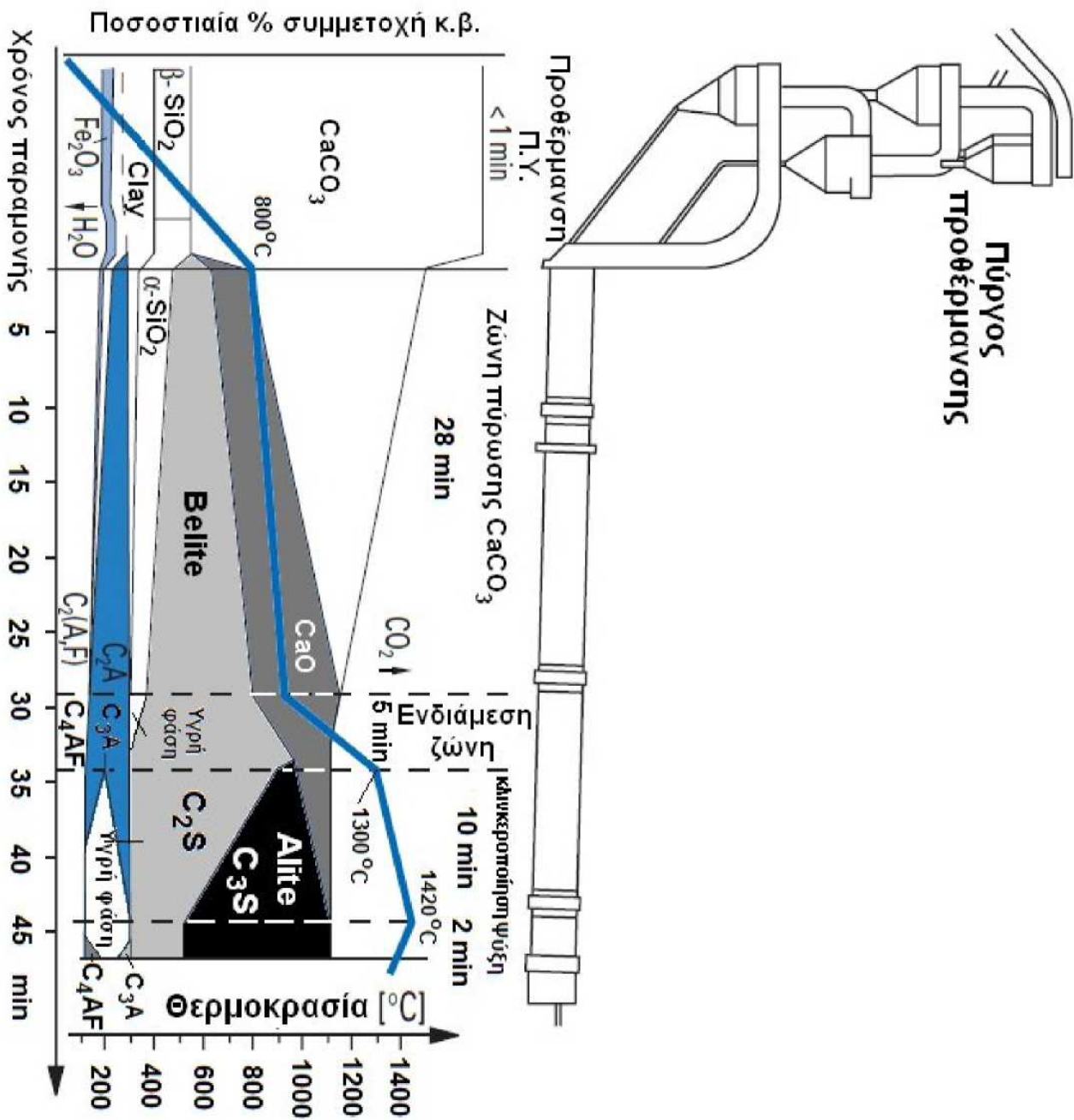
Σχήμα 9. Απλοποιημένη απεικόνιση περιστροφικής καμίνου

Ο χρόνος παραμονής του υλικού μέσα στην κάμινο μπορεί να φτάσει, από περίπου 20 min για καμίνους του τύπου προθέρμανσης-προπύρωσης (preheater-precalsiner) της φαρίνας μέχρι 2 ώρες για καμίνους κατεργασίας «υγρής» φαρίνας (wet kilns). Στις μεθόδους preheater- precalsiner, η φαρίνα παραμένει μέσα στον πύργο προθέρμανσης- προπύρωσης από 20-90 s (δευτερόλεπτα). [21]

1.5.3. ΕΝΕΡΓΕΙΑΚΗ ΚΑΤΑΝΑΛΩΣΗ ΚΑΤΑ ΤΗ ΔΙΕΡΓΑΣΙΑ ΕΨΗΣΗΣ

Σήμερα, για λόγους μείωσης της καταναλισκόμενης ενέργειας και του χρόνου παραμονής του υλικού, η κύρια μέθοδος παραγωγής κλίνκερ τσιμέντου είναι η ξηρή μέθοδος με προθέρμανση της φαρίνας και μερική διάσπαση (πύρωση) του ασβεστολίθου (Preheater- precalsiner). Στα διάφορα στάδια της ξηρής αυτής κατεργασίας γίνονται οι παρακάτω διεργασίες (Σχήμα 10):

1. Προθέρμανση της τροφοδοσίας (φαρίνα) και μερική διάσπαση (πύρωση) του ασβεστολίθου στον πύργο προθέρμανσης και πύρωσης από τα ανερχόμενα θερμά αέρια της καμίνου και από τα αέρια ψύξης του κλίνκερ (θερμοκρασίες 900- 1000°C).
2. Σχηματισμός ενδιάμεσων φάσεων από την αντίδραση των πρώτων υλών μεταξύ τους μέσα στην κάμινο (θερμοκρασίες 1000-1200°C).
3. Πυροσυσσωμάτωση και σχηματισμός σφαιριδίων κλίνκερ (θερμοκρασίες 1200-1450 °C) μέσα στην κάμινο και κατόπιν ψύξη του κλίνκερ. [21]



Σχήμα 10. Ξηρή μέθοδος παραγωγής κλίνκερ με προθέρμανση της τροφοδοσίας (Preheater) - Θερμοκρασιακό προφίλ και χρόνος κατεργασίας του υλικού

Ενεργειακές καταναλώσεις στην παραγωγή του κλίνκερ

Είναι γνωστό ότι η διαδικασία πύρωσης του ασβεστολίθου, ως ιδιαίτερως ενδόθερμη αντίδραση, είναι η κύρια διεργασία κατανάλωσης ενέργειας, ενώ οι αντιδράσεις συσσωμάτωσης που ακολουθούν είναι κατά κύριο λόγο εξώθερμες αντιδράσεις. Η κατανάλωση ενέργειας (ποσότητα καυσίμου), που είναι απαραίτητη στην παραγωγή του κλίνκερ, εξαρτάται κατά κύριο λόγο από τη μέθοδο κατεργασίας της φαρίνας, αλλά και από τις αντίστοιχες διατάξεις.

Οι καταναλώσεις αυτές, είναι:

1. 3000-3800 MJ/τκλίνκερ για ξηρή μέθοδο παραγωγής με 3-6 στάδια προθέρμανσης/ πύρωσης ασβεστολίθου (dryprocesspreheater/precalciner)
2. 3100-4200 MJ/τκλίνκερ για ξηρή μέθοδο παραγωγής με διάφορα στάδια προθέρμανσης (dryprocesspreheater)
3. 3300-4500 MJ/τκλίνκερ ημι-ξηρή/ημι-υγρή μέθοδο παραγωγής (Lepol-kiln)
4. Έως 5000 MJ/τκλίνκερ για ξηρή μέθοδο παραγωγής σε μεγάλου μήκους καμίνους (dryprocesslongkilns)
5. 5000-6000 MJ/τκλίνκερ για υγρή μέθοδο παραγωγής σε μεγάλου μήκους καμίνους (wetprocesslongkilns)
6. 3100-4200 MJ/τκλίνκερ για κατακόρυφες φρεατώδεις καμίνους. [21]

1.5.4. ΕΙΔΗ ΚΑΥΣΙΜΩΝ

Είδη καυσίμων της τσιμεντοβιομηχανίας

Τα ορυκτά καύσιμα που χρησιμοποιούνται στις διατάξεις των περιστροφικών καμίνων είναι τριών ειδών (Πίνακες 5, 6): αέρια, υγρά, στερεά και εναλλακτικά ή συνδυασμός τουλάχιστον δύο ειδών από τα παραπάνω.

Τα αέρια καύσιμα, κυρίως φυσικό αέριο (~95% CH₄), είναι το φθηνότερο από τα υπόλοιπα αέρια και έχει μεγάλη θερμογόνο δύναμη, λόγω και του περιεχόμενου υδρογόνου. Χρησιμοποιείται κατά κύριο λόγο στην τσιμεντοβιομηχανία και παρουσιάζει ουσιαστικά πλεονεκτήματα έναντι των άλλων ορυκτών καυσίμων.

Τα υγρά καύσιμα που χρησιμοποιούνται στην τσιμεντοβιομηχανία είναι, για λόγους χαμηλού κόστους, αποκλειστικά βαρέα κλάσματα της απόσταξης αργού πετρελαίου, τα οποία εμφανίζουν μεγάλο ιξώδες (είναι παχύρρευστα) και απαιτούν ιδιαίτερη προετοιμασία (προθέρμανση για να μειωθεί το ιξώδες τους) και προσοχή για την ικανοποιητική τους «εκνέφωση», ώστε να προκληθεί ή έναυσή τους. Ουσιαστικής σημασίας παράγοντας για την καλή λειτουργία της καμίνου είναι η πρόκληση καλής εκνέφωσης (μικρό μέγεθος σταγονιδίων) των υγρών καυσίμων. Για να προκληθεί εκνέφωση, απαιτείται επαρκής συμπίεση και κατάλληλο ακροφύσιο. Η ατελής εκνέφωση (μεγάλο μέγεθος σταγονιδίων καυσίμου) έχει ως αποτέλεσμα ατελή καύση και δημιουργεί επικάλυψη μέρους του «μη καμένου» πετρελαίου στα τοιχώματα της περιστροφικής καμίνου και ανεπιθύμητη ανάμειξη με την κατεργαζόμενη τροφοδοσία.

Ως στερεά καύσιμα θεωρούνται οι παντός είδους ορυκτοί άνθρακες, ξύλα και επίσης άχρηστα ελαστικά αυτοκινήτων, στερεά οργανικά απόβλητα, τα οποία μπορούν να χρησιμοποιηθούν

στην τσιμεντοβιομηχανία για την παραγωγή ενέργειας (θερμότητα). [21]

Πίνακας 5. *Είδος και θερμογόνος δύναμη καυσίμων τσιμεντοβιομηχανίας*

Συμβατικά και εναλλακτικά καύσιμα τσιμεντοβιομηχανίας	Θερμογόνος δύναμη, GJ/tonne
A. Συμβατικά καύσιμα τσιμεντοβιομηχανίας	
• Άνθρακας (6000 kcal/kg)	25.3
• Petcoke	33.7
• Μείγμα άνθρακα-Petcoke	29.0
B. Εναλλακτικά καύσιμα (alternative fuels)	
1. Άχρηστα ελαστικά οχημάτων	27-31
2. Άχρηστα λιπαντικά	33
3. Βιομηχανικά και άλλα απορρίμματα	
• Χαρτοπολτός, χαρτί, χαρτόνια	17
• Πλαστικά	21
• Υλικά συσκευασίας	22
• Απορρίμματα υφαντουργίας	21
• Άλλα	21
4. Μείγμα οικιακών απορριμμάτων	15
5. Άλευρα οστών ζώων και ζωϊκά λίπη	19
6. Ρινίσματα βιομηχανίας ξύλου	13
7. Διαλύτες (οργανικοί)	24
8. Άλλα, όπως:	
• Ιλύς διυλιστηρίων	13
• Οργανικά κατάλοιπα διυλιστηρίων	
• Ιλύς βιολογικών καθαρισμών (ξηρή)	13-16

Πίνακας 6. *Το είδος των καυσίμων που χρησιμοποιούνται στην τσιμεντοβιομηχανία*

Είδος καυσίμου:	Ποσοστό (%)
Petcoke	50.5
Άνθρακες	24
Πετρέλαιο και βαρέα κλάσματα	5
Λιγνίτες και άλλα είδη στερεών καυσίμων	5.5
Φυσικό αέριο	1.0
Εναλλακτικά καύσιμα	14

1.5.5. ΕΝΑΛΛΑΚΤΙΚΑ ΚΑΥΣΙΜΑ

Τα τελευταία χρόνια, για προφανείς περιβαλλοντικούς (ανεξέλεγκτη απόθεση απορριμμάτων, εξοικονόμηση ορυκτών καυσίμων, μείωση εκπομπών CO₂ κλπ.) αλλά και οικονομικούς λόγους, γίνεται ευρεία χρήση εναλλακτικών (μη συμβατικών) καυσίμων (ΕΚ) στην τσιμεντοβιομηχανία για την παραγωγή μέρους της απαιτούμενης ποσότητας θερμότητας. Τα καύσιμα αυτά παρουσιάζουν πολλές φορές υπέρτερες ιδιότητες έναντι των συμβατικών καυσίμων όσον αφορά στη θερμογόνο δύναμή τους. [21]

Ορισμένα τυπικά ΕΚ που χρησιμοποιούνται ή μπορούν να χρησιμοποιηθούν στην τσιμεντοβιομηχανία είναι τα ακόλουθα:

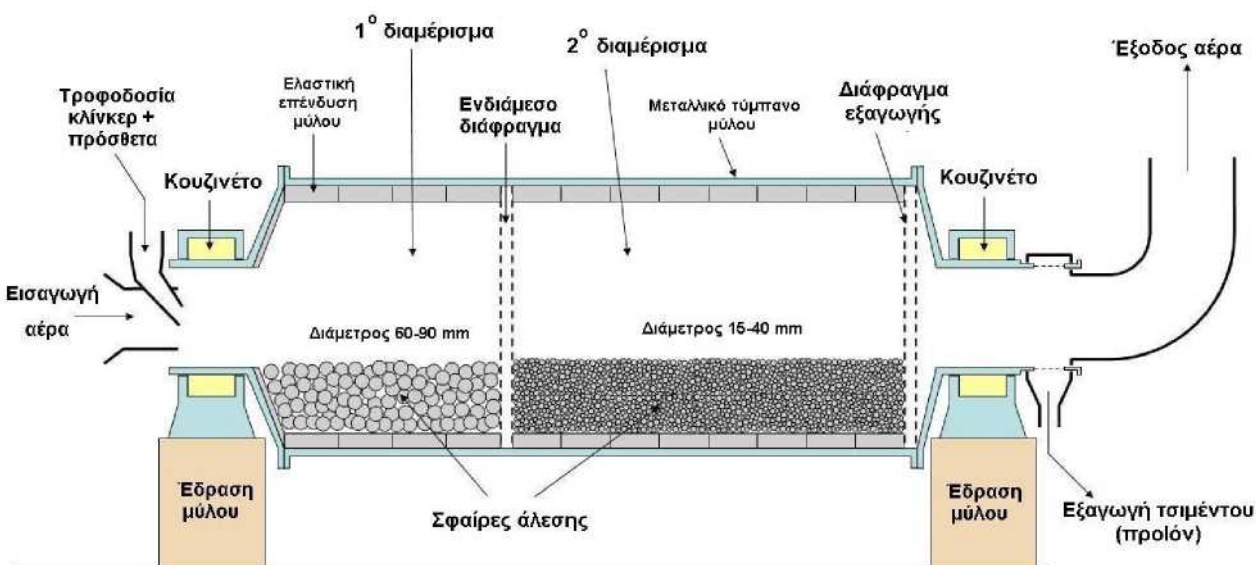
- Προεπεξεργασμένα βιομηχανικά και οικιακά απορρίμματα (οικιακά απόβλητα).
- Χρησιμοποιημένα ελαστικά οχημάτων - φορτηγών.
- Χρησιμοποιημένα έλαια και διαλύτες.
- Πλαστικό, ύφασμα και υπολείμματα επεξεργασίας χάρτου.
- Βιομάζα, όπως:
 - Ζωικά άλευρα
 - Απορρίμματα επεξεργασίας ξύλου
 - Ανακυκλωμένη ξυλεία και χαρτί
 - Υπολείμματα αγροτικής καλλιέργειας και επεξεργασίας αγροτικών προϊόντων (π.χ. φλοιοί ρυζιού, στελέχη βαμβακιού κ.ά.)
 - Λάσπη λυμάτων
 - Καλλιέργειες βιομάζας [19]

2. ΚΛΙΝΚΕΡ

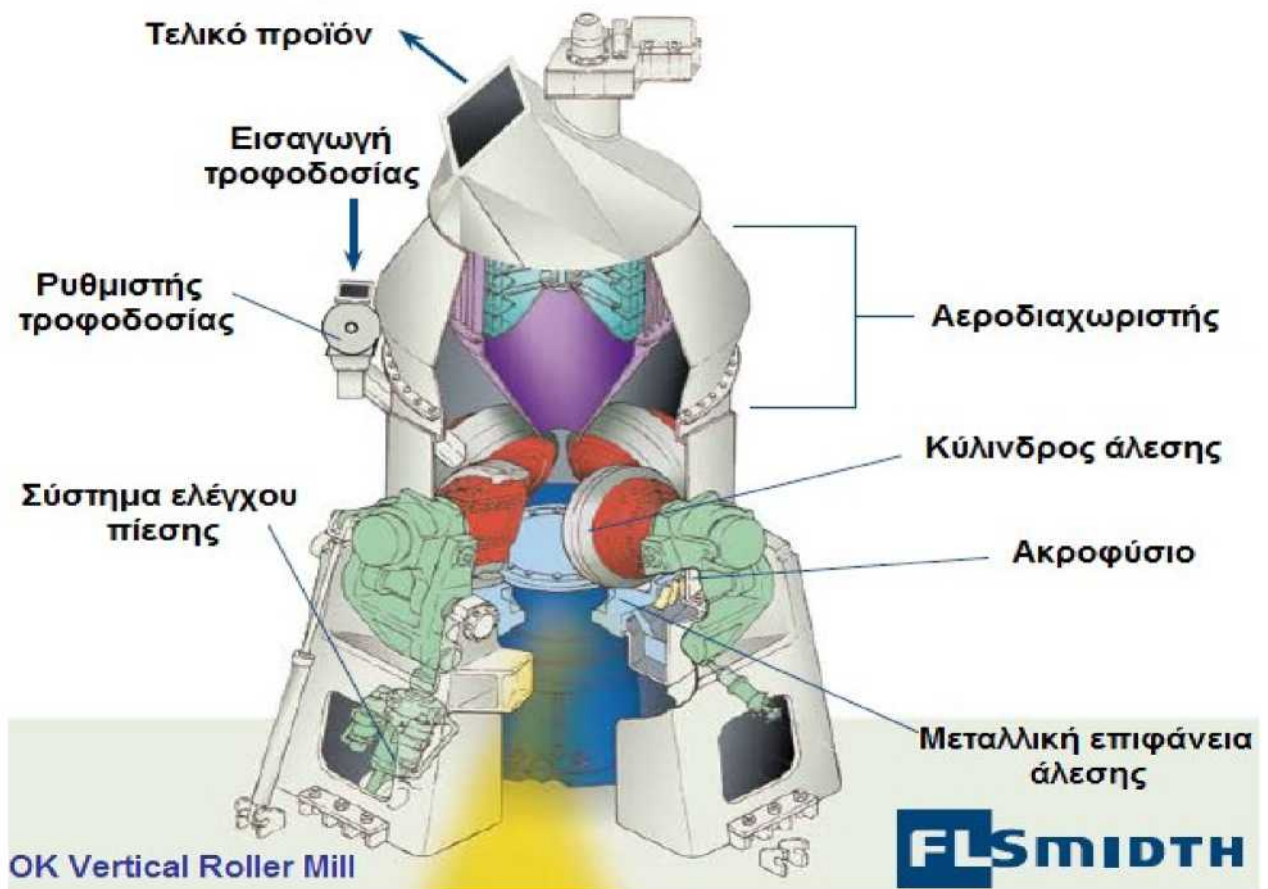
2.1. ΑΛΕΣΗ

Οι ιδιότητες του τσιμέντου, όσο και η συμπεριφορά κατά τη χρήση του στην παραγωγή σκυροδέματος, εξαρτώνται, εκτός των άλλων σημαντικά και από τη λεπτότητά του δηλαδή από την κοκκομετρική του ανάλυση. Η λεπτότητα του τσιμέντου εκφράζεται από την τιμή του δείκτη Blaine, που δίνεται σε μονάδες cm^2/g ή m^2/kg και κυμαίνεται από 2800-6000 cm^2/g , ανάλογα με τη χρήση για την οποία προορίζεται.

Για την άλεση των πρώτων υλών, του κλίνκερ και των πρόσθετων (γύψου, σκωρίας υψικαμίνων, ποζολάνης, ιπτάμενης τέφρας κλπ.), χρησιμοποιούνται σφαιρόμυλοι λειοτρίβησης (Σχήμα 11) (άλεσης), κατακόρυφοι μύλοι κυλίνδρων μεγάλης απόδοσης (Σχήμα 12) ή συνδυασμοί κυλινδρόπρεσσας και σφαιρόμυλων για τη μείωση του κόστους, την αύξηση της δυναμικότητας της διάταξης και την αύξηση της λεπτότητας του προϊόντος. [21]



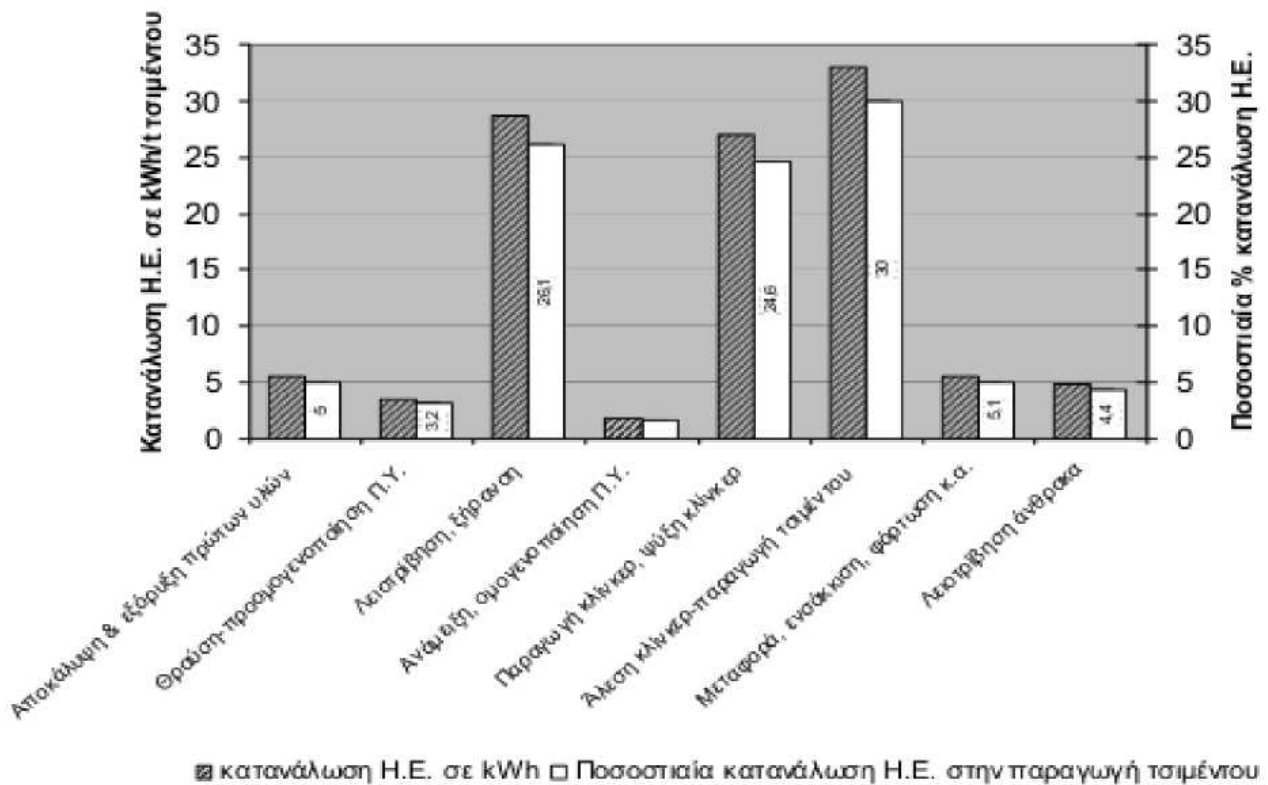
Σχήμα 11. Σφαιρόμυλος άλεσης κλίνκερ για παραγωγή τσιμέντου



Σχήμα 12. Κατακόρυφος μύλος (κατά FLSmidth)

2.2. ΕΝΕΡΓΕΙΑΚΗ ΚΑΤΑΝΑΛΩΣΗ ΚΑΤΑ ΤΗ ΔΙΕΡΓΑΣΙΑ ΑΛΕΣΗΣ

Η ηλεκτρική ενέργεια που απαιτείται στην παραγωγή τσιμέντου κυμαίνεται από 100-110 kWh/tonne τσιμέντου (Σχήμα 13). Σύμφωνα με το παρακάτω σχήμα, το 63.7% της ηλεκτρικής ενέργειας που καταναλώνεται στην παραγωγή τσιμέντου αφορά στις διεργασίες θραύσης, λειοτρίβησης και ξήρανσης των πρώτων υλών και επίσης στην άλεση του κλίνκερ και της γύψου.



Σχήμα 13. Κατανάλωση και ποσοστιαία κατανομή κατανάλωσης Η.Ε. στην παραγωγή τσιμέντου.

Επίσης είναι γνωστό ότι η καταναλισκόμενη ενέργεια κατά τη λειοτρίβηση και την άλεση έχει σχέση με το μέγεθος της τροφοδοσίας (διαστάσεις των τεμαχίων κλινκερ), με το μέγεθος του προϊόντος, με τα φυσικά χαρακτηριστικά του υλικού (σκληρότητα, δείκτης έργου, πυκνότητα), τα χαρακτηριστικά του μύλου (διαστάσεις, σχέση μήκους προς διάμετρο) και τα χαρακτηριστικά λειτουργίας του (συντελεστής πλήρωσης, σύνθεση του φορτίου). Είναι επίσης γνωστό ότι η ειδική επιφάνεια του τσιμέντου (λεπτότητα) εξαρτάται από το μέγεθος των τεμαχίων του προϊόντος. [21]

3. ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΤΟΥ ΤΣΙΜΕΝΤΟΥ

Το τσιμέντο Portland και οι διάφοροι τύποι του αποτελούν υδραυλικές κονίες, δηλαδή κονίες που σχηματίζουν κάτω από την επίδραση νερού σταθερές ένυδρες ενώσεις, ελάχιστα υδατοδιαλυτές με μεγάλη μεταξύ τους συνάφεια. Οι ενώσεις αυτές με την πάροδο του χρόνου αυξάνουν τη συνοχή των πολτών και των κονιαμάτων που προέρχονται από αυτές, με αποτέλεσμα την ανάπτυξη μηχανικών αντοχών.

3.1. ΤΣΙΜΕΝΤΟ PORTLAND (OPC)

Ως τσιμέντο Portland κατά ASTM ορίζεται το προϊόν που προκύπτει μετά από έψηση σε θερμοκρασία κλινκεροποίησης (1380-1420°C) ενός κατάλληλα αλεσμένου και πλήρως ομογενοποιημένου μίγματος που αποτελείται περίπου από 75% ασβεστολιθικά και 25% αργιλοπυριτικά υλικά και συνάλεση του προκύπτοντος προϊόντος, που καλείται κλίνκερ, με την κατάλληλη ποσότητα γύψου. Ας σημειωθεί ότι ως τσιμέντα Portland χαρακτηρίζονται αυτά των δύο πρώτων τύπων CEM I και II, όπου το κλίνκερ συμμετέχει σε ποσοστό μεγαλύτερο του 65%. Το κλίνκερ λόγω της χημικής σύνθεσής του αλλά και του τρόπου παρασκευής του θεωρείται ότι ανήκει στην κατηγορία των κεραμικών υλικών.

Ο υδραυλικός χαρακτήρας του τσιμέντου Portland αποδίδεται κυρίως στα προϊόντα ενυδάτωσης του πυριτικού διασβεστίου ($2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$) και του πυριτικού τριασβεστίου ($3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$), που είναι τα κύρια ορυκτολογικά συστατικά του κλίνκερ και αποτελούν τα 2/3 της μάζας του και δευτερευόντως στα προϊόντα ενυδάτωσης των δύο άλλων συστατικών του, που είναι το αργιλικότριοσβέστιο ($3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$) και το σιδηραργιλικότετρασβέστιο ($4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$). Επιπρόσθετα, στο κλίνκερ του τσιμέντου Portland η αναλογία CaO/SiO_2 δεν πρέπει να είναι μικρότερη του 2 και το περιεχόμενο οξειδίου του μαγνησίου (MgO) δεν πρέπει να ξεπερνά το 5% w/w. [15]

3.2. ΚΥΡΙΑ ΣΥΣΤΑΤΙΚΑ ΤΣΙΜΕΝΤΟΥ

Το πυριτικό τριοσβέστιο (C_3S) περιέχεται σε ποσοστά 55-65% στο κοινό τσιμέντο Portland (OPC, Ordinary Portland Cement). Η εψησιμότητα των πρώτων υλών, με πιθανό σχηματισμό C_3S σε περιεκτικότητα μεγαλύτερη από 65% στο κλίνκερ, είναι προβληματική.

Το C_3S ενυδατώνεται και σκληραίνει πολύ γρήγορα και είναι υπεύθυνο για την αρχική πήξη και την αρχική αντοχή. Γενικώς, η ανάπτυξη πρώιμης (αρχικής) αντοχής του σκυροδέματος είναι μεγαλύτερη, όσο αυξημένη είναι η περιεκτικότητα του τσιμέντου σε C_3S . (Σχήμα 14)

Τα κύρια χαρακτηριστικά της παρουσίας του C_3S στο τσιμέντο είναι:

- Το κυριότερο συστατικό του κλίνκερ στο τσιμέντο, συνήθως περισσότερο από 50% κ.β.
- Ταχεία ανάπτυξη αντοχής - Το C_3S αντιδρά ταχύτερα από το C_2S .
- Μεγάλη συνεισφορά στην τελική αντοχή.
- Ανθεκτική ένωση σε παρουσία θείου (θεικές ενώσεις)

- Το 25% του προστιθέμενου νερού στο σκυρόδεμα ενώνεται και αντιδρά κατά τη διεργασία ενυδάτωσης του C₃S.
- Αναπτυσσόμενη θερμότητα: «500 kJ/kg.
- Η διεργασία ενυδάτωσης του C₃S επηρεάζεται μέχρι κάποιου σημείου από την παρουσία του C₃A και της γύψου. Το C₃A και η γύψος δρουν «διεγερτικά» στην ενυδάτωση του C₃S. Επίσης και τα αλκάλια έχουν σχετική επίδραση στην ενυδάτωση του C₃S.
- Η γενική αντίδραση ενυδάτωσης του C₃S είναι:



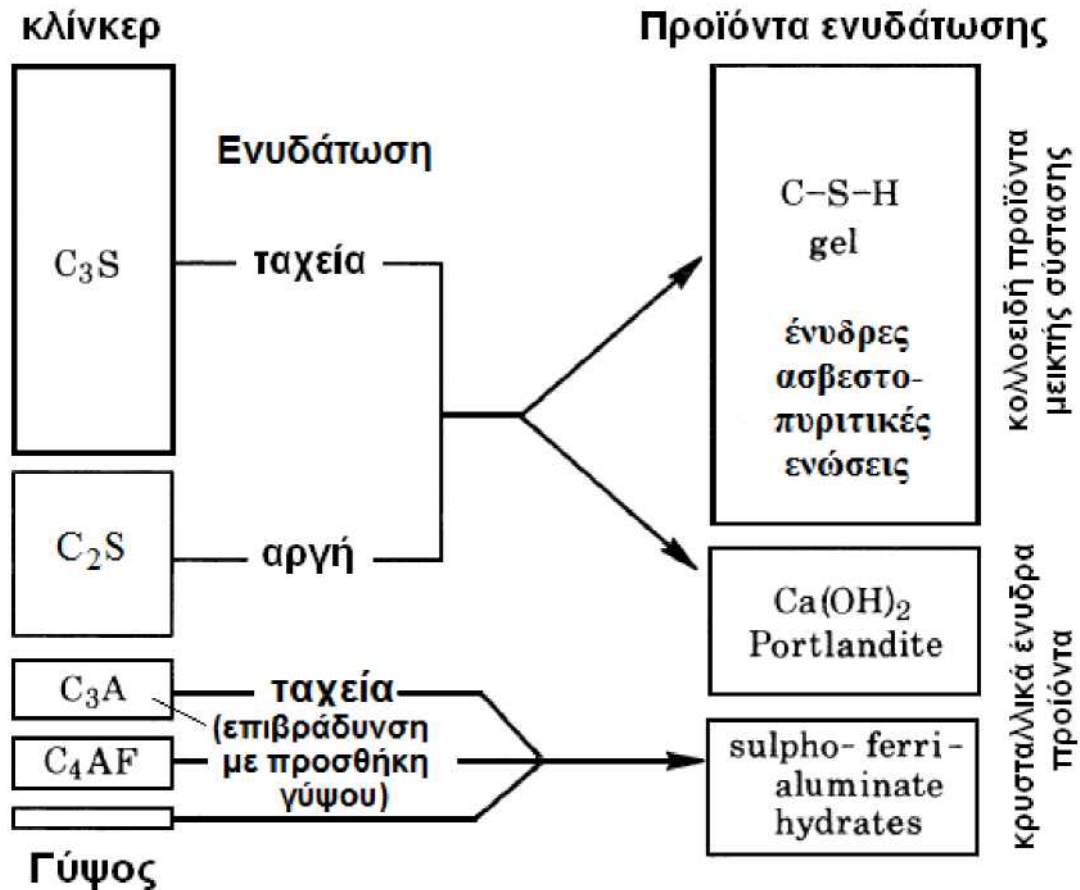
Το αργλικό τριασβέστιο (C₃A, 3CaO·AlO₃) είναι υπεύθυνο για την εργασιμότητα (workability) της τσιμεντοκονίας και για την αρχική θερμότητα ενυδάτωσης και πήξης του τσιμέντου, οπότε μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε C₃A στο τσιμέντο προσδίδει ιδιότητες αυξημένης εργασιμότητας στο τσιμέντο. Όμως, τσιμέντα με υψηλό % ποσοστό C₃A δεν έχουν αντοχή σε θειϊκές ενώσεις του εδάφους ή των υπογείων υδάτων σε αντίθεση με τσιμέντα χαμηλής περιεκτικότητας σε C₃A.

Το C₃A απελευθερώνει μεγάλη ποσότητα θερμότητας κατά το αρχικό χρονικό διάστημα της ενυδάτωσης και της πήξης. Συμβάλλει ελάχιστα στην αύξηση της αρχικής αντοχής. Η γύψος (CaSO₄), που προστίθεται κατά τη λειοτρίβηση του κλίνκερ, επειδή είναι υγροσκοπική δηλ. προσλαμβάνει εύκολα νερό, επιβραδύνει το ρυθμό (ταχύτητα) ενυδάτωσης του C₃A. Χωρίς την προσθήκη γύψου, τα τσιμέντα που περιέχουν C₃A θα έπηζαν πολύ γρήγορα. Τσιμέντα με χαμηλή περιεκτικότητα σε C₃A είναι ιδιαίτερος ανθεκτικά σε εδάφη και νερά που περιέχουν θειϊκές ενώσεις.

Το (C₂S) αντιστοιχεί σε ποσοστό περίπου 20-25% του βάρους του κλίνκερ. Επειδή όμως απαιτούνται υψηλότερες θερμοκρασίες για το σχηματισμό του C₃S έναντι του C₂S, χαμηλότερη θερμοκρασία έψησης οδηγεί τις διεργασίες προς την κατεύθυνση σχηματισμού C₂S σε βάρος του C₃S, γεγονός που έχει σημαντική επίπτωση στο είδος και τον τύπο του τσιμέντου που τελικά προκύπτει. [21]

Οι κυριότερες ιδιότητες του C₂S αφορούν στο ότι:

- Το δεύτερο από πλευράς περιεκτικότητας συστατικό του κλίνκερ, που κυμαίνεται από 1060%.
- Αργή ανάπτυξη αντοχής - Το C₂S αντιδρά πιο αργά από το C₃S.
- Το C₂S ενυδατώνεται και σκληραίνει πολύ αργά και συμβάλλει κατά κύριο λόγο στην αύξηση της αντοχής μετά την πάροδο μιας εβδομάδας περίπου από την έναρξη της ενυδάτωσης.
- Συμμετέχει σημαντικά στην τελική αντοχή
- Ανθεκτικό στην επίδραση ενώσεων θείου



Σχήμα 14. Ενυδάτωση των διαφόρων φάσεων του τσιμέντου και προϊόντα ενυδάτωσής τους

3.3. ΔΕΥΤΕΡΕΥΟΝΤΑ ΣΥΣΤΑΤΙΚΑ ΤΣΙΜΕΝΤΟΥ

Το αργιλοσιδηρούχοτετρασβέστιο (C_4AF) προσδίδει το χαρακτηριστικό του χρώματος στα τσιμέντα (τα λευκά τσιμέντα έχουν $\%Fe_2O_3 \leq 0.6$). Όσο μεγαλύτερο ποσοστό C_4AF υπάρχει στο κλίνκερ, τόσο πιο σκούρο είναι ένα τσιμέντο και επίσης, επειδή ο σίδηρος δρα ως ρευστοποιητής (μειώνει τη θερμοκρασία τήξης) κατά τη διεργασία παραγωγής του κλίνκερ, η θερμοκρασία σχηματισμού του κλίνκερ αναμένεται να είναι χαμηλότερη όταν υπάρχει Fe_2O_3 στις πρώτες ύλες.

Το C_4AF μειώνει (ελαττώνει) τη θερμοκρασία μετατροπής σε κλίνκερ και έτσι συμβάλλει θετικά στην κατανάλωση ενέργειας κατά την παραγωγή του τσιμέντου. Ενυδατώνεται και αυτό σχετικά γρήγορα, αλλά δεν συμβάλλει σχεδόν καθόλου στην ανάπτυξη αντοχής. Οι περισσότεροι χρωματισμοί του τσιμέντου οφείλονται στην παρουσία C_4AF και των ένυδρων ενώσεών του.

Αλκάλια ($Na_2O + K_2O$)

Στην παραγωγή σκυροδέματος πρέπει να χρησιμοποιούνται τσιμέντα με χαμηλή περιεκτικότητα σε αλκάλια, όταν χρησιμοποιούνται αδρανή που περιέχουν διοξείδιο του πυριτίου (SiO_2), λόγω των αλκαλοπυριτικών αντιδράσεων να προκαλούν διογκώσεις. Τα αλκάλια προωθούν (διευκολύνουν) τις αντιδράσεις με το άμορφο πυριτικό. Τα περιεχόμενα αλκάλια συμβάλλουν στην επιτάχυνση απόκτησης της πρώιμης αντοχής, αλλά ταυτόχρονα δρουν αρνητικά στην τιμή της

τελικής αντοχής. Τα περιεχόμενα αλκάλια προέρχονται τόσο από τις χρησιμοποιούμενες πρώτες ύλες στην παραγωγή τσιμέντου, αλλά εξαρτώνται και από τη μέθοδο παραγωγής του clinker (ξηρή ή υγρή). Τσιμέντο παραγόμενο με υγρή μέθοδο περιέχει μικρότερο ποσοστό αλκαλίων συγκρινόμενο με εκείνο της ξηρής μεθόδου. [21]

3.4. ΤΥΠΟΙ ΤΣΙΜΕΝΤΟΥ-ΠΡΟΤΥΠΟ ASTM-ΕΥΡΩΠΑΙΚΟ ΠΡΟΤΥΠΟ

Το τσιμέντο, όπως και τα άλλα δομικά υλικά, ως υλικό που διέπεται από την ευρωπαϊκή οδηγία CPD 89/106, λόγω της σπουδαιότητάς του για την ασφάλεια των δομικών κατασκευών, θα πρέπει να πληροί ορισμένες ελάχιστες απαιτήσεις, όσον αφορά στις ιδιότητες και στη σταθερότητα της ποιότητας παραγωγής του. Για τους παραπάνω λόγους η ποιότητα του τσιμέντου, σε αντίθεση με άλλα υλικά, ελέγχεται και πιστοποιείται με το αυστηρότερο σύστημα αξιολόγησης συμμόρφωσης από αναγνωρισμένο φορέα πιστοποίησης, με ανεξάρτητη εξωτερική δειγματοληψία.

Κατά την σύνταξη των παραπάνω προτύπων συμπεριλήφθηκαν και κωδικοποιήθηκαν όλα τα κοινής αποδοχής και ευρείας χρήσης τσιμέντα, που παράγονται στις χώρες μέλη της ΕΕ, με στόχο τη δημιουργία κοινής ορολογίας για όλους τους μελετητές - χρήστες-κατασκευαστές δομικών έργων της ΕΕ. [21]

Στο σχετικό πρότυπο EN 197-1, που αναφέρεται στην ενοποίηση των επιμέρους τύπων τσιμέντου που παράγονται στις διάφορες χώρες της Ευρώπης προβλέπονται οι εξής πέντε τύποι κοινών τσιμέντων με πολλές υποδιαίρεσεις: (Πίνακας 7, 9) CEM I - τσιμέντα Portland, CEM II - σύνθετα τσιμέντα Portland, CEM III - σκωριοτσιμέντα, CEM IV - ποζολανικά τσιμέντα και CEM V - σύνθετα τσιμέντα. Στο πρότυπο αυτό, κάθε χώρα έχει συμπεριλάβει εκτός του κλίνκερ (προϊόν έψησης των πρώτων υλών), τα δικά της κύρια συστατικά τα οποία είναι παραπροϊόντα βασικών βιομηχανικών δραστηριοτήτων της ή αποτελούν μέρος του ορυκτού της πλούτου και τα οποία συμβάλλουν κατά περίπτωση στη βελτίωση ορισμένων από τις ιδιότητες του τσιμέντου. [15]

Πίνακας 7. Βασικοί τύποι τσιμέντων ευρωπαϊκού προτύπου

<u>Τύπος τσιμέντου:</u>	<u>Περιγραφή:</u>
CEM I	<i>Κοινό τσιμέντο Portland</i>
CEM II	<i>Σύνθετο τσιμέντο Portland</i>
CEM III	<i>Σκωριοτσιμέντο</i>
CEM IV	<i>Ποζολανικό τσιμέντο</i>
CEM V	<i>Σύνθετο τσιμέντο</i>

Κάθε κατηγορία αντοχής ορίζεται από ένα κατώτερο και ένα ανώτερο όριο αντοχής. Το κατώτερο όριο αντοχής σε θλίψη (28 ημερών) χαρακτηρίζει τη συγκεκριμένη κατηγορία. Κάθε μία από τις παραπάνω κατηγορίες περιλαμβάνει δύο υποκατηγορίες πρώιμης αντοχής N και R (Πίνακας 8).

Πίνακας 8. Απαιτήσεις μηχανικές και φυσικές οριζόμενες ως χαρακτηριστικές τιμές

Κατηγορία αντοχής	Αντοχή σε θλίψη, MPa (N/mm ²)			Αρχικός χρόνος πήξης	Διόγκωση (Διαστολή)
	Αρχική αντοχή		Τυπική αντοχή (όρια)		
	2 ημέρες	7 ημέρες	28 ημέρες		
32.5 N	-	≥ 16.0	≥ 32.5	≤ 52.5	≥ 75
32.5 R	≥ 10.0	-			
42.5 N	≥ 10.0	-	≥ 42.5	≤ 62.5	≥ 60
42.5 R	≥ 20.0	-			
52.5 N	≥ 20.0	-	≥ 52.5	-	≥ 45
52.5 R	≥ 30.0	-			

Πίνακας 9. Χαρακτηριστικά τσιμέντων του Ευρωπαϊκού Προτύπου (EN 197-1)

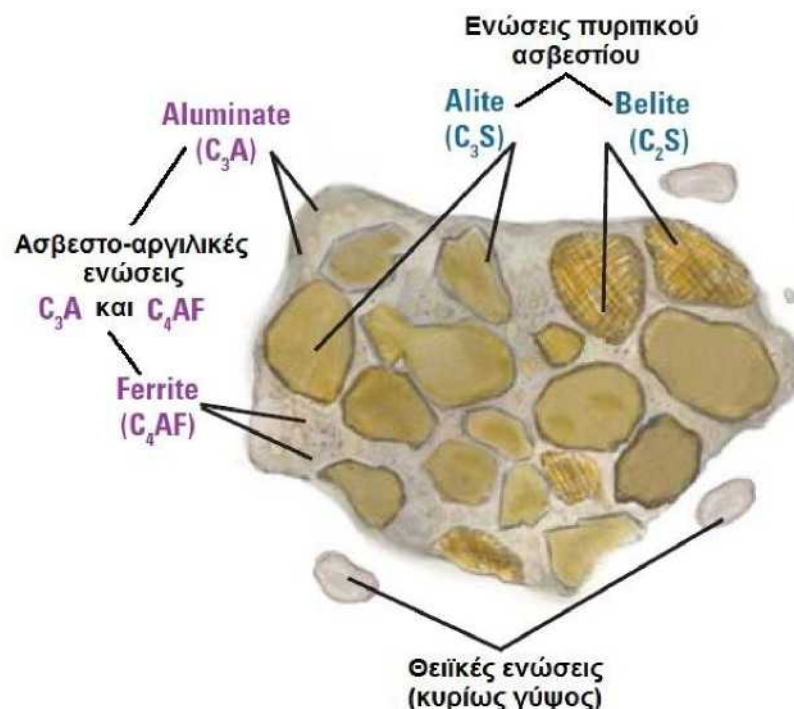
Όνομα τσιμέντου		Τύπος τσιμέντου	% Ποσοστό αντικατάστασης κλίνκερ
CEM I	A	Portland cement (Κοινό τσιμέντο)	0-5
CEM II	A	Portland-slag cement Portland-silica fume cement Portland-pozzolana cement Portland-fly ash cement	6-20
	B	Portland-burnt shale cement Portland-limestone cement Portland-composite cement	21-35
CEM III	A	Blastfurnace cement (Σκωριοτσιμέντα)	36-65
	B		66-80
	C		81-95
CEM IV	A	Pozzolanic cement (Ποζολανικά τσιμέντα)	11-35
	B		36-55
CEM V	A	Composite cement (Σύνθετα τσιμέντα)	36-60
	B		62-80

3.5. ΕΝΥΔΑΤΩΣΗ ΤΟΥ ΤΣΙΜΕΝΤΟΥ

3.5.1. ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΙΣ-ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΙ ΕΝΥΔΑΤΩΣΗΣ

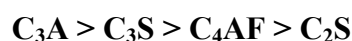
Όταν προστεθεί νερό στο τσιμέντο (Σχήμα 15) αρχίζουν οι αντιδράσεις της ενυδάτωσης, της οποίας αποτέλεσμα είναι η πήξη και σκλήρυνση του σκυροδέματος με ταυτόχρονη έκλυση θερμότητας.

Είναι γνωστό ότι μόνο οι ασβεστοπυριτικές ενώσεις (C_3S , C_2S) ευθύνονται, δηλαδή συμμετέχουν στην αύξηση αντοχής (πρώιμης και σε βάθος χρόνου) του σκυροδέματος. Και οι φάσεις C_3A και C_4AF ενυδατώνονται, αλλά δεν συμβάλλουν σημαντικά στην αντοχή του σκυροδέματος.



Σχήμα 15. Κόκκος τσιμέντου στον οποίο εμφανίζονται οι διάφορες φάσεις του κλίνκερ που ενυδατώνονται

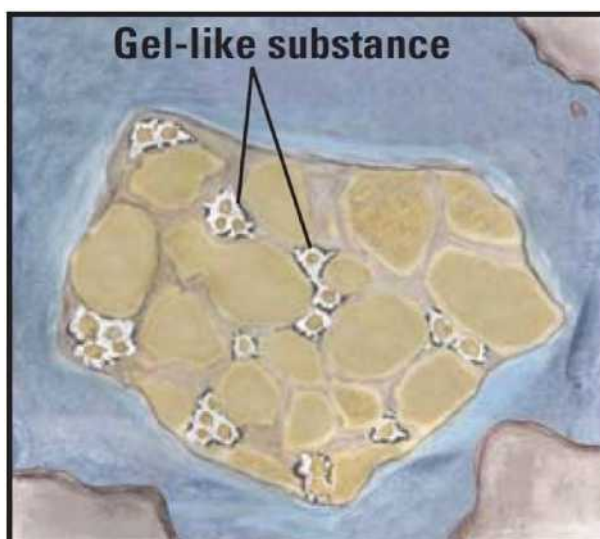
Οι ταχύτητες ενυδάτωσης των ενώσεων (φάσεων) του τσιμέντου κατατάσσονται ως εξής:



Η θερμότητα που εκλύεται κατά την ενυδάτωση οφείλεται στη δημιουργία και καταστροφή δεσμών που λαμβάνουν χώρα με την επίδραση του νερού.

Το αργιλικό τριασβέστιο C_3A και οι θειϊκές φάσεις (π.χ. γύψος), μετά την προσθήκη νερού, δίστανται και αντιδρούν πολύ γρήγορα μεταξύ τους και με μεγάλη έκλυση θερμότητας - Σχήμα 16, που είναι οι πρόδρομες σχηματίζοντας ενώσεις τύπου γέλης-gel ενώσεις σχηματισμού στερεής

φάσης βελονοειδούς μορφής (ετρινγκίτης).



Σχήμα 16. Ενώσεις τύπου γέλης-gel από την υδρόλυση του C_3A και της γύψου

Οι ενώσεις αυτής της μορφής παρεμποδίζουν την πρόσβαση του νερού στις αργλικές φάσεις, οπότε οι αντιδράσεις σχηματισμού τους επιβραδύνονται και η έκλυση θερμότητας μειώνεται, λόγω και του μικρού % ποσοστού της αργλικής φάσης στο τσιμέντο. Όπως προαναφέρθηκε, οι θειϊκές ενώσεις προστίθενται στο τσιμέντο με στόχο τον έλεγχο της ταχύτητας ενυδάτωσης των αργλικών φάσεων. Όταν η περιεκτικότητα σε θειϊκές ενώσεις στο τσιμέντο είναι χαμηλή, αυτό έχει ως αποτέλεσμα την ταχεία (σχεδόν ακαριαία) πήξη (flash set) της τσιμεντοκονίας, ενώ μεγάλη περιεκτικότητά τους προκαλεί την παραγωγή ιζήματος ή κακή πήξη (false set), η οποία διορθώνεται με επιπλέον αναμόχλευση του μείγματος. Οι ενώσεις τύπου γέλης) μετατρέπονται σε ετρινγκίτη (στερεή φάση βελονοειδούς μορφής) και συμβάλλουν ελάχιστα στην πρώιμη αντοχή.

Κατά τη διάρκεια των αντιδράσεων ενυδάτωσης των αργλικών φάσεων και τη δημιουργία των ενώσεων γέλης, λόγω και της σχετικώς μικρής διάρκειας του φαινομένου (2-4 ώρες περίοδος ωρίμανσης), το σκυρόδεμα έχει χαμηλή θερμοκρασία, είναι πλαστικό και έχει χαμηλό ιξώδες (είναι ακόμη εργάσιμο).

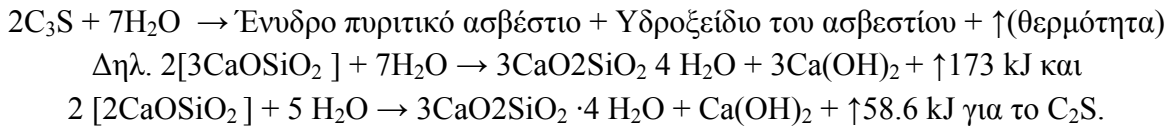
Σχεδόν αμέσως μετά τη λήξη της περιόδου ωρίμανσης, το C_3S αντιδρά πολύ γρήγορα με το νερό, απελευθερώνοντας ιόντα Ca^{+} και $(OH)^{-}$, σύμφωνα με την αντίδραση υδρόλυσης. Η απελευθέρωση ιόντων Ca^{+} και $(OH)^{-}$ από το πυριτικό τριασβέστιο επιταχύνει την αντίδραση της υδρόλυσης, σύμφωνα με την αρχή του Le Chatelier, με ταυτόχρονη πολύ μεγάλη απελευθέρωση θερμότητας.

Το pH του περιβάλλοντος γίνεται, λόγω της παρουσίας των ιόντων $(OH)^{-}$ περίπου 12. Όμως, αυτή η αρχική υδρόλυση επιβραδύνεται γρήγορα μετά την έναρξη της ενυδάτωσης. Ο ρυθμός της αντίδρασης μειώνεται σχετικώς σύντομα και συνοδεύεται από μείωση της εκλυόμενης ποσότητας θερμότητας. Η παραγωγή ιόντων Ca^{+} και $(OH)^{-}$ (υδρόλυση) συνεχίζεται με χαμηλότερο ρυθμό μέχρι κορεσμού του συστήματος.

Αφού συμβεί αυτό, δηλαδή αφού το διάλυμα γίνει υπέρκορο σε ιόντα ασβεστίου και οδηγείται στην παραγωγή νέων φάσεων, όπως:

- Κρυστάλλων υδροξειδίου του ασβεστίου και

- Ένυδρων ασβεστοπυριτικών φάσεων ινώδους μορφής, οι οποίες προσκολλώνται πάνω στα αδρανή και προσδίδουν αντοχή στο σκυρόδεμα, σύμφωνα με τις παρακάτω αντιδράσεις ενυδάτωσης των πυριτικών φάσεων (C_3S , C_2S):

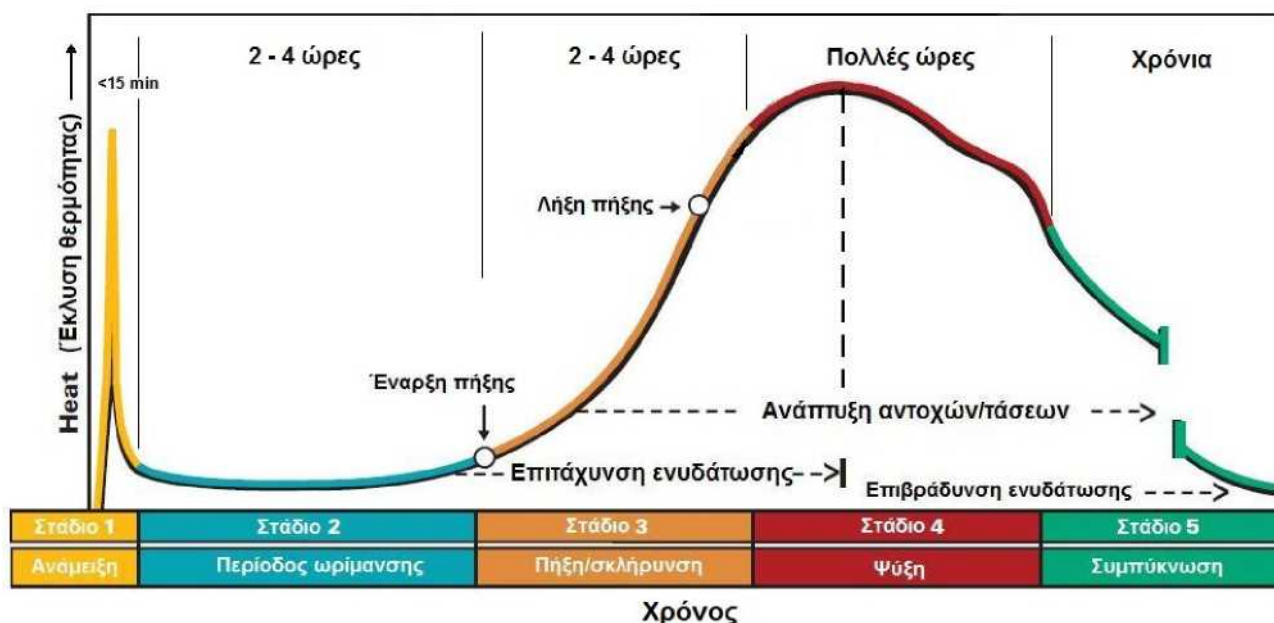


Ο σχηματισμός κρυστάλλων υδροξειδίου του ασβεστίου και ένυδρου πυριτικού ασβεστίου δημιουργούν τους «πυρήνες» γύρω από τους οποίους αρχίζει να συσσωρεύεται μεγαλύτερη ποσότητα ένυδρου πυριτικού ασβεστίου. Οι κρύσταλλοι του ένυδρου πυριτικού ασβεστίου διαρκώς μεγαλώνουν εμποδίζοντας τα μόρια του νερού να προσεγγίσουν το μη ενυδατωμένο πυριτικό τριασβέστιο. Ο ρυθμός της αντίδρασης ρυθμίζεται τώρα πλέον από το ρυθμό διάχυσης των μορίων του νερού διαμέσου της επικάλυψης του ένυδρου πυριτικού ασβεστίου. Το πάχος της επικάλυψης διαρκώς μεγαλώνει προκαλώντας μείωση του ρυθμού παραγωγής ένυδρου πυριτικού ασβεστίου.

Ο σχηματισμός των φάσεων αυτών παράγει θερμότητα και μικρή διόγκωση, ενώ η έναρξη συνένωσης των παραπάνω ενώσεων προσδίδει αρχικά στο μίγμα μικρή συνοχή και η φάση αντιστοιχεί στο σημείο έναρξης πήξης (initial set). Όσο συνεχίζεται η συνένωση αυτών των φάσεων, το σκυρόδεμα αποκτά σημαντική αντοχή ώστε κάποια χρονική στιγμή γίνεται «βατό». Αυτό χαρακτηρίζεται ως σημείο τελικής πήξης (final set).

Τελικώς, η παραπάνω διεργασία αποτελείται από τα εξής απλοποιημένα στάδια:

1. Υδρόλυση του C_3S και παραγωγή ιόντων Ca^+ και $(OH)^-$.
2. Κρυστάλλωση των ελεύθερων ιόντων Ca^+ και $(OH)^-$ σε $Ca(OH)_2$.
3. Μετατροπή του C_3S σε ένυδρο πυριτικό ασβέστιο ($Ca_3Si_2O_7 \cdot 4H_2O$).
4. Τα $Ca(OH)_2$ και ($Ca_3Si_2O_7 \cdot 4H_2O$) αποτελούν τους «πυρήνες» ανάπτυξης, που αρχίζουν να καλύπτονται από στρώματα $Ca_3Si_2O_7 \cdot 4H_2O$.
5. Οι κρύσταλλοι (διαδοχικές στρώσεις) του $Ca_3Si_2O_7 \cdot 4H_2O$ διαρκώς διευρύνονται, καλύπτουν το χώρο μεταξύ τους και εμποδίζουν το νερό να προσεγγίσει το μη ενυδατωμένο C_3S .
6. Ο ρυθμός της αντίδρασης ενυδάτωσης ρυθμίζεται πλέον από την ταχύτητα (δυνατότητα) διάχυσης του νερού μέσα από τους κρυστάλλους του $Ca_3Si_2O_7 \cdot 4H_2O$. Επειδή λοιπόν ο χώρος αυτός μικραίνει, μειώνεται και η ταχύτητα ενυδάτωσης των μη ενυδατωμένων τεμαχίων C_3S .
7. Το C_3S ευθύνεται για την αύξηση της αντοχής του σκυροδέματος τις πρώτες 7 ημέρες μετά τη διάστρωσή του (αντιδρά πολύ γρηγορότερα με το νερό), ενώ το C_2S αντιδρά με αργότερους ρυθμούς και αυξάνει την αντοχή του σκυροδέματος στα μετέπειτα στάδια.



Σχήμα 17. Ρυθμός έκλυσης θερμότητας κατά την ενυδάτωση του τσιμέντου Portland

Στο Σχήμα 17 φαίνονται τα στάδια ενυδάτωσης του τσιμέντου, η κατά προσέγγιση χρονική διάρκειά τους και επίσης ο ρυθμός έκλυσης θερμότητας. Στο στάδιο 1 φαίνεται η μικρή χρονική διάρκεια του σταδίου της υδρόλυσης της φάσης C_3A του τσιμέντου [απελευθέρωση ιόντων Ca^+ και $(OH)^-$], που συνοδεύεται από υψηλό ρυθμό έκλυσης θερμότητας και αύξηση της θερμοκρασίας του διαλύματος κατά πολλούς βαθμούς. Το στάδιο 2 είναι γνωστό ως στάδιο ωρίμανσης (dormancyperiod), έχει χρονική διάρκεια 2-4 ώρες και είναι το χρονικό διάστημα κατά το οποίο το σκυρόδεμα διατηρεί πλαστικές ιδιότητες δηλ. μπορεί να μεταφερθεί στον τόπο του έργου και να διαστρωθεί, πριν αρχίσει να πηξει και να σκληρύνεται. Μετά το στάδιο 2 αρχίζει η κύρια αντίδραση της ενυδάτωσης των πυριτικών φάσεων, δηλαδή η σταδιακή πήξη και σκλήρυνση του σκυροδέματος με παράλληλη έκλυση σημαντικής ποσότητας θερμότητας από την ενυδάτωση κατ' αρχήν του C_3S . Οι φάσεις αυτές αναφέρονται στα στάδια 3 και 4. Το στάδιο 5 αρχίζει πρακτικά μετά την πάροδο 36 ωρών και κατά τη διάρκειά του συνεχίζεται ο αργός σχηματισμός ένυδρων πυριτικών ενώσεων, εφόσον βέβαια συνεχίζουν να υπάρχουν μη ενυδατωμένες πυριτικές ενώσεις, παρουσία νερού και πρόσβαση του νερού σε αυτές.

3.5.2. ΚΟΚΚΟΜΕΤΡΙΑ Ή ΛΕΠΤΟΤΗΤΑ (FINENESS)

Η λεπτότητα του τσιμέντου επιδρά στη θερμότητα που απελευθερώνεται όπως επίσης και στο ρυθμό (ταχύτητα) ενυδάτωσης. Σήμερα η λεπτότητα του τσιμέντου εκφράζεται από την κοκκομετρική του ανάλυση και από τον αριθμό Blaine (ειδική επιφάνεια) σε μονάδες m^2/kg και αντιπροσωπεύει τη συνολική εξωτερική επιφάνεια των τεμαχιδίων που περιέχονται σε μάζα 1 kg.

Είναι προφανές ότι, όσο μεγαλύτερη είναι η λεπτότητα του τσιμέντου τόσο μεγαλύτερη είναι η ποσότητα της ενέργειας που έχει καταναλωθεί για την παραγωγή του (μεγαλύτερη διάρκεια άλεσης του κλίνκερ, άρα και κατανάλωση ενέργειας στο μύλο). Η μεγαλύτερη λεπτότητα τσιμέντου

αυξάνει την ταχύτητα ενυδάτωσης, λόγω μεγαλύτερης επιφάνειας αντίδρασης με το νερό, και έτσι επιταχύνεται η ταχύτητα ανάπτυξης αντοχής, ιδιαίτερος τις πρώτες 7 ημέρες.

3.5.3. ΧΡΟΝΟΣ ΠΗΞΗΣ (SETTING TIME)

Το χρονικό διάστημα που μεσολαβεί μεταξύ της έναρξης ανάμιξης του τσιμέντου με το νερό και της σκλήρυνσης της τσιμεντόπαστας (χρόνος «απώλειας» της πλαστικότητάς της) καλείται χρονικό διάστημα πήξης (setting time period). Ανάλογα με τον τύπο του χρησιμοποιούμενου τσιμέντου και με τις ιδιότητές του, το χρονικό διάστημα πήξης της τσιμεντόπαστας κυμαίνεται μεταξύ 2 και 10 ωρών.

Η πήξη του τσιμέντου προκαλείται από την ανάπτυξη αλληλοεμπλεκόμενων δομών των προϊόντων ενυδάτωσης του τσιμέντου μετά την περίοδο ωρίμανσης. Οι παράγοντες που επηρεάζουν το χρόνο πήξης κατά την ενυδάτωση του τσιμέντου είναι: η λεπτότητα του τσιμέντου, το % ποσοστό του αργλικού τριασβεστίου (C_3A) το ποσοστό της ελεύθερης ασβέστου (% f.CaO) και οι μορφές του $CaSO_4$ που υπάρχουν στο τσιμέντο. [21]

3.5.4. ΑΝΤΟΧΗ ΣΕ ΘΛΙΨΗ (COMPRESSIVESTRENGTH)

Η αντοχή σε θλίψη είναι σημαντική ιδιότητα του τσιμέντου και προσδιορίζεται σύμφωνα με το πρότυπο 196-1 σε δοκίμια που παρασκευάζονται από τσιμεντοκονία και άμμο συγκεκριμένου τύπου και συντηρούνται με προκαθορισμένο τρόπο. Η αντοχή σε θλίψη εξαρτάται από τον τύπο τσιμέντου ή ακριβέστερα από τη σύσταση του τσιμέντου στις φάσεις C_3S , C_2S , C_3A και C_4AF και από τη λεπτότητά του (Blainefineness). Γενικώς, οι αντοχές του τσιμέντου δεν αντιστοιχούν στις αντοχές του σκυροδέματος, εξαιτίας των διαφορών στα χαρακτηριστικά των αδρανών του σκυροδέματος, της σύνθεσης του σκυροδέματος και των διαδικασιών παρασκευής των δοκιμίων.

4. Η ΤΣΙΜΕΝΤΟΒΙΟΜΗΧΑΝΙΑ ΣΤΗΝ ΕΛΛΑΔΑ

4.1. ΑΕΙΦΟΡΙΑ ΣΤΗΝ ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΤΣΙΜΕΝΤΟΥ

Η μείωση των εκπομπών CO₂ έχει αγγίξει το 30% τα τελευταία χρόνια, ευνοούμενη κυρίως από την ανάπτυξη και την υιοθέτηση περισσότερο ενεργειακά αποδοτικών συστημάτων έψησης φαρίνας και παραγωγής κλίνκερ. Η εντυπωσιακή αυτή μείωση ωστόσο, αφήνει λίγα περιθώρια για περαιτέρω βελτίωση των μεθόδων και τεχνολογιών. Πλέον, το όποιο δυναμικό μείωσης των εκπομπών εντοπίζεται κυρίως στην αυξημένη χρήση ανανεώσιμων εναλλακτικών καυσίμων και στον σχεδιασμό και την παραγωγή σύνθετων τσιμέντων.[22]

Πολλές είναι οι μελέτες εκείνες που επικεντρώνονται στις πιθανές λύσεις προς την κατεύθυνση μείωσης των εκπομπών CO₂ στην τσιμεντοβιομηχανία (IEA (2008, 2009), CSI (2009), ECRA (2009), CCAP (2008), McKinsey (2008)).

Χρησιμοποιώντας διαφορετικά σενάρια, σημεία αναφοράς αλλά και προβλέψεις για την μελλοντική ζήτηση τσιμέντου, καταλήγουν σε πολύ κοντινά συμπεράσματα, τονίζοντας τη σημασία τεσσάρων βασικών μοχλών στην κατεύθυνση μείωσης των εκπομπών:

- Βελτιστοποίηση της ενεργειακής απόδοσης (θερμικής και ηλεκτρικής). Εφαρμογή δηλαδή, των πλέον σύγχρονων τεχνολογικά, λύσεων στον τομέα παραγωγής και διαχείρισης της ενέργειας τόσο σε νέες μονάδες παραγωγής τσιμέντου, όσο και σε ήδη υπάρχουσες (εφόσον στη δεύτερη περίπτωση, αυτό είναι οικονομικά συμφέρον).
- Εναλλακτικά καύσιμα - χρήση λιγότερων συμβατικών καυσίμων και περισσότερων εναλλακτικών (συμπεριλαμβανομένης της βιομάζας) στην διαδικασία παραγωγής τσιμέντου. Τα εναλλακτικά καύσιμα περιλαμβάνουν απορρίμματα που σε άλλη περίπτωση θα οδηγούνταν σε αποτέφρωση, υπαίθρια απόθεση ή καταστροφή συνήθως - με μη προβλεπόμενες μεθόδους
- Δημιουργία σύνθετων τσιμέντων με ελάττωση του περιεχόμενου κλίνκερ- αντικαθιστώντας μέρος του ενεργοβόρου κλίνκερ, με άλλα λιγότερο ενεργοβόρα υλικά με υδραυλικές ιδιότητες.
- Σύλληψη και αποθήκευση αερίου CO₂-σύλληψη του αερίου CO₂, πριν αυτό απελευθερωθεί στην ατμόσφαιρα και η ασφαλής και μόνιμη αποθήκευσή του. [19]

4.1.1. ΟΙΚΟΛΟΓΙΚΟ ΤΣΙΜΕΝΤΟ

Οικολογικό τσιμέντο ονομάζεται ένα είδος τσιμέντου, το οποίο περιέχει μαγνήσια (οξείδιο του μαγνησίου MgO), τσιμέντο Portland, προαιρετικά ποζολάνες και βιομηχανικά υποπροϊόντα, με σκοπό τη μείωση των περιβαλλοντικών επιπτώσεων κατά την παραγωγή του σε σχέση με το συμβατικό τσιμέντο.

Επισημαίνεται ότι με τον όρο οικολογικό τσιμέντο νοούνται διάφοροι τύποι τσιμέντων οι οποίοι είτε χρησιμοποιούν διαφορετικές πρώτες ύλες επιτυγχάνοντας μείωση των εκπεμπόμενων από την παραγωγική διαδικασία ρύπων (κυριότερη κατηγορία), είτε απλά τσιμέντα τα οποία με την εφαρμογή συγκεκριμένων τεχνικών συμβάλλουν στην προστασία του περιβάλλοντος. Κοινώς

οποιοσδήποτε τύπος τσιμέντου συμβάλλει στη μείωση των ρύπων, στην ελαχιστοποίηση κατανάλωσης των εξαντλήσιμων φυσικών πόρων και στην ενίσχυση της γλωρίδας μπορεί να θεωρηθεί οικολογικό. Οι επικρατέστεροι τύποι Οικολογικού τσιμέντου είναι οι εξής:

- Οικολογικό τσιμέντο με τη χρήση τέφρας & αποβλήτων
- Οικολογικό τσιμέντο με τη χρήση ανθρακικού μαγνησίου
- Οικολογικό τσιμέντο με τη χρήση μεταλλικών στοιχείων και silica
- Οικολογικό τσιμέντο με επίχρισμα διοξειδίου του τιτανίου
- Βιο - οικολογικό τσιμέντο

Η έρευνα στη παραγωγή οικολογικού τσιμέντου άρχισε το 1994. Οι πρώτες προσπάθειες παραγωγής οικολογικού τσιμέντου σε βιομηχανική κλίμακα έλαβαν χώρα το έτος 2001 και το έτος 2004. [14]

Οι διαφορές που εντοπίζονται μεταξύ των δύο χημικών συνθέσεων και αφορούν την παραγωγή οικολογικού τσιμέντου και τις πρώτες ύλες παρουσιάζονται στη συνέχεια:

- δε χρησιμοποιείται άργιλος στο οικολογικό τσιμέντο
- το ποσοστό του χρησιμοποιούμενου ασβεστόλιθου μειώνεται
- η άργιλος και το υπολειπόμενο ποσοστό του ασβεστόλιθου καλύπτεται από τη χρήση ιπτάμενης τέφρας και ιλύος
- δεν εισάγονται πηγές σιδήρου [14]

4.2. ΕΠΙΠΤΩΣΕΙΣ ΑΠΟ ΤΗΝ ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΤΣΙΜΕΝΤΟΥ

Το τσιμέντο αποτελεί το θεμελιώδες συστατικό του σκυροδέματος, που χρησιμοποιείται για την κατασκευή δρόμων, γεφυρών, κτιρίων, φραγμάτων και αμέτρητες άλλες ανθρωπογενείς κατασκευές. Ωστόσο, η παραγωγή τσιμέντου απαιτεί υψηλές θερμοκρασίες της τάξης των 1500°C και οι οποίες θα πρέπει να διατηρούνται για σχετικά μεγάλο χρονικό διάστημα, κάτι το οποίο επιτυγχάνεται με την παροχή μεγάλων όγκων καυσίμων. Ως αποτέλεσμα, το κόστος καυσίμων μπορεί σε ορισμένες περιπτώσεις να αγγίξει έως και το 40% του συνολικού κόστους.[22]

Δεδομένου ότι σε περιόδους μεγάλης ζήτησης ένα εργοστάσιο μπορεί να λειτουργεί επί 24ώρου βάσης, κανείς αντιλαμβάνεται την σημασία των καυσίμων για την εν λόγω διεργασία. Η πλειοψηφία αυτών των καυσίμων έχουν προέλθει από μη ανανεώσιμες πηγές. [19]

Η Ευρωπαϊκή Ένωση έχει συστήσει στα μέλη την εφαρμογή νέας φορολογικής πολιτικής των καυσίμων και της ενέργειας ώστε οι εκπομπές του CO₂ να περιοριστούν στα επίπεδα του 1990. [14]

4.2.1. ΕΚΠΟΜΠΕΣ ΔΙΟΞΕΙΔΙΟΥ ΤΟΥ ΑΝΘΡΑΚΑ CO₂

Παγκοσμίως υπολογίζεται ότι η βιομηχανία τσιμέντου παράγει 1.6 δισ. tCO₂, που αντιστοιχεί στο 5% περίπου των συνολικών εκπομπών CO₂ από όλες τις ανθρώπινες δραστηριότητες. Οι ανεπτυγμένες χώρες της Δύσης παράγουν πολύ μικρότερες ποσότητες CO₂/t τσιμέντου σε σύγκριση με τις αναπτυσσόμενες χώρες και είναι φανερό ότι μία προσπάθεια μείωσης των παραγόμενων και εκπεμπόμενων ποσοτήτων στις χώρες αυτές θα είχε ανασταλτικά αποτελέσματα στη βιομηχανία τους. Οι εκπομπές αυτές προέρχονται:

- Από τη μεταλλουργική διεργασία (πύρωση, θερμική διάσπαση) του ανθρακικού ασβεστίου CaCO_3 , δηλαδή της πρώτης ύλης (ασβεστόλιθοι), σε CaO και CO_2 μέσα στις περιστροφικές καμίνους των τσιμεντοβιομηχανιών, δηλαδή στην μετατροπή των πρώτων υλών σε κλίνκερ, το κύριο συστατικό του τσιμέντου.
- Από την καύση των ορυκτών καυσίμων (άνθρακας, πετρέλαιο, πετρελαϊκό κωκ) στην παραγωγή του τσιμέντου. Δεδομένου ότι τα περισσότερα καύσιμα στους κλιβάνους τσιμέντου παράγουν CO_2 ως αποτέλεσμα της χημικής αντίδρασης του άνθρακα (C) με το οξυγόνο (O_2). Από την καύση των ορυκτών καυσίμων εκπέμπεται περίπου το 35% της συνολικής παραγωγής του CO_2 , ενώ κατά το CO_2 που εκπέμπεται κατά την πύρωση (calcination) είναι περίπου το 65% των συνολικών εκπομπών.
- Από τις έμμεσες εκπομπές CO_2 οι οποίες προκύπτουν κατά την παραγωγή της ηλεκτρικής ενέργειας που απαιτείται για την παραγωγή κλίνκερ και τσιμέντου, καθώς επίσης και κατά τη μεταφορά των πρώτων υλών, των καυσίμων και των προϊόντων. [14]

4.2.2. ΕΚΠΕΜΠΟΜΕΝΗ ΚΑΙ ΑΙΩΡΟΥΜΕΝΗ ΣΚΟΝΗ

Η σκόνη αποτελεί μία από τις σημαντικότερες περιβαλλοντικές επιπτώσεις των βιομηχανικών δραστηριοτήτων. Στα εργοστάσια παραγωγής τσιμέντου, οι βασικές πηγές εκπομπής σκόνης είναι οι καπνοδόχοι των παραγωγικών μηχανημάτων. Σκόνη απελευθερώνεται επίσης και κατά τη μεταφορά των υλικών (διάχυτη σκόνη). Σε όλες τις τσιμεντοβιομηχανίες υπάρχουν εγκαταστημένοι εξοπλισμοί παρακολούθησης και καταγραφής των εκπομπών σκόνης, σύμφωνα με την περιβαλλοντική νομοθεσία και τα πρότυπα των ομίλων.

Όσον αφορά τη διάχυτη σκόνη, επειδή δεν είναι δυνατή η συνεχής παρακολούθηση των εκπομπών, συνήθως εφαρμόζονται προγράμματα περιοδικών μετρήσεων για την παρακολούθησή τους. Σκοπός είναι η προστασία της υγείας των εργαζομένων και η μείωση των επιπτώσεων στη γύρω περιοχή. Επίσης, λαμβάνεται μέριμνα για τη σωστή συντήρηση και βέλτιστη λειτουργία του εξοπλισμού, καθώς και για την αυστηρή εφαρμογή των κανόνων σχετικά με τη μεταφορά υλικών τόσο στους χώρους των εργοστασίων όσο και εκτός αυτών. [14]

4.2.3. ΟΞΕΙΔΙΑ ΑΖΩΤΟΥ NO_x

Η καύση σε υψηλές θεοκρασίες οδηγεί στη δημιουργία οξειδίων του αζώτου (NO_x). Οι επιστημονικές μελέτες έχουν συνδέσει τις εκπομπές NO^* με τη δημιουργία όξινης βροχής και αιθαλομίχλης, επομένως αποτελεί μια από τις σημαντικότερες επιπτώσεις του κλάδου.

Το 2009 οι εκπομπές NO_x του Ομίλου Τιταν ήταν 20.767 τόνοι και οι ειδικές εκπομπές ήταν 1.981 g/τόνο κλίνκερ, βάσει της παραγωγικής δυναμικότητας. Οι εκπομπές αυτές ήταν εντός των περιβαλλοντικών ορίων που τίθενται στις άδειες λειτουργίας. Ο βασικός στόχος του Ομίλου για το 2015 είναι ο περιορισμός των εκπομπών αυτών σε 1.670g/τόνο κλίνκερ, δηλαδή η μείωσή τους κατά 45% σε σύγκριση με το έτος 2003. [14]

4.3. ΝΟΜΟΘΕΣΙΑ

Η Τσιμεντοβιομηχανία αποτελεί έναν από τους κορυφαίους κλάδους της Ελληνικής Βιομηχανίας. Από τη δεκαετία του 90', ο ΕΛΟΤ αποτέλεσε τον εθνικό φορέα για την πιστοποίηση των Τσιμέντων, με βάση την ισχύουσα τότε νομοθεσία (ΠΔ 244/80). Παράλληλα, ο ΕΛΟΤ ανέπτυξε το Εθνικό Σύστημα Πιστοποίησης των Τσιμέντων, βασισμένο στις απαιτήσεις του ΠΔ 244/80 αλλά και σε σειρά επιπλέον απαιτήσεων και απένειμε σε όλες τις Τσιμεντοβιομηχανίες της χώρας το Ελληνικό Σήμα Συμμόρφωσης.

Στη συνέχεια, το έτος 2001, με την εφαρμογή της Οδηγίας 89/106/ΕΟΚ διαμορφώθηκε ένα νέο πλαίσιο πιστοποίησης των Τσιμέντων στις χώρες μέλη της Ευρωπαϊκής Ένωσης με την καθιέρωση της σήμανσης CE στα προϊόντα Δομικών Κατασκευών που δίνονται αναλυτικά στο Πρότυπο ΕΛΟΤ EN 197-1: “Τσιμέντα για την κατασκευή έργων από σκυρόδεμα”. Ισχύει ο Κανονισμός Δομικών Έργων 305/2011/EU, ο οποίος αντικαθιστά την Οδηγία για τα Δομικά Προϊόντα (89/106/ΕΟΚ-CPD) με σκοπό την θέσπιση εναρμονισμένων όρων εμπορίας των προϊόντων δομικών κατασκευών. [14]

5. ΑΝΑΛΥΣΗ ΚΥΚΛΟΥ ΖΩΗΣ (LCA)

5.1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η Ανάλυση Κύκλου Ζωής (ΑΚΖ) –Life Cycle Assessment (LCA) είναι μια μέθοδος η οποία επιτρέπει την ολοκληρωμένη καταγραφή, ποσοτικοποίηση και αξιολόγηση των περιβαλλοντικών επιπτώσεων που συνδέονται με ένα προϊόν ή μια υπηρεσία.

Ειδικότερα, πρόκειται για μια τυποποιημένη επιστημονική μέθοδο που αφορά τη συστηματική ανάλυση των ροών (π.χ. μάζας και ενέργειας) που συνδέονται με τον κύκλο ζωής ενός καθορισμένου προϊόντος. Η αρχική προσέγγιση, στοχεύει σε μια ολιστική και περιεκτική ανάλυση των παραπάνω στοιχείων, συμπεριλαμβανομένων των πρώτων υλών, της κατασκευής καθώς και της χρήσης του προϊόντος και τη διάθεση του μετά το τέλος του κύκλου ζωής του. [14]

Για να διεξαχθεί μια ανάλυση κύκλου ζωής χρειάζεται να συλλεχθούν τα σχετικά ισοζύγια ενέργειας και μάζας που αφορούν στα στάδια ζωής του προϊόντος. Επίσης χρειάζεται να γίνει η αξιολόγηση της επίδρασης των παραπάνω εισροών-εκροών και τέλος να ερμηνευτεί σε συγκεκριμένους δείκτες ώστε να μπορεί να εκτιμηθεί η συνολική περιβαλλοντική επίδραση του προϊόντος.[18]

Η αναγκαιότητα για ανάλυση κύκλου ζωής διάφορων προϊόντων έχει οδηγήσει στην ανάπτυξη λογισμικών τα οποία με τη σειρά τους βοηθούν στην μελέτη και την ανάλυση των περιβαλλοντικών επιπτώσεων. Ο μεγάλος όγκος δεδομένων και οι πολλαπλοί υπολογισμοί που χρειάζονται κατά την ανάλυση του κύκλου ζωής ενός προϊόντος, είναι οι κυριότεροι λόγοι για τους οποίους απαιτείται η χρήση ενός λογισμικού. Η δυνατότητα εύκολης και γρήγορης ανάλυσης μέσω ενός λογισμικού, δίνει την ευκαιρία στους ανθρώπους της παραγωγής να βελτιώσουν τις περιβαλλοντικές επιπτώσεις των προϊόντων τους, προδιαγράφοντας ένα καλύτερο αύριο. Η ανάπτυξη των λογισμικών αυτών είναι ακόμη σε εξέλιξη, αλλά η αναγκαιότητα τους, τα καθιστά βασικά εργαλεία μεταξύ των αναλυτών. [17]

5.2. ΙΣΤΟΡΙΚΗ ΑΝΑΔΡΟΜΗ

Ο τρόπος σκέψης σχετικά με τον κύκλο ζωής ενός προϊόντος ξεκινά το 1959, σε αναφορά του ομίλου RAND όπου δεν εξετάζεται η περιβαλλοντική επίδραση άλλα η Ανάλυση Κύκλου Ζωής του Κόστους-Life Cycle of Cost (LCC). Η πρώτη Περιβαλλοντική Ανάλυση Κύκλου Ζωής έγινε το 1969 από την εταιρία Coca Cola, η οποία εστίαζε κυρίως στη διαχείριση φυσικών πόρων και αποβλήτων και όχι σε ευρύτερες περιβαλλοντικές πτυχές.

Από τότε άρχισε ραγδαία η βελτίωση της συγκεκριμένης τεχνικής και τη δεκαετία 1980-1990 η συγκεκριμένη τεχνική θεωρείτο ένα από τα πιο υποσχόμενα περιβαλλοντικά εργαλεία . Λόγω της απήχησης που είχε η μέθοδος άλλα και της δυσκολίας στην εφαρμογή της, καθώς δεν

υπήρχε σχετική εμπειρία, περιβαλλοντικοί οργανισμοί πίεσαν στη κατεύθυνση τυποποίησης της μεθόδου. Έτσι το 1994 ο οργανισμός ISO σε συνεργασία με την Κοινότητα Περιβαλλοντικής Τοξικολογίας και Χημείας – Society of Environmental Toxicology and Chemistry (SETAC) ξεκίνησαν την προσπάθεια να εντάξουν την LCA στην οικογένεια προτύπων ISO 14000. Το 2006 τα πρότυπα ISO 14040/ ISO 14044 αντικαθιστώντας τα παλαιότερα ISO 14041/ ISO 14043, ορίζουν την διαδικασία για τη διεξαγωγή της LCA. [Curran,2012]. Το 2002, το Περιβαλλοντικό Πρόγραμμα των Ηνωμένων Εθνών – United Nations Environment Program (UNEP) σε συνεργασία με το SETAC, ξεκινούν την Πρωτοβουλία Κύκλου Ζωής – Life Cycle Initiative με σκοπό να εφαρμόσουν τον LC σαν τρόπο σκέψης και να βελτιώσουν τις υποδομές τους ξεκινώντας τρία προγράμματα:

- Το Life Cycle Management, δημιουργώντας ενημερωτικό υλικό και ξεκινώντας κοινότητες και εκπαιδευτικά προγράμματα σε όλο τον κόσμο.
- Το Life Cycle Inventory , ώστε με τη βοήθεια ειδικών να βελτιωθεί η πρόσβαση σε διαφανή και υψηλής ποιότητας LC δεδομένα.
- Το Life Cycle Impact Assessment ώστε να γίνουν πιο ποιοτικοί και μαζικοί οι LC δείκτες με τη συνεργασία ειδικών. [Ciroth et al., 2011] [18]

5.3. ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ

Σύμφωνα με τα πρότυπα, του Διεθνούς Οργανισμού για την Πιστοποίηση, ISO 14040 και 14044, η Ανάλυση Κύκλου Ζωής περιλαμβάνει 4 στάδια εκπόνησης:

- Καθορισμός του σκοπού και του πλαισίου μελέτης
- Συλλογή και απογραφή των δεδομένων (LCI)
- Εκτίμηση περιβαλλοντικών επιπτώσεων
- Ερμηνεία αποτελεσμάτων [14]

Καθορισμός του σκοπού και του πλαισίου μελέτης

Κατά τη διάρκεια του συγκεκριμένου σταδίου καθορίζεται το βάθος και η κατεύθυνση της μελέτης. Εδώ ορίζεται επίσης, η αιτία διεξαγωγής της και με ποιο τρόπο θα χρησιμοποιηθούν τα αποτελέσματα. Σε ότι αφορά το σκοπό, εδώ πρέπει να ορίζονται σαφώς : το σύστημα το οποίο εξετάζεται, καθώς και τα όρια του, η μονάδα μέτρησης, η οποία θα χρησιμοποιηθεί για την διεξαγωγή της LCA (πχ. 1 τόννος τσιμέντο), οι περιβαλλοντικές επιπτώσεις που εξετάζονται , υποθέσεις και πιθανοί περιορισμοί που υπάρχουν.[18] Το πλαίσιο (εύρος) της μελέτης περιγράφει τις πιο σημαντικές μεθοδολογικές επιλογές, παραδοχές και περιορισμούς για την υλοποίηση της AKZ. [14]

Συλλογή και απογραφή των δεδομένων (LCI)

Είναι το στάδιο κατά το οποίο το σύστημα αναλύεται σε διεργασίες (unit processes), ώστε να αναγνωριστούν και ποσοτικοποιηθούν η ενέργεια και η μάζα (νερό πρώτες ύλες κ.α) που χρησιμοποιήθηκαν για το σύστημα που εξετάζεται καθώς και οι εκροές προς το περιβάλλον (αέριες εκπομπές, στερεά απόβλητα, απόνερα κ.α.). Τα δεδομένα που προκύπτουν πρέπει να είναι αναλυτικά και ακριβή και να συμφωνούν με το πρώτο στάδιο της LCA σε ότι αφορά τους περιορισμούς, τις υποθέσεις και τις αβεβαιότητες που θα προκύψουν. [18]

Πιο συγκεκριμένα, η οριοθέτηση του συστήματος αφορά την τεχνολογική, γεωγραφική και

χρονική κάλυψη για την οποία θα γίνει ανάλυση, τα χαρακτηριστικά του συστήματος του προϊόντος, καθώς και το επίπεδο λεπτομέρειας και την πολυπλοκότητα. Το σύστημα (product system) αποτελείται από διεργασίες (unit processes) ή υποσυστήματα, συνεπώς θα πρέπει να αποφασιστεί ποιές διεργασίες θα συμπεριληφθούν και ποιές θα αποκλειστούν από την επισκόπηση.

Τρεις είναι οι βασικές προσεγγίσεις καθορισμού του εξεταζόμενου συστήματος:

Cradle-to-grave: από τη φάση της εξόρυξης των πρώτων υλών έως την διάθεση του προϊόντος, μετά το πέρας της ζωής του. Πρόκειται για την ολοκληρωμένη Ανάλυση του Κύκλου Ζωής.

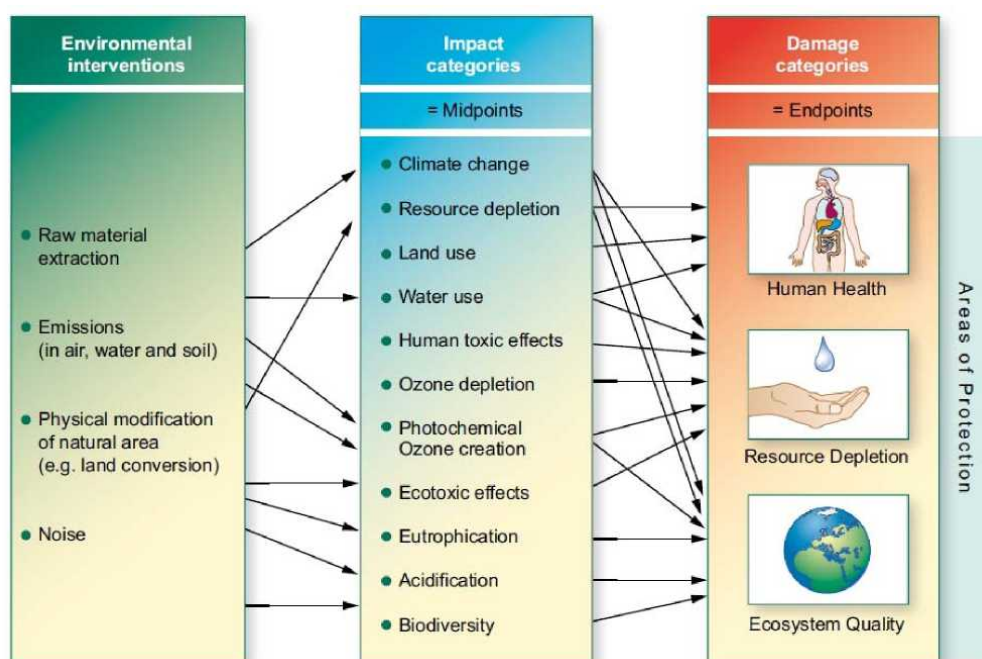
Cradle-to-gate: από τη φάση της εξόρυξης των πρώτων υλών έως την διάθεση του στον τελικό καταναλωτή (δηλαδή τη φάση που «φεύγει» από τη μονάδα παραγωγής),

Gate-to-gate: από την είσοδο των πρώτων υλών, έτοιμες προς μορφοποίηση και επεξεργασία, στη μονάδα παραγωγής έως την διάθεση του στον τελικό καταναλωτή (δηλαδή τη φάση που «φεύγει» από τη μονάδα παραγωγής)

Τα στοιχεία του σταδίου αυτού θα χρησιμοποιηθούν για να υπολογιστούν οι συνολικές εκπομπές στον αέρα, στο νερό και στο έδαφος, τα απόβλητα και η χρήση των πόρων που σχετίζονται με το υλικό ή το προϊόν που έχει μελετηθεί. Στόχος των υπολογισμών είναι να βελτιώσουν την παραγωγή ή την απόδοση του προϊόντος ή να χρησιμοποιηθούν για περαιτέρω ανάλυση σχετικά με τις πιθανές περιβαλλοντικές επιπτώσεις από το σύστημα.[14]

Εκτίμηση περιβαλλοντικών επιπτώσεων

Στο συγκεκριμένο στάδιο γίνεται η σύνδεση μεταξύ του προϊόντος ή της διαδικασίας και των πιθανών του περιβαλλοντικών επιπτώσεων. Για να μπορέσει να γίνει η συγκεκριμένη αξιολόγηση, οι επιπτώσεις αυτές εκφράζονται με έμμεσους (midpoint) ή άμεσους (endpoint) δείκτες το οποίο εξαρτάται από την LCIA τεχνική που θα χρησιμοποιηθεί και από τον ορισμό του στόχου και σκοπού κατά το πρώτο στάδιο της LCA . Παραδείγματα τέτοιων δεικτών φαίνονται στο Σχήμα 18. [18]



Σχήμα 18. Κατηγορίες Εκτίμησης Επίδρασης Κύκλου Ζωής

Στη συνέχεια, γίνεται μετατροπή των δεδομένων απογραφής σε επιπτώσεις (βήμα ταξινόμησης) με χρήση δεικτών και μοντέλων. Ειδικότερα, κάθε δεδομένο, μέσω συντελεστών χαρακτηρισμού, εντάσσεται σε μια κατηγορία επιπτώσεων (πχ. Δεδομένο: Kg ισοδύναμου CO₂ (αέριο του θερμοκηπίου) ανήκει στην κατηγορία των επιπτώσεων «κλιματική αλλαγή»). Ένας παράγοντας χαρακτηρισμού είναι συνήθως μια ουσία που εκπέμπεται από το δεδομένο, υπολογίζεται μέσω μοντέλων και αφορά τη συμβολή του δεδομένου σε αυτή τη κατηγορία επιπτώσεων.

Κάθε μεθοδολογία έχει διαφορετικό τρόπο εκτίμησης των επιπτώσεων. Περιλαμβάνει ειδικά μοντέλα στάθμισης και κανονικοποίησης ενώ διαφέρουν και οι κατηγορίες των επιπτώσεων. Οι διαφορές αυτές έγκεινται στις διαφορετικές προσεγγίσεις τους, καθώς και στις πηγές από τις οποίες αντλούν πληροφορίες. [14]

Ερμηνεία αποτελεσμάτων

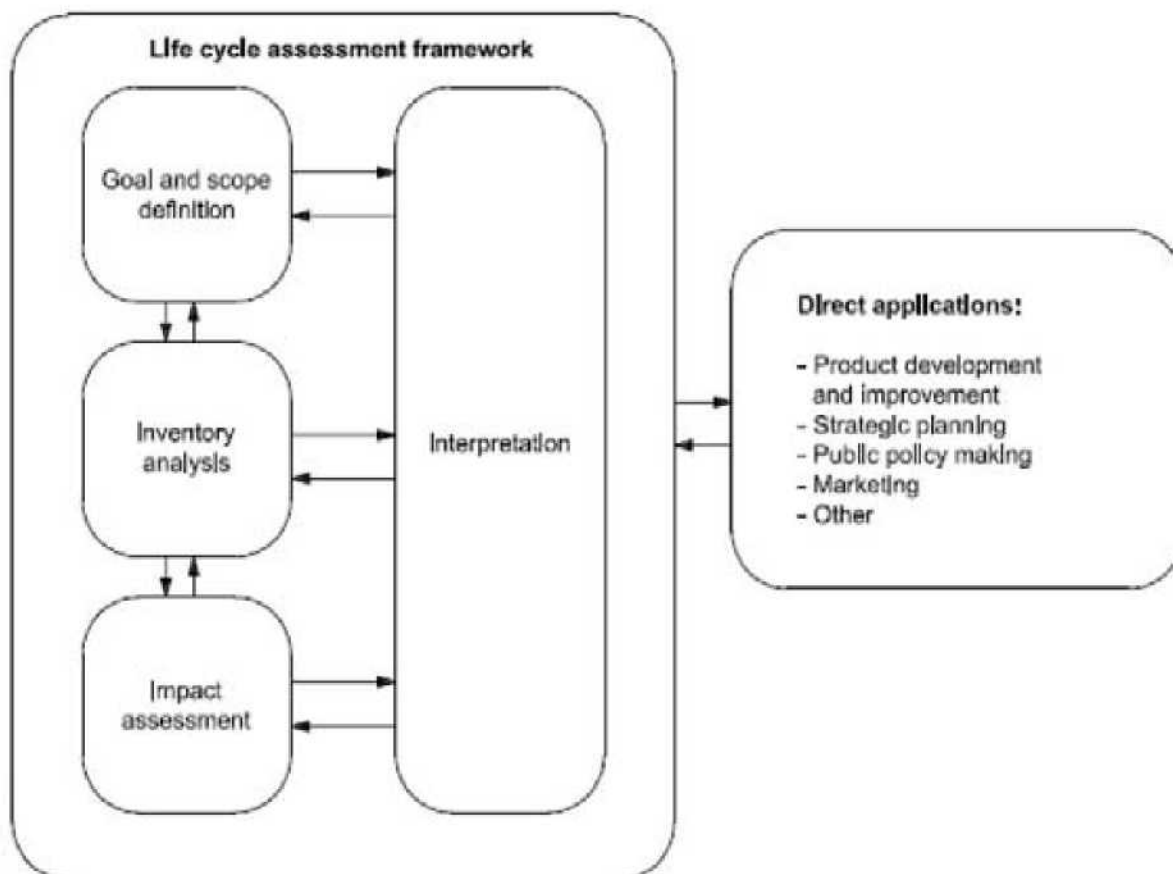
Η ερμηνεία των αποτελεσμάτων αποτελεί το τελευταίο στάδιο της ανάλυσης. Είναι μια συστηματική τεχνική που στόχο έχει να αναγνωρίσει, να ποσοτικοποιήσει, να ελέγξει και να εκτιμήσει τα αποτελέσματα από τα προηγούμενα στάδια της ανάλυσης (την απογραφή των δεδομένων (LCA) και την εκτίμηση των επιπτώσεων (LCIA)).

Σύμφωνα με το ISO δύο είναι οι κύριοι στόχοι αυτού του σταδίου:

- Ανάλυση των αποτελεσμάτων, εξαγωγή συμπερασμάτων, επεξήγηση των περιορισμών και διαμόρφωση συστάσεων για βελτίωση με βάση τα ευρήματα της ανάλυσης.
- Παροχή μιας κατανοητής, ολοκληρωμένης και συνεπούς παρουσίασης των αποτελεσμάτων της AKZ , σε εναρμόνιση με τον αντικειμενικό στόχο που καθορίστηκε στο πρώτο στάδιο.

Η σωστή ερμηνεία των αποτελεσμάτων και η διεξαγωγή συμπερασμάτων από την Ανάλυση του Κύκλου Ζωής, είναι μια περίπλοκη διαδικασία καθώς εξαρτάται από πολλές παραμέτρους. Κατά τη φάση της εκπόνησης των LCI και LCIA , είναι απαραίτητο να γίνουν πολλές παραδοχές και υποθέσεις, ώστε να προκύψει μία απόφαση. Αυτές οι παραδοχές, θα πρέπει να λαμβάνονται υπόψη στην ερμηνεία των αποτελεσμάτων. Είναι σύνηθες φαινόμενο, λόγω της πολυπλοκότητας της ανάλυσης, να μην μπορεί να προταθεί αποκλειστικά μια εναλλακτική ως η βέλτιστη. [14]

Το παραπάνω πλαίσιο διεξαγωγής της LCA δίνεται παραστατικά στο ISO 14040:2006 στο παρακάτω Σχήμα 19.



Σχήμα 19. Αλληλεπίδραση των βημάτων που ακολουθούνται για LCA [ISO 14040:2006] Διαδικασία Λήψης Αποφάσεων και LCA

5.4. ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΗ ΣΗΜΑΝΣΗ

Αν και πολλά εργαλεία Λήψης Περιβαλλοντικών Αποφάσεων (Environmental Decision Making) έχουν προταθεί όπως η Εκτίμηση Περιβαλλοντικής Επίδρασης – Environmental Impact Assessment (EIA.) και η Εκτίμηση Περιβαλλοντικών Κινδύνων – Environmental Risk Assessment (E.R.A.), η (Περιβαλλοντική) Ανάλυση Κύκλου Ζωής (LCA), «έχει αποδειχθεί το καλύτερο πλαίσιο για την εκτίμηση της περιβαλλοντικής επίδρασης ενός προϊόντος». [Husseinetal., 2004] Με τη χρήση του συγκεκριμένου εργαλείου είναι δυνατή η λήψη αποφάσεων σχετικά με : το σχεδιασμό φιλικότερων προς το περιβάλλον προϊόντων και διεργασιών, την επιλογή πιο «πράσινων προϊόντων» από πλευράς καταναλωτών, τον σχεδιασμό κανονισμών και περιβαλλοντικών προγραμμάτων και σημάνσεων'. [Pre Sustainability, 2006] [18]

Ειδικά σε σχέση με τα προαναφερθέντα περιβαλλοντικά προγράμματα και σημάνσεις δίνεται ενδεικτικά (Πίνακας 10) μια λίστα με τα πιο διαδεδομένα:

Πίνακας 10. Περιβαλλοντικά προγράμματα και σημάνσεις που στηρίζονται στην LCA

[Pre Sustainability, 2006]

Προτόντος		
ISO 14040	ISO 14025	PAS 2050
ISO 14033	ISO 14067	BPX 30-323
ISO 14024	GHG Protocol (Product)	Carbon Footprints, Japan
ISO 14021	ILCD	Carbon Footprints, South Korea
Εταιρικά		
ISO 14064	DEFRA	
GHG Protocol (Value Chain)	Bilan Carbone	
Συνδιασμός Προτόντος – Εταιρικού		
ISO 14046	Water Footprint Network	

Σύμφωνα με το Παγκόσμιο Δίκτυο Οικολογικής Σήμανσης- Global Eco-labeling Network (GEN), ένα οικολογικό σήμα (eco-label) είναι αυτό που επιτρέπει να διακρίνεται η συνολική περιβαλλοντική επίδραση όλου του κύκλου ζωής ενός προϊόντος ανάμεσα στα προϊόντα τις ίδιας κατηγορίας. Οικολογική Σήμανση είναι ένας τύπος περιβαλλοντικής σήμανσης η οποία παρέχει πληροφορίες στους καταναλωτές σχετικά με την περιβαλλοντική «ποιότητα» ενός προϊόντος. [GEN, 2004].

Ο Παγκόσμιος Οργανισμός Προτυποποίησης – International Standards Organization (ISO) με την οικογένεια προτύπων ISO 14000 έχει αναπτύξει πρότυπα για οργανισμούς του δημοσίου και ιδιωτικού τομέα ώστε να αντιμετωπιστούν οι σύγχρονες περιβαλλοντικές προκλήσεις με το πλέον διαδεδομένο Σύστημα περιβαλλοντικής Διαχείρισης ISO 14001. Ιδιαίτερος σημαντική είναι η ομάδα των ISO 14020, που αφορά την επικοινωνία και χρήση περιβαλλοντικών δηλώσεων και ισχυρισμών (environmental declarations and claims) όπως αναλύονται στο ISO 14020:2000 όπου αναφέρονται οι βασικές αρχές των περιβαλλοντικών σημάτων και δηλώσεων ώστε να έχουν ακρίβεια και να μπορούν να επαληθευτούν. Σύμφωνα με τον ISO οι περιβαλλοντικές σημάνσεις κατατάσσονται σε τρεις κατηγορίες- Τύπου I, II, III. Σήμερα αναφέρεται ότι υπάρχουν 451 οικολογικά σήματα σε 197 χώρες για 25 βιομηχανικούς τομείς, τοπικής, εθνικής είτε διεθνούς κλίμακας. [ECOLABELINDEX, 2014] [ISOTC207, 2009].[30]

Περιβαλλοντικές Σημάνσεις ΤΥΠΟΥ I

Είναι σήματα που εγγυώνται ότι τα προϊόντα που τις φέρουν έχουν τα πιο αυστηρά περιβαλλοντικά κριτήρια, για τη κατηγορία που ανήκουν, και περιγράφονται από το πρότυπο ISO

14024: 1999.

“Der Blaue Engel” - Το πρώτο περιβαλλοντικό σήμα εμφανίστηκε το 1977 από την Ομοσπονδιακή δημοκρατία της Γερμανίας, με την Ονομασία “Der Blaue Engel” (Ο Μπλε Άγγελος) από το Deutsches Institut für Gutesicherung und Kennzeichnungene.V. (Γερμανικό Ινστιτούτο Ποιοτικού ελέγχου και Σήμανσης), για τη προώθηση των περιβαλλοντικά φιλικών προϊόντων. Το παραπάνω σήμα, μπορούν να το φέρουν όλα τα προϊόντα, τα οποία είναι περιβαλλοντικά φιλικά, σε σχέση και με τη κατηγορία προϊόντος που ανήκουν.

EU Eco Label (European Flower) - Το 1992 θεσπίστηκε το περιβαλλοντικό σήμα EU Eco Label, το οποίο είναι εθελοντικό και σαν σκοπό έχει, την ενθάρρυνση των επιχειρήσεων να εμπορεύονται προϊόντα και υπηρεσίες με χαμηλή περιβαλλοντική επίδραση και να βοηθήσει τους ευρωπαίους καταναλωτές να ξεχωρίσουν τα πιο περιβαλλοντικά προϊόντα. Το Συμβούλιο Ecolabing της Ευρωπαϊκής Ένωσης: European Union Eco labeling Board (EUEB) είναι το αρμόδιο για την ανάπτυξη και την αναθεώρηση των κριτηρίων και για οποιαδήποτε αξιολόγηση εφαρμογής του συγκεκριμένου σήματος.

Περιβαλλοντικές Σημάνσεις ΤΥΠΟΥ II

Πρόκειται για σημάνσεις περιβαλλοντικής αυτό-δήλωσης (self-declarations) κατά τις οποίες ένας οργανισμός μπορεί να κάνει περιβαλλοντικούς ισχυρισμούς (environmentalclaims/greenclaims) σχετικά με περιβαλλοντικά φιλικές πτυχές των προϊόντων τους, ενός συστατικού του προϊόντος ή για τη συσκευασία του, χωρίς την πιστοποίηση από τρίτο φορέα. Περιγράφονται από το ISO 14021:1999 το οποίο ορίζει τις απαιτήσεις των παραπάνω ισχυρισμών σε σχέση με τα προϊόντα, περιγράφει την ορολογία που τους αφορά και πότε ενδείκνυται η χρήση αυτής. Τέλος περιλαμβάνει τη μεθοδολογία για την αξιολόγηση και επαλήθευση αυτών των ισχυρισμών.

Περιβαλλοντικές Σημάνσεις ΤΥΠΟΥ III

Οι ΤΥΠΟΥ III περιβαλλοντικές σημάνσεις όπως περιγράφονται από το ISO 14025 : 2006 αποσκοπούν στο να δίνουν ποσοτικά περιβαλλοντικά δεδομένα βασισμένα σε αξιολόγηση από ανεξάρτητους φορείς, τα οποία μεταφράζονται σε συγκεκριμένους δείκτες και παραμέτρους. Βάσει των συγκεκριμένων αυτών δεικτών και παραμέτρων προκύπτει η περιβαλλοντική επίδοση ενός προϊόντος το οποίο αποτελεί κριτήριο επιλογής για τον καταναλωτή, ανάμεσα στα προϊόντα της ίδιας κατηγορίας. Η αναγκαία μελέτη για να δοθεί η συγκεκριμένη σήμανση απαιτεί την καταγραφή όλων των ισοζυγίων μάζας και ενέργειας για όλο το κύκλο ζωής του προϊόντος . [18]

5.5. ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΗ ΔΗΛΩΣΗ ΠΡΟΪΟΝΤΟΣ (EPD)

Η Περιβαλλοντική Δήλωση Προϊόντος – Enviromental Product Declaration (EPD) πρόκειται για μια περιβαλλοντική σήμανση ΤΥΠΟΥ III, η οποία περιγράφεται από το ISO 14025:2006 και από το ISO 21930:2007 για τα δομικά υλικά. Οι EPDs εμφανίζουν ραγδαία εξέλιξη δείχνοντας την προοπτική της συγκεκριμένη Σήμανση. [17]

Η EPD μπορεί να εφαρμοστεί σε όλα τα προϊόντα και κύριοι του στόχοι είναι:

- η επικοινωνία αξιόπιστων και λεπτομερών πληροφοριών σε σχέση με τη περιβαλλοντική επίδραση του προϊόντος

- η ενθάρρυνση της προσφοράς/ζήτησης περιβαλλοντικά φιλικών προϊόντων και
- η δημιουργία της πρόκλησης για διαρκώς βελτίωση των περιβαλλοντικών επιδόσεων των προϊόντων.

Στις Ηνωμένες Πολιτείες Αμερικής (ΗΠΑ) η Αμερικανική Κοινότητα Δοκιμών και Υλικών – American Society of Materials and Methods (ASTM) έχει ξεκινήσει πρόγραμμα εφαρμογής της παραπάνω σήμανσης. Σχετικά πρότυπα με τις EPDs, αναπτύχθηκαν από την Ευρωπαϊκή Επιτροπή Τυποποίησης – European Commission of Standardization (CEN), όπως η τεχνική αναφορά CEN/TR 15941:2010 σχετικά με τη μεθοδολογία επιλογής και επεξεργασίας πληροφοριών για την ανάπτυξη μιας EPD. Επίσης ένα χρόνο αργότερα εγκρίθηκε το EN 15942:2011, το οποίο ορίζει τους κανόνες κάθε κατηγορίας προϊόντος για την ανάπτυξη της EPD σχετικά με τις δομικές εργασίες.

Η συγκεκριμένη σήμανση έχει αρχίσει να εντάσσεται και στην Ευρωπαϊκή Νομοθεσία όπως στο Κανονισμό 305/2011 «Construction Products Regulation» (CPR), ο οποίος αντικατέστησε την Οδηγία 89/106/EEC «Construction Products Directive» (CPD), όπου πέρα από τις τεχνικές προδιαγραφές που ορίζει για τα συγκεκριμένα προϊόντα, ορίζει και την υιοθέτηση της συγκεκριμένης σήμανσης, γεγονός που δείχνει τη προοπτική της και βάζει στόχους αειφορίας σε σχέση με το περιβάλλον και τη χρήση των φυσικών πόρων. [17]

Υπάρχουν έξι υποχρεωτικοί δείκτες εκτίμησης κινδύνου που πρέπει να συμπεριλαμβάνονται στα EPD σύμφωνα με το EN 15804.

- Εξάντληση αβιωτικών πόρων(στοιχεία)
- Εξάντληση αβιωτικών πόρων(ορυκτά)
- Φαινόμενο Θερμοκηπίου
- Ευτροφισμός
- Φαινόμενο Οξύνισης
- Τρύπα του Όζοντος Φωτοχημικό Φαινόμενο [28]

Η ανακύκλωση μέχρι στιγμής συμπεριλαμβάνεται στο κύκλο ζωής κάνοντας περικοπές μεταξύ των προϊόντων. Αυτή η μεθοδολογία ονομάζεται attributional LCA και βασίζεται στην προσέγγιση περικοπών και η συγκεκριμένη μεθοδολογία χρησιμοποιείται βάση του EN 15804. Όμως αυτή η απλουστευμένη προσέγγιση αποδίδει περιορισμένη αποτύπωση των περιβαλλοντικών επιπτώσεων, δηλαδή δεν αποτυπώνεται η επίδραση από την κύρια χρήση των υλικών αλλά από την μετέπειτα χρήση και αντίστροφα. [28]

5.6. ΚΑΝΟΝΕΣ ΚΑΤΗΓΟΡΙΑΣ ΠΡΟΪΟΝΤΟΣ-PCR'S

Βασικό ρόλο στην EPD, έχουν οι Κανόνες Κατηγορίας Προϊόντος - ProductsCategoryRules (PCR's), σύμφωνα με τους οποίους ορίζονται αυστηρά προαπαιτούμενα που πρέπει να πληρούνται για να δοθεί η συγκεκριμένη σήμανση και αφορούν ομάδες προϊόντων με ίδια λειτουργική χρήση και παρόμοιες περιβαλλοντικές επιδόσεις, σύμφωνα με το ISO 14025.

Οι PCR's πρέπει να θεωρούνται αναπόσπαστο κομμάτι των γενικών απαιτήσεων μια EPD, καθώς:

- περιγράφονται τα στάδια του Κύκλου Ζωής ενός προϊόντος, τα οποία συμπεριλαμβάνονται σε μια EPD και αναφέρονται ποιες διεργασίες πρέπει να λαμβάνονται υπόψιν σε αυτά τα στάδια.

- οριοθετούνται ποια χαρακτηριστικά πρέπει να ορίζονται και τον τρόπο που αυτά ομαδοποιούνται και καταγράφονται.
- ορίζονται οι όροι κάτω σύμφωνα με τους οποίους θεωρούνται προϊόντα της ίδιας κατηγορίας, άρα είναι συγκρίσιμα μεταξύ τους.
- περιγράφονται οι κανόνες που πρέπει να ακολουθούνται κατά το LCI και LCIA.
- συμπεριλαμβάνει κανόνες για την καταγραφή πληροφοριών σχετικά με το περιβάλλον ή την ανθρώπινη υγεία, οι οποίες δεν προβλέπονται κατά την LCA. [17]

Το Ευρωπαϊκό Πρότυπο EN 15804 παρέχει τον σκελετό για όλα τα PCR's που αφορούν τα δομικά υλικά και υπηρεσίες και την κατάλληλη δομή, ώστε όλα τα EPD's, να μπορούν να επαληθεύονται και να παρουσιάζονται με ομοιόμορφο τρόπο. Το πρότυπο περιγράφει γενικούς κανόνες και παραμέτρους, οι οποίοι πρέπει να δηλώνονται και τα στάδια του κύκλου ζωής ενός προϊόντος που πρέπει να συμπεριλαμβάνονται και τους κανόνες για την ανάπτυξη σεναρίων. Επιπλέον, περιλαμβάνει κανόνες για τον υπολογισμό της αποτίμησης κύκλου ζωής και την εκτίμηση επιπτώσεων κύκλου ζωής.

Εάν τα EPD's δημιουργούνται για τις ανάγκες του CPR (αναλύονται παρακάτω) είναι απαραίτητο να συμπεριλαμβάνεται ο κύκλος ζωής των ανακυκλώσιμων υλικών, που μπορούν να χρησιμοποιηθούν είτε για χρήση σε κατασκευή, είτε για ενεργειακή χρήση. [28]

5.7. ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΟ ΑΠΟΤΥΠΩΜΑ ΠΡΟΪΟΝΤΟΣ-(PEF)

Στη κατεύθυνση της Αειφόρας Ανάπτυξης, η Ευρωπαϊκή Επιτροπή αναγνώρισε την ανάγκη να λάβει μέτρα ώστε να αντιμετωπιστούν οι κύριες περιβαλλοντικές προκλήσεις. Απώτερος σκοπός είναι ένα πιο αειφόρο μοντέλο παραγωγής και κατανάλωσης, για αυτό και ανέπτυξε τη μεθοδολογία Περιβαλλοντικού αποτυπώματος προϊόντος-product environmental footprint (PEF). Με αυτή τη μεθοδολογία επιχειρεί να διακόψει τη σύνδεση της οικονομικής ανάπτυξης με την περιβαλλοντική υποβάθμιση. Έχουν προταθεί για το σκοπό αυτό αρκετές στρατηγικές ώστε:

- να προωθηθούν περιβαλλοντικές καινοτομίες σε βιομηχανικό επίπεδο.
 - να προωθηθούν πληροφορίες σχετικά με περιβαλλοντικά φιλικές τεχνολογίες.
 - να ενθαρρυνθούν οι πράσινες δημόσιες συμβάσεις.
 - να αναπτυχθούν και να προωθηθούν περιβαλλοντικές σημάνσεις προϊόντων και υπηρεσιών.
- [16]

5.8. ΚΑΝΟΝΙΣΜΟΣ ΔΟΜΙΚΩΝ ΠΡΟΪΟΝΤΩΝ-(CPR)

Η Οδηγία για τα δομικά προϊόντα -*Construction Products Directive (CPD)*- αντικαταστάθηκε με τον Κανονισμό δομικών υλικών -*Construction Products Regulation (CPR)*- και κύριος στόχος του Κανονισμού είναι να απομακρυνθούν τα εμπόδια στο εμπόριο των δομικών υλικών μεταξύ των μελών της Ευρωπαϊκής Ένωσης κάνοντας υποχρεωτική τη σήμανση CE για τα περισσότερα δομικά υλικά στην ΕΕ.

Στον CPR εισάγεται η λογική Κύκλου Ζωής σε ότι αφορά την επίδοση ενός δομικού προϊόντος. Ως Ανάλυση Κύκλου Ζωής ορίζονται τα διαδοχικά και αλληλένδετα στάδια κατά το κύκλο ζωής ενός προϊόντος, από την απόκτηση των πρώτων υλών ή την δημιουργία τους από τις

πρώτες ύλες έως την τελική απόθεση (from cradle to grave).

Ο CPR αφορά κάθε προϊόν ή συνδυασμό που παράγεται και διαθέτεται στην αγορά, για μόνιμη ενσωμάτωση σε κατασκευαστικά έργα ή μέρη αυτών με τέτοιο τρόπο που η επίδραση τους να επηρεάζει την επίδραση του κατασκευαστικού έργου.

Τα κατασκευαστικά έργα σαν σύνολο και σε ξεχωριστά κομμάτια πρέπει να ανταποκρίνονται στη χρήση τους. Στον CPR εισάγεται η αντίληψη της αειφόρας διαχείρισης φυσικών πόρων. (Annex I of the CPR No 305/2011). Τα κατασκευαστικά έργα πρέπει να σχεδιάζονται, χτίζονται και κατεδαφίζονται με τέτοιο τρόπο ώστε η χρήση φυσικών πόρων να είναι αειφόρα και συγκεκριμένα να διασφαλίζουν τα παρακάτω:

1. την επαναχρησιμοποίηση και την ανακυκλωσιμότητα των δομικών, των υλικών και μερών μετά την κατεδάφιση,
2. την ανθεκτικότητα των κατασκευαστικών έργων,
3. την χρήση περιβαλλοντικά συμβατών πρώτων υλών και δευτερευόντων συστατικών στα κατασκευαστικά έργα. [28]

5.9. ΧΡΗΣΗ ΛΟΓΙΣΜΙΚΟΥ

Η LCA δε μπορεί να πραγματοποιηθεί χωρίς τη χρήση λογισμικών και δεδομένων, καθώς για την πραγματοποίηση της απαιτούνται πληροφορίες από εκατοντάδες έως και χιλιάδες διεργασίες καθώς και οι εισροές/εκροές τους και για όλες αυτές τις διεργασίες πρέπει να υπολογιστούν οι αλληλεπιδράσεις και τα ισοζύγια τους. Τα λογισμικά αυτά λοιπόν παρέχουν ευκολία στην απεικόνιση των προς διερεύνηση συστημάτων, μεθόδους για έλεγχο λαθών, γρήγορους υπολογισμούς για άμεσα αποτελέσματα και δυνατότητες εισαγωγής και εξαγωγής δεδομένων.

Υπάρχουν αρκετά λογισμικά, τα οποία διαφέρουν μεταξύ τους σε αρκετά σημεία. Κάποιες από τις διαφορές που θα μπορούσαν να αναφερθούν είναι ανάλογα με :

- τη Διαφορετική πρόσβαση (Web ή Desktop)
- τη Διανομή τους (Εμπορικά ή Δωρεάν και Ανοιχτού ή Κλειστού Κώδικα)
- τις Εφαρμογές τους (Γενική ή Ειδική Εφαρμογή).

Τα δύο δημοφιλέστερα λογισμικά που χρησιμοποιούνται είναι το GABI από την PEInternational και το SimaPro από την PreConsultants τα οποία προσφέρουν διαφορετικού «τύπου» μοντελοποίηση. Άλλα δημοφιλή Λογισμικά είναι το Umberto από το ifuHamburg και το ανοιχτού κώδικα openLCA από την GreenDeltaTC. [Curran. 2012] [18]

5.9.1. OPENLCA

Το λογισμικό OpenLCA αναπτύχθηκε από την εταιρεία GreenDeltaTC GmbH η οποία εδρεύει στην Γερμανία. Είναι ένα αναπτυσσόμενο λογισμικό ανοιχτού κώδικα και διατίθεται δωρεάν μέσω της ιστοσελίδας sourceforge (<http://www.sourceforge.net/projects/openlca>). Παρέχει ένα ολοκληρωμένο περιβάλλον για τους υπολογισμούς της ανάλυσης του κύκλου ζωής, όπως επίσης παρέχει εφαρμογές για την εκτίμηση, τον υπολογισμό, την μελέτη και την ανάλυση επιπτώσεων στο περιβάλλον με βάση διεθνή πρότυπα. Υποστηρίζεται από εταιρείες όπως η PreConsultants η οποία είναι φημισμένη για τα λογισμικά που διαθέτει για την διευκόλυνση της ανάλυσης κύκλου ζωής

(SimaPro).

Το OpenLCA συνεχίζει να αναπτύσσεται έχοντας βοήθεια για τη διόρθωση λαθών, καθώς και για την περαιτέρω ανάπτυξη του λογισμικού με επιπλέον λειτουργίες, από τους χρήστες του. Το βασικό προτέρημα του, είναι η διάθεση του κώδικα στο κοινό, γεγονός που δίνει μεγαλύτερη ελευθερία στον χρήστη. Κάθε χρήστης του συστήματος, που ασχολείται επίσης με την δημιουργία λογισμικών, μπορεί να υλοποιήσει επιπλέον λειτουργίες σύμφωνα με τις προδιαγραφές του συστήματος, και να προσαρμόσει με τον τρόπο αυτό το σύστημα στις ανάγκες του. Επιπλέον, ένα λογισμικό ανοιχτού κώδικα μπορεί να αναπτύσσεται και να εξελίσσεται με πιο γρήγορους ρυθμούς λόγω της βοήθειας που μπορεί να δέχεται από κάθε χρήστη. [17]

B. Ειδικό Θεωρητικό

6. ΤΕΦΡΑ ΠΥΘΜΕΝΑ (BOTTOM ASH)

6.1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η καύση δασικής βιομάζας παράγει τέφρα, ως στερεό απόβλητο. Η τέφρα παράγεται από την καύση της βιομάζας και μπορεί να χωριστεί σε τέφρα πυθμένα και ιπτάμενη τέφρα. Η τέφρα παράγεται στη σχάρα, στο πρώτο θάλαμο καύσης του λέβητα και συχνά είναι αναμεμιγμένη με άλλες προσμίξεις όπως άμμο πέτρες κ.α. [19]

Η τέφρα πυθμένα είναι το τμήμα άκαυστων υπολειμμάτων εντός του φούρνου ή αποτεφρωτήρα, ενώ η ιπτάμενη τέφρα είναι η τέφρα που φεύγει από τη καμινάδα είτε συγκρατείται ώστε να μην απελευθερώνεται στο περιβάλλον. [22]. [19]

6.2. ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΤΕΦΡΑΣ ΚΑΙ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΟ ΠΡΟΒΛΗΜΑ

Λόγω του αυξανόμενου κόστους απόρριψης της τέφρας που προέρχεται από βιομάζα αλλά και της αύξησης της παραγόμενης τέφρας από βιομάζα, είναι αναγκαία να βρεθεί λύση για την αειφόρα διαχείριση της. [14] Περίπου 480 εκατόμμυρια τόννοι τέφρας από καύση βιομάζας παράγονται ετήσια παγκοσμίως. [15] Η παραπάνω ποσότητα μπορεί να συγκριθεί με την παραγωγή τέφρας από άνθρακα, η οποία σήμερα υπολογίζεται στα 780 εκατομμυριατόννους το χρόνο. [16] Συνεπώς, η παραγωγή ενέργειας από βιομάζα, αποτελεί υψηλή προτεραιότητα, και υπολογίζεται να παίξει σημαντικό ρόλο, ώστε να επιτευχθεί ο ευρωπαϊκός στόχος, Η κατανάλωση ενέργειας να καλύπτεται 20% από τη χρήση εναλλακτικών μορφών ενέργειας έως το 2020. [17]

Αν και συμπεριλαμβάνεται στους κανονισμούς της ευρωπαϊκής ένωσης, σχετικά με τα μη επικίνδυνα βιομηχανικά απόβλητα, η παραγόμενη τέφρα από τη καύση της βιομάζας, αποτελεί περιοριστικό οικονομικό και περιβαλλοντικό παράγοντα [22]. Ο στόχος του 20% από τη χρήση ανανεώσιμων πηγών ενέργειας, αναφέρεται στην οδηγία 2009/28/CE και προβλέπεται ότι θα οδηγήσει στην παραγωγή 15,5 εκατομμυρίων τόννων τέφρας στην Ευρώπη των 27. [17], [18]

Η χρήση βιομάζας για καύσιμο προορίζεται για την αντιμετώπιση του φαινομένου του θερμοκηπίου, που προκαλείται από την καύση ορυκτών καυσίμων. Για την αποφυγή της εξάντλησης φυσικών ορυκτών καυσίμων και καταστροφής του φυσικού περιβάλλοντος, επιχειρείται η ανάπτυξη εναλλακτικών καυσίμων. [14]. [19]

Η τέφρα από απόβλητα ξυλείας αποτελείται κυρίως από λεπτόκοκκα σωματίδια, τα οποία μπορούν να είναι αερομεταφερόμενα και η απόθεση τους μπορεί να προκαλέσει αναπνευστικά προβλήματα σε κατοίκους που ζουν κοντά στους χώρους απόθεσης της. Επίσης

μπορεί να προκληθεί μόλυνση των υδάτινων πόρων μέσω της έκλυσης βαρέων μετάλλων της τέφρας από τα όμβρια ύδατα. (Udoeyoetal., 2006). Επομένως για την ορθή απόθεση της συγκεκριμένης τέφρας απαιτείται η κατάλληλη κατασκευή Χώρων Υγειονομικής Ταφής Αποβλήτων, το οποίο μπορεί να αυξήσει το κόστος απόθεσης. Μια τέτοια πρακτική μπορεί να αποδειχθεί μακροπρόθεσμα μη οικονομικά συμφέρουσα για αυτό και απαιτείται ένας πιο οικονομικός τρόπος διαχείρισης της τέφρας. [19]

6.3. ΣΥΣΤΑΣΗ ΤΕΦΡΑΣ ΠΥΘΜΕΝΑ

Τα χαρακτηριστικά της τέφρας συνδέονται με τα χαρακτηριστικά της βιομάζας από όπου προέρχεται, τις συνθήκες του χώματος από όπου συλλέχθηκε η βιομάζα, τις μεθόδους καύσης, τις συνθήκες λειτουργίας κατά τη διαδικασία της καύσης (θερμοκρασία, στοιχειομετρία, παροχή αέρα και πρόσθετα) και του συστήματος καθαρισμού. [22]

Η τέφρα βιομάζας είναι το στερεό απόβλητο, το οποίο είναι προϊόν της καύσης της βιομάζας - τέλειας ή ατελούς - και είναι συνήθως ένα ετερογενές μίγμα οργανικών και ανόργανων συστατικών με ποικίλη σύσταση. [16] Η ποσότητα και ποιότητα της παραγόμενης τέφρας, επηρεάζεται κυρίως από τα χαρακτηριστικά της βιομάζας που χρησιμοποιείται. [4, 8] Η τέφρα αποτελείται από μέταλλα τα οποία είτε απορροφούνται από τη βιομάζα, είτε είναι ενσωματωμένα σε αυτή κατά τη διάρκεια της συγκομιδής της άκαυστης οργανικής ύλης.[21] [19] Η τέφρα ξύλου είναι υψηλής αλκαλικότητας (pH 9-13.5) και η απόθεση της πρέπει να περιοριστεί, όπως προκύπτει από την αυστηροποίηση των περιβαλλοντικών κανονισμών. [14]. [22]

Οι Etiegni και Campbell [15] βρήκαν ότι η απόδοση της τέφρας και η χημική της σύσταση αλλάζουν ανάλογα με τη θερμοκρασία καύσης, πχ. η απόδοση πέφτει 45% όταν η θερμοκρασία αυξάνεται από τους 538 στους 1093°C. Τα κύρια συστατικά, που εντοπίστηκαν με ατομική απορρόφηση και οι συγκεντρώσεις που βρέθηκαν για τις αντίστοιχες θερμοκρασίες 538°C και 1093°C ήταν Ασβέστιο (187 και 265 mg/g), Κάλιο (110 και 4 mg/g), Μαγνήσιο (60 και 89 mg/g), Πυρίτιο (34 και 35 mg/g), Μαγγάνιο (60 και 89 mg/g), Αργίλιο (10 και 11 mg/g), Φώσφορος (17 και 25 mg/g), Σίδηρος (9 και 17 mg/g), Νάτριο (3 και 0.1 mg/g), Ψευδάργυρος (3 και 0.05 mg/g). Βάση των παραπάνω μετρήσεων Οι Etiegni και Campbell παρατήρησαν την μείωση στις συγκεντρώσεις κάποιων μετάλλων με τη μείωση της θερμοκρασίας και την αύξηση κάποιων άλλων. Επίσης παρατήρησαν ότι μπορεί να προκληθεί διόγκωση της τέφρας όταν έρθει σε επαφή με το νερό, εξαιτίας του πυριτικού ασβεστίου. [22]

Οι Misraetal. [18] μελέτησαν την στοιχειακή και χημική σύσταση της τέφρας για διάφορα είδη ξύλου σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία καύσης,. Η μελέτη τους έδειξε ότι σε χαμηλές θερμοκρασίες (600°C) η τέφρα περιέχει κυρίως CaCO_3 και $\text{K}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2$, ενώ σε θερμοκρασίες (1300°C) τα κύρια συστατικά ήταν CaO και MgO .

Τα δεδομένα τα οποία έχουν δημοσιευτεί για τη σύσταση της τέφρας από ξυλεία δεν είναι τόσο λεπτομερή όσο για την τέφρα από ανθρακα. Σύμφωνα με αρκετούς συγγραφείς η σύσταση της τέφρας προερχόμενη από δασικές εκτάσεις εξαρτάται από διάφορες παραμέτρους, όπως το είδος της δασικής καλλιέργειας, το τμήμα του φυτού που καίγεται, την ηλικία του δέντρου, τον τύπο του χώματος, το κλίμα, τις συνθήκες καύσης κ.α. Συνεπώς τα δεδομένα ποικίλουν και για αυτό είναι δύσκολο να γίνουν γενικεύσεις.[22]

6.4. ΧΡΗΣΕΙΣ ΤΕΦΡΑΣ

Η έλλειψη νομοθεσίας και κανονισμών σε αρκετές χώρες, υπολογιστικά προβλήματα και η ποικιλία της ποιότητας της τέφρας είναι μεταξύ των παραγόντων, που οδηγούν τις περισσότερες χώρες να προτιμούν την απόθεση της σε χωματερές. [18]

Όμως η τέφρα από βιομάζα μπορεί να χρησιμοποιηθεί σαν πρώτη ύλη, πρόσθετο, filler. Επίσης το σύστημα συστατικών $\text{CaO} - \text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ που προέρχεται από την τέφρα μπορεί να αξιοποιηθεί. Το συγκεκριμένο σύστημα προέρχεται από την αναμειξη ασβέστη και πυριτίου, όπου χρησιμοποιείται κυρίως σε δομικό υλικό με μονωτικές ιδιότητες (θερμικές, ακουστικές και πυραντοχές). Τα παραπάνω συστατικά μπορούν να κατηγοριοποιηθούν με το γενικό ορισμό C-S-H. [18]

Σε ανεπτυγμένες χώρες όπως η Γερμανία, Δανία, Ιαπωνία και Ολλανδία, η τέφρα πυθμένα χρησιμοποιείται ευρέως σε δρόμους, σκυρόδεμα, ηχομονώσεις τοίχων. Το ποσοστό ανακύκλωσης σε αυτές τις χώρες είναι μεταξύ 70%-90% και μπορεί να φτάσει το 100%. [7-9]. [19]

6.5. ΤΕΦΡΑ ΠΥΘΜΕΝΑ ΑΠΟ ΕΛΙΑ

Σε όλες τις μεσογειακές χώρες παράγονται ελαιοκομικά προϊόντα και τα υπολείμματα από τους ελαιώνες έχουν καταστεί σημαντική πηγή ενέργειας στη περιοχή. Περίπου το 50% της βιομάζας που παράγεται, μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως πηγή ενέργειας. [18] Παρόλαυτα μεγάλη ποσότητα παραμένει αχρησιμοποίητη παρά τα περιβαλλοντικά και οικονομικά οφέλη από αυτή την πηγή ενέργειας. [17]

6.5.1. ΠΑΡΑΓΩΓΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ

Η παραγωγική διαδικασία της τέφρας πυθμένα από ελιά δεν διαφέρει από τις μεθόδους που αναφέρθηκαν παραπάνω. Όπως αναλύεται και στην επόμενη ενότητα τα χημικά χαρακτηριστικά της τέφρας εξαρτώνται από το τύπο της βιομάζας που καίγεται, και από τους σχηματισμούς που πραγματοποιούνται κατά τη διαδικασία της καύσης σε διαφορετικές θερμοκρασίες που επιβάλλονται. [22]. Η συγκεκριμένη τέφρα είναι ιδιαίτερος ετερογενής και η σύσταση της αποτελείται κυρίως από τα ακόλουθα συστατικά: SiO_2 , AlO_3 , CaO , C. Άλλα συστατικά υπάρχουν σε μικρότερες συγκεντρώσεις. Η τέφρα πυθμένα συνήθως αποτελεί το 60-90% της συνολικής στάχτης που παράγεται. [19]

6.5.2. ΣΥΣΤΑΣΗ ΤΕΦΡΑΣ

Στο κομμάτι αυτό θα γίνει μια πρώτη περιγραφή της μορφής της τέφρας, οπτικά, όπως συλλέχθηκε πριν επεξεργαστεί, για την καλύτερη κατανόηση της πειραματικής διαδικασίας που ακολουθεί. Η παραγόμενη τέφρα είναι γκρι χρώματος στο σύνολό της και αποτελείται από καμμένα και άκαυστα σωματίδια διαφορετικής κοκκομετρίας και μη ομοιόμορφου χρωματισμού. Η διαφοροποίηση αυτή είναι σε κάποιο βαθμό δείκτης της αποτέφρωσης της πρώτης καύσιμης ύλης. Τα άκαυστα σωματίδια, σκούρου μαύρου χρώματος είναι μεγαλύτερου μεγέθους από το σύνολο της στάχτης και πιο βαριά. Αντίθετα τα αποτεφρωμένα σωματίδια είναι ανοιχτού χρώματος γκρι και πιο ελαφρά.

Στο επόμενο κεφάλαιο περιγράφεται η διαδικασία διαχωρισμού των σωματιδίων για την καλύτερη ανάλυσή τους και να κριθεί η χρησιμοποίησή τους ή μη στη διαδικασία παραγωγής τσιμέντου. Η τέφρα όπως προαναφέρθηκε αποτελείται από πληθώρα σωματιδίων διαφορετικής σύστασης και κοκκομετρίας, άρα και ιδιοτήτων. Προκειμένου να καταστεί κατάλληλη για να αντικαταστήσει ποσότητα του τσιμέντου, που είναι και το ζητούμενο για την εργασία αυτή, κρίνεται απαραίτητη η ανάλυσή της και η εξέτασή της σε διαχωρισμένα μεταξύ τους κλάσματα.

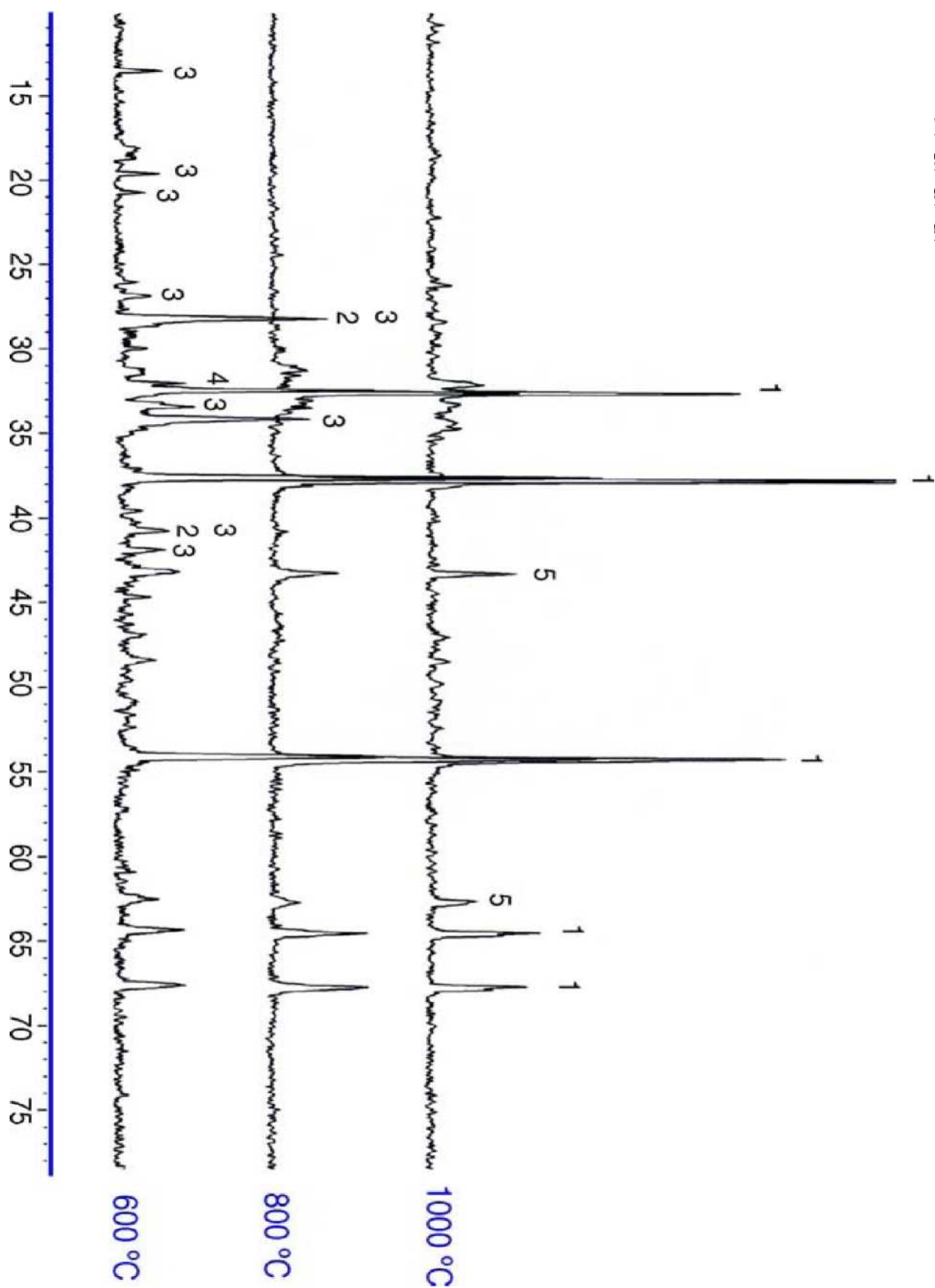
Σε θεωρητικό επίπεδο, τα άκαυστα σωματίδια από τα οποία αποτελείται ένα μέρος της τέφρας, αποτελούν ανεπιθύμητο χαρακτηριστικό πρόσθετου σε τσιμέντο. Αυτό διότι στην μετέπειτα χρήση της σε οπλισμένο σκυρόδεμα ενισχύει τη διάβρωση του σιδηρένιου οπλισμού του σκυροδέματος σύμφωνα με Tae-HyunHaetal και κυρίως αποτελεί αποτρεπτικό παράγοντα για την ανάπτυξη μεγάλων αντοχών στο τελικό μίγμα του τσιμέντου σύμφωνα με SandraP. Pedrazaetal, έτσι τα άκαυστα σωματίδια αυτά πρέπει να απομονωθούν με ένα πρώτο διαχωρισμό.

Τα χαρακτηριστικά καύσης της βιομάζας στηρίζονται στα κύρια συστατικά κάθε τύπου βιομάζας όπως η κυτταρίνη (cellulose), ημικυτταρίνη (hemicellulose) και λιγνίνη (lignin). Η γνώση της χημικής σύστασης, της θερμικής συμπεριφοράς και της δραστηριότητας της βιομάζας είναι ιδιαίτερος σημαντική για τον αποτελεσματικό σχεδιασμό και τη λειτουργία των θερμοχημικών διεργασιών. [17] Η σύσταση της τέφρας, είναι πολύ σημαντική καθώς μεγάλες εκτάσεις καίγονται ετήσια στην Ελλάδα. Στο Σχήμα 20 δίνεται σχηματικά η συμπεριφορά της πρώτης ύλης (βιομάζα από ελιά), κατά την καύση σε διαφορετικές θερμοκρασίες και οι ενώσεις που παράγονται, έπειτα από ανάλυση XRD.

Cyretal. [15] ανέφεραν ότι η επίδραση των μεταλλικών προσθέτων για τις θλιπτικές αντοχές επηρεάζονται από τρεις παράγοντες. Πρώτον το φαινόμενο της αραίωσης, είναι η δύναμη ανάλογη με τη ποσότητα του τσιμέντου στο μίγμα. Δεύτερον το φυσικό φαινόμενο: η δύναμη εξαρτάται από τη κοκκομετρία και το ποσοστό της σκόνης, που οδηγεί στο φαινόμενο Πηρυνοποίησης (nucleation) και στο φαινόμενο της πλήρωσης.

Το φαινόμενο Πηρυνοποίησης επιταχύνει την παραγωγή προϊόντων ενυδάτωσης και οδηγεί στην ομογενοποίηση της πάστας. Το φαινόμενο πλήρωσης έχει να κάνει με την σωστή κατανομή των μικρών σωματιδίων τα οποία καλύπτουν τα κενά της πάστας, αυξάνοντας τις θλιπτικές αντοχές της. Τρίτον, η ποζολανική αντίδραση πραγματοποιείται μεταξύ Ca(OH)_2 και του SiO_2 και Al_2O_3 από ποζολανικά υλικά, το οποίο οδηγεί στη παραγωγή C-S-H [17-19]. [28]

-) CaO
-) KCl
-) K_2CO_3
-) K_2CO_3



Σχήμα 20. X-Ray Diffraction διάγραμμα από τέφρα ελιάς (*Olea europaea*) προετοιμασμένη σε χαμηλή θερμοκρασία (600°C), μεσαία θερμοκρασία (800°C) και υψηλή θερμοκρασία (1000°C)

Γ. Τοποθέτηση Προβλήματος

Κατά την παρασκευή του τσιμέντου, η παραγωγή κλίνκερ απαιτεί μεγάλα ποσοστά κατανάλωσης ενέργειας και εκπέμπονται σημαντικά ποσά διοξειδίου του άνθρακα (CO₂) στην ατμόσφαιρα. Ο περιβαλλοντικός αντίκτυπος της παραγωγής τσιμέντου πρέπει να περιοριστεί, μειώνοντας την παραγωγή κανονικού τσιμέντου Portland. Για τη μείωση των περιβαλλοντικών προβλημάτων αυτών χρησιμοποιούνται ως προσμίξεις υλικά όπως ιπτάμενη τέφρα και τέφρα αγροτικών παραπροϊόντων, μειώνοντας ταυτόχρονα τις εκπομπές διοξειδίου του άνθρακα και τις ενεργειακές απαιτήσεις.

Στο πειραματικό μέρος διεξάγεται η μελέτη υποκατάστασης του τσιμέντου σε διάφορα ποσοστά με τέφρα πυθμένα (bottom ash) ελιάς. Η τέφρα πυθμένα ελιάς παράχθηκε με φυσική καύση σε εξωτερικό χώρο και χρησιμοποιήθηκε ως υποκατάστατο στο τσιμέντο. Αρχικά έλαβαν χώρα οι απαραίτητες μετρήσεις και αναλύσεις κοκκομετρίας, χημικής σύνθεσης, δομής, παρατήρησης με μικροσκόπιο, περιεχομένου ελευθέρως ασβέστου και θερμογόνου δύναμης.

Στη συνέχεια, κατασκευάστηκαν πέντε δείγματα με μίγματα τσιμέντου- τέφρας ελιάς με υποκατάσταση τσιμέντα σε ποσοστά 2, 3, 5, 7 και 10% και υποβλήθηκαν σε δοκιμές αντοχών, σύμφωνα με τα ευρωπαϊκά πρότυπα. Μετρήθηκε ο χρόνος πήξης και η απορρόφηση νερού και έγινε ορυκτολογική ανάλυση στα δείγματα.

Επιπλέον διεξάγεται περιβαλλοντική μελέτη επιπτώσεων (από την αξιοποίηση τέφρας πυθμένα ελιάς ως υποκατάστατο τσιμέντου σε ποσοστό 5%) μέσω του υπολογιστικού προγράμματος ανάλυσης κύκλου ζωής “OpenLCA” της GreenDeltaGmbH.

Δ. Πειραματικό μέρος

7. ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΥ ΤΕΦΡΑΣ ΠΥΘΜΕΝΑ

7.1. ΚΟΚΚΟΜΕΤΡΙΑ (ΚΟΣΚΙΝΙΣΗ ΚΑΙ LASER)

Η κοσκίνιση αποτελεί εκτός των άλλων και ένα πρώτο δείγμα κατηγοριοποίησης της στάχτης. Δεν είναι όλα τα σωματίδια που την απαρτίζουν κατάλληλα να εισαχθούν στο τσιμέντο. Έτσι με την κοσκίνιση μπορεί να κριθεί σε πρώτο επίπεδο το ποσοστό της τέφρας που είναι χρήσιμο γι αυτή τη διεργασία και με περαιτέρω αναλύσεις να απομονωθεί το κλάσμα που θεωρητικά είναι το καταλληλότερο.

Η μέθοδος των ακτίνων Laser επιλέχτηκε για δύο λόγους. Πρώτον παρέχει τη δυνατότητα προσδιορισμού, με καλή ακρίβεια, του μεγέθους των κόκκων αρκετά μικρής διαμέτρου έως και 0,1 μm (τα κόσκινα δεν θα μπορούσαν να εμφανίσουν κατανομή μικρότερη των 45μm) και δεύτερον για το γεγονός ότι απαλλάσσει από τη χρήση κοσκίνων μικρής διαμέτρου. Αντίθετα η διέλευση λεπτόκοκκου υλικού από κόσκινα μικρής διαμέτρου 125μm, 63μm, ή 45μm προκαλεί έφραξη των κοσκίνων.

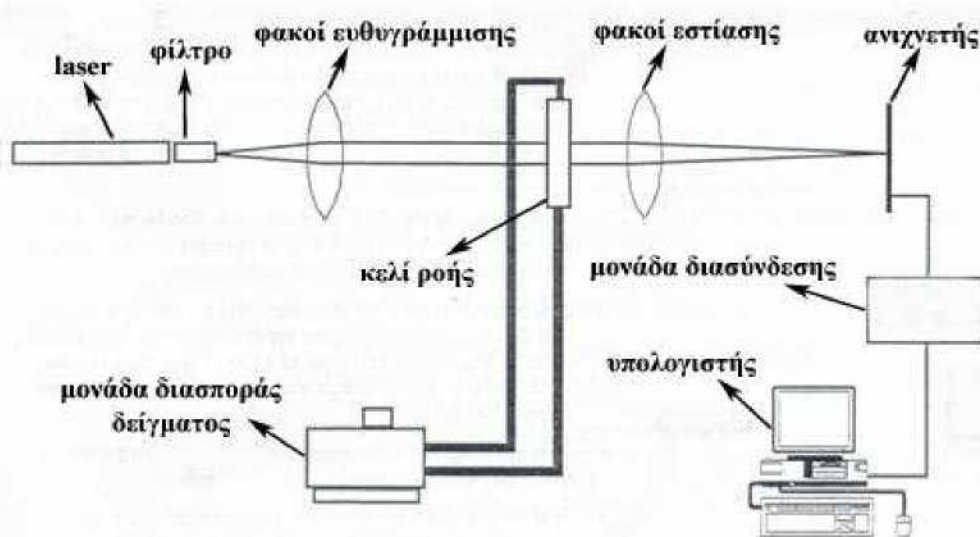
Κοσκίνιση

Η κοσκίνιση της πρωτογενούς τέφρας έγινε στο Εργαστήριο τσιμέντου και κονιαμάτων του εργοστασίου TITAN με τη συσκευή Haver EML 200 DigitalplusT. Με ζυγό ακριβείας Mettler ToledoPG 5002-S, $d=0,01$ ζυγίστηκε ποσότητα της τέφρας 711,93 g. Αρχικά, κοσκινίστηκε ολόκληρη η ποσότητα της τέφρας με κόσκινο διαμέτρου 2mm.

Κοκκομετρία με laser

Η κοκκομετρία με laser έλαβε χώρα στο Εργαστήριο Ανόργανης & Αναλυτικής Χημείας της Σχολής Χημικών Μηχανικών Ε.Μ.Π. με το όργανο Mastersizer Malvern 40HD. Το δείγμα παρασκευάστηκε σύμφωνα με το πρότυπο λειτουργίας του μηχανήματος, όπου ποσότητα στάχτης διαλύθηκε σε καθαρό νερό και μετρήθηκε 3 φορές για την επαναληψιμότητα των μετρήσεων. Κάθε δείγμα τέφρας κλάσματος $-250\mu\text{m}$ ξεχωριστά προστίθεται σε μια δεξαμενή (μονάδα διασποράς δείγματος) με νερό, η οποία συνδέεται με την κυψελίδα μέτρησης (κελί ροής). Ο πολφός με τη βοήθεια μιας αντλίας κυκλοφορεί συνεχώς μεταξύ της δεξαμενής και της κυψελίδας. Οι ακτίνες οδηγούνται πάνω στη κυψελίδα, διέρχονται από τον πολφό και συγκεντρώνονται στους ανιχνευτές του οργάνου με τη βοήθεια φακών εστίασης (Σχήμα 21).

Ειδικό πρόγραμμα, με δεδομένες τις γωνίες εκτροπής των ακτίνων από τους κόκκους και τις τιμές ορισμένων οπτικών ιδιοτήτων των στερεών και του μέσου διασποράς, υπολογίζει την κατανομή όγκου κατά μέγεθος του υλικού.



Σχήμα 21. Διάταξη συσκευής κοκκομετρικής ανάλυσης με περίθλαση ακτινών Laser.

Για τη λήψη σωστών αποτελεσμάτων με αυτή τη μέθοδο σημαντικό ρόλο παίζει η σωστή παρασκευή των δειγμάτων σύμφωνα με το πρότυπο και το γεγονός αν η φύση των σωματιδίων του μίγματος του οποίου η κοκκομετρία μετράται είναι σφαιρική. Τα αποτελέσματα των μετρήσεων λαμβάνονται από ηλεκτρονικό υπολογιστή συνδεδεμένο με το μηχάνημα. Τα σωματίδια του δείγματος τέφρας που μετρώνται θεωρούνται σφαιρικά.[19]

7.2. ΧΗΜΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ (XRF) ΚΑΙ pH

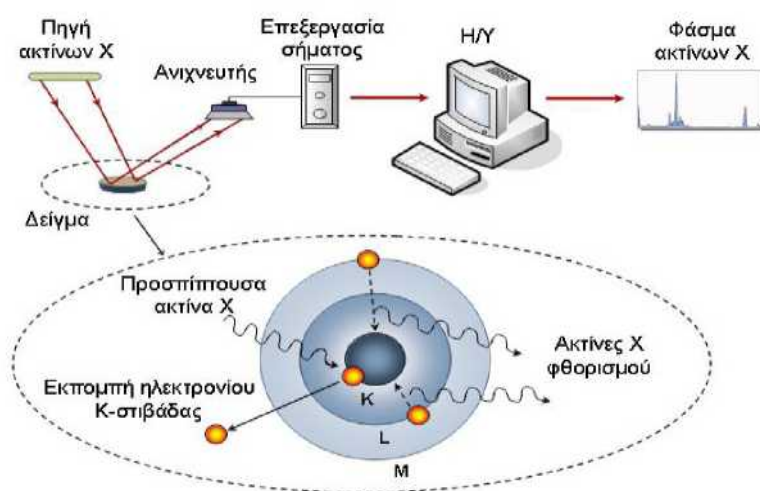
Η χημική ανάλυση έγινε με φασματοσκοπία XRF. Η φασματοσκοπία XRF χρησιμοποιείται ευρέως για την ποιοτική και ποσοτική στοιχειακή ανάλυση ποικιλίας στερεών και υγρών δειγμάτων. Συγκρινόμενη με ανταγωνιστικές τεχνικές, όπως η Φασματοσκοπία Ατομικής Απορρόφησης (Atomic Absorption Spectroscopy, AAS) και Επαγωγικά Συζευγμένου Πλάσματος (Inductively Coupled Plasma Spectroscopy, ICPS), η μέθοδος XRF πλεονεκτεί κατά το ότι είναι μη καταστροφική, πολυ-στοιχειακή, ταχεία και είναι εφαρμόσιμη σε ευρεία περιοχή συγκεντρώσεων, από 100% έως μερικά ppm. Επιπλέον, χαρακτηρίζεται από χαμηλό λειτουργικό κόστος, δεν απαιτεί πολύπλοκη προετοιμασία των προς μέτρηση δειγμάτων και η ανάλυση των φασμάτων είναι κατά κανόνα απλή.

Η μέθοδος στηρίζεται στη διέγερση των ατόμων του δείγματος από ακτινοβολία κατάλληλου μήκους κύματος και στην ανίχνευση των ακτίνων X που εκπέμπονται από το δείγμα κατά τη μετάπτωση των διεγερμένων ατόμων στη βασική τους κατάσταση (Σχήμα 22).

Στο φάσμα ακτίνων X ενός δείγματος που υποβάλλεται στην ανωτέρω διαδικασία, εμφανίζεται μια σειρά χαρακτηριστικών ενεργειακών κορυφών. Η ενεργειακή θέση των κορυφών οδηγεί στην ταυτοποίηση των στοιχείων που περιέχονται στο δείγμα (ποιοτική ανάλυση), ενώ από την έντασή τους προκύπτουν οι σχετικές ή απόλυτες συγκεντρώσεις των στοιχείων του δείγματος (ημιποσοτική ή ποσοτική ανάλυση). [30]

Χημική ανάλυση

Χημική ανάλυση (XRF) έγινε στα κλάσματα κοσκίνισης +250 μm και -250 μm . Λήφθηκε δείγμα από τα 2 κλάσματα και στη συνέχεια κονιοποιήθηκε πολύ καλά, έγινε λεπτόκοκκη σκόνη και εφαρμόστηκε πίεση ώστε να πάρει τη μορφή δισκίου. Η προετοιμασία του δείγματος ήταν προσεκτική και εξασφαλίστηκε η ομοιογένειά του καθώς και η επιφάνειά του να είναι επίπεδη και λεία. Οι μετρήσεις έγιναν στο μηχάνημα του εργαστηρίου χημικών αναλύσεων του εργοστασίου TITAN όπου και παραλήφθηκαν τα αποτελέσματα.



Σχήμα 22. Διάταξη συσκευής ανάλυσης XRF και αρχή λειτουργίας.

pH

Το pH του κλάσματος -250 μm της τέφρας μετρήθηκε στο εργαστήριο χημικών αναλύσεων του εργοστασίου TITAN. Η μέτρηση έγινε σύμφωνα με το πρότυπο STD5151. Τα αντιδραστήρια που χρησιμοποιήθηκαν 1 κουταλιά στάχτη και 50 μml H₂O. Η τέφρα αναδεύεται με το νερό με τη βοήθεια συσκευής vortex και έπειτα αφήνεται 1 ώρα σε ηρεμία. Τέλος με pHμετρο μετριέται το τελικό pH του διαλύματος.

7.3. ΑΝΑΛΥΣΗ ΜΕ ΜΙΚΡΟΣΚΟΠΙΟ & ΟΡΥΚΤΟΛΟΓΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ XRD

Η ορυκτολογική ανάλυση XRD και η ανάλυση με μικροσκόπιο του δείγματος από το κλάσμα -250 μm της κοσκίνισης έγινε στο εργαστήριο χημικών αναλύσεων της εταιρίας TITAN. Οι μετρήσεις έγιναν σύμφωνα με τα πρότυπα λειτουργίας των συσκευών.

Ορυκτολογική Ανάλυση XRD

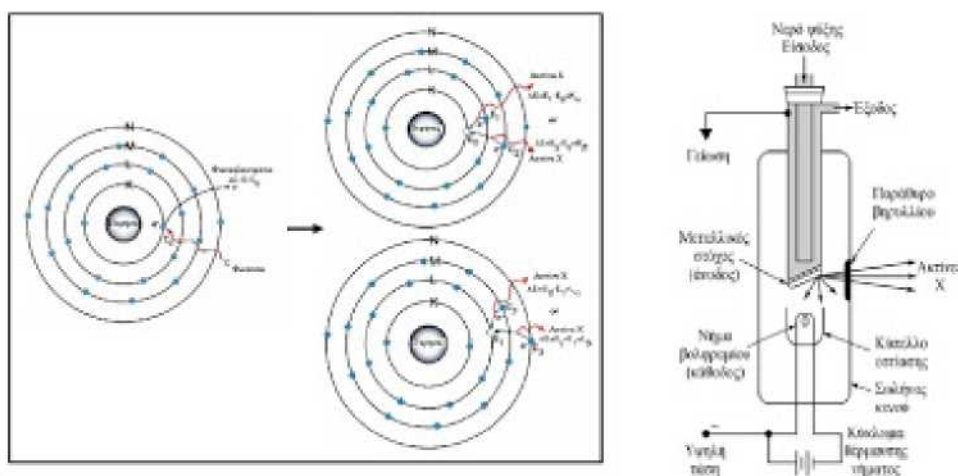
Η περίθλαση ακτίνων-X από δείγματα σε μορφή σκόνης, επιτρέπει τον προσδιορισμό της δομής και της σύστασης του δείγματος, το οποίο μπορεί να περιέχει περισσότερες από μία κρυσταλλικές ενώσεις. Μελετώνται στερεά οποιασδήποτε χημικής φύσης όπως απλές και σύνθετες

χημικές ενώσεις, κράματα μετάλλων και ορυκτά, οργανικά μόρια και άλλα. Η πιστοποίηση της καθαρότητας ή της αναλογίας των προσμίξεων είναι καθημερινό αντικείμενο πολλών ερευνητών και βοηθάει σημαντικά στην πρόοδο της επιστήμης και την κατανόηση των μηχανισμών που διέπουν την σύνθεση και τις ιδιότητες των υλικών.

Η μονάδα περίθλασης ακτίνων-X έχει την δυνατότητα να δώσει σημαντικές πληροφορίες σχετικά με:

- Την σύνθεση και τον δομικό χαρακτηρισμό ενώσεων, με έμφαση στα υλικά νέων τεχνολογιών
- Την ποιοτική και ποσοτική ανάλυση της περιεκτικότητας του εξεταζόμενου δείγματος.
- Την ανάλυση της σύστασης ορυκτών και χημικά επεξεργασμένων ορυκτών προϊόντων.
- Την ανάλυση της σύστασης και δομής κεραμικών και άλλων σύνθετων υλικών, κρυσταλλικών και άμορφων, με μεγάλο τεχνολογικό και βιομηχανικό ενδιαφέρον.

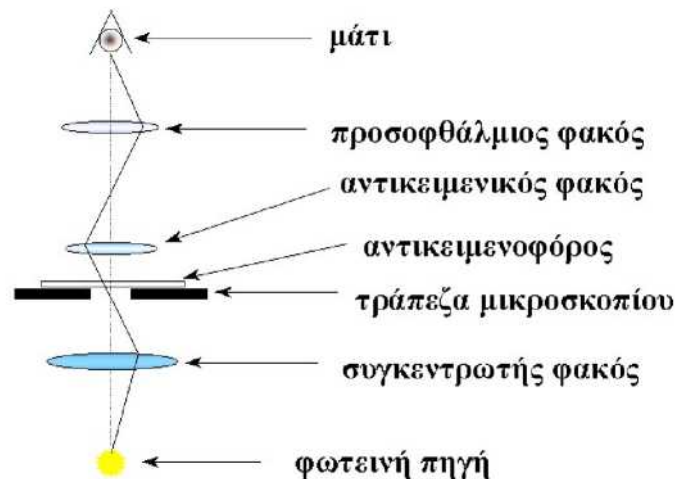
Η δέσμη των ακτίνων-X παράγεται από ειδική λυχνία και μέσω διαφραγμάτων προσπίπτει στο δείγμα, το οποίο βρίσκεται σε ειδική υποδοχή (Σχήμα 23). Η ανακλώμενη από το δείγμα ακτινοβολία, αφού περάσει από διαφράγματα, καταλήγει στον ανιχνευτή και καταγράφεται από το ειδικό υπολογιστικό σύστημα. Το διάγραμμα περίθλασης ακτίνων-X αποτελεί την καταγραφή της γωνίας και του αντίστοιχου αριθμού ακτίνων-X που ανιχνεύτηκαν στην συγκεκριμένη γωνία περίθλασης.[25,26]



Σχήμα 23. Διάταξη ανάλυσης XRD και αρχή λειτουργίας

Ανάλυση με μικροσκόπιο

Το οπτικό μικροσκόπιο (Σχήμα 24) είναι οπτικό σύστημα για την παρατήρηση αντικειμένων υπό μεγέθυνση, με τη βοήθεια του φωτός. Η παρατήρηση μπορεί να γίνεται είτε μέσω του ανακλώμενου είτε μέσω του διερχόμενου, από τα προς παρατήρηση αντικείμενα, φωτός. Το οπτικό μικροσκόπιο χρησιμοποιείται σε μία ευρεία περιοχή εφαρμογών όπως είναι η Χημεία, η Βιολογία, η Μεταλλουργία, η Επιστήμη των Υλικών κ.λπ.



Σχήμα 24. Διάγραμμα των φακών και πορείας των φωτεινών ακτίνων στο οπτικό μικροσκόπιο φωτεινού πεδίου

Ως Οπτικά ή Φωτονικά αναφέρονται τα μικροσκόπια εκείνα που χρησιμοποιούν το τμήμα του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος που είναι ορατό, δηλαδή από 380 - 760 nm. Ανάλογα με τη διάταξη των φακών και τον τρόπο παρατήρησης τα οπτικά μικροσκόπια διακρίνονται σε μικροσκόπια φωτεινού πεδίου, σκοτεινού πεδίου, αντίθεσης φάσεως, κλπ

7.4. ΕΛΕΥΘΕΡΑ ΑΣΒΕΣΤΟΣ (fCaO) ΚΑΙ ΘΕΡΜΟΓΟΝΟΣ ΔΥΝΑΜΗ

Ελευθέρω ασβεστος

Ως μέτρο της εψησιμότητας του μίγματος θεωρείται ο ρυθμός απομείωσης της ελευθέρως ασβέστου (fCaO) και ο συντελεστής εψησιμότητας υπολογίζεται με βάση την περιεκτικότητα σε fCaO του μίγματος σε μία σειρά διαφορετικών θερμοκρασιών.

Η μέτρηση της (fCaO) έγινε στο εργαστήριο χημικών αναλύσεων του εργοστασίου ΤΙΤΑΝ σύμφωνα με το πρότυπο προσδιορισμού της και η πειραματική διεργασία περιγράφεται παρακάτω.

Ζυγίζονται 0.5000 ± 0.0010 τέφρας κλάσματος $-250\mu\text{m}$ τα οποία φέρονται εντός κωνικής φιάλης των 250 ml και προστίθενται με σιφώνιο εκροής 50 ml αιθυλενογλυκόλης θερμοκρασίας 80°C . Το σύστημα αναδεύεται έντονα για 5 ± 1 min σε θερμαινόμενη συσκευή ανάδευσης με μαγνητικό αναδευτήρα. Ακολούθως το διάλυμα διηθείται υπό κενό σε συσκευή Buchner με μπλε ηθμό μικρής ταχύτητας (διαμέτρου 100mm) και μετά το πέρας της διήθησης ο ηθμός εκπλένεται διαδοχικά τρεις φορές με 10ml αιθυλενογλυκόλης. Στο διήθημα προστίθεται δείκτης κυανού της βρωμοθυμόλης (αλκοολικό διάλυμα 0.1-0.5% w/v) και τιτλοδοτείται με πρότυπο διάλυμα HCl οξέος, κανονικότητας 0.1 N. Η τιτλοδότηση πραγματοποιείται σε συσκευή ανάδευσης με μαγνητικό αναδευτήρα και ολοκληρώνεται όταν παρατηρηθεί αλλαγή του χρώματος του διαλύματος από κυανού σε πράσινο ελαιώδες. (Όλα τα σκεύη που χρησιμοποιούνται έχουν προηγουμένως ξηρανθεί και αποφεύγεται η παρατεταμένη επαφή της τέφρας με τον ατμοσφαιρικό αέρα). [15]

Θερμογόνος δύναμη

Ο προσδιορισμός των φυσικών ιδιοτήτων των ανθράκων περιλαμβάνει τον προσδιορισμό της θερμογόνου δύναμης, του ποσοστού υγρασίας, την περιεκτικότητά τους σε πτητικά και την

περιεκτικότητά τους σε τέφρα.

Η θερμογόνος δύναμη μετρά την ικανότητα παραγωγής θερμικής ενέργειας ενός υλικού, το οποίο μπορεί να καεί, κατά την καύση του. Είναι η θερμική ενέργεια που εκλύεται κατά την καύση ενός κιλού στερεού ή υγρού καυσίμου ή ενός κυβικού μέτρου αερίου καυσίμου που βρίσκεται σε κανονικές συνθήκες. Διακρίνεται σε κατωτέρα και ανωτέρα θερμογόνο δύναμη.

Το θερμικό (ενεργειακό) περιεχόμενο είναι μια βασική ιδιότητα ενός καυσίμου εφόσον αποτελεί τη βάση για τον υπολογισμό της θερμικής απόδοσης.

Μετριέται με χρήση ειδικού θερμιδόμετρου. Επίσης, για τον προσδιορισμό της μπορούν να χρησιμοποιηθούν και εμπειρικές σχέσεις και διαγράμματα όταν δεν είναι δυνατός ο πειραματικός προσδιορισμός της. Οι σχέσεις αυτές έχουν πολύ ικανοποιητική ακρίβεια και προτείνονται ακόμα και από επίσημους οργανισμούς τυποποίησης (ASTM, British Standards, ISO).[16]

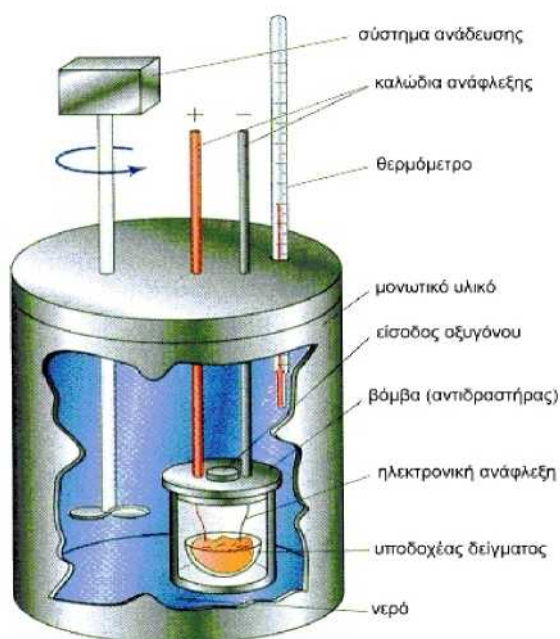
Η γενική μέθοδος για τον προσδιορισμό της θερμογόνου ικανότητας περιγράφεται στο πρότυπο ISO 1928. Σκοπός αυτού του προτύπου είναι να ορίσει μια μέθοδο για τον προσδιορισμό της θερμογόνου ικανότητας των στερεών βιοκαυσίμων υπό σταθερό όγκο και σε θερμοκρασία αναφοράς 25°C σε θερμιδόμετρο βόμβας, βαθμονομημένο από την καύση πιστοποιημένου δείγματος βενζοϊκού οξέος. Το αποτέλεσμα που προκύπτει είναι η Ανώτερη Θερμογόνος Ικανότητα (ΑΘΙ) του υπό ανάλυση δείγματος υπό σταθερό όγκο και με όλο το νερό από τα προϊόντα καύσης να βρίσκεται σε υγρή μορφή.

Για πρακτικούς λόγους, η θερμότητα καύσης που χρησιμοποιείται σε εφαρμογές είναι η Κατώτερη Θερμογόνος Ικανότητα (ΚΘΙ) του καυσίμου υπό σταθερή πίεση - στη διεθνή βιβλιογραφία αναφέρεται ως Lower Heating Value (LHV) ή Net Calorific Value (NCV).

Ένα θερμιδόμετρο βόμβας (Σχήμα 25) είναι ένα καθορισμένο κλειστό δοχείο (βόμβα) πλήρως βυθιζόμενο σε καλά αναδευόμενη γνωστή ποσότητα νερού. Για υψηλή ακρίβεια, το δοχείο που περιέχει το νερό (και ως εκ τούτου η βόμβα) πρέπει να είναι μονωμένα (θερμικά).

Η θεωρία πίσω από τη μέτρηση είναι η ακόλουθη:

- Μια καλά καθορισμένη ποσότητα καυσίμου εισάγεται στη βόμβα, η οποία στη συνέχεια γεμίζει με επαρκή ποσότητα οξυγόνου για την πλήρη καύση του καυσίμου, καθώς επίσης και με μια ορισμένη ποσότητα νερού.
- Η βόμβα στη συνέχεια σφραγίζεται, τοποθετείται σε υδατόλουτρο και αφήνεται να φτάσει σε μια σταθερή θερμοκρασία, σε ισορροπία με το νερό
- Το καύσιμο αναφλέγεται με την προσθήκη καθορισμένου ποσού ενέργειας
- Το καύσιμο καίγεται στο κλειστό δοχείο. Η θερμοκρασία του δοχείου και του περιεχόμενου νερού καταγράφεται.
- Όταν η θερμοκρασία σταθεροποιηθεί καταγράφεται και αξιολογείται η συνολική μεταβολή της ενέργειας στο σύστημα.[16]



Σχήμα 25. Απεικόνιση θερμιδόμετρου βόμβας για τη μέτρηση θερμογόνου δύναμης

7.5. ΜΕΤΡΗΣΗ ΟΛΙΚΟΥ ΑΚΑΥΣΤΟΥ ΑΝΘΡΑΚΑ - TOC (TOTAL ORGANIC CARBON)

Υπάρχουν δύο μέθοδοι μέτρησης TOC , είτε με υπερθειική οξείδωση προωθημένη από υπεριώδη ακτινοβολία είτε με καύση σε υψηλή θερμοκρασία, ακολουθούμενες και οι δύο από υπέρυθρη ανίχνευση . Σε περίπτωση εμφάνισης ανόργανου άνθρακα στο δείγμα εφαρμόζεται εξωτερική θέρμανση με ατμό για την αφαίρεση του.

Εναλλακτικά, ο ανόργανος άνθρακας μπορεί να μετρηθεί και να αφαιρεθεί από το σύνολο του άνθρακα .Το DC-80 Series επιτρέπει άμεση ή και έμμεση (από τη διαφορά), μέτρηση του Purgeable οργανικού άνθρακα. Η υψηλή ευαισθησία του, σε συνδυασμό με το ευρύ γραμμικό φάσμα εφαρμογής του, επιτρέπει την άμεση ανάλυση ευρέως φάσματος δειγμάτων. [30]

Η μέτρηση TOC έγινε στο κλάσμα τέφρας -250 μm στο εργαστήριο χημικών αναλύσεων του εργοστασίου TITAN.

8. ΔΟΚΙΜΕΣ ΣΤΟ ΤΣΙΜΕΝΤΟ (ΜΕ ΥΠΟΚΑΤΑΣΤΑΣΗ ΑΠΟ ΤΕΦΡΑ ΠΥΘΜΕΝΑ)

8.1. ΜΙΓΜΑ ΥΠΟΚΑΤΑΣΤΑΣΗΣ ΤΣΙΜΕΝΤΟΥ ΑΠΟ ΤΕΦΡΑ ΠΥΘΜΕΝΑ ΕΛΙΑΣ

Για την διεξαγωγή των πειραμάτων αρχικά κατασκευάστηκαν επαρκείς ποσότητες μιγμάτων τσιμέντου με τέφρα σε ξεχωριστούς περιέκτες. Για την παρασκευή των μιγμάτων για τα δοκίμια χρησιμοποιήθηκε τσιμέντο Portland I52.5 LowAlkali ASTM C150 και τέφρα από το κλάσμα κοσκίνισης -250 μ m. Τα μίγματα κωδικοποιήθηκαν και φυλάχθηκαν για μετέπειτα χρήση.

8.2. ΠΡΟΕΤΟΙΜΑΣΙΑ ΜΙΓΜΑΤΩΝ

Αρχικά έγινε κοσκίνιση με κόσκινο HaverEML 200 digitalplusT για 5 min και συγκεντρώθηκαν 394,5g τέφρας από το κλάσμα των -250 μ m.

Για την παρασκευή των μιγμάτων για τα δοκίμια χρησιμοποιήθηκε τσιμέντο Portland I52.5 Low Alkali ASTM C150, πρότυπη γαλλική άμμος Certifie CEN, EN 196-1, ISO 697:2009 και νερό σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Τα μίγματα τσιμέντου-τέφρας τοποθετήθηκαν σε σακούλες συνολικού βάρους 2kg το καθένα και περιεκτικότητας σε τέφρα 2, 3, 5, 7, 10% και τσιμέντο. Οι αναλογίες στο μίγμα για τα δοκίμια, σύμφωνα με το πρότυπο, είναι 1350g πρότυπη άμμος, 450g τσιμέντο και 225g νερού.

Στο μίξερ αρχικά αναδεύεται μόνο νερό και τσιμέντο για 30s σε αργή ανάδευση, στη συνέχεια προστίθεται η άμμος και η αργή ανάδευση συνεχίζεται για 30s και άλλα 30s γρήγορη ανάδευση. Έπειτα γίνεται μια παύση για 1min για καθαρισμό τοιχωμάτων και αναδευτήρα και τέλος 1min γρήγορη ανάδευση. Το μείγμα είναι έτοιμο να μπει στις μήτρες.

8.3. ΚΑΤΑΣΚΕΥΗ ΣΕΙΡΩΝ ΔΟΚΙΜΙΩΝ

Κατασκευή δοκιμίων τσιμέντου σε μήτρες 4x4x16 cm σύμφωνα με το Ευρωπαϊκό πρότυπο EN 196-1 με αναλογίες 2, 3, 5, 7, 10% περιεκτικότητας σε τέφρα από βιομάζα ελιάς και ενός τυφλού (χωρίς τέφρα) για μετρήσεις αντοχών και σύγκριση με το τυφλό.

Στις μήτρες αρχικά γίνεται μια πρώτη στρώση από το μείγμα και υπόκειται σε 60 χτυπήματα για 1min για να πακτωθεί και στη συνέχεια ακολουθείται η ίδια διαδικασία για μια δεύτερη στρώση. Τα ακόμα ρευστά δοκίμια μαζί με τις μήτρες αφού καλυφθούν με το ειδικό πλακίδιο τοποθετούνται στο θάλαμο συντήρησης με συνθήκες 95% υγρασία και 20 \pm 1 για 24 \pm 1h.

8.4. ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΟΣ ΑΕΡΑΣ

Όλα τα σκυροδέματα περιέχουν πόρους. Ακόμα και μετά από προσεκτική συμπίκνωση, ο υπολειπόμενος περιεχόμενος αέρας, πχ. με μέγιστο κόκκο αδρανών 32 mm, καταλαμβάνει ποσοστό 1-2% κατά όγκο και αυτό το σύνθηδες περιεχόμενο μπορεί να ανέλθει σε ποσοστό 4% κατά όγκο σε

σκυροδέματα με λεπτά αδρανή.

- Διαφορετικοί τύποι κενών αέρα
- Κενά συμπύκνωσης
- Ανοιχτά και κλειστά τριχοειδή κενά

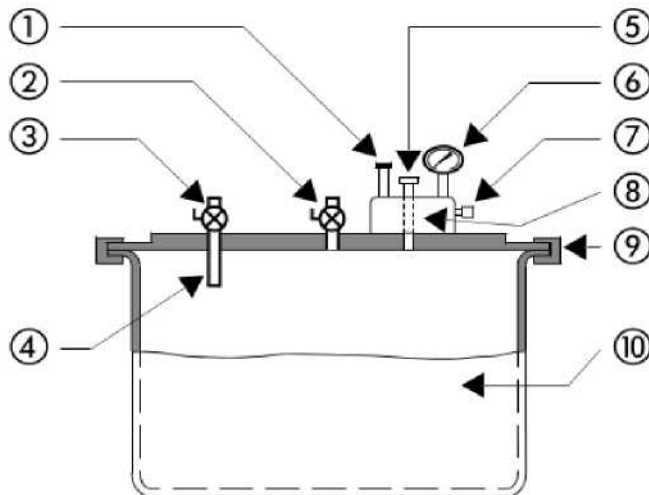
Κενά μικροπορώδους • Τεχνητά εγκλεισμένα κενά αέρα για βελτίωση της αντίστασης σε κύκλους πήξης/ τήξης

Υπάρχουν δύο μέθοδοι που βασίζονται στην ίδια αρχή (Νόμος Boyle-Marriote): πρόκειται για τη μέθοδο της στήλης νερού και τη μέθοδο εξισορρόπησης πίεσης. Η παρακάτω περιγραφή αφορά τη μέθοδο εξισορρόπησης της πίεσης, καθώς είναι και η συνηθέστερα χρησιμοποιούμενη.

Σύμφωνα με την αρχή της μεθόδου ένας γνωστός όγκος αέρα σε γνωστή πίεση εξισορροπείται με άγνωστο όγκο αέρα στο σκυρόδεμα σε ένα σφραγισμένο θάλαμο. Η διαβάθμιση στην κλίμακα του μετρητή πίεσης για την προκύπτουσα πίεση βαθμονομείται σε ποσοστό περιεχόμενου αέρα μέσα στο δείγμα.

Η μέτρηση έγινε σύμφωνα με το Πρότυπο EN 12360-7, όμως έγινε μια προσαρμογή της και αντί για σκυρόδεμα, όπως ορίζει το πρότυπο, η μέτρηση έγινε σε μίγμα τσιμέντου, τέφρας και νερού. Η μέτρηση έγινε για μίγματα τσιμέντου με περιεκτικότητα 5 και 10% σε τέφρα κλάσματος - 250μm. Για τη μέτρηση ζυγίστηκαν 450g από το κάθε μίγμα διαφορετικής περιεκτικότητας και 225g νερού και αναδεύτηκαν σε μίξερ στο εργαστήριο τσιμέντου και κονιαμάτων του εργοστασίου TITAN και στη συνέχεια έγινε η μέτρηση περιεχόμενου αέρα από την ειδική συσκευή (Σχήμα 26).[28]

- 1 Αντλία
- 2 Βαλβίδα Β
- 3 Βαλβίδα Α
- 4 Θάλαμοι εκτόνωσης για έλεγχο κατά τη βαθμονόμηση
- 5 Κύρια βαλβίδα αέρα
- 6 Μετρητής πίεσης
- 7 Βαλβίδα εκτόνωσης
- 8 Χώρος αέρα
- 9 Κολάρο σφράγισης
- 10 Δοχείο



Σχήμα 26. Διάγραμμα συσκευής μέτρησης για τη μέθοδο εξισορρόπησης πίεσης

8.5. ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ ΑΝΤΟΧΩΝ ΔΟΚΙΜΙΩΝ 1ης, 2ης, 7ης, 28ης ΜΕΡΑΣ

Σκοπός της κατασκευής αυτής είναι οι μετρήσεις σε αντοχή πίεσης από πρέσα σε διαφορετικά χρονικά διαστήματα, την 1η, 2η, 7η και 28η μέρα από τη δημιουργία των δοκιμίων, άρα και φάση πήξης, ώστε να προσδιοριστούν συνολικά και να συγκριθούν οι πρώιμες και οι κανονικές τιμές αντοχών.

Αρχικά, μετά την πάροδο μιας μέρας, τα δείγματα παρατηρείται ότι έχουν στερεοποιηθεί και ξεκαλουπώνονται από τις μήτρες, σημαίνουνται με κόκκινο χρώμα τα χαρακτηριστικά της περιεκτικότητας της στάχτης σε καθένα από αυτά. Ένα δοκίμιο από κάθε περιεκτικότητα σε τέφρα χωρίζεται στη μέση και στο 1ο μισό γίνονται οι δοκιμές αντοχών 1ης μέρας ενώ τα υπόλοιπα εμβαπτίζονται σε λουτρό- τοποθετούνται στον υγρό θάλαμο συντήρησης δοκιμίων.

Για τις δοκιμές αντοχών 1ης μέρας τοποθετείται στην πρέσα το μισό δοκίμιο από την προβλεπόμενη πλευρά και ασκείται στο μέσο αυτού φορτίο πίεσης (N/m^2) σύμφωνα με το EN 197-1. Η τιμή της αντοχής των δοκιμίων αναγράφεται στην οθόνη του οργάνου μέτρησης. Για τις δοκιμές αντοχών 2ης μέρας τοποθετείται στην πρέσα το δεύτερο μισό δοκίμιο από την προβλεπόμενη πλευρά και η μέτρηση λαμβάνει χώρα όπως περιγράφηκε παραπάνω. Τα αποτελέσματα καταγράφονται στην οθόνη του οργάνου.

Τα υπόλοιπα δοκίμια παραμένουν εμβαπτισμένα στο λουτρό στο θάλαμο συντήρησης μέχρι τη στιγμή που λαμβάνει χώρα η μέτρηση της αντοχής τους σε αέρας μορφή, όπως περιγράφηκε προηγουμένως, σε 7, 28 μέρες από την κατασκευή τους.

8.6. ΧΡΟΝΟΣ ΠΗΞΗΣ ΚΑΙ ΜΕΤΡΗΣΗ ΝΕΡΟΥ ΚΑΝΟΝΙΚΗΣ ΠΛΑΣΤΙΚΟΤΗΤΑΣ

Πειραματική Διαδικασία - Μέτρηση νερού κανονικής πλαστικότητας

Μετράται νερό κανονικής πλαστικότητας τσιμέντου και ο χρόνος αρχής και τέλους πήξης δοκιμίου με τη μέθοδο σύμφωνα με το ευρωπαϊκό πρότυπο EN-196-3. Για το σκοπό αυτό κατασκευάζονται, σύμφωνα με το πρότυπο, 4 κυλινδρικά δοκίμια τσιμέντου και νερού, 1 τυφλό και 3 με αναλογίες τέφρας-τσιμέντου 2%, 5%, 10% αντίστοιχα.

Για την κατασκευή των δοκιμίων αυτών, ζυγίζονται 500g τσιμέντο από το κάθε δείγμα που προαναφέρθηκε και νερό με σκοπό να δημιουργηθεί μείγμα σταθερής συνεκτικότητας. Αναλυτικά, οι μετρήσεις απορρόφησης νερού γίνονται σύμφωνα με το ευρωπαϊκό πρότυπο EN- 196-3 με τη συσκευή Vicat.

Αρχικά μηδενίζεται η συσκευή Vicat. Έπειτα για την παρασκευή του τυφλού δείγματος ζυγίζονται 500g τσιμέντο και αρχική ποσότητα 130g νερού, τοποθετούνται στη συνέχεια στο μίξερ όπου αναδεύονται με αργή ταχύτητα για 90s, η ανάδευση σταματάει για 15s για καθαρισμό τοιχωμάτων και αναδευτήρα και συνεχίζεται με την ίδια ταχύτητα για ακόμα 90s. Το ρευστό μείγμα τσιμέντου- νερού τοποθετείται στο ειδικό δαχτυλίδι της συσκευής και γίνεται η ρίψη του βαριδιού της συσκευής Vicat. Η ένδειξη της βύθισης του βαριδιού διαμέτρου 6mm στο κέντρο του δοκιμίου, πάνω στη συσκευή πρέπει να είναι 36 ± 1 mm για να είναι έγκυρη. Έπειτα από δοκιμές μετρώνται τα γραμμάρια νερού που απαιτούνται σε κάθε δείγμα και η ποσοστιαία απορρόφηση υπολογίζεται από τον τύπο $P=(W/C) \times 100$.

Για την διαπίστωση επαναληψιμότητας των μετρήσεων που προηγήθηκαν αλλά και για την περαιτέρω διερεύνηση της συμπεριφοράς κατά την πήξη των μιγμάτων έγιναν μετρήσεις όπως περιγράφηκαν παραπάνω και σε δεύτερη σειρά δοκιμίων, που παρασκευάστηκαν με τον ίδιο τρόπο, αλλά με περιεκτικότητες 2, 3, 5, 7, 10% σε τέφρα ελιάς.

Πειραματική Διαδικασία - Μέτρηση αρχής και τέλους πήξης τσιμέντου

Τα δοκίμια που παρασκευάστηκαν για τη μέτρηση νερού κανονικής πλαστικότητας τοποθετήθηκαν στη συνέχεια στην αυτόματη συσκευή Vicat για τον προσδιορισμό του χρόνου αρχής και τέλους πήξης. Τα δοκίμια τοποθετούνται σε λουτρό νερού θερμοκρασίας περιβάλλοντος και με τη βοήθεια βελόνας πάχους 1mm που βυθίζεται σε αυτά κάθε 5min, μετράται ο χρόνος αρχής και τέλους πήξης του τσιμέντου. Τα αποτελέσματα δίνονται παραστατικά στην οθόνη H/Y και μετά το πέρας των μετρήσεων δημιουργείται διάγραμμα με σημασμένους τους απαραίτητους χρόνους.

Οι μετρήσεις αρχής και τέλους πήξης τσιμέντου και οι μετρήσεις νερού κανονικής πλαστικότητας πραγματοποιούνται στα ίδια δοκίμια που παρασκευάζονται για κάθε περιεκτικότητα σε τέφρα αντίστοιχα. Η εργασιμότητα των μιγμάτων περιεκτικότητας 5, 7, 10% είναι πολύ μικρή και η πήξη γίνεται άμεσα. Ήδη από το τέλος της ανάδευσης του μίγματος νερού τσιμέντου παρατηρείται σκλήρυνση του δείγματος και η μεταφορά του στο καλούπι για τη διεξαγωγή της μέτρησης καθίσταται δύσκολη. Επίσης η αυτόματη μηχανή μέτρησης αρχής και τέλους πήξης vicat είναι προγραμματισμένη για δείγματα που έχουν αρχή χρόνου πήξης > 40 min, ενώ τα μίγματα περιεκτικότητας τέφρας 5, 7, 10% έχουν αρχή χρόνου πήξης < 40 min, με αποτέλεσμα η συσκευή να μην δίνει ακριβή αποτελέσματα. Έτσι κρίθηκε σκόπιμο να μην πραγματοποιηθούν μετρήσεις στα μίγματα περιεκτικότητας τέφρας 7, 10% στη 2η σειρά μετρήσεων.

8.7. ΑΝΑΛΥΣΗ RIETVELD

Η ανάλυση Rietveld χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό κρυσταλλικών ενώσεων. Το δείγμα ακτινοβολείται με ακτίνες νετρονίων και ακτίνων X και συσχετίζοντας τις γωνίες, το πλάτος και το μήκος ανάκλασης των ακτίνων αυτών μετά της πρόσπτωσης τους πάνω στα σωματίδια του δείγματος λαμβάνονται οι πληροφορίες για τη δομή του. Η μέθοδος προσδιορισμού βασίζεται πάνω στη μέθοδο ελαχίστων τετραγώνων.

8.8. ΑΝΑΛΥΣΗ TG-DTG

Με τη μέθοδο της θερμοβαρυμετρικής ανάλυσης TG/DTA καταγράφεται η μεταβολή της μάζας των εξεταζόμενων δειγμάτων κατά την θέρμανση τους. Γενικά, η συγκεκριμένη ανάλυση δίνει πληροφορίες για χημικές αντιδράσεις, μετασχηματισμούς φάσεων και αλλαγές δομών που μπορεί να υφίσταται ένα υλικό κατά τη διάρκεια ενός κύκλου μεταβολής της θερμοκρασίας. Αυτό συντελείται μέσω της μετρούμενης απώλειας βάρους συναρτήσει της θερμοκρασίας ή του χρόνου, η οποία οφείλεται στην απομάκρυνση υγρασίας ή πτητικών συστατικών λόγω διάσπασης των δεσμών ή σχηματισμού νέων προϊόντων. Οι θερμοβαρυμετρικές καμπύλες είναι χαρακτηριστικές για το κάθε υλικό εξαιτίας της μοναδικής σειράς φυσικοχημικών αντιδράσεων που λαμβάνουν χώρα σε σύντομο και καθορισμένο θερμοκρασιακό εύρος και με ρυθμό που σχετίζεται με τη μοριακή δομή του υλικού. (Ρούτουλας Α.Τ, 2010)

Τα κονιάματα που επιλέχθηκαν είχαν λειοτριβηθεί στην επιθυμητή λεπτότητα, όπως ακριβώς και για τη μέτρηση XRD. Η μέτρηση πραγματοποιήθηκε στο εργαστήριο Ανόργανης και Αναλυτικής Χημείας της σχολής Χημικών Μηχανικών. Το όργανο που χρησιμοποιήθηκε είναι το TGA/SDTA 851 της METTLER TOLEDO. Το δείγμα, βάρους 45-88 mg, εισήχθη σε χωνευτήριο πλατίνας με χωρητικότητα 70 ml, όπου και τοποθετήθηκε στο όργανο. Η θερμική κατεργασία κυμαινόταν από τους 25 °C έως 1000 °C με σταθερό βήμα ανόδου της θερμοκρασίας 10 °C /min. Η

παροχή του αέρα ήταν της τάξης των 50 ml/min. [26,29]

Ε. Υπολογιστικό Μέρος

9. ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΕΚΤΙΜΗΣΗΣ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΩΝ ΕΠΙΠΤΩΣΕΩΝ ΜΕ ΥΠΟΛΟΓΙΣΤΙΚΑ ΜΕΣΑ ΑΠΟ ΤΗ ΧΡΗΣΗ ΤΕΦΡΑΣ ΠΥΘΜΕΝΑ ΩΣ ΥΠΟΚΑΤΑΣΤΑΤΟ ΤΟΥ ΤΣΙΜΕΝΤΟΥ

9.1. ΣΚΟΠΟΣ

Η επεξεργασία και η ανάλυση στην παρούσα διπλωματική εργασία έγινε με την χρήση του λογισμικού OpenLCA. Για τη σωστή παρουσίαση της εργασίας και των αποτελεσμάτων που προέκυψαν, κρίνεται αναγκαίο να παρουσιαστεί η μέθοδος της ανάλυσης κύκλου ζωής, το λογισμικό που χρησιμοποιήθηκε καθώς και η σειρά με την οποία εισήχθησαν τα δεδομένα σε αυτό. Στην ενότητα αυτή παρουσιάζονται αναλυτικά τα βήματα που ακολουθήθηκαν για την ανάλυση κύκλου ζωής του τσιμέντου με υποκατάσταση από τέφρα ελιάς. Αρχικά εγκαθίσταται το λογισμικό OpenLCA στον υπολογιστή, καθώς και οι βάσεις δεδομένων, οι οποίες εμπεριέχουν τις απαραίτητες πληροφορίες και δεδομένα για τη δημιουργία των ροών και κατ' επέκταση του συνολικού συστήματος παραγωγής τσιμέντου. Ένα σύστημα προϊόντος είναι το πιο πολύπλοκο στοιχείο στο OpenLCA. Κύριος σκοπός ενός συστήματος προϊόντος είναι να μοντελοποιήσει και να υπολογίσει επιπτώσεις του κύκλου ζωής του προϊόντος. Ένα σύστημα είναι ένα δίκτυο διαδικασιών, οι οποίες συνδέονται με την διαδικασία αναφοράς, η οποία με τη σειρά της περιγράφει το τελικό προϊόν του κύκλου. Ένα σύστημα, περιλαμβάνει όλες τις επιμέρους διαδικασίες που χρειάζονται για την παραγωγή του τελικού προϊόντος. Κατά την δημιουργία του συστήματος, επιλέγεται η διαδικασία αναφοράς, η οποία είναι η τελική διαδικασία στην οποία θα καταλήξουν όλες οι διαδικασίες του συστήματος, ως είσοδοι. Η έξοδος της τελικής διαδικασίας ενός συστήματος είναι το παραγόμενο προϊόν.

Σκοπός της μελέτης ανάλυσης κύκλου ζωής είναι η περιβαλλοντική μελέτη των επιπτώσεων που προκύπτει από την παραγωγή ενός τόνου τσιμέντου και η σύγκριση των επιπτώσεων ανάμεσα σε τσιμέντο και τσιμέντο με υποκατάσταση στα πλαίσια της αξιοποίησης της παραγόμενης τέφρας ελιάς. Το ποσοστό υποκατάστασης τσιμέντου από τέφρα που επιλέχθηκε ήταν 5%. Τα όρια του συστήματος που διερευνήθηκε ήταν από την εξόρυξη των πρώτων υλών έως την έξοδο του εργοστασίου (from cradle to gate). Για να μπορέσει να εξασφαλιστεί η ορθή εκτέλεση ανάλυσης κύκλου ζωής, ακολουθήθηκαν οι αρχές που αναφέρονται στα PCR για το τσιμέντο της enviroNtech.

9.2. ΑΠΟΤΙΜΗΣΗ ΚΥΚΛΟΥ ΖΩΗΣ (LCI)

Έπειτα από εξέταση των δεδομένων που πρέπει να εισαχθούν για να πραγματοποιηθεί η ανάλυση, επιλέχθηκαν οι βάσεις δεδομένων needs και 3_1_greendelta_v2. Η επιλογή αυτή έγινε επειδή εμπεριέχουν τις απαραίτητες πληροφορίες για την ανάλυση, ενώ οι άλλες βάσεις υστερούσαν όσον αφορά το πεδίο που εξετάζεται και επειδή οι βάσεις δεδομένων αυτές είναι ενημερωμένες και σύγχρονες. Η μια βάση ενσωματώθηκε στην άλλη, το πρόγραμμα το επιτρέπει, για τη συνδυαστική

χρήση δεδομένων στην ανάλυση. Πρέπει σε αυτό το σημείο να τονιστεί ότι ενσωματώνοντας τη μια βάση δεδομένων στην άλλη ισχύουν οι ίδιοι κανόνες, πράγμα απαιτούμενο αλλά και μεγάλης σημασίας, ιδιαίτερα όσον αφορά τις συγκρίσεις μεγεθών.

Για να καταστούν τα αποτελέσματα της ανάλυσης κύκλου ζωής πιο αντικειμενικά αλλά και αξιόπιστα επιλέγεται να επεξεργαστεί κατάλληλα μια διεργασία (process). Από την ενιαία , πλέον, βάση δεδομένων επιλέγεται η διεργασία που περιγράφει την παραγωγή τσιμέντου Portland. Η διεργασία αυτή χρησιμοποιεί δεδομένα από τον φορέα CEMBUREAU και ακολουθεί το πρότυπο EN 197-1 για την παραγωγή τσιμέντου και κρίνεται η καταλληλότερη για την παρούσα μελέτη. Η διεργασία τροποποιήθηκε και προσαρμόστηκε βάσει παραδοχών που έγιναν. (Σχήμα 28)

Οι παραδοχές αυτές περιλαμβάνουν δεδομένα, αντίστοιχα με το τσιμέντο που χρησιμοποιήθηκε για τη διεξαγωγή των πειραμάτων. Τα παραπάνω δεδομένα αφορούν στην εταιρία TITAN A.E. και προήλθαν από δημοσιευμένες αναφορές της εταιρίας, σημερινά δεδομένα για το ενεργειακό μίγμα της Ελλάδας, δημοσιευμένες εργασίες που αφορούν στην καύση βιομάζας. Έτσι τροποποιήθηκαν οι εισροές (inputs) και οι εκροές (outputs) που περιλαμβάνει η διεργασία. Το πιο σημαντικό πεδίο κατά την δημιουργία μιας διεργασίας είναι το «Quantitative reference» το οποίο είναι το προϊόν που θα παράγει η διαδικασία που δημιουργείται. Το τελικό προϊόν είναι τσιμέντο 1tn.

Η τέφρα που χρησιμοποιήθηκε για την υποκατάσταση θεωρήθηκε ότι προέρχεται από καύση σε αποτεφρωτήρα. Γι' αυτό επιλέχθηκε και επεξεργάστηκε κατάλληλα η διεργασία (process), που εμπεριέχεται στη βάση δεδομένων, η οποία περιγράφει τη διαδικασία καύσης ανεπεξέργαστου ξύλου περιεκτικότητας 10,7% σε νερό. Το ποσοστό αυτό προσεγγίζει πολύ την πρώτη ύλη, δηλαδή τα παραπροϊόντα από το κλάδεμα της ελιάς. Η διεργασία αυτή δεν περιλαμβάνει τη συλλογή, την μεταφορά και την προεπεξεργασία της προς καύσης αυτής πρώτης ύλης. (Σχήμα 29)

Οι δύο αυτές διεργασίες συνδυάστηκαν σε αναλογία 95% τσιμέντο και 5% τέφρα. Το ποσοστό αυτό επιλέχθηκε επειδή κρίθηκε το καλύτερο σενάριο υποκατάστασης τσιμέντου, καθώς παρουσίαζε το μεγαλύτερο ενδιαφέρον στη συμπεριφορά του τελικού μίγματος κατά την εκπόνηση των πειραμάτων-δοκιμών στο τσιμέντο, που περιγράφηκαν στο πειραματικό μέρος. (Σχήμα 27)

Έπειτα στήνεται η καρτέλα εισαγωγής δεδομένων της σύγκρισης μεταξύ του καθαρού τσιμέντου και αυτού με υποκατάσταση. Τα δεδομένα που χρησιμοποιήθηκαν για να δημιουργηθούν οι διεργασίες παραγωγής τσιμέντου δίνονται παρακάτω [14],[30]:

καύσιμο Pet coke (33Mj/kg) → (0,11tn)

Εξόρυξη A υλών→ Diesel: 45.3772 Mj/tn clinker, Ηλ. Ενέργεια: 8,61 Mj/tn clinker

Άλεση A υλών→Ηλ. Ενέργεια: 125,32 Mj/tn clinker

Άλεση καυσίμου → Ηλ. Ενέργεια: 16 Mj/tn clinker

Έψηση→ Pet coke: (0,11tn) = 3634.62 Mj/tn clinker, Ηλ. Ενέργεια: 134.2 Mj/tn clinker

Άλεση τσιμέντου→ Ηλ. Ενέργεια: 134.2 Mj/tn clinker

Σύνολο: 4094.475 Mj/tn clinker (Pet coke: 3634.62 Mj/tn clinker, Diesel: 45.3772 Mj/tn clinker, Ηλ. Ενέργεια: 449.63 Mj/tn clinker)

9.3. ΕΚΤΙΜΗΣΗ ΕΠΙΠΤΩΣΕΩΝ ΚΥΚΛΟΥ ΖΩΗΣ (LCIA)

Η μέθοδος υπολογισμού CML-Baseline είναι η μέθοδος η οποία θα αποδώσει καλύτερα σύμφωνα με το σύστημα και επίσης καλύπτει τους δείκτες που προβλέπονται στα PCR που

αφορούν το τσιμέντο. (Σχήμα 30)

openLCA 1.4.2

File Window Help

Navigation

- embylize_1_2
- bioenergydat
- casestudy/pevsalunpny
- elcd_3_1_greendata_v2_
- Projects
- Product systems
- Impact assessment methods
- Processes
- Flows
- Flow properties
- Unit groups
- Sources
- Actors
- elcd_3_1_greendata_v2_1
- epd_methods_en
- epd_methods_en_1
- needs_1
- openlca_lca_methods_1_5_4_2
- usda_crop_data_1_1

Search result view *test_cement_5%ash

Process: test_cement_5% ash

Inputs

Flow	Category	Flow prop...	Unit	Amount	Uncertainty	Default pr...	Pedigree ...
☺ waste incineration of untreated	End-of-life treatment/Ene	Mass	kg	50.0	none		
☺ portland cement (CEM I)	Materials producer/Ch	Mass	kg	950.0	none		

Outputs

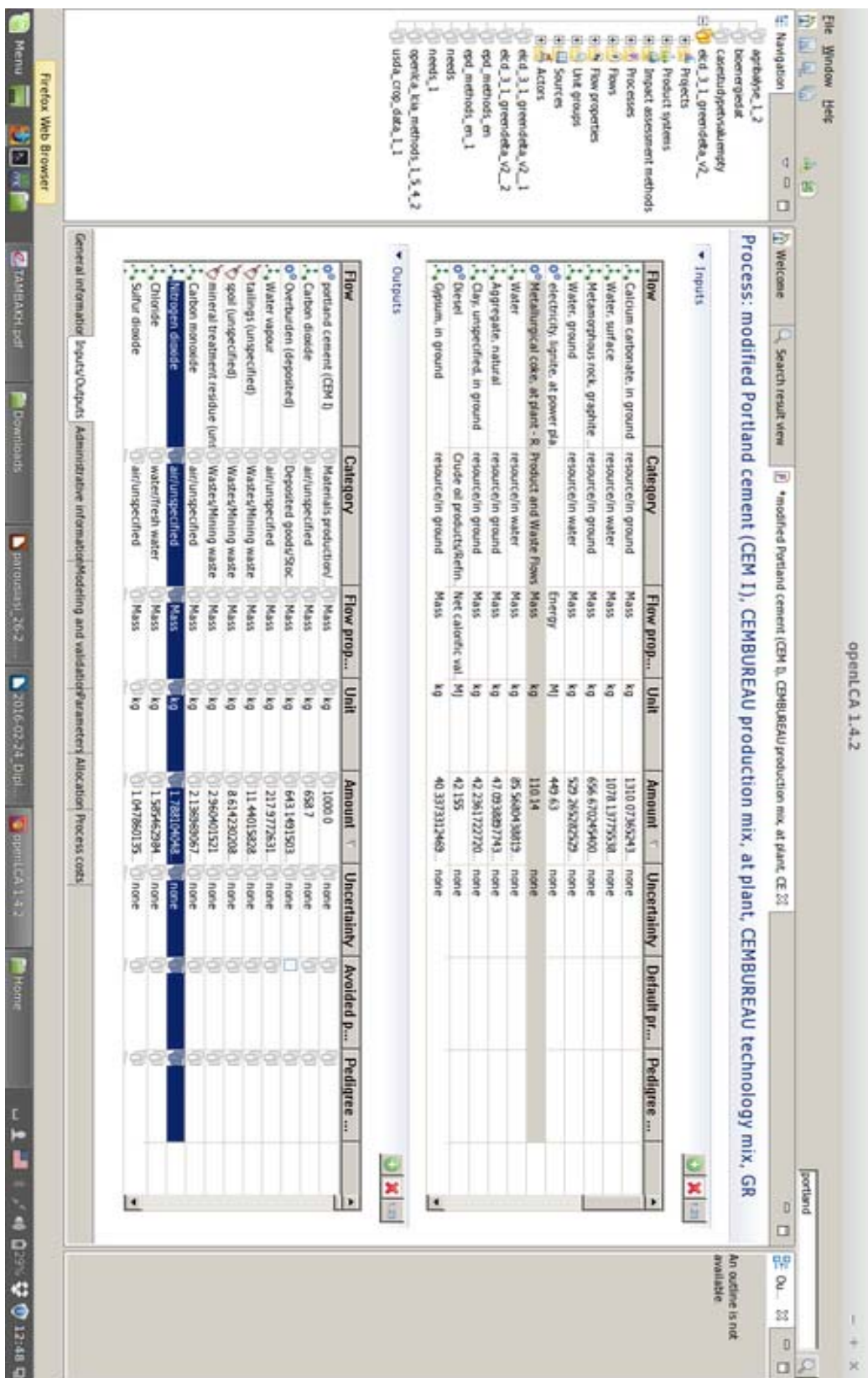
Flow	Category	Flow prop...	Unit	Amount	Uncertainty	Avoided p...	Pedigree ...
☺ Portland cement 5% bottom asi		Mass	kg	1000.0	none		

portland

Out...

An outline is not availab

Σχήμα 27. Δεδομένα (εισροές και εκροές) για παραγωγή μίγματος 95% τσιμέντο και 5% τέφρα

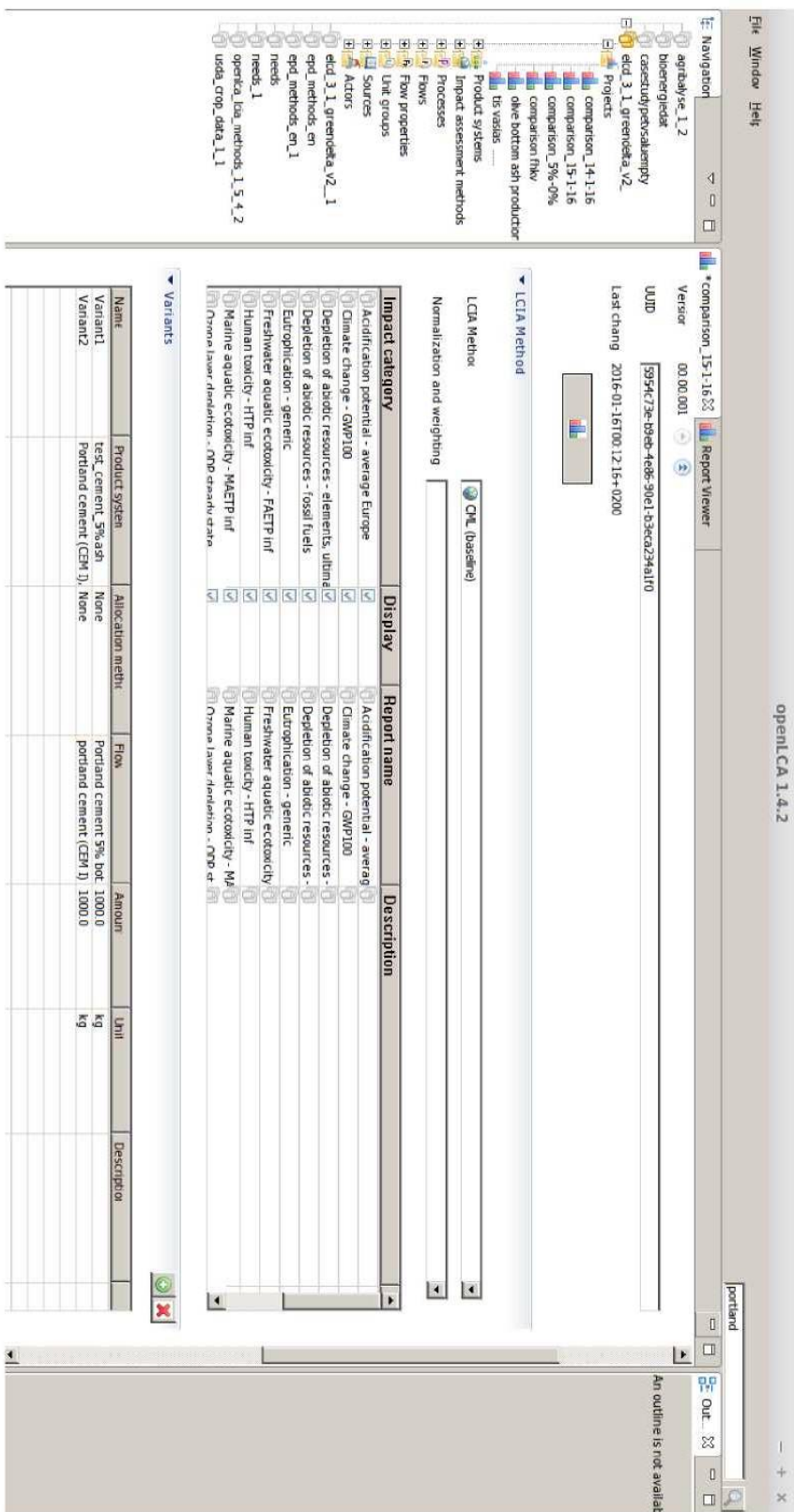


Σχήμα 28. Δεδομένα (είσοδος, εκροές) διεργασίας παραγωγής τσιμέντου Portland

Σχήμα 29.
Δεδομένα
(είσοδες,
εκροές)
διεργασίας
παραγωγής
τέφρας ελιάς
καύση



από



Σχήμα 30. Παράμετροι για σύγκριση τσιμέντου ευρωπαϊκού προτύπου και τσιμέντου με 5% υποκατάσταση από τέφρα ελιάς

ΣΤ. Αποτελέσματα

10. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΥ ΤΕΦΡΑΣ ΠΥΘΜΕΝΑ

10.1. ΚΟΚΚΟΜΕΤΡΙΑ (ΚΟΣΚΙΝΙΣΗ ΚΑΙ LASER)

Κοσκίνιση

Πίνακας 11. Αποτελέσματα κοκκομετρίας με τη μέθοδο κοσκίνισης

Κοσκίνιση 1^η: με κόσκινο 2mm, 711,93g πρωτογενούς τέφρας, χειροκίνητα

<u>Κλάσμα</u>	<u>Ποσοστό</u>
+2mm: 144,33 g	(20.27%)
-2mm: 567,6 g	(79.73%)
Σύνολο	100%

Κοσκίνιση 2^η: με κόσκινο 125μm 250μm, 50,03g τέφρας κλάσματος -2mm, για 6 min σε μηχανή κοσκίνισης

<u>Κλάσμα</u>	<u>Ποσοστό</u>
+250μm: 11,70g	(23.38%)
+ 125μm: 1g	(2.00%)
-125μm: 37,07g	(74.10%)
Σύνολο	99.48%

Κοσκίνιση 3^η: 32μm, 45μm, 90μm, τέφρας κλάσματος -250μm για 6 min σε μηχανή κοσκίνισης

<u>Κλάσμα</u>	<u>Ποσοστό</u>
(+) 32 μm	44,5%
(+) 45 μm	29,0%
(+) 90 μm	10,0%
Σύνολο	83,5%

Το μεγαλύτερο ποσό της πρωτογενούς τέφρας αποτελείται από το κλάσμα -2mm της πρώτης κοσκίνισης. Στη δεύτερη φάση κοσκίνισης μεγαλύτερο ποσό αποτελείται από το κλάσμα -125 μ m. Στην τρίτη φάση κοσκίνισης σε μεγαλύτερο ποσοστό βρίσκονται τα σωματίδια διαμέτρου άνω των 32 μ m. Γενικά μπορούμε να πούμε ότι το υλικό είναι αρκετά χονδρόκοκκο.

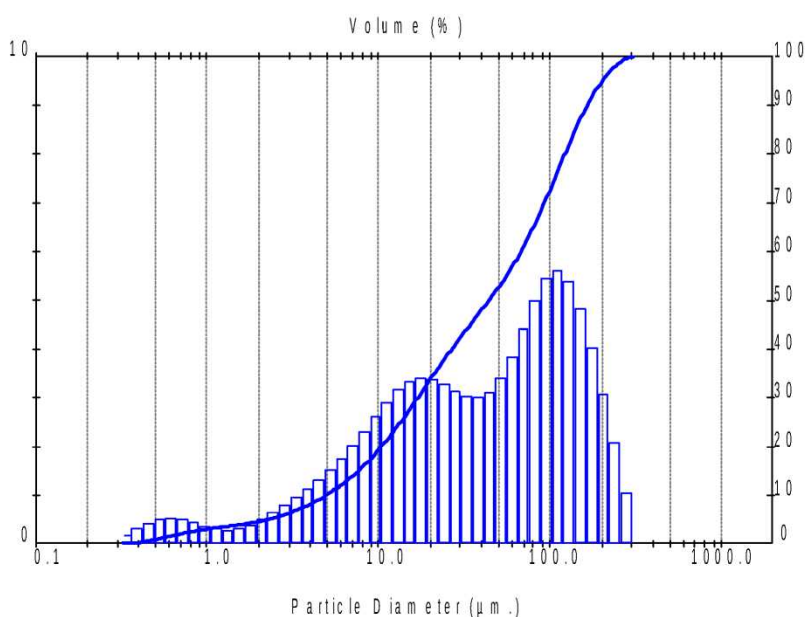
Σε ένα συνηθισμένο τσιμέντο OPC το +45 είναι περίπου 5% και το +90 κάτω από 1%.

Κοκκομετρία Laser.

Τα στοιχεία που προκύπτουν από τις μετρήσεις του αναλυτή Laser παρουσιάζονται γραφικά σε ημιλογαριθμικό διάγραμμα (Σχήμα 31) και αναλυτικά σε πίνακες (Πίνακας 12). Οι καμπύλες περιγράφουν τις κατανομές και την αθροιστική καμπύλη επί τοις εκατό κατά όγκο (% κ.ο.) των θεωρητικά συγκρατούμενων και διερχόμενων κόκκων από συγκεκριμένα εύρη διαμέτρων.

Τα δείγματα στην 2η και 3η μέτρηση ακτινοβολήθηκαν με υπεριώδεις ακτινοβολίες για 2 και 4 min αντίστοιχα. (Σχήμα 32,33), (Πίνακας 13, 14)

Παρατηρείται μια σχετική σύγκλιση μετρήσεων ανάμεσα στην κοκκομετρία με κόσκινο και στην κοκκομετρία με Laser υπεριώδους ακτινοβολίας για 2 min.



Σχήμα 31. Διάγραμμα κατανομής μεγέθους σωματιδίων κοκκομετρίας με Laser

Πίνακας 12. Αποτελέσματα κοκκομετρίας με Laser

Result: Analysis Table

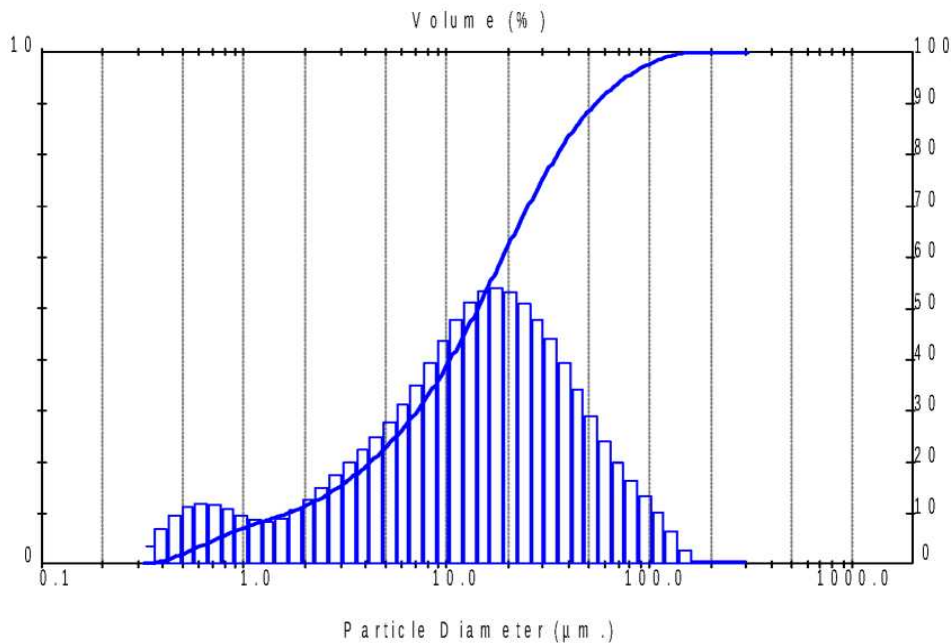
ID:	Run No: 1	Measured: 14/10/2015 2:40:00
File: OL-ASH	Rec. No: 1	Analysed: 14/10/2015 2:40:00
Path: C:\SIZERMU\DATA\		Source: Analysed

Sampler: Internal	Analysed: Poly disperse	Measured Beam Obscuration: 11.3 %
Presentation: 4OHD		Residual: 1.352 %
Modifications: None		

Conc. = 0.0206 %Vol	Density = 1.000 g/cm ³	S.S.A.= 0.6982 m ² /g
Distribution: Volume	D[4, 3] = 67.25 um	D[3, 2] = 8.59 um
D(v, 0.1) = 4.92 um	D(v, 0.5) = 43.99 um	D(v, 0.9) = 164.87 um
Span = 3.636E+00	Uniformity = 1.168E+00	

Size (um)	Volume Under%	Size (um)	Volume Under%	Size (um)	Volume Under%	Size (um)	Volume Under%
0.31	0.00	1.95	4.57	12.21	23.07	76.32	63.56
0.36	0.17	2.28	5.08	14.22	26.23	88.91	68.56
0.42	0.49	2.65	5.72	16.57	29.56	103.58	74.00
0.49	0.92	3.09	6.52	19.31	32.97	120.67	79.60
0.58	1.42	3.60	7.48	22.49	36.35	140.58	84.99
0.67	1.95	4.19	8.61	26.20	39.62	163.77	89.81
0.78	2.45	4.88	9.92	30.53	42.75	190.80	93.82
0.91	2.89	5.69	11.45	35.56	45.79	222.28	96.89
1.06	3.26	6.63	13.20	41.43	48.80	258.95	98.96
1.24	3.57	7.72	15.22	48.27	51.91	301.68	100.00
1.44	3.86	9.00	17.54	56.23	55.30		
1.68	4.18	10.48	20.16	65.51	59.14		

2min ultrasonic



Σχήμα 32. Διάγραμμα κατανομής μεγέθους σωματιδίων κοκκομετρίας με Laser υπεριώδους ακτινοβολίας για 2 min

Πίνακας 13. Αποτελέσματα κοκκομετρίας με Laser υπεριώδους ακτινοβολίας για 2 min

Result: Analysis Table

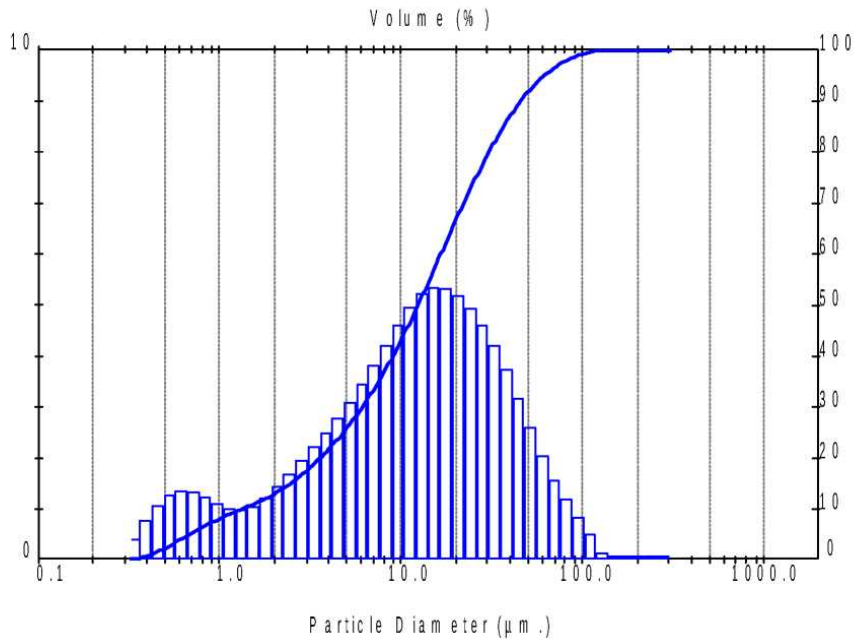
ID:	Run No: 2	Measured: 14/10/2015 2:43ii
File: OL-ASH	Rec. No: 2	Analyzed: 14/10/2015 2:43ii
Path: C:\SIZERMU\DATA\		Source: Analysed

Sampler: Internal	Analysis: Poly disperse	Measured Beam Obscuration: 14.1 %
Presentation: 4OHD		Residual: 0.579 %
Modifications: None		

Conc. = 0.0129 %Vol	Density = 1.000 g/cm ³	S.S.A.= 1.4375 m ² /g
Distribution: Volume	D[4, 3] = 22.47 µm	D[3, 2] = 4.17 µm
D(v, 0.1) = 1.63 µm	D(v, 0.5) = 14.21 µm	D(v, 0.9) = 54.17 µm
Span = 3.698E+00	Uniformity = 1.155E+00	

Size (µm)	Volume Under%	Size (µm)	Volume Under%	Size (µm)	Volume Under%	Size (µm)	Volume Under%
0.31	0.00	1.95	11.22	12.21	44.93	76.32	95.05
0.36	0.37	2.28	12.49	14.22	50.04	88.91	96.70
0.42	1.06	2.65	13.99	16.57	55.38	103.58	98.04
0.49	2.01	3.09	15.73	19.31	60.78	120.67	99.06
0.58	3.13	3.60	17.71	22.49	66.09	140.58	99.70
0.67	4.32	4.19	19.95	26.20	71.20	163.77	99.99
0.78	5.49	4.88	22.44	30.53	75.99	190.80	100.00
0.91	6.57	5.69	25.23	35.56	80.39	222.28	100.00
1.06	7.54	6.63	28.35	41.43	84.34	258.95	100.00
1.24	8.41	7.72	31.86	48.27	87.76	301.68	100.00
1.44	9.25	9.00	35.78	56.23	90.66		
1.68	10.16	10.48	40.15	65.51	93.06		

4 min ultrasonic



Σχήμα 33. Διάγραμμα κατανομής μεγέθους σωματιδίων κοκκομετρίας με Laser υπεριώδους ακτινοβολίας για 4 min

Πίνακας 14. Αποτελέσματα κοκκομετρίας με Laser υπεριώδους ακτινοβολίας για 4 min

Result: Analysis Table

ID:	Run No: 3	Measured: 14/10/2015 2:46ii
File: OL-ASH	Rec. No: 3	Analy sed: 14/10/2015 2:46ii
Path: C:\SIZERMU\DATA\		Source: Analy sed

Sampler: Internal	Analysis: Poly disperse	Measured Beam Obscuration: 14.6 %
Presentation: 4OHD		Residual: 0.676 %
Modifications: None		

Conc. = 0.0122 %Vol	Density = 1.000 g/cm ³	S.S.A. = 1.5970 m ² /g
Distribution: Volume	D[4, 3] = 19.03 µm	D[3, 2] = 3.76 µm
D(v, 0.1) = 1.32 µm	D(v, 0.5) = 12.41 µm	D(v, 0.9) = 45.54 µm
Span = 3.562E+00	Uniformity = 1.112E+00	

Size (µm)	Volume Under%	Size (µm)	Volume Under%	Size (µm)	Volume Under%	Size (µm)	Volume Under%
0.31	0.00	1.95	12.79	12.21	49.44	76.32	97.35
0.36	0.41	2.28	14.23	14.22	54.66	88.91	98.53
0.42	1.19	2.65	15.91	16.57	60.00	103.58	99.37
0.49	2.26	3.09	17.85	19.31	65.33	120.67	99.86
0.58	3.52	3.60	20.07	22.49	70.51	140.58	100.00
0.67	4.87	4.19	22.56	26.20	75.43	163.77	100.00
0.78	6.20	4.88	25.34	30.53	80.03	190.80	100.00
0.91	7.44	5.69	28.43	35.56	84.23	222.28	100.00
1.06	8.56	6.63	31.86	41.43	87.96	258.95	100.00
1.24	9.57	7.72	35.67	48.27	91.14	301.68	100.00
1.44	10.54	9.00	39.88	56.23	93.74		
1.68	11.59	10.48	44.49	65.51	95.78		

10.2. ΧΗΜΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ (XRF) ΚΑΙ pH

pH τέφρας: 11.6

Το pH της τέφρας είναι βασικό γεγονός που την καθιστά κατάλληλη για τη χρήση της ως υποκατάστατο τσιμέντου.

Πίνακας 15. XRF - Χημική ανάλυση τέφρας πυθμένα ελιάς

Χημική ένωση	Κλάσμα (+)250	Κλάσμα (-)250
		17390
SiO ₂	3.84	4.81
Al ₂ O ₃	0.73	1.18
Fe ₂ O ₃	0.39	0.77
CaO	31.41	36.81
MgO	2.45	2.93
K ₂ O	12.31	13.91
Na ₂ O	0.11	0.15
SO ₃	0.14	1.09
LOI	41.49	29.60
LOI calc.	27.46	32.24
f. CaO	1.60	1.12

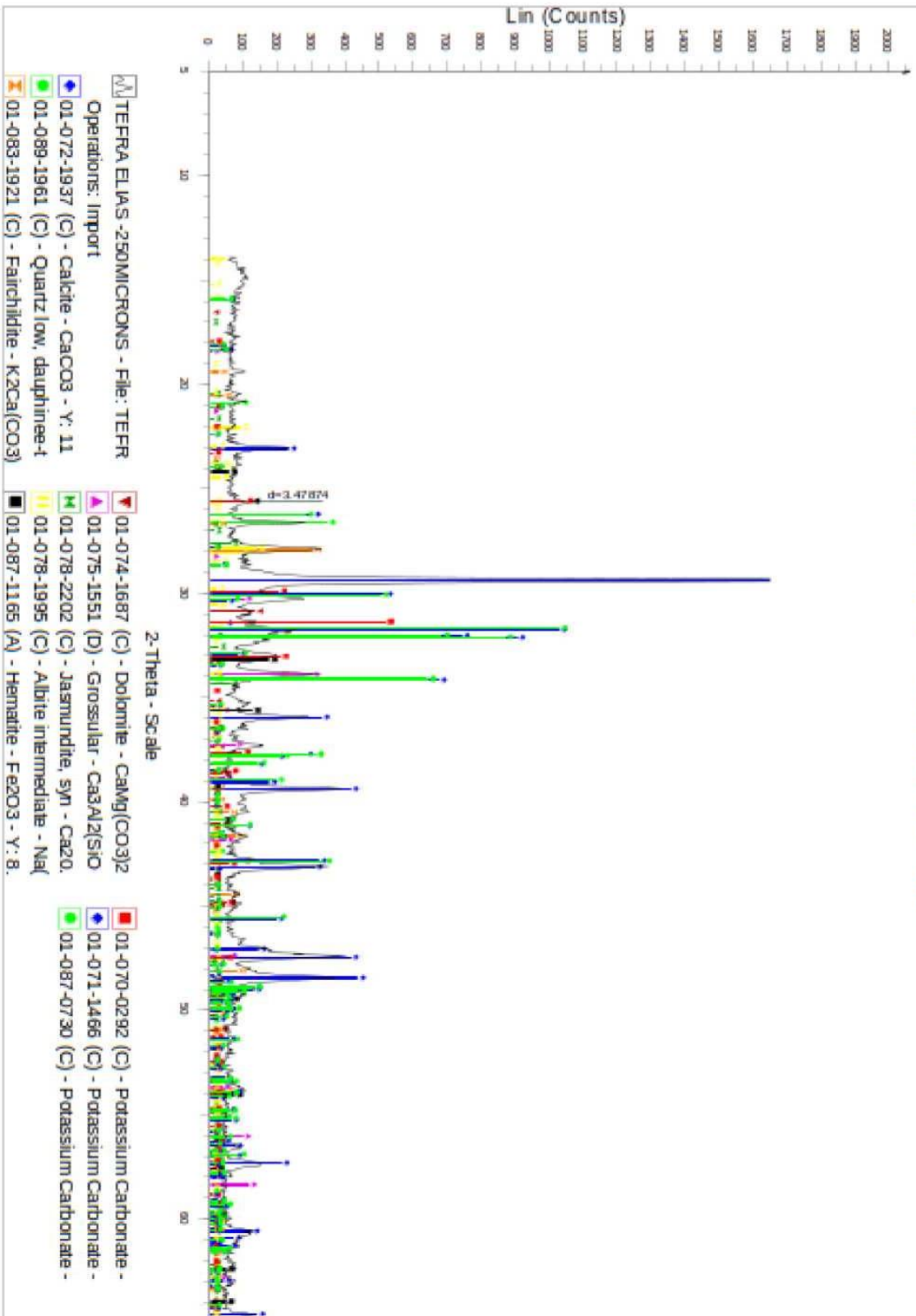
Από τα αποτελέσματα της ανάλυσης παρατηρείται ότι

- Το SiO₂ είναι πολύ χαμηλό. Συνεπώς, δεν αναμένονται ποζολανικές ιδιότητες.
- Η ελεύθερα άσβεστος f. CaO είναι επίσης χαμηλή. Επομένως, σε συνδυασμό με το υψηλό LOI (loss on ignition)- απώλεια πύρωσης, εκτιμούμε ότι το CaO αντιστοιχεί σε CaCO₃.
- Στο κλάσμα (-)125 όπου το πειραματικό και το υπολογισμένο LOI είναι κοντά, ο άκαυστος άνθρακας πρέπει να είναι χαμηλός.
- Οι ενώσεις καλίου βρίσκονται σε μεγάλη ποσότητα.

10.3. ΑΝΑΛΥΣΗ ΜΕ ΜΙΚΡΟΣΚΟΠΙΟ ΚΑΙ ΟΡΥΚΤΟΛΟΓΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ (XRD), RIETVELD

Ορυκτολογική Ανάλυση XRD

Οι τέσσερις κυριότερες φάσεις της τέφρας που προκύπτουν από την ανάλυση XRD (Σχήμα 34) είναι calcite (CaCO₃)Fairchildite (K₂CaCO₃), Quartz (SiO₂), Grossular (Ca₃Al₂Si₃O₂).



Σχήμα 34.
 Ορυκτολογική
 Ανάλυση XRD
 τέφρας
 -250μm

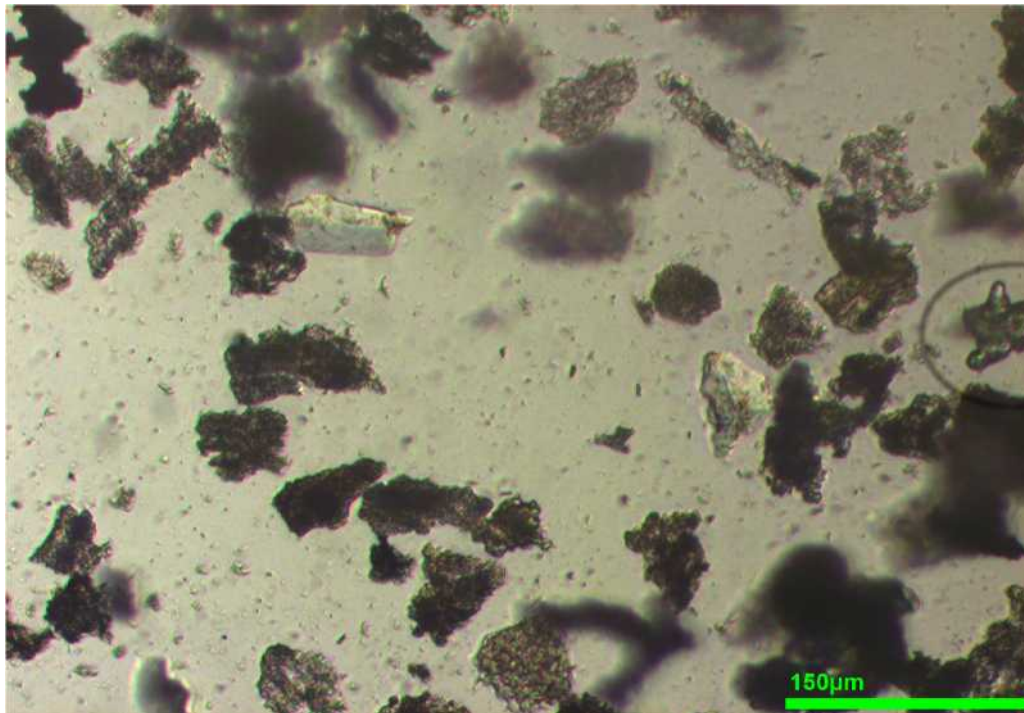
Ανάλυση Rietveld

Πίνακας 16. Αποτελέσματα σύνθεσης φάσεων μέσω της ανάλυσης Rietveld

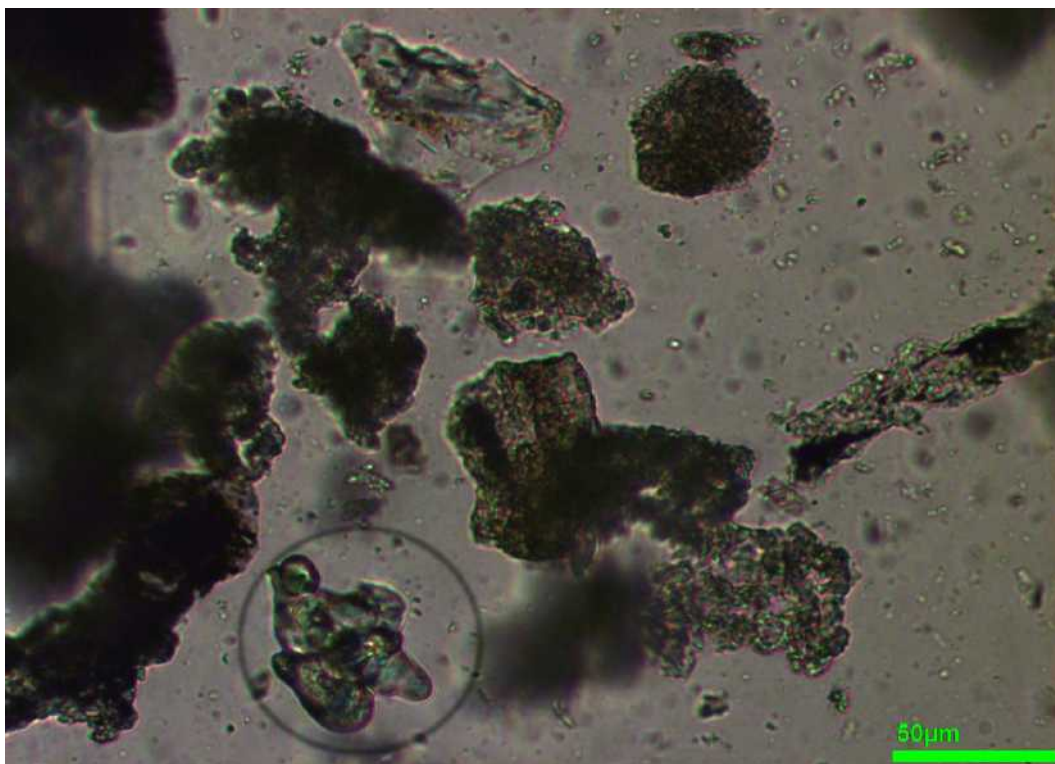
<u>Ορυκτολογικές φάσεις</u>	<u>Συγκέντρωση (wt%)</u>
	WBA
CaCO ₃ - Calcite	67.6
K ₂ CaCO ₃ - Fairchildite	8.7
SiO ₂ - Quartz	7.8
Ca ₃ Al ₂ Si ₃ O ₁₂ - Grossular	6.5
K ₂ SO ₄ - Arcanite	4.1
CaSO ₄ 0.5H ₂ O - Bassanite	2.5
CaO – Lime	1.6
CaMg(CO ₃) ₂ - Dolomite	1.2

Από τον συνδυασμό των αποτελεσμάτων της ορυκτολογικής ανάλυσης XRD (Σχήμα 34) και της ανάλυσης Rietveld (Πίνακας 16), παρατηρείται ότι μπορεί η τέφρα να εισαχθεί στο τσιμέντο σαν υποκατάστατο. Όμως εξ' αιτίας του K₂CaCO₃ – Fairchildite αναμένεται η πτώση των τελικών αντοχών των μιγμάτων με τσιμέντο, με αύξηση των πρώιμων αντοχών και λόγω του κρυσταλλικού SiO₂ δεν αναμένονται ποζολανικές αντιδράσεις.

Ανάλυση με μικροσκόπιο



Σχήμα 35. Ανάλυση τέφρας -250 μm με οπτικό μικροσκόπιο σε μεγέθυνση $\times 10$



Σχήμα 36. Ανάλυση τέφρας -250 μm με οπτικό μικροσκόπιο σε μεγέθυνση $\times 20$

Στα σχήματα 35, 36 απεικονίζονται οι όψεις που λαμβάνονται κατά την παρατήρηση του δείγματος τέφρας κλάσματος -250 μm σε διαφορετικές μεγεθύνσεις. Έχει κυκλωθεί και στα δυο σχήματα η παρουσία του ίδιου σωματιδίου το οποίο παρουσιάζει ενδιαφέρουσα μορφή καθώς εικάζεται ότι προέρχεται από τήξη και εκ νέου στερεοποίηση υλικών. Κατά την παρατήρηση των εικόνων αυτών διαφαίνονται κρυσταλλικά και άμορφα σωματίδια.

10.4. ΕΛΕΥΘΕΡΑ ΑΣΒΕΣΤΟΣ ΚΑΙ ΘΕΡΜΟΓΟΝΟΣ ΔΥΝΑΜΗ

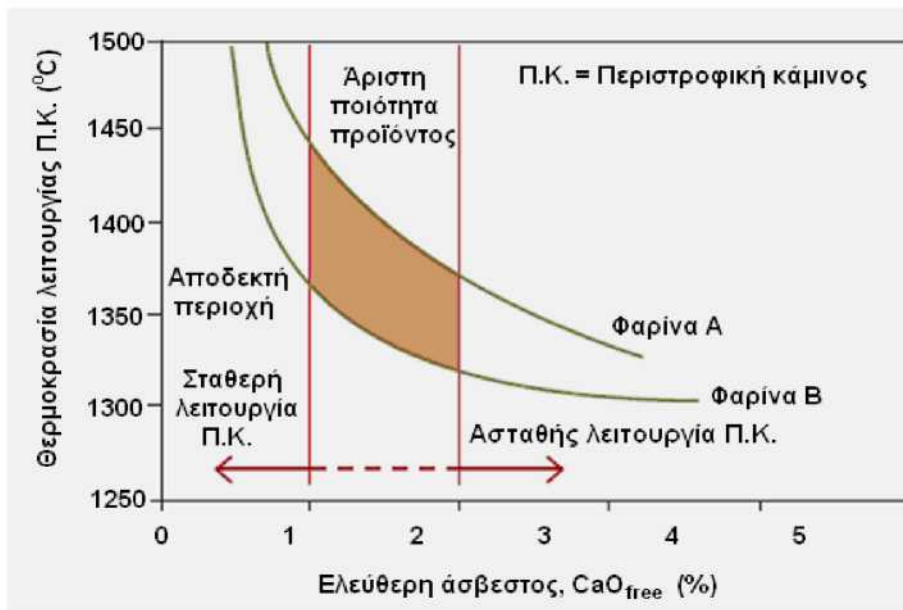
αιθυλεν
μορφή
εξουδει

αιθυλεν
οδηγεί

άσβεστ
των 0.5

0.2-4%
της ως
μίγματ

άσβεστ

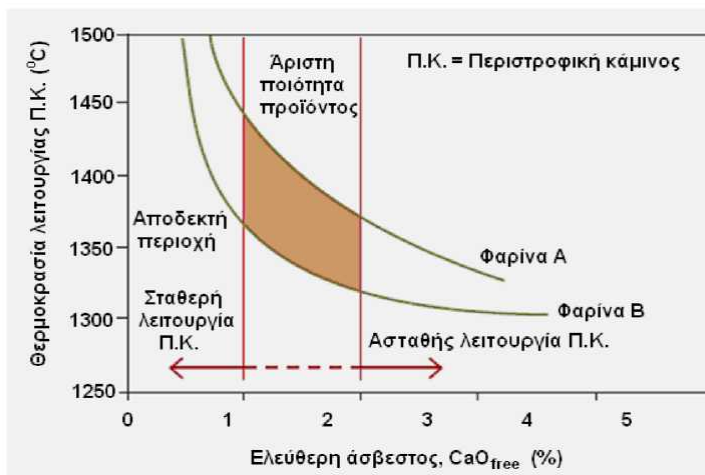


έσον την
Ca²⁺ με τη
το οποίο

υδρόξυ-
HCl οξέος,

ελευθέρως
λική μάζα

στο εύρος
τη χρήση
ή τιμή του
α 37)
ελευθέρως



Σχήμα 37. Βέλτιστη θερμοκρασιακή περιοχή έψησης της φαρίνας συναρτήσεως της επιθυμητής περιεκτικότητας του παραγόμενου κλίνκερ σε ελεύθερη άσβεστο.

Η Θερμογόνος δύναμη του κλάσματος +250 της τέφρας πυθμένα ελιάς υπολογίστηκε ότι είναι 5217 kcal/kg. Η μέτρηση στο κλάσμα έγινε στα πλαίσια της διερεύνησης της καταλληλότητας του μη χρησιμοποιούμενου κλάσματος ως εναλλακτικό καύσιμο. Το αποτέλεσμα κρίθηκε

ικανοποιητικό.

10.5. ΜΕΤΡΗΣΗ ΟΛΙΚΟΥ ΑΚΑΥΣΤΟΥ ΑΝΘΡΑΚΑ -TOC (TOTAL ORGANIC CARBON)

Η τιμή TOC μετρήθηκε και βρέθηκε ίση με 1.98%, τιμή ικανή για να θεωρείται το επιλεχθέν κλάσμα ικανό προς υποκατάσταση του τσιμέντου.

11. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΔΟΚΙΜΩΝ ΣΤΟ ΤΣΙΜΕΝΤΟ (ΜΕ ΥΠΟΚΑΤΑΣΤΑΣΗ ΑΠΟ ΤΕΦΡΑ ΠΥΘΜΕΝΑ)

11.1. ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΟΣ ΑΕΡΑΣ

- Στο μίγμα καθαρού τσιμέντου περιέχεται 5% αέρα.
- Στο μίγμα τσιμέντου με 5% τέφρα ελιάς περιέχεται 5.1% αέρα.
- Στο μίγμα τσιμέντου με 10% τέφρα ελιάς περιέχεται 4.4% αέρα.

Συγκρίνοντας τα αποτελέσματα περιεκτικότητας σε αέρα ανάμεσα στο τυφλό δείγμα (0% περιεκτικότητας σε τέφρα) και σε αυτό με υποκατάσταση 5% παρατηρείται μια πολύ μικρή διαφορά της τάξης 1% που κρίνεται αμελητέα και θεωρείται ότι τα δείγματα παρουσιάζουν την ίδια συμπεριφορά όσον αφορά τον δείκτη αυτό.

Σε δεύτερη φάση τα δείγματα με υποκατάσταση τσιμέντου από τέφρα 5 και 10% έχουν διαφορά στην περιεκτικότητα αέρα της τάξης του 0,7%. Η διαφορά αυτή είναι σημαντική και παρατηρείται ότι ο αέρας μειώνεται καθώς αυξάνεται το ποσοστό της τέφρας στο μίγμα. Το γεγονός αυτό υποδεικνύει το γεγονός της πλήρωσης κενών από τη τέφρα.

11.2. ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ ΑΝΤΟΧΩΝ ΔΟΚΙΜΙΩΝ 1ης, 2ης, 7ης, 28ης ΜΕΡΑΣ

Πίνακας 17. Μετρήσεις αντοχών δοκιμίων 0, 2, 3, 5, 7, 10%, 1^{ης}, 2^{ης}, 7^{ης}, 28^{ης} μέρας

<u>Δείγματα:</u>	<u>1η μέρα</u>	<u>2η μέρα</u>	<u>7η μέρα</u>	<u>28η μέρα</u>
Τυφλό 0%	18.00	29.00	45.05	59.45
2%	13.90	24.60	36.65	47.10
3%	14.20	23.70	36.25	45.70
5%	14.90	24.50	34.15	42.55
7%	16.10	24.80	33.95	41.65
10%	16.60	24.50	32.90	39.95

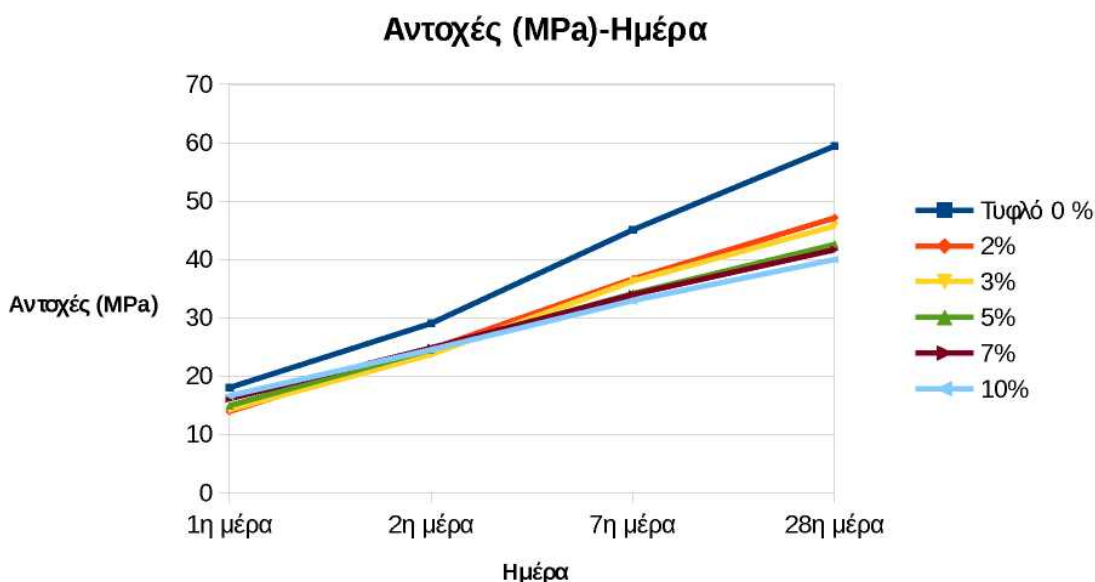
Το τυφλό δείγμα τσιμέντου ακολουθεί τα πρότυπα συμπεριφοράς τσιμέντου EN-196-3 που ορίζουν τις αντοχές (τις πρώιμες, τις αντοχές σε κάθε ημέρα μέτρησης και τις τελικές).

Στο μίγμα με 2% περιεκτικότητα σε τέφρα παρατηρείται μεγάλη απόκλιση από τις τιμές του τυφλού, ήδη από την ανάπτυξη των πρώιμων αντοχών, η οποία αυξάνεται σταδιακά μέχρι την 28η μέρα.

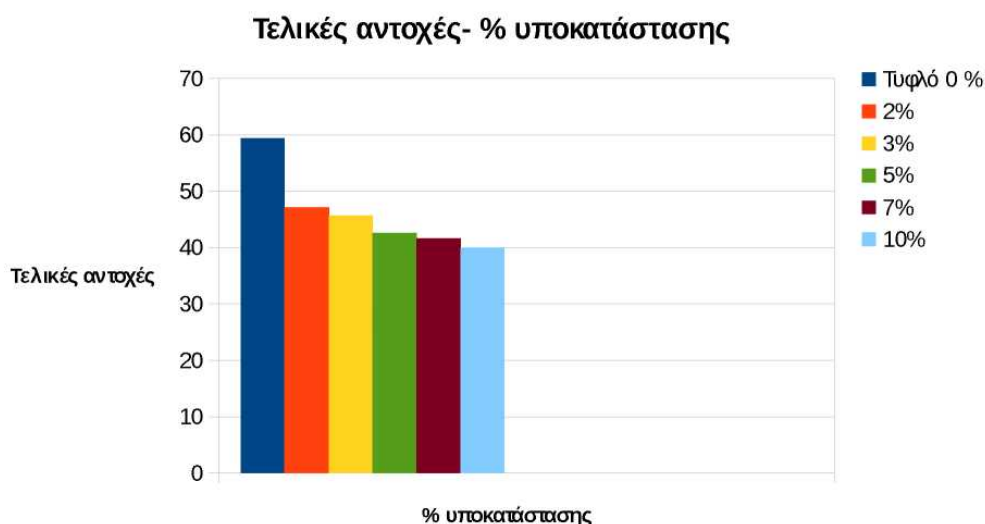
Στα υπόλοιπα μίγματα, όσο αυξάνεται το ποσοστό της τέφρας σε αυτά, οι αντοχές την 1η μέρα φαίνεται να αυξάνονται, ενώ την 2η μέρα παρουσιάζουν μικρές αποκλίσεις μεταξύ τους. Την 7η και 28η μέρα οι αντοχές μειώνονται με την αύξηση του ποσοστού τέφρας και η μεγαλύτερη

απόκλιση εμφανίζεται στο μίγμα με περιεκτικότητα 10%. Αυτό οφείλεται στην περιεκτικότητα των αλκαλίων K_2CaCO_3 - Fairchildite στην τέφρα. Συγκριτικά παρουσιάζονται στα σχήματα 38,39).

Άρα, τα ποσοστά υποκατάστασης 7, 10% κρίνονται ακατάλληλα για χρήση και μόνο από αυτή τη μέτρηση καθώς μειώνονται κατά πολύ οι τελικές αντοχές σε σχέση με το τυφλό. Τα υπόλοιπα ποσοστά δίνουν τελικές αντοχές που και αυτές μειώνονται αλλά θα αξιολογηθούν από τη συνυπολόγιση των άλλων παραμέτρων που μετρώνται κατά την εκπόνηση της διπλωματικής.



Σχήμα 38. Διάγραμμα αντοχών δοκιμών τσιμέντου με υποκατάσταση 0, 2, 3, 5, 7, 10%, 1^{ης}, 2^{ης}, 7^{ης}, 28^{ης} μέρας



Σχήμα 39. Διάγραμμα τελικών αντοχών (28^{ης} μέρας) δοκιμών τσιμέντου με υποκατάσταση 0, 2, 3, 5, 7, 10%

11.3. ΧΡΟΝΟΣ ΠΗΞΗΣ ΚΑΙ ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗ Η₂O

Πίνακας 18. Χρόνος πήξης μιγμάτων και περιεκτικότητα Η₂O 1ης και 2ης σειράς δοκιμών

1 ^η σειρά δοκιμών - Αρχή πήξης (min)		Τέλος (min)	Περιεκτικότητα Η ₂ O
Τυφλό 0%	121	166	26.80%
2%	185	248	28.00%
5%	<40	45	30.00%
10%	<40	<40	33.00%

2 ^η σειρά δοκιμών	Αρχή (min)	Τέλος (min)	Περιεκτικότητα Η ₂ O
Τυφλό 0%	120	165	26.60%
2%	175	250	27.40%
3%	50	225	28.20%
5%	<40	50	29.20%
7%			
10%			

Ομοίως και στις δύο σειρές δοκιμών που μετρήθηκαν παρατηρήθηκε επαναληψιμότητα των μετρήσεων όσον αφορά την αύξηση στην περιεκτικότητα νερού στο μίγμα για την επίτευξη της κατάλληλης συνεκτικότητας.

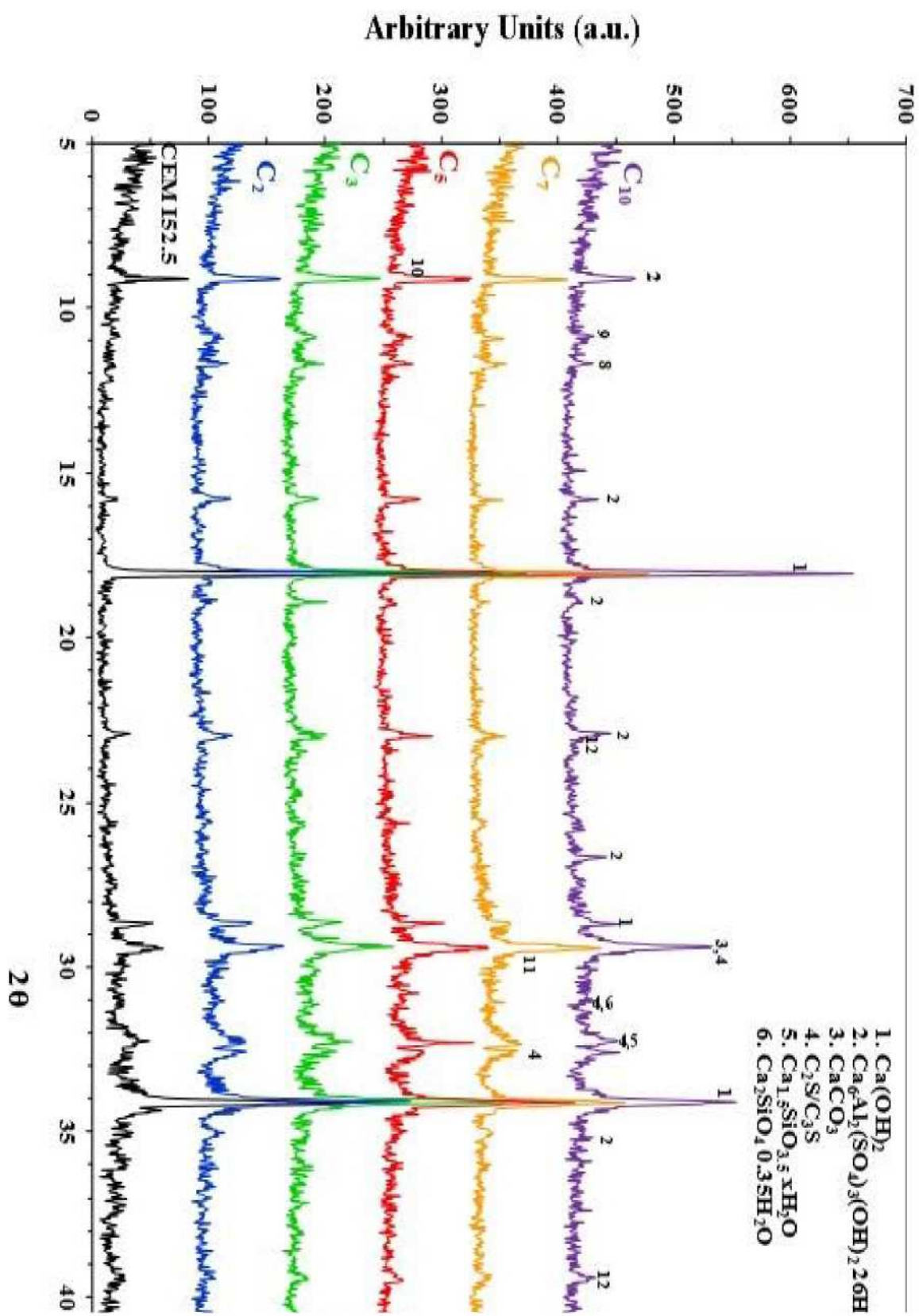
Ο χρόνος πήξης στο μίγμα με ποσοστό τέφρας 2% παρουσιάζει σημαντική αύξηση σε σχέση με το τυφλό δείγμα. Αυξάνοντας όμως το ποσοστό τέφρας παρατηρείται ραγδαία πτώση του χρόνου πήξης, χαρακτηριστικό που παρουσιάζει ενδιαφέρον και χρήζει περαιτέρω διερεύνησης.

Για το τυφλό δείγμα της 1ης σειράς δοκιμών απαιτούνται 134g νερού και η ποσοστιαία απορρόφηση νερού είναι 26,8% από τον τύπο $P=(W/C) \cdot 100$. Η ίδια διαδικασία ακολουθείται για την παρασκευή δοκιμίου τσιμέντου περιεκτικότητας 2%, 5%, και 10% σε τέφρα. Έπειτα από δοκιμές με τη συσκευή Vicat υπολογίστηκε ότι οι απαιτήσεις των μιγμάτων σε νερό είναι 140g, 150g, 165g αντίστοιχα και οι περιεκτικότητες 28%, 30%, 33%. (Πίνακας 16)

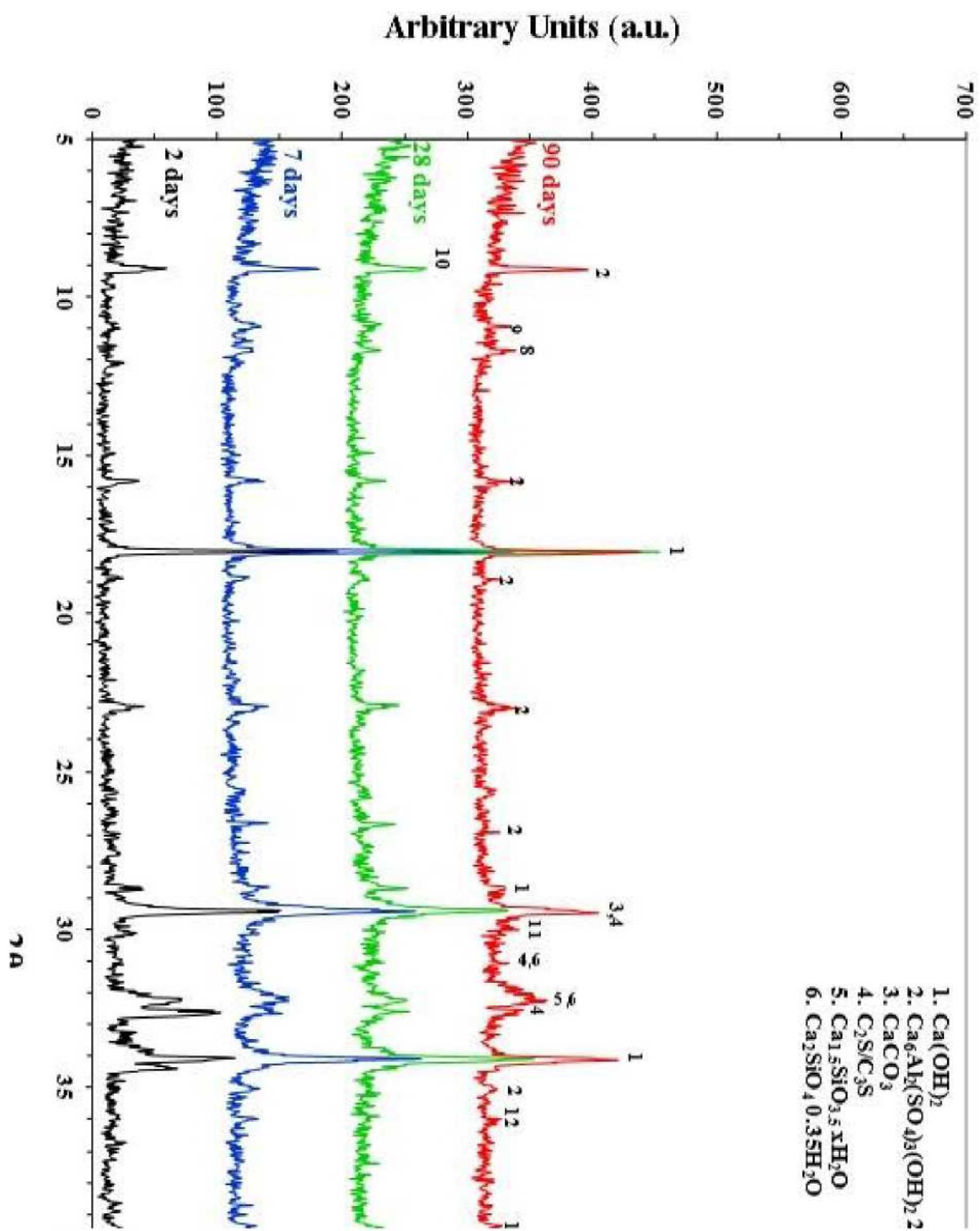
Για την διαπίστωση επαναληψιμότητας των μετρήσεων που προηγήθηκαν αλλά και για την περαιτέρω διαρεύνηση της συμπεριφοράς κατά την πήξη των μιγμάτων έγιναν μετρήσεις όπως περιγράφηκαν παραπάνω και σε δεύτερη σειρά δοκιμών, που παρασκευάστηκαν με τον ίδιο τρόπο, αλλά με περιεκτικότητες 0, 2, 3, 5% σε τέφρα ελιάς. Τα αποτελέσματα των μετρήσεων είναι 133g, 137g, 141g, 146g νερού και τα ποσοστά 26.6%, 27.4%, 28.2%, 29.2% αντίστοιχα.

Παρατηρείται ότι όσο αυξάνεται η περιεκτικότητα της τέφρας στο δείγμα αυξάνονται και οι απαιτήσεις σε νερό και στις 2 σειρές δοκιμών.

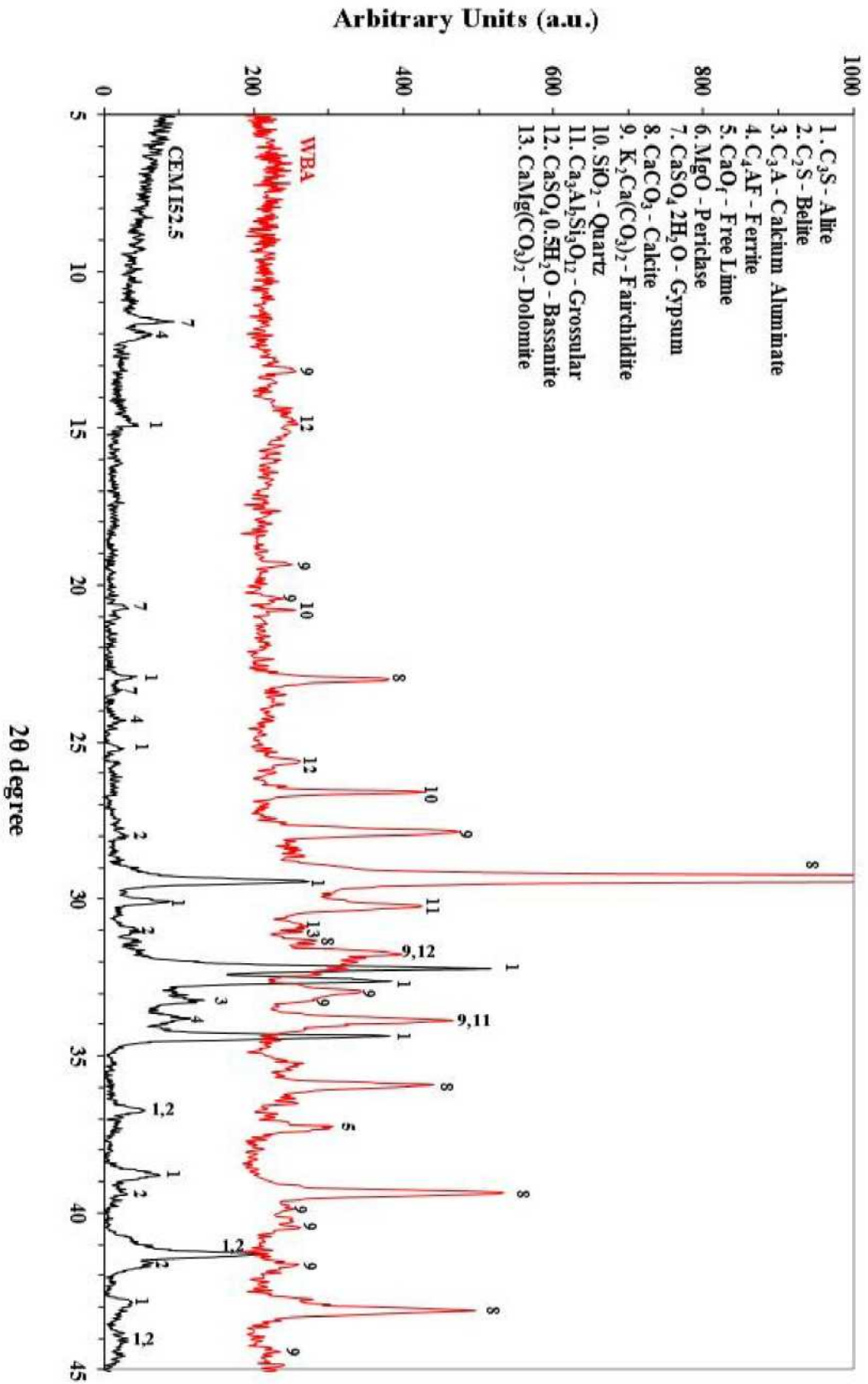
11.4. ΟΡΥΚΤΟΛΟΓΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ (XRD)



Σχήμα 40. Ορυκτολογική Ανάλυση για τσιμέντα με 0, 2, 3, 5, 7, 10% τέφρα ελιάς σε 28 ημέρες

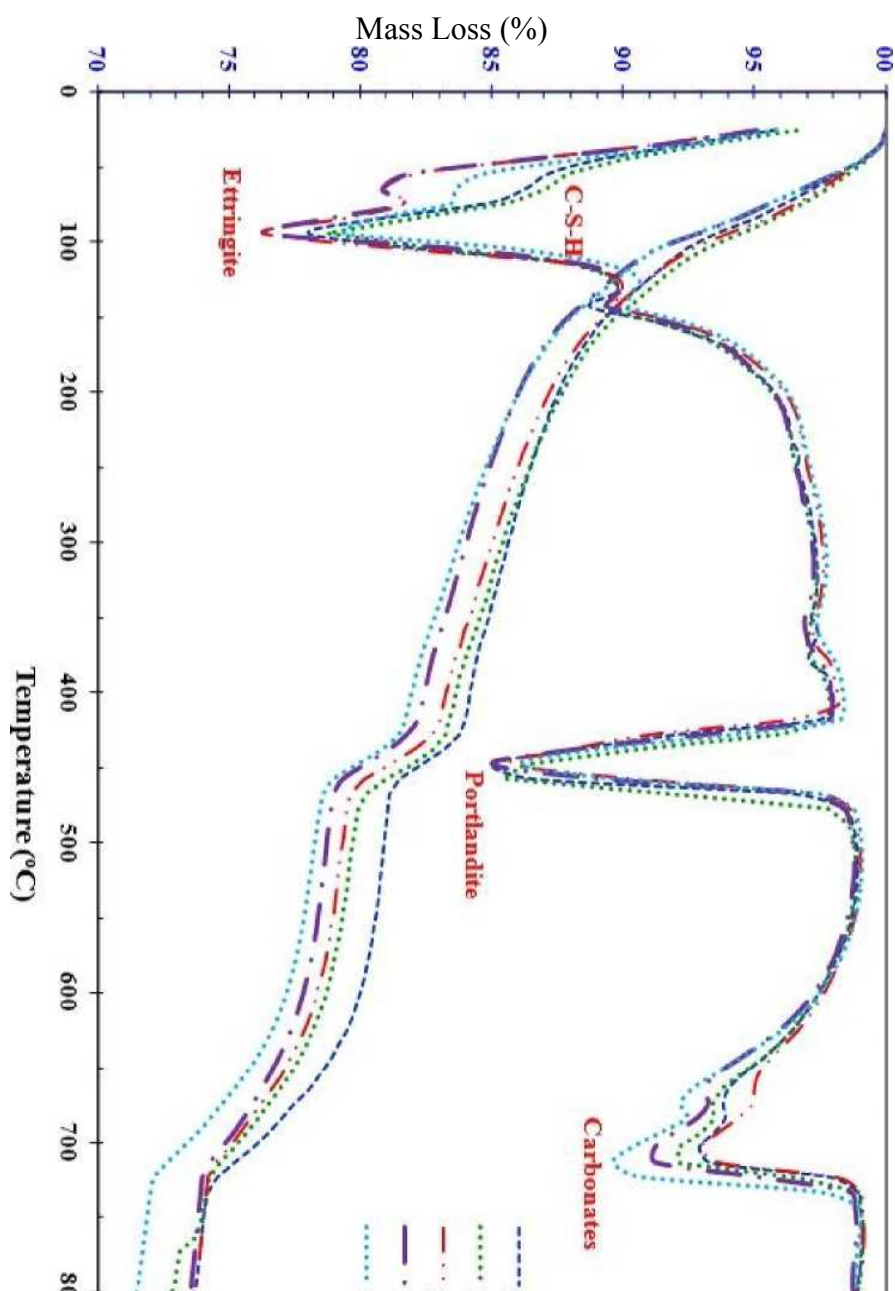


Σχήμα 41. Ορυκτολογική ανάλυση για τσιμέντο με 10% τέφρα ελιάς σε 2, 7, 28, 90 μέρες



Σχήμα 42. Ορυκτολογική ανάλυση για τσιμέντο και τέφρα ελιάς

11.5. ΑΝΑΛΥΣΗ TG-DTG



Σχήμα 43. Διάγραμμα ανάλυσης TG-DTG για τσιμέντα με 2, 3, 5, 7, 10% τέφρα ελιάς σε 28 ημέρες

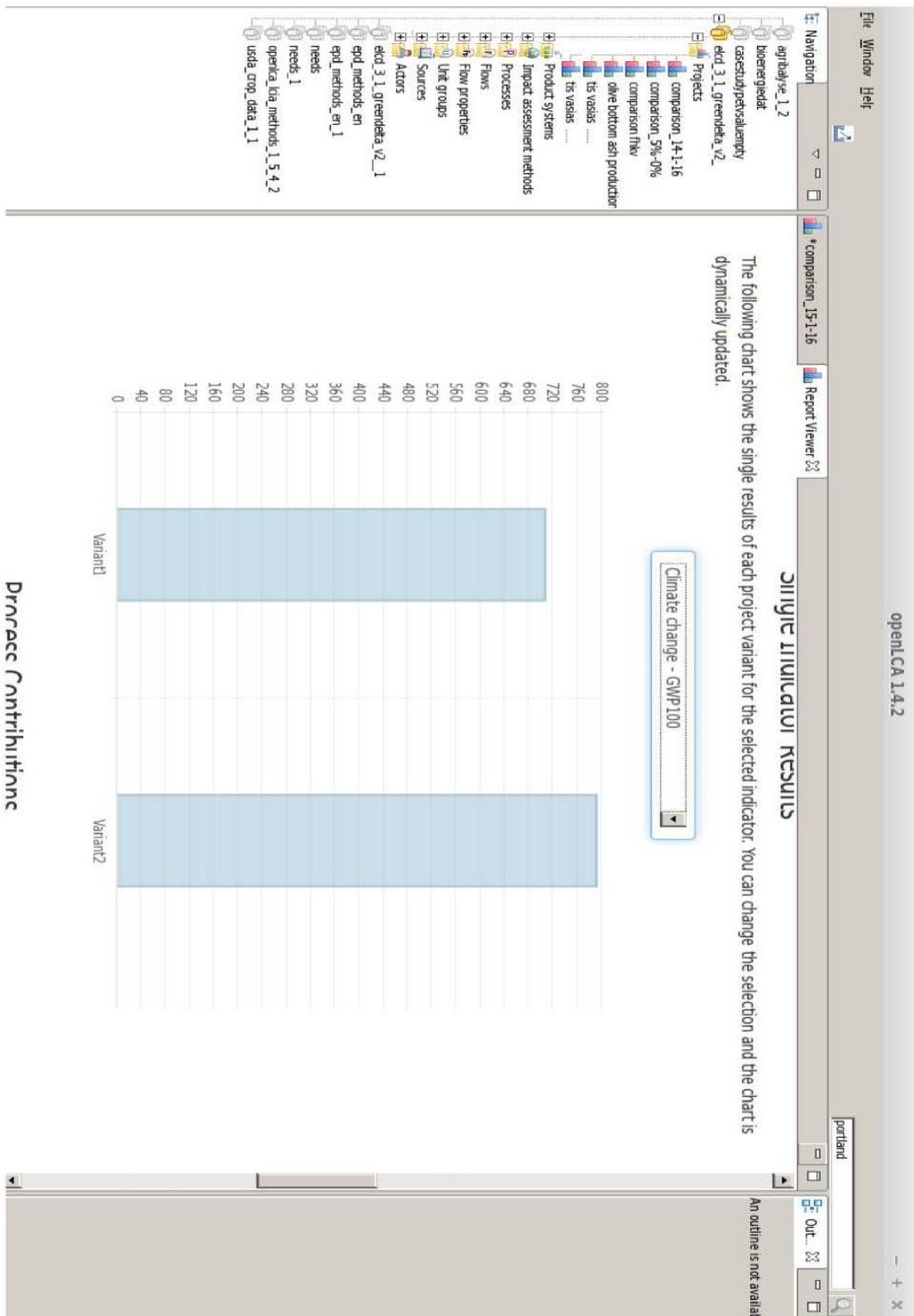
Σύμφωνα με τα αποτελέσματα του Σχήματος 38 οι καμπύλες παρουσιάζουν απώλεια μάζας στους 90, 140, 450 και 715 °C απεικονίζοντας αντίστοιχα την αφυδάτωση του C-S-H και του ετρινγκίτη, τη διάσπαση του $\text{Ca}(\text{OH})_2$ στους 450°C και την αποσύνθεση του ανθρακικού ασβεστίου.

Από τα Σχήματα 41-43 ταυτοποιούνται τα προϊόντα ενυδάτωσης του τσιμέντου. Παρατηρείται ότι η ενυδάτωση δεν επηρεάζεται από την παρουσία τέφρας στα μίγματα.

12. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΕΚΤΙΜΗΣΗΣ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΩΝ ΕΠΙΠΤΩΣΕΩΝ ΜΕ ΥΠΟΛΟΓΙΣΤΙΚΑ ΜΕΣΑ ΑΠΟ ΤΗ ΧΡΗΣΗ ΤΕΦΡΑΣ ΠΥΘΜΕΝΑ ΩΣ ΥΠΟΚΑΤΑΣΤΑΤΟ ΤΟΥ ΤΣΙΜΕΝΤΟΥ

Όπως προκύπτει από τα παρακάτω διαγράμματα, η υποκατάσταση τέφρας σε ποσοστό 5% τσιμέντου έχει σημαντικά οφέλη στη μείωση των εκπεμπόμενων ρύπων διοξειδίου του άνθρακα, γεγονός αναμενόμενο καθώς μειώνεται η χρήση του παραγόμενου κλίνκερ. Όπως αναλύθηκε και προηγουμένως η διεργασία κλινκεροποίησης απαιτεί μεγάλες ποσότητες ενέργειας και λόγω της καύσης καυσίμων παράγονται οι περισσότεροι ρύποι διοξειδίου του άνθρακα που αφορούν την τσιμεντοβιομηχανία. Ταυτόχρονα βλέπουμε ότι άλλοι περιβαλλοντικοί δείκτες είναι αυξημένοι.

Όπως αναλύθηκε και προηγουμένως έγιναν παρεμβάσεις και στο τσιμέντο CEMBUREAU (όπως αυτό αναφέρεται στην βάση δεδομένων “Needs”) για τις εισροές και τις εκροές της διεργασίας, ώστε να ανταποκρίνεται στα ελληνικά δεδομένα. Στο σχήμα παρατηρείται η διαφορά των περιβαλλοντικών δεικτών για το ελληνικό-τροποποιημένο τσιμέντο, σε σχέση με αυτό που υπάρχει στη βάση δεδομένων *elcd_greendelta_v2*, το οποίο ανταποκρίνεται στο αμερικάνικο τσιμέντο. Εδώ παρατηρούνται σημαντικές διαφοροποιήσεις στις τιμές των δεικτών γεγονός που σχετίζεται με τις διαφορετικές συνθήκες παραγωγής σε ευρώπη και αμερική αλλά και την διαφορετική απόδοση των αποτελεσμάτων για τις δύο βάσεις δεδομένων. Για να αποφευχθεί η διαφορά μεταξύ των βάσεων δεδομένων, όλες οι διεργασίες που χρησιμοποιήθηκαν προέρχονται από τη βάση “Needs”.



Σχήμα 44. Αποτελέσματα σύγκρισης τιμέντου Portland (variant 2)-τιμέντου με 5% τέφρα ελιάς (variant 1) όσο αφορά τον παράγοντα κλιματικής αλλαγής CO₂

Z. Συμπεράσματα

Η παρούσα Διπλωματική Εργασία πραγματεύεται την διερεύνηση αξιοποίησης τέφρας πυθμένα ελιάς ως υποκατάστατο μέρους τσιμέντου, με ταυτόχρονη εκτίμηση των περιβαλλοντικών επιπτώσεων της χρήσης αυτής μέσω υπολογιστικού λογισμικού ανάλυσης κύκλου ζωής. Ως προς τον παραπάνω σκοπό εκπονήθηκε πλήρης πειραματικός σχεδιασμός, αναγνωρίστηκε το υλικό και εκτελέστηκαν οι κυριότερες μετρήσεις.

Τα κύρια συμπεράσματα έχουν ως κάτωθι:

Η τέφρα πυθμένα ελιάς που χρησιμοποιήθηκε αποτελείται κυρίως από μέγεθος κόκκων <250μm και είναι αλκαλική (pH=11,6). Από την ορυκτολογική της ανάλυση, κύρια συστατικά της είναι: Calcite (CaCO_3), Fairchildite (K_2CaCO_3), Quartz (SiO_2), Grossular ($\text{Ca}_3\text{AlSi}_3\text{O}_{12}$) και είναι κυρίως κρυσταλλική, άρα δεν αναμένονται ποζολανικές ιδιότητες. Επίσης τα ποσοστά f.CaO είναι ιδιαίτερος χαμηλά φτάνοντας στα κατώτερα επιτρεπτά όρια που αφορούν στο τσιμέντο (f.CaO =0,616% ενώ τα όρια είναι 0,2-4%). Το κλάσμα +250 έχει υψηλή θερμογόνο δύναμη 5217 kcal/kg άρα μπορεί να χρησιμοποιηθεί σαν εναλλακτικό καύσιμο.

Μελετήθηκε η υποκατάσταση του τσιμέντου από την τέφρα ελιάς σε ποσοστά 2, 3, 5, 7, 10%. Παρατηρήθηκε ότι οι πρώιμες αντοχές αυξάνονται με το ποσοστό υποκατάστασης, ενώ οι τελικές αντοχές μειώνονται. Επίσης με αύξηση στη συγκέντρωση της τέφρας παρατηρείται μείωση του χρόνου πήξης και αύξηση του νερού κανονικής πλαστικότητας. Τέλος, δεν επηρεάζεται η πορεία ενυδάτωσης του τσιμέντου.

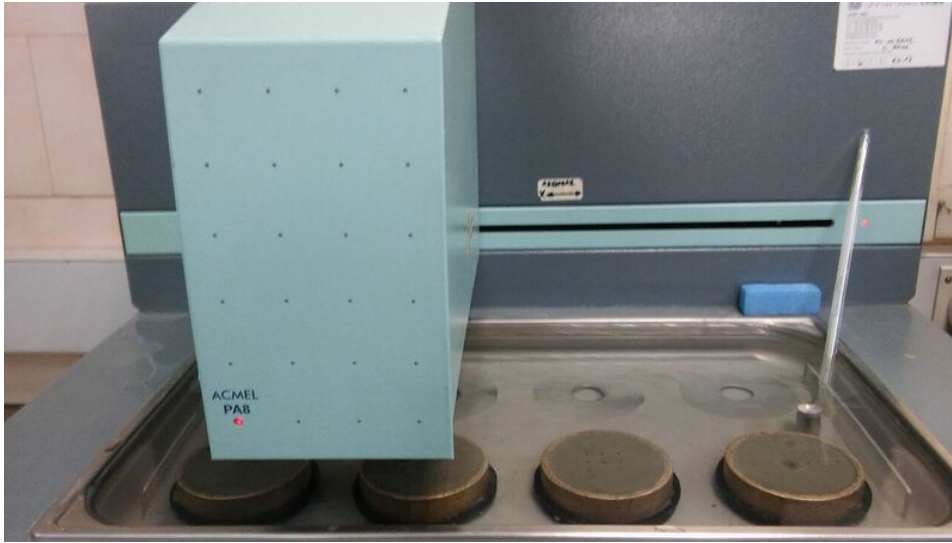
Από τα ποσοστά υποκατάστασης που μελετήθηκαν, το 5% κρίνεται καταλληλότερο για χρήση, καθώς αν και το τσιμέντο αλλάζει κατηγορία αντοχών (από 52,5MPa σε 42,5MPa) ο χρόνος πήξης μειώνεται σημαντικά και ταυτόχρονα αποτελεί το μεγαλύτερο ποσοστό υποκατάστασης ως δευτερεύον συστατικό του τσιμέντου.

Η τέφρα πυθμένα ελιάς μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως filler (πληρωτικό υλικό) στο τσιμέντο καθώς δεν παρουσιάζει ποζολανική δράση. Το μίγμα τσιμέντου-τέφρας με ποσοστό υποκατάστασης 5% (δευτερεύον συστατικό) μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως συστατικό του εκτοξευόμενου σκυροδέματος (gunite), εξαιτίας της γρήγορης πήξης του υλικού.

Για την εκτίμηση του περιβαλλοντικού οφέλους από την υποκατάσταση 5% του τσιμέντου με τέφρα ελιάς, χρησιμοποιήθηκε η μεθοδολογία Ανάλυσης Κύκλου Ζωής. Όπως προκύπτει από την χρήση του λογισμικού, μειώνονται σημαντικά (κατά 10%) οι εκπομπές CO_2 .

Η. Παράρτημα εικόνων





Θ. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. Ταμβάκη Χ., “Ανάλυση κύκλου ζωής τσιμέντου και σκυροδέματος”, Μεταπτυχιακή Εργασία, Σχολή Χημικών Μηχανικών, ΕΜΠ, Επιβλέπων Καθηγητής Ι. Ζιώμας, 2013.
2. Τσακαλάκης Κ., “Τεχνολογία Παραγωγής Τσιμέντου και Σκυροδέματος”, ΕΜΠ, Αθήνα, 2010.
3. Ρούτουλας Α., “Έλεγχος Ποιότητας και Τεχνολογία Δομήσιμων Υλικών”, Σημειώσεις Εργαστηριακού Μαθήματος, ΤΕΙ Πειραιά, 2012.
4. The International EPD System, “Product Category Rules according to ISO 14025:2006, date 2014-02-17 / Product Group: UN CPC 3744, Cement”, 2010:09, version 2.1.
5. Liidakis, S., G. Katsigiannis, and G. Kakali. "Ash Properties of Some Dominant Greek Forest Species". *ThermochimicaActa*437.1-2 (2005): 158-167. Web.
6. Cabrera, Manuel et al. "Characterisation And Technical Feasibility of Using Biomass Bottom Ash For Civil Infrastructures". *Construction and Building Materials*58 (2014): 234-244. Web.
7. Βελισσαρίου Δ., “Περιβαλλοντική Σήμανση: Περιβαλλοντική δήλωση προϊόντος εμφιαλωμένου οίνου”, Μεταπτυχιακή Εργασία, Γεωπονικό Πανεπιστήμιο Αθηνών, Τμήμα Επιστήμης & Τεχνολογίας Τροφίμων, Επιβλέπων Καθηγητής Δ. Μπιλάλης, 2014.
8. Χατζηκυριάκου Θ., “Ανάλυση επιπτώσεων οικοβιομηχανικού πάρκου με την μεθοδολογία ανάλυσης κύκλου ζωής”, Διπλωματική Εργασία, Σχολή Αγρονόμων – Τοπογράφων Μηχανικών, ΕΜΠ, Επιβλέπουσα Καθηγήτρια Μ. Παπαδοπούλου, 2013.
9. Μονάδα Φασματοσκοπίας Ακτίνων-Χ Φθορισμού (XRF), Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων, 2016.
10. Μονάδα Περίθλασης Ακτίνων Χ (XRD) Κόνεως, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων, 2016.
11. Cheah, Chee Ban, and Mahyuddin Ramli. "The implementation of wood waste ash as a partial cement replacement material in the production of structural grade concrete and mortar: An Overview". *Resources, Conservation and Recycling*55.7 (2011): 669-685. Web.
12. Καραγιάννης Ι., “Επίδραση των ιχνοστοιχείων των εναλλακτικών καυσίμων και πρώτων υλών στη δομή και τις ιδιότητες του κλίνκερ τσιμέντου πόρτλαντ”, Διδακτορική Διατριβή, Σχολή Χημικών Μηχανικών, ΕΜΠ, Επιβλέπων Καθηγητής Χ. Φτίκος, 2012.
13. F.Pacheco-Torgal, L.F. Cabeza, J. Labrincha, A. de Magalhaes, “Eco-efficient construction and building materials”, Woodhead Publishing Series in Civil and Structural Engineering: Number 49, 2014.
14. R. Rajamma, R.J. Ball, L.A. Tarelho, G.C. Allen, J.A. Labrincha, V.M. Ferreira, “Characterisation and use of biomass fly ash in cement-based materials”, *Journal of Hazardous Materials* 172(2009) 1049-1060.
15. C.B. Cheah, M. Ramli, “Mechanical strength, durability and drying shrinkage of structural mortar containing HCWA as partial replacement of cement”, *Construction and Building Materials* 30 (2012) 320-329.
16. S.V. Vassilev, D. Baxter, L.K. Andersen, C.G. Vassileva, T.J. Morgan, “An overview of the organic and inorganic phase composition biomass”, *Fuel* 94 (2012) 1-33.

17. Carrasco-Hurtado, B. et al. "Addition Of Bottom Ash From Biomass In Calcium Silicate Masonry Units For Use As Construction Material With Thermal Insulating Properties". *Construction and Building Materials*52 (2014): 155-165. Web.
18. Garcia-Maraver, Angela et al, "Determination and comparison of combustion kinetics parameters of agricultural biomass from olive trees". *Renewable Energy*83 (2015): 897904. Web.
19. M. Izquierdo, X. Querol, "Leaching behaviour of elements from coal combustion fly ash: An overview", *International Journal of Coal Geology* 94 (2012) 54-66.
20. Sinsiri, Theerawat et al. "Assessing The Effect Of Biomass Ashes With Different Finenesses On The Compressive Strength Of Blended Cement Paste". *Materials & Design*42 (2012): 424433. Web.
21. Carrasco, B. et al. "An Evaluation Of Bottom Ash From Plant Biomass As A Replacement For Cement In Building Blocks". *Fuel*118 (2014): 272-280. Web.
22. Modolo, R.C.E. et al., "Bottom ash from biomass combustion in BFB and its use in adhesive-mortars". *Fuel Processing Technology*129 (2015): 192-202.
23. F. Biedermann, I. Obernberger, "Ash-related problems during biomass combustion and possibilities for a sustainable ash utilization", *Proceedings of the International Conference World Renewable Energy Congress, Aberdeen, Scotland; 2005*. <<http://www.bios-bioenergy.at/uploads/media/Paper-Biedermann-AshRelated-2005-10-11.pdf>>
24. Environmentally Sustainable Construction Products and Materials_Final_report
25. Βλαμίδης Α., "Γεωχημική-ορυκτολογική μελέτη του παλυγορσκή της περιοχής Βεντζίων Γρεβενών", Διπλωματική Εργασία, Τμήμα Μηχανικών Ορυκτών Πόρων, Πολυτεχνείο Κρήτης, Επιβλέπων Καθηγητής Β. Περδικάτης, 2009.
26. Ξύστρας Β., "Σχηματισμός δευτερογενούς ετρινγκίτη σε κονιάματα λευκού τσιμέντου", Διπλωματική Εργασία, Σχολή Χημικών Μηχανικών, ΕΜΠ, Επιβλέπουσα Καθ. Μ. Μπεάζη-Κατσιώτη, 2013.
27. Αποστολοπούλου Β., "Συσχέτιση συγκεντρώσεων TOC και COD κατά τα στάδια βιολογικής επεξεργασίας των αποβλήτων βιομηχανίας αμύλου", Διπλωματική Εργασία, Σχολή Χημικών Μηχανικών, ΕΜΠ, Επιβλέπων Καθ. Α. Βλυσίδης, 2010.
28. J. Schlumpf, B. Bicher, O. Schwoon, "Concrete Handbook", SIKA Services, 2013.
29. Πατσιάνης Β. "Μελέτη συνδυαστικής επίδρασης πρόσθετων τσιμέντων γεωτρήσεων στο χρόνο πάχυνσης ρευστοαιωρημάτων", Διπλωματική Εργασία, Σχολή Χημικών Μηχανικών, ΕΜΠ, Επιβλέπουσα Καθ. Μ. Μπεάζη-Κατσιώτη, 2016.
30. Ετήσιος απολογισμός Α.Ε. Τσιμέντων TITAN, 2014