



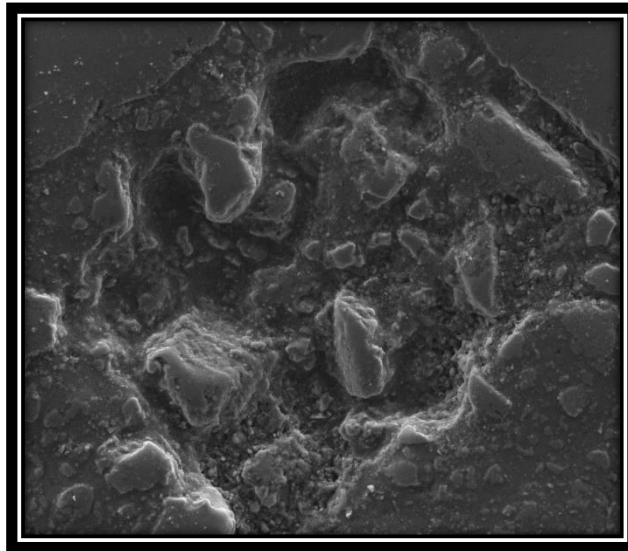
ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ

Τομέας Ι: Χημικών Επιστημών

Εργαστήριο Ανόργανης και Αναλυτικής Χημείας

**Μελέτη ενυδάτωσης θειοαλουμινικών
τσιμέντων με συμπληρωματικά υλικά**

Διπλωματική Εργασία



Παπαϊωάννου Σταματούλα

Επιβλέπουσα Καθηγήτρια:

Μπεάζη - Κατσιώτη Μαργαρίτα

Αθήνα, Σεπτέμβριος 2017

Ευχαριστίες

Η παρούσα διπλωματική εργασία εκπονήθηκε κατά το ακαδημαϊκό έτος 2016-2017 και αποτελεί συνεργασία της Σχολής Χημικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου και της βιομηχανίας τσιμέντου TITAN A.E.

Αρχικά, θα ήθελα να ευχαριστήσω την επιβλέπουσα καθηγήτρια κα. Μαργαρίτα Μπεάζη-Κατσιώτη, για την εμπιστοσύνη της να μου αναθέσει την διπλωματική αυτή εργασία, καθώς και για την συνεχή καθοδήγηση και το ουσιαστικό ενδιαφέρον που επέδειξε καθ' όλη την διάρκεια της προετοιμασίας και ολοκλήρωσης της εργασίας.

Επίσης, θα ήθελα να ευχαριστήσω την εταιρεία TITAN A.E. για την θερμή φιλοξενία στους χώρους της εταιρείας όπου πραγματοποιήθηκε το μεγαλύτερο μέρος των πειραμάτων. Συγκεκριμένα, θα ήθελα να εκφράσω ιδιαίτερες ευχαριστίες στους Δρ Μάριο Κατσιώτη, Δρ Ιωάννη Γιαννακόπουλο και Δρ Νικόλαο Πιστοφίδη για τον χρόνο που διέθεσαν, την συνεχή παροχή επιστημονικής γνώσης και την άρτια καθοδήγηση κατά την διεκπεραίωση των πειραμάτων. Επίσης, ευχαριστώ πολύ τον Δρ Δημήτριο Φραγκούλη για την βοήθειά του κατά την διεκπεραίωση των αναλύσεων XRD, τον Δρ Κώστα Κουτσοδόνη για τον χρόνο που διέθεσε στο Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο, τον κ. David Arino Montoya για την εκμάθηση του προγράμματος GEMS και τέλος, την κα. Ιωάννα Ζάννα και τον κ. Αθανάσιο Αγάθη για την βοήθεια τους στην προετοιμασία των δειγμάτων και στην μελέτη των βασικών ιδιοτήτων τους. Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω και όλα τα υπόλοιπα μέλη της Διεύθυνσης Έρευνας και Ανάπτυξης του Ομίλου TITAN για την φιλοξενία στους χώρους του εργοστασίου, το φιλικό περιβάλλον που μου προσέφεραν και την προθυμία τους να με βοηθήσουν όποτε χρειάστηκε.

Εν συνεχεία, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον Δρ Νικόλαο Μπούκο από το Εθνικό Κέντρο Έρευνας Φυσικών Επιστημών «Δημόκριτος» για την υποστήριξη στις μετρήσεις του Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Σάρωσης.

Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω την οικογένεια μου και τους φίλους μου για την αμέριστη στήριξη και συμπαράστασή τους καθ' όλη την διάρκεια των σπουδών μου και ιδιαίτερα την μητέρα μου, στην οποία οφείλω ότι έχω καταφέρει μέχρι σήμερα.

Ματίνα Παπαϊωάννου

Σεπτέμβριος 2017

Περίληψη

Τα αυξημένα ποσοστά διοξειδίου του άνθρακα στην ατμόσφαιρα και οι κλιματολογικές αλλαγές του πλανήτη έχουν στρέψει τον ενδιαφέρον των ερευνητών στη μελέτη τεχνολογιών και υλικών που να μειώνουν το αποτύπωμα του διοξειδίου του άνθρακα. Δεδομένου ότι σημαντικές πηγές διοξειδίου του άνθρακα είναι η καύση των ορυκτών καυσίμων και η παραγωγή τσιμέντου, η ανάγκη για έρευνα σε αυτούς τους κλάδους είναι ύψιστης σημασίας.

Η παρούσα διπλωματική επικεντρώνεται στη διερεύνηση μίας κατηγορίας τσιμέντων που είναι γνωστή χάρη στις χαμηλές εκπομπές διοξειδίου του άνθρακα που τη χαρακτηρίζουν. Τα τσιμέντα αυτά ονομάζονται θειοαλουμινικά τσιμέντα και η κύρια ορυκτολογική τους φάση είναι ο γελεμίτης.

Αρχικά, επεξηγούνται οι συμβολισμοί που χρησιμοποιούνται στη χημεία του τσιμέντου και οι βασικές έννοιες που πρόκειται να αναφερθούν στα επόμενα κεφάλαια της εργασίας. Επίσης, γίνεται μία αναφορά στο τσιμέντο Portland, όπου αναλύονται ιστορικά στοιχεία, οι πρώτες ύλες που χρησιμοποιούνται για την παραγωγή του, τα στάδια της διαδικασίας παραγωγής, οι μηχανισμοί ενυδάτωσης αλλά και στοιχεία που αφορούν στην αγορά σε παγκόσμιο επίπεδο αλλά και στην Ελλάδα.

Στο Κεφάλαιο 4 παρατίθενται στοιχεία σχετικά με τα ποσά ηλεκτρικής ενέργειας που αναλύσκονται αλλά και τα ποσά του διοξειδίου του άνθρακα που εκπέμπονται κατά την παραγωγή του τσιμέντου.

Στη συνέχεια, μελετώνται τρόποι μείωσης των εκπομπών και επικεντρώνεται το ενδιαφέρον στην κατηγορία των θειοαλουμινικών τσιμέντων, που εξυπηρετούν αυτόν το σκοπό. Δεδομένου ότι τα θειοαλουμινικά τσιμέντα έχουν υψηλό κόστος πρώτων υλών, εξαιτίας του βωξίτη, διεξάγεται μελέτη προσθήκης συμπληρωματικών υλικών με σκοπό τη μείωση της ποσότητας των πρώτων υλών και συνεπώς του κόστους. Τα συμπληρωματικά υλικά που επιλέχθηκαν είναι η ποζολάνη, η σκωρία υψικαμίνου και η ιπτάμενη τέφρα, και τα χαρακτηριστικά τους αναλύονται στο Κεφάλαιο 6.

Όσον αφορά στο πειραματικό μέρος, σκοπός ήταν η μελέτη της ενυδάτωσης του καθαρού θειοαλουμινικού τσιμέντου αλλά και τον τρόπο που επηρεάζεται η συμπεριφορά του και οι ιδιότητές του κατά την προσθήκη συμπληρωματικού υλικού σε ποσοστό 20%. Συγκεκριμένα, έγινε προσδιορισμός των φάσεων και της μικροδομής κατά την ενυδάτωση, σύμφωνα με τις αναλύσεις: Περίθλαση με ακτίνες X (XRD), Φθορισμός με ακτίνες X (XRF) και Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης (SEM), καθώς και μετρήσεις πήξης, αντοχών και κατανομής μεγέθους σωματιδίων σύμφωνα με τα Ευρωπαϊκά πρότυπα.

Τέλος, το θειοαλουμινικό τσιμέντο που μελετήθηκε παρουσίασε υψηλές πρώιμες αλλά και τελικές αντοχές, και ραγδαίο ρυθμό πήξης, που μπορεί να προσαρμοστεί με προσθήκη κατάλληλης ποσότητας επιβραδυντή. Η προσθήκη συμπληρωματικών υλικών έγινε σε ποσοστό 20%, με αποτέλεσμα την μείωση των αντοχών του τσιμέντου και την αύξηση του χρόνου πήξης. Παρ' όλα αυτά, η μείωση των αντοχών δεν αποτελεί εμπόδιο στην εφαρμογή αυτού του τσιμέντου καθώς ακόμα και με προσθήκη 20% συμπληρωματικού υλικού, η αντοχή του παραμένει εντός ικανοποιητικών ορίων που επιτρέπουν την εφαρμογή στην κατασκευή.

Abstract

High levels of carbon dioxide in atmosphere and global climate changes have attracted the researchers' interest into the study of technologies and products that reduce the carbon dioxide footprint. Since the major source of carbon dioxide is combustion of fossil fuels and cement production, the need for research in these fields is of the utmost importance.

The present diploma thesis focuses on investigating a category of cements, known for its low carbon dioxide emissions. These cements are called Calcium Sulfoaluminate Cements (CSA) and their major mineralogical phase is Ye'elite.

Firstly, the symbols used in cement chemistry and the basic terminology are explained in the following chapters of the current thesis. In addition, a reference in Portland cement is made, where historical data, the raw materials used for its production, the stages of the production process, the hydration mechanisms and the market-related data are analyzed.

Chapter 4 lists the amounts of electricity consumed and the amounts of carbon dioxide emitted during cement production. Subsequently, ways to reduce emissions are studied with focus on the sulfoaluminate cement, which serves this purpose. It is a fact that sulfoaluminate cements have high cost of raw materials due to bauxite. Therefore, this study is an initial attempt to investigate the addition of supplementary cementitious materials, in sulfoaluminate cement, to reduce the amount of raw materials and consequently cost. The supplementary materials selected are pozzolan, blast furnace slag and fly ash, and their characteristics are analyzed in Chapter 6.

As far as the experimental section of the present thesis, the purpose was to study the hydration of pure sulfoaluminate cement, but also the way its behavior and its properties are influenced by the addition of 20% supplementary material. Specifically, the phases and the microstructure were characterized during hydration according to X-Ray Diffraction (XRD), X-Ray Fluorescence (XRF) and Scanning Electron Microscopy (SEM) as well as setting time, compressive strength and particle size distribution were conducted, according to European standards.

Finally, the Calcium Sulfoaluminate Cement showed high early and standard strength, and rapid setting time, which can be adjusted by adding an appropriate amount of retarder. The addition of supplementary material led to a reduction in cement strength and an increase in setting time. Nevertheless, the reduction in strength is not a barrier to the commercial production of this cement, because even with the addition of 20% supplementary material, its strength remains within satisfactory limits that allow its application in construction.

Πίνακας Περιεχομένων

1	Εισαγωγή.....	1
2	Το Τσιμέντο.....	2
2.1	Ιστορικά Στοιχεία.....	2
2.2	Τυπικοί Συμβολισμοί.....	2
2.3	Ορολογία	3
2.4	Τσιμέντο Portland	4
2.4.1	Ορισμός.....	4
2.4.2	Πρώτες Ύλες.....	4
2.4.3	Διαδικασία Παραγωγής Τσιμέντου.....	6
2.4.4	Ενυδάτωση.....	11
2.5	Αγορά Τσιμέντου	12
2.5.1	Κατάσταση στην Ελλάδα.....	14
3	Προτυποποίηση των Κοινών Τσιμέντων.....	17
3.1	Τύποι και Σύσταση Τσιμέντων.....	17
3.2	Μηχανικές και Φυσικές Απαιτήσεις.....	17
4	Κατανάλωση Ενέργειας και Εκπομπές CO₂	19
5	Τρόποι Μείωσης Εκπομπών CO₂.....	21
5.1	Γενικά	21
5.2	Χρήση Εναλλακτικών Καυσίμων.....	21
5.3	Θερμική και Ηλεκτρική Απόδοση	22
5.4	Δέσμευση και Αποθήκευση Διοξειδίου του Άνθρακα	23
5.5	Μερική Αντικατάσταση Κλίνκερ.....	23
5.6	Τσιμέντα Χαμηλής Κατανάλωσης Ενέργειας	26
5.6.1	Βοηθητικά Έψησης και Ευτηκτικά Υλικά (Fluxes και Mineralizers).....	26
5.6.2	Τσιμέντα Αλινίτη	26
5.6.3	Μπελιτικά Τσιμέντα	26
5.6.4	Θειοαλουμινικά Τσιμέντα (CSA)	27
6	Θειοαλουμινικό Τσιμέντο (Sulfoaluminate cement-CSA)	30
6.1	Ιστορικά Στοιχεία.....	30
6.2	Γενικά Χαρακτηριστικά	30
6.2.1	Θειοαλουμινικό Τσιμέντο με Τερνεσίτη.....	32
6.3	Σχηματισμός Φάσεων.....	32
6.4	Ενυδάτωση	32
6.4.1	Ρόλος των Περιεχομένων Θεϊκών Ιόντων.....	34
6.4.2	Ρόλος του Λόγου W/C.....	35
6.5	Ανθεκτικότητα Θειοαλουμινικού Τσιμέντου	35
6.6	Σύγκριση με Τσιμέντο Portland (OPC).....	35
6.7	Χρήσεις Θειοαλουμινικών Τσιμέντων	37

6.8	Συμπληρωματικά Υλικά	37
6.8.1	Κατάσταση στην Ελλάδα.....	40
6.8.2	Ιπτάμενη Τέφρα	40
6.8.3	Σκωρία Υψικαμίνου.....	42
6.8.4	Ποζολάνη.....	45
7	Τοποθέτηση Προβλήματος	46
8	Πειραματικό Μέρος.....	47
8.1	Πρώτες Ύλες.....	47
8.2	Άλεση Πρώτων Υλών.....	47
8.3	Ανάλυση με Φθορισμό Ακτίνων X (X - Ray Fluorescence - XRF).....	47
8.4	Κατανομή Μεγέθους Σωματιδίων	48
8.4.1	Οργανολογία	49
8.5	Ειδικό Βάρος - Blaine.....	49
8.5.1	Συσκευή Blaine.....	50
8.6	Νερό Κανονικής Συνεκτικότητας.....	52
8.7	Χρόνοι Πήξης.....	53
8.7.1	Αρχή Πήξης	53
8.7.2	Τέλος Πήξης	54
8.8	Δοκιμές Αντοχών	54
8.8.1	Αντοχή σε Κάμψη.....	56
8.8.2	Αντοχή σε Θλίψη	57
8.9	Διακοπή Ενυδάτωσης.....	58
8.9.1	Επιλογή Διαλύτη.....	58
8.10	Ανάλυση με Περίθλαση Ακτίνων X (X - Ray Diffraction - XRD).....	59
8.10.1	Οργανολογία.....	60
8.10.2	Επιλογή και Προετοιμασία Δειγμάτων.....	61
8.11	Έλεγχος Παρουσίας Επιβραδυντή	62
8.12	Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης.....	62
8.12.1	Οργανολογία.....	63
8.12.2	Επιλογή και Προετοιμασία Δείγματος.....	64
8.13	Gibbs Energy Minimization Software - GEMS	65
9	Αποτελέσματα - Σχολιασμός.....	66
9.1	Άλεση Πρώτων Υλών.....	66
9.2	Ανάλυση με Φθορισμό Ακτίνων X (XRF)	67
9.3	Κατανομή Μεγέθους Σωματιδίων	67
9.4	Ειδικό Βάρος - Blaine.....	69
9.5	Νερό Κανονικής Συνεκτικότητας, Αρχή και Τέλος Πήξης.....	70
9.6	Αντοχή σε Κάμψη & Θλίψη	72
9.7	Ανάλυση με Περίθλαση Ακτίνων X (XRD)	76
9.7.1	Πρώτες Ύλες.....	76
9.7.2	Δείγματα Τσιμέντου Portland	79
9.7.3	Δείγματα Τσιμέντου CSA.....	81

9.7.4	Θειοαλουμινικό Τσιμέντο από το Πείραμα Παρουσίας Επιβραδυντή	86
9.8	Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης.....	87
9.8.1	Θειοαλουμινικό Τσιμέντο	87
9.8.2	Θειοαλουμινικό Τσιμέντο με 20% Ποζολάνη.....	91
9.8.3	Θειοαλουμινικό Τσιμέντο με 20% Σκωρία Υψικαμίνου	94
9.8.4	Θειοαλουμινικό Τσιμέντο με 20% Ιπτάμενη Τέφρα.....	96
9.8.5	Τσιμέντο Portland	98
9.9	Gibbs Energy Minimization Software - GEMS	99
9.9.1	Τσιμέντο Portland	99
9.9.2	Τσιμέντο CSA.....	101
10	Συμπεράσματα & Μελλοντικά Βήματα	103
10.1	Συμπεράσματα	103
10.1.1	Νερό Πήξης & Χρόνοι Πήξης	103
10.1.2	Αντοχή.....	103
10.1.3	Περίθλαση με Ακτίνες Χ.....	104
10.1.4	Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης.....	104
10.1.5	Συμπληρωματικά Υλικά	104
10.2	Μελλοντικά Βήματα.....	104
11	Βιβλιογραφία	106
12	Παράρτημα Ι	110
13	Παράρτημα ΙΙ.....	113

Κατάλογος Εικόνων

Εικόνα 2.1 Λατομείο ασβεστόλιθου για χρήση σε βιομηχανία τσιμέντου	5
Εικόνα 2.2 Σχιστόλιθος σαν πηγή αργλικών συστατικών για τις πρώτες τσιμέντου	5
Εικόνα 2.3 Θραυστήρας με σφυριά, μονός ρότορας, τροφοδοσία με κυλίνδρους.....	8
Εικόνα 2.4 Μέθοδοι απόθεσης: α. Chevron, β. Windrow	9
Εικόνα 2.5 Σφαιρόμυλος τσιμεντοβιομηχανίας.....	9
Εικόνα 6.1 Απόβλητα ιπτάμενης τέφρας από εργοστάσιο παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας.....	41
Εικόνα 6.2 Σκωρία υψικαμίνου από εργοστάσιο τήξης σιδήρου.....	43
Εικόνα 8.1 Δείγματα πειραμάτων.....	47
Εικόνα 8.2 Σχηματική διάταξη φασματομέτρου ακτίνων Χ.....	48
Εικόνα 8.3 Κροσσοί συμβολής.....	49
Εικόνα 8.4 Συνδεσμολογία οργάνου κοκκομετρικής ανάλυσης με λείζερ	49
Εικόνα 8.5 Συσκευή Blaine σύμφωνα με την ASTM C 204	51
Εικόνα 8.6 Αριστερά: πλάγια όψη συσκευής Vicat με καλούπι σε όρθια θέση για τον προσδιορισμό της αρχής πήξης, Δεξιά: πρόσοψη συσκευής Vicat με ανεστραμμένο καλούπι για προσδιορισμό τέλους πήξης	52
Εικόνα 8.7 Έμβολο κανονικής συνεκτικότητας.....	53
Εικόνα 8.8 Βελόνα αρχής πήξης.....	53
Εικόνα 8.9 Βελόνα τέλους πήξης.....	54
Εικόνα 8.10 Μορφή του mixer που χρησιμοποιείται για παρασκευή της πάστας τσιμέντου. 1) Μπολ, 2) πτερύγιο	55
Εικόνα 8.11 Μήτρες αντοχών αριστερά και συσκευή δόνησης δεξιά	55
Εικόνα 8.12 Γεωμετρία και πεδίο τάσεων κατά την φόρτιση δοκιμίου σε τρία σημεία	56
Εικόνα 8.13 Πρότυπη συσκευή αντοχής σε κάμψη τριών σημείων	56
Εικόνα 8.14 Μονοαξονική θλίψη	57
Εικόνα 8.15 Τυπική συσκευή δοκιμής αντοχής σε θλίψη.....	57
Εικόνα 8.16 Μόριο ισοπροπανόλης.....	59
Εικόνα 8.17 Σχηματική έκφραση του Νόμου του Bragg.....	60
Εικόνα 8.18 Περιθλασίμετρο ακτίνων Χ με γεωμετρία Bragg-Brentano	61
Εικόνα 8.19 Εξαρτήματα υγρής άλεσης	62
Εικόνα 8.20 Διάγραμμα λειτουργίας Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Σάρωσης	63
Εικόνα 8.21 Προετοιμασία δειγμάτων για SEM.....	64
Εικόνα 8.22 Δείγμα θειοαλουμινικού τσιμέντου με επικάλυψη χρυσού για SEM	65
Εικόνα 9.1 Συσκευή HOSOWAKA ALPINE	66
Εικόνα 9.2 Προσδιορισμός κανονικής συνεκτικότητας, α) Τσιμέντο Portland, β) Θειοαλουμινικό τσιμέντο	71
Εικόνα 9.3 Συσκευή Vicat για τον προσδιορισμό της αρχής πήξης	71
Εικόνα 9.4 Αριστερά συσκευή θλίψης και δεξιά συσκευή κάμψης τριών σημείων	73
Εικόνα 9.5 Θειοαλουμινικό τσιμέντο x 5000, στις 7 ημέρες ενυδάτωσης.....	88
Εικόνα 9.6 Ανάλυση SEM-EDS θειοαλουμινικού τσιμέντου στις 7 ημέρες ενυδάτωσης.....	89
Εικόνα 9.7 Θειοαλουμινικό τσιμέντο x1600, στις 28 ημέρες ενυδάτωσης.....	89
Εικόνα 9.8 Θειοαλουμινικό τσιμέντο x2000, στις 28 ημέρες ενυδάτωσης.....	90
Εικόνα 9.9 Ανάλυση SEM-EDS θειοαλουμινικού τσιμέντου στις 28 ημέρες ενυδάτωσης, x4000.....	90
Εικόνα 9.10 Θειοαλουμινικό τσιμέντο+20% Ποζολάνη, x500, στις 28 ημέρες ενυδάτωσης.....	91
Εικόνα 9.11 Θειοαλουμινικό τσιμέντο+20% Ποζολάνη, x3000, στις 28 ημέρες ενυδάτωσης.....	92
Εικόνα 9.12 Ανάλυση SEM-EDS θειοαλουμινικού τσιμέντου+20% Ποζολάνη, στις 28 ημέρες ενυδάτωσης, x5000	92
Εικόνα 9.13 Ανάλυση SEM-EDS θειοαλουμινικού τσιμέντου+20% Ποζολάνη, στις 28 ημέρες ενυδάτωσης, x1300	93
Εικόνα 9.14 Θειοαλουμινικό τσιμέντο+20% Σκωρία Υψικαμίνου x500, στις 28 ημέρες ενυδάτωσης.....	94
Εικόνα 9.15 Ανάλυση SEM-EDS θειοαλουμινικού τσιμέντου+20% Σκωρία Υψικαμίνου, στις 28 ημέρες ενυδάτωσης, x1100	95
Εικόνα 9.16 Ανάλυση SEM-EDS θειοαλουμινικού τσιμέντου+20% Σκωρία Υψικαμίνου, στις 28 ημέρες ενυδάτωσης, x3500	96
Εικόνα 9.17 Θειοαλουμινικό τσιμέντο+20% Ιπτάμενη Τέφρα x500, στις 28 ημέρες ενυδάτωσης.....	97
Εικόνα 9.18 Σωματίδια ιπτάμενης τέφρας σε ενυδατωμένο θειοαλουμινικό τσιμέντο στις 28 ημέρες ενυδάτωσης.....	97
Εικόνα 9.19 Τσιμέντο Portland x220, στις 28 ημέρες ενυδάτωσης	98
Εικόνα 9.20 Τσιμέντο Portland x1200, στις 28 ημέρες ενυδάτωσης.....	99
Εικόνα 12.1 Θειοαλουμινικό τσιμέντο με 20% Ποζολάνη.....	110

Εικόνα 12.2 Θειοαλουμινικό τσιμέντο με 20% Σκωρία	110
Εικόνα 12.3 Θειοαλουμινικό τσιμέντο με 20% Ιπτάμενη τέφρα	111
Εικόνα 12.4 Τσιμέντο Portland με 20% Ποζολάνη	111
Εικόνα 12.5 Τσιμέντο Portland με 20% Σκωρία	112
Εικόνα 12.6 Τσιμέντο Portland με 20% Ιπτάμενη τέφρα	112

Κατάλογος Διαγραμμάτων

Διάγραμμα 2.1	Διάγραμμα ροής διεργασίας παραγωγής τσιμέντου.....	7
Διάγραμμα 2.2	Αντιδράσεις κατά την έψηση σαν συνάρτηση της θερμοκρασίας, χρόνοι παραμονής στις διάφορες ζώνες	10
Διάγραμμα 2.3	Παγκόσμια παραγωγή τσιμέντου ανά περιοχή, το έτος 2015	14
Διάγραμμα 2.4	Ετήσια παραγωγή τσιμέντου στην Ελλάδα από το 2006 έως το 2015	15
Διάγραμμα 2.5	Πωλήσεις τσιμέντου σε Ελλάδα και εξωτερικό	15
Διάγραμμα 2.6	Ετήσια παραγωγική ικανότητα τσιμέντου ανά ελληνική εταιρεία.....	16
Διάγραμμα 4.1	Παγκόσμια παραγωγή τσιμέντου Portland από το 1990 έως το 2050.....	19
Διάγραμμα 4.2	Παγκόσμια εκπομπή CO ₂ από την βιομηχανία τσιμέντου	20
Διάγραμμα 5.1	Καταμερισμός καυσίμων για την παραγωγή τσιμέντου	21
Διάγραμμα 5.2	Προβλεπόμενη κατανάλωση ενέργειας από το 2006 έως το 2050.....	23
Διάγραμμα 6.1	Ανάπτυξη φάσεων σε CSA τσιμέντο (νερό/τσιμέντο=0,80) σε συνάρτηση του χρόνου ενυδάτωσης	34
Διάγραμμα 6.2	Τριαδικό διάγραμμα (Α) σύστασης υλικών και (Β) ένυδρων φάσεων	38
Διάγραμμα 6.3	Αλλαγές στην περιεκτικότητα των ενυδατωμένων φάσεων τσιμέντου Portland με προσθήκη ιπτάμενης τέφρας σε διαφορετικά ποσοστά.....	42
Διάγραμμα 6.4	Αλλαγές στην περιεκτικότητα των ενυδατωμένων φάσεων τσιμέντου Portland με προσθήκη σκωρίας σε διαφορετικά ποσοστά.....	44
Διάγραμμα 7.1	Παγκόσμιες εκπομπές CO ₂ (σε χιλιάδες τόνους).....	46
Διάγραμμα 8.1	Αντοχή σε θλίψη σε συνάρτηση με την ειδική επιφάνεια κατά Blaine.....	50
Διάγραμμα 9.1	Κατανομή μεγέθους σωματιδίων	68
Διάγραμμα 9.2	Σωρευτική κατανομή μεγέθους σωματιδίων	68
Διάγραμμα 9.3	Ειδικό βάρος εξεταζόμενων δειγμάτων	70
Διάγραμμα 9.4	Blaine εξεταζόμενων δειγμάτων	70
Διάγραμμα 9.5	Αντοχή σε κάμψη δειγμάτων θειοαλουμινικού τσιμέντου σε συνάρτηση με τον χρόνο	73
Διάγραμμα 9.6	Αντοχή σε κάμψη δειγμάτων τσιμέντου Portland σε συνάρτηση με τον χρόνο	74
Διάγραμμα 9.7	Αντοχή σε θλίψη δειγμάτων θειοαλουμινικού τσιμέντου σε συνάρτηση με τον χρόνο.....	75
Διάγραμμα 9.8	Αντοχή σε θλίψη δειγμάτων τσιμέντου Portland σε συνάρτηση με τον χρόνο.....	75
Διάγραμμα 9.9	Φάσμα XRD τσιμέντου Portland	76
Διάγραμμα 9.10	Φάσμα XRD Τσιμέντου CSA	77
Διάγραμμα 9.11	Φάσμα XRD Ποζολάνης.....	78
Διάγραμμα 9.12	Φάσμα XRD Σκωρίας Υψικαμίνου.....	78
Διάγραμμα 9.13	Φάσμα XRD Ιπτάμενης Τέφρας	79
Διάγραμμα 9.14	Φάσματα XRD δειγμάτων τσιμέντου Portland, στις 2 ημέρες ενυδάτωσης	80
Διάγραμμα 9.15	Φάσματα XRD δειγμάτων τσιμέντου Portland, στις 7 ημέρες ενυδάτωσης	80
Διάγραμμα 9.16	Φάσμα XRD δειγμάτων τσιμέντου Portland, στις 28 ημέρες ενυδάτωσης.....	81
Διάγραμμα 9.17	Φάσμα XRD δειγμάτων τσιμέντου CSA, στις 2 ημέρες ενυδάτωσης.....	82
Διάγραμμα 9.18	Φάσμα XRD δειγμάτων τσιμέντου CSA, στις 7 ημέρες ενυδάτωσης.....	82
Διάγραμμα 9.19	Φάσμα XRD δειγμάτων τσιμέντου CSA, στις 28 ημέρες ενυδάτωσης.....	83
Διάγραμμα 9.20	Φάσματα XRD ενυδατωμένου θειοαλουμινικού τσιμέντου μετά από καύση στις 500°C.....	86
Διάγραμμα 9.21	Μεταβολή των ενυδατωμένων φάσεων ανάλογα με το ποσοστό ασβεστόλιθου στο τσιμέντο Portland.....	100
Διάγραμμα 9.22	Μεταβολή των ενυδατωμένων φάσεων ανάλογα με το ποσοστό γύψου στο τσιμέντο Portland	101
Διάγραμμα 9.23	Μεταβολή των ενυδατωμένων φάσεων ανάλογα με το ποσοστό γύψου στο τσιμέντο CSA.....	102

Κατάλογος Πινάκων

Πίνακας 2.1 Συντμήσεις οξειδίων.....	3
Πίνακας 2.2 Συμβολισμοί ορυκτολογικών φάσεων τσιμέντου	3
Πίνακας 2.3 Χημική σύσταση (%) διορθωτικών υλικών.....	6
Πίνακας 2.4 Απλοποιημένες αντιδράσεις ενυδάτωσης ορυκτολογικών φάσεων τσιμέντου.....	12
Πίνακας 2.5 Παραγωγή τσιμέντου ανά περιοχή	13
Πίνακας 3.1 Τύποι τσιμέντου σύμφωνα με το ευρωπαϊκό πρότυπο EN 197-1.....	17
Πίνακας 3.2 Μηχανικές και φυσικές απαιτήσεις τσιμέντων σύμφωνα με το EN 197-1.....	18
Πίνακας 5.1 Διαθέσιμα συμπληρωματικά υλικά	25
Πίνακας 5.2 Εκπομπές CO ₂ ανά τόνο κλίνκερ που παράγεται	27
Πίνακας 5.3 Σύσταση τυπικού θειοαλουμινικού κλίνκερ.....	27
Πίνακας 5.4 Ετήσια κατανάλωση ενέργειας και εκπομπές CO ₂ κατά την παραγωγή του τσιμέντου και του σκυροδέματος	28
Πίνακας 6.1 Περιεχόμενο ασβεστόλιθου στις φάσεις του τσιμέντου	30
Πίνακας 6.2 Περιβαλλοντικά και οικονομικά οφέλη των CSA τσιμέντων από τα τσιμέντα Portland	36
Πίνακας 6.3 Οφέλη από την αξιοποίηση αποβλήτων και παραπροϊόντων στην παραγωγή τσιμέντου	39
Πίνακας 6.4 Κατηγορία, τοποθεσία, βιομηχανία, ποσοστό παραγωγής, και τρόπος απόθεσης Ελληνικών SCM (2000)..	40
Πίνακας 6.5 Σύσταση τσιμέντου Portland και Ιπτάμενης Τέφρας.....	42
Πίνακας 6.6 Παραγωγή σκωρίας υψικαμίνου το 2000	43
Πίνακας 6.7 Σύσταση σκωρία υψικαμίνου, τιμές δεικτών μίγματος πρώτων υλών και ορυκτολογική σύσταση κλίνκερ .	44
Πίνακας 6.8 Σύσταση τσιμέντου Portland και Σκωρίας	45
Πίνακας 6.9 Τυπικές τιμές σύστασης ποζολάνων διαφορετικών χωρών.....	45
Πίνακας 8.1 Τυπικές τιμές χρόνων πήξης θειοαλουμινικού τσιμέντου και τσιμέντου Portland.....	54
Πίνακας 8.2 Τυπικές τιμές αντοχής σε θλίψη θειοαλουμινικού τσιμέντου και τσιμέντου Portland.....	58
Πίνακας 8.3 Φυσικές ιδιότητες νερού και προτεινόμενων διαλυτών	59
Πίνακας 9.1 Κοκκομετρία τσιμέντων	66
Πίνακας 9.2 Κοκκομετρία και χρόνος άλεσης συμπληρωματικών υλικών	66
Πίνακας 9.3 Αποτελέσματα ανάλυσης με φθορισμό ακτίνων X	67
Πίνακας 9.4 Νερό κανονικής συνεκτικότητας, αρχή και τέλος πήξης δειγμάτων με θειοαλουμινικό τσιμέντο.....	72
Πίνακας 9.5 Νερό κανονικής συνεκτικότητας, αρχή και τέλος πήξης δειγμάτων με τσιμέντο Portland.....	72
Πίνακας 9.6 Ορυκτολογικές φάσεις θειοαλουμινικού τσιμέντου στις 2, 7 και 28 ημέρες ενυδάτωσης	84
Πίνακας 9.7 Ορυκτολογικές φάσεις θειοαλουμινικού τσιμέντου με 20% ποζολάνη στις 2, 7 και 28 ημέρες ενυδάτωσης	84
Πίνακας 9.8 Ορυκτολογικές φάσεις θειοαλουμινικού τσιμέντου με 20% σκωρία στις 2, 7 και 28 ημέρες ενυδάτωσης ...	85
Πίνακας 9.9 Σύγκριση ποσοστών των φάσεων μη ενυδατωμένου τσιμέντου και του ενυδατωμένου τσιμέντου (28 ημέρες)	85
Πίνακας 9.10 Περιεκτικότητα οξειδίων στο ενυδατωμένο θειοαλουμινικό τσιμέντο (μετά από θέρμανση στους 500°C).	87
Πίνακας 9.11 Σύσταση επιλεγμένων σημείων θειοαλουμινικού τσιμέντου, στις 7 ημέρες ενυδάτωσης.....	89
Πίνακας 9.12 Ανάλυση SEM-EDS επιλεγμένων σημείων θειοαλουμινικού τσιμέντου στις 28 ημέρες ενυδάτωσης	91
Πίνακας 9.13 Σύσταση επιλεγμένων σημείων θειοαλουμινικού τσιμέντου με 20% ποζολάνη , στις 28 ημέρες ενυδάτωσης	93
Πίνακας 9.14 Σύσταση επιλεγμένων σημείων θειοαλουμινικού τσιμέντου με 20% ποζολάνη, στις 28 ημέρες ενυδάτωσης	94
Πίνακας 9.15 Σύσταση επιλεγμένων σημείων θειοαλουμινικού τσιμέντου με 20% Σκωρία Υψικαμίνου, στις 28 ημέρες ενυδάτωσης	95
Πίνακας 9.16 Σύσταση επιλεγμένων σημείων θειοαλουμινικού τσιμέντου με 20% Σκωρία Υψικαμίνου, στις 28 ημέρες ενυδάτωσης	96
Πίνακας 9.17 Σύσταση σωματιδίων ιπτάμενης τέφρας	98
Πίνακας 10.1 Μελλοντικές προβλέψεις για τον κλάδο της τσιμεντοβιομηχανίας.....	105

Κεφάλαιο 1

Εισαγωγή

Τα τελευταία 50 χρόνια, η μέση παγκόσμια θερμοκρασία αυξάνεται με το μεγαλύτερο ρυθμό που έχει καταγραφεί ποτέ. Η υπερθέρμανση του πλανήτη οφείλεται στο διοξείδιο του άνθρακα (CO_2) και άλλους ατμοσφαιρικούς ρύπους και αέρια του θερμοκηπίου που συγκεντρώνονται στην ατμόσφαιρα, απορροφούν και παγιδεύουν το ηλιακό φως και την ηλιακή ακτινοβολία αυξάνοντας έτσι τη θερμοκρασία της γης. Οι βασικότερες πηγές εκπομπής CO_2 είναι η παραγωγή τσιμέντου, οι καύσεις των ορυκτών καυσίμων και κάποιες βιολογικές διαδικασίες [1]. Οι υψηλές εκπομπές CO_2 κατά την παραγωγή τσιμέντου οφείλονται κυρίως στην διάσπαση του ασβεστόλιθου αλλά και στην κατανάλωση μεγάλων ποσών ηλεκτρικής ενέργειας κατά την διεργασία της έψησης. Οι τρέχουσες εκτιμήσεις της παγκόσμιας παραγωγής τσιμέντου είναι της τάξης του $1,7 \cdot 10^9$ t/έτος [2] και εκτιμάται ότι για την παραγωγή ενός τόνου κλίνκερ εκπέμπονται έως 0,98 τόνοι CO_2 [3].

Συνεπώς, αναζητούνται τρόποι για μείωση των παγκόσμιων εκπομπών CO_2 που προέρχονται από τις βιομηχανίες παραγωγής τσιμέντου. Το ενδιαφέρον στρέφεται όχι μόνο στην βελτιστοποίηση της διαδικασίας της έψησης, αλλά και στην αξιοποίηση βιομηχανικών παραπροϊόντων/αποβλήτων στο μίγμα των πρώτων υλών με στόχο την μείωση του περιεχόμενου ασβεστόλιθου. Ανάμεσα στις εναλλακτικές προτάσεις που έχουν παρουσιαστεί είναι και η χρήση ενός άλλου τύπου τσιμέντου, το οποίο έχει ως κύρια φάση τον γελεμίτη ($\text{C}_4\text{A}_3\text{S}$). Το τσιμέντο αυτό, που ονομάζεται θειοαλουμινικό τσιμέντο, συγκεντρώνει αρκετά πλεονεκτήματα που το έκαναν αντικείμενο ευρείας έρευνας.

Αντικείμενο αυτής της εργασίας αποτέλεσε η μελέτη της συμπεριφοράς κατά την ενυδάτωση ενός εμπορικού θειοαλουμινικού τσιμέντου, σε σύγκριση με ένα τσιμέντο Portland. Οι δυνατότητες αυτού του τύπου τσιμέντου για μείωση των εκπομπών αυξάνονται όταν συνδυαστούν με συμπληρωματικά υλικά, όπως η ποζολάνη, η σκωρία υψικαμίνου και η ιπτάμενη τέφρα, τα οποία μελετήθηκαν σε προσθήκη 20%. Η μελέτη που διεξήχθη περιλαμβάνει τον χαρακτηρισμό των φάσεων και της μικροδομής κατά την ενυδάτωση, μετρήσεις πήξης και αντοχών καθώς και μία θεωρητική εκτίμηση των σχηματιζόμενων φάσεων (με βάση το GEMS-Gibbs Energy Minimization Software) που συγκρίθηκαν με τα πειραματικά αποτελέσματα.

Κεφάλαιο 2

Το Τσιμέντο

2.1 Ιστορικά Στοιχεία [4]

Ο όρος τσιμέντο (cement) φαίνεται ότι πρωτοχρησιμοποιήθηκε κατά τους Ρωμαϊκούς χρόνους και στις αρχές του Μεσαίωνα. Με τον όρο αυτό χαρακτηρίζονταν υλικά με συνδετικές ιδιότητες και κυρίως κονιάματα ή μίγματα ασβέστου, ποζολάνης, νερού κλπ., που χρησιμοποιούσαν οι τότε κατασκευαστές για να συνδέσουν τους λίθους στις κατασκευές τους. Η κονία που αποκτούσε συνδετικές ιδιότητες κάτω από την επίδραση του νερού ονομαζόταν υδραυλικό τσιμέντο (hydraulic cement).

Στο δεύτερο ήμισυ του 18^{ου} αιώνα υπήρχε έντονη δραστηριότητα στην Ευρώπη για την ανακάλυψη ενός ανόργανου συνδετικού υλικού που θα μπορούσε να πήξει και να σκληρυνθεί με το νερό. Οι πρώτες ανακαλύψεις αφορούσαν κυρίως την άσβεστο. Παρατηρήθηκε ότι κατά το ψήσιμο (ασβεστοποίηση) του καθαρού ασβεστόλιθου προέκυπτε τελικά ένα υλικό, που με την προσθήκη νερού μετασχηματιζόταν σε μια παχύρρευστη μάζα που είχε συνδετικές ιδιότητες. Η άσβεστος αυτή ήταν γνωστή ως “παχιά άσβεστος”. Όταν αυξάνονταν οι ποσότητες των προσμίξεων, που ήταν κυρίως αργιλικές ή πυριτικές, τότε το προϊόν της ασβεστοποίησης δεν ενυδατωνόταν εύκολα και η εκλυόμενη θερμότητα ήταν πολύ μικρή.

Το 1758 ο Smeaton διαπίστωσε ότι οι άσβεστοι που περιείχαν μεγάλες ποσότητες (20-25%) αργιλικών υλικών, είχαν την ιδιότητα να σκληρύνονται κάτω από το νερό, χαρακτηριστικό που δεν είχε παρατηρηθεί με τις καθαρότερες ασβέστους. Παρατηρήθηκε, μάλιστα, ότι το φαινόμενο αυτό ήταν εντονότερο όταν χρησιμοποιούταν μια ποζολάνη από μια περιοχή (Pozzoli) κοντά στη Ρώμη. Οι άσβεστοι που δεν ήταν καθαρές αντιδρούσαν μέσα στο νερό με τις πυριτικές και αργιλικές ενώσεις που περιείχαν ως προσμίξεις, για να σχηματίσουν ένυδρες ασβεστοαργιλικές και ασβεστοπυριτικές ενώσεις, που είχαν ισχυρές συνδετικές ικανότητες και δεν χρειάζονταν διοξείδιο του άνθρακα για να σκληρυνθούν. Έτσι, η μεν καθαρή άσβεστος δε μπορούσε να χρησιμοποιηθεί ως τσιμέντο, ενώ η μη καθαρή μπορούσε.

Το 1800 ο Parker ανακάλυψε το “Roman cement”, με θέρμανση σε θερμοκρασία υαλοποίησης αργίλων που περιείχαν μικρούς κρυστάλλους ασβεστολιθικής ύλης. Το 1822 κατοχύρωσε με δίπλωμα ευρεσιτεχνίας το “British cement”, ενώ το 1824 ο βρετανός J. Aspdin ανακάλυψε ότι ήταν δυνατό να παρασκευασθεί το τσιμέντο με πολύ καλύτερες ιδιότητες από τις υδραυλικές ασβέστους, εάν το μίγμα ασβέστου και αργίλου θερμαινόταν μέχρι επίτηξης. Το προϊόν της επίτηξης κατοχύρωσε με δίπλωμα ευρεσιτεχνίας με το όνομα Portland cement, για διαφοροποίηση από τις διάφορες ασβέστους. Το 1845 ο I.C. Johnson υπέδειξε ακριβέστερες αναλογίες και πλέον κατάλληλες θερμοκρασίες για τις πρώτες ύλες και την έψηση, αντίστοιχα. Είναι ενδιαφέρον να σημειωθεί ότι ο Johnson εργάστηκε στην τσιμεντοβιομηχανία από το 1827 σε ηλικία 16 ετών. Πέθανε σε ηλικία 100 ετών το 1911 και θεωρείται ο πρώτος παρασκευαστής τσιμέντου στην ιστορία.

Το 1850 ιδρύεται στη Γαλλία το πρώτο εργοστάσιο τσιμέντου, το 1855 στην Πρωσία, το 1875 στις ΗΠΑ και το 1902 στην Ελλάδα. Το 1859 μετρήθηκαν οι πρώτες αντοχές του τσιμέντου από τον J. Grant, ενώ το 1887 ο H. Le Chatelier ανέπτυξε τις πρώτες θεωρίες για την ενυδάτωση του τσιμέντου. Το 1895 ο W. Michaelis εισήγαγε τη δοκιμή της σταθερότητας όγκου, το 1904 έγιναν οι πρώτες προδιαγραφές για το τσιμέντο από την Αμερικανική Ένωση Πολιτικών Μηχανικών και το 1924 ο R. Bogue προσεγγίζει με ικανοποιητική ακρίβεια την ορυκτολογική σύσταση του τσιμέντου.

2.2 Τυπικοί Συμβολισμοί

Επειδή οι ενώσεις (κυρίως τα οξειδία) που απαρτίζουν το κλίνκερ είναι πολλές και πολύπλοκες, για την καλύτερη αναγραφή των αντιδράσεων έψησης, αλλά και την ευκολότερη περιγραφή των φαινομένων ενυδάτωσης, έχει επικρατήσει η χρήση των συντμήσεων που φαίνονται στον πίνακα 2.1:

Πίνακας 2.1 Συντημήσεις οξειδίων [5]

A = Al ₂ O ₃	K = K ₂ O	S = SiO ₂
C = CaO	H = H ₂ O	\$ = SO ₃
C̄ = CO ₂	M = MgO	P = P ₂ O ₅
F = Fe ₂ O ₃	N = Na ₂ O	T = TiO ₂

Επίσης, τα βασικά ορυκτολογικά συστατικά του τσιμέντου και του κλίνκερ καθώς και οι ενυδατωμένες φάσεις που πρόκειται να αναφερθούν στα επόμενα κεφάλαια συνοψίζονται στον πίνακα 2.2:

Πίνακας 2.2 Συμβολισμοί ορυκτολογικών φάσεων τσιμέντου [5]

Πυριτικό τριασβέστιο, αλίτης	C ₃ S	3CaO·SiO ₂
Πυριτικό διασβέστιο, μελίτης	C ₂ S	2CaO·SiO ₂
Αργιλικό τριασβέστιο	C ₃ A	3CaO·Al ₂ O ₃
Σιδηροαργιλικό τετρασβέστιο, φερρίτης	C ₄ AF	4CaO·Al ₂ O ₃ ·Fe ₂ O ₃
Ανυδρίτης	C\$	Ca·SO ₄
Γύψος	C\$2H	Ca·SO ₄ ·2H ₂ O
Ημι-ανυδρύτης, μασσανίτης	C\$H _{0,5}	Ca·SO ₄ ·1/2H ₂ O
Ανθρακικό ασβέστιο	C \bar{C}	CaO·CO ₂
Γελεμίτης	C ₄ A ₃ \$	Ca ₄ Al ₆ (SO ₄)O ₁₂
Πορτλαντίτης, Υδροξείδιο του ασβεστίου	CH	CaO·H ₂ O
Ένυδρο πυριτικό ασβέστιο	C-S-H	3CaO·2SiO ₂ ·8H ₂ O
Ετρινγκίτης, AFt	C ₆ A\$ ₃ H ₃₂	6CaO·Al ₂ O ₃ ·3SO ₃ ·32H ₂ O
Μονοθεϊκό άλας, AFm	C ₄ A\$H ₁₂	4CaO·Al ₂ O ₃ ·SO ₃ ·12H ₂ O
Τερνεσίτης	C ₅ S ₂ \$	3CaO·2SiO ₂ ·SO ₄
Γκελενίτης	C ₂ AS	2CaO·Al ₂ O ₃ ·SiO ₂
Στρατλινγκίτης	C ₂ ASH ₈	2CaO·Al ₂ O ₃ ·SiO ₂ ·8H ₂ O
Γκιμπσίτης, Υδροξείδιο του αλουμινίου	AH ₃	Al(OH) ₃
Γκρουνερίτης	-	7FeO·8SiO ₂ ·H ₂ O
Ενυδατωμένο αργιλικό ασβέστιο	CAH ₁₀	CaO·Al ₂ O ₃ ·10 H ₂ O
Νερό	H	H ₂ O

Σύμφωνα με τα παραπάνω, οποιοσδήποτε χημικός όρος που συναντάται στην έψηση και στην ενυδάτωση του τσιμέντου μπορεί να γραφεί με απλοποιημένη μορφή.

2.3 Ορολογία

Παρακάτω παρατίθενται οι πιο σημαντικές έννοιες που χρησιμοποιούνται για το τσιμέντο και το σκυρόδεμα, ώστε να είναι κατανοητά τα παρακάτω κεφάλαια.

Ανθεκτικότητα: Είναι η ικανότητα ενός υλικού να διαρκεί μεγάλη χρονική περίοδο χωρίς αλλοίωση και χειροτέρευση. Η ανθεκτικότητα του σκυροδέματος μπορεί να οριστεί ως η ικανότητά του να αντιστέκεται στη δράση των καιρικών συνθηκών, τη χημική προσβολή και την τριβή, διατηρώντας ταυτόχρονα τις επιθυμητές του ιδιότητες. [6]

Αυτοσυμπυκνούμενο σκυρόδεμα: Είναι ένα ειδικό σκυρόδεμα το οποίο συμπυκνώνεται με το ίδιο βάρος του χωρίς τη χρήση μηχανικών μέσων. Το σκυρόδεμα αυτό έχει χαμηλή τάση διαρροής και χαμηλό ιξώδες, και είναι ιδανικό για περιπτώσεις προκατασκευασμένων δομικών στοιχείων, γεωμετρικά δύσκολων διατομών και στοιχείων με αυξημένη ποσότητα οπλισμού. [7]

Κλίνκερ: Το κλίνκερ του τσιμέντου Portland είναι ένα υδραυλικό υλικό που συνίσταται τουλάχιστον κατά τα 2/3 κ.β. από C₃S και C₂S, ενώ το υπόλοιπο κατά κύριο λόγο συνίσταται από αργιλικές και σιδηροαργιλικές φάσεις. Παρασκευάζεται με έψηση σε θερμοκρασία 1380-1420 °C ενός επιλεγμένου, πλήρως ομογενοποιημένου και κατάλληλα αλεσμένου μείγματος πρώτων υλών που περιέχει CaO, SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃ και μικρές ποσότητες από άλλα στοιχεία. [4]

Κλινκεροποίηση: Περιλαμβάνει το σύνολο των αντιδράσεων που συμβαίνουν στις περιστροφικές καμίνους σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες των 1150°C τόσο στην υγρή φάση, όσο και κατά την οριακή επίτηξη των κόκκων που οδηγούν τελικά στην παραγωγή κλίνκερ.[4]

Πάστα: Καλείται η παχύρρευστη μάζα που προέρχεται από ανάμιξη ενός υδραυλικού τσιμέντου με νερό σε αναλογίες τέτοιες που να μπορεί να λάβει χώρα η πήξη. [4]

Πήξη: Είναι το φαινόμενο κατά το οποίο ο τσιμεντοπολτός παύει να έχει πλαστικές ιδιότητες. [4]

Σκλήρυνση: Είναι η ανάπτυξη αντοχών που πραγματοποιείται μετά την πήξη. [4]

Σκυρόδεμα: Είναι το υλικό που σχηματίζεται από την ανάμιξη τσιμέντου, χονδρόκοκκων και λεπτόκοκκων αδρανών και νερού, το οποίο αναπτύσσει τις ιδιότητές του με τη σκλήρυνση της πάστας του τσιμέντου. [4]

Συμπληρωματικό υλικά: Ορισμένα στερεά παραπροϊόντα βιομηχανιών (πυριτικά και αργιλικά) όπως η ιπτάμενη τέφρα και η σκωρία αλλά και κάποια φυσικά ποζολανικά υλικά χαρακτηρίζονται ως συμπληρωματικά υλικά (supplementary cementing materials). Αυτά τα συστατικά μπορούν να προστεθούν είτε σε τσιμέντο Portland είτε να χρησιμοποιηθούν σε σύνθετα τσιμέντα χάρη στις υδραυλικές τους ιδιότητες. [6]

Τσιμέντο Portland: Είναι το προϊόν που προκύπτει μετά από έψηση σε θερμοκρασία κλινκεροποίησης (1380-1420°C) ενός πλήρως ομογενοποιημένου μείγματος, το οποίο αποτελείται από περίπου 75% ασβεστολιθικά υλικά και 25% αργιλοπυριτικά υλικά και συνάλεση του προκύπτοντος προϊόντος που καλείται **κλίνκερ** με την κατάλληλη ποσότητα γύψου. [4]

Υδραυλικές ιδιότητες: Είναι οι ιδιότητες που έχουν κάποια υλικά, όπως το τσιμέντο, να σχηματίζουν κάτω από την επίδραση νερού σταθερές ένυδρες ενώσεις που είναι ελάχιστα υδατοδιαλυτές, και έχουν μεγάλη συνάφεια μεταξύ τους και με τα αδρανή. [4]

2.4 Τσιμέντο Portland

2.4.1 Ορισμός [8]

Ως τσιμέντο Portland ορίζεται το προϊόν που προκύπτει μετά από έψηση σε θερμοκρασία 1380-1420°C ενός κατάλληλα αλεσμένου και πλήρως ομογενοποιημένου μείγματος, που αποτελείται περίπου από 75% ασβεστολιθικά υλικά και 25% αργιλοπυριτικά υλικά και συνάλεση του προκύπτοντος προϊόντος που καλείται κλίνκερ με κατάλληλη ποσότητα γύψου.

Ο υδραυλικός χαρακτήρας του τσιμέντου Portland αποδίδεται κυρίως στα προϊόντα ενυδάτωσης του μπελίτη και του αλίτη, που είναι τα κύρια ορυκτολογικά συστατικά του κλίνκερ και αποτελούν τα 2/3 της μάζας του, και δευτερευόντως στα προϊόντα ενυδάτωσης των δύο άλλως συστατικών του, που είναι το αργιλικό τριασβέστιο και ο φερρίτης.

2.4.2 Πρώτες Ύλες

Οι πρώτες ύλες του κλίνκερ Portland αποτελούνται κυρίως από δύο διαφορετικά φυσικά συστατικά, το ανθρακικό ασβέστιο (ασβεστόλιθος) και αργιλο-πυριτικά συστατικά σε κατάλληλες αναλογίες ώστε να εξασφαλιστούν τα επιθυμητά ποσοστά οξειδίων. Όμως, τα ορυκτά αυτά δεν διατηρούν σταθερή σύσταση και για το λόγο αυτό χρησιμοποιούνται διορθωτικά συστατικά ώστε να καλυφθούν οι στοιχειομετρικές απαιτήσεις. Ορισμένα διορθωτικά υλικά είναι ο βωξίτης και ο λατερίτης τα οποία χρησιμοποιούνται για την αντιστάθμιση των χημικών ελλειμμάτων στη σύνθεση του ακατέργαστου μίγματος. [5]

2.4.2.1 Ασβεστόλιθος

Σύμφωνα με εκτίμηση του Oates (1998), είναι ευρέως γνωστό ότι περίπου 4500 εκ. τόνοι ασβεστόλιθου χρησιμοποιούνται ετησίως σε παγκόσμιο επίπεδο. Οι δύο βασικές χρήσεις του είναι σαν αδρανές στον κατασκευαστικό κλάδο, και σαν πρωταρχική πρώτη ύλη στην βιομηχανία τσιμέντου. Η ποσότητα ασβεστόλιθου που χρησιμοποιείται στην βιομηχανία τσιμέντου εκτιμάται ότι είναι 1500 εκ. τόνοι, δηλαδή το

1/3 της παγκόσμιας εξόρυξης. Στην εικόνα 2.1 φαίνεται λατομείο όπου γίνεται εξόρυξη ασβεστόλιθου για χρήση του στην τσιμεντοβιομηχανία. [5]



Εικόνα 2.1 Λατομείο ασβεστόλιθου για χρήση σε βιομηχανία τσιμέντου [5]

Ο ασβεστόλιθος (ανθρακικό ασβέστιο) είναι ένα πέτρωμα ευρύτατα διαδεδομένο στη φύση κάτω από διάφορες γεωλογικές μορφές, οι περισσότερες των οποίων είναι κατάλληλες για την παραγωγή τσιμέντου Portland. Οι καθαρότερες μορφές ασβεστόλιθου είναι ο ασβεστίτης και ο αραγωνίτης, ενώ μικρότερης σημασίας είναι ο δολομίτης και ο ανκερίτης. [5]

2.4.2.2 Αργιλο-πυριτικά Συστατικά

Τα αργιλο-πυριτικά ορυκτά αφορούν λεπτοδιαμερισμένα γαιώδη υλικά, τα οποία εναλλακτικά ονομάζονται άργιλοι. Από χημική άποψη, τα υλικά αυτά είναι ένυδρες αργιλοπυριτικές ενώσεις με μερική ή ολική υποκατάσταση του αργιλίου με μαγνήσιο ή/και σίδηρο σε κάποια υλικά και με αλκάλια ή αλκαλικές γαίες να έχουν σημαντική παρουσία σε κάποια άλλα υλικά. Στην εικόνα 2.2 φαίνεται η εξόρυξη σχιστόλιθου για την χρήση του σαν πρώτη ύλη στην παραγωγή τσιμέντου.[5]



Εικόνα 2.2 Σχιστόλιθος σαν πηγή αργιλικών συστατικών για τις πρώτες τσιμέντου [5]

Μερικά αργιλικά υλικά αποτελούνται από ένα ορυκτό, αλλά τα περισσότερα γνωστά υλικά αποτελούν μίγμα αυτών. Πολλά υλικά περιέχουν μη αργιλικά όπως ο χαλαζίας και ο ασβεστίτης, ενώ άλλα υλικά περιέχουν οργανικό μέρος ή ευδιάλυτα άλατα. Μερικές άργιλοι είναι δυνατόν να περιέχουν και άμορφες φάσεις. [5]

2.4.2.3 Διορθωτικά Υλικά

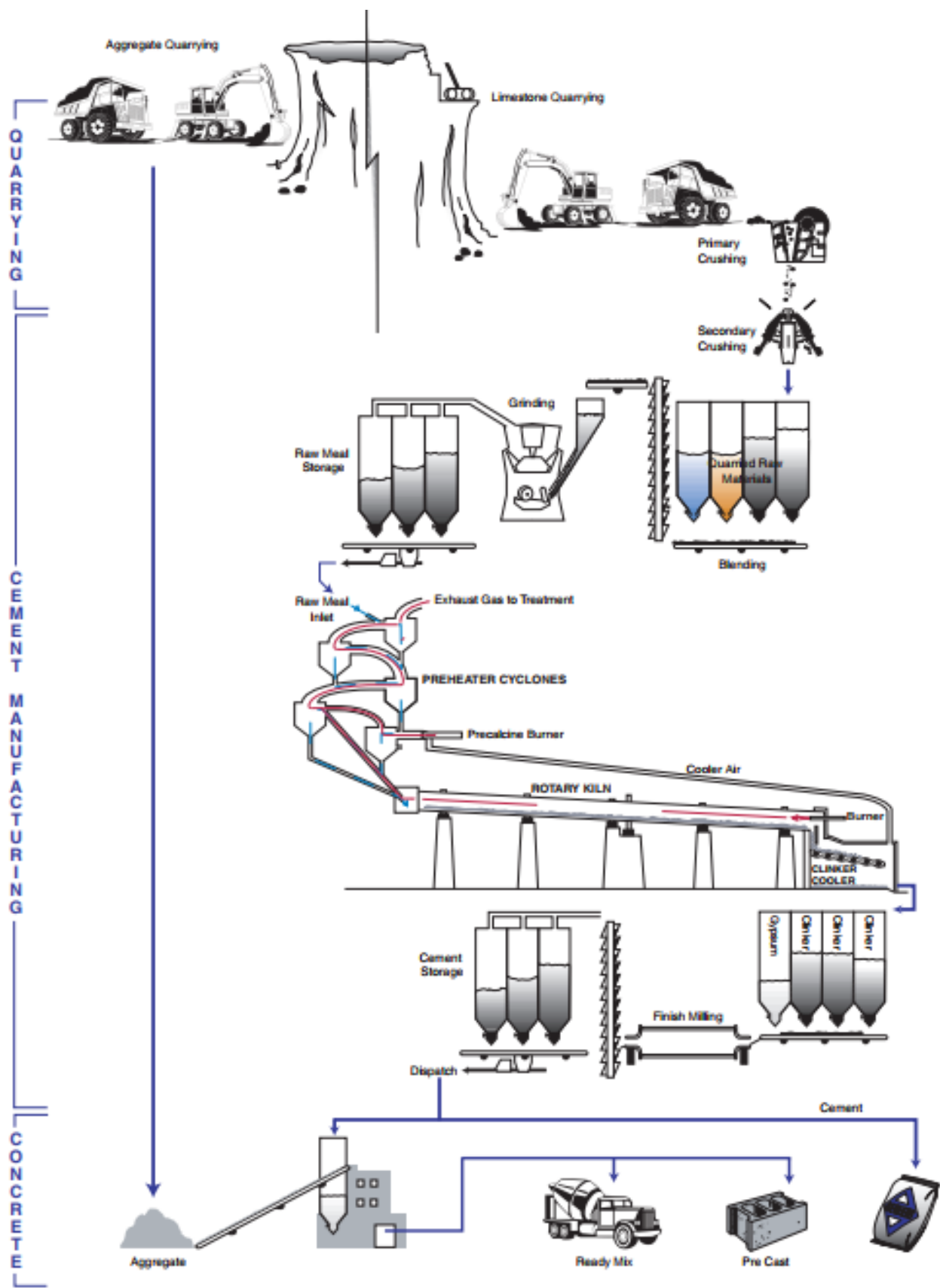
Όπως προαναφέρθηκε, όταν τα συστατικά του μείγματος των δύο πρώτων υλών (ασβεστόλιθου και άργιλου) δεν επαρκούν για την ικανοποίηση των επιθυμητών στόχων, τότε απαιτείται η προσθήκη ενός τρίτου και ενδεχομένως και ενός τέταρτου διορθωτικού υλικού. Τον ρόλο αυτό μπορεί να παίξουν βιομηχανικά παραπροϊόντα, τα οποία χρησιμοποιούνται ως εναλλακτικές πρώτες ύλες, [5]. Στον πίνακα 2.3 παρουσιάζεται ενδεικτική χημική σύσταση διαφόρων διορθωτικών υλικών.

Πίνακας 2.3 Χημική σύσταση (%) διορθωτικών υλικών [4]

Συστατικό	Διατομίτης	Βωξίτης	Πυρίτης	Σιδηρ. Υλικά	Σκωρίες	Ι.Τ.	Άμμος
SiO ₂	77,0	16-22	6-25	20-25	11-22	26-50	99,2
Al ₂ O ₃	9,6	44-58	2-16	3-9	5-14	6,5-19	-
Fe ₂ O ₃	9,6	10-16	62-87	45-60	59-69	5-8	0,5
CaO	0,3	2-4	0,7-99	0,5-25	1-9	15-50	-
MgO	0,9	0,2-1,0	0,2-2	1,5-7	0,5-2,5	1,5-4,0	-
K ₂ O	1,5	-	-	-	-	-	-
Na ₂ O	1,5	-	-	-	-	0,8-3,5	-
SO ₃	-	-	0,8-8,0	0,3-0,6	0,2-2,5	2,5-6,5	-
Α.Π.	6,2	15-20	-	5-12	5-15	0,2-4,0	0,2

2.4.3 Διαδικασία Παραγωγής Τσιμέντου

Αν και ιστορικά ακολουθούνται δύο κύριες μεθοδολογίες (υγρή και ξηρή) για την προετοιμασία του μείγματος των πρώτων υλών, εντούτοις η μεθοδολογία που έχει εκτοπίσει όλες τις άλλες και που δεσπόζει τα τελευταία 30 χρόνια, είναι η ξηρή. Η μέθοδος της υγρής άλεσης εφαρμόζεται σε χώρες όπου αφενός οι πρώτες ύλες εξορύσσονται με σημαντικό ποσοστό υγρασίας και το υλικό πηγαίνει για έψηση με ποσοστό υγρασίας 35-40% και αφετέρου διαθέτουν φθηνή ηλεκτρική ενέργεια. [4] Στο διάγραμμα 2.1 παρουσιάζονται τα επιμέρους στάδια παραγωγής του τσιμέντου και οι τρόποι διανομής του.

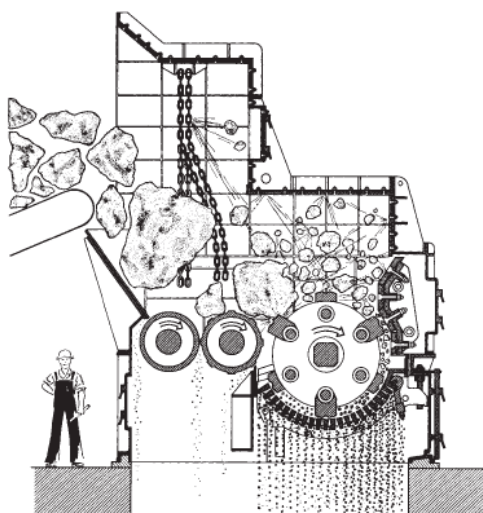


Διάγραμμα 2.1 Διάγραμμα ροής διεργασίας παραγωγής τσιμέντου [9]

Στη συνέχεια, αναλύονται τα στάδια που ακολουθούνται από την εξόρυξη των πρώτων υλών μέχρι την συσκευασία του τελικού προϊόντος.

2.4.3.1 Εξόρυξη και Θραύση Πρώτων Υλών

Ο ασβεστόλιθος και οι υπόλοιπες φυσικές πρώτες ύλες που χρησιμοποιούνται στην βιομηχανία τσιμέντου, λαμβάνονται από το λατομείο σε μεγέθη της τάξης του 1m. Για να μετατραπούν αυτές οι πρώτες ύλες σε κλίνκερ και τσιμέντο, είναι απαραίτητο να μειωθεί το μέγεθός τους στα περίπου 0,2mm (Εικόνα 2.3). Είναι προφανές ότι μία τέτοια μείωση μεγέθους δεν μπορεί να επιτευχθεί με ένα μόνο μηχάνημα αλλά απαιτεί μία σειρά από διεργασίες θραύσης. [5, 10, 11]



Εικόνα 2.3 Θραυστήρας με σφυριά, μονός ρότορας, τροφοδοσία με κυλίνδρους [5]

2.4.3.2 Προομογενοποίηση Πρώτων Υλών

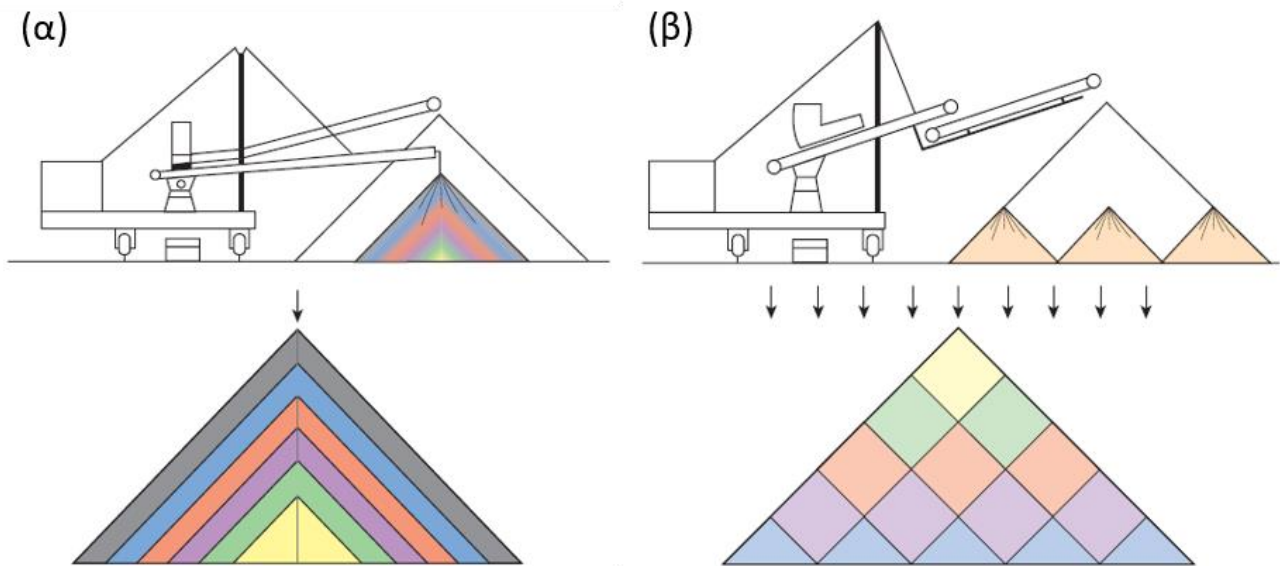
Στην παραγωγή τσιμέντου, είναι απαραίτητη η προομογενοποίηση των πρώτων υλών μετά την θραύση στο κατάλληλο μέγεθος, ειδικά όταν η χημική και ορυκτολογική σύστασή τους ποικίλει σε ένα ευρύ φάσμα τιμών. [5, 11]

Κατά την προομογενοποίηση δημιουργούνται επιμήκεις σοροί από τα υλικά, τα οποία τοποθετούνται σε στρώματα και παραλαμβάνονται σε εγκάρσιες τομές σε φέτες, οπότε θεωρητικά κάθε φέτα αποτελείται από υλικό από όλα τα επιμέρους στρώματα του σωρού. [4]

Η προομογενοποίηση των υλικών μπορεί να πραγματοποιηθεί με δύο τρόπους: [4]

1. Συνδυασμένη προομογενοποίηση όλων των συστατικών του μείγματος πρώτων υλών
2. Χωριστή προομογενοποίηση κάθε συστατικού και ανάμιξη στους μύλους

Οι τεχνικές απόθεσης που χρησιμοποιούνται φαίνονται στην εικόνα 2.4:



Εικόνα 2.4 Μέθοδοι απόθεσης: α. Chevron, β. Windrow [5]

2.4.3.3 Άλεση Φαρίνας

Η άλεση και η θραύση είναι τα δύο βασικά στάδια ελάττωσης μεγέθους των διαφόρων στερεών σωμάτων. Τα μηχανήματα άλεσης τροφοδοτούνται με κόκκους διαστάσεων της τάξης των 100mm και παρέχουν προϊόν που μπορεί να είναι μικρότερο των 90μm, ενώ το μεγαλύτερο μέρος του είναι πολύ λεπτότερο. Οι χρησιμοποιούμενοι μύλοι στη βιομηχανία τσιμέντου έχουν διάμετρο 3-4m και μήκος 10-15m (εικόνα 2.5). Η άλεση καταναλώνει υψηλό ποσό ηλεκτρικής ενέργειας, που μπορεί να φτάσουν έως και το 50πλάσιο αυτών που απαιτούνται για την θραύση. [4]

Οι στόχοι που επιδιώκονται είναι διαφορετικοί για την άλεση της φαρίνας και διαφορετικοί για την άλεση του τσιμέντου. Στην πρώτη περίπτωση επιδιώκεται δημιουργία πολύ λεπτών κόκκων για την αύξηση της επιφάνειας του στερεού και την επιτάχυνση των αντιδράσεων στην περιστροφική κάμμο. Κατά την άλεση του τσιμέντου η λεπτότητα άλεσης αφενός μεν επιδρά στο ρυθμό ανάπτυξης των αντοχών, αφετέρου δε ενεργοποιεί την επιφάνεια των δημιουργούμενων νέων σωματιδίων. [4]



Εικόνα 2.5 Σφαιρόμυλος τσιμεντοβιομηχανίας

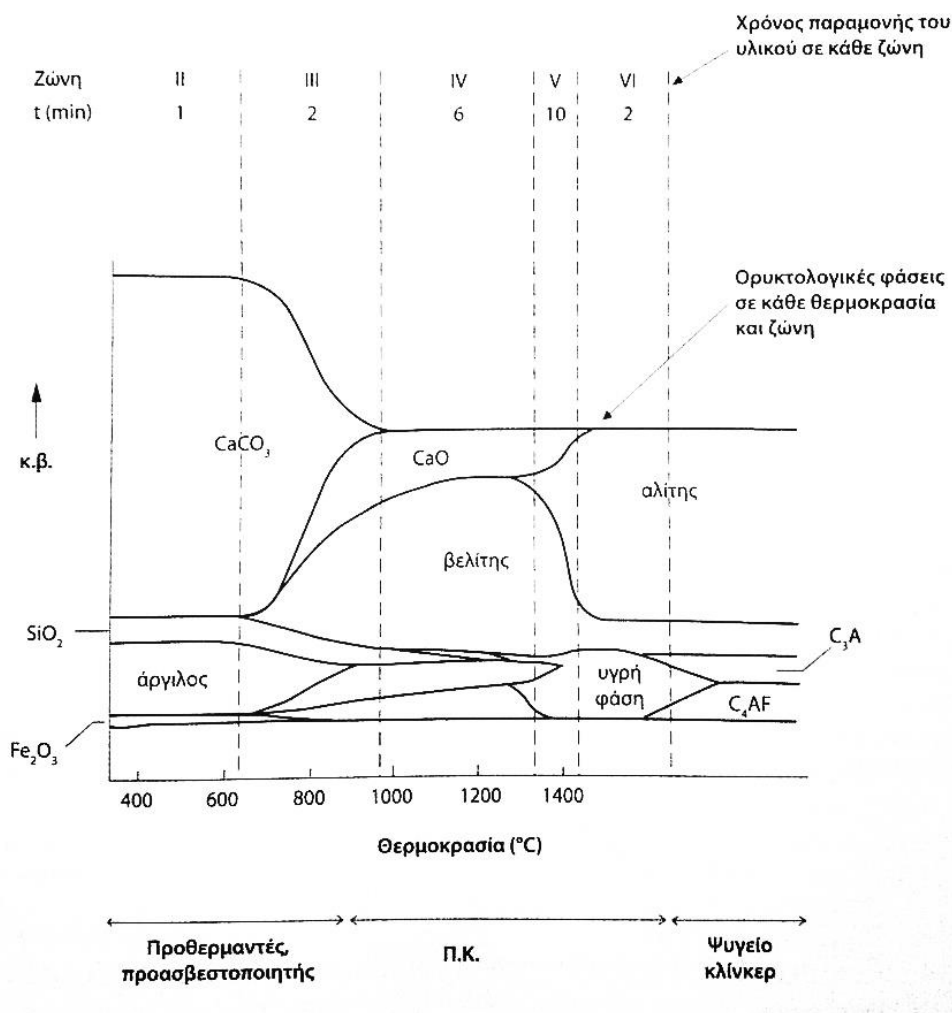
2.4.3.4 Έψηση

Η διεργασία της έψησης αποτελεί τη βασικότερη διεργασία σε μία τσιμεντοβιομηχανία, καθώς καθορίζει σε πολύ μεγάλο βαθμό την ποιότητα του τελικού προϊόντος. Κατά την έψηση γίνονται οι βασικές αντιδράσεις που οδηγούν στη μετατροπή των πρώτων υλών στις ορυκτολογικές φάσεις του κλίνκερ. Δεδομένου ότι η έψηση

αποτελεί το περισσότερο ενεργειοβόρο τμήμα της διεργασίας παραγωγής τσιμέντου, επικεντρώνει πολλές προσπάθειες για εξοικονόμηση ενέργειας. Οι κυριότεροι μετασχηματισμοί που λαμβάνουν χώρα κατά την έψηση είναι οι εξής: [5]

- | | |
|--|---------------|
| 1. Εξάτμιση ελεύθερου νερού | 100°C |
| 2. Αφυδάτωση αργιλίων | 100°C-300°C |
| 3. Απελευθέρωση χημικά συνδεδεμένου νερού | 450°C-900°C |
| 4. Διάσπαση ανθρακικών ορυκτών (CaCO_3 προς CaO και CO_2) | 700°C-850°C |
| 5. Σχηματισμός C_2S , C_3A , C_4AF | 800°C-1250°C |
| 6. Εμφάνιση της υγρής φάσης | >1250°C |
| 7. Σχηματισμός C_3S | 1330°C-1450°C |
| 8. Ψύξη κλίνκερ, στερεοποίηση της υγρής φάσης (στον κλίβανο) | 1330°C-1240°C |
| 9. Ψύξη του κλίνκερ στο ψυγείο κλίνκερ | 1250°C-100°C |

Οι αντιδράσεις που πραγματοποιούνται από την είσοδο των πρώτων υλών στον προασβεστοποιητή – προθερμαντή, μέχρι την έξοδο του κλίνκερ από το ψυγείο παρουσιάζονται στο διάγραμμα 2.2.



Διάγραμμα 2.2 Αντιδράσεις κατά την έψηση σαν συνάρτηση της θερμοκρασίας, χρόνοι παραμονής στις διάφορες ζώνες [4]

Η έψηση του μείγματος των πρώτων υλών γίνεται σε περιστροφικές καμίνους (Π.Κ.), όπου μετά από μία σειρά φυσικοχημικών μετασχηματισμών παράγεται το κλίνκερ, το βασικό συστατικό του τσιμέντου. Σε μία σύγχρονη διάταξη έψησης η εξάτμιση και η προθέρμανση πραγματοποιούνται εκτός της περιστροφικής καμίνου και ειδικότερα σε μία σειρά κυκλώνων (προθερμαντές), όπου κυκλοφορούν κατ' αντιστροφή το μείγμα πρώτων υλών και τα απαέρια της καμίνου. Η ασβεστοποίηση, δηλαδή η διάσπαση του ανθρακικού ασβεστίου σε οξείδιο του

ασβεστίου, γίνεται σε ποσοστό περίπου 85% – 95% εκτός της καμίνου με τη χρήση του προασβεστοποιητή και καύση του 60% περίπου της συνολικά απαιτούμενης ποσότητας καυσίμου. Η απαιτούμενη φλόγα μπορεί να δημιουργηθεί είτε με καύση συμβατικών καυσίμων, όπως φυσικό αέριο, πετρέλαιο και μαζούτ, είτε με εναλλακτικά καύσιμα, όπως κάρβουνο, πετ κοκ και ανακυκλώσιμα προϊόντα. [4, 10, 11]

2.4.3.5 Ανάμιξη και Άλεση Τσιμέντου

Τέλος, όλοι οι τύποι τσιμέντου αλέθονται με 4-5% γύψο με σκοπό τον έλεγχο του χρόνου πήξης του τελικού προϊόντος. Αν προστεθούν και άλλα συστατικά, όπως σκωρία, ασβεστόλιθο ή ιπτάμενη τέφρα, σε σημαντική ποσότητα τότε το τσιμέντο ονομάζεται Blended Cement. Η άλεση πραγματοποιείται σε μύλους ανάλογους με της φαρίνας, όπου το κλίνκερ μετατρέπεται σε πολύ λεπτή σκόνη, και σχηματίζεται το τσιμέντο. Οι διάφοροι τύποι τσιμέντου 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 προσθέτων. [12, 11]

Η άλεση του κλίνκερ πραγματοποιείται σε ίδιου τύπου εξοπλισμό, όπως η άλεση των πρώτων υλών. Παρόλο αυτά, το τελικό προϊόν είναι πολύ λεπτότερης κοκκομετρίας και απαιτεί τριπλάσια κατανάλωση ενέργειας από αυτή που απαιτείται για την άλεση των πρώτων υλών. [9]

2.4.3.6 Αποθήκευση

Το τελικό προϊόν ομογενοποιείται και αποθηκεύεται σε σιλό τσιμέντου από όπου παραλαμβάνεται και αποστέλλεται σε σταθμό συσκευασίας είτε σε φορηγό σιλό. [11]

2.4.4 Ενυδάτωση [4]

Σύμφωνα με τη χημεία του τσιμέντου, ο όρος ενυδάτωση του τσιμέντου αφορά το σύνολο των αλλαγών που πραγματοποιούνται όταν το άνυδρο τσιμέντο, αναμειγνύεται με νερό. Το τσιμέντο Portland είναι μείγμα πολλών συστατικών και η ενυδάτωσή του είναι μία πολύπλοκη διεργασία αποτελούμενη από επιμέρους χημικές αντιδράσεις που προχωρούν είτε διαδοχικά είτε παράλληλα.

2.4.4.1 Πυριτικό Τριασβέστιο

Το πυριτικό τριασβέστιο ($3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ ή C_3S) είναι το κυριότερο συστατικό του κλίνκερ και αυτό που καθορίζει, σε μεγάλο βαθμό, την πορεία της πήξης και της σκλήρυνσης. Το C_3S , κατά τον σχηματισμό του, ενσωματώνει στο πλέγμα του και άλλα ιόντα. Το στερεό διάλυμα που προκύπτει ονομάζεται αλίτης και δεν έχει σταθερή σύσταση και δραστηριότητα σε όλα τα τσιμέντα Portland.

Η ενυδάτωση του αλίτη είναι μία πολύπλοκη διαδικασία, η οποία δεν έχει εξηγηθεί πλήρως. Τα προϊόντα της ενυδάτωσης σε θερμοκρασία περιβάλλοντος είναι μία άμορφη φάση ενυδατωμένου πυριτικού ασβεστίου (C-S-H) και υδροξείδιο του ασβεστίου.

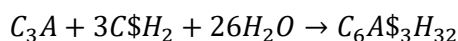
2.4.4.2 Πυριτικό Διασβέστιο

Από τις υπάρχουσες κρυσταλλικές δομές του πυριτικού διασβεστίου ($2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ ή C_2S ή μπελίτης), το $\beta\text{-C}_2\text{S}$ είναι η πλέον σημαντική, καθώς είναι το κύριο συστατικό του κλίνκερ. Η μορφή αυτή είναι μετασταθής σε όλες τις θερμοκρασίες, αλλά με την είσοδο ξένων ιόντων στο πλέγμα επιτυγχάνεται σταθεροποίησή της σε θερμοκρασίες περιβάλλοντος.

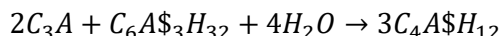
Τα πειραματικά δεδομένα οδηγούν στο συμπέρασμα ότι ο μηχανισμός ενυδάτωσης του C_2S είναι παρόμοιος με του C_3S , αλλά προχωρά με σημαντικά μικρότερο ρυθμό. Τα προϊόντα ενυδάτωσης είναι παρόμοια, με μόνη διαφορά τα μικρότερα ποσοστά υδροξειδίου του ασβεστίου που παράγονται κατά την ενυδάτωση του C_2S έναντι του C_3S που έχει υποστεί τον ίδιο βαθμό ενυδάτωσης.

2.4.4.3 Αργιλικό Τριασβέστιο

Στο σύστημα αργιλικού τριασβεστίου (C_3A)- H_2O - C_3H_2 το κύριο προϊόν είναι ο ετρινγκίτης, ο οποίος σχηματίζεται σύμφωνα με την αντίδραση:



Όταν όλη η γύψος καταναλωθεί, ο ετρινγκίτης αρχίζει να αντιδρά με το αργλικό τριασβέστιο και ο ρυθμός ενυδάτωσης αρχίζει να αυξάνεται. Στο στάδιο αυτό παράγεται ενυδατωμένο μονοθεϊκό άλας σύμφωνα με την αντίδραση:



Καθώς ο ετρινγκίτης καταναλώνεται, αρχίζουν να σχηματίζονται εξαγωνικοί κρύσταλλοι C_4AH_{19} .

2.4.4.4 Φερριτική Φάση

Χαρακτηριστικό της φερριτικής φάσης είναι ότι η σύστασή της στο κλίνκερ δεν είναι σταθερή αλλά κυμαίνεται μεταξύ $C_2(A_{0,7}F_{0,3})$ και $C_2(A_{0,3}F_{0,7})$. Κάτω από παρόμοιες συνθήκες, τα προϊόντα ενυδάτωσης της φερριτικής φάσης είναι σχεδόν ίδια με εκείνα της αργλικής φάσης. Η ενυδάτωση της φερριτικής φάσης είναι συνήθως ταχύτερη από την ενυδάτωση του αλίτη, αλλά επιβραδύνεται σημαντικά παρουσία γύψου.

Οι βασικές, απλοποιημένες αντιδράσεις ενυδάτωσης των κύριων ορυκτολογικών φάσεων του τσιμέντου Portland παρατίθενται στον πίνακα 2.4.

Πίνακας 2.4 Απλοποιημένες αντιδράσεις ενυδάτωσης ορυκτολογικών φάσεων τσιμέντου [4, 13]

Αντιδρώντα		Προϊόντα	
$2(3CaO \cdot SiO_2)$	$11H_2O$	$3CaO \cdot 2SiO_2 \cdot 8H_2O$	$3(Ca(OH)_2)$
$2C_3S$	$11H$	$3C-S-H$	$3CH$
$2(2CaO \cdot SiO_2)$	$9H_2O$	$3CaO \cdot 2SiO_2 \cdot 8H_2O$	$Ca(OH)_2$
$2C_2S$	$9H$	$3C-S-H$	CH
$3CaO \cdot Al_2O_3$	$3(CaO \cdot SO_3 \cdot 2H_2O$	$26H_2O$	$6CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 3SO_3 \cdot 32H_2O$
C_3A	$3C\$H$	$26H$	$6C_6A\$H_{32}$
$2(3CaO \cdot Al_2O_3)$	$6CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 3SO_3 \cdot 32H_2O$	$4H_2O$	$3(4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot SO_3 \cdot 12H_2O)$
$2C_3A$	$6C_6A\$H_{32}$	$4H$	$3C_4A\$H_{12}$
$3CaO \cdot Al_2O_3$	$Ca(OH)_2$	$12H_2O$	$4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 13H_2O$
$3C_3A$	CH	$12H$	C_4AH_{13}
$4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3$	$2Ca(OH)_2$	$10H_2O$	$6CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3 \cdot 12H_2O$
$4C_4AF$	$2CH$	$10H$	$6C_6AFH_{12}$

2.5 Αγορά Τσιμέντου

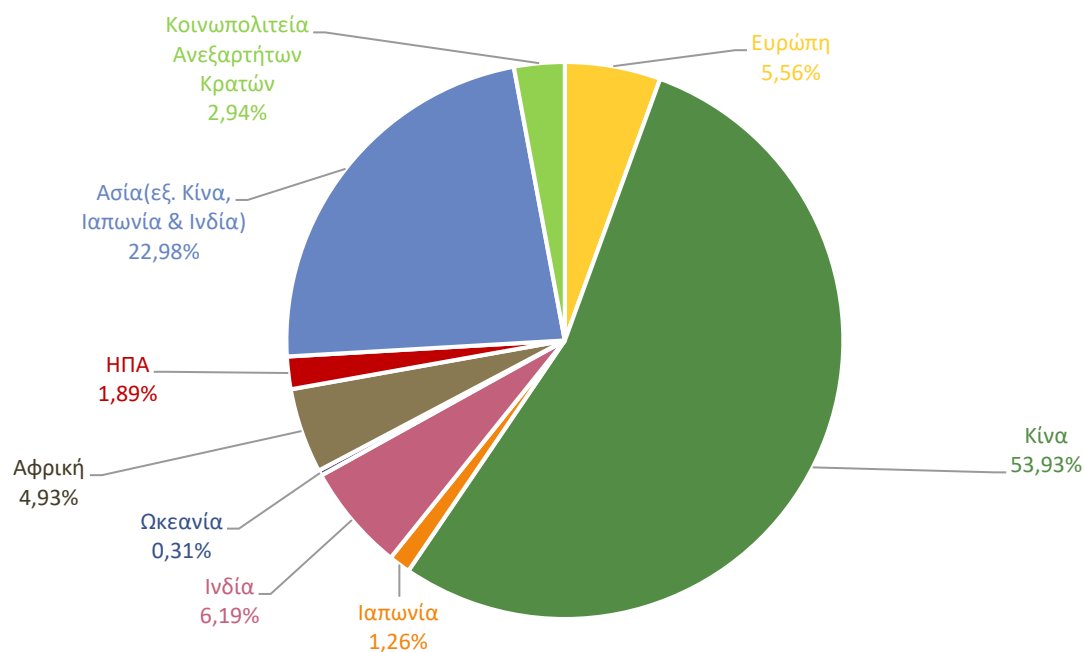
Η παραγωγή τσιμέντου ποικίλλει σημαντικά από περιοχή σε περιοχή και από χώρα σε χώρα και εξαρτάται από τη διαθεσιμότητα των πρώτων υλών. Όπως φαίνεται από τον πίνακα 2.5 η Κίνα είναι η χώρα με τη μεγαλύτερη παραγωγή τσιμέντου παγκοσμίως και μάλιστα με μεγάλη διαφορά σε σχέση με τις υπόλοιπες, παρουσιάζοντας τεράστια άνοδο, της τάξης του 390%, στην δεκαπενταετία 2001 – 2015. Στη συνέχεια, ακολουθούν η Ινδία, η Ευρωπαϊκή Ένωση και οι ΗΠΑ, με την Ινδία να παρουσιάζει μικρή άνοδο, την Ευρωπαϊκή Ένωση να παρουσιάζει μείωση μετά το 2007 και τις ΗΠΑ να παρουσιάζουν αύξηση τα τελευταία χρόνια. Όσον αφορά στην Ευρώπη, Γερμανία, Ιταλία και Γαλλία είναι οι χώρες με τη μεγαλύτερη παραγωγή, όπου το 2015 ανήλθε στους 67,5 εκ. τόνους.

Πίνακας 2.5 Παραγωγή τσιμέντου ανά περιοχή [14]

Παραγωγή Τσιμέντου (σε εκ. τόνους)								
Χώρα	2001	2009	2010	2011	2012	2013	2014	2015
Κίνα	661,0	1644,0	1881,9	2063,2	2137,0	2420,0	2480,0	3250,0
Ινδία	102,9	205,0	220,0	240,0	270,0	280,0	260,0	270,0
Ευρωπαϊκή Ένωση	225,6	209,0	192,1	191,6	172,6	166,6	166,8	167,2
ΗΠΑ	88,9	63,9	65,2	68,6	74,9	77,4	83,2	83,4
Βραζιλία	39,4	51,7	59,1	63,0	68,8	70,0	72,0	72,0
Τουρκία	30,0	54,0	62,7	63,4	63,9	72,7	71,2	72,8
Ρωσία	28,7	44,3	50,4	56,1	53,0	72,0	68,4	69,0
Ινδονησία	31,1	36,9	39,5	45,2	32,0	56,0	65,0	65,0
Ν. Κορέα	52,0	50,1	47,4	48,2	48,0	47,3	63,2	63,0
Ιαπωνία	79,5	59,6	56,6	56,4	51,3	57,4	53,8	55,0
Σαουδική Αραβία	20,0	37,8	42,5	48,0	50,0	57,0	55,0	55,0
Μεξικό	33,2	35,1	34,5	35,4	35,4	34,6	35,0	35,0
Γερμανία	32,1	30,4	29,9	33,5	32,4	31,5	32,1	31,1
Ιταλία	39,8	36,3	34,4	33,1	26,2	23,1	24,0	20,8
Γαλλία	19,1	18,1	18,0	19,4	18,0	17,5	16,4	15,6
Νότιος Αφρική	8,4	11,8	10,9	11,2	13,8	14,9	13,8	14,0
Καναδάς	12,1	11,0	12,4	12,0	12,5	12,1	12,8	12,5
Αργεντινή	5,5	9,4	10,4	11,6	10,7	11,9	11,8	12,2
Ηνωμένο Βασίλειο	11,9	7,8	7,9	8,5	7,9	8,5	9,3	9,6
Αυστραλία	6,8	9,2	8,3	8,6	8,8	8,6	9,0	9,1

Τα παραπάνω επαληθεύονται από το διάγραμμα 2.3, το οποίο καταγράφει την παγκόσμια παραγωγή τσιμέντου το έτος 2015 ανά περιοχή. Όπως φαίνεται, η Κίνα κατέχει την κυρίαρχη θέση στην αγορά του τσιμέντου, με ποσοστό παραγωγής 54%. Σημαντική είναι η συμβολή της υπόλοιπης Ασίας και μικρότερα ποσοστά καταλαμβάνουν η Ινδία, η Ευρώπη, η Αμερική και η Αφρική.

Παγκόσμια Παραγωγή Τσιμέντου, 2015

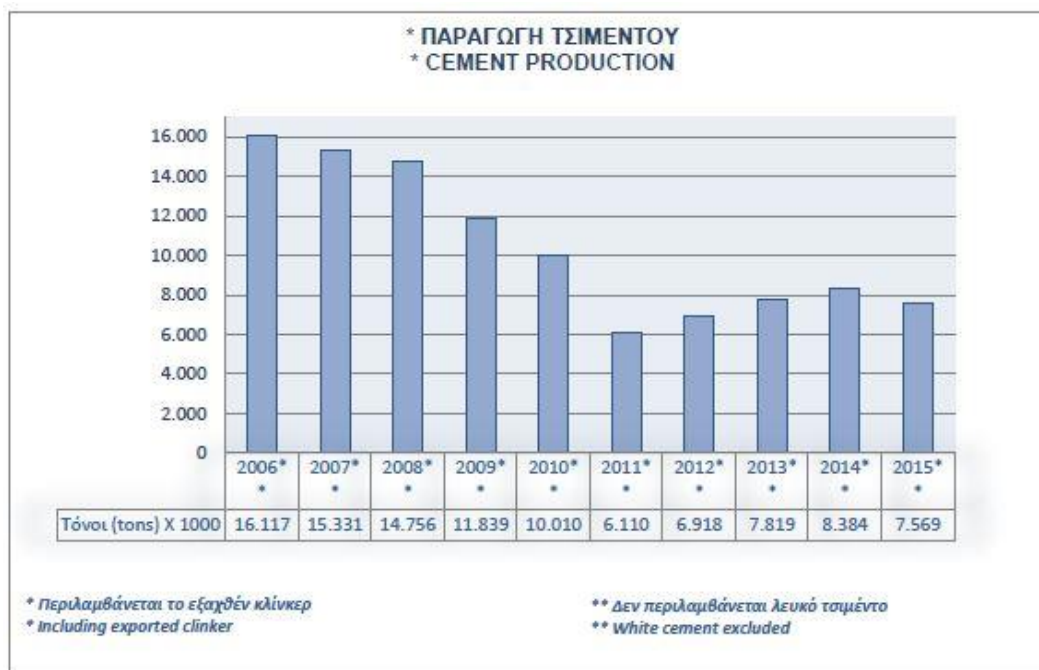


Διάγραμμα 2.3 Παγκόσμια παραγωγή τσιμέντου ανά περιοχή, το έτος 2015 [14]

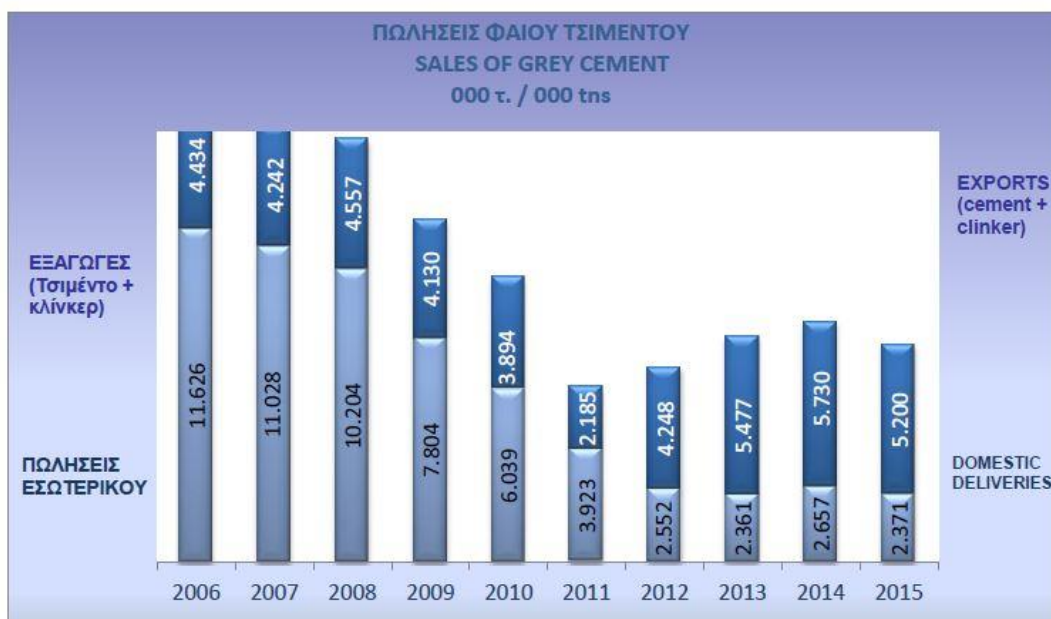
**Η Κοινοπολιτεία Ανεξαρτήτων Χωρών περιλαμβάνει τις εξής χώρες: Αρμενία, Αζερμπαϊτζάν, Λευκορωσία, Καζακστάν, Κιργιζία, Μολδαβία, Ρωσία, Τατζικιστάν, Ουζμπεκιστάν.

2.5.1 Κατάσταση στην Ελλάδα

Από το 2006 η παραγωγή τσιμέντου στην Ελλάδα παρουσιάζει καθοδική πορεία, με χαμηλότερη ετήσια παραγωγή το 2011. Στη συνέχεια, φαίνεται ότι η κατάσταση έχει μικρή βελτίωση κάτι που οφείλεται κυρίως στην αύξηση των πωλήσεων του εξωτερικού. Στο διάγραμμα 2.4 φαίνεται η πορεία της παραγωγής τσιμέντου στην ελληνική αγορά από το 2006 έως το 2015.



Διάγραμμα 2.4 Ετήσια παραγωγή τσιμέντου στην Ελλάδα από το 2006 έως το 2015 [15]



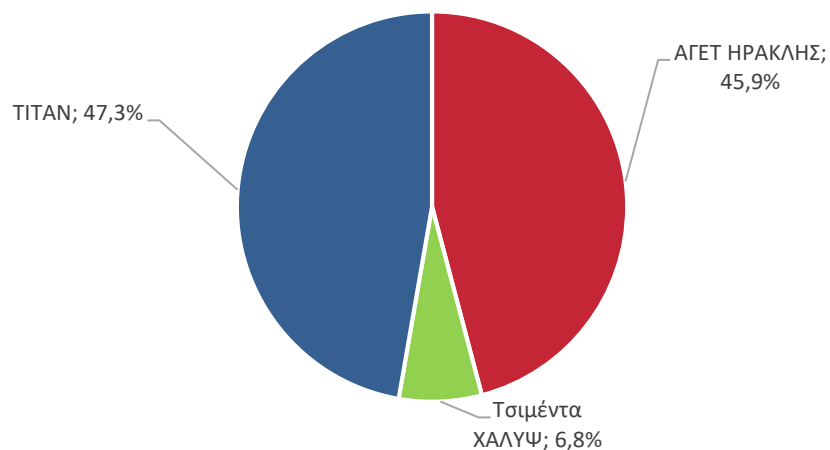
Διάγραμμα 2.5 Πωλήσεις τσιμέντου σε Ελλάδα και εξωτερικό [15]

Όπως φαίνεται και στο διάγραμμα 2.5, η αύξηση στις πωλήσεις τσιμέντου από το 2011 οφείλονται αποκλειστικά στις εξαγωγές της Ελλάδας σε χώρες του εξωτερικού. Κύριες χώρες προορισμού του τσιμέντου είναι χώρες τις Μ. Ανατολής και της Αφρικής, καθώς και της Αμερικής. Από το 2006 έως και το 2009 σημαντική συμβολή στις εξαγωγές της Ελλάδος είχε η Ευρώπη, αλλά από το 2009 και μετά οι πωλήσεις στην Ευρώπη έπεσαν κατακόρυφα. Από το 2012 οι πωλήσεις στην Ευρώπη ανέρχονται στους 500.000 tons και παραμένουν σταθερές σε αυτή την ποσότητα μέχρι σήμερα.

Οι εταιρείες που δραστηριοποιούνται στην Ελλάδα είναι τρεις:

1. ΤΙΤΑΝ Α.Ε.
2. ΑΓΕΤ ΗΡΑΚΛΗΣ (Μέλος του Ομίλου LafargeHolcim)
3. Τσιμέντα ΧΑΛΥΨ (HEIDELBERG CEMENT Group)

Ετήσια παραγωγική ικανότητα ανά εταιρεία



Διάγραμμα 2.6 Ετήσια παραγωγική ικανότητα τσιμέντου ανά ελληνική εταιρεία [15]

Η ετήσια δυναμικότητα των εταιρειών που δραστηριοποιούνται στην Ελλάδα φαίνεται στο διάγραμμα 2.6. Μεγαλύτερη παραγωγική ικανότητα έχει ο ΤΙΤΑΝ Α.Ε. και ακολουθεί ο ΑΓΕΤ ΗΡΑΚΛΗΣ. Η ετήσια δυναμικότητα του ΤΙΤΑΝ Α.Ε. ανέρχεται στους 6,9 εκ. τόνους, του ΑΓΕΤ ΗΡΑΚΛΗΣ στους 6,7 εκ. τόνους, ενώ των Τσιμέντων ΧΑΛΥΨ στον 1 εκ. τόνο. [15]

Κεφάλαιο 3

Προτυποποίηση των Κοινών Τσιμέντων

3.1 Τύποι και Σύσταση Τσιμέντων [8]

Τα τελευταία χρόνια, στο πλαίσιο της έκδοσης κοινών Ευρωπαϊκών Κανονισμών για όλες τις χώρες της CEN (Committee Europeenne de Normalisation), όπου είναι μέλος και η Ελλάδα, έχουν διαμορφωθεί κατάλληλα πρότυπα που αφορούν το τσιμέντο και το σκυρόδεμα. Στο σχετικό πρότυπο EN 197-1, το οποίο αναφέρεται στην ενοποίηση των επιμέρους τύπων τσιμέντου που παράγονται στις διάφορες χώρες της Ευρώπης, προβλέπονται οι πέντε τύποι και οι πολλές υποδιαιρέσεις που παρουσιάζονται στον πίνακα 3.1. Το πρότυπο αυτό έχει τεθεί σε ισχύ στην Ελλάδα από το 2001. Σημειώνεται ότι ως τσιμέντα Portland ορίζονται αυτά των δύο πρώτων τύπων, I και II, όπου το κλίνκερ συμμετέχει σε ποσοστό μεγαλύτερο του 65%.

Πίνακας 3.1 Τύποι τσιμέντου σύμφωνα με το ευρωπαϊκό πρότυπο EN 197-1

Τύπος	Ονομασία	Κύρια Συστατικά									Δευτ. Συστατικά	
		K	S	D	P	Q	V	W	T	L,LL		
Τσιμέντα Portland												
CEM I	I	95-100	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0-5
Συνθετικά Τσιμέντα Πόρτλαντ												
CEM II	II/A-S	80-94	6-20	-	-	-	-	-	-	-	-	0-5
	II/B-S	65-79	21-35	-	-	-	-	-	-	-	-	0-5
	II/A-D	90-94	-	6-10	-	-	-	-	-	-	-	0-5
	II/A-P	80-90	-	-	6-20	-	-	-	-	-	-	0-5
	II/B-P	65-79	-	-	21-35	-	-	-	-	-	-	0-5
	II/A-Q	80-94	-	-	-	6-20	-	-	-	-	-	0-5
	II/B-Q	65-79	-	-	-	21-35	-	-	-	-	-	0-5
	II/A-V	80-94	-	-	-	-	6-20	-	-	-	-	0-5
	II/B-V	65-79	-	-	-	-	21-35	-	-	-	-	0-5
	II/A-W	80-94	-	-	-	-	-	6-20	-	-	-	0-5
	II/B-W	65-79	-	-	-	-	-	21-35	-	-	-	0-5
	II/A-T	80-94	-	-	-	-	-	-	6-20	-	-	0-5
	II/B-T	65-79	-	-	-	-	-	-	21-35	-	-	0-5
	II/A-L	80-94	-	-	-	-	-	-	-	6-20	-	0-5
II/B-L	65-79	-	-	-	-	-	-	-	21-35	-	0-5	
II/A-LL	80-94	-	-	-	-	-	-	-	6-20	-	0-5	
II/B-LL	65-79	-	-	-	-	-	-	-	21-35	-	0-5	
II/A-M	80-94	6-20									0-5	
II/B-M	65-79	21-35									0-5	
Σκωριοτσιμέντα												
CEM III	III/A	35-64	36-65	-	-	-	-	-	-	-	-	0-5
	III/B	20-34	66-80	-	-	-	-	-	-	-	-	0-5
	III/C	5-19	81-95	-	-	-	-	-	-	-	-	0-5
Ποζολανικά Τσιμέντα												
CEM IV	IV/A	65-89	-	11-35					-	-	-	0-5
	IV/B	45-64	-	36-55					-	-	-	0-5
Συνθετικά Τσιμέντα												
CEM V	V/A	40-64	18-30	-	18-30			-	-	-	-	0-5
	V/B	20-39	31-50	-	31-50			-	-	-	-	0-5

3.2 Μηχανικές και Φυσικές Απαιτήσεις [8]

Οι κανονικές αντοχές του τσιμέντου (standard strength) είναι οι θλιπτικές, και προσδιορίζονται σύμφωνα με το πρότυπο EN 196-1 στις 28 ημέρες και θα πρέπει να ακολουθούν τις απαιτήσεις που δίνονται στον πίνακα 3.2. Έχουν θεσπιστεί τρεις κατηγορίες αντοχών: 32,5MPa, 42,5MPa και 52,5MPa.

Πίνακας 3.2 Μηχανικές και φυσικές απαιτήσεις τσιμέντων σύμφωνα με το EN 197-1

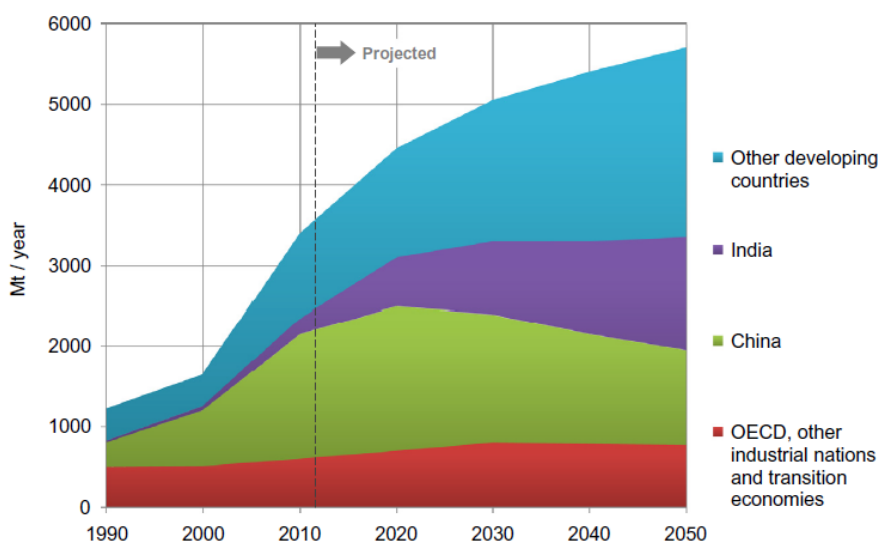
Κατηγορία Αντοχών (Ονομαστική)	Αντοχή σε θλίψη (Mpa)			Αρχή πήξης (min)	Διόγκωση (mm)
	2 ημ.	7 ημ.	28 ημ.		
32,5N	-	≥16	32,5-52,5	≥75	≤10
32,5R	≥10	-	32,5-52,5		
42,5N	≥10	-	42,5-62,5	≥60	
42,5R	≥20	-	42,5-62,5		
52,5N	≥20	-	≥52,5	≥45	
52,5R	≥30	-	≥52,5		

Οι πρώιμες αντοχές μετρώνται στις 2 ημέρες εκτός από την κατηγορία 32,5 όπου μετρώνται στις 7. Για κάθε κατηγορία προβλέπονται δύο τάξεις πρώιμων αντοχών: η πρώτη αναφέρεται στις κανονικές πρώιμες αντοχές (N) και η δεύτερη στις μεγάλες πρώιμες αντοχές (R) ή αλλιώς σε τσιμέντα ταχείας ανάπτυξης αντοχών.

Κεφάλαιο 4

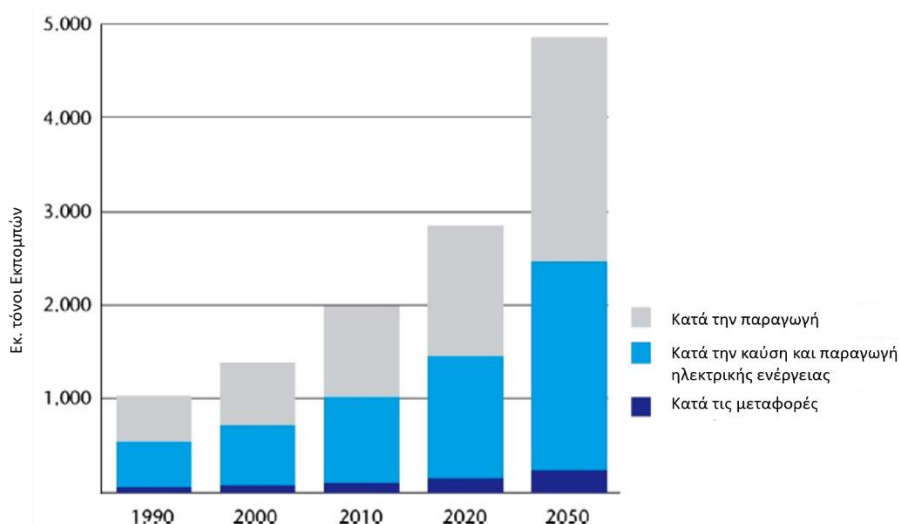
Κατανάλωση Ενέργειας και Εκπομπές CO₂

Περίπου 3,6 δισεκατομμύρια τόνοι τσιμέντου παράγονται παγκοσμίως κάθε χρόνο. Εκτιμάται ότι το ποσό του διοξειδίου του άνθρακα που εκπέμπεται ως παραπροϊόν ανά κιλό παραγόμενου τσιμέντου είναι 0,9 κιλά. Αυτό ισοδυναμεί με 3,24 δισεκατομμύρια τόνους CO₂ ετησίως και δεν περιλαμβάνει εκπομπές από άλλες διεργασίες, όπως την εξόρυξη και την μεταφορά των πρώτων υλών και του τελικού προϊόντος. Το διάγραμμα 4.1 δείχνει την παγκόσμια παραγωγή τσιμέντου από το 1990 έως το 2012 και την προβλεπόμενη παραγωγή από το 2013 έως το 2050. Οι τιμές του διαγράμματος είναι αναμενόμενες, καθώς το τσιμέντο είναι το δεύτερο προϊόν με την μεγαλύτερη κατανάλωση, μετά το νερό. [16]



Διάγραμμα 4.1 Παγκόσμια παραγωγή τσιμέντου Portland από το 1990 έως το 2050 [16]

Οι παγκόσμιες εκπομπές CO₂ το 2010 ήταν σχεδόν 2 δισεκατομμύρια τόνοι και προβλέπεται να φτάσουν σχεδόν τους 3 δισεκατομμύρια τόνους το 2020. Ωστόσο, η αύξηση προβλέπεται να είναι ραγδαία, αν δεν υπάρξει αλλαγή στην υφιστάμενη τεχνολογία παραγωγής τσιμέντου, και προβλέπεται να ξεπεράσει τους 5 δισεκατομμύρια τόνους το 2050 (διάγραμμα 4.2).



Διάγραμμα 4.2 Παγκόσμια εκπομπή CO₂ από την βιομηχανία τσιμέντου [16]

Παρ' όλα αυτά, ώθηση για μείωση των παγκόσμιων εκπομπών CO₂ προέρχεται από κυβερνήσεις και εταιρείες που κατανοούν ότι ο σημερινός ρυθμός απελευθέρωσής του αποτελεί σοβαρή απειλή για τη μελλοντική ζωή και την ευημερία στον πλανήτη. Διάφορες αρχές έχουν θεσπίσει νομοθεσία (οι φόροι για τις βιομηχανίες που εκπέμπουν CO₂ αυξάνονται, όπως και οι φόροι λατομείων, εξόρυξης κ.λπ.), προκειμένου να ρυθμιστούν και να μειωθούν οι δραστηριότητες των βιομηχανικών κλάδων που ευθύνονται περισσότερο για τις εκπομπές αερίων του θερμοκηπίου. Ωστόσο, ο ρυθμός αύξησης των εκπομπών παραμένει σχεδόν αμείωτος ως αποτέλεσμα της αύξησης του πληθυσμού, της αυξημένης εκβιομηχάνισης και της οικονομικής δραστηριότητας των αναπτυσσόμενων χωρών, ιδίως της Λατινικής Αμερικής, της Αφρικής, της Μέσης Ανατολής, της Ινδίας και των αναπτυσσόμενων χωρών της Ασίας. [16]

Η Cement Sustainability Initiative συνιστά έναν τρόπο με τον οποίο η βιομηχανία τσιμέντου μπορεί να επιτύχει αλλαγές σε παγκόσμια κλίμακα, προωθώντας τις αποδοτικότερες διαθέσιμες τεχνολογίες, αυξάνοντας τη χρήση εναλλακτικών καυσίμων και αντικαθιστώντας μέρος του κλίνκερ. Το διάγραμμα 4.2 δείχνει τις προβλεπόμενες εκπομπές CO₂ από τη βιομηχανία τσιμέντου, εάν δεν γίνουν αλλαγές στις τρέχουσες μεθόδους παραγωγής. Μέχρι το 2050, οι εκπομπές θα έχουν αυξηθεί κατά περίπου 5 φορές σε σχέση με εκείνες του 1990. [16]

Κεφάλαιο 5

Τρόποι Μείωσης Εκπομπών CO₂

5.1 Γενικά

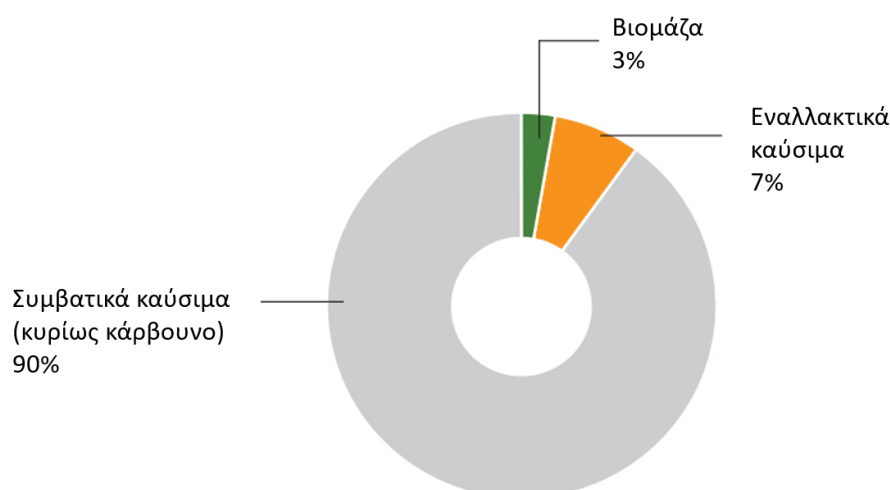
Η χρήση σύγχρονων κλιβάνων (με την ξηρή μέθοδο) και κυκλώνων προθέρμανσης έχουν επιφέρει μείωση στην κατανάλωση ενέργειας κατά την παραγωγική διαδικασία του τσιμέντου στα 3100kJ/kg (740kcal/kg). Προκειμένου να επιτευχθούν περαιτέρω μειώσεις στην κατανάλωση ενέργειας μπορούν να εξεταστούν οι παρακάτω επιλογές: [5]

1. Χρήση εναλλακτικών καυσίμων.
2. Αναβάθμιση εξοπλισμού ώστε να έχει την μέγιστη ενεργειακή απόδοση.
3. Συλλογή και αποθήκευση διοξειδίου του άνθρακα.
4. Μερική αντικατάσταση του κλίνκερ με συμπληρωματικά υλικά.
5. Μείωση της θερμοκρασίας καύσης με τη χρήση ευτηκτικών υλικών και βοηθητικών έψησης (mineralizers, fluxes).

5.2 Χρήση Εναλλακτικών Καυσίμων

Η βιομηχανία τσιμέντου, με συνεχώς εντονότερους ρυθμούς, έχει εισαγάγει το σχεδιασμό και την κατασκευή εγκαταστάσεων που χρησιμοποιούν απόβλητα και βιομηχανικά παραπροϊόντα ως δευτερογενή καύσιμα. Σε αυτά, μεταξύ άλλων, περιλαμβάνονται βιομηχανικά απόβλητα (όπως πετρελαιοειδή, λιπαντικά, απόβλητα από χημικές βιομηχανίες, κλπ.), συνθετικά υλικά (όπως επαναχρησιμοποιημένα ελαστικά, πολυμερή, χρησιμοποιημένες μπαταρίες, κλπ.), γεωργικά απόβλητα (παραπροϊόντα από τις βιομηχανίες ξύλου, χαρτιού, από την αποφλοίωση ρυζιού, από τις βιομηχανίες τροφίμων, κλπ.) αλλά και διάφορες άλλες πηγές, όπως αστικά απόβλητα. [4, 11]

Η κατανάλωση καυσίμων το 2006 φαίνεται στο διάγραμμα 5.1. Το μεγαλύτερο ποσοστό καλύπτεται από συμβατικά καύσιμα κυρίως πετ κοκ και κάρβουνο και μόλις το 7% από εναλλακτικά καύσιμα και το 3% από βιομάζα.



Διάγραμμα 5.1 Καταμερισμός καυσίμων για την παραγωγή τσιμέντου [11]

Επιγραμματικά, τα οφέλη από την χρήση εναλλακτικών καυσίμων είναι τα εξής: [4]

- ✓ Μείωση της χρήσης ορυκτών μη ανανεώσιμων καυσίμων (όπως το κάρβουνο) και των περιβαλλοντικών επιπτώσεων από την εξόρυξη και την διακίνηση.
- ✓ Μείωση των εκπομπών (CO₂) με αντικατάσταση ορυκτών καυσίμων από υλικά που θα αποτεφρώνονταν με ανάλογες εκπομπές και υπολείμματα.
- ✓ Μεγιστοποίηση της εκμετάλλευσης ενέργειας από απορρίμματα. Απευθείας χρήση ενέργειας για παραγωγή κλίνκερ.
- ✓ Μεγιστοποίηση της ανάκτησης του μη καύσιμου μέρους των απορριμμάτων και ελάττωση της ανάγκης απόθεσης τυχόν υπολειμμάτων, αφού το ανόργανο μέρος παραμένει στο προϊόν.

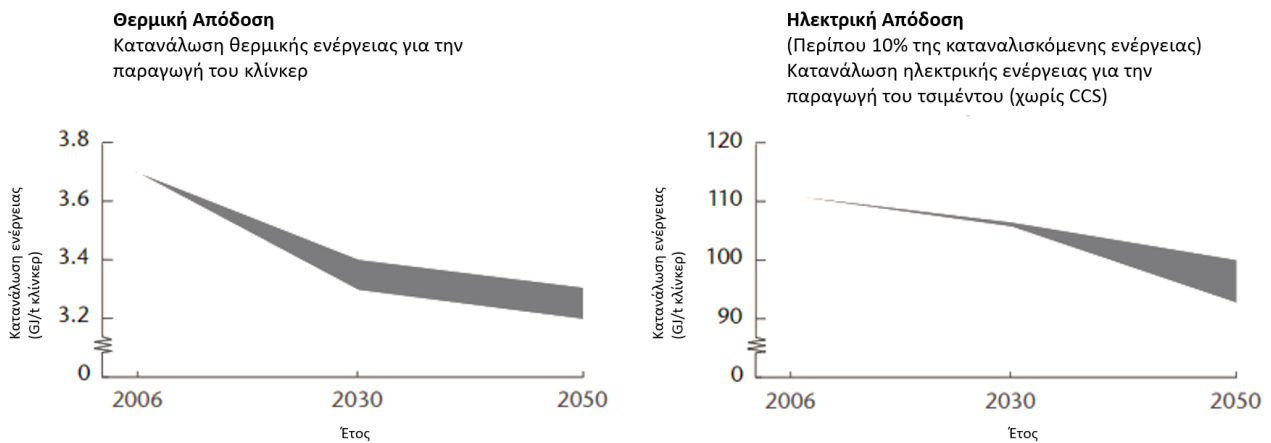
Αν και τεχνικά οι κλίβανοι μπορούν να χρησιμοποιήσουν έως και 100% εναλλακτικά καύσιμα, υπάρχουν κάποιοι πρακτικοί περιορισμοί. Οι φυσικές και χημικές ιδιότητες των περισσότερων εναλλακτικών καυσίμων διαφέρουν σημαντικά από αυτές των συμβατικών καυσίμων. Κάποιοι σημαντικοί περιορισμοί αυτών των καυσίμων είναι η χαμηλή θερμογόνο δύναμη, η υψηλή περιεκτικότητα σε υγρασία και η ύπαρξη ανεπιθύμητων συστατικών. Για παράδειγμα, καύσιμα με πτητικά μέταλλα, όπως ο υδράργυρος, θα πρέπει να διαχειρίζονται προσεκτικά. Αυτό σημαίνει ότι πολλές φορές είναι απαραίτητο ένα στάδιο προεπεξεργασίας, ώστε να διασφαλιστεί η κατάλληλη σύσταση και η βέλτιστη καύση τους. [11]

5.3 Θερμική και Ηλεκτρική Απόδοση

Κατά την κατασκευή νέων εργοστασίων παραγωγής τσιμέντου, χρησιμοποιούνται οι πιο ανεπτυγμένες τεχνολογίες, ώστε να είναι ενεργειακά αποδοτικότερη η παραγωγή του προϊόντος. Οι τεχνολογίες αυτές παρέχουν πλεονέκτημα στον παραγωγό, εξαιτίας του χαμηλού ενεργειακού κόστους, με αποτέλεσμα να είναι οικονομικά συμφέρουσα η αντικατάσταση των παλαιότερων εξοπλισμών. Υπάρχει ένα ευρύ φάσμα τεχνολογιών διαθέσιμο, και η εξοικονόμηση ενέργειας κυμαίνεται από 0,2 έως 3,5GJ/tonne κλίνκερ. [11]

Η ενεργειακή απόδοση ποικίλει ανάλογα με τον εξοπλισμό που χρησιμοποιείται και είναι δύσκολο να υπολογιστεί. Η σημερινή αποδοτικότερη τεχνολογία παραγωγής τσιμέντου είναι η ξηρή μέθοδος με προθερμαντή και προασβεστοποιητή. Η μέση τιμή της ειδικής κατανάλωσης ενέργειας για αυτή τη μέθοδο παραγωγής το 1990 ήταν 3.605 MJ/t κλίνκερ ενώ το 2006 ήταν 3.382 MJ/t κλίνκερ. Η μείωση της κατανάλωσης ενέργειας είναι περίπου 220 MJ/t κλίνκερ (6%) σε διάστημα 16 ετών. Μελλοντικά αναμένεται μείωση της καταναλισκόμενης θερμικής και ηλεκτρικής ενέργειας όπως δείχνει το διάγραμμα 5.2. [11]

Σημαντικός παράγοντας για την στρατηγική που ακολουθεί κάθε βιομηχανία είναι οι τοπικές τιμές ενέργειας και η διαθεσιμότητα των υλικών. Για παράδειγμα, εταιρείες που δραστηριοποιούνται στην Ινδία επενδύουν έντονα στην εξοικονόμηση ηλεκτρικής ενέργειας, καθώς και στην θερμική απόδοση, λόγω των υψηλών τιμών της ενέργειας και της ανεπαρκούς διαθεσιμότητας κάρβουνου, που είναι το κύριο καύσιμο που χρησιμοποιείται. Έτσι, καθώς η τιμή της ηλεκτρικής ενέργειας είναι μεταβαλλόμενη, πολλοί παραγωγοί τσιμέντου εγκαθιστούν τους δικούς τους σταθμούς παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας με λέβητες υψηλής απόδοσης. [11]



Διάγραμμα 5.2 Προβλεπόμενη κατανάλωση ενέργειας από το 2006 έως το 2050 [19]

Θεωρητικά η ελάχιστη κατανάλωση ηλεκτρικής ενέργειας για να ολοκληρωθούν οι χημικές αντιδράσεις είναι περίπου 1,6-1,85GJ/t. Όμως, υπάρχουν τεχνικοί λόγοι που δεν επιτρέπουν να επιτευχθεί η ελάχιστη κατανάλωση ηλεκτρικής ενέργειας, όπως για παράδειγμα: [11]

1. Μία σημαντική μείωση στην κατανάλωση ηλεκτρισμού μπορεί να επιτευχθεί μόνο μέσω ολοκληρωτικών αλλαγών στον εξοπλισμό. Αυτό όμως έχει υψηλό αρχικό κόστος επένδυσης και δεν είναι απαραίτητα οικονομικά συμφέρον.
2. Οι αυστηρές περιβαλλοντικές απαιτήσεις αυξάνουν την απαίτηση σε κατανάλωση ηλεκτρισμού.
3. Η αυξημένη ζήτηση για τσιμέντο υψηλής ποιότητας, το οποίο απαιτεί πολύ χαμηλή κοκκομετρία, χρησιμοποιώντας περισσότερο ηλεκτρισμό κατά την άλεση.
4. Η προσθήκη συμπληρωματικών υλικών, που χρησιμοποιούνται για την μείωση των εκπομπών CO₂ αλλά απαιτούν περισσότερη ενέργεια για άλεση.

5.4 Δέσμευση και Αποθήκευση Διοξειδίου του Άνθρακα [11]

Η δέσμευση και αποθήκευση του CO₂ (Carbon Capture and Storage - CCS) είναι μία νέα τεχνολογία που δεν έχει εφαρμοστεί ακόμα σε βιομηχανικό επίπεδο στην τσιμεντοβιομηχανία, αλλά έχει πιθανότητες να χρησιμοποιηθεί. Το CO₂ δεσμεύεται καθώς εκπέμπεται, συμπιέζεται σε υγρό και μεταφέρεται με αγωγούς ώστε να αποθηκευτεί μόνιμα υπογείως. Η τσιμεντοβιομηχανία έχει ήδη αρχίσει να ερευνά την εφαρμογή αυτής της τεχνολογίας σε βιομηχανική κλίμακα. Αυτό βέβαια προϋποθέτει κατάλληλα συστήματα μεταφοράς, πρόσβαση σε ειδικούς τόπους αποθήκευσης, νομικό πλαίσιο που να υποστηρίζει αυτή την δραστηριότητα αλλά και κοινωνική αποδοχή.

Από τεχνικής άποψης, αυτή η τεχνολογία δέσμευσης του CO₂ δεν είναι πιθανό να εφαρμοστεί σε βιομηχανικό επίπεδο πριν το 2020. Μέχρι τότε, είναι απαραίτητο να πραγματοποιηθούν εκτενείς έρευνες και δοκιμές πιλοτικής κλίμακας ώστε να αποκτηθεί εμπειρία και πρακτική γνώση. Αρκετές μελέτες έχουν ξεκινήσει αυτά τα χρόνια από το κλάδο της τσιμεντοβιομηχανίας, όπως για παράδειγμα ερευνητική εργασία από την ECRA (European Cement Research Academy) και πιλοτικές δοκιμές στην Καλιφόρνια και στην Ηνωμένο Βασίλειο.

Εκτός από την απόδοση που έχει ένα τέτοιο σύστημα, παράγοντας καθοριστικής σημασίας για της μελλοντικές εφαρμογές που μπορεί να αποκτήσει είναι το οικονομικό πλαίσιο. Παρότι αναμένεται το κόστος να μειωθεί στο μέλλον, εξαιτίας της τεχνικής και επιστημονικής προόδου, το τρέχον κόστος είναι πολύ υψηλό. Το κόστος κυμαίνεται από 20 έως 75 ευρώ ανά τόνο CO₂ που δεσμεύεται, αλλά η τιμή των 20 ευρώ ανά τόνο CO₂ μπορεί να συμβεί κάτω από πολύ ευνοϊκές συνθήκες και δεν είναι αντιπροσωπευτική.

5.5 Μερική Αντικατάσταση Κλίνκερ [11]

Το κλίνκερ είναι το κύριο συστατικό του τσιμέντου. Όταν αναμιγνύεται με γύψο και άλλα συστατικά (σε μικρό ποσοστό) και αντιδρά με το νερό σκληραίνει και αποκτά αντοχή. Εκτός από το κλίνκερ, και κάποια ορυκτά

συστατικά έχουν υδραυλικές ιδιότητες όταν αναμιγνύονται με κλίνκερ και γύψο. Τέτοια ορυκτά είναι η σκωρία υψικαμίνου, η ιπτάμενη τέφρα και ηφαιστειογενή υλικά. Αυτά τα υλικά μπορούν να αντικαταστήσουν ποσοστό κλίνκερ, μειώνοντας την παραγωγή του και την ποσότητα CO₂ που παράγεται.

Το περιεχόμενο του τσιμέντου σε κλίνκερ μπορεί να έχει μεγάλο εύρος, αλλά το Ordinary Portland Cement περιέχει έως και 95% κλίνκερ. Το 2006 ο μέσος όρος του ποσοστού κλίνκερ στο τσιμέντο ήταν 78% και συγκεκριμένα παρήχθησαν πάνω από 500 εκ. τόνοι υλικών που αντικαθιστούν το κλίνκερ για 2400 εκ. τόνους τσιμέντου.

Τα πιο ευρέως χρησιμοποιούμενα συμπληρωματικά υλικά, που έχουν συγκεντρώσει το μεγαλύτερο ερευνητικό ενδιαφέρον φαίνονται στον πίνακα 5.1.

Πίνακας 5.1 Διαθέσιμα συμπληρωματικά υλικά [11]

Συμπληρωματικό Υλικό	Πηγή	Θετικά	Περιορισμοί	Ετήσια παραγωγή
Σκωρία υψικαμίνου	Παραγωγή σιδήρου και χάλυβα	Υψηλότερες τελικές αντοχές και βελτιωμένη χημική αντίσταση	Χαμηλότερες πρώιμες αντοχές και υψηλότερη απαίτηση ηλεκτρικής ενέργειας για άλεση	200 εκ. τόνοι (2006)
Ιπτάμενη τέφρα	Καύση λιγνίτη	Χαμηλότερη απαίτηση σε νερό, βελτιωμένη εργασιμότητα, υψηλότερες τελικές αντοχές, καλύτερη ανθεκτικότητα	Χαμηλότερες πρώιμες αντοχές, η διαθεσιμότητα μπορεί να αλλάξει αν συμβούν αλλαγές στα καύσιμα που χρησιμοποιούνται για την παραγωγή ενέργειας	500 εκ. τόνοι (2006)
Φυσικές ποζολάνες	Ηφαίστεια, ιζηματογενείς βράχοι.	Συνεισφέρει στην ανάπτυξη αντοχών, βελτιωμένη εργασιμότητα, υψηλότερες τελικές αντοχές και βελτιωμένη χημική αντίσταση	Μείωση πρώιμων αντοχών, οι ιδιότητες του τσιμέντου μπορεί να διαφοροποιούνται σημαντικά	300 εκ. τόνοι (2003), αλλά μόνο το 50% αξιοποιήθηκε
Τεχνητές ποζολάνες	Ειδική παραγωγή	Όμοια με τις φυσικές ποζολάνες	Η έψηση απαιτεί περισσότερη θερμική ενέργεια αυξάνοντας τις εκπομπές CO ₂	-
Ασβεστόλιθος	Εξόρυξη	Βελτιωμένη εργασιμότητα	Για την διατήρηση των αντοχών ίσως χρειάζεται περισσότερη ηλεκτρική ενέργεια για άλεση	-

Ορισμένοι περιορισμοί που υπάρχουν σχετικά με αυτά τα υλικά είναι: [11]

1. Η διαθεσιμότητα τους
2. Η αύξηση των τιμών τους
3. Οι ιδιότητες που προσδίδουν στο τσιμέντο
4. Η προβλεπόμενη εφαρμογή του τσιμέντου
5. Τα πρότυπα που ισχύουν για το τσιμέντο

5.6 Τσιμέντα Χαμηλής Κατανάλωσης Ενέργειας

5.6.1 Βοηθητικά Έψησης και Ευτηκτικά Υλικά (Fluxes και Mineralizers)

Τα βοηθητικά έψησης (fluxes) είναι ουσίες που μειώνουν τη θερμοκρασία σχηματισμού της υγρής φάσης και/ή αυξάνουν την ποσότητα υγρού σε δεδομένη θερμοκρασία. Τα ευτηκτικά υλικά (mineralizers) επιταχύνουν τον ρυθμό αντίδρασης και προωθούν τον σχηματισμό του αλίτη στην υγρή φάση, μειώνοντας το όριο σταθερότητάς του κάτω από τους 1250°C, [20]. Οι ουσίες αυτές είναι δυνατό να χρησιμοποιηθούν σε ποσοστό μέχρι 3% και ως τέτοιες ενώσεις αναφέρονται στην βιβλιογραφία, ενώσεις του φθορίου ή φθοροπυριτικών παραγώγων και ενώσεις μετάλλων όπως αυτές των ψευδαργύρου (Zn), χαλκού (Cu), και κοβαλτίου (Co), [21].

Τα βοηθητικά έψησης και τα ευτηκτικά υλικά χρησιμοποιούνται συχνά στην κατασκευή τσιμέντου, αλλά συνήθως με σκοπό τη βελτίωση των χαρακτηριστικών καύσης συγκεκριμένων συστατικών. Οι Klemm και Skalny (1977) ισχυρίστηκαν ότι μπορεί να επιτευχθεί μείωση της θερμοκρασίας έψησης κατά 100-200°C με αυτό τον τρόπο, με εξοικονόμηση ενέργειας 625kJ/kg (150kcal/kg). Όμως, αυτή η εκτίμηση θεωρήθηκε πολύ υψηλή από τους Christensen and Johansen (1979) και Gardeik (1981), οι οποίοι υπολόγισαν ότι η εξοικονόμηση ενέργειας είναι μόνο 100-150kJ/kg. Παρόλα αυτά, αν παράλληλα μειωθεί η θερμοκρασία έψησης, τότε η εξοικονόμηση ενέργειας θα είναι ελαφρώς μεγαλύτερη. [5]

5.6.2 Τσιμέντα Αλινίτη [5]

Τα τσιμέντα αλινίτη αναπτύχθηκαν το 1970 στην Ρωσία χρησιμοποιώντας ειδική τεχνολογία και είναι εμπορικά διαθέσιμα. Ο αλινίτης είναι μία χλωροπυριτική ένωση που σχετίζεται στενά με τον αλίτη και έχει κατά προσέγγιση τον τύπο $\text{Ca}_{21}\text{Mg}(\text{Si}_{0.75}\text{Al}_{0.25}\text{O}_4)_8\text{O}_4\text{Cl}_2$ ή $\text{C}_{21}\text{MS}_6\text{A}\cdot\text{CaCl}_2$ σύμφωνα με τους συμβολισμούς που ακολουθούνται στην χημεία του τσιμέντου. Ένα κλίνκερ αλινίτη περιέχει 3-4% κατά βάρος χλωριόντων και σχηματίζει 60-80 wt.% αλινίτη, 10-30 wt.% μπελίτη, 5-10 wt.% χλωροαργιλικό ασβέστιο ($\text{C}_{11}\text{A}_7\cdot\text{CaCl}_2$) και 2-10 wt.% φερριτικό διασβέστιο. Σύμφωνα με έρευνες που έχουν διεξαχθεί, το CaCl_2 μειώνει τη θερμοκρασία ασβεστοποίησης του ανθρακικού ασβεστίου και προωθεί τον σχηματισμό σπουρίτη ($\text{Ca}_5(\text{SiO}_4)_2\text{CO}_3$) και χλωροαργιλικού ασβεστίου σε χαμηλές θερμοκρασίες.

Ο αλινίτης αντιδρά έντονα με το νερό και είναι αρκετά πιο δραστικός από τον αλίτη, αλλά σχηματίζει παρόμοια προϊόντα ενυδάτωσης. Όμως, χλωριόντα απελευθερώνονται κατά την ενυδάτωση και υποβοηθούν την διάβρωση του χάλυβα, που χρησιμοποιείται στο οπλισμένο σκυρόδεμα.

5.6.3 Μπελιτικά Τσιμέντα [5]

Τα τελευταία 20 χρόνια έχει παρατηρηθεί αξιοσημείωτο ενδιαφέρον για την ανάπτυξη χρήσιμων τσιμέντων με βασική φάση αυτή του μπελίτη. Τα πλεονεκτήματα αυτών των τσιμέντων είναι τα ακόλουθα:

1. Χαμηλότερη θερμοκρασία κλινκεροποίησης.
2. Σχηματίζονται μικρότερες ποσότητες διοξειδίου του άνθρακα ανά τόνο κλίνκερ.
3. Χρήση χαμηλότερης ποιότητας ασβεστόλιθου.
4. Χρησιμοποίηση καυσίμων χαμηλότερης θερμικής αξίας.
5. Δημιουργείται μία πιο ανθεκτική πάστα τσιμέντου, αφού σχηματίζεται λιγότερο υδροξείδιο του ασβεστίου και περισσότερο C-S-H.

Το κύριο μειονέκτημα αυτών των τσιμέντων είναι ο χαμηλός ρυθμός αύξησης της αντοχής εξαιτίας του βραδύ ρυθμού ενυδάτωσης της φάσης $\beta\text{-C}_2\text{S}$. Οι στρατηγικές για να ξεπεραστεί αυτή η δυσκολία είναι:

1. Πολύ γρήγορη ψύξη για να σχηματιστεί πιο δραστικό $\beta\text{-C}_2\text{S}$
2. Σταθεροποίηση της δομής $\alpha'\text{-C}_2\text{S}$
3. Σχηματισμός υψηλά δραστικού $\beta\text{-C}_2\text{S}$ σε χαμηλή θερμοκρασία
4. Παρουσία επαρκών ποσοτήτων υψηλά δραστικών συστατικών, όπως αλίτη ή γελεμίτη, ώστε να υπάρξουν επαρκείς πρώιμες αντοχές

5.6.4 Θειοαλουμινικά Τσιμέντα (CSA)

Τα τσιμέντα που περιλαμβάνουν άνυδρη ασβεστο-θειοαλουμινική φάση (γελεμίτης, C_4A_3S) σαν κύριο συστατικό παράγονται εμπορικά σε αρκετές χώρες. Ενώ τα τσιμέντα CSA δεν είναι ευρέως διαδεδομένα στην Ευρώπη και στην Αμερική, παράγονται, χρησιμοποιούνται και τυποποιούνται στην Κίνα εδώ και 30 χρόνια, [9]. Το κύριο συστατικό τους, ο γελεμίτης, είναι ένα ιδιαίτερα δραστικό συστατικό που αντιδρώντας με θειικό ασβέστιο σχηματίζει ετρινγκίτη, ένα συστατικό που παρέχει υψηλές πρώιμες αντοχές. Εναλλακτικά, παρουσία ασβεστόλιθου, ο σχηματισμός ετρινγκίτη είναι βραδύτερος αλλά εντονότερος. [5]

Τα θειοαλουμινικά κλίνκερ μπορούν να οδηγήσουν σε τσιμέντα με παρόμοιες ιδιότητες με αυτές των τσιμέντων Portland, ενώ έχουν πολύ χαμηλότερες εκπομπές CO_2 . Επίσης, απαιτούν λιγότερη κατανάλωση θερμότητας σε σύγκριση με τα τσιμέντα Portland και κατά την διεργασία παραγωγής τους η θερμοκρασία κυμαίνεται μέχρι τους 1250-1350°C, 200°C λιγότερο από ότι στο τσιμέντο Portland.

Το κλίνκερ αλέθεται με κατάλληλη ποσότητα γύψου ώστε να επιτευχθεί η απαιτούμενη προδιαγραφή σε ποσοστό γελεμίτη και να αποκτήσει το τσιμέντο υψηλές αντοχές και ταχεία σκλήρυνση. Οι αντοχές σε θλίψη κυμαίνονται από 35 έως 55MPa μετά από μία μέρα και 55-70 MPa μετά από 28 ημέρες, γεγονός το οποίο αποδεικνύει ότι τα τσιμέντα CSA έχουν ίσες αποδόσεις αντοχών με τα τσιμέντα Portland. [16]

Στον πίνακα 5.2 παρατίθενται οι τιμές των εκπομπών CO_2 κατά την διάσπαση των κύριων φάσεων του τσιμέντου, όπως υπολογίζονται σύμφωνα με την στοιχειομετρία των χημικών αντιδράσεων.

Πίνακας 5.2 Εκπομπές CO_2 ανά τόνο κλίνκερ που παράγεται [17, 64]

Συστατικό	kg CO_2 /t συστατικού
C_3S	579
C_2S	512
C_3A	489
C_3AF	362
CaO	786
CS	379
C_4A_3S	216

Η παραγωγή ενός τόνου κλίνκερ Portland που αποτελείται από 60wt% C_3S , 20wt% C_2S , 10wt% C_3A και 10wt% C_4AF απελευθερώνει 0,54t CO_2 . Ωστόσο, αν θεωρήσουμε ένα θειοαλουμινικό τσιμέντο (πίνακας 5.3), η παραγωγή ενός τόνου κλίνκερ απελευθερώνει 0,27t CO_2 . Κατά συνέπεια, υπολογίζεται 50% μείωση των εκπομπών διοξειδίου του άνθρακα εξαιτίας των διαφορετικών χημικών αντιδράσεων που λαμβάνουν μέρος. [3]

Πίνακας 5.3 Σύσταση τυπικού θειοαλουμινικού κλίνκερ [3]

Συστατικό	Περιεκτικότητα (wt%)
C_4A_3S	50
C_2S	25
C_4AF	10
CS	15

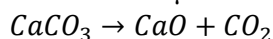
Η ετήσια κατανάλωση ενέργειας μιας βιομηχανίας τσιμέντου και οι εκπομπές CO_2 από την εξόρυξη των πρώτων υλών μέχρι την τελική πώληση του σκυροδέματος φαίνεται στον πίνακα 5.4.

Πίνακας 5.4 Ετήσια κατανάλωση ενέργειας και εκπομπές CO₂ κατά την παραγωγή του τσιμέντου και του σκυροδέματος [9, 18]

	Κατανάλωση ηλεκτρικής ενέργειας		Εκπομπές CO ₂	
	10 ⁹ kJ	%	10 ⁶ tones	%
Πρώτες ύλες: Εξόρυξη και Άλεση				
Πρώτες ύλες τσιμέντου	3,817	0,7	0,36	0,3
Υλικά σκυροδέματος	14,287	2,6	1,28	1,2
Παραγωγή Τσιμέντου				
Άλεση πρώτων υλών	8,346	1,5	1,50	1,4
Καύσιμα	410,464	74,0	38,47	36,8
Χημικές αντιδράσεις			48,35	46,3
Τελική άλεση	24,057	4,3	4,32	4,1
Παραγωγή Σκυροδέματος				
Ανάμιξη	31,444	5,7	5,65	5,4
Μεταφορά	61,933	11,2	4,53	4,3
Σύνολο	554,409	100	104,50	100

Ο κλίβανος και ο βοηθητικός εξοπλισμός (προθερμαντήρες κλπ.) που χρησιμοποιούνται για την παραγωγή του κλίνκερ καθορίζουν το 83,1% των εκπομπών CO₂. Αυτές οι εκπομπές παράγονται κυρίως από δύο μηχανισμούς:

1. Τη διάσπαση του ανθρακικού ασβεστίου για την παραγωγή του οξειδίου του ασβεστίου που καταλαμβάνει περίπου το 46,3% των συνολικών εκπομπών:



2. Την καύση των καυσίμων ώστε να διατηρηθεί η υψηλή θερμοκρασία στον κλίβανο για την επίτευξη των χημικών αντιδράσεων που καταλαμβάνει το 36,8% των εκπομπών CO₂.

Η αντίδραση ασβεστοποίησης του ανθρακικού ασβεστίου ($CaCO_3 \rightarrow CaO + CO_2$) παράγει 0,785 τόνους CO₂ ανά τόνο CaO (0,48 τόνους CO₂ ανά τόνο τσιμέντου). Δεν υπάρχει κανένας τεχνολογικός ή φυσικός τρόπος για τη μείωση των εκπομπών αυτής της αντίδρασης. Μία μέση τιμή της περιεκτικότητας το CaO στο τσιμέντο είναι 61%. [9]

Η παραγωγή του τσιμέντου είναι μια ενεργειακά απαιτητική διεργασία και είναι σημαντικό να εκτιμηθεί η ποσότητα των εκπομπών CO₂ που προέρχεται από την κατανάλωση καυσίμων με σκοπό την επίτευξη τόσο υψηλών θερμοκρασιών στον κλίβανο. Η εκτίμηση αυτή δεν είναι εύκολο να γίνει με ακρίβεια, καθώς το επίπεδο των εκπομπών CO₂ που προέρχεται από την καύση των καυσίμων εξαρτάται από τον εξοπλισμό του κάθε εργοστασίου και το είδος των καυσίμων που χρησιμοποιούνται. Ο Gartner (2004) δημοσίευσε μία εκτίμηση των 0,28 τόνων CO₂ ανά τόνο κλίνκερ που παράγεται αν υποθέσουμε ότι χρησιμοποιείται καλής ποιότητας λιθάνθρακας ως καύσιμο και λαμβάνοντας υπόψιν ενεργειακή απόδοση σύγχρονου κλίβανου. Ο McCaffrey (2002) δήλωσε ότι 0,34 τόνοι CO₂ ανά τόνο κλίνκερ απελευθερώνονται στην ατμόσφαιρα εξαιτίας της καύσης άνθρακα στον κλίβανο. Μείωση στις εκπομπές CO₂ από την καύση καυσίμων μπορεί να επιτευχθεί με διαφορετικές στρατηγικές, όπως με μείωση της θερμοκρασίας κλινκερινοποίησης. Σε αυτή την περίπτωση συμπεριλαμβάνονται τα θειοαλουμινικά τσιμέντα, όπου η θερμοκρασία στον κλίβανο φτάνει τους 1250°C, περίπου 200°C χαμηλότερο από το τσιμέντο Portland, με παράλληλη μείωση των εκπομπών CO₂ μέχρι 0,04 τόνους CO₂ ανά τόνο θειοαλουμινικού κλίνκερ. [3]

Οι εκπομπές CO₂ που προέρχεται από την κατανάλωση ηλεκτρικής ενέργειας για την άλεση κατά την παραγωγή κλίνκερ OPC δεν είναι αμελητέες. Υπολογίζεται ότι παράγονται 0,09 τόνοι CO₂ ανά τόνο κλίνκερ, υποθέτοντας ότι χρησιμοποιούνται ορυκτά καύσιμα για την παραγωγή ηλεκτρισμού (McCaffrey, 2002). Επίσης, παρατηρείται εξοικονόμηση ενέργειας κατά την άλεση του κλίνκερ CSA σε σύγκριση με το OPC, αφού οι χαμηλότερες θερμοκρασίες καύσης οδηγούν σε ένα κλίνκερ το οποίο είναι γενικά ευκολότερο στην άλεση. Επομένως, η μείωση στην κατανάλωση ηλεκτρισμού οδηγεί σε μείωση κατά 0,02 τόνους CO₂. [3]

Συνολικά, η παραγωγή ενός τόνου κλίνκερ τύπου OPC απελευθερώνει το μέγιστο 0,98 τόνους CO₂, ενώ η παραγωγή ενός τόνου κλίνκερ τύπου CSA απελευθερώνει από 0,25 έως 0,35 τόνους CO₂ ανάλογα με την σύστασή του. [3]

Κεφάλαιο 6

Θειοαλουμινικό Τσιμέντο (Sulfoaluminate cement-CSA)

6.1 Ιστορικά Στοιχεία [22]

Τα CSA τσιμέντα πρωτοεμφανίστηκαν σε βιομηχανική κλίμακα στην Κίνα ως “Third Cement Series” το 1970. Τα τσιμέντα “Third Cement Series” περιείχαν τις φάσεις C_4A_3S , C_2S , C_4AF , και θειικό ασβέστιο (CS και CSH_2), με διαφορετικές αναλογίες ανάλογα με την εφαρμογή. Στην Κίνα, τα CSA τσιμέντα παράγονται με παρόμοια μέθοδο παραγωγής με τα τσιμέντα Portland αλλά με ελαφρώς χαμηλότερη θερμοκρασία έψησης, $1325^\circ C$. Η παγκόσμια παραγωγή των CSA τσιμέντων στην Κίνα εκτιμάται ότι ήταν 1 εκατομμύριο τόνοι το 1997. Αυτά τα τσιμέντα παρουσιάζουν ταχεία πήξη, υψηλές πρώιμες αντοχές και μειωμένη συρρίκνωση εξαιτίας της ταχείας αντίδρασης του γελεμίτη C_4A_3S και της φύσης του ετρινγκίτη (προϊόν ενυδάτωσης του γελεμίτη). Ακόμα, τα CSA τσιμέντα έχουν χρησιμοποιηθεί σε εφαρμογές με προκατασκευασμένο σκυρόδεμα και κρύα περιβάλλοντα και έχουν δείξει χαμηλή διαπερατότητα, χαμηλή αλκαλικότητα, καλή ανθεκτικότητα και αντοχή συγκρίσιμη με εκείνη των τσιμέντων Portland.

Παρόλο αυτά, αν και το ενδιαφέρον για τα CSA τσιμέντα ολοένα και αυξάνεται, η βιομηχανική παραγωγή είναι περιορισμένη στην Κίνα. Ένα βασικό πρόβλημα που αντιμετωπίζουν οι βιομηχανίες τσιμέντου είναι το κόστος και η διαθεσιμότητα των πρώτων υλών. Κοιτάσματα που περιέχουν οξείδια του ασβεστίου και πυριτίου είναι άφθονα σε όλο τον κόσμο, καθιστώντας έτσι δυνατή την παραγωγή τσιμέντου Portland με χαμηλό κόστος πρώτων υλών στις περισσότερες περιοχές. Όμως, τα CSA τσιμέντα περιέχουν υψηλό ποσοστό της φάσης C_4A_3S , που απαιτεί μεγαλύτερο ποσοστό οξειδίου του αλουμινίου σε σύγκριση με το τσιμέντο Portland. Τα κοιτάσματα βωξίτη είναι εκείνα που χρησιμοποιούνται κυρίως για την παραλαβή του αλουμινίου, αλλά είναι ακριβά και δεν είναι ευρέως διαδεδομένα. Έτσι, μελετώνται εναλλακτικές πρώτες ύλες για την παραγωγή αυτού του είδους τσιμέντου, καθώς το αυξανόμενο κόστος των πρώτων υλών περιορίζει την βιωσιμότητά του.

6.2 Γενικά Χαρακτηριστικά

Μία μέθοδος για τη μείωση της κατανάλωσης ενέργειας και των εκπομπών CO_2 κατά την διεργασία παραγωγής τσιμέντου είναι η τροποποίηση των φάσεων που σχηματίζονται ώστε να έχουν χαμηλότερο περιεχόμενο σε ασβεστόλιθο και συνεπώς ανθρακικό ασβέστιο. Ο πίνακας 6.1 δείχνει το περιεχόμενο σε ασβεστόλιθο των επιμέρους φάσεων του τσιμέντου. [22]

Πίνακας 6.1 Περιεχόμενο ασβεστόλιθου στις φάσεις του τσιμέντου [22]

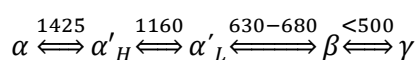
Φάση	Περιεχόμενο σε CaO (weight%)
C_3S	73.7
C_2S	65.1
C_3A	62.2
C_4AF	46.2
C_4A_3S	36.7

Όπως φαίνεται στον πίνακα, ο αλίτης (C_3S), που κατακτά την κυρίαρχη θέση στο τσιμέντο Portland, έχει το μεγαλύτερο ποσοστό ασβεστόλιθου και απαιτεί την υψηλότερη θερμοκρασία έψησης. Όπως αναφέρθηκε και στο προηγούμενο κεφάλαιο, αντικαθιστώντας την φάση του αλίτη με την μπελιτική φάση (C_2S) είναι δυνατόν να επιτύχουμε μείωση της καταναλισκόμενης ενέργειας και των εκπομπών CO_2 , εφόσον το περιεχόμενο σε ασβεστόλιθο μειώνεται όπως και η θερμοκρασία έψησης. Ταυτόχρονα, οι μακροπρόθεσμες ιδιότητες παραμένουν ικανοποιητικές. Παρ' όλα αυτά, υπάρχουν αμφιβολίες σχετικά με τις πρώιμες αντοχές εξαιτίας της αργής αντίδρασης ενυδάτωσης του C_2S . [22]

Προκειμένου να αντισταθμιστεί η αργή ταχύτητα αντίδρασης του C_2S , εντάσσεται μία νέα φάση, με μεγάλη ταχύτητα ενυδάτωσης, η ασβεστο-θειοαλουμινική φάση (Ye'elimite, $Ca_4(AlO_2)_6SO_4$, $C_4A_3\$$). Η φάση $C_4A_3\$$ είναι γνωστή σαν συστατικό Klein και εφευρέθηκε από τον Alexander Klein το 1966 σαν πρόσθετο στο τσιμέντο Portland ώστε να δημιουργήσει διογκούμενο τσιμέντο (expansive cement). Αυτή η φάση έχει χαμηλότερη περιεκτικότητα σε ασβεστόλιθο (36.7%) σε σχέση με όλες τις υπόλοιπες φάσεις. Οι κύριες φάσεις σε ένα θειοαλουμινικό τσιμέντο είναι ο γελεμίτης $C_4A_3\$$ και ο μπελίτης C_2S . [22, 23]

Ένα CSA τσιμέντο, εκτός από τις παραπάνω φάσεις, περιέχει την φερριτική φάση (C_4AF) και θειικό ασβέστιο ($CaSO_4$) είτε με την μορφή ανυδρίτη στο κλίνκερ, είτε με την μορφή γύψου ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$) μετά την έψηση, είτε με συνδυασμό των δύο παραπάνω. Η φάση C_3A συνήθως δεν σχηματίζεται στα CSA τσιμέντα εξαιτίας της χαμηλότερης θερμοκρασίας έψησης, όμως άλλες φάσεις με αλουμίνιο μπορεί να σχηματιστούν ανάλογα με τις πρώτες ύλες. Τέτοιες φάσεις μπορεί να είναι οι $C_{12}A_7$ (μαγενίτης), CA , και C_2AS . Κάποιες άλλες δευτερεύουσες φάσεις είναι ο τερνεσίτης ($C_5S_2\$$) και η ελευθέρα άσβεστος (C). Τα τσιμέντα CSA, σε αντίθεση με τα τσιμέντα Portland, δεν έχουν ένα καθορισμένο εύρος περιεκτικότητας φάσεων. Αναφέρονται κυρίως σε τσιμέντα με βασικές φάσεις τον γελεμίτη και τον μπελίτη και με δευτερεύουσες φάσεις των οποίων η ποσότητα ποικίλει σημαντικά. [22]

Η μπελιτική φάση αρχίζει να σχηματίζεται στους $1100^\circ C$ και σε υψηλότερη θερμοκρασία ενώνεται με την αλούμινα και σχηματίζει τη φάση C_6AF_2 . Για να παραμείνει ο γελεμίτης και για να αποφευχθεί η διάσπασή του, όπως και η διάσπαση του θεικού ασβεστίου, η θερμοκρασία έψησης διατηρείται μέχρι και τους $1300^\circ C$. Ο μπελίτης συχνά παρουσιάζεται στην β - C_2S κρυσταλλική δομή, αλλά κάποιες φορές συναντάται και στην α - C_2S . Η κρυσταλλική δομή ανάλογα με την θερμοκρασία είναι: [24]



Ο μπελίτης, όπως και ο τερνεσίτης ($C_5S_2\$$), έχει μικρή συνεισφορά στις πρώιμες αντοχές που αναπτύσσονται κατά την ενυδάτωση, αλλά ευθύνεται για τις τελικές αντοχές του τσιμέντου. Ο τερνεσίτης μπορεί να σχηματιστεί σαν ενδιάμεση φάση, στην θερμοκρασία των $900^\circ C$ και διασπάται στους $1200-1280^\circ C$ προς σχηματισμό των C_2S και $CaSO_4$.

Οι κύριες φάσεις ενός CSA είναι: [23, 25]

- ✓ Γελεμίτης ($C_4A_3\$$): περισσότερο από 50%
- ✓ Μπελίτης (C_2S)
- ✓ Φερρίτης (C_4AF)
- ✓ Ανυδρίτης ($C\$$)
- ✓ Γκελενίτης (C_2AS)
- ✓ Μαγενίτης ($C_{12}A_7$)
- ✓ Αργιλικό τριασβέστιο (C_3A)

Όλες οι φάσεις ενός τσιμέντο CSA είναι σταθερές σε θερμοκρασία περίπου $1250^\circ C$, δηλαδή $200^\circ C$ λιγότερο από ότι σε ένα τσιμέντο Portland. Η χαμηλότερη θερμοκρασία έψησης όχι μόνο μειώνει την κατανάλωση ενέργειας και τις εκπομπές CO_2 , αλλά επίσης οδηγεί σε πιο εύθρυπτο κλίνκερ (εξαιτίας του υψηλού πορώδους), γεγονός το οποίο μειώνει την απαιτούμενη ενέργεια για άλεση. Επίσης, οι υψηλές απαιτήσεις σε θειικά επιτρέπουν την χρήση βιομηχανικών αποβλήτων/παραπροϊόντων σαν πρώτες ύλες στην παραγωγή CSA τσιμέντων. Τέτοια απόβλητα μπορεί να είναι η τέφρα ρευστοποιημένης κλίνης ή η λάσπη αποθείωσης απαερίων. Όμως, αυτά τα βιομηχανικά απόβλητα δεν μπορούν να χρησιμοποιηθούν σαν πρώτες ύλες ή συμπληρωματικά υλικά (Supplementary Cementing Materials, SCMs) για την αντικατάσταση ποσότητας τσιμέντου Portland εξαιτίας της υψηλής περιεκτικότητάς τους σε θειικά. Παρ' όλα αυτά, η φάση C_4AF των CSA τσιμέντων επιτρέπει την χρήση βιομηχανικών αποβλήτων με περιεχόμενο σιδήρου σαν πρώτες ύλες. Η χρησιμοποίηση των βιομηχανικών αποβλήτων συνεισφέρει στην μείωση του περιβαλλοντικού αποτυπώματος της διεργασίας παραγωγής τσιμέντου καθώς διαφορετικά τα απόβλητα αυτά θα απορρίπτονταν σε χώρους υγειονομικής ταφής. [22]

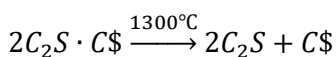
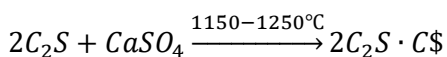
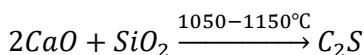
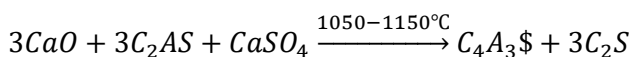
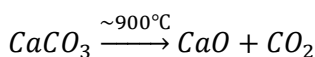
6.2.1 Θειοαλουμινικό Τσιμέντο με Τερνεσίτη [26]

Τα θειοαλουμινικά τσιμέντα περιλαμβάνουν δευτερεύουσες φάσεις όπως ο τερνεσίτης ($C_5S_2\$$), που είναι μία φάση με ασβέστιο, πυρίτιο και θείο, η οποία σχηματίζεται όταν περίσσεια γύψου προστίθεται στις πρώτες ύλες. Προηγούμενες έρευνες σε συστήματα που περιείχαν CaO , SiO_2 , Al_2O_3 και $CaSO_4$ υπέδειξαν ότι σε θερμοκρασία περίπου $1200^\circ C$, σχηματίζεται τερνεσίτης σαν ενδιάμεση φάση. Συγκεκριμένα, σε θερμοκρασίες από $1150^\circ C$ έως $1250^\circ C$, ο μπελίτης και ο ανυδρίτης αντιδρούν σχηματίζοντας τερνεσίτη, ο οποίος διασπάται στα δύο αυτά συστατικά σε θερμοκρασίες πάνω από $1250^\circ C$.

Η ενυδάτωση του τερνεσίτη είναι πολύ αργή αλλά γίνεται εντονότερη με την πάροδο του χρόνου. Παρ' όλα αυτά, αν και η ενυδάτωσή του είναι πολύ αργή, ο τερνεσίτης συνεισφέρει στις μηχανικές αντοχές του τσιμέντου, κυρίως στις τελικές. Η παρουσία μεγάλων ποσοτήτων τερνεσίτη έχει ως αποτέλεσμα μείωση των πρώιμων αντοχών, αλλά η ενυδάτωσή του αυξάνει την αντοχή μετά τις 56 ημέρες ενυδάτωσης.

6.3 Σχηματισμός Φάσεων [27]

Οι πρώτες ύλες που χρησιμοποιούνται για την παρασκευή θειοαλουμινικών τσιμέντων είναι ο βωξίτης, ο ασβεστόλιθος, η άργιλος και το θεικό ασβέστιο. Οι κύριες χημικές αντιδράσεις που συμβαίνουν στο σύστημα $CaO-SiO_2-Al_2O_3-SO_3$ κατά τον σχηματισμό του θειοαλουμινικού κλίνκερ συνοψίζονται παρακάτω:

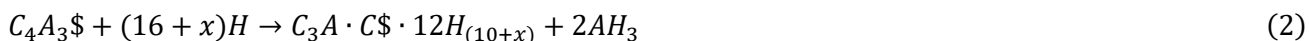


6.4 Ενυδάτωση

Κατά την προσθήκη νερού στο τσιμέντο, η πρώτη ενέργεια που συμβαίνει είναι η διαβροχή του τσιμέντου και η έναρξη της διάλυσης του γελεμίτη. Αμέσως μετά, λαμβάνει χώρα η ακόλουθη αντίδραση: [3, 28]



Αυτή η αντίδραση αντιστοιχεί στον σχηματισμό του ετρινγκίτη ($C_3A \cdot 3C\$ \cdot 32H$ ή AFt), με την αντίδραση του γελεμίτη με την γύψο και το νερό. Αυτή η αντίδραση μπορεί να πραγματοποιηθεί και με ανυδρίτη ή μπασσανίτη σε διαφορετικά ποσοστά. Αν το θεικό ασβέστιο καταναλωθεί, θα ξεκινήσει η αντίδραση (2): [3]



Σύμφωνα με αυτή την αντίδραση, η ενυδάτωση του γελεμίτη οδηγεί στον σχηματισμό μίας φάσης AFm και υδροξειδίου του αργιλίου. Η φάση AFm μπορεί να αποτελείται από διαφορετικά ποσοστά νερού, ανάλογα με τον χρόνο της ενυδάτωσης, το ποσοστό W/C και την αρχική σύσταση του τσιμέντου. [3]

Με προσθήκη υδροξειδίου του ασβεστίου σε συνδυασμό με θεικό ασβέστιο, πραγματοποιείται η ταχεία αντίδραση σχηματισμού του ετρινγκίτη (αντίδραση (3)). [3]



Το θειικό ασβέστιο που παρουσιάζεται ως αντιδρών στην εξίσωση (3) προέρχεται σε κάποιο βαθμό από την ενυδάτωση της μπελιτικής φάσης: [3]



Η ενυδάτωση της μπελιτικής φάσης (εξίσωση (4)) σχηματίζει, εκτός από πορτλαντίτη (CH ή Ca(OH)₂), και ένυδρο πυριτικό ασβέστιο, το οποίο συνεισφέρει στην ανάπτυξη των τελικών αντοχών του τσιμέντου. [3]

Στα θειοαλουμινικά τσιμέντα (CSA) η φάση του γελεμίτη είναι πιο ενεργή από ότι οι άλλες φάσεις, η C₂S, η C₄AF και η CA. Σύμφωνα με την σύσταση του κλίνκερ, και άλλα προϊόντα ενυδάτωσης μπορεί να σχηματιστούν όπως ο στρατλινγκίτης (C₂ASH₈) που σχηματίζεται σύμφωνα με την αντίδραση (5). [3]



Επίσης, ετρινγκίτης σχηματίζεται από υδροξείδιο του αργιλίου με βάση την παρακάτω αντίδραση: [3]



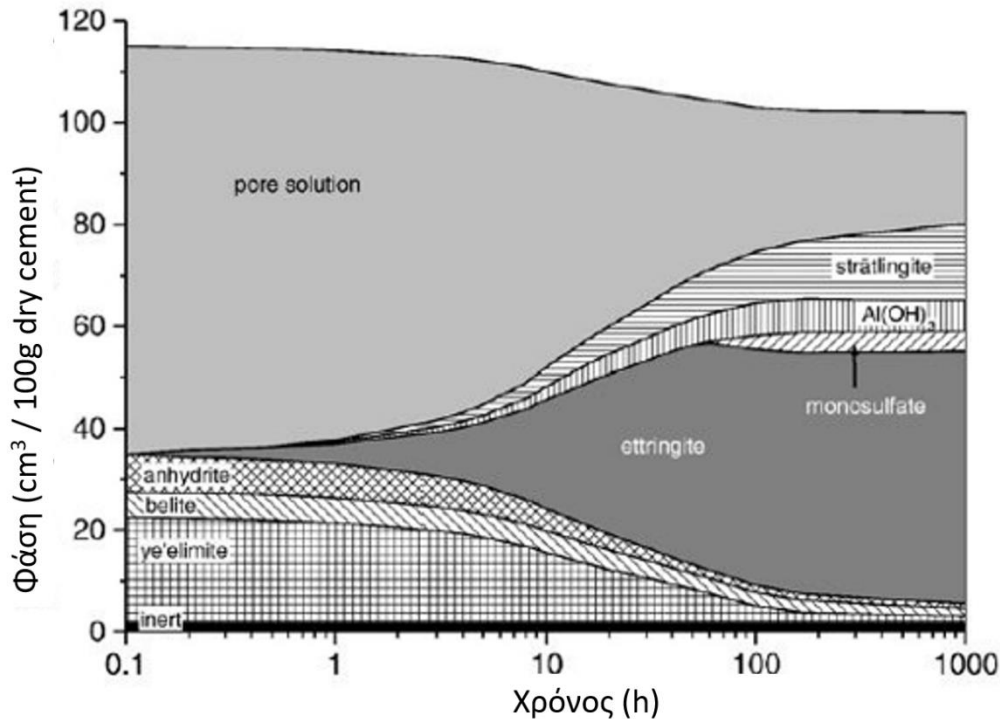
Επιπλέον, μικρότερης σύστασης φάσεις αντιδρούν με νερό ή θειικό ασβέστιο και συνεισφέρουν στην ταχεία σκλήρυνση του τσιμέντου, σύμφωνα με τις ακόλουθες αντιδράσεις: [3]



Όλες αυτές οι αντιδράσεις σχηματίζουν ετρινγκίτη και πραγματοποιούνται κατά τις πρώτες ώρες της ενυδάτωσης. Ανάλογα με τη διαθεσιμότητα του θειικού ασβεστίου, υπάρχουν εναλλακτικές αντιδράσεις για την άμεση ενυδάτωση αυτών των φάσεων: [3]



Το διάγραμμα 6.1 απεικονίζει την ανάπτυξη των φάσεων σε ένα θειοαλουμινικό τσιμέντο, με συνεχή ενυδάτωση. Οι κύριες φάσεις ενυδάτωσης είναι ο ετρινγκίτης, το μονοθεικό άλας, ο στρατλινγκίτης και το υδροξείδιο του αλουμινίου.



Διάγραμμα 6.1 Ανάπτυξη φάσεων σε CSA τσιμέντο (νερό/τσιμέντο=0,80) σε συνάρτηση του χρόνου ενυδάτωσης [29]

Ο χρόνος πήξης των θειοαλουμινικών τσιμέντων είναι μικρότερος σε σχέση με το τσιμέντο Portland και εξαρτάται κυρίως από το ποσοστό γελεμίτη και την δραστικότητα του θεικού ασβεστίου που προστίθεται. Οι τιμές που έχουν αναφερθεί κυμαίνονται από 30 λεπτά έως 4 ώρες [30, 31, 32].

6.4.1 Ρόλος των Περιεχομένων Θεικών Ιόντων [3]

Η ποσότητα και η δραστικότητα των περιεχομένων θεικών ιόντων στα θειοαλουμινικά τσιμέντα παίζει βασικό ρόλο στην ενυδάτωση του γελεμίτη και στην τελική απόδοση του υλικού. Η διαλυτότητα του θεικού ασβεστίου που προστίθεται στο κλίνκερ επηρεάζει το ποσοστό σχηματισμού των κύριων φάσεων ενυδάτωσης, όπως οι φάσεις AFt και AFm. Η αύξηση της ποσότητας του θεικού ασβεστίου παρέχει ασβέστιο και θεικά ιόντα για τον σχηματισμό μεγαλύτερων ποσοτήτων ετρινγκίτη. Αυτό ίσως οδηγήσει σε τάση για διόγκωση εξαιτίας του σχηματισμού της φάσης AFt κατά την διεργασία της σκλήρυνσης. Έτσι, ιδιαίτερη σημασία πρέπει να δοθεί κατά την ενυδάτωση των θειοαλουμινικών τσιμέντων, καθώς περιέχουν μεγάλα ποσοστά C_4A_3S . Από την άλλη πλευρά, χαμηλότερα ποσοστά θεικού ασβεστίου προωθούν τον σχηματισμό φάσεων AFm, αφού τα θεικά ιόντα μειώνονται, με αποτέλεσμα τη μειωμένη ρευστότητα και την αυξημένη απαίτηση νερού, η οποία μπορεί να οδηγήσει σε πρόωρη πήξη.

Ένα ακόμα σημαντικό ζήτημα σχετίζεται με τον τύπο του θεικού ασβεστίου που προστίθεται στο θειοαλουμινικό κλίνκερ: η γύψος, ο μπασσανίτης και ο ανυδρίτης. Η συμπεριφορά της πάστας τσιμέντου κατά την πήξη μπορεί να ελεγχθεί με την χρήση μπασσανίτη ή γύψου, τα οποία παρουσιάζουν μεγαλύτερη διαλυτότητα σε σχέση με τον ανυδρίτη. Οι πρώιμες αντοχές βελτιώνονται με την προσθήκη γύψου ως φορέα θεικών. Από την άλλη πλευρά, χαμηλής δραστικότητας θεικό ασβέστιο, όπως ο ανυδρίτης, προκαλεί έλλειψη ιόντων ασβεστίου και θείου στο διάλυμα των πόρων, οδηγώντας σε καθυστέρηση του σχηματισμού ετρινγκίτη και στην ανάπτυξη των αντοχών. Η αργή κινητική διάλυσης του ανυδρίτη ευνοεί τον σχηματισμό των σωματιδίων ετρινγκίτη που οδηγεί σε απώλεια πλαστικότητας, χαμηλότερους χρόνους πήξης και στο σχηματισμό χαμηλότερων πυκνών παστών, μειώνοντας έτσι τις πρώιμες αντοχές αλλά αυξάνοντας τις αντοχές στις 28 ημέρες.

6.4.2 Ρόλος του Λόγου W/C [3]

Ο λόγος W/C επηρεάζει την μικροδομή της πάστας, της μήτρας και του σκυροδέματος και προσδιορίζει την κατάλληλη ποσότητα νερού ώστε να ενυδατωθούν οι φάσεις του τσιμέντου. Η αναλογία ανάμεσα στο πορώδες και στον βαθμό ενυδάτωσης επηρεάζει έντονα την τελική απόδοση του σκυροδέματος. Με χαμηλό λόγο W/C το θειοαλουμινικό τσιμέντο αναπτύσσει πυκνότερη πορώδη δομή, καθώς ο διαθέσιμος χώρος για τα προϊόντα της ενυδάτωσης μειώνεται. Επιπλέον, οι πάστες που έχουν σχηματιστεί με χαμηλό λόγο W/C μπορεί να σχηματίσουν ρηγματώσεις, καθώς ο σχηματισμός του ετρινγκίτη απαιτεί υψηλή ποσότητα νερού. Αυτό το γεγονός είναι κρίσιμο για τις ιδιότητες διόγκωσης καθώς μεγάλη ποσότητα τσιμέντου παραμένει μη ενυδατωμένη μετά την πήξη. Έτσι, αν το τσιμέντο εκτεθεί σε νερό (από εξωτερική πηγή) μετά την πήξη, θα δημιουργηθεί διόγκωση και ρηγματώση εξαιτίας του σχηματισμού ετρινγκίτη. Από την άλλη πλευρά, η χρησιμοποίηση υψηλού λόγου W/C καθιστά το τσιμέντο σταθερό σε όλες τις διαστάσεις, ακόμα και με υψηλά ποσοστά γελεμίτη, επειδή το νερό του συστήματος είναι αρκετό για την αντίδραση του γελεμίτη, όμως η μικροδομή του τσιμέντου είναι περισσότερο πορώδης.

Το πορώδες της πάστας του τσιμέντου επηρεάζεται άμεσα από τον λόγο W/C. Χαμηλός λόγος W/C οδηγεί σε χαμηλό πορώδες, ενισχύοντας τις μηχανικές αντοχές, αν και στις πρώτες ώρες της ενυδάτωσης υπάρχει μία έλλειψη πλαστικότητας. Υψηλός λόγος W/C οδηγεί σε υψηλό πορώδες μικροδομές, οι οποίες ενδεχόμενα να έχουν ως αποτέλεσμα μικρότερες μηχανικές αντοχές. Θα πρέπει να σημειωθεί ότι κατά την ενυδάτωση των θειοαλουμινικών τσιμέντων έχουν χρησιμοποιηθεί αρκετά διαφορετικοί λόγοι W/C.

6.5 Ανθεκτικότητα Θειοαλουμινικού Τσιμέντου [16]

Το σκυρόδεμα που έχει παραχθεί από θειοαλουμινικό τσιμέντο θεωρείται ανθεκτικό συνδετικό μέσο. Ωστόσο, ανάλογα με το περιβάλλον στο οποίο εκτίθεται, θα πρέπει να λαμβάνονται υπόψη οι διάφοροι παράγοντες που μπορεί να επηρεάσουν την κατάστασή του. Κάποιοι από αυτούς τους παράγοντες είναι η ενανθράκωση και η παρουσία θεικών ή χλωριόντων, τα οποία διαχέονται στο πορώδες του υλικού. Τα θειοαλουμινικά τσιμέντα έχουν σχετικά χαμηλό πορώδες χάρη στον γρήγορο σχηματισμό προϊόντων ενυδάτωσης και έτσι, έχουν μεγαλύτερη αντοχή στην διάχυση ξένων συστατικών. Όσον αφορά την ενανθράκωση, η μείωση του λόγου W/C στα θειοαλουμινικά τσιμέντα έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση της αντίστασης στην ενανθράκωση, καθώς τότε δεν υπάρχει διαθέσιμο ελεύθερο νερό για να διαλύσει το CO₂. Ακόμα, η διάχυση θεικών σε θειοαλουμινικό σκυρόδεμα είναι πολύ πιθανό να δημιουργήσει διόγκωση εξαιτίας του σχηματισμού ετρινγκίτη. Πρακτικά, η έκταση της διόγκωσης δεν είναι σημαντική, καθώς το νερό έχει καταναλωθεί από τις πρώτες μέρες ενυδάτωσης.

6.6 Σύγκριση με Τσιμέντο Portland (OPC)

Η κατανάλωση ενέργειας για τον σχηματισμό του CSA κλίνκερ είναι πολύ χαμηλότερη από εκείνη του κλίνκερ Portland. Αυτό συμβαίνει εξαιτίας της χαμηλότερης θερμοκρασίας έψησης που απαιτείται, 1200-1300°C έναντι των 1450°C. Έπειτα, η εξοικονόμηση ενέργειας κατά την έψηση οφείλεται και στο χαμηλότερο ποσοστό CaO που παράγεται, εφόσον η ποσότητα του ασβεστόλιθου μειώνεται σημαντικά. Η κατανάλωση ενέργειας κατά την άλεση του CSA κλίνκερ είναι χαμηλότερη σε σχέση με το κλίνκερ Portland, καθώς το CSA κλίνκερ είναι πιο εύθρυπτο, ευάλεστο και πιο μαλακό από το Portland, εξαιτίας του μεγαλύτερου πορώδους του. Η εξοικονόμηση ενέργειας από την άλεση των πρώτων υλών ανέρχεται στο 28% και από την άλεση του κλίνκερ στο 40%. Τα παραπάνω φαίνονται συγκεντρωτικά στον πίνακα 6.2. [33]

Πίνακας 6.2 Περιβαλλοντικά και οικονομικά οφέλη των CSA τσιμέντων από τα τσιμέντα Portland [33]

Διεργασία	Παράμετρος	CSA	PC (CEM II)	Εξοικονόμηση σε σχέση με το PC
Έψηση	Θερμοκρασία	1200 °C	1450 °C	250°C
	Ποσό	0.3 t CaCO ₃ /t cement 1.25 t raw/t cement	0.85 t CaCO ₃ /t cement 1.6 t raw/t cement	0.55 t CaCO ₃ /t cement 0.35 t raw/t cement
Άλεση	Πρώτες ύλες	0,3 t CaCO ₃ /t cement Βωξίτης 10 %	0,85 t CaCO ₃ /t cement (16 kWh / t cem.)	~28%
	Κλίνκερ	~40% χαμηλότερη απαιτούμενη ενέργεια	Υψηλές απαιτήσεις ενέργειας (36 kWh/ t cem)	~40%
Εκπομπές CO ₂	Πρώτες ύλες (CaCO ₃)	0.3 t CaCO ₃ /t cement 0.132 t CO ₂ /t cem.	0.85 t CaCO ₃ /t cement 0.374 t CO ₂ /t cem.	0.242 t CO ₂ /t cem.
	Καύσιμα	90 kg CO ₂ /GJ 223 kg CO ₂ /t cem.	90 kg CO ₂ /GJ 279 kg CO ₂ /t cem.	20%

Επίσης, τα CSA τσιμέντα έχουν περιβαλλοντικά και οικονομικά οφέλη που σχετίζονται με τις εκπομπές CO₂. Σύμφωνα με την αντίδραση διάσπασης του ανθρακικού ασβεστίου (CaCO₃→CaO+CO₂) για κάθε ένα mole που διασπάται σχηματίζονται 44 γραμμάρια CO₂ και 56 γραμμάρια CaO. Το ποσό του διοξειδίου του άνθρακα ανά τόνο τσιμέντου που παράγεται υπολογίζεται σύμφωνα με την ποσότητα ανθρακικού ασβεστίου που χρησιμοποιείται και την στοιχειομετρία της αντίδρασης. Για το τσιμέντο Portland, το ποσό που εκπέμπεται ισούται με 0.374 t CO₂/t τσιμέντου (0.85 t CaCO₃/t τσιμέντου · 0.44), ενώ με την παραγωγή CSA τσιμέντου εξασφαλίζεται μείωση των εκπομπών κατά 0.242 t CO₂/t τσιμέντου. Εκτός από τις εκπομπές CO₂ από την διάσπαση του ανθρακικού ασβεστίου, σημαντική ποσότητα CO₂ εκπέμπεται και από την καύση των καυσίμων. Όπως φαίνεται στον παραπάνω πίνακα, για κάθε τόνο τσιμέντου παράγονται ταυτόχρονα 223 kg CO₂ (20% μείωση σε σύγκριση με το τσιμέντο Portland).

Τα CSA τσιμέντα παρουσιάζουν καλή αντίσταση σε θεικά ιόντα. Η μοναδική χημεία αυτών των υλικών οδηγεί στο σχηματισμό μίας σταθερής ένωσης, του ετρινγκίτη, η οποία είναι το βασικό προϊόν της ενυδάτωσης, μαζί με φάσεις AFm, C-S-H και γκιμπσίτη (Al(OH)₃). Για αυτό τον λόγο, οποιοδήποτε ποσό θεικών στο περιβάλλον δεν έχει αρνητική επίδραση στο σκυρόδεμα. Επίσης, τα τσιμέντα CSA εμφανίζουν υψηλή αδιαπερατότητα και χημική αντίσταση. [34]

Συγκεντρωτικά, τα πλεονεκτήματα των ασβεστο-θειοαλουμινικών τσιμέντων έναντι των τσιμέντων Portland είναι: [35]

1. Μείωση της κατανάλωσης ενέργειας κατά την διεργασία παραγωγής

Το κλίνκερ παρασκευάζεται σε χαμηλότερες θερμοκρασίες από ότι το PC (Portland Cement) και είναι πιο μαλακό, εύθρυπτο και ευάλεστο, με αποτέλεσμα να καταναλώνεται χαμηλότερη ενέργεια κατά το στάδιο της άλεσης.

2. Χαμηλότερες εκπομπές ρύπων κατά την παραγωγή

Σύμφωνα με υπολογισμούς που έχουν πραγματοποιηθεί επιτυγχάνονται έως και 40% λιγότερες εκπομπές διοξειδίου του άνθρακα από ότι κατά την παραγωγή των PC, εξαιτίας της μείωσης της ποσότητας ασβεστόλιθου.

3. Χαμηλή αλκαλικότητα

Το pH του διαλύματος των πόρων κυμαίνεται μεταξύ των τιμών 10 και 11,5, πολύ χαμηλότερο σε σχέση με τα PC, στα οποία είναι πάνω από 13. Αυτό οφείλεται στην διαφορετική χημεία ενυδάτωσης του CSA αφού δεν σχηματίζεται Ca(OH)₂, σε αντίθεση με τα PC. Τα κύρια προϊόντα ενυδάτωσης είναι ο ετρινγκίτης (3CaO·Al₂O₃·3CaSO₄·32H₂O) και η ενυδατωμένη αλούμινα (Al₂O₃·nH₂O) αλλά ταυτόχρονα μπορεί να συνυπάρχει και μονοθειϊκό άλας (3CaO·Al₂O₃·CaSO₄·12H₂O), ανάλογα με τα επίπεδα θείου στο σύστημα.

4. Υψηλές πρώιμες αντοχές

Σε κατάλληλες συνθήκες, και εφόσον έχει προστεθεί κατάλληλη ποσότητα γύψου, επιτυγχάνονται αποδεκτές ιδιότητες, όπως χρόνος πήξης και πρώιμες αντοχές από ότι στο τσιμέντο PC.

5. Καλή ανθεκτικότητα

Κάτω από κανονικές συνθήκες χρήσης παρουσιάζουν πολύ καλή ανθεκτικότητα, ιδιαίτερα οι θαλάσσιες κατασκευές.

6.7 Χρήσεις Θειοαλουμινικών Τσιμέντων

Η εμπορική παραγωγή των θειοαλουμινικών τσιμέντων, όπως έχει ήδη αναφερθεί, ξεκίνησε από την Κίνα. Αρχικά, τα τσιμέντα αυτά είχαν εξειδικευμένες εφαρμογές, όπως το προκατασκευασμένο σκυρόδεμα εξαιτίας της ταχείας ανάπτυξης αντοχών και η χρήση του σαν πρόσθετο σε τσιμέντα που παρουσίαζαν συρρίκνωση λόγω της τάσης του προς διόγκωση. Στις μέρες μας, υπάρχουν εμπορικά θειοαλουμινικά τσιμέντα που παράγονται σε μεγάλη κλίμακα από βιομηχανίες τσιμέντου, όπως η Buzzi-Unicem που ανήκει στην πολυεθνική εταιρεία Italcementi Group και Tangshan Polar Bear Building Materials. Παρ' όλα αυτά, η υψηλή απαίτηση οξειδίου του αλουμινίου καθιστά αυτό το τσιμέντο ακατάλληλο για να αντικαταστήσει το τσιμέντο Portland σε κατασκευές μεγάλης κλίμακας. Συνεπώς, τα τσιμέντα CSA χρησιμοποιούνται σε πιο εξειδικευμένες εφαρμογές και δεν προορίζονται για να αντικαταστήσουν το τσιμέντο Portland σύντομα. Η τιμή του θειοαλουμινικού τσιμέντου κυμαίνεται από 250-350€ ανά τόνο κλίνκερ ενώ η τιμή του τσιμέντου Portland είναι περίπου 100€ ανά τόνο κλίνκερ. [3]

Η ανάπτυξη και η έρευνα των τσιμέντων CSA έχουν δείξει ότι παρουσιάζουν χαρακτηριστικά συγκρίσιμα με του τσιμέντου Portland και θα μπορούσαν με την πάροδο του χρόνου να οδηγήσουν στη θέσπιση νέων κανονισμών και προτύπων ώστε να ενσωματωθούν στην αγορά. [16]

Τα θειοαλουμινικά τσιμέντα έχουν χρησιμοποιηθεί στις παρακάτω περιπτώσεις: [36]

- ✓ Επισκευές αυτοκινητοδρόμων και διαδρόμων αεροδρομίων
- ✓ Επισκευές καταστροφμάτων γεφυρών
- ✓ Ως πρόσθετο στο τσιμέντο Portland
- ✓ Σε κατασκευές
- ✓ Υπόστρωμα για βαφή
- ✓ Αυτοσυμπυκνούμενο σκυρόδεμα
- ✓ Κατάλληλο για χρήση σε θερμά και ψυχρά περιβάλλοντα

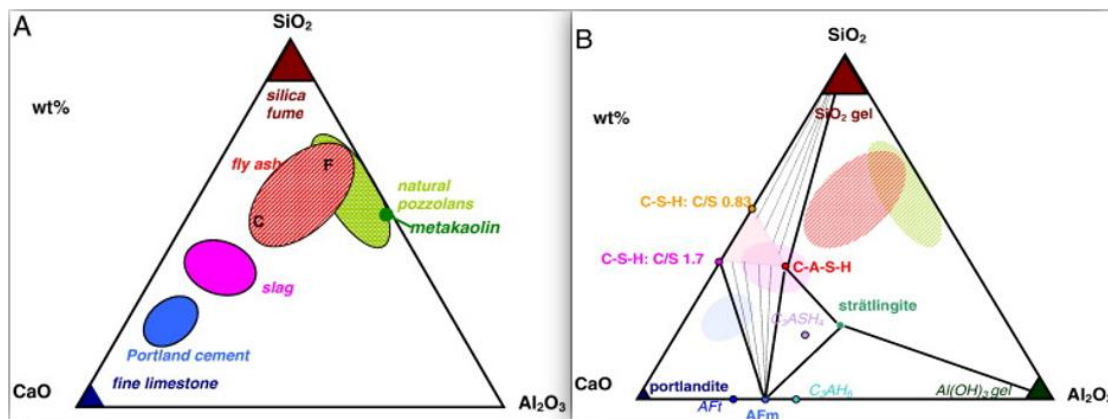
Κάποιες σημαντικές εφαρμογές στις οποίες έχει χρησιμοποιηθεί θειοαλουμινικό τσιμέντο είναι για επισκευές στο Πεντάγωνο, στο Διεθνές Αεροδρόμιο του Los Angeles, όπως και σε αυτοκινητόδρομο της Καλιφόρνιας όπου καλύφθηκαν 400 μίλια (630χλμ).

6.8 Συμπληρωματικά Υλικά

Τα CSA τσιμέντα παράγονται με συνδυασμό ασβεστόλιθου, αργίλου, βωξίτη και γύψου ώστε να προσδώσουν τα κατάλληλα οξείδια CaO , SiO_2 , Al_2O_3 , και SO_3 που απαιτούνται για των σχηματισμό των φάσεων. Όμως, εξαιτίας περιβαλλοντολογικών και οικονομικών περιορισμών, είναι επιθυμητό οι πρώτες ύλες να αποτελούνται από συνδυασμό φυσικών πρώτων υλών και βιομηχανικών αποβλήτων. [22]

Τα τελευταία χρόνια στην βιομηχανία τσιμέντου έχουν χρησιμοποιηθεί επιτυχώς αρκετά βιομηχανικά απόβλητα και παραπροϊόντα ως συμπληρωματικά υλικά. Τα υλικά αυτά είναι κυρίως: ασβεστόλιθοι χαμηλής ποιότητας, χαρτοπολτός, ασβεστούχα απόβλητα από μονάδες καθαρισμού νερού, λάσπη ανθρακικών από βιομηχανίες φυτοφαρμάκων, τέφρα καυσίμου τσιμεντοβιομηχανιών, σκωρία υψικαμίνου, ιπτάμενη τέφρα, τέφρα πυθμένα και λάσπη αποθείωσης απαερίων από μονάδες παραγωγής ενέργειας, ερυθρά ύλη, απόβλητα και στείρα ορυκτών και μεταλλευμάτων, υπολείμματα καταλυτών, άμμος χυτηρίων, απόβλητα διεργασιών παραγωγής λιγνίτη. [4]

Χαρακτηριστικό των συμπληρωματικών υλικών είναι η χαμηλότερη περιεκτικότητά τους σε οξείδιο του ασβεστίου, σε σχέση με το τσιμέντο Portland (Διάγραμμα 6.2). Αυτό έχει ως αποτέλεσμα να υπάρχουν διαφορές στα προϊόντα ενυδάτωσης, γεγονός που επηρεάζει την αντοχή και την ανθεκτικότητα του τσιμέντου.



Διάγραμμα 6.2 Τριαδικό διάγραμμα (Α) σύστασης υλικών και (Β) ενυδρων φάσεων [37]

Από τα παραπάνω διαγράμματα, ποιοτικά μπορούμε να συμπεράνουμε ότι με ανάμιξη τσιμέντου Portland με διοξείδιο του πυριτίου η ποσότητα του πορτλαντίτη θα μειωθεί ενώ θα σχηματιστεί περισσότερο C-S-H. Ομοίως, με προσθήκη ιπτάμενης τέφρας στο τσιμέντο Portland, η ποσότητα πορτλαντίτη μειώνεται, ενώ η ποσότητα του C-S-H και των φάσεων AFm αυξάνονται. [37]

Στον πίνακα 6.3 παρουσιάζονται κάποια από τα απόβλητα που μπορούν να χρησιμοποιηθούν στην παραγωγή τσιμέντου, τα οφέλη που προσδίδουν καθώς και το υλικό που αντικαθιστούν.

Πίνακας 6.3 Οφέλη από την αξιοποίηση αποβλήτων και παραπροϊόντων στην παραγωγή τσιμέντου [4]

Απόβλητο/Παραπροϊόν	Υλικό προ αντικατάσταση	Αποδιδόμενα οφέλη
Ασβεστόλιθος χαμηλής ποιότητας	Ασβεστόλιθος	Εξοικονόμηση αποθεμάτων ασβεστόλιθου, μείωση εκπομπών CO ₂
Ασβεστούχος λάσπη	Ασβεστόλιθος	Διατήρηση αποθεμάτων ασβεστόλιθου, βελτίωση απόδοσης άλεσης, εξισορρόπηση θεικών, μείωση εκπομπών CO ₂
Λάσπη από επεξεργασία ζάχαρης	Ασβεστόλιθος	Διατήρηση αποθεμάτων ασβεστόλιθου, μείωση εκπομπών CO ₂
Οικοδομικά απόβλητα	Ασβεστόλιθος	Διατήρηση αποθεμάτων ασβεστόλιθου, βελτίωση εψησιμότητας, μείωση εκπομπών CO ₂
Σκωρία	Ασβεστόλιθος και σιδηρούχα υλικά	Διατήρηση αποθεμάτων ασβεστόλιθου και σιδηρομεταλλευμάτων, βελτίωση εψησιμότητας και δείκτη LSF
Ερυθρά ιλύς	Σχιστόλιθος και σιδηρούχα υλικά	Διατήρηση αποθεμάτων ασβεστόλιθου και σιδηρομεταλλευμάτων, βελτίωση εψησιμότητας, μείωση αποθέσεων
Βωξίτης	Σχιστόλιθος και σιδηρούχα υλικά	Διατήρηση αποθεμάτων ασβεστόλιθου και σιδηρομεταλλευμάτων, βελτίωση εψησιμότητας
Ιπτάμενη τέφρα	Σχιστόλιθος, πυριτική άμμος και σιδηρούχα υλικά	Διατήρηση αποθεμάτων σχιστόλιθου, μείωση αλκαλίων, βελτίωση εψησιμότητας
Ιπτάμενη τέφρα υψηλής περιεκτικότητας σε άνθρακα	Σχιστόλιθος, πυριτική άμμος και σιδηρούχα υλικά	Διατήρηση αποθεμάτων σχιστόλιθου, μείωση αλκαλίων, βελτίωση εψησιμότητας, βελτίωση παραγωγής, εξοικονόμηση ενέργειας καυσίμων
Απόβλητα διεργασιών φθορίου	Διορθωτικό υλικό	Εξοικονόμηση ενέργειας, βελτίωση δραστηριότητας
Απόβλητα βιομηχανιών παραγωγής λιπασμάτων	Διορθωτικό υλικό	Εξοικονόμηση ενέργειας, βελτίωση δραστηριότητας
Απόβλητα επεξεργασίας σιδηρομεταλλευμάτων με Mo	Διορθωτικό υλικό	Εξοικονόμηση ενέργειας, βελτίωση δραστηριότητας
Απόβλητα επεξεργασίας Zn	Διορθωτικό υλικό	Εξοικονόμηση ενέργειας, βελτίωση δραστηριότητας
Τέφρα φλοιών ρυζιού	Πυριτική άμμος, σχιστόλιθος	Βελτίωση εψησιμότητας, βελτίωση παραγωγής, εξοικονόμηση καυσίμων Παραγωγή κλίνκερ καλύτερης ποιότητας και χαμηλότερου Mg με βελτιωμένη σταθερότητα όγκου του τσιμέντου
Κατάλοιπα ασφαλτούχων σχιστόλιθων	Σχιστόλιθος	Διατήρηση αποθεμάτων σχιστόλιθου, εξοικονόμηση ενέργειας και καυσίμων
Άμμος χυτηρίου	Πυριτική άμμος	Διατήρηση αποθεμάτων πυριτικής άμμου, βελτίωση του σχηματισμού αλίτη
Τέφρα πυθμένα	Σχιστόλιθος, πυριτική άμμος και σιδηρούχα υλικά	Διατήρηση αποθεμάτων σχιστόλιθου, μείωση αλκαλίων, βελτίωση εψησιμότητας

6.8.1 Κατάσταση στην Ελλάδα [38]

Στον πίνακα 6.4 παρουσιάζονται οι κατηγορίες, η τοποθεσία, η βιομηχανία, η ετήσια παραγωγή και ο τρόπος απόθεσης των συμπληρωματικών υλικών που παράγονται στην Ελλάδα.

Πίνακας 6.4 Κατηγορία, τοποθεσία, βιομηχανία, ποσοστό παραγωγής, και τρόπος απόθεσης Ελληνικών SCM (2000)

Ελληνικά SCM	Βιομηχανία/ Τοποθεσία	Παραγωγή (t/year)	Χρήση σε Βιομηχανία Τσιμέντου	Άλλη χρήση
Φυσικά συστατικά				
Μηλαϊκή Γη	Μήλος, Κυκλάδες	500.000	100%	-
Σκυδραϊκή Γη	Σκύδρα, Μακεδονία	100.000	100%	-
Καολίνης	Μήλος Κυκλάδες	60.000	35%	40% Βιομηχανία χαρτιού, 25% άλλες χρήσεις
Διατομίτης	Σάμος	-	-	Έρευνα υπό εξέλιξη
Τεχνικά Παραπροϊόντα				
Ιπτ. Τέφρα Μεγαλόπολης	ΔΕΗ Μεγαλόπολης	2.200.000	10%	90% ανεκμετάλλευτο
Ιπτ. Τέφρα Πτολεμαΐδας	ΔΕΗ Μακεδονία	7.300.000	10%	90% ανεκμετάλλευτο
Τέφρα πυθμένα	ΔΕΗ	200.000	-	Ανεκμετάλλευτο
Σκωρία νικελίου ΛΑΡΚΟ	ΛΑΡΚΟ, Λάρυμνα	1.500.000	35%	7% Ναυπηγεία, 58% ανεκμετάλλευτο
Σκωρία χάλυβα	Χαλυβουργική, Ελευσίνα	6.000	100%	-
Σκωρία σιδήρου	ΣΙΔΕΝΟΡ, Θεσ/νίκη	71.000	-	Ανεκμετάλλευτο
Σκωρία ηλεκτρικού τόξου	Χαλυβουργία Ελλάδος, Ασπρόπυργος	52.000	-	100% στην κατασκευή δρόμων
Ερυθρά ιλύς	Αλουμίνιον της Ελλάδος, Κεντρ. Ελλάδα	650.000	-	Ανεκμετάλλευτο

Σύμφωνα με τις τιμές του πίνακα 6.4, η κατηγορία των φυσικών ποζολάνων αφορά σε 700.000t/year, όπου η πλειοψηφία χρησιμοποιείται στην βιομηχανία τσιμέντου, σαν πρόσθετο για την παραγωγή ποζολανικών τσιμέντων. Υλικά όπως ο διατομίτης ερευνώνται με σκοπό την ένταξή τους ως πρώτες ύλες στην βιομηχανία τσιμέντου. Στην δεύτερη κατηγορία βιομηχανικών παραπροϊόντων (τέφρα και σκωρία υψικαμίνου), η παραγωγή φτάνει τους 12.000.000t/year, με το 13% να αξιοποιείται, κυρίως στην βιομηχανία τσιμέντου. Το μεγαλύτερο ποσοστό αυτής της κατηγορίας καταλαμβάνει η ιπτάμενη τέφρα, που παράγεται από την ΔΕΗ. Η συνολική παραγωγή ιπτάμενης τέφρας είναι 9.500.000t/year και μόνο το 10% χρησιμοποιείται.

Στην Ελλάδα σημαντικό ενδιαφέρον παρουσιάζει η μελέτη της ιπτάμενης τέφρας, της ποζολάνης και της σκωρίας υψικαμίνου ως συμπληρωματικά υλικά. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι η ιπτάμενη τέφρα και η ποζολάνη διατίθενται σε μεγάλη ποσότητα και η σκωρία υψικαμίνου οδηγεί σε ελπιδοφόρα αποτελέσματα σύμφωνα με την βιβλιογραφία. Στη συνέχεια, αναλύονται αυτά τα τρία συμπληρωματικά υλικά.

6.8.2 Ιπτάμενη Τέφρα

Η ιπτάμενη τέφρα (Fly Ash) παράγεται από μονάδες παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας (εικόνα 6.1). Σήμερα, από τους 60 εκατομμύρια τόνους ιπτάμενης τέφρας που παράγονται ετησίως στις ΗΠΑ, μόνο ένα μικρό ποσοστό χρησιμοποιείται σε εμπορικά προϊόντα, ενώ το υπόλοιπο (πάνω από 40 εκατομμύρια τόνοι) απορρίπτεται, [5].



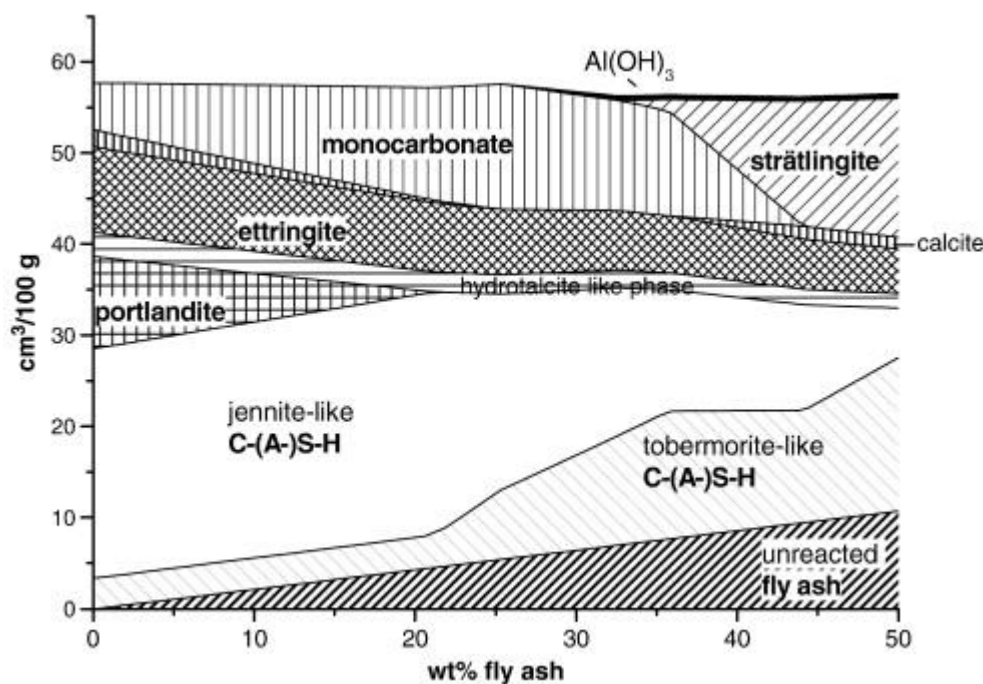
Εικόνα 6.1 Απόβλητα ιπτάμενης τέφρας από εργοστάσιο παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας [5]

Σύμφωνα με στατιστικά στοιχεία της ECOBA (Ευρωπαϊκός Οργανισμός για την αξιοποίηση παραπροϊόντων από την καύση ανθράκων), το 2004 παρήχθησαν 65 εκατομμύρια τόνοι παραπροϊόντα καύσης άνθρακα στην Ευρώπη και από αυτά περίπου τα 2/3 ήταν ιπτάμενη τέφρα. Από αυτή την ποσότητα περίπου το 13% απορροφάται ως πρώτη ύλη στην βιομηχανία τσιμέντου. Το υλικό αυτό θεωρείται συμβατό με τις πρώτες ύλες του τσιμέντου και εξαιτίας της μεγάλης περιεκτικότητάς του σε πυρίτιο και αργίλιο, μπορεί να αντικαταστήσει σε μεγάλο βαθμό την άργιλο και το σχιστόλιθο στο μίγμα των πρώτων υλών. [4]

Με προσθήκη ιπτάμενης τέφρας στο μίγμα των πρώτων υλών, προκύπτουν τα ακόλουθα τεχνολογικά, λειτουργικά και παραγωγικά οφέλη: [5]

- ✓ Βελτιωμένη εψησιμότητα που συνεπάγεται χαμηλότερη θερμοκρασία έψησης και εξοικονόμηση καυσίμων.
- ✓ Αυξημένη παραγωγή κλίνκερ.
- ✓ Συγκρίσιμη ποιότητα κλίνκερ σε σχέση με το αντίστοιχο κλίνκερ χωρίς ιπτάμενη τέφρα.
- ✓ Μειωμένη παραγωγή σκόνης αποκονίωσης περιστροφικών καμίνων.
- ✓ Μειωμένο κόστος επεξεργασίας της τέφρας (π.χ. άλεσης καθώς είναι ομοιογενές και λεπτόκοκκο υλικό).

Στη συνέχεια, σύμφωνα με το διάγραμμα 6.3 προσδιορίζονται οι ενυδατωμένες φάσεις του τσιμέντου με διαφορετικά ποσοστά ιπτάμενης τέφρας. Καθώς οι ιπτάμενες τέφρες περιέχουν σημαντική ποσότητα Al_2O_3 και μικρή ποσότητα SO_4 , η ανάμιξή της με τσιμέντο Portland οδηγεί σε μείωση της περιεκτικότητας ετρινγκίτη και αύξηση του περιεχομένου σε AFm.



Διάγραμμα 6.3 Αλλαγές στην περιεκτικότητα των ενυδατωμένων φάσεων τσιμέντου Portland με προσθήκη ιπτάμενης τέφρας σε διαφορετικά ποσοστά [37]

Για τα αποτελέσματα αυτά χρησιμοποιήθηκε τσιμέντο Portland και ιπτάμενη τέφρα με την σύσταση του πίνακα 6.5. Για τους υπολογισμούς θεωρήθηκε ότι το τσιμέντο Portland αντέδρασε πλήρως, ενώ η ιπτάμενη τέφρα κατά 50%. [37]

Πίνακας 6.5 Σύσταση τσιμέντου Portland και Ιπτάμενης Τέφρας [37]

Υλικό	CaO (wt.%)	SiO ₂ (wt.%)	Al ₂ O ₃ (wt.%)	Fe ₂ O ₃ (wt.%)	MgO (wt.%)	Na ₂ O (wt.%)	K ₂ O (wt.%)	SO ₃ (wt.%)	CO ₂ (wt.%)
Τσιμέντο Portland	60	22	4,6	2,7	1,9	0,3	1,0	3,2	3
Ιπτάμενη Τέφρα	4,4	54	31	4,6	0,8	0,6	0,8	0,4	-

Επίσης, ένα πλεονέκτημα της χρήσης ιπτάμενης τέφρας ως συμπληρωματικό υλικό σε ένα θειοαλουμινικό τσιμέντο είναι η ποζολανική αντίδραση. Η ιπτάμενη τέφρα μπορεί να προκαλέσει αντίδραση με το υδροξείδιο του ασβεστίου παρέχοντας επιπλέον C-S-H. Προηγούμενη μελέτη σχετικά με τις αντοχές θειοαλουμινικού τσιμέντου με ιπτάμενη τέφρα κατέληξαν σε ελαφρά μείωση των αντοχών όταν η ιπτάμενη τέφρα ήταν σε ποσοστό μεγαλύτερο από 10%. Παρ' όλα αυτά, υπάρχει έλλειψη δεδομένων για τον μηχανισμό λειτουργίας αυτού του συστήματος. Δεδομένου αυτού, και λαμβάνοντας υπόψιν την πιθανή ευεργετική επίδραση από την προσθήκη της ιπτάμενης τέφρας ως πληρωτικό υλικό με χαμηλό αποτύπωμα άνθρακα, τότε είναι πιθανό να αναπτυχθεί ένα ακόμα περισσότερο βιώσιμο σύστημα (θειοαλουμινικού τσιμέντου – ιπτάμενης τέφρας), που να διατηρεί τις μηχανικές αντοχές αλλά και τις ιδιότητες της μικροδομής. [39]

6.8.3 Σκωρία Ψυκαμίνου

Η σκωρία ψυκαμίνου (blast furnace slag) είναι παραπροϊόν διεργασιών τήξης σιδήρου, από όπου παράγονται σκωρίες τόσο σε κρυσταλλική, όσο και σε υαλώδη μορφή (εικόνα 6.2). Οι κρυσταλλικές σκωρίες αφήνονται να ψυχθούν αργά αφού απομακρυνθούν από την ψυκαμίνου, ενώ οι υαλώδεις ψύχονται με νερό. Σύμφωνα με μελέτες και οι δύο τύποι σκωριών που αναφέρθηκαν είναι κατάλληλα συμπληρωματικά υλικά στο μίγμα των πρώτων υλών των τσιμεντοβιομηχανιών. Η ακόλουθη εικόνα δείχνει ένα σωρό σκωρίας που παράγεται από μία μονάδα τήξης σιδήρου στις Ηνωμένες Πολιτείες. [5]



Εικόνα 6.2 Σκωρία υψικαμίνου από εργοστάσιο τήξης σιδήρου [5]

Για κάθε τόνο ακατέργαστου σιδήρου παράγονται περίπου 300 κιλά σκωρίας. Στον πίνακα 6.6 φαίνεται η ετήσια παραγωγή σκωρίας υψικαμίνου. Το 2000 παρήχθησαν 5,93 εκ. τόνοι σκωρίας στην Γερμανία, όπου σχεδόν το 1/3 των τσιμέντων περιέχει σκωρία σαν βασικό συστατικό.

Πίνακας 6.6 Παραγωγή σκωρίας υψικαμίνου το 2000 [5]

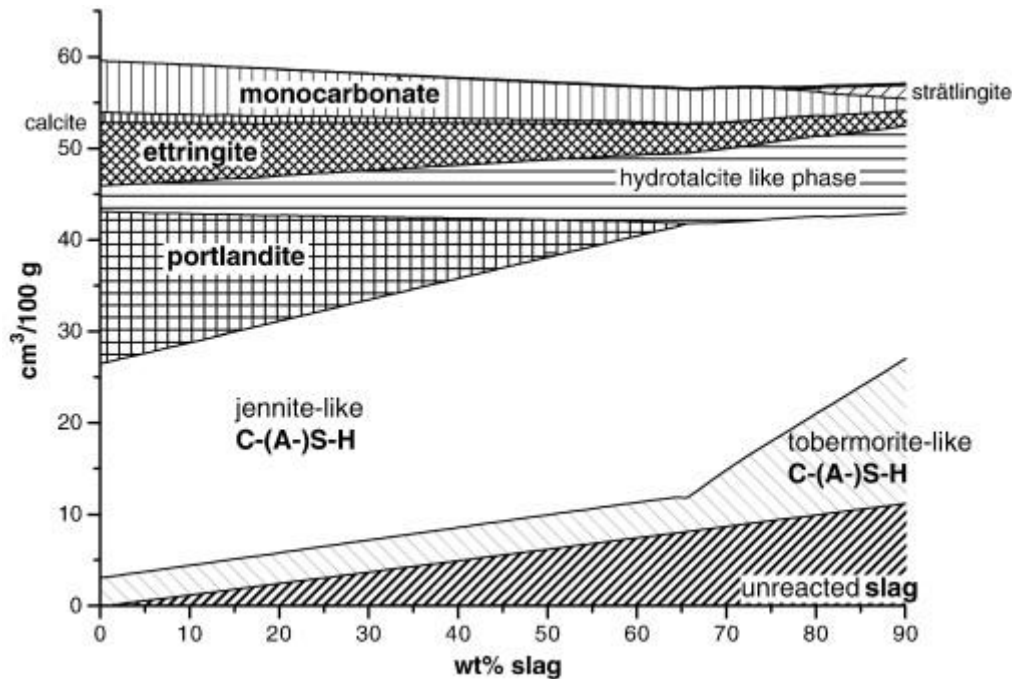
Χώρα	Παραγωγή (εκατ. τόνοι)
Δυτική Ευρώπη	26,00
<i>Γερμανία</i>	5,93
<i>Ιταλία</i>	3,24
<i>Γαλλία</i>	3,04
<i>Βέλγιο</i>	2,93
<i>Αγγλία</i>	1,90
<i>Αυστρία</i>	0,93
<i>Σουηδία</i>	0,04
Ανατολική-Κεντρική Ευρώπη	31,00
Ασία	111,00
<i>Κίνα</i>	58,00
Ηνωμένες Πολιτείες-Καναδάς	15,05
Κεντρική Αμερική	3,00
Αυστραλία	2,15
Αφρική	2,47
Παγκοσμίως	190,67

Συνήθως, κατά την παραγωγή τσιμέντου η σκωρία προστίθεται μη αλεσμένη στο μίγμα των πρώτων υλών, υπό την προϋπόθεση ότι ψήνεται ικανοποιητικά. Για την παραγωγή κλίνκερ αποδεκτής χημικής και ορυκτολογικής σύστασης χρησιμοποιούνται σκωρίες μέχρι ποσοστού 30% (πίνακας 6.7). Με την τεχνική αυτή εξοικονομούνται σημαντικά ποσά ενέργειας. [4]

Πίνακας 6.7 Σύσταση σκωρίας υψικαμίνου, τιμές δεικτών μίγματος πρώτων υλών και ορυκτολογική σύσταση κλίνκερ [5]

Σύσταση σκωρίας (%)							
SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	SO ₃
35.76	9.42	0.63	40.01	8.55	0.32	0.57	2.70
Ποσοστά προσθήκης σκωρίας και παράμετροι μίγματος πρώτων υλών							
Ποσοστό προσθήκης (%)	0	5	10	15	30		
Πυριτικός δείκτης (S _M)	2.42	2.33	2.32	2.32	2.06		
Αργιλικός δείκτης (A _M)	1.35	1.44	1.44	1.44	1.21		
Ορυκτολογική σύσταση κλίνκερ (%)							
C ₃ S	63.33	63.76	63.39	63.09	60.37		
C ₂ S	14.66	13.20	13.25	13.21	12.75		
C ₃ A	7.22	8.00	8.00	7.98	7.92		
C ₄ AF	11.65	11.44	11.44	11.38	13.57		

Η σκωρία περιλαμβάνει περισσότερο CaO αλλά σημαντικά λιγότερο Al₂O₃ από ότι η ιτάμενη τέφρα (Διάγρ. 6.2). Σύμφωνα με υπολογισμούς των σταθερών φάσεων τσιμέντου Portland με διαφορετικά ποσοστά σκωρίας, η χρήση της σκωρίας ως συμπληρωματικό υλικό έχει παρόμοια αποτελέσματα με την ιτάμενη τέφρα, καθώς μειώνει την περιεκτικότητα σε πορτλαντίτη αλλά αυξάνει την περιεκτικότητα σε C-S-H. [37]



Διάγραμμα 6.4 Αλλαγές στην περιεκτικότητα των ενυδατωμένων φάσεων τσιμέντου Portland με προσθήκη σκωρίας σε διαφορετικά ποσοστά [37]

Η σύσταση των υλικών που χρησιμοποιήθηκαν για την κατασκευή του διαγράμματος 6.4 φαίνεται στον πίνακα 6.8. Για τους υπολογισμούς θεωρήθηκε ότι το τσιμέντο Portland αντέδρασε πλήρως, ενώ η σκωρία αντέδρασε κατά 75%. [37]

Πίνακας 6.8 Σύσταση τσιμέντου Portland και Σκωρίας [37]

Υλικό	CaO (wt.%)	SiO ₂ (wt.%)	Al ₂ O ₃ (wt.%)	Fe ₂ O ₃ (wt.%)	MgO (wt.%)	Na ₂ O (wt.%)	K ₂ O (wt.%)	SO ₃ (wt.%)	CO ₂ (wt.%)
Τσιμέντο Portland	60	22	4,6	2,7	1,9	0,3	1,0	3,2	3
Σκωρία	39	38	11	1	10	-	0,3	1	-

6.8.4 Ποζολάνη

Ως ποζολάνες ορίζονται φυσικά ή τεχνητά πυριτικά ή αργιλοπυριτικά υλικά. Παρουσία νερού, οι ποζολάνες αντιδρούν σε θερμοκρασία περιβάλλοντος με υδροξείδιο του ασβεστίου και σχηματίζουν C-S-H, και ασβεστοαργιλικές ενώσεις που αναπτύσσουν αντοχές. [5, 40] Οι ενώσεις αυτές είναι όμοιες με εκείνες που σχηματίζονται κατά την σκλήρυνση των υδραυλικών υλικών. Οι ποζολάνες αποτελούνται κυρίως από δραστικό SiO₂, που πρέπει να είναι μεγαλύτερο από 25% κ.β., και από Al₂O₃. Το υπόλοιπο περιέχει Fe₂O₃ και άλλα οξείδια με μικρή συμμετοχή δραστικού CaO. [5]

Οι ποζολάνες ταξινομούνται στις δύο ακόλουθες κατηγορίες:

1. Φυσικές ποζολάνες

Οι φυσικές ποζολάνες είναι υλικά συνήθως ηφαιστειογενούς προέλευσης ή ιζηματογενή πετρώματα με κατάλληλη χημική και ορυκτολογική σύσταση. Αλεθόμενες συμπεριφέρονται κυρίως όπως οι ιπτάμενες τέφρες.

2. Φυσικές ψημένες ποζολάνες (Τεχνητές ποζολάνες)

Οι φυσικές ψημένες ποζολάνες είναι υλικά ηφαιστειογενούς προέλευσης όπως άργιλοι, σχιστόλιθοι ή ιζηματογενή πετρώματα που έχουν ενεργοποιηθεί με θερμική κατεργασία.

Στον πίνακα 6.9 παρατίθεται η σύσταση τυπικών ποζολάνων από διαφορετικές χώρες. Ανάμεσα σε αυτές υπάρχει και η Θηραϊκή Γη, ποζολάνη που προέρχεται από την νήσο Σαντορίνη της Ελλάδας, η οποία έχει υψηλότερο ποσοστό SiO₂.

Πίνακας 6.9 Τυπικές τιμές σύστασης ποζολάνων διαφορετικών χωρών [41]

Σύνθεση	Ρήνου	Βαυαρίας	Αυστρίας	Salone Ιταλίας	Bacoli Ιταλίας	Θηραϊκή Γη
LOI (%)	4,6-11,8	6,0-8,8	15,2	4,3	3,5	4,5
SiO ₂	51,0-57,7	59,0-65,9	57,1	48,1	58,9	63,6
Al ₂ O ₃	17,1-19,0	13,8-16,6	17,5	18,2	20,5	17,1
Fe ₂ O ₃	1,8-5,8	3,0-5,4	3,3	7,3	0,8	4,1
TiO ₂	~0	~0	0,8	0,7	0,5	0,5-1
CaO	3,1-5,8	3,3-7,8	0,3	9,9	4,0	3,6
MgO	1,1-1,7	0,9-2,8	0,9	5,7	1,5	1,8
Na ₂ O	0,8-5,4	1,7-2,2	0,5	0,9	2,7	2,4
K ₂ O	2,8-6,3	1,5-2,3	2,8	4,4	6,6	2,1
SO ₃	~0	~0	1,9	~0	~0	~0

Οι φυσικές ποζολάνες σαν πρόσθετα στο τσιμέντο Portland συντελούν ώστε: [41]

- ✓ Να μειωθεί η εκλυόμενη θερμότητα κατά την πήξη
- ✓ Να αυξηθεί η αντοχή σε διάβρωση
- ✓ Να καθυστερεί η ανάπτυξη αντοχών

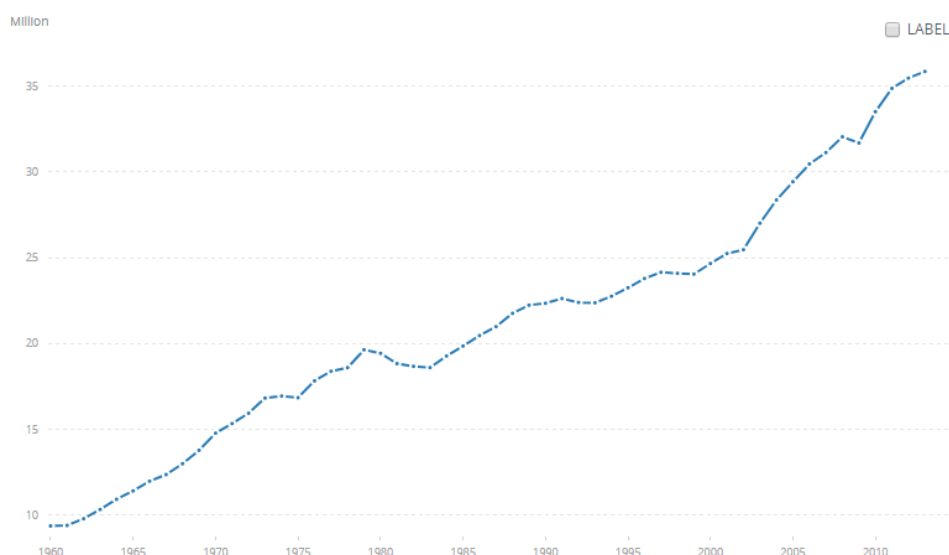
Όλες αυτές οι συνέπειες είναι αποτέλεσμα της συμμετοχής της φυσικής ποζολάνης στις αντιδράσεις ενυδάτωσης του τσιμέντου.

Θειοαλουμινικό Τσιμέντο (Sulfoaluminate cement-CSA)

Κεφάλαιο 7

Τοποθέτηση Προβλήματος

Οι παγκόσμιες εκπομπές CO₂ παρουσιάζουν συνεχή αύξηση με αποτέλεσμα τον προβληματισμό των ερευνητών και την αναζήτηση προϊόντων και τεχνολογιών φιλικών προς το περιβάλλον (διάγραμμα 7.1). Όπως έχει ήδη αναφερθεί, κύρια πηγή CO₂ είναι οι βιομηχανίες παραγωγής τσιμέντου, εξαιτίας της αντίδρασης ασβεστοποίησης, καθώς και την υψηλής κατανάλωσης ενέργειας ώστε να επιτευχθούν θερμοκρασίες της τάξης των 1400°C. Ο ακριβής υπολογισμός της ποσότητας CO₂ που εκπέμπεται κατά την παραγωγή ενός τόνου τσιμέντου δεν είναι εύκολος, καθώς το ποσό που θα σχηματιστεί εξαρτάται από ποικίλους παράγοντες όπως ο εξοπλισμός, η σύσταση του τσιμέντου σε ασβεστόλιθο, το είδος καυσίμων, κλπ.



Διάγραμμα 7.1 Παγκόσμιες εκπομπές CO₂ (σε χιλιάδες τόνους) [42]

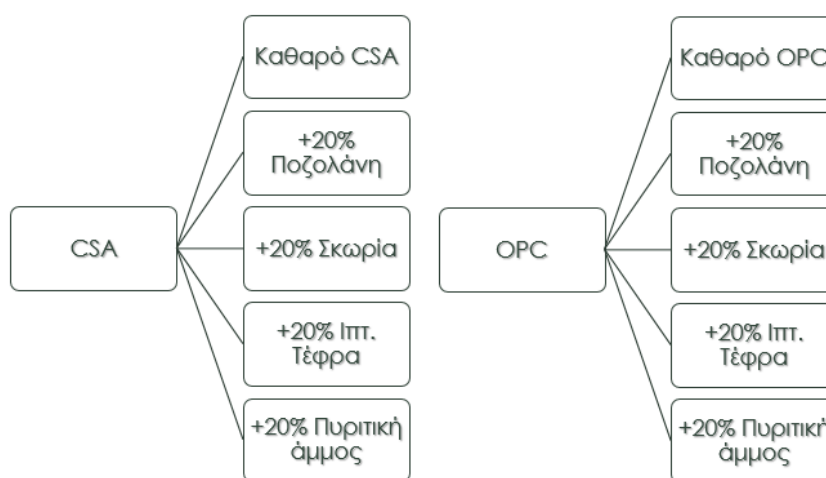
Ενδιαφέρον παρουσιάζει η μελέτη των τσιμέντων χαμηλής κατανάλωσης ενέργειας, στα οποία ανήκει η κατηγορία των θειοαλουμινικών τσιμέντων που αποτελεί αντικείμενο της παρούσας εργασίας. Τα τσιμέντα αυτά αν και παρουσιάζουν ιδιότητες συγκρίσιμες με εκείνες του τσιμέντου Portland, και πολύ καλές αντοχές, έχουν υψηλό κόστος πρώτων υλών εξαιτίας του βωξίτη. Έτσι, μελετήθηκε η προσθήκη συμπληρωματικών υλικών, και συγκεκριμένα η προσθήκη σκωρίας υψικαμίνου, ποζολάνης και ιπτάμενης τέφρας, σε ποσοστά 20%. Με προσθήκη τέτοιων βιομηχανικών παραπροϊόντων επηρεάζονται οι αντοχές του τσιμέντου, ενώ παράλληλα μειώνεται το κόστος των πρώτων υλών. Σκοπός της παρούσας διπλωματικής εργασίας είναι η μελέτη των φαινομένων ενυδάτωσης των θειοαλουμινικών τσιμέντων σε συνδυασμό με συμπληρωματικά υλικά που είναι διαθέσιμα στον Ελληνικό χώρο, και η εκτίμηση εφαρμογής τέτοιων τσιμέντων σε βιομηχανικό επίπεδο.

Κεφάλαιο 8

Πειραματικό Μέρος

8.1 Πρώτες Ύλες

Η παρούσα διπλωματική εργασία έχει ως σκοπό την μελέτη της επίδρασης ορισμένων συμπληρωματικών υλικών (τέφρα, σκωρία υψικαμίνου, ποζολάνη) στις ιδιότητες των θειοαλουμινικών τσιμέντων. Για την ερμηνεία των αποτελεσμάτων επιλέχθηκε η σύγκρισή τους με τα αντίστοιχα δείγματα τσιμέντου Portland (εικόνα 8.1). Επίσης, χρησιμοποιήθηκαν δύο δείγματα τσιμέντων (OPC και CSA) στα οποία έγινε προσθήκη πυριτικής άμμου σε περιεκτικότητα 20% η οποία δεν έχει καμία αλληλεπίδραση με τα τσιμέντα. Έτσι, πραγματοποιήθηκε ο σχηματισμός και η μελέτη της συμπεριφοράς των ακόλουθων 10 δειγμάτων:



Εικόνα 8.1 Δείγματα πειραμάτων

Οι βασικές πρώτες ύλες που χρησιμοποιήθηκαν για την διεξαγωγή των συγκεκριμένων πειραμάτων είναι οι εξής:

- 1) Ασβεστο-θειοαλουμινικό τσιμέντο CALUMEX CSA της εταιρείας CALTRA NEDERLAND BV
- 2) Τσιμέντο Portland (CEM I 42,5R) της βιομηχανίας TITAN AE
- 3) Σκωρία υψικαμίνου
- 4) Ιπτάμενη Τέφρα Πτολεμαΐδας
- 5) Ποζολάνη Νισύρου
- 6) Πυριτική άμμος γαλλικής προέλευσης, EN 196-1

8.2 Άλεση Πρώτων Υλών

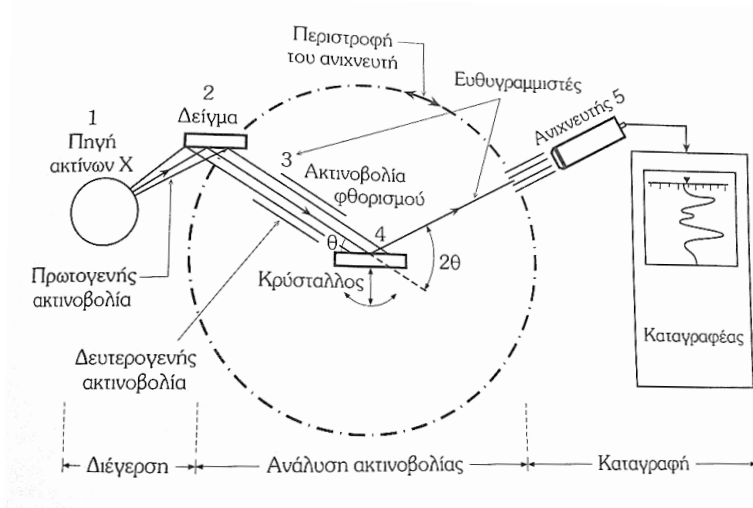
Εξαιτίας της χαμηλής κοκκομετρίας του τσιμέντου Portland πραγματοποιήθηκε άλεση σε όλα τα συμπληρωματικά υλικά με σκοπό την μείωση της κοκκομετρίας τους ώστε να υπάρχει ομοιομορφία στα τελικά δείγματα (μετά τις αναμίξεις). Οι αλέσεις πραγματοποιούνται σε εργαστηριακό μύλο και ο χρόνος άλεσης διαμορφώνεται ανάλογα στο κάθε υλικό ώστε τα τελικά δείγματα να έχουν παραπλήσια κοκκομετρία.

8.3 Ανάλυση με Φθορισμό Ακτίνων X (X - Ray Fluorescence - XRF) [54]

Η ανάλυση με φθορισμό ακτίνων X, που χρησιμοποιείται ευρέως για την ποιοτική και ποσοτική ανάλυση στοιχείων, είναι μία μορφή φασματομετρίας εκπομπής ακτίνων X και βασίζεται στη διέγερση από ακτινοβολία υψηλής ενέργειας (ακτίνες X) κατάλληλου φάσματος, των ηλεκτρονίων των εσωτερικών ενεργειακών

στοιβάδων των στοιχείων, τα οποία επανερχόμενα στη θεμελιώδη τους ενεργειακή κατάσταση εκπέμπουν ακτινοβολία (ακτίνες X) χαρακτηριστικού για κάθε στοιχείο μεγέθους (εικόνα 8.2).

Η μέθοδος ανάλυσης με φθορισμό ακτίνων X έχει εξελιχθεί σε μία ταχύτατη και αυτοματοποιημένη τεχνική ανάλυσης πολλαπλών στοιχείων και βρίσκει ευρεία εφαρμογή τόσο στον ερευνητικό όσο και στον βιομηχανικό χώρο.

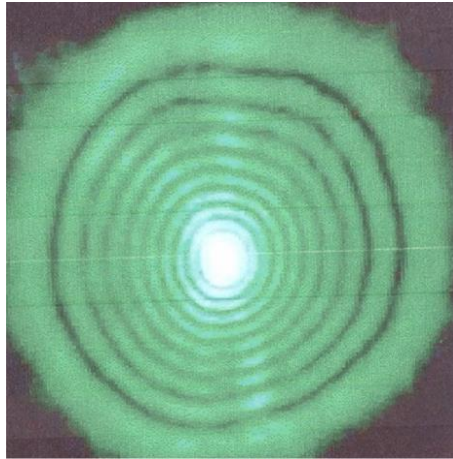


Εικόνα 8.2 Σχηματική διάταξη φασματομέτρου ακτίνων X

8.4 Κατανομή Μεγέθους Σωματιδίων

Η σκέδαση ακτίνων λέιζερ είναι μία ευρέως διαδεδομένη μέθοδος που χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό της κατανομής μεγέθους σωματιδίων σε πολλές διαφορετικές εφαρμογές. Η επιτυχία αυτής της μεθόδου βασίζεται στο γεγονός ότι μπορεί να εφαρμοστεί σε πολλά είδη σωματιδιακών συστημάτων, είναι γρήγορη, αυτοματοποιημένη και υπάρχουν διαθέσιμα ποικίλα εμπορικά όργανα.

Η λειτουργία του οργάνου βασίζεται στην περίθλαση ορατού φωτός, όταν η δέσμη του διέρχεται μέσα από ένα αιώρημα του προς εξέταση υλικού σε υγρό ή σε αέριο. Ως πηγή φωτός χρησιμοποιείται ένα laser ώστε η χρησιμοποιούμενη δέσμη να είναι μονοχρωματική (προκειμένου να απλουστευθεί το παρατηρούμενο αποτέλεσμα). Στην περίπτωση αυτή κατά την έξοδο της δέσμης από το αιώρημα λαμβάνουμε μια εικόνα που αποτελείται από ομόκεντρους κύκλους (κροσσοί συμβολής, Εικ. 8.3) και όχι από ένα ίχνος όπως θα περίμενε κανείς αν το αιώρημα απλά απορροφούσε την ακτινοβολία μειώνοντας την έντασή της. Το φαινόμενο αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι τα αιωρούμενα σωματίδια «εμποδίζουν» τη διάδοση του κύματος (ορατού φωτός) μεταβάλλοντας τη διεύθυνσή του, όπως ακριβώς ένας βράχος αλλάζει τη διεύθυνση των κυμάτων της θάλασσας. Η συνισταμένη αυτών των αλληλεπιδράσεων είναι η Εικόνα 8.3. Η απόσταση μεταξύ των κροσσών συμβολής όπως και το πλήθος τους μπορεί να συσχετιστεί με το μέγεθος των αιωρούμενων σωματιδίων.

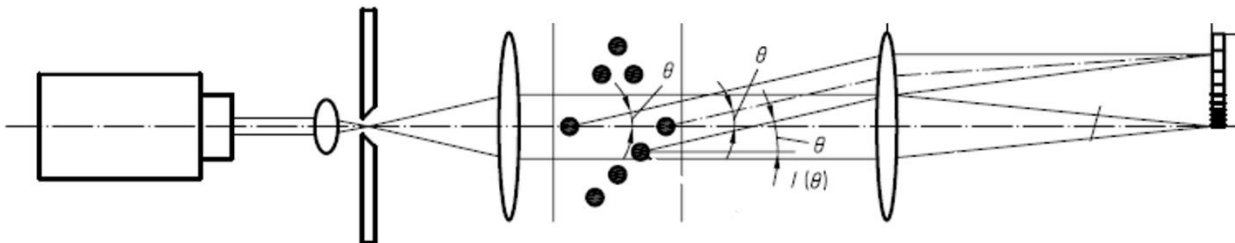


Εικόνα 8.3 Κροσσοί συμβολής

Στην περίπτωσή μας έγινε κοκκομετρική ανάλυση των δειγμάτων σύμφωνα με το διεθνές πρότυπο ISO 13320-1, [43]. Η ανάλυση αυτή πραγματοποιήθηκε για τα δύο τσιμέντα (Portland και CSA), καθώς και για όλα τα συμπληρωματικά υλικά.

8.4.1 Οργανολογία

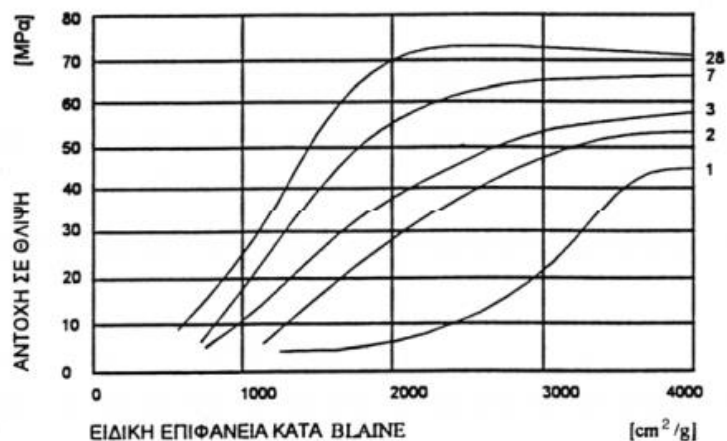
Ένα αντιπροσωπευτικό δείγμα, διεσπαρμένο σε κατάλληλη συγκέντρωση σε υγρό ή αέριο διαπερνάται από μία δέσμη μονοχρωματικής ακτινοβολίας, συνήθως λέιζερ. Αισθητήρες ανιχνεύουν τα σημεία πρόσπτωσης των εξερχόμενων δεσμών, τα οποία μετά από επεξεργασία με κατάλληλο λογισμικό προσδιορίζουν την κοκκομετρική κατανομή μεγέθους των σωματιδίων του προς εξέταση υλικού (εικόνα 8.4). [43]



Εικόνα 8.4 Συνδεσμολογία οργάνου κοκκομετρικής ανάλυσης με λέιζερ

8.5 Ειδικό Βάρος - Blaine

Αυτή η μέθοδος δοκιμής προσδιορίζει την λεπτότητα υδραυλικού τσιμέντου, με την χρήση της συσκευής Blaine, η οποία ουσιαστικά υπολογίζει την ειδική επιφάνεια εκφρασμένη σε cm^2/g ή m^2/kg τσιμέντου. Η ειδική επιφάνεια (S) του τσιμέντου επηρεάζει σε μεγάλο βαθμό την ταχύτητα και την πληρότητα ενυδάτωσής του καθώς και την τελική αντοχή ενός κονιάματος. Η ειδική επιφάνεια ενός κοινού τσιμέντου κυμαίνεται από 2.500-3000 cm^2/g . Πειραματικά βρέθηκε, ότι αύξηση της ειδικής επιφάνειας κατά 1.000 cm^2/g αυξάνει την χαρακτηριστική αντοχή του τσιμέντου κατά 20 - 25%. Στο διάγραμμα 8.1 παρουσιάζεται η εξάρτηση της αντοχής του τσιμέντου από την ειδική επιφάνεια κατά Blaine. [46]



Διάγραμμα 8.1 Αντοχή σε θλίψη σε συνάρτηση με την ειδική επιφάνεια κατά Blaine [46]

Η μέτρηση βασίζεται στην καταγραφή του χρόνου που χρειάζεται μία καθορισμένη ποσότητα αέρα, για να περάσει διαμέσου ενός στρώματος συμπιεσμένου τσιμέντου (κλίνη τσιμέντου) καθορισμένων διαστάσεων και πορώδους. Ο αριθμός και το μέγεθος των πόρων σε μία κλίνη τσιμέντου καθορισμένου πορώδους είναι συνάρτηση του μεγέθους των σωματιδίων και καθορίζει το ρυθμό της ροής αέρα διαμέσου της κλίνης. [46]

Η λεπτότητα του τσιμέντου έχει σημαντική επίδραση στις ιδιότητές του. Όσο μεγαλύτερη η λεπτότητα ενός τσιμέντου, τόσο μεγαλύτερη θα είναι και η ταχύτητα ενυδάτωσής του. Αυτό οφείλεται στην μεγαλύτερη επιφάνεια αντίδρασης με τον νερό, με αποτέλεσμα να επιταχύνεται η ταχύτητα ανάπτυξης αντοχών, ιδιαίτερα στις πρώτες 7 ημέρες. [46]

Η **αρχή λειτουργίας** της μεθόδου βασίζεται στον απαιτούμενο χρόνο που χρειάζεται μία καθορισμένη ποσότητα αέρα να διαπεράσει μια συμπαγή κλίνη τσιμέντου με καθορισμένες διαστάσεις και πορώδες. Σε πρότυπες συνθήκες η ειδική επιφάνεια του τσιμέντου είναι ανάλογη της τετραγωνικής ρίζας του χρόνου (χρόνος που αναφέρθηκε). Ο αριθμός και το εύρος του μεγέθους των πόρων τσιμέντου στην κλίνη καθορίζει το χρόνο που χρειάζεται ο αέρας για να διαπεράσει την κλίνη. Αυτή η μέθοδος είναι συγκριτική και για αυτό είναι απαραίτητο ένα δείγμα αναφοράς με γνωστή ειδική επιφάνεια για την βαθμονόμηση της συσκευής. [46]

Ο υπολογισμός της ειδικής επιφάνειας γίνεται με βάση τον παρακάτω τύπο: [47]

$$S = \frac{K \cdot e}{\rho \cdot (1 - e)} \cdot \sqrt{t \cdot e} \quad (\text{cm}^2/\text{g})$$

όπου, K: σταθερά συσκευής

e: πορώδες

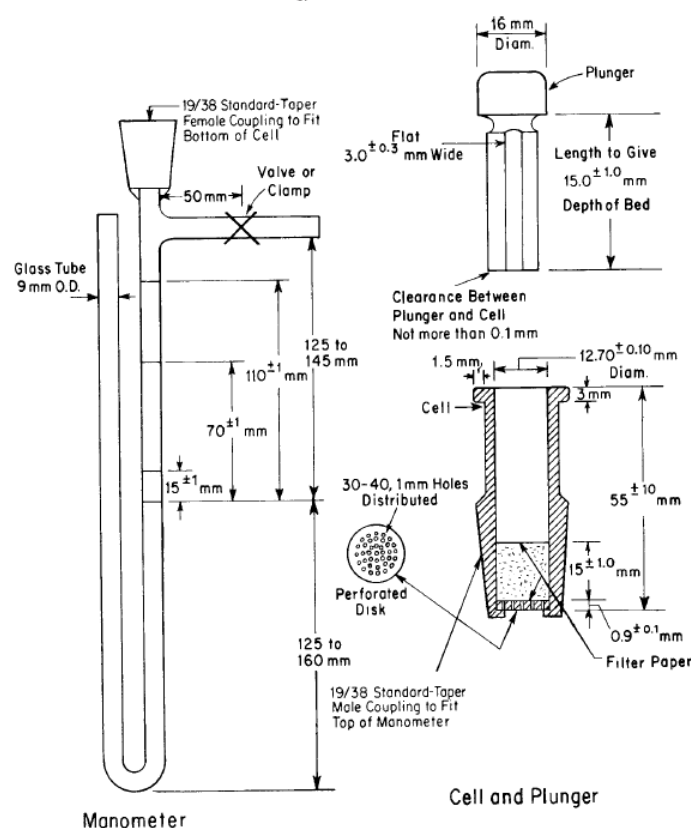
t: ο μετρούμενος χρόνος (s)

ρ : ειδικό βάρος (g/cm^3)

Η δοκιμή αυτή πραγματοποιήθηκε για τα δείγματα της εικόνας 8.1 εκτός από τα δύο δείγματα με την ιπτάμενη τέφρα και τα δύο δείγματα με την άμμο.

8.5.1 Συσκευή Blaine

Η συσκευή που χρησιμοποιείται σύμφωνα με το ASTM C 204-07 περιγράφεται στην εικόνα 8.5.



Εικόνα 8.5 Συσκευή Blaine σύμφωνα με την ASTM C 204 [48]

Τα επιμέρους τμήματα της συσκευής Blaine επεξηγούνται παρακάτω. [48]

8.5.1.1 Κελί Διαπερατότητας

Το κελί είναι άκαμπτος κύλινδρος εσωτερικής διαμέτρου $(12,70 \pm 0,10)$ mm, κατασκευασμένος από ωστενιτικό ανοξείδωτο χάλυβα, ανθεκτικό σε τριβές και διάβρωση. Τα άνω χείλη του κελιού πρέπει να σχηματίζουν ορθή γωνία με τον κύριο άξονά του. Το κατώτερο τμήμα εφαρμόζει καλά με το άνω τμήμα του μανομέτρου, για να μην υπάρχει διαφυγή αέρα ανάμεσα στις επιφάνειες που έρχονται σε επαφή. Το κελί καταλήγει σε χείλος πλάτους $(0,9 \pm 0,1)$ mm, που προεξέχει εσωτερικά και απέχει (55 ± 10) mm από το άνω μέρος του κελιού και χρησιμεύει να στηρίζει το διάτρητο δίσκο.

8.5.1.2 Διάτρητος Δίσκος

Ο διάτρητος δίσκος είναι κατασκευασμένος από ανοξείδωτο μέταλλο, με 30–40 οπές διαμέτρου 1 mm, κατανεμημένες ομοιόμορφα σε όλη την επιφάνειά του. Το πάχος του είναι $(0,9 \pm 0,1)$ mm και προσαρμόζεται στο εσωτερικό του κελιού χωρίς καμία δυσκολία.

8.5.1.3 Έμβολο

Είναι κυλινδρικό και κατασκευασμένο συνήθως από ωστενιτικό ανοξείδωτο χάλυβα. Η διάμετρος του είναι μικρότερη από τη διάμετρο του κελιού κατά 0,1 mm. Υπάρχει διέξοδος αέρα μέσω ενός επιπέδου εύρους $(3,0 \pm 0,3)$ mm στην μία πλευρά του εμβόλου. Οι κάτω επιφάνειες του εμβόλου και της κεφαλής του είναι επίπεδες και κάθετες στον άξονά του.

8.5.1.4 Μανομετρικός Σωλήνας

Το μανόμετρο είναι γυάλινος σωλήνας σχήματος U κατασκευασμένος από βιοπυριτική ύαλο εξωτερικής ονομαστικής διαμέτρου 9 mm. Το ένα άκρο του σωλήνα συνδέεται στεγανά με το κελί διαπερατότητας. Αυτό το σκέλος του μανομέτρου φέρει κυκλική χαραγή σε απόσταση 125–145 mm κάτω από την πλευρική έξοδο. Επίσης φέρει και άλλες τρεις χαραγές σε αποστάσεις (15 ± 1) mm, (70 ± 1) mm και (110 ± 1) mm από την πρώτη

χαραγή που αναφέρθηκε. Ακόμα, υπάρχει πλευρική έξοδος σε απόσταση 250 έως 305mm από τον πυθμένα του μανομέτρου στην οποία συνδέεται πουάρ με σκοπό την αναρρόφηση του υγρού και την τοποθέτηση της κορυφής του στην άνω χαραγή. Στην πλευρική έξοδο και σε απόσταση από το μανομετρικό σκέλος μικρότερη των 50 mm να υπάρχει δικλείδα ή σφυκτήρας.

8.5.1.5 Υγρό Μανομέτρου

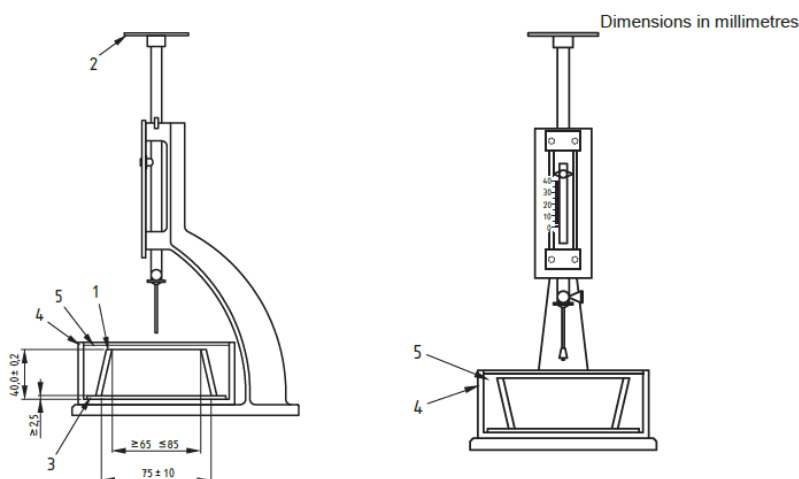
Το μανόμετρο γεμίζεται μέχρι την χαμηλότερη χαραγή με ένα μη πτητικό και μη υγροσκοπικό υγρό χαμηλού ιξώδους και χαμηλής πυκνότητας. Τέτοια υγρά μπορεί να είναι ο φθαλικός διβουτυλεστέρας ή ελαφρύ βαθμού ορυκτέλαιο, που να είναι καθαρά από προσμίξεις και ακαθαρσίες.

8.6 Νερό Κανονικής Συνεκτικότητας

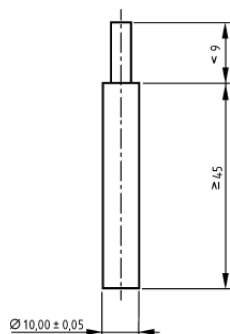
Ο χρόνος πήξης είναι μία φυσική ιδιότητα της πάστας του τσιμέντου και εξαρτάται άμεσα από το περιεχόμενο νερό. Η ακριβής ποσότητα νερού βρίσκεται με την δοκιμή κανονικής συνεκτικότητας, η οποία προσδιορίζεται από το πρότυπο EN 196-3. Η δοκιμή στηρίζεται στον προσδιορισμό του βάθους διείσδυσης ενός εμβόλου διαμέτρου 10mm κάτω από την πίεση βάρους 300g, όπως φαίνεται στην εικόνα 8.6. Όσο περισσότερο νερό έχει η πάστα, τόσο το έμβολο θα διεισδύει σε μεγαλύτερο βάθος. Θεωρείται ότι η πάστα έχει κανονική συνεκτικότητα όταν το έμβολο διεισδύει σε χρόνο 30sec έως ύψος $10 \pm 1\text{mm}$ από την κάτω επιφάνεια της συσκευής. Το ποσό του νερού που απαιτείται εκφράζεται ως ποσοστό επί του ξηρού τσιμέντου και συνήθως κυμαίνεται μεταξύ 24 και 36%. Εάν αρχικά η δοκιμή αποτύχει, δηλαδή δεν βυθιστεί το έμβολο εντός των ορίων, τότε η δοκιμή επαναλαμβάνεται με νέα ποσότητα νερού. Η δοκιμή είναι ιδιαίτερα ευαίσθητη και εξαρτάται από την θερμοκρασία και τον τρόπο με τον οποίο το δείγμα συμπυκνώνεται στο καλούπι. [4]

Τα δείγματα στα οποία εφαρμόστηκε αυτή η μέθοδος είναι όλα τα δείγματα της εικόνας 8.1 εκτός από τα δύο δείγματα με την ιπτάμενη τέφρα και τα δύο δείγματα με την πυριτική άμμο. Οι μετρήσεις κατά το ΕΛΟΤ EN 196-3 πραγματοποιούνται με την πρότυπη συσκευή Vicat και προσδιορίζονται δύο σημαντικοί παράμετροι για την πάστα του τσιμέντου: το νερό κανονικής συνεκτικότητας (ή πλαστικότητα) και οι χρόνοι αρχής και τέλους πήξης.

Ως νερό κανονικής πλαστικότητας ή νερό κανονικής συνεκτικότητας ορίζεται το ποσό του νερού που απαιτείται να αναμιχθεί με το τσιμέντο ώστε η νωπή πάστα να αποκτήσει συγκεκριμένη συνεκτικότητα. Σκοπός είναι η νωπή πάστα να μην είναι ούτε πολύ πλαστική ώστε να έχει χαμηλό εργάσιμο, αλλά ούτε και πολύ ρευστή ώστε να αδυνατεί να καλουπωθεί με επιτυχία. [44]



Εικόνα 8.6 Αριστερά: πλάγια όψη συσκευής Vicat με καλούπι σε όρθια θέση για τον προσδιορισμό της αρχής πήξης, Δεξιά: πρόσοψη συσκευής Vicat με ανεστραμμένο καλούπι για προσδιορισμό τέλους πήξης [45]



Εικόνα 8.7 Εμβολο κανονικής συνεκτικότητας [45]

8.7 Χρόνοι Πήξης

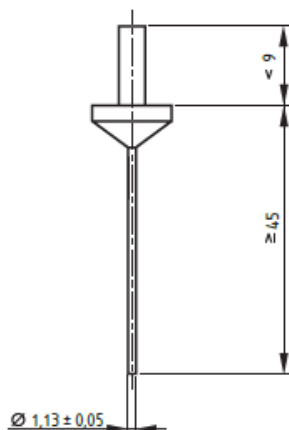
Οι χρόνοι πήξης πραγματοποιούνται σε υγρό περιβάλλον και προσδιορίζουν τη χρονική φάση που η πάστα σκληραίνει. Ο χρόνος αρχής πήξης αντιστοιχεί στο ξεκίνημα της σκλήρυνσης, ενώ ο χρόνος του τέλους πήξης είναι η στιγμή από την οποία και μετά το σχήμα και ο όγκος της πάστας δεν μπορούν να αλλάξουν σημαντικά. Η σημασία των χρόνων πήξης είναι πρακτική και αρκετά σημαντική, καθώς δίνει στοιχεία για την εργασιμότητα του τσιμέντου, δεδομένου ότι πολλοί τύποι τσιμέντου διαφοροποιούνται σε αυτό το σημείο. Είναι γεγονός ότι η διαδικασία της πήξης δεν μπορεί να ξεκινά πολύ νωρίς, διότι το νωπό σκυρόδεμα πρέπει να διατηρεί την πλαστικότητα του για μία ορισμένη χρονική περίοδο, αρκετή για την μεταφορά του, την άντλησή του στο σημείο εφαρμογής του και την ικανοποιητική συμπύκνωση. Συνήθως η αρχή πήξης είναι μεταξύ 2 και 4 ωρών ενώ το τέλος μεταξύ 5 και 8 ωρών. [4]

Η μέτρηση των χρόνων πήξης πραγματοποιήθηκε στα δείγματα, στα οποία έγινε δοκιμή πήξης. Για την μέτρηση του χρόνου αρχής και τέλους πήξης ενός τσιμέντου μπορεί να χρησιμοποιηθεί αυτόματη συσκευή, ή συσκευή με χειροκίνητη ρύθμιση. [45]

Τα δείγματα της πάστας που σχηματίστηκαν κατά τον προσδιορισμό του νερού κανονικής συνεκτικότητας και είναι εντός ορίων διατηρούνται σε θάλαμο συντήρησης με ελεγχόμενες συνθήκες, θερμοκρασία $(20,0 \pm 1,0)^\circ\text{C}$ και υγρασία πάνω από 90%.

8.7.1 Αρχή Πήξης [45]

Για τον προσδιορισμό της αρχής πήξης της πάστας που έχουμε δημιουργήσει χρησιμοποιούμε την συσκευή Vicat με την βελόνα αρχής πήξης. Η βελόνα αρχής πήξης με τις διαστάσεις φαίνεται στην εικόνα 8.8.

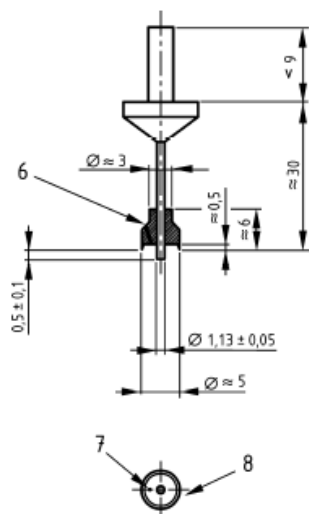


Εικόνα 8.8 Βελόνα αρχής πήξης [45]

Ως αρχή πήξης θεωρείται η χρονική στιγμή κατά την οποία η βελόνα αρχής πήξης διεισδύει κατά 25mm μέσα στην πάστα του τσιμέντου και ο χρόνος αρχής πήξης του τσιμέντου ισούται με τον χρόνο από την έναρξη του πειράματος (χρόνος δημιουργίας της πάστας) έως την αρχή πήξης.

8.7.2 Τέλος Πήξης [45]

Για τον προσδιορισμό του τέλους πήξης της πάστας που βρίσκεται στον θάλαμο συντήρησης χρησιμοποιούμε την συσκευή Vicat με την βελόνα τέλους πήξης. Η βελόνα τέλους πήξης με τις διαστάσεις φαίνεται στην εικόνα 8.9.



Εικόνα 8.9 Βελόνα τέλους πήξης [45]

Σε αυτή την περίπτωση, το καλούπι με την πάστα του τσιμέντου αναστρέφεται και επαναποθετείται στην πλάκα στήριξης, έτσι ώστε οι δοκιμές να πραγματοποιούνται στην κάτω επιφάνεια της πάστας. Οι δοκιμές επαναλαμβάνονται σε διαφορετικά σημεία κατά μήκος της πάστας μέχρι η βελόνα να μην αφήνει κανένα ίχνος (διείσδυση λιγότερο από 0,5mm) στην πάστα του τσιμέντου. Ανάμεσα στις διαδοχικές δοκιμές το δείγμα διατηρείται στον θάλαμο συντήρησης.

Ο χρόνος στον οποίο η βελόνα τέλους πήξης διεισδύει 0,5mm καταγράφεται. Ο χρόνος τέλους πήξης ορίζεται ως ο χρόνος από την έναρξη του πειράματος έως την στιγμή όπου η βελόνα τέλους πήξης διεισδύει στην πάστα λιγότερο από 0,5mm.

Μία σύγκριση του θειοαλουμινικού τσιμέντου, με το τσιμέντο Portland παρουσιάζεται στον πίνακα 8.1.

Πίνακας 8.1 Τυπικές τιμές χρόνων πήξης θειοαλουμινικού τσιμέντου και τσιμέντου Portland [36]

	Αρχή πήξης (min)	Τέλος πήξης (min)
Θειοαλουμινικό τσιμέντο	18	35
Τσιμέντο Portland	180	333

Σύμφωνα με τα παραπάνω, τα θειοαλουμινικά τσιμέντα έχουν πολύ μικρό χρόνο πήξης αφού σε περίπου μισή ώρα χάνουν την πλαστική τους ικανότητα, σε αντίθεση με τα τσιμέντα Portland που χρειάζονται πάνω από 5 ώρες.

8.8 Δοκιμές Αντοχών [49]

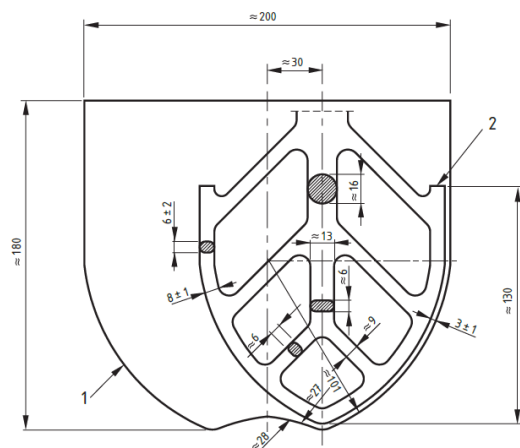
Οι μηχανικές αντοχές του τσιμέντου είναι η πιο σημαντική ιδιότητά του και σε όλα τα διεθνή πρότυπα περιλαμβάνονται αντίστοιχες μετρήσεις αντοχών. Κυρίως μετριοούνται οι αντοχές σε θλίψη και σε μερικές περιπτώσεις οι αντοχές σε κάμψη.

Οι μετρήσεις των αντοχών έγιναν σύμφωνα με το πρότυπο ΕΛΟΤ EN 196-1 σε όλα τα δείγματα της εικόνας 8.1. Σύμφωνα με το συγκεκριμένο πρότυπο, πραγματοποιήθηκε προσδιορισμός των αντοχών σε θλίψη

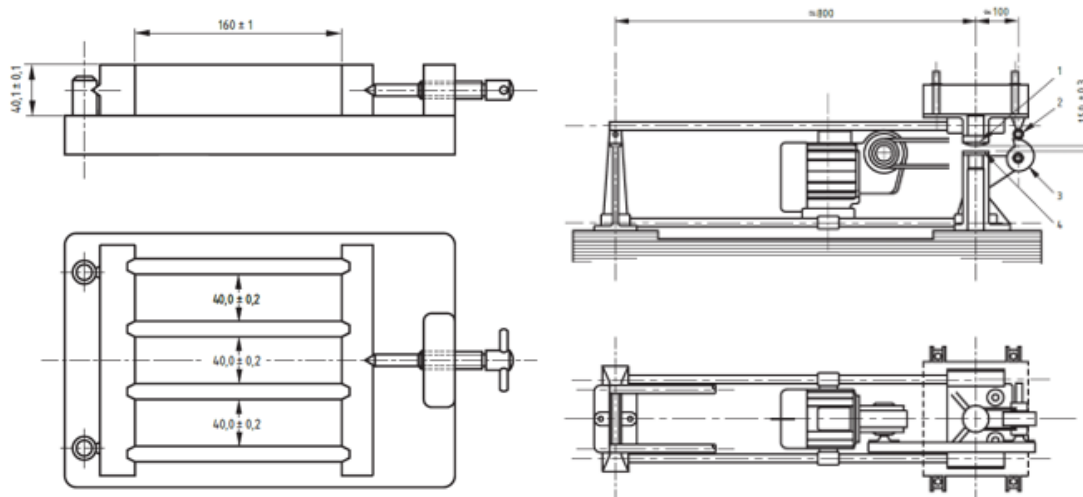
πρισματικών δοκιμών διαστάσεων 40mm x 40mm x 160mm. Η πάστα τσιμέντου αποτελείται από 450g τσιμέντο, 1350g πυριτική άμμο και 225g νερό (αναλογία W/C=0,50).

Σύμφωνα με αυτή την διαδικασία, η πάστα τσιμέντου παρασκευάζεται με μηχανική ανάμιξη και συμπιέζεται σε τρία καλούπια χρησιμοποιώντας μια συσκευή δόνησης. Το μίξερ που χρησιμοποιείται για την παρασκευή της πάστας, τα καλούπια στα οποία εισάγεται η πάστα αλλά και η συσκευή δόνησης για την συμπύκνωση της πάστας φαίνονται στις ακόλουθες εικόνες 8.10 και 8.11.

Τα δείγματα φυλάσσονται στα καλούπια σε υγρή ατμόσφαιρα για 24 ώρες ($20,0 \pm 1,0^\circ\text{C}$ και σχετική υγρασία μεγαλύτερη από 90%) και μετά την απομάκρυνση των δειγμάτων από τα καλούπια, τα δείγματα φυλάσσονται μέσα σε λουτρό νερού ($20,0 \pm 1,0^\circ\text{C}$) μέχρι να δοκιμαστεί η αντοχή τους.



Εικόνα 8.10 Μορφή του μίξερ που χρησιμοποιείται για παρασκευή της πάστας τσιμέντου. 1) Μπολ, 2) πτερόγιο [49]



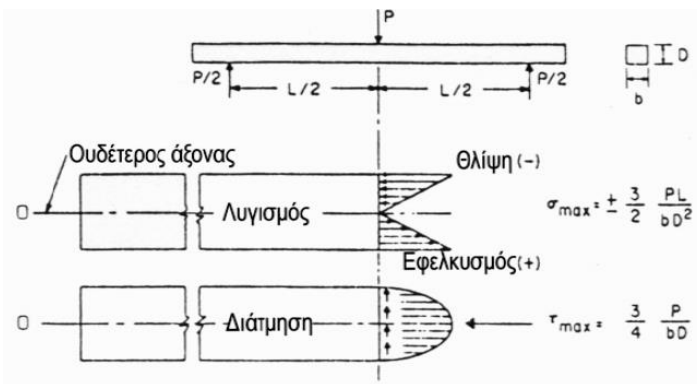
Εικόνα 8.11 Μήτρες αντοχών αριστερά και συσκευή δόνησης δεξιά [49]

Οι δοκιμές των αντοχών πραγματοποιούνται στους ακόλουθους χρόνους:

- ✧ $2d \pm 30\text{min}$
- ✧ $7d \pm 2h$
- ✧ $28d \pm 8h$

8.8.1 Αντοχή σε Κάμψη

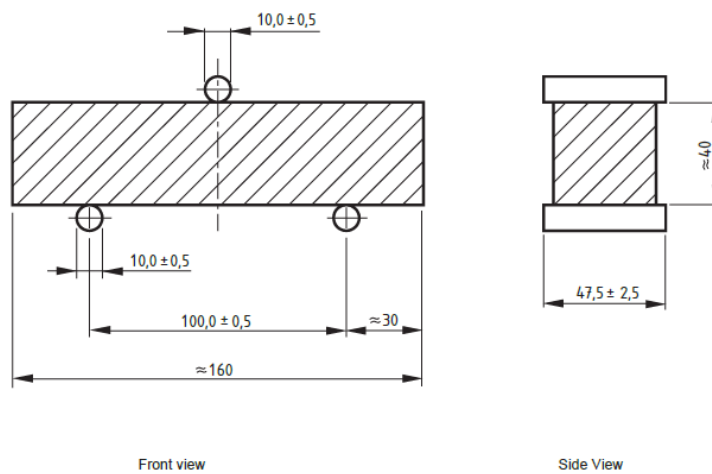
Κατά την δοκιμή αυτή, εφαρμόζεται φορτίο στο κέντρο δοκιμίου που είναι στηριγμένο σε δύο σημεία. Το κέντρο συμμετρίας του δοκιμίου και ο άξονας φόρτισης πρέπει να βρίσκονται στο ίδιο σημείο προκειμένου να επιτευχθεί ομοιόμορφη κατανομή φορτίων. [50]



Εικόνα 8.12 Γεωμετρία και πεδίο τάσεων κατά την φόρτιση δοκιμίου σε τρία σημεία [50]

Όταν το δοκίμιο φορτίζεται, το πεδίο των τάσεων που διαμορφώνεται σύμφωνα με την θεωρία των Bernoulli-Euler απεικονίζεται στην εικόνα 8.12. Στην κάτω επιφάνεια της δοκού αναπτύσσεται η μέγιστη εφελκυστική τάση, η οποία μετατρέπεται γραμμικά σε μέγιστη θλιπτική στην πάνω επιφάνεια. [50]

Για την δοκιμή της αντοχής σε κάμψη πραγματοποιείται κάμψη τριών σημείων με μία συσκευή που ανταποκρίνεται στις απαιτήσεις του προτύπου EN 196-1:2005, όπως φαίνεται στην εικόνα 8.13:



Εικόνα 8.13 Πρότυπη συσκευή αντοχής σε κάμψη τριών σημείων [49]

Η αντοχή σε κάμψη (μέγιστη εφελκυστική/θλιπτική τάση) υπολογίζεται σύμφωνα με την σχέση: [49]

$$R_f = \frac{1,5 \cdot F_f \cdot l}{b^3}$$

Όπου, R_f : η αντοχή σε κάμψη σε MPa

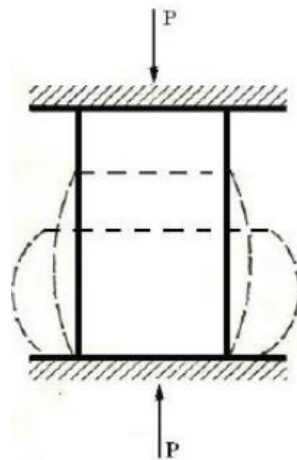
b : το πλάτος του δοκιμίου, σε mm

F_f : το φορτίο που εφαρμόζεται στο μέσο του δοκιμίου, σε N

l : η απόσταση μεταξύ των σημείων στήριξης του δοκιμίου, σε mm

8.8.2 Αντοχή σε Θλίψη

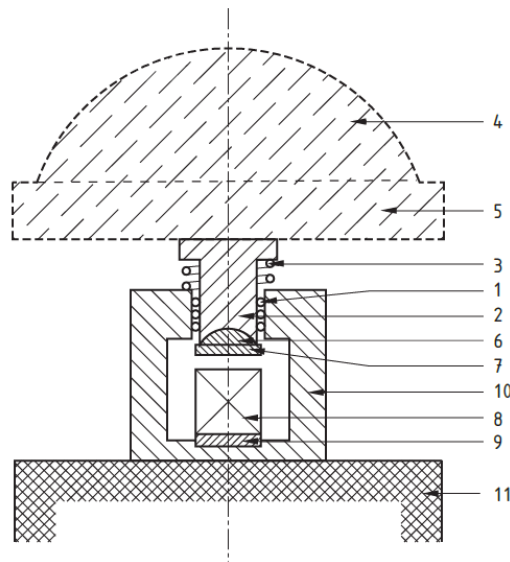
Κατά την δοκιμή αντοχής σε θλίψη, το δοκίμιο φορτίζεται υπό την επίδραση δύο δυνάμεων, ίσου μέτρου, ίδιας διεύθυνσεως και αντίθετης φοράς, ώστε να προκαλείται συμπίεση του υλικού, όπως φαίνεται στην εικόνα 8.14.



Εικόνα 8.14 Μονοαξονική θλίψη [51]

Η δοκιμή σε θλίψη χρησιμοποιείται για την αξιολόγηση των μηχανικών ιδιοτήτων των υλικών και αποτελεί το βασικό μέγεθος που καθορίζει την αντοχή κάποιων υλικών που έχουν πολύ χαμηλή αντοχή σε εφελκυσμό, όπως το σκυρόδεμα, το ξύλο κλπ.

Η αντοχή σε θλίψη διεξάγεται στα δύο μισά μέρη του κάθε πρίσματος, που είναι θραυσμένα με κατάλληλο τρόπο. Η συσκευή που χρησιμοποιήθηκε ήταν πιστοποιημένη σύμφωνα με το πρότυπο EN 196-1 και τα χαρακτηριστικά της απεικονίζονται στην εικόνα 8.15. [49]



Εικόνα 8.15 Τυπική συσκευή δοκιμής αντοχής σε θλίψη [49]

- Όπου, 1: Ένσφαιροι τριβείς
2: Διάταξη ολίσθησης
3: Ελατήριο επιστροφής
4: Σφαιρική άρθρωση της μηχανής
5: Άνω πλάκα της μηχανής
6: Σφαιρική άρθρωση της ιδιοσυσκευής

- 7: Άνω πλάκα της ιδιοσυσκευής
- 8: Δοκίμιο
- 9: Κάτω πλάκα της ιδιοσυσκευής
- 10: Σταθερό περίβλημα
- 11: Κάτω πλάκα της μηχανής

Η αντοχή σε θλίψη υπολογίζεται από την σχέση: [49]

$$R_c = \frac{F_c}{1600}$$

Όπου, R_c : η αντοχή σε θλίψη, σε MPa

F_c : το μέγιστο φορτίο, σε N

1600 : η επιφάνεια του δοκιμίου (40mm x 40mm), σε mm²

Το αποτέλεσμα της δοκιμής των αντοχών κάθε δείγματος εκφράζεται ως ο αριθμητικός μέσος όρος των δύο τιμών που προκύπτουν από τα δύο πρίσματα.

Στον πίνακα 8.2 φαίνονται τυπικές τιμές αντοχής σε θλίψη ενός θειοαλουμινικού τσιμέντου και ενός τσιμέντου Portland.

Πίνακας 8.2 Τυπικές τιμές αντοχής σε θλίψη θειοαλουμινικού τσιμέντου και τσιμέντου Portland [36]

	Αντοχή σε θλίψη (MPa)					
	1 hour	2 hours	1 day	3 days	7 days	28 days
Θειοαλουμινικό τσιμέντο	38,3	41,1	56,9	58,1	60,2	62,1
Τσιμέντο Portland	-	-	8,9	21,5	28,4	40,0

Όπως βλέπουμε στον παραπάνω πίνακα το θειοαλουμινικό τσιμέντο εμφανίζει σημαντικές αντοχές από την πρώτη ώρα πήξης και φτάνει τελικές αντοχές της τάξης των 60MPa, αρκετά μεγαλύτερες από του τσιμέντου Portland. Σημαντικό είναι να επισημάνουμε ότι το θειοαλουμινικό τσιμέντο φτάνει τις τελικές αντοχές του τσιμέντου Portland στις 3 ώρες ενυδάτωσης, ενώ το τσιμέντο Portland χρειάζεται 28 ημέρες. Το τσιμέντο Portland αρχίζει να εμφανίζει αντοχές μετά την μία ώρα και οι τελικές αντοχές σχηματίζονται περίπου στις 28 μέρες και είναι της τάξης των 40MPa. [36]

8.9 Διακοπή Ενυδάτωσης

Η διακοπή ενυδάτωσης, που ακολουθείται από ξήρανση, είναι απαραίτητη για την προετοιμασία των δειγμάτων ώστε να μελετηθεί η μικροδομή τους με διάφορες τεχνικές, όπως η Περίθλαση Ακτινών X, η Ποροσιμετρία, το Οπτικό και Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο κλπ. Η διακοπή ενυδάτωσης μπορεί να επιτευχθεί με ποικίλους τρόπους, συμπεριλαμβανομένων των τεχνικών απευθείας ξήρανσης και μεθόδων με χρήση διαλύτη. Η διακοπή ενυδάτωσης με ισοπροπανόλη (διαλύτης) και ξήρανση σε θερμοκρασία περιβάλλοντος είναι η πλέον ευρέως διαδεδομένη μέθοδος καθώς διατηρεί την μικροδομή του τσιμέντου με ελάχιστη επίδραση στην σύνθεσή του. [52]

8.9.1 Επιλογή Διαλύτη

Οι διαλύτες που χρησιμοποιούνται για την διακοπή ενυδάτωσης των ενυδατωμένων τσιμέντων είναι οργανικά υγρά αναμίξιμα με το νερό. Ένας ιδανικός διαλύτης πρέπει να έχει μικρό μέγεθος μορίων ώστε να διεισδύει στους μικρότερους πόρους του τσιμέντου και να αντικαθιστά τα μόρια νερού. Επίσης, ένα χαμηλό σημείο βρασμού (υψηλότερη τάση ατμών) στον διαλύτη διευκολύνει την απομάκρυνσή του χωρίς θέρμανση του δείγματος σε υψηλότερη θερμοκρασία, η οποία μπορεί να επηρεάσει την δομή και την σύνθεση του τσιμέντου. Ο διαλύτης πρέπει να είναι αναμίξιμος με το νερό ώστε να το αντικαταστήσει στους πόρους του τσιμέντου και

να σταματήσει την ενυδάτωση. Σημαντικό χαρακτηριστικό είναι η χαμηλή επιφανειακή τάση η οποία μπορεί να ελαχιστοποιήσει την βλάβη της δομής των πόρων κατά την ξήρανση και η γρήγορη διάχυσή του στο νερό ώστε να διακόπτει αποτελεσματικά την ενυδάτωση. [52]

Οι φυσικές ιδιότητες των πιο κοινών διαλυτών που χρησιμοποιούνται για την διακοπή ενυδάτωσης σε τσιμέντα παρουσιάζονται στον πίνακα 8.3. Οι πιο κοινοί διαλύτες είναι οι αλκοόλες, η μεθανόλη, η αιθανόλη και η ισοπροπανόλη. Άλλοι διαλύτες που χρησιμοποιούνται σε μικρότερα βαθμύ είναι η ακετόνη, το βενζόλιο το τολουόλιο το ξυλένιο και το πεντάνιο. Οι ιδιότητες του νερού αναφέρονται για συγκριτικούς σκοπούς. [52]

Πίνακας 8.3 Φυσικές ιδιότητες νερού και προτεινόμενων διαλυτών [53]

Ουσία	Χημικός Τύπος	ρ_L (g/cm ³)	T_B (°C)	Διαλυτότητα στο νερό (25°C)	$D \times 10^5$ (cm ² /s)	Y_{LV} (mN/m)	ρ_v (kPa)
Νερό	H ₂ O	0,9982	100	-	-	71,99	3,17
Ακετόνη	(CH ₃) ₂ CO	0,7899	56,6	Αναμίξιμο	1,28	23,46	30,8
Αιθανόλη	CH ₃ CH ₂ OH	0,7893	78,4	Αναμίξιμο	1,24	21,97	7,87
Ισοπροπανόλη	(CH ₃) ₂ CHOH	0,7855	82	Αναμίξιμο	2,02	20,93	6,02
Μεθανόλη	CH ₃ OH	0,7914	64,5	Αναμίξιμο	1,28	22,07	16,9
Βενζόλιο	C ₆ H ₆	0,8765	80	0,8g/L	1,02	28,22	12,7
Εξάνιο	C ₆ H ₁₄	0,6594	69	Μη αναμίξιμο		17,89	20,2

Όπου, ρ_L : η πυκνότητα στους 20°C

T_B : η θερμοκρασία βρασμού στα 760mmHg

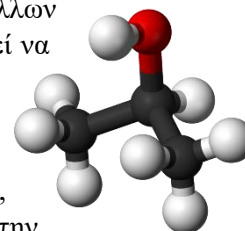
D: ο συντελεστής διάχυσης στο νερό

Y_{LV} : η επιφανειακή τάση στους 25°C

ρ_v : η τάση ατμών στους 25°C

Αρκετές παρατηρήσεις σχετικά με τον ρυθμό διάχυσης και τη χημική ανάλυση των ενυδατωμένων τσιμέντων που έχουν υποστεί διακοπή ενυδάτωσης με διαλύτες οδήγησαν τους ερευνητές να πιστεύουν ότι ορισμένοι διαλύτες ίσως αντιδρούν με τα προϊόντα ενυδάτωσης του τσιμέντου κατά την επαφή τους με την πάστα, γεγονός το οποίο έχει ως αποτέλεσμα την αμφισβήτηση της καταλληλότητας των διαλυτών για αυτή την χρήση. Ευθείας αλυσίδας αλειφατικές αλκοόλες αντιδρούν με το Ca(OH)₂ και η μεθανόλη, καθώς είναι εξαιρετικά πολική, αντιδρά με το ασβέστιο, το νάτριο και το κάλιο και σχηματίζει μεθοξείδια. [53]

Οι H. Taylor και A. Turner, 1987, μελέτησαν την αλληλεπίδραση της ακετόνης και άλλων οργανικών διαλυτών στα ενυδατωμένα τσιμέντα και συμπέραναν ότι η ακετόνη μπορεί να αντιδράσει με το στερεό σχηματίζοντας μεσυτιλοξείδιο (mesityl oxide), φορόνη (phorone) και ισοφορόνη (isophorone). Πιο πρόσφατα, πειράματα που διεξήχθησαν από τον J. Beaudoin, 1998, υπέδειξαν ότι και άλλοι διαλύτες, όπως το βενζόλιο και η ισοπροπανόλη, μπορούν να αντιδράσουν με το υδροξείδιο του ασβεστίου. Παρόλο αυτά, ο R. Feldman, 1987, απέδειξε ότι δεν υπήρχαν ενδείξεις χημικής αντίδρασης ανάμεσα στην ισοπροπανόλη και στο τσιμέντο και συμπέρανε ότι η ισοπροπανόλη (εικόνα 8.16) αποτελεί έναν διαλύτη με ελάχιστη επίδραση στην πάστα του τσιμέντου. [53]



Εικόνα 8.16 Μόριο ισοπροπανόλης

8.10 Ανάλυση με Περίθλαση Ακτίνων X (X - Ray Diffraction - XRD) [54]

Η ανάλυση με περίθλαση ακτίνων X παρέχει πληροφορίες για την τρισδιάστατη διάταξη των ατόμων ή μορίων σε ένα κρυσταλλικό υλικό. Με την ανάλυση XRD προκύπτει η κρυσταλλική δομή των υλικών, η οποία συμπληρώνει την στοιχειακή ανάλυση στην ταυτοποίηση μιας ουσίας.

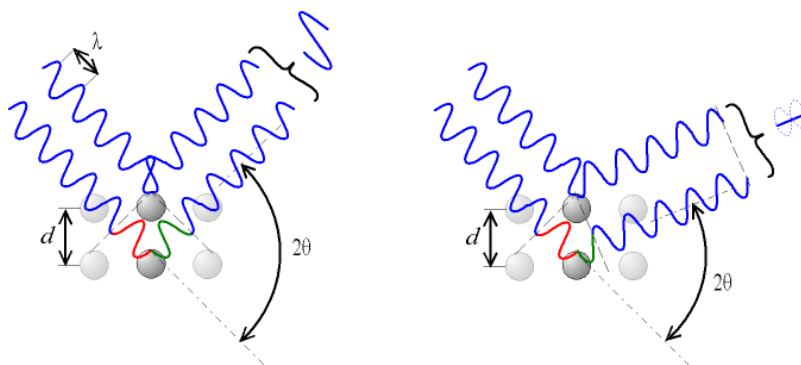
Η ανάλυση με περίθλαση ακτίνων X χρησιμοποιείται ευρέως σε ερευνητικούς και βιομηχανικούς τομείς για την διαπίστωση των διαφόρων κρυσταλλικών φάσεων ενός υλικού, όπως και για την μετατροπή τους σε

διάφορες θερμοκρασίες κατά την παραγωγική διαδικασία, για τη διευκρίνιση της δομής πολύπλοκων φυσικών προϊόντων και γενικά για το σχεδιασμό και χαρακτηρισμό διαφόρων υλικών.

Η ανάλυση XRD βασίζεται στο φαινόμενο της περίθλασης μονοχρωματικής ακτινοβολίας ακτίνων X, γνωστού μήκους κύματος λ , επάνω στα επίπεδα του κρυσταλλικού πλέγματος των εξεταζόμενων ενώσεων και στον προσδιορισμό των διαστημάτων d των κρυσταλλικών επιπέδων, μέσω του προσδιορισμού της περιθλώμενης γωνίας θ της ακτινοβολίας X, σύμφωνα με τον νόμο του Bragg (εικόνα 8.17):

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin\theta$$

Μέσω του προσδιορισμού των κρυσταλλικών επιπέδων d που είναι χαρακτηριστικά για κάθε κρυσταλλική ένωση γίνεται η ποιοτική ανάλυση της εξεταζόμενης ουσίας, ενώ από τη μέτρηση της έντασης της περιθλώμενης ακτινοβολίας σε μια επιλεγμένη γωνία θ γίνεται η ποσοστιαία ανάλυση μιας κρυσταλλικής ένωσης.



Εικόνα 8.17 Σχηματική έφραση του Νόμου του Bragg

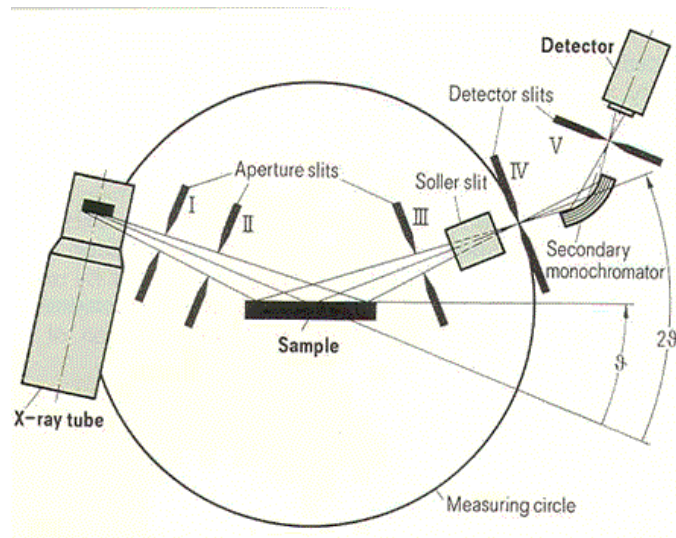
8.10.1 Οργανολογία

Υπάρχουν δύο τεχνικές ανάλυσης με περίθλαση ακτίνων X:

1. Η τεχνική της περίθλασης σε σκόνη δείγματος ή πολυκρυσταλλίτες
2. Η τεχνική της περίθλασης σε μεμονωμένους κρυστάλλους

Στην πρώτη περίπτωση, η οποία χρησιμοποιείται ευρέως στην πράξη και είναι η τεχνική που χρησιμοποιήθηκε για τα πειράματα XRD της παρούσας διπλωματικής εργασίας, το δείγμα βρίσκεται σε μορφή σκόνης μικροκρυσταλλικής δομής, με κρυσταλλίτες μεγέθους $0,5 \cdot 10^{-2} - 0,5 \cdot 10^{-3}$ mm.

Ένα τυπικό περιθλασίμετρο ακτίνων X με γεωμετρία Bragg-Brentano απεικονίζεται στην εικόνα 8.18.



Εικόνα 8.18 Περιθλασίμετρο ακτίνων X με γεωμετρία Bragg-Brentano

8.10.2 Επιλογή και Προετοιμασία Δειγμάτων

8.10.2.1 Επιλογή Δειγμάτων

Τα δείγματα στα οποία έγινε ανάλυση XRD είναι τα εξής:

Μη ενυδατωμένα δείγματα:

- Τσιμέντο Portland
- Τσιμέντο CSA
- Σκωρία Υψικαμίνου
- Ποζολάνη
- Ιπτάμενη Τέφρα

Ενυδατωμένα δείγματα:

- Τσιμέντο Portland
- Τσιμέντο Portland + 20% Ποζολάνη
- Τσιμέντο Portland + 20% Σκωρία Υψικαμίνου
- Τσιμέντο CSA
- Τσιμέντο CSA + 20% Ποζολάνη
- Τσιμέντο CSA + 20% Σκωρία Υψικαμίνου

Στα ενυδατωμένα δείγματα έγινε διακοπή ενυδάτωσης στις 2, 7 και 28 ημέρες ώστε να γίνει η ανάλυση XRD.

8.10.2.2 Προετοιμασία Δειγμάτων

Η ανάλυση αυτή απαιτεί το δείγμα να είναι υπό την μορφή πολύ λεπτόκοκκης πούδρας. Τα μη ενυδατωμένα δείγματα χρησιμοποιούνται ως έχουν, ενώ τα ενυδατωμένα υφίστανται μία διαδικασία ώστε να αποκτήσουν την μορφή πούδρας. Μετά την ξήρανση των δειγμάτων, στα οποία έχει γίνει διακοπή ενυδάτωσης, ακολουθείται μία διαδικασία μείωσης της κοκκομετρίας, με υγρή άλεση.

Αρχικά, τρίβουμε το δείγμα στο αυτόματο γουδί και το περνάμε από κόσκινο με διάμετρο 0,315mm. Από την ποσότητα το δείγματος που διαπερνά το κόσκινο (διάμετρο μικρότερη από 0,315 mm) επιλέγουμε 3g και τα τοποθετούμε σε κατάλληλο κυλινδρικό δοχείο το οποίο περιέχει κυλινδρικά σωματίδια και προσθέτουμε 10ml ισοπροπανόλης (εικόνα 8.19).



Εικόνα 8.19 Εξαρτήματα υγρής άλεσης

Το κυλινδρικό δοχείο σφραγίζεται και ενσωματώνεται στον εργαστηριακό μύλο υγρής άλεσης και το δείγμα αλέθεται για 5 λεπτά. Μετά την άλεση, το δείγμα απομακρύνεται με ισοπροπανόλη και αφήνεται στον απαγωγό για να ξηραθεί.

8.11 Έλεγχος Παρουσίας Επιβραδυντή

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα του χρόνου πήξης, το θειοαλουμινικό τσιμέντο που μελετήθηκε είχε αρκετά μεγαλύτερο χρόνο πήξης σε σχέση με το τσιμέντο Portland (255 λεπτά έναντι του τσιμέντου Portland που σημείωσε αρχή πήξης στα 130 λεπτά). Καθώς τα αποτελέσματα του χρόνου πήξης του θειοαλουμινικού τσιμέντου έρχονται σε αντιπαράθεση με την βιβλιογραφία η οποία υποστηρίζει ότι τα θειοαλουμινικά τσιμέντα έχουν πολύ γρήγορο χρόνο πήξης, πραγματοποιήθηκε ένα πείραμα ώστε να ελεγχθεί αν υπάρχει επιβραδυντής στο εμπορικό θειοαλουμινικό τσιμέντο.

Ακολουθήθηκαν τα παρακάτω βήματα:

1. Ζύγιση 75g καθαρού θειοαλουμινικού τσιμέντου
2. Ισόποση τοποθέτηση σε δύο κάψες
3. Εισαγωγή σε εργαστηριακό φούρνο στους 500°C για 2 ώρες
4. Μεταφορά σε ξηραντήρα ώστε να έρθουν σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, χωρίς όμως να προσλάβουν υγρασία
5. Δοκιμή πήξης
6. Μέτρηση αρχής και τέλους πήξης
7. Διακοπή ενυδάτωσης στους χρόνους:
 - ✓ 15 min
 - ✓ 1h
 - ✓ 2h
 - ✓ 3h
8. Ανάλυση XRD στα δείγματα στα οποία έχει γίνει διακοπή ενυδάτωσης

8.12 Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης

Η Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (Scanning Electron Microscopy - SEM) είναι μία από τις σύγχρονες και ευέλικτες μεθόδους ανάλυσης της μικροδομής μεγάλου αριθμού υλικών. Το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης λειτουργεί όπως και ένα οπτικό μικροσκόπιο μόνο που αντί για φως χρησιμοποιεί δέσμη ηλεκτρονίων υψηλής ενέργειας, για να εξετάσει αντικείμενα σε μεγαλύτερη λεπτομέρεια. Η δέσμη ηλεκτρονίων, εξαιτίας της κυματικής φύσης των ηλεκτρονίων, εστιάζεται όπως και η δέσμη φωτός, αλλά σε πολύ μικρότερη επιφάνεια (π.χ. κόκκος υλικού). Η δέσμη ηλεκτρονίων σαράνει την επιφάνεια του δείγματος με το οποίο αλληλοεπιδρά και από την αλληλεπίδραση αυτή προκύπτουν πληροφορίες σε σχέση με τα άτομα των στοιχείων που απαρτίζουν την εξεταζόμενη επιφάνεια. Από τα άτομα των στοιχείων εκπέμπονται κυρίως δευτερογενή

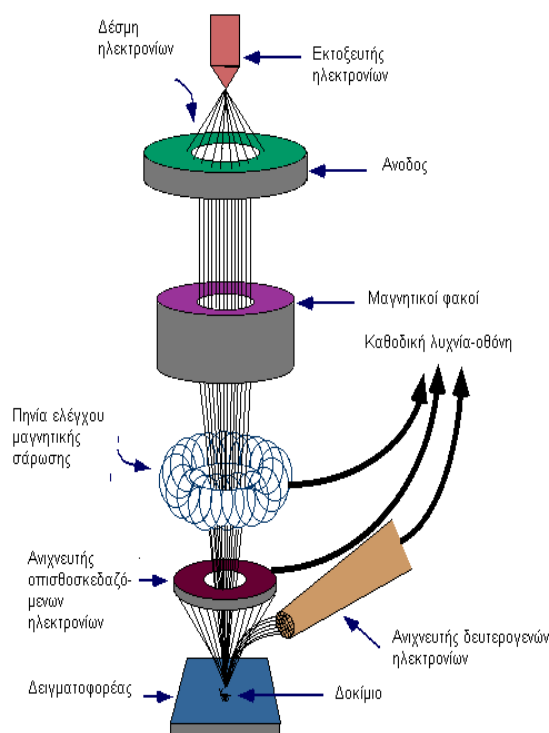
(secondary) και οπισθοσκεδαζόμενα (backscattered) ηλεκτρόνια καθώς και ακτίνες X. Η ένταση των εκπεμπομένων ηλεκτρονίων επηρεάζεται από τα χαρακτηριστικά της επιφάνειας. Έτσι, το SEM παρέχει πληροφορίες που αφορούν τη μορφολογία και τη σύσταση της επιφάνειας. Εφαρμόζοντας ένα σύστημα ανίχνευσης της διασποράς των ενεργειών των ακτίνων X που δημιουργούνται στην επιφάνεια από την προσπίπτουσα δέσμη, μπορεί να πραγματοποιηθεί και ημιποσοτική στοιχειακή ανάλυση του υλικού. [55, 56]

8.12.1 Οργανολογία

Τα βασικά στάδια λειτουργίας ενός ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης είναι τα εξής: [55, 56]

1. Εκπέμπεται μία δέσμη ηλεκτρονίων από την πηγή η οποία επιταχύνεται προς το δείγμα μέσω ενός θετικού ηλεκτρικού δυναμικού.
2. Χρησιμοποιώντας μεταλλικά ανοίγματα, ηλεκτρομαγνητικούς φακούς και πηνία σάρωσης, δημιουργείται μία λεπτή εστιασμένη μονοχρωματική δέσμη η οποία σαρώνει την επιφάνεια του δείγματος.
3. Οι αλληλεπιδράσεις δέσμης-δείγματος καταγράφονται από τους ανιχνευτές και μετατρέπονται σε εικόνα.

Τα επιμέρους τμήματα ενός ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης απεικονίζονται στην εικόνα 8.20.



Εικόνα 8.20 Διάγραμμα λειτουργίας Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Σάρωσης [55]

Στη μικροσκοπία σάρωσης ηλεκτρονίων, η αλληλεπίδραση της δέσμης ηλεκτρονίων με την επιφάνεια του υλικού είναι μια πολύπλοκη διαδικασία. Καθώς η ενέργεια της δέσμης μειώνεται λόγω φαινομένων διασποράς πάνω στην επιφάνεια, τα άτομα του υλικού αποκτούν ενέργεια ή την αντανακλούν με μορφή φωτονίων.

Τα σήματα που εκπέμπει το υλικό περιλαμβάνουν: δευτερογενή ηλεκτρόνια (secondary electrons), οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια (back-scattered electrons), ελαστικά διεσπαρμένα ηλεκτρόνια και ακτίνες X (ή ηλεκτρόνια Auger). Με αυτό το τρόπο, ένα μικροσκόπιο SEM μπορεί να παράγει τρία είδη εικόνων: εικόνα δευτερογενών ηλεκτρονίων, εικόνα οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων και φάσμα ακτίνων X.

8.12.2 Επιλογή και Προετοιμασία Δείγματος

Η ανάλυση αυτή πραγματοποιήθηκε στα ακόλουθα δείγματα:

1. Θειοαλουμινικό τσιμέντο
 - 7 ημέρες ενυδάτωσης
 - 28 ημέρες ενυδάτωσης
2. Θειοαλουμινικό τσιμέντο με 20% ποζολάνη
 - 28 ημέρες ενυδάτωσης
3. Θειοαλουμινικό τσιμέντο με 20% σκωρία υψικαμίνου
 - 28 ημέρες ενυδάτωσης
4. Θειοαλουμινικό τσιμέντο με 20% ιπτάμενη τέφρα
 - 28 ημέρες ενυδάτωσης
5. Τσιμέντο Portland
 - 28 ημέρες ενυδάτωσης

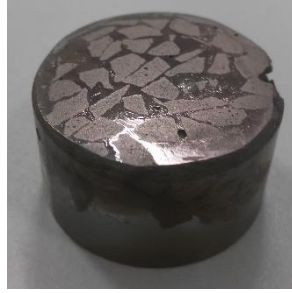
Αρχικά, η πάστα σπάει σε εργαστηριακό θραυστήρα σε μικρότερα κομμάτια. Τα κομμάτια αυτά περνάνε από κόσκινο 3 και 5mm και συλλέγονται περίπου 30g ενυδατωμένου τσιμέντου, τα οποία έχουν διάμετρο 3-5mm. Σε αυτή την ποσότητα πραγματοποιείται διακοπή ενυδάτωσης. Αφού τελειώσει η διαδικασία της διακοπής ενυδάτωσης και το τσιμέντο απαλλαγεί από ισοπροπανόλη, σε κατάλληλο καλούπι τοποθετούνται τα κομμάτια τσιμέντου (μέχρι την μέση) και το καλούπι γεμίζει με ένα μίγμα ρητίνης - σκληρυντή σε αναλογία 1:5. Ο εμποτισμός της ρητίνης στο τσιμέντο πραγματοποιείται σε συσκευή κενού (Cast n' Vac) ώστε να αποφευχθούν τυχόν φυσαλίδες. Έπειτα, το δείγμα αφήνεται για κάποιες ώρες μέχρι να τελειώσει η σκλήρυνση της ρητίνης όπως φαίνεται στην εικόνα 8.21.



Εικόνα 8.21 Προετοιμασία δειγμάτων για SEM

Όταν το δείγμα έχει σκληρυνθεί γίνεται απομάκρυνσή του από το καλούπι και κόβονται οι δύο κυκλικές επιφάνειες σε κατάλληλη συσκευή (ISOMET) ώστε οι εξωτερικές επιφάνειες να είναι λείες. Στη συνέχεια, για να γίνει η λείανση της επιφάνειας η οποία θα εξεταστεί στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης, ακολουθείται μία σειρά από λειάνσεις σε ειδικά γυαλόχαρτα (180 GRIT για 10 λεπτά, 240 GRIT για 5 λεπτά, 320 GRIT για 5 λεπτά, 400 GRIT για 5 λεπτά και 600 GRIT για 5 λεπτά) και μία σειρά από λειάνσεις σε ειδικό χαρτί με οξείδιο του αργιλίου (5, 3, 1, 0,3 και 0,05μm για 5 λεπτά το καθένα). Τέλος, γίνεται λείανση σε ειδικό χαρτί με οξείδιο του μαγνησίου για 5 λεπτά.

Τελικό στάδιο είναι η επικάλυψη της επιφάνειας προς μελέτη με ιόντα άνθρακα ή χρυσού σε συσκευή εξαχνωτή που λειτουργεί υπό κενό. Το δείγμα του θειοαλουμινικού τσιμέντου με 20% ποζολάνη στις 28 ημέρες ενυδάτωσης που παρασκευάστηκε για την ανάλυση με ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης φαίνεται στην εικόνα 8.22.



Εικόνα 8.22 Δείγμα θειοαλουμινικού τσιμέντου με επικάλυψη χρυσού για SEM

8.13 Gibbs Energy Minimization Software - GEMS

Το GEMS είναι λογισμικό που χρησιμοποιείται για την μοντελοποίηση γεωχημικών διεργασιών. Η σύσταση των ενυδατωμένων τσιμέντων είναι αρκετά περίπλοκη εξαιτίας των πολλαπλών χημικών αντιδράσεων που λαμβάνουν χώρα. Η θερμοδυναμική μοντελοποίηση μπορεί να βοηθήσει στην κατανόηση των διαφορετικών παραμέτρων που επηρεάζουν την σύσταση και την πορεία της ενυδάτωσης του τσιμέντου. [57]

Στην περίπτωση μας, χρησιμοποιήθηκε για την εκτίμηση των ενυδατωμένων φάσεων του θειοαλουμινικού τσιμέντου και του τσιμέντου Portland. Εισάγοντας την σύσταση των επιμέρους φάσεων του κάθε τσιμέντου (πριν την ενυδάτωση), το λογισμικό παρέχει μία πρόβλεψη των ενυδατωμένων φάσεων αφού έχει επέλθει ισορροπία. Εν συνεχεία, μεταβάλλοντας το ποσοστό του ασβεστόλιθου και του γύψου από 0 έως 10% παρατηρούμε τη μεταβολή των ποσοστών των διαφόρων φάσεων.

Κεφάλαιο 9

Αποτελέσματα - Σχολιασμός

9.1 Άλεση Πρώτων Υλών

Αρχικά, πραγματοποιήθηκε έλεγχος της κοκκομετρίας των τσιμέντων. Ο προσδιορισμός της κοκκομετρίας έγινε μέσω της συσκευής HOSOKAWA ALPINE, η οποία προσδιορίζει το ποσοστό του δείγματος που έχει κοκκομετρία μεγαλύτερη από 45μm. Η συσκευή που χρησιμοποιήθηκε φαίνεται στην εικόνα 9.1, κατά την μέτρηση του δείγματος του τσιμέντου Portland.



Εικόνα 9.1 Συσκευή HOSOWAKA ALPINE

Τα αποτελέσματα της κοκκομετρίας του τσιμέντου Portland και του θειοαλουμινικού τσιμέντου φαίνονται στον Πίνακα 9.1.

Πίνακας 9.1 Κοκκομετρία τσιμέντων

Δείγμα	% >45μm
Τσιμέντο Portland	4,5
Θειοαλουμινικό Τσιμέντο	18,2

Όπως βλέπουμε από τις τιμές του πίνακα, το τσιμέντο Portland έχει εμφανώς χαμηλότερο υπόλειμμα στα 45μm σε σχέση με το θειοαλουμινικό τσιμέντο. Για αυτό το λόγο πραγματοποιείται άλεση όλων των υλικών που πρόκειται να αναμιχθούν με τα τσιμέντα, ώστε να έχουν παρόμοια κοκκομετρία με αυτή των τσιμέντων. Αυτό είναι απαραίτητο ώστε να γίνει ομοιόμορφη ανάμιξη και να διεξαχθεί το φαινόμενο της ενυδάτωσης στον ίδιο βαθμό σε όλα τα συστατικά. Τα αποτελέσματα φαίνονται στον πίνακα 9.2.

Πίνακας 9.2 Κοκκομετρία και χρόνος άλεσης συμπληρωματικών υλικών

Δείγμα	Χρόνος άλεσης	% >45μm
Ποζολάνη	25	7,0
Σκωρία υψικαμίνου	40	5,4
Ιπτ. Τέφρα	27	6,0

Τελικά, όλα τα συμπληρωματικά υλικά έφτασαν σε χαμηλό ποσοστό υπολείμματος στα 45μm, παραπλήσιο του τσιμέντου Portland. Το κάθε υλικό όμως αλέστηκε με διαφορετικό χρόνο άλεσης. Η σκωρία υψικαμίνου χρειάστηκε τον περισσότερο χρόνο (40min) ώστε να φτάσει την επιθυμητή κοκκομετρία, ενώ η ποζολάνη και η ιπτάμενη τέφρα χρειάστηκαν περίπου τον ίδιο χρόνο, 25 και 27 λεπτά αντίστοιχα.

9.2 Ανάλυση με Φθορισμό Ακτίνων Χ (XRF)

Κατά την πειραματική διαδικασία πραγματοποιήθηκε ανάλυση με φθορισμό ακτίνων Χ για τον καθορισμό του ποσοστού των διαφόρων οξειδίων κάθε υλικού.

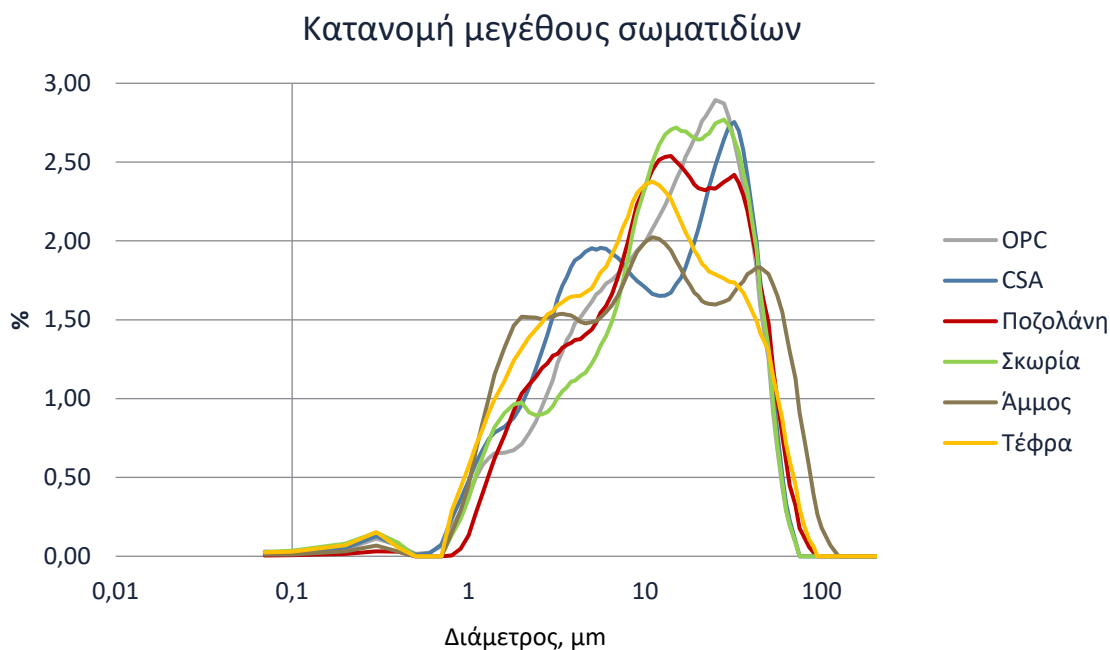
Πίνακας 9.3 Αποτελέσματα ανάλυσης με φθορισμό ακτίνων Χ

Δείγμα	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	SO ₃	TiO ₂	Cl	LOI	P ₂ O ₅
Τσιμέντο OPC	19,06	4,46	3,68	62,01	3,05	0,56	0,24	3,01	0,23	0,019	3,66	0,08
Τσιμέντο CSA	5,1	46,53	1,5	37,67	0,78	0,11	0,16	7,43	1,66	0,044	0,36	-
Ποζολάνη Σκωρία Υψικαμίνου	72,99	12,09	1,38	1,29	0,21	3,96	2,92	0,00	0,15	0,21	3,50	0,00
Ιπτ. Τέφρα	30,35	12,92	4,66	28,07	4,21	0,72	0,08	5,17	0,58	0,05	7,61	0,33

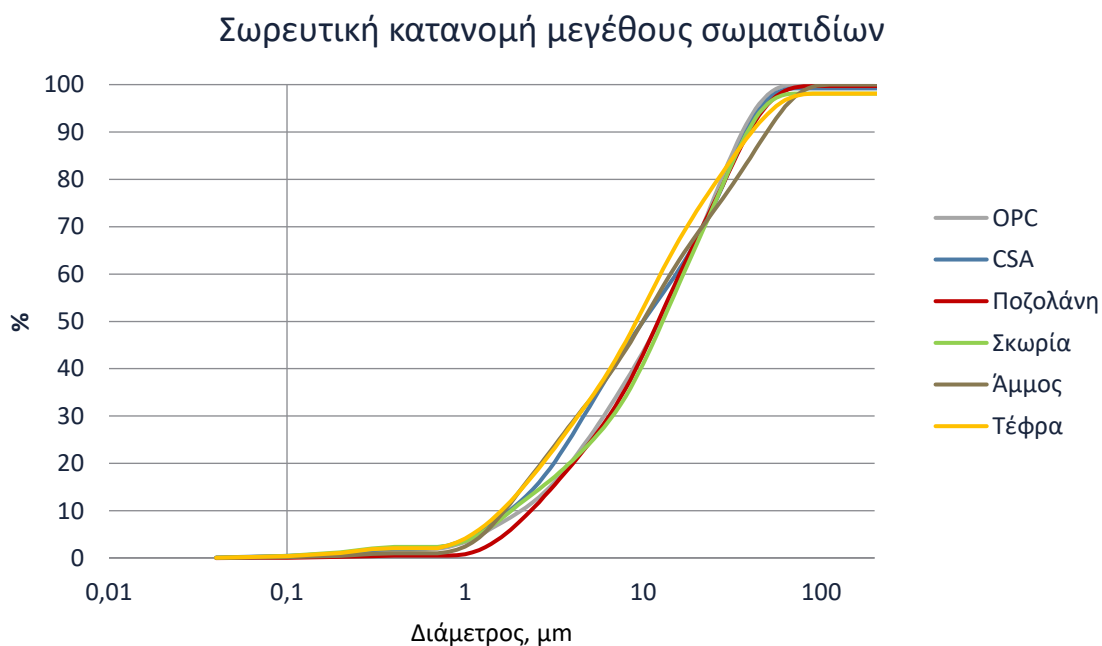
Στον πίνακα 9.3 βλέπουμε την σύσταση των οξειδίων όλων των πρώτων υλών που χρησιμοποιήθηκαν κατά την διεξαγωγή των πειραμάτων. Το θειοαλουμινικό τσιμέντο που χρησιμοποιήθηκε αποτελείται κυρίως από οξείδιο του ασβεστίου και οξείδιο του αργιλίου και σε μικρότερο ποσοστό από θειικά. Το τσιμέντο Portland αποτελείται κατά κύριο λόγο από οξείδιο του ασβεστίου και σε ποσοστό περίπου 20% από οξείδιο του πυριτίου. Σε μικρότερα ποσοστά έχει οξείδιο του αργιλίου, του σιδήρου και του μαγνησίου. Όσον αφορά τα συμπληρωματικά υλικά, η ποζολάνη περιέχει σε ποσοστό ~73% οξείδιο του πυριτίου και 12% οξείδιο του αργιλίου, και σε μικρότερα ποσοστά άλλα οξείδια, όπως το οξείδιο του καλίου και του νατρίου. Η σκωρία υψικαμίνου, αποτελείται από ένα μίγμα οξειδίων του πυριτίου, του ασβεστίου και σε μικρότερο αλλά σημαντικό ποσοστό οξείδιο του αργιλίου και του μαγνησίου. Τέλος, τα κύρια οξείδια που απαρτίζουν την ιπτάμενη τέφρα είναι το οξείδιο του πυριτίου, του αργιλίου και του ασβεστίου, και δευτερεύοντα είναι το οξείδιο του σιδήρου, του μαγνησίου και τα θειικά.

9.3 Κατανομή Μεγέθους Σωματιδίων

Η κατανομή μεγέθους σωματιδίων προσδιορίστηκε σύμφωνα με κοκκομετρική ανάλυση με σκέδαση λέιζερ, σύμφωνα με το πρότυπο ISO 13320-1. Τα αποτελέσματα της ανάλυσης παρουσιάζονται στα δύο ακόλουθα διαγράμματα, το διάγραμμα κατανομής μεγέθους σωματιδίων (διάγραμμα 9.1) και το διάγραμμα σωρευτικής κατανομής μεγέθους σωματιδίων (διάγραμμα 9.2).



Διάγραμμα 9.1 Κατανομή μεγέθους σωματιδίων



Διάγραμμα 9.2 Σωρευτική κατανομή μεγέθους σωματιδίων

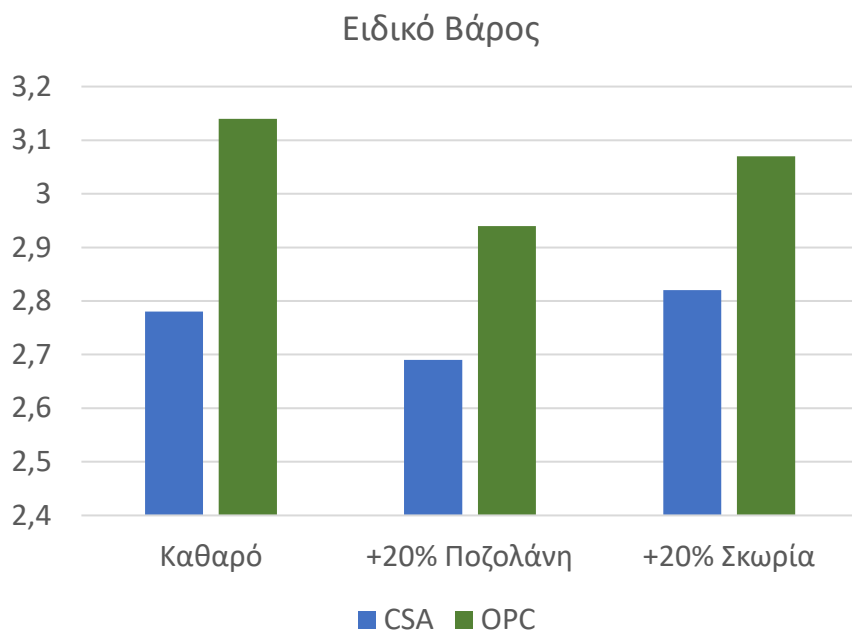
Όπως φαίνεται από τα δύο παραπάνω διαγράμματα, μετά την άλεση όλες οι πρώτες ύλες έχουν παρόμοια κοκκομετρία, που κυμαίνεται από 1 έως 100μm. Συνεπώς, η ανάμιξη των τσιμέντων με τα συμπληρωματικά υλικά μπορεί να πραγματοποιηθεί ώστε να σχηματιστούν τα επιθυμητά δείγματα προς μελέτη.

9.4 Ειδικό Βάρος - Blaine

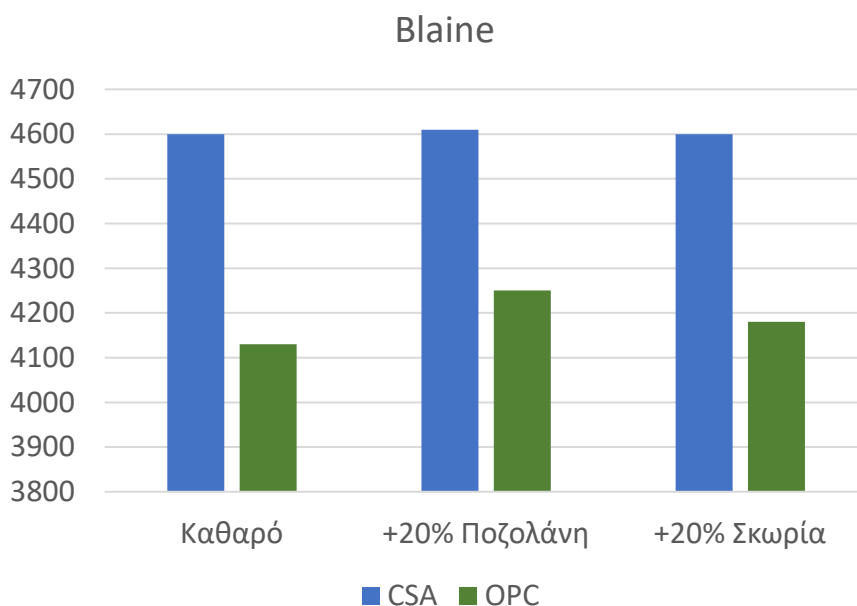
Η μέτρηση του ειδικού βάρους και της επιφάνειας Blaine πραγματοποιήθηκε σύμφωνα με το ASTM C 204-07. Τα δείγματα τα οποία μετρήθηκαν είναι τα:

1. Τσιμέντο OPC
2. Τσιμέντο OPC + 20% Ποζολάνη
3. Τσιμέντο OPC + 20% Σκωρία Υψικαμίνου
4. Τσιμέντο CSA
5. Τσιμέντο CSA + 20% Ποζολάνη
6. Τσιμέντο CSA + 20% Σκωρία Υψικαμίνου

Τα αντίστοιχα δείγματα με ιπτάμενη τέφρα ως συμπληρωματικό υλικό δεν μελετήθηκαν εξαιτίας των χαμηλών αντοχών που παρουσίασαν. Τα αποτελέσματα που καταγράφηκαν παρουσιάζονται στα διαγράμματα 9.3 και 9.4.



Διάγραμμα 9.3 Ειδικό βάρος εξεταζόμενων δειγμάτων



Διάγραμμα 9.4 Blaine εξεταζόμενων δειγμάτων

Οι τιμές του ειδικού βάρους είναι εκφρασμένες σε g/cm^3 ενώ οι τιμές της επιφάνειας Blaine σε cm^2/g .

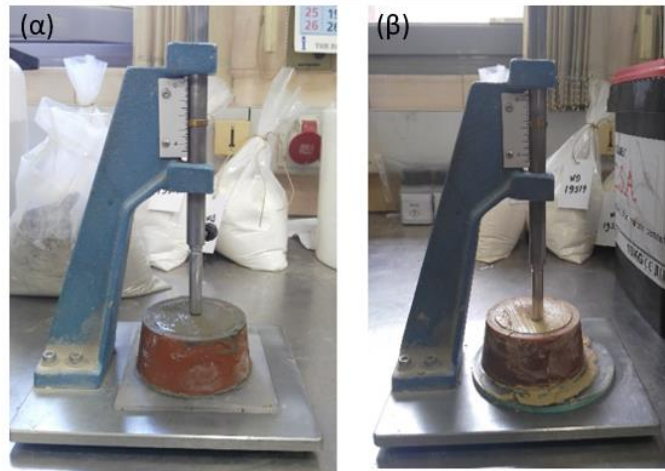
Παρατηρούμε ότι το Blaine των δειγμάτων με θειοαλουμινικό τσιμέντο είναι μεγαλύτερο από τις αντίστοιχες τιμές των δειγμάτων με τσιμέντο Portland. Αυτό σημαίνει ότι το θειοαλουμινικό τσιμέντο έχει μεγαλύτερη ειδική επιφάνεια και συνεπώς χαμηλότερη κοκκομετρία.

9.5 Νερό Κανονικής Συνεκτικότητας, Αρχή και Τέλος Πήξης

Κατά την πειραματική διαδικασία, όλα τα δείγματα μελετήθηκαν σύμφωνα με το πρότυπο EN 196-3. Καθορίστηκαν το νερό κανονικής συνεκτικότητας (ή πλαστικότητας) και οι χρόνοι αρχής και τέλους πήξης μέσω της συσκευής Vicat. Η μέτρηση αυτή πραγματοποιήθηκε για τα δείγματα της Εικόνας 8.1, εκτός από

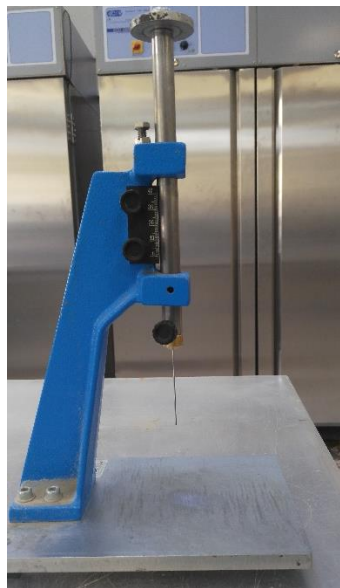
εκείνα που περιέχουν ιπτάμενη τέφρα (εξαιτίας των χαμηλών αντοχών που παρουσίασαν) και πυριτική άμμο (σχηματίστηκαν μόνο για σύγκριση των αντοχών).

Για τον προσδιορισμό του νερού κανονικής συνεκτικότητας χρησιμοποιήθηκε η συσκευή Vicat που φαίνεται στην εικόνα 9.2. Η αριστερή εικόνα δείχνει την μέτρηση του καθαρού τσιμέντου Portland, ενώ η δεξιά την μέτρηση του καθαρού θειοαλουμινικού τσιμέντου.



Εικόνα 9.2 Προσδιορισμός κανονικής συνεκτικότητας, α) Τσιμέντο Portland, β) Θειοαλουμινικό τσιμέντο

Για τον προσδιορισμό των χρόνων πήξης απαιτείται αλλαγή του εξαρτήματος που διεισδύει στην πάστα του δείγματος. Έτσι, για την καταγραφή του χρόνου αρχής πήξης χρησιμοποιήθηκε η ίδια συσκευή Vicat, στην οποία χρησιμοποιήθηκε άλλη βελόνα για την μέτρηση του χρόνου τέλους πήξης (εικόνα 9.3).



Εικόνα 9.3 Συσκευή Vicat για τον προσδιορισμό της αρχής πήξης

Τα αποτελέσματα των πειραμάτων καταγράφονται στους πίνακες 9.4 και 9.5.

Πίνακας 9.4 Νερό κανονικής συνεκτικότητας, αρχή και τέλος πήξης δειγμάτων με θειοαλουμινικό τσιμέντο

Είδος μέτρησης	CSA	CSA + 20% Ποζολάνη	CSA + 20% Σκωρία Υψικαμίνου
Νερό κανονικής συνεκτικότητας (%)	27,2	30,0	28,6
Αρχή πήξης (min)	255	>300	>240
Τέλος πήξης (min)	260	>300	>240

Πίνακας 9.5 Νερό κανονικής συνεκτικότητας, αρχή και τέλος πήξης δειγμάτων με τσιμέντο Portland

Είδος μέτρησης	OPC	OPC + 20% Ποζολάνη	OPC + 20% Σκωρία Υψικαμίνου
Νερό κανονικής συνεκτικότητας (%)	27,8	31,0	29,6
Αρχή πήξης (min)	130	135	150
Τέλος πήξης (min)	165	210	190

Τα αποτελέσματα του νερού κανονικής συνεκτικότητας, καθώς και οι χρόνοι πήξης των δειγμάτων με θειοαλουμινικό τσιμέντο (Πίνακας 9.4) φαίνεται να έρχονται σε αντιπαράθεση με την βιβλιογραφία, η οποία αναφέρει ότι είναι τσιμέντα ταχείας πήξης [58, 59]. Συγκεκριμένα, ο χρόνος πήξης ενός θειοαλουμινικού τσιμέντου μπορεί να είναι τόσο χαμηλός όσο 30 λεπτά, ανάλογα με τη σύστασή του. [59] Παρόλο αυτά, στην περίπτωση μας το καθαρό θειοαλουμινικό τσιμέντο σημείωσε χρόνο τέλους πήξης 260 λεπτά, πολύ περισσότερο από αυτό που ενδείκνυται στην βιβλιογραφία. Το γεγονός αυτό ίσως οφείλεται σε ύπαρξη επιβραδυντή στο εμπορικό θειοαλουμινικό τσιμέντο που χρησιμοποιήσαμε, και για αυτό το λόγο πραγματοποιήθηκε πείραμα για τον έλεγχο παρουσίας επιβραδυντή.

Όσον αφορά στην προσθήκη συμπληρωματικών υλικών στα δύο είδη τσιμέντων, σε κάθε περίπτωση αυξάνεται η απαίτηση σε νερό κανονικής συνεκτικότητας, όπως και οι χρόνοι πήξης εξαιτίας της αντικατάστασης ποσότητας τσιμέντου με ποζολάνη ή σκωρία υψικαμίνου. Σημαντική παράμετρος που επηρεάζει το χρόνο πήξης κατά την προσθήκη σκωρίας ως συμπληρωματικό υλικό σε τσιμέντο αναφέρεται ότι είναι η θερμοκρασία στην οποία πραγματοποιείται η πήξη. Υπάρχουν ασυμφωνίες στην βιβλιογραφία όσον αφορά στη θερμοκρασία πάνω από την οποία η σκωρία δεν επηρεάζει το φαινόμενο τη πήξης (για ποσοστό προσθήκης μέχρι και 25%). Για παράδειγμα έχει παρατηρηθεί από τον R. D. Hooton ότι σε θερμοκρασίες πάνω από 20°C η σκωρία δεν επιβραδύνει την πήξη, παρά μόνο λίγα λεπτά. Από την άλλη πλευρά, σύμφωνα με έρευνα του H. Yoshida η αντικατάσταση του τσιμέντου με 50% σκωρία καθυστερεί την πήξη σε όλες τις θερμοκρασίες μέχρι τους 80°C. [60]

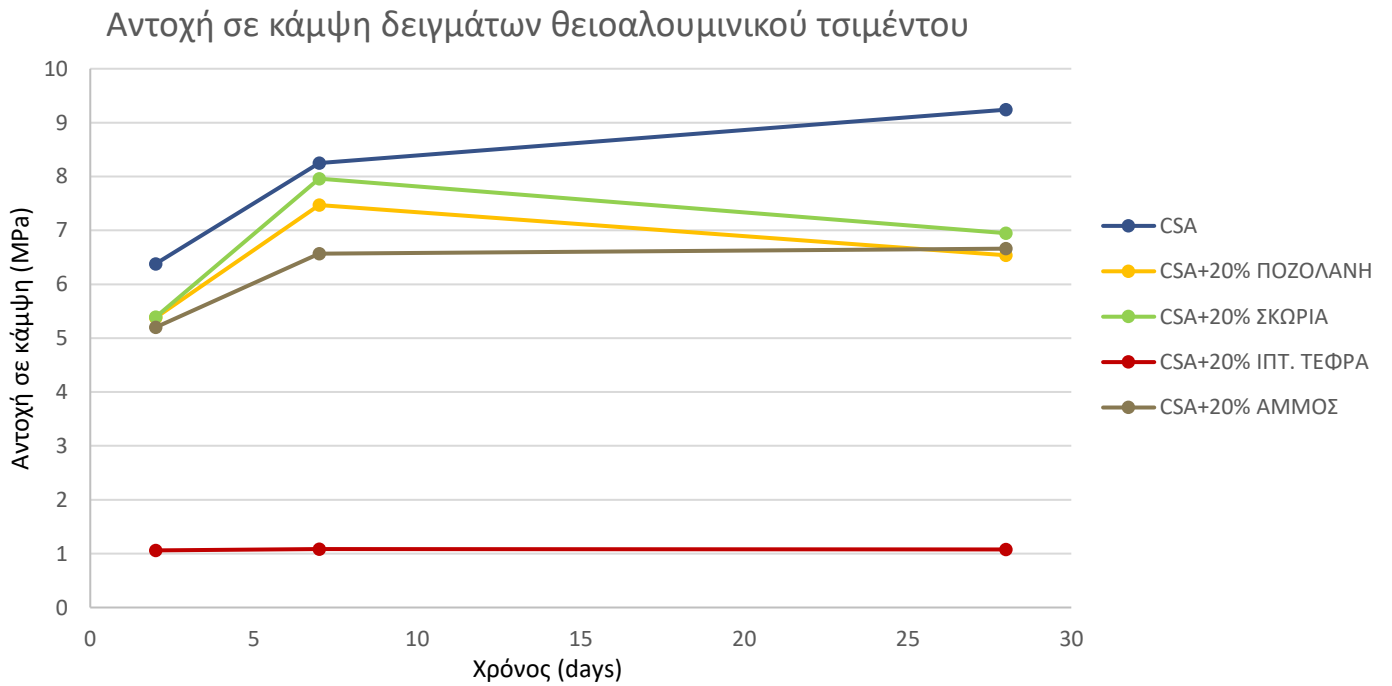
9.6 Αντοχή σε Κάμψη & Θλίψη

Οι μετρήσεις των αντοχών έγιναν σύμφωνα με το πρότυπο ΕΛΟΤ EN 196-1 με τις συσκευές της εικόνας 9.4. Τα αποτελέσματα που συλλέχθηκαν παρατίθενται στη συνέχεια.



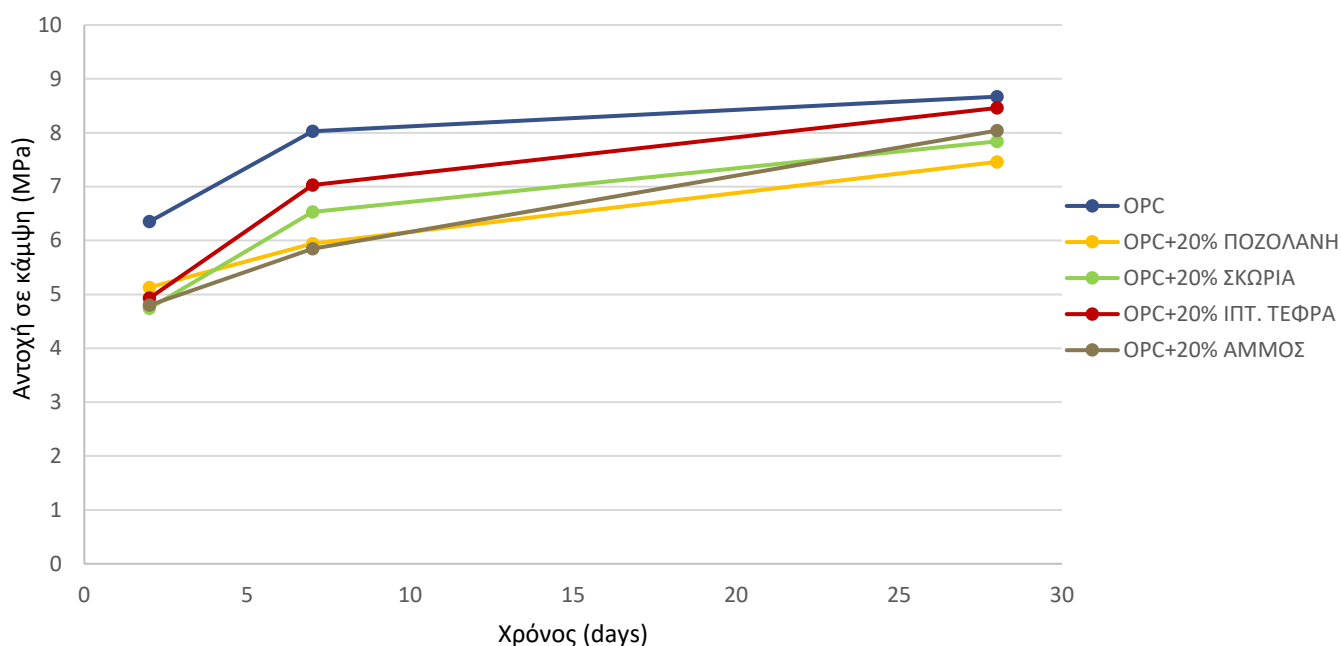
Εικόνα 9.4 Αριστερά συσκευή θλίψης και δεξιά συσκευή κάμψης τριών σημείων

Τα διαγράμματα 9.5 και 9.6 αναπαριστούν τις τιμές της αντοχής σε κάμψη των δειγμάτων που μελετήθηκαν, στις 2, 7 και 28 ημέρες.



Διάγραμμα 9.5 Αντοχή σε κάμψη δειγμάτων θειοαλουμινικού τσιμέντου σε συνάρτηση με τον χρόνο

Αντοχή σε κάμψη δειγμάτων τσιμέντου Portland

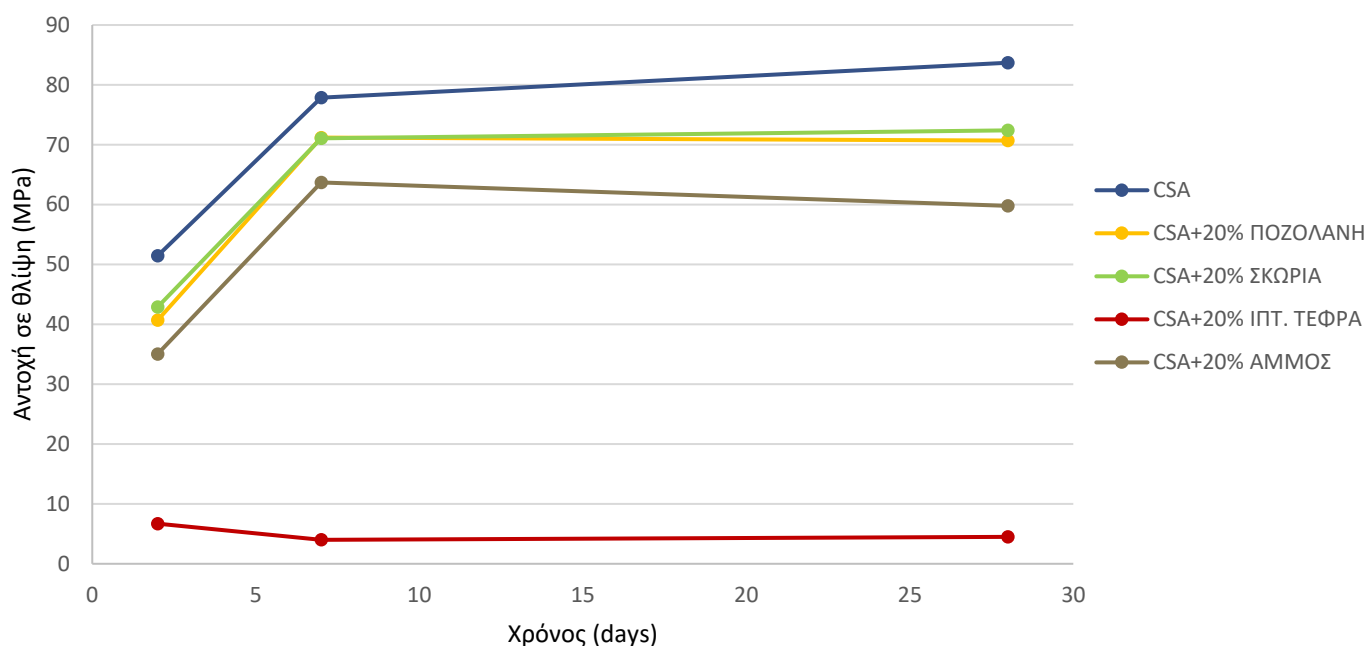


Διάγραμμα 9.6 Αντοχή σε κάμψη δειγμάτων τσιμέντου Portland σε συνάρτηση με τον χρόνο

Όπως παρατηρούμε από τα διαγράμματα της αντοχής σε κάμψη, το θειοαλουμινικό τσιμέντο παρουσίασε περίπου τις ίδιες τιμές με το τσιμέντο Portland στις 2 και στις 7 ημέρες, αλλά στις 28 ημέρες το θειοαλουμινικό τσιμέντο είχε μεγαλύτερη αντοχή σε κάμψη, ίση με 9,2MPa, σε αντίθεση με το τσιμέντο Portland που είχε λίγο μικρότερη, ίση με 8,7MPa. Επίσης, και στους δύο τύπους τσιμέντου, η προσθήκη συμπληρωματικών υλικών έχει την ίδια επίδραση, μειώνει τις αντοχές. Η προσθήκη άμμου φαίνεται ότι έχει την χειρότερη απόδοση, καθώς απλώς αραιώνει το τσιμέντο και δεν δημιουργεί καμία αλληλεπίδραση. Εξαιρεση αποτελεί το δείγμα του θειοαλουμινικού τσιμέντου με 20% ιπτάμενη τέφρα, το οποίο έδειξε μηδαμινές αντοχές σε κάμψη.

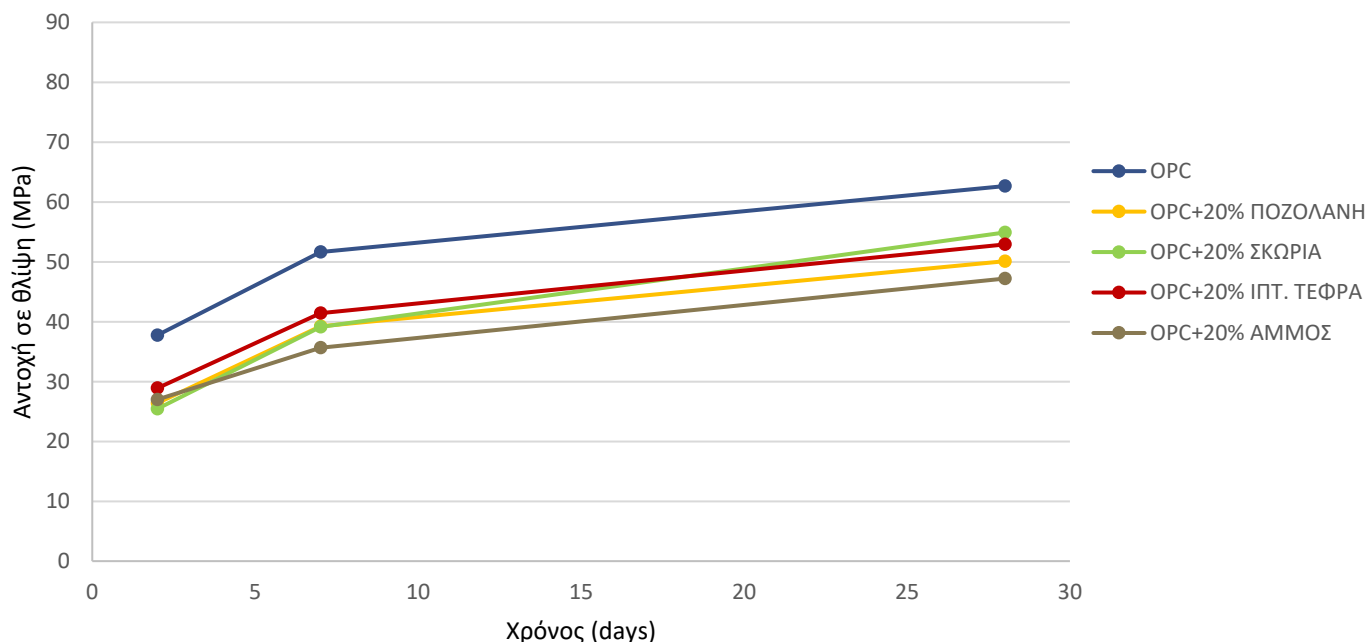
Τα επόμενα δύο διαγράμματα 9.7 και 9.8 αναπαριστούν την πορεία της αντοχής σε θλίψη των επιμέρους δειγμάτων μέχρι τις 28 ημέρες.

Αντοχή σε θλίψη δειγμάτων θειοαλουμινικού τσιμέντου



Διάγραμμα 9.7 Αντοχή σε θλίψη δειγμάτων θειοαλουμινικού τσιμέντου σε συνάρτηση με τον χρόνο

Αντοχή σε θλίψη δειγμάτων τσιμέντου Portland



Διάγραμμα 9.8 Αντοχή σε θλίψη δειγμάτων τσιμέντου Portland σε συνάρτηση με τον χρόνο

Όσον αφορά τις αντοχές σε θλίψη, εξαιρετικό ενδιαφέρον παρουσίασε το δείγμα του καθαρού θειοαλουμινικού τσιμέντου, όπου οι αντοχές στις 2 ημέρες ήταν 51,5MPa, στις 7 ημέρες 77,9MPa και στις 28 ημέρες έφτασαν τα 83,7MPa, πολύ μεγάλες τιμές σε σχέση με τις αντίστοιχες του τσιμέντου Portland, το οποίο έφτασε τα

62,7MPa. Όπως και στην αντοχή σε κάμψη, έτσι και στην θλίψη, τα συμπληρωματικά υλικά μειώνουν την αντοχή το δοκιμίου και έχουν παρόμοια συμπεριφορά, με την σκωρία να φτάνει σε ελαφρώς μεγαλύτερη τιμή στις 28 ημέρες. Τα δείγματα με άμμο, η οποία λειτουργεί ως αδρανές συστατικό, παρουσιάζουν τις χαμηλότερες τιμές αντοχής καθώς δεν υπάρχει καμία αλληλεπίδραση της άμμου με το τσιμέντο και λειτουργεί ως αραίωση του τσιμέντου.

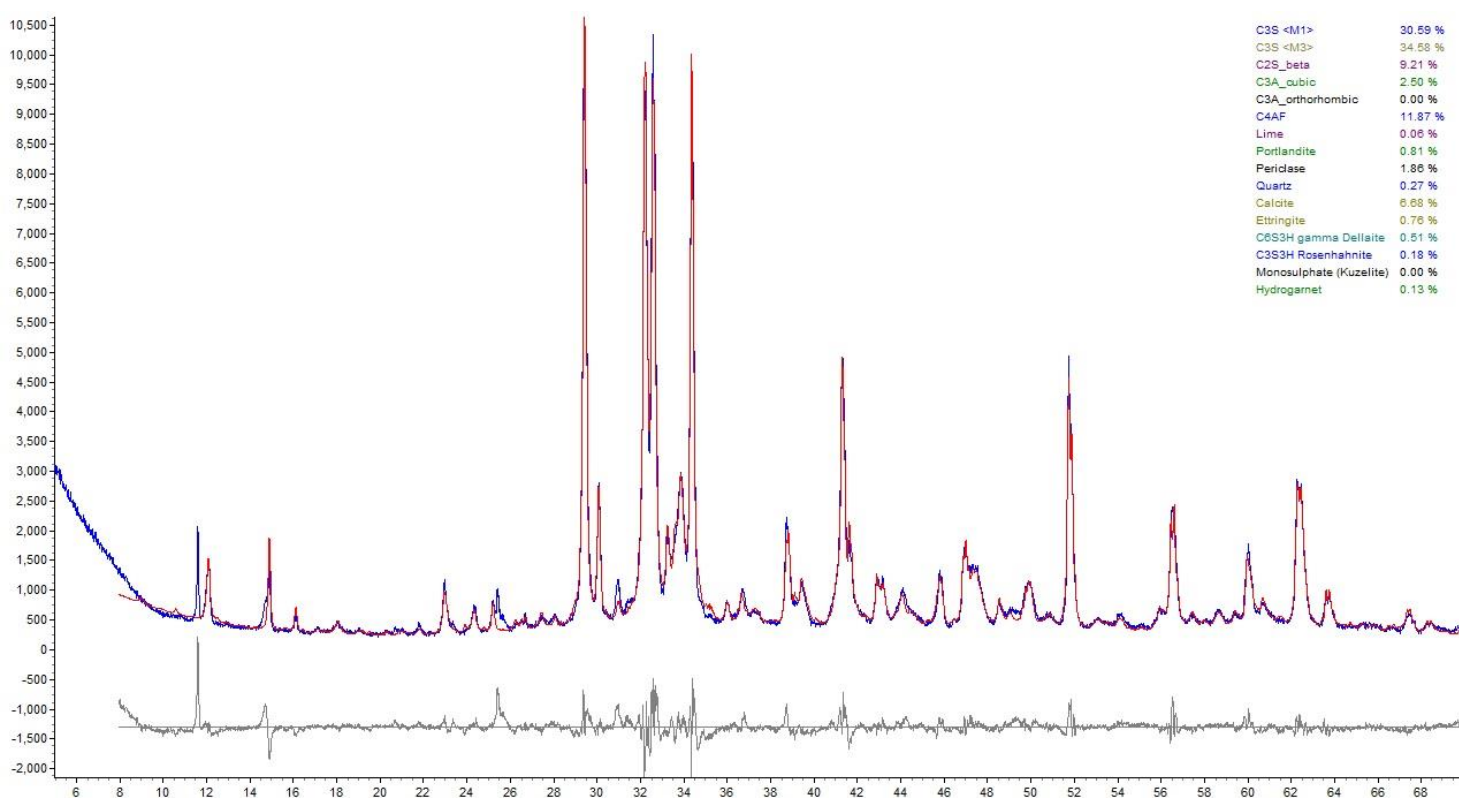
Το δείγμα του θειοαλουμινικού τσιμέντου με ιπτάμενη τέφρα σημείωσε πολύ χαμηλές αντοχές σε θλίψη, όπως και σε κάμψη. Κατά την παρασκευή αυτού του δοκιμίου δεν δημιουργήθηκε ομοιογενής πάστα τσιμέντου και το δοκίμιο μετά την πήξη δεν ήταν συμπαγές, εξαιτίας της μεγάλης απορροφητικότητας νερού της ιπτάμενης τέφρας. Η μεγάλη απαίτηση νερού της τέφρας πηγάει από τα μηχανικά της χαρακτηριστικά, όπως το μεγάλο πορώδες της, και την μεγάλη περιεκτικότητα σε CaO που ενυδατώνεται με πολύ γρήγορο ρυθμό. Το υψηλό pH του τσιμέντου Portland οδηγεί σε γρήγορη διάλυση της ιπτάμενης τέφρας, εν αντιθέσει με το χαμηλότερο pH του τσιμέντου CSA που επιτρέπει στην ιπτάμενη τέφρα να αντιδράσει αλλά με χαμηλότερο ρυθμό. [60]

9.7 Ανάλυση με Περίθλαση Ακτίνων X (XRD)

9.7.1 Πρώτες Ύλες

9.7.1.1 Τσιμέντα

Αρχικά, πραγματοποιήθηκε Ανάλυση με Περίθλαση Ακτίνων X στις πρώτες ύλες. Προέκυψαν τα ακόλουθα 2 φάσματα (διάγραμμα 9.9 και 9.10) από το πρόγραμμα DIFFRAC.TOPAS για το τσιμέντο Portland και το τσιμέντο CSA. Το κάθε διάγραμμα περιλαμβάνει το φάσμα του αντίστοιχου δείγματος και το ποσοστό στις διάφορες φάσεις από τις οποίες συνίσταται.

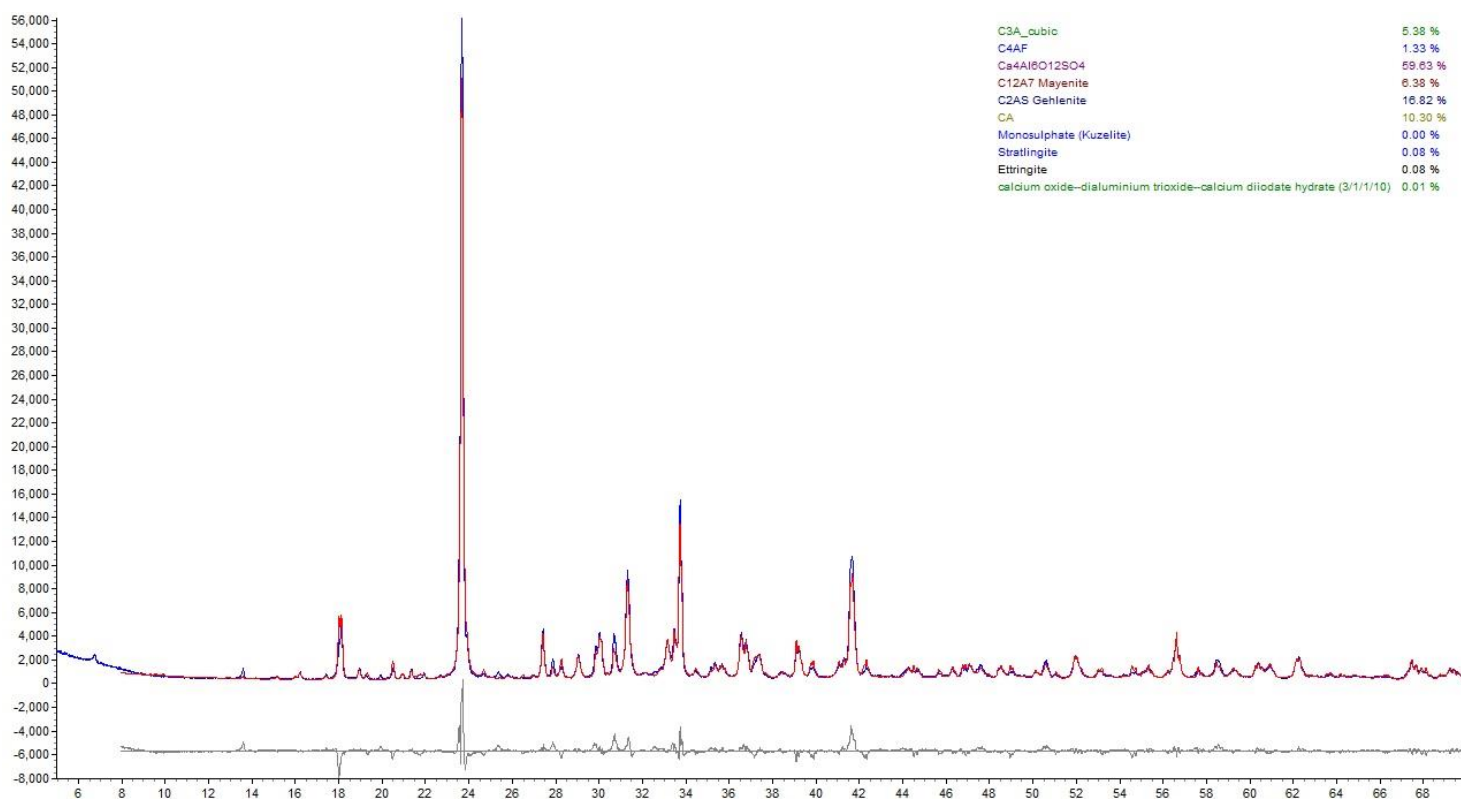


Διάγραμμα 9.9 Φάσμα XRD τσιμέντου Portland

Σύμφωνα με το φάσμα της ανάλυσης με περίθλαση ακτίνων X, οι φάσεις του μη ενυδατωμένου τσιμέντου Portland είναι οι εξής:

- Αλίτης: 65,17%
- Φερρίτης: 11,87%

- Μπελίτης: 9,21%
- Ανθρακικό ασβέστιο: 6,68%
- Αργλικό τριασβέστιο: 2,50%
- Οξείδιο του μαγνησίου: 1,86%
- Πορτλαντίτης: 0,81%
- Ετρινγκίτης: 0,76%



Διάγραμμα 9.10 Φάσμα XRD Τσιμέντου CSA

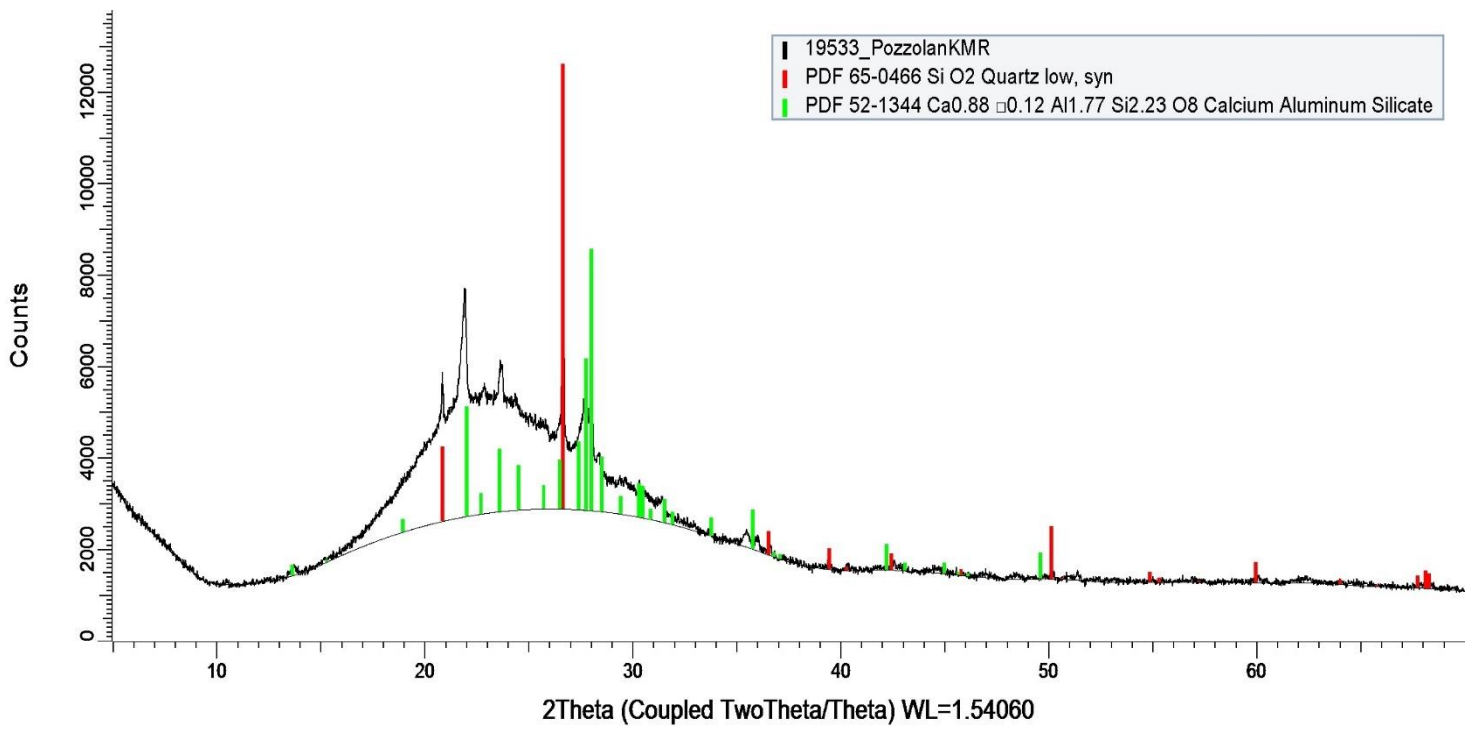
Στο μη ενυδατωμένο θειοαλουμινικό τσιμέντο υπάρχει διαφοροποίηση των ορυκτολογικών φάσεων σε σχέση με αυτές του τσιμέντου Portland. Σε αυτό το τσιμέντο, η κύρια φάση είναι ο γελεμίτης. Οι φάσεις και τα ποσοστά στα οποία εμφανίζονται είναι οι εξής:

- Γελεμίτης: 59,63%
- Γκελενίτης (C₂AS) : 16,82%
- Αργλικό ασβέστιο: 10,30%
- Μαγενίτης (C₁₂A₇): 6,38%
- Αργλικό τριασβέστιο: 5,38%
- Φερρίτης: 1,38%

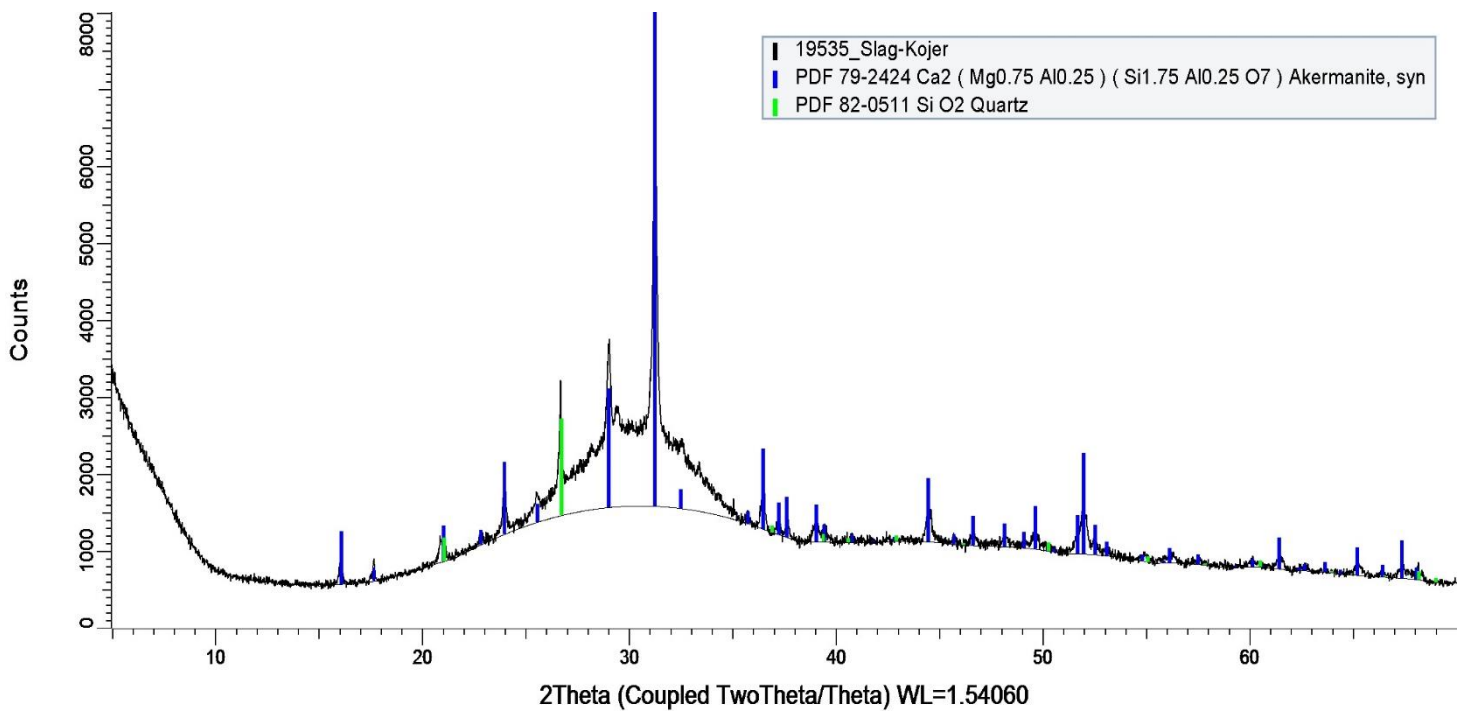
Όπως φαίνεται από τα παραπάνω, οι φάσεις του θειοαλουμινικού τσιμέντου διαφοροποιούνται αρκετά σε σχέση με το τσιμέντο Portland. Χαρακτηριστική φάση είναι ο γελεμίτης, που καταλαμβάνει το 59,63% των φάσεων και επίσης ανιχνεύθηκαν γκελενίτης, αργλικό τριασβέστιο, μαγενίτης, αργλικό ασβέστιο και φερρίτης, ενώ ο μπελίτης και ο αλίτης δεν φαίνεται να σχηματίστηκαν.

9.7.1.2 Συμπληρωματικά Υλικά

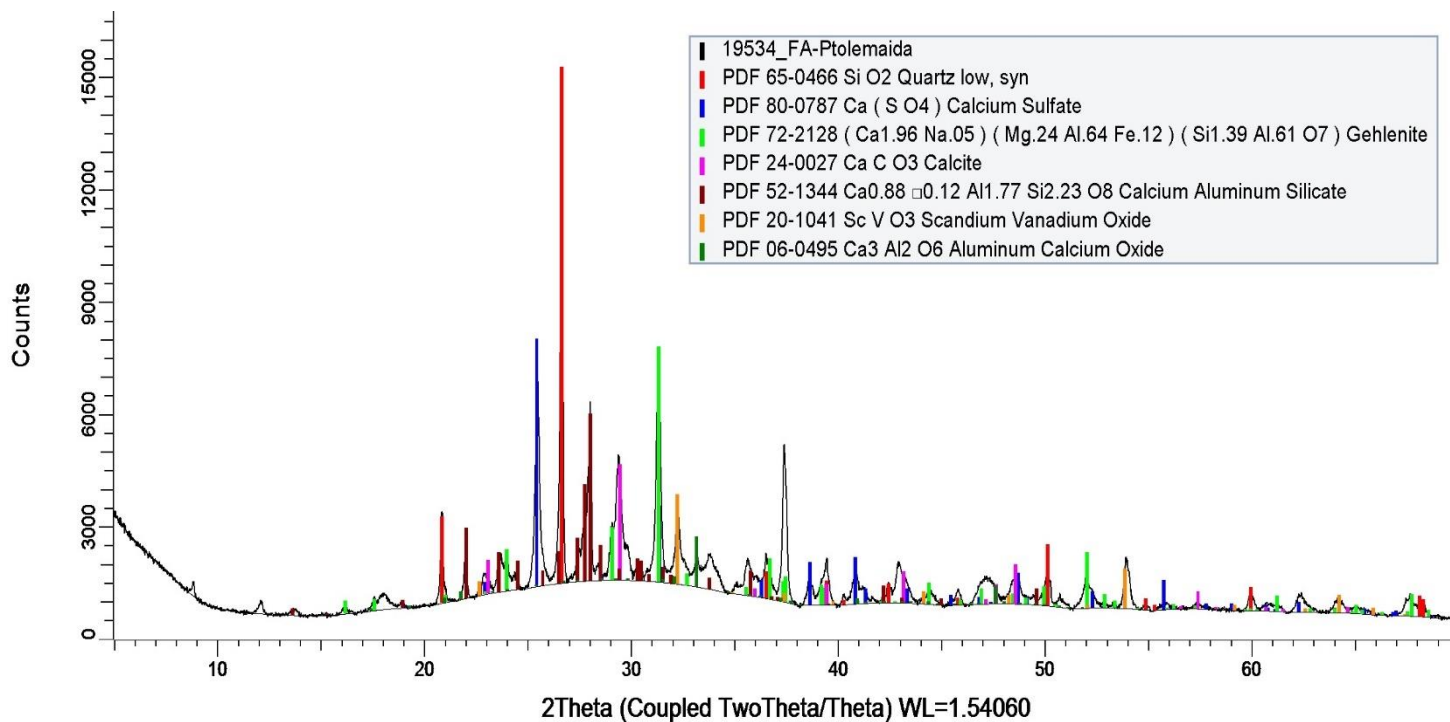
Τα φάσματα των συμπληρωματικών υλικών έχουν αναλυθεί με το πρόγραμμα DIFFRAC.EVA (διάγραμμα 9.11, 9.12 και 9.13). Η ποζολάνη και η σκωρία υψικαμίνου περιλαμβάνουν μεγάλο ποσοστό άμορφων συστατικών, ενώ η ιπτάμενη τέφρα μικρότερο.



Διάγραμμα 9.11 Φάσμα XRD Ποζολάνης



Διάγραμμα 9.12 Φάσμα XRD Σκορίας Υψηκαμίνου



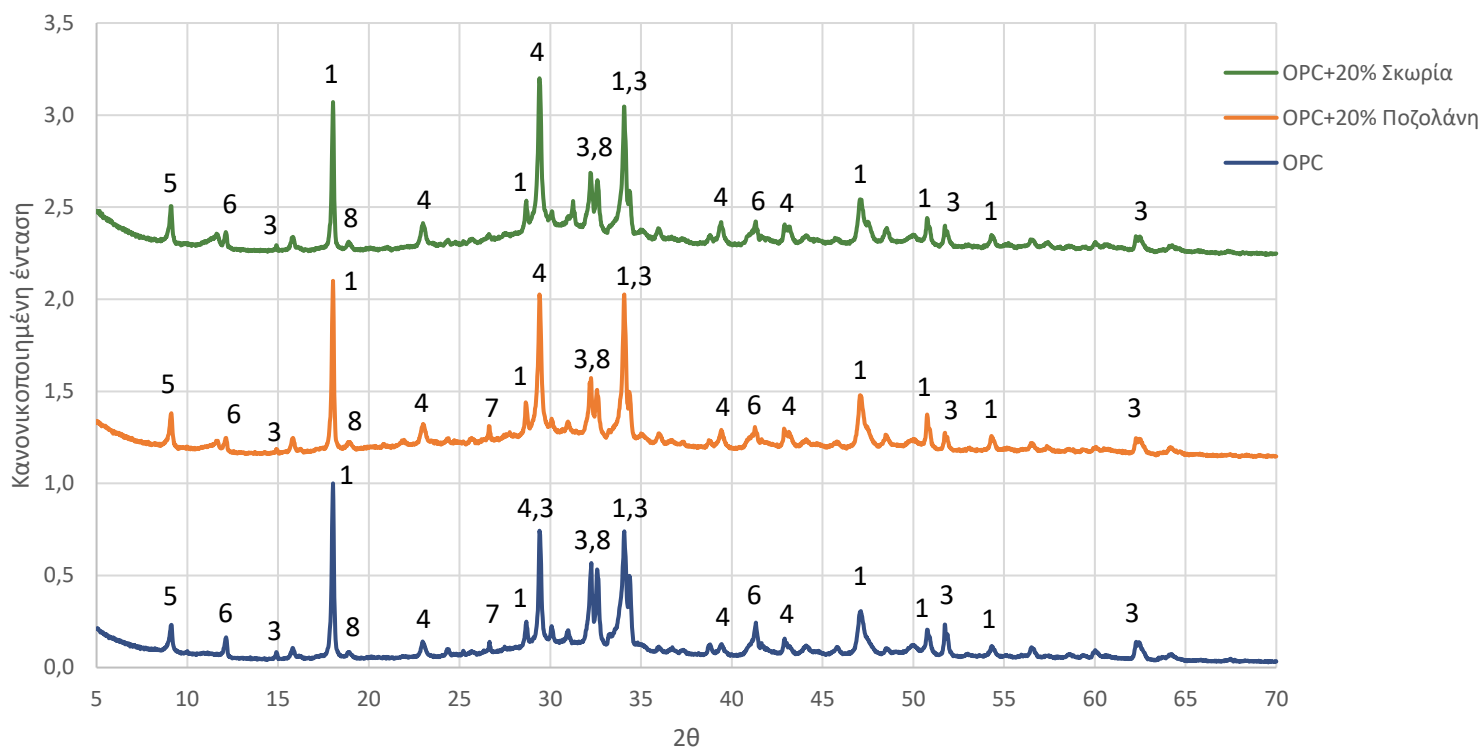
Διάγραμμα 9.13 Φάσμα XRD Ιπτάμενης Τέφρας

Οι κύριες ορυκτολογικές φάσεις της ποζολάνης είναι ο χαλαζίας και μία φάση ασβεστίου-αργιλίου-πυριτίου. Η σκωρία υψικαμίνου, όπως και η ποζολάνη, έχει μεγάλο ποσοστό άμορφων συστατικών, ενώ οι κρυσταλλικές φάσεις περιλαμβάνουν χαλαζία και ακερμανίτη. Το τρίτο συμπληρωματικό υλικό που χρησιμοποιήθηκε είναι η ιπτάμενη τέφρα, η οποία περιέχει χαλαζία, θεϊκό ασβέστιο, γκελενίτη, ανθρακικό ασβέστιο, αργίλο-πυριτικό ασβέστιο, αργιλικό τριασβέστιο.

9.7.2 Δείγματα Τσιμέντου Portland

Στη συνέχεια, πραγματοποιήθηκε ανάλυση XRD για τα δείγματα του ενυδατωμένου τσιμέντου Portland. Στις 2, 7 και 28 ημέρες ενυδάτωσης έγινε διακοπή ενυδάτωσης σε κατάλληλη ποσότητα των ενυδατωμένων δειγμάτων και έπειτα τα δείγματα προετοιμάστηκαν ώστε να γίνει η ανάλυση XRD. Τα αποτελέσματα των φασμάτων αναπαρίστανται σε κανονικοποιημένη μορφή στα ακόλουθα διαγράμματα ώστε να είναι ευκολότερη η σύγκρισή τους (διάγραμμα 9.14, 9.15 και 9.16).

28 ημέρες ενυδάτωσης



Διάγραμμα 9.16 Φάσμα XRD δειγμάτων τσιμέντου Portland, στις 28 ημέρες ενυδάτωσης

Όπου, 1: Πορτλαντίτης

2: Οξείδιο του μαγνησίου

3: Αλίτης

4: Ανθρακικό ασβέστιο

5: Ετρινγκίτης

6: Φερρίτης

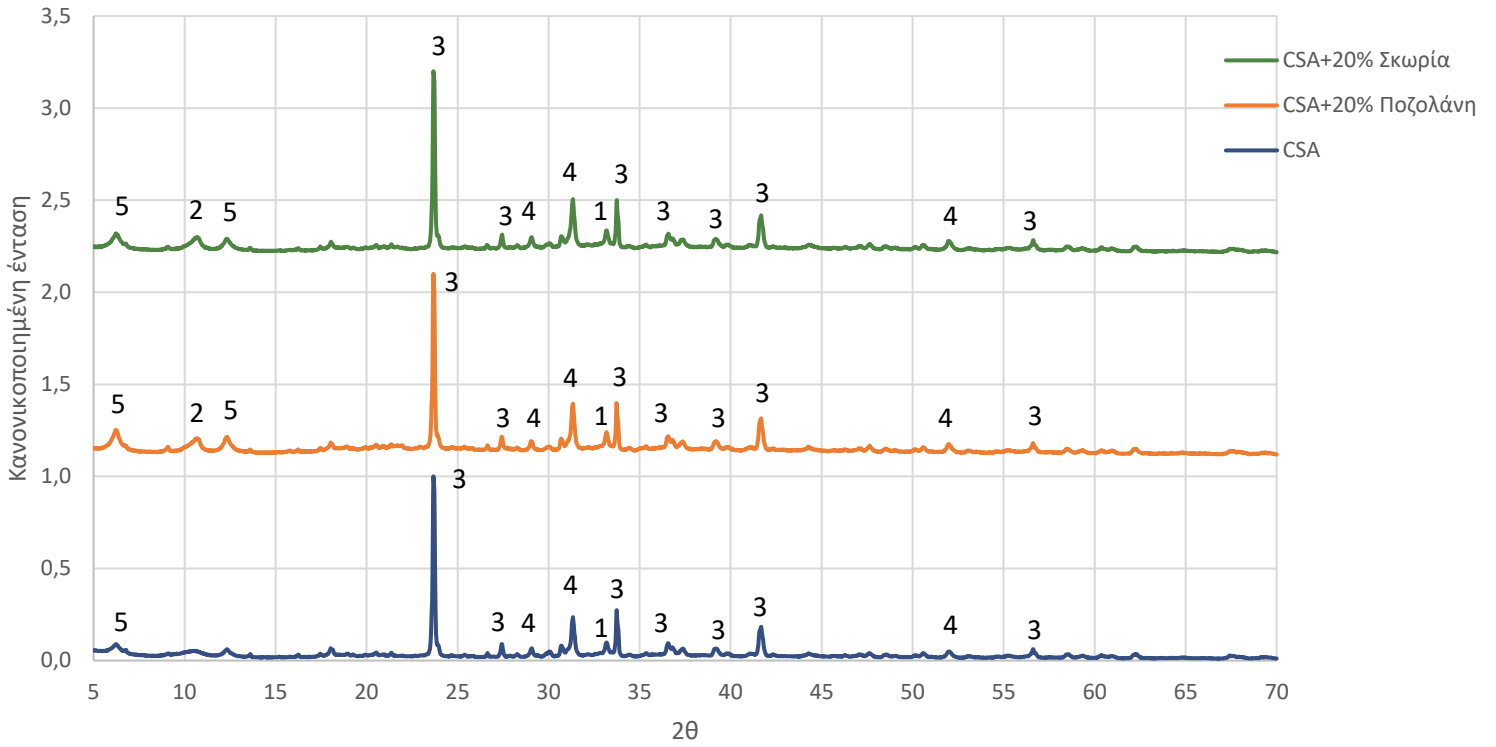
7: Χαλαζίας

8: Μπελίτης

9.7.3 Δείγματα Τσιμέντου CSA

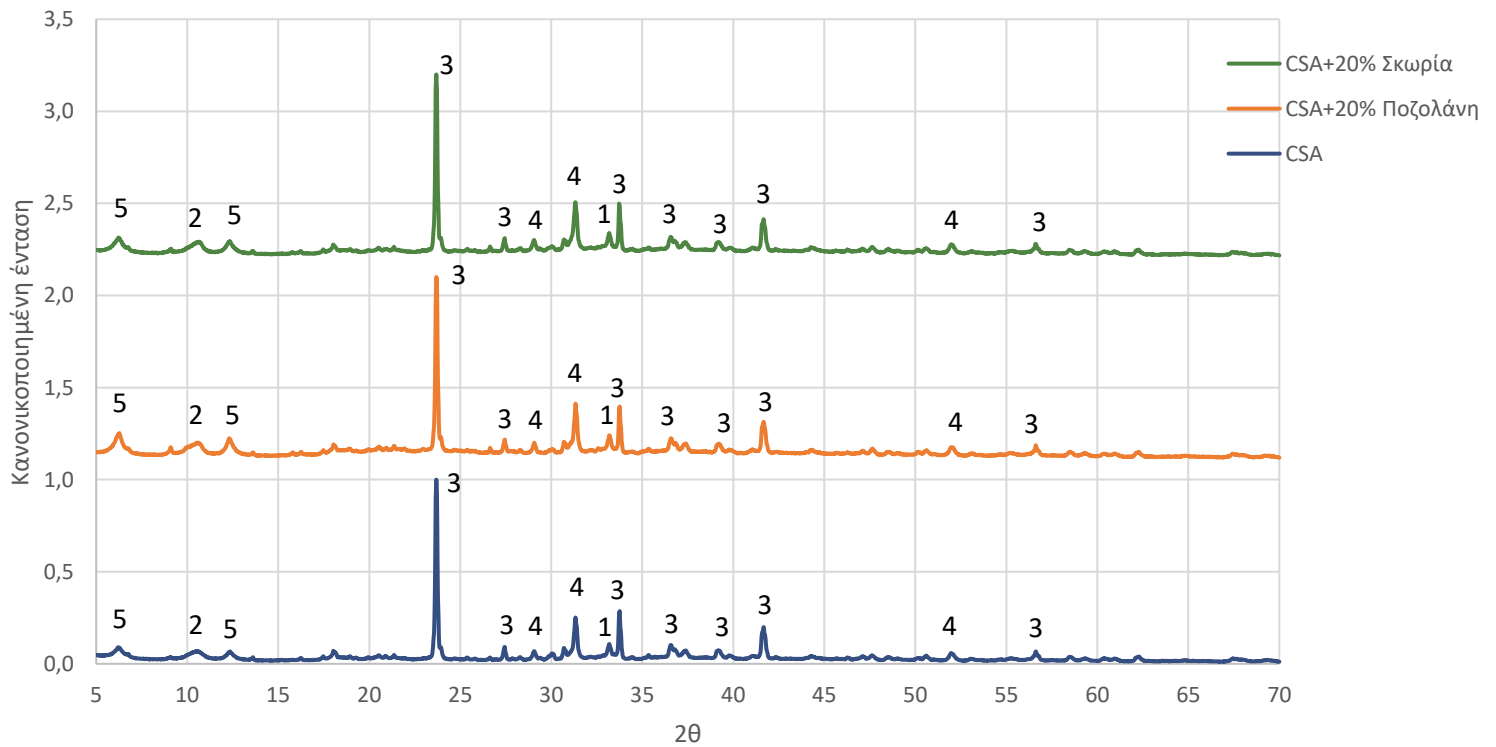
Στη συνέχεια, πραγματοποιήθηκε ανάλυση XRD για τα δείγματα του ενυδατωμένου τσιμέντου CSA. Στις 2, 7 και 28 ημέρες ενυδάτωσης έγινε διακοπή ενυδάτωσης σε κατάλληλη ποσότητα των ενυδατωμένων δειγμάτων και έπειτα τα δείγματα προετοιμάστηκαν ώστε να γίνει η ανάλυση XRD. Τα αποτελέσματα των φασμάτων αναπαρίστανται σε κανονικοποιημένη μορφή στα ακόλουθα διαγράμματα ώστε να είναι ευκολότερη η σύγκρισή τους (διάγραμμα 9.17, 9.18 και 9.19).

2 ημέρες ενυδάτωσης



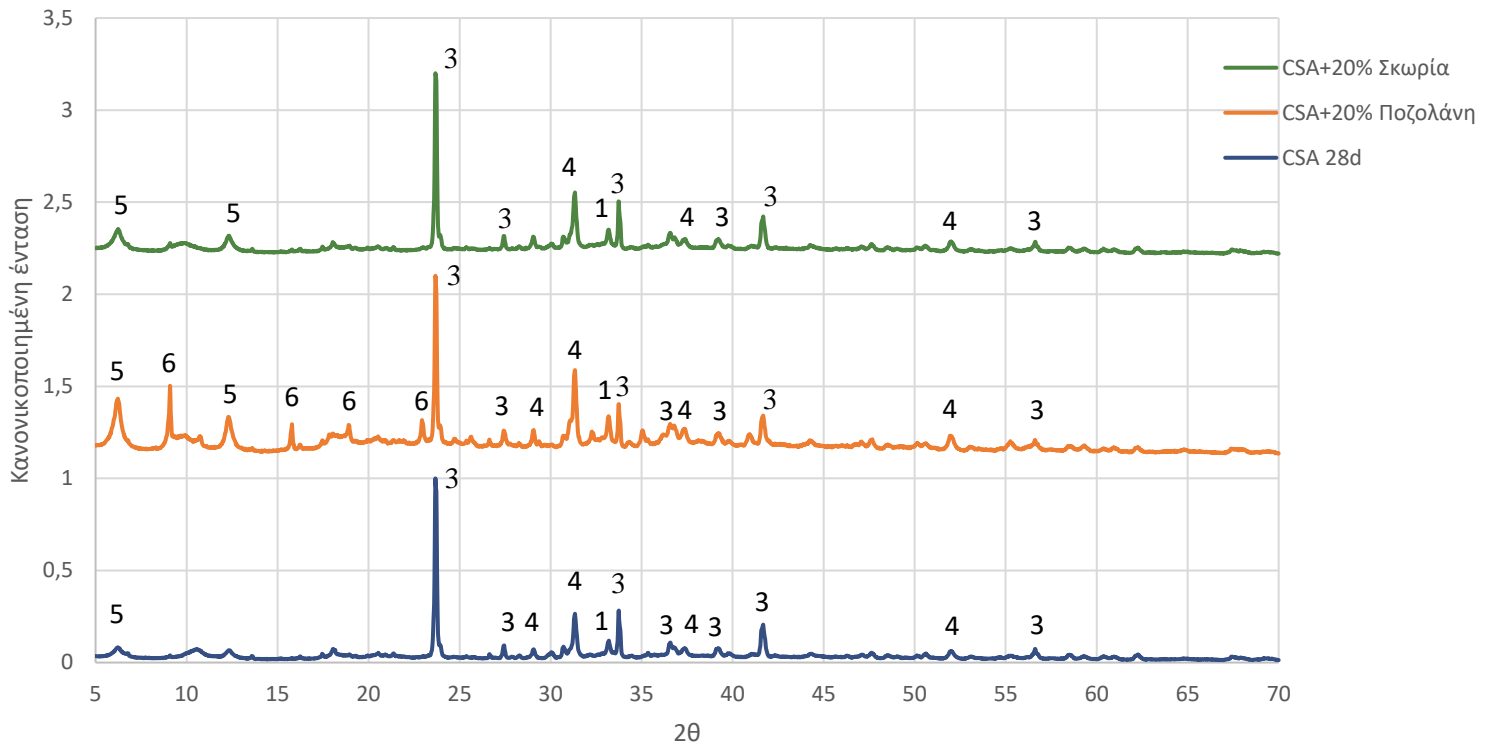
Διάγραμμα 9.17 Φάσμα XRD δειγμάτων τσιμέντου CSA, στις 2 ημέρες ενυδάτωσης

7 ημέρες ενυδάτωσης



Διάγραμμα 9.18 Φάσμα XRD δειγμάτων τσιμέντου CSA, στις 7 ημέρες ενυδάτωσης

28 ημέρες ενυδάτωσης



Διάγραμμα 9.19 Φάσμα XRD δειγμάτων τσιμέντου CSA, στις 28 ημέρες ενυδάτωσης

Όπου, 1: Αργίλικό τριασβέστιο

2: Γκρουνερίτης

3: Γελεμίτης

4: Γκελενίτης

5: Ενυδατωμένο αργίλικό ασβέστιο

6: Ετρινγκίτης

Στη συνέχεια, παρουσιάζονται τα ποσοστά των φάσεων των παραπάνω δειγμάτων όπως προέκυψαν από το πρόγραμμα DIFFRAC.TOPAS του XRD. Στον πίνακα 9.6 παρουσιάζονται οι φάσεις του ενυδατωμένου θειοαλουμινικού τσιμέντου, στις 2, 7 και 28 ημέρες ενυδάτωσης και τα αντίστοιχα ποσοστά.

Πίνακας 9.6 Ορυκτολογικές φάσεις θειοαλουμινικού τσιμέντου στις 2, 7 και 28 ημέρες ενυδάτωσης

Φάση	Ημέρες ενυδάτωσης		
	2	7	28
Αργλικό τριασβέστιο	6,36	6,58	6,68
Φερρίτης	2,66	3,14	2,29
Γελεμίτης	53,80	51,37	50,38
Μαγενίτης	2,93	3,27	3,74
Γκελενίτης	22,06	22,29	22,59
Αργλικό ασβέστιο	4,16	4,89	4,41
Μονοθεικό άλας	5,64	7,41	8,11
Στρατλινγκίτης	0,15	0,16	0,13
Ετρινγκίτης	1,55	0,05	0,12
Οξείδιο του ασβεστίου	0,69	0,85	0,92

Αντίστοιχα, στον πίνακα 9.7 παρουσιάζονται τα ποσοστά των ορυκτολογικών φάσεων κατά την ενυδάτωση του θειοαλουμινικού τσιμέντου με 20% ποζολάνη.

Πίνακας 9.7 Ορυκτολογικές φάσεις θειοαλουμινικού τσιμέντου με 20% ποζολάνη στις 2, 7 και 28 ημέρες ενυδάτωσης

Φάση	Ημέρες ενυδάτωσης		
	2	7	28
Αργλικό τριασβέστιο	6,38	6,41	6,71
Φερρίτης	4,39	3,83	0,79
Γελεμίτης	51,10	49,80	30,49
Μαγενίτης	1,19	1,48	3,38
Γκελενίτης	22,41	23,06	25,90
Αργλικό ασβέστιο	1,85	1,92	0,16
Μονοθεικό άλας	10,05	10,51	8,40
Στρατλινγκίτης	0,00	0,00	0,33
Ετρινγκίτης	1,53	1,82	22,50
Οξείδιο του ασβεστίου	1,09	1,19	1,33

Σημαντικό είναι να αναφερθεί ότι η σύσταση του ετρινγκίτη στο θειοαλουμινικό τσιμέντο με 20% ποζολάνη ανιχνεύθηκε 22,50%, όταν σε όλες τις άλλες περιπτώσεις ήταν κάτω από 2%. Στον πίνακα 9.8 φαίνονται τα ποσοστά των επιμέρους φάσεων του θειοαλουμινικού τσιμέντου με 20% σκωρία υψικαμίνου.

Πίνακας 9.8 Ορυκτολογικές φάσεις θειοαλουμινικού τσιμέντου με 20% σκωρία στις 2, 7 και 28 ημέρες ενυδάτωσης

Φάση	Ημέρες ενυδάτωσης		
	2	7	28
Αργιλικό τριασβέστιο	6,20	6,43	6,17
Φερρίτης	5,07	4,88	4,68
Γελεμίτης	48,25	46,68	44,53
Μαγενίτης	1,34	1,83	2,04
Γκελενίτης	26,47	26,50	30,20
Αργιλικό ασβέστιο	4,75	4,81	3,02
Μονοθεικό άλας	6,87	7,77	3,43
Στρατλινγκίτης	0,00	0,10	0,26
Ετρινγκίτης	0,00	0,03	4,61
Οξειδίο του ασβεστίου	1,05	0,98	1,06

Συγκρίνοντας τους τρεις παραπάνω πίνακες, παρατηρούμε ότι οι ορυκτολογικές φάσεις των δειγμάτων κυμαίνονται στα ίδια ποσοστά, αλλά σε κάποιες περιπτώσεις υπάρχουν εμφανείς διαφοροποιήσεις. Όπως προαναφέρθηκε, σημαντικά είναι τα αποτελέσματα του δεύτερου δείγματος, στο οποίο χρησιμοποιήθηκε ποζολάνη ως συμπληρωματικό υλικό. Σε αυτό το δείγμα σχηματίστηκε ετρινγκίτης που στις 28 ημέρες ενυδάτωσης καταλάμβανε ποσοστό 22,5%. Επίσης, το ίδιο δείγμα στις 2 ημέρες ενυδάτωσης είχε ~50% γελεμίτη, ο οποίος αντέδρασε και έφτασε το 30% στις 28 ημέρες ενυδάτωσης.

Οι φάσεις του μη ενυδατωμένου θειοαλουμινικού τσιμέντου και οι φάσεις του τσιμέντου μετά από 28 ημέρες ενυδάτωσης, με τα αντίστοιχα ποσοστά παρουσιάζονται στον πίνακα 9.9.

Πίνακας 9.9 Σύγκριση ποσοστών των φάσεων μη ενυδατωμένου τσιμέντου και του ενυδατωμένου τσιμέντου (28 ημέρες)

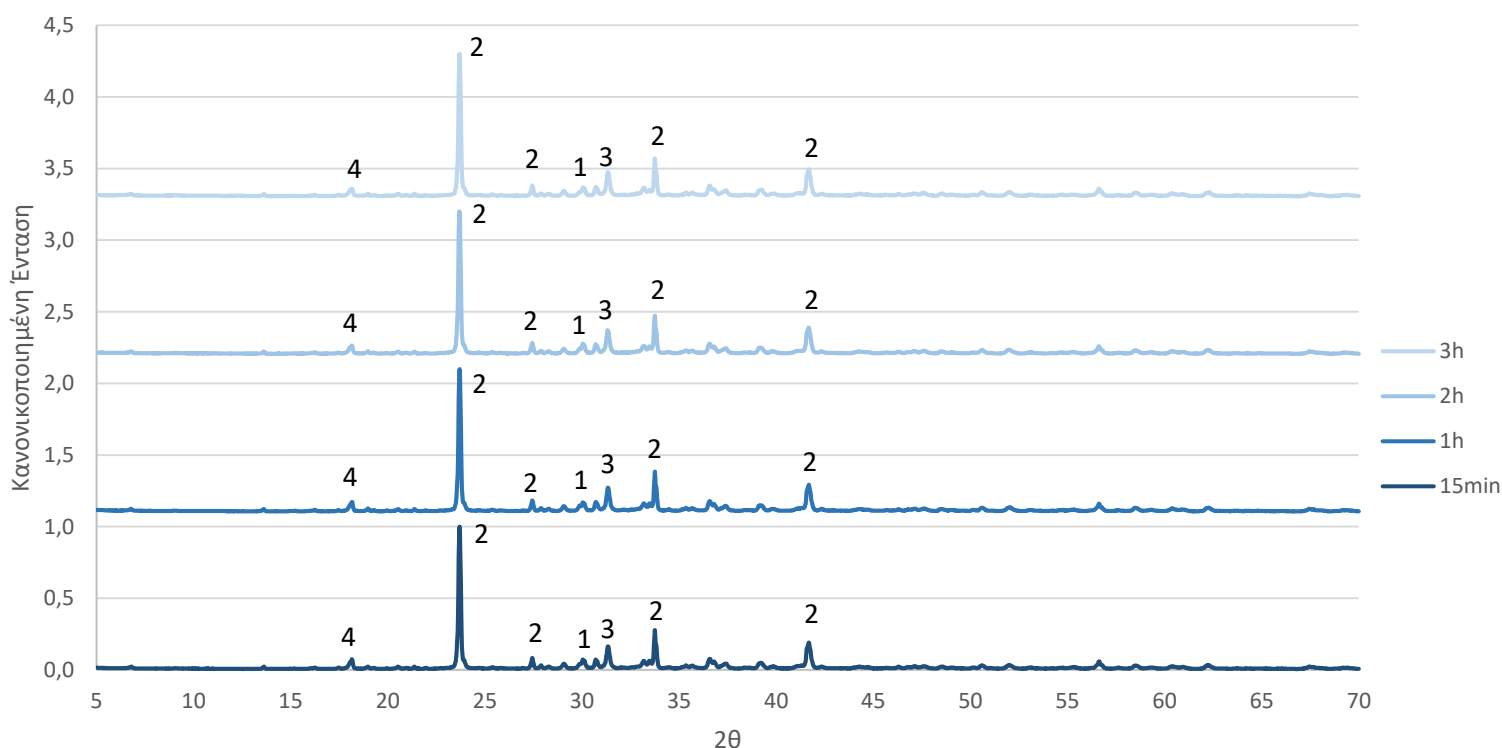
Φάση	Μη ενυδατωμένο	28 Ημ. Ενυδάτωσης
Αργιλικό τριασβέστιο	5,38	6,68
Φερρίτης	1,33	2,29
Γελεμίτης	59,63	50,38
Μαγενίτης	6,38	3,74
Γκελενίτης	16,82	22,59
Αργιλικό ασβέστιο	10,30	4,41
Μονοθεικό άλας	0,00	8,11
Στρατλινγκίτης	0,08	0,13
Ετρινγκίτης	0,08	0,12
Οξειδίο του ασβεστίου	0,01	0,92

Συγκρίνοντας τις δύο στήλες, φαίνεται ότι το ποσοστό του γελεμίτη μειώνεται περίπου κατά 16%, και αυξάνεται το ποσοστό συστατικών όπως ο γκελενίτης και το μονοθεϊκό άλας. Η μικρή κατανάλωση γελεμίτη πιθανός ευθύνεται στην έλλειψη γύψου, με την οποία αντιδρά και σχηματίζει ετρινγκίτη.

9.7.4 Θειοαλουμινικό Τσιμέντο από το Πείραμα Παρουσίας Επιβραδυντή

Πραγματοποιήθηκε μία σειρά πειραμάτων ώστε να ελεγχθεί η ύπαρξη επιβραδυντή στο εμπορικό θειοαλουμινικό τσιμέντο που χρησιμοποιήσαμε κατά την διεξαγωγή των πειραμάτων. Κατά την διαδικασία αυτή έγινε θέρμανση του θειοαλουμινικού τσιμέντου στους 500°C για δύο ώρες και έπειτα έγινε δοκιμή πήξης. Στη συνέχεια, αφού ολοκληρώθηκε η πήξη του τσιμέντου, πραγματοποιήθηκε διακοπή ενυδάτωσης στα 15 λεπτά, στην 1 ώρα, στις 2 ώρες και στις 3 ώρες ώστε να ταυτοποιηθεί η σύσταση των ενώσεων που σχηματίζονται κατά την ενυδάτωση. Τα φάσματα που συλλέχθηκαν από το XRD συμπύχθηκαν στο διάγραμμα 9.20.

Φάσματα Θειοαλουμινικού τσιμέντου μετά από θέρμανση στους 500°C



Διάγραμμα 9.20 Φάσματα XRD ενυδατωμένου θειοαλουμινικού τσιμέντου μετά από καύση στις 500°C

- Όπου, 1: Ετρινγκίτης
- 2: Γελεμίτης
- 3: Γκελενίτης
- 4: Μαγενίτης
- 5: Αλίτης

Στη συνέχεια, πραγματοποιήθηκε ανάλυση των φασμάτων στο DIFFRAC.TOPAS ώστε να γίνει εκτίμηση της περιεκτικότητας του κάθε δείγματος στα διάφορα οξείδια (πίνακας 9.10).

Πίνακας 9.10 Περικτικότητα οξειδίων στο ενυδατωμένο θειοαλουμινικό τσιμέντο (μετά από θέρμανση στους 500°C)

Φάση	Χρόνος ενυδάτωσης			
	15 Λεπτά	1 Ώρα	2 Ώρες	3 Ώρες
Αλίτης	5,36%	5,31%	5,47%	5,67%
Φερρίτης	1,49%	1,62%	1,20%	1,44%
Γελεμίτης	60,54%	60,87%	61,17%	61,38%
Μαγενίτης	4,77%	4,51%	4,09%	3,42%
Γκελενίτης	16,89%	17,30%	17,49%	17,76%
Αργλικό ασβέστιο	10,15%	9,68%	9,84%	9,10%
Μονοθειικό άλας	0,20%	0,35%	0,35%	0,45%
Στρατλινγκίτης	0,07%	0,07%	0,07%	0,09%
Ετρινγκίτης	0,51%	0,25%	0,26%	0,64%

Κατά την προσθήκη νερού στο θειοαλουμινικό τσιμέντο (αφού είχε γίνει θέρμανση στους 500 °C) παρατηρήθηκε ταχύτατη πήξη, αφού η πάστα είχε χάσει τις πλαστικές της ιδιότητες από τα 5 λεπτά ενυδάτωσης. Αντίθετα, κατά την δοκιμή πήξης του θειοαλουμινικού τσιμέντου χωρίς να έχει πραγματοποιηθεί κάποια προεπεξεργασία, ο χρόνος πήξης είχε βρεθεί ίσος με 260 λεπτά. Από τα παραπάνω εξάγεται το συμπέρασμα ότι το εμπορικό θειοαλουμινικό τσιμέντο που χρησιμοποιήθηκε προς μελέτη περιέχει κάποιο είδος επιβραδυντή, ώστε να επιμηκύνει τον χρόνο πήξης του.

9.8 Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης

Με το Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης μελετήθηκε η μορφολογία και η σύσταση της μικροδομής των τσιμέντων κατά την πορεία της ενυδάτωσης τους. Τα δείγματα που μελετήθηκαν είναι τα εξής:

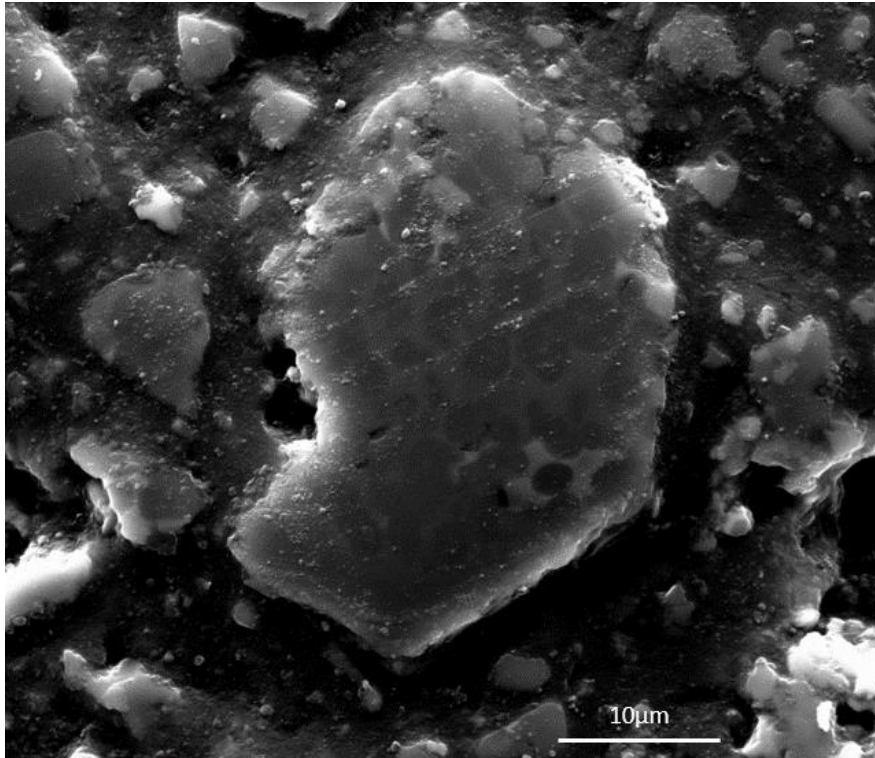
1. Θειοαλουμινικό τσιμέντο στις 7 ημέρες ενυδάτωσης
2. Θειοαλουμινικό τσιμέντο στις 28 ημέρες ενυδάτωσης
3. Θειοαλουμινικό τσιμέντο + 20% Ποζολάνη στις 28 ημέρες ενυδάτωσης
4. Θειοαλουμινικό τσιμέντο + 20% Σκωρία Υψικαμίνου στις 28 ημέρες ενυδάτωσης
5. Θειοαλουμινικό τσιμέντο + 20% Ιπτ. Τέφρα στις 28 ημέρες ενυδάτωσης
6. Τσιμέντο Portland στις 28 ημέρες ενυδάτωσης

Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν σε δύο στάδια, όπου στο πρώτο χρησιμοποιήθηκε Quanta Inspect Μικροσκόπιο Σάρωσης Ηλεκτρονίων του Εθνικού Κέντρου Έρευνας Φυσικών Επιστημών «Δημόκριτος», και στο δεύτερο JEOL JSM-6510LA της βιομηχανίας TITAN ΑΕ. Στη συνέχεια, παρατίθενται τα αποτελέσματα που συλλέξαμε για το κάθε δείγμα. Κατά την μελέτη των πειραμάτων εφαρμόστηκε διαφορά δυναμικού επιτάχυνσης ηλεκτρονίων ίση με 10keV.

9.8.1 Θειοαλουμινικό Τσιμέντο

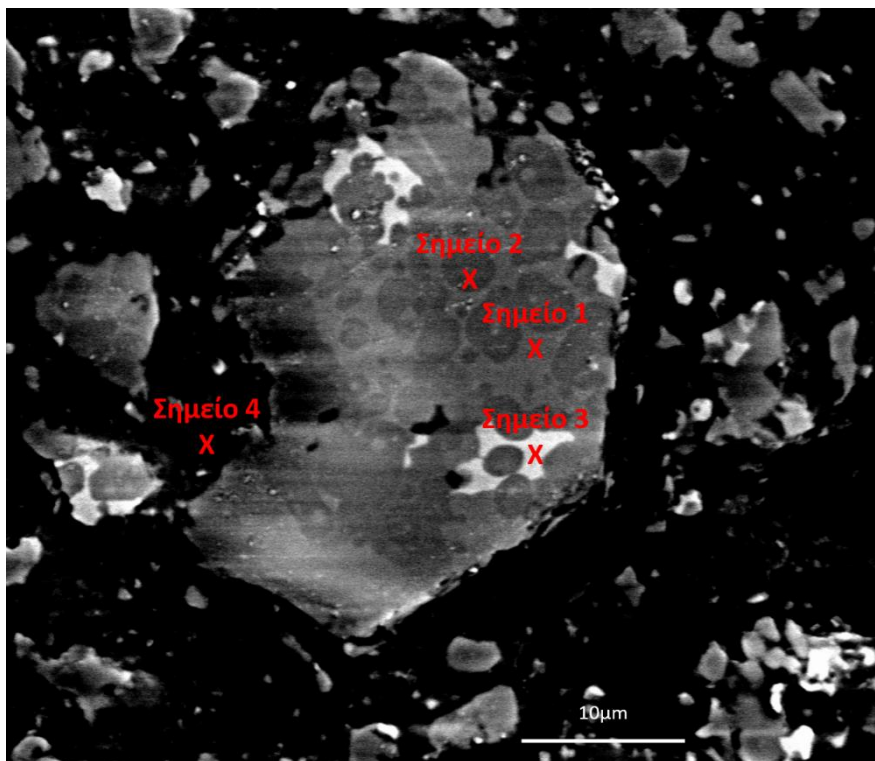
9.8.1.1 7 Ημέρες Ενυδάτωσης

Στην εικόνα 9.5 φαίνεται η μορφολογία του δείγματος του θειοαλουμινικού τσιμέντου στις 7 ημέρες ενυδάτωσης σε μεγέθυνση x5000.



Εικόνα 9.5 Θειοαλουμινικό τσιμέντο x 5000, στις 7 ημέρες ενυδάτωσης

Ακολουθεί ανάλυση SEM-EDS (Φασματόμετρο Ενεργειακής Διασποράς Ακτίνων Χ, X-ray Energy Dispersive Spectrometer) του παραπάνω τμήματος σε επιλεγμένα σημεία (εικόνα 9.6). Η κατά βάρους σύσταση των επιλεγμένων σημείων καταγράφεται στον πίνακα 9.11.



Εικόνα 9.6 Ανάλυση SEM-EDS θειοαλουμινικού τσιμέντου στις 7 ημέρες ενυδάτωσης

Η σύσταση στα επιμέρους οξείδια όπως προέκυψε από την στοιχειακή ανάλυση του Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Σάρωσης είναι η εξής:

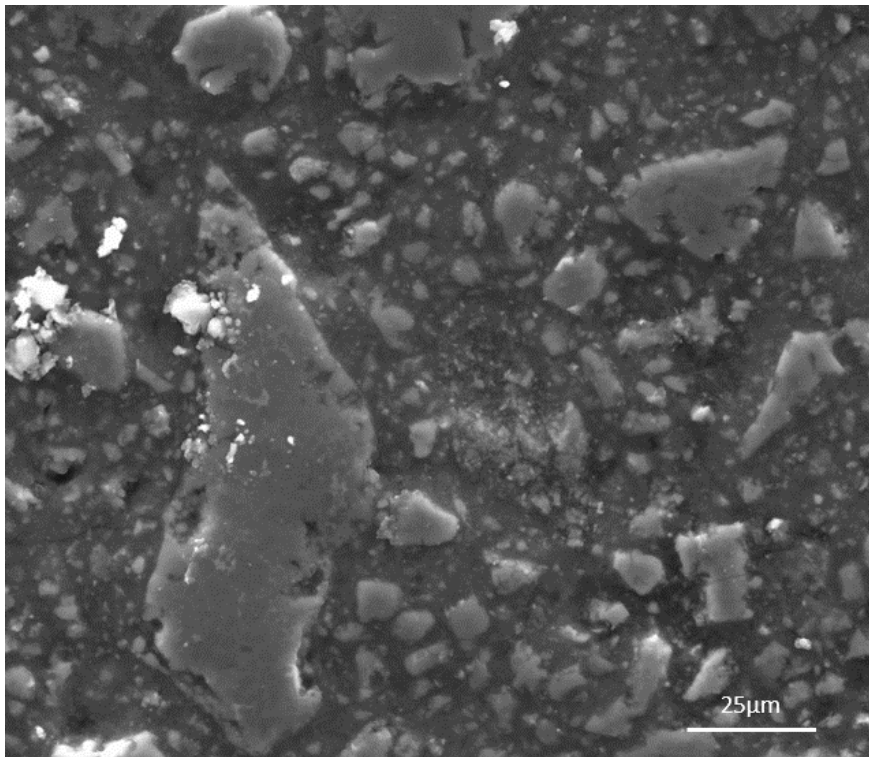
Πίνακας 9.11 Σύσταση επιλεγμένων σημείων θειοαλουμινικού τσιμέντου, στις 7 ημέρες ενυδάτωσης

Στοιχείο	Σύσταση κ.β. (%)			
	Σημείο 1	Σημείο 2	Σημείο 3	Σημείο 4
Mg	0,88	0,33	-	-
Al	39,70	50,75	12,76	54,01
Si	17,19	1,15	0,75	0,91
S	0,89	9,36	1,62	7,54
Ca	38,69	35,36	47,61	35,13
Ti	1,54	0,66	32,85	0,69
Fe	1,11	2,39	4,40	1,73
Σύνολο	100,00	100,00	100,00	100,00

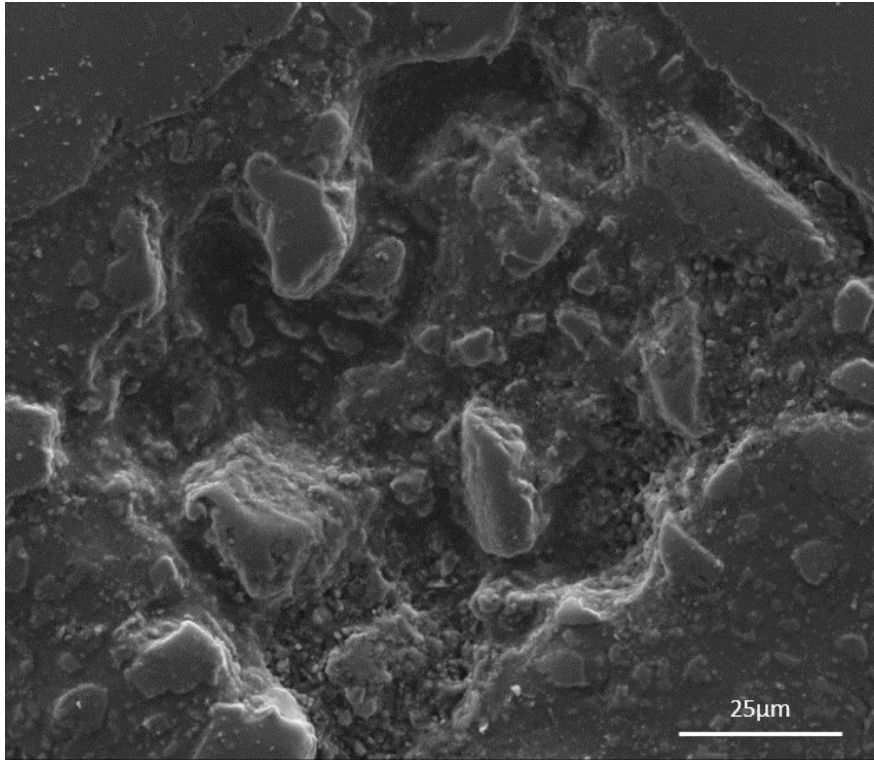
Το σημείο 1 αντιστοιχεί σε ορυκτολογική φάση στην οποία ισχύει η αναλογία πυρίτιο-αργίλιο-ασβέστιο 1:2:2. Τέτοια αναλογία αντιπροσωπεύει η φάση του γκελενίτη ($\text{Ca}_2\text{Al}(\text{AlSi})\text{O}_7$), όπου σύμφωνα με προηγούμενες αναλύσεις (XRD) φαίνεται ότι υπάρχει σε σημαντική ποσότητα στο συγκεκριμένο δείγμα. Το σημείο 2 αντιστοιχεί σε μία φάση με αναλογία ασβεστίου-αργιλίου-θείου 4:6:1 και πιθανός απευθύνεται σε γελεμίτη ($\text{Ca}_4\text{Al}_6\text{O}_{12}\text{SO}_4$). Το σημείο 3 αποτελείται κυρίως από ασβέστιο και τιτάνιο, και το σημείο 4, που βρίσκεται στην άμορφη φάση ανάμεσα στα σωματίδια πιθανώς είναι ενυδατωμένη φάση.

9.8.1.2 28 Ημέρες Ενυδάτωσης

Στις εικόνες 9.7 και 9.8 φαίνεται η μορφολογία των δειγμάτων του θειοαλουμινικού τσιμέντου στις 28 ημέρες ενυδάτωσης.

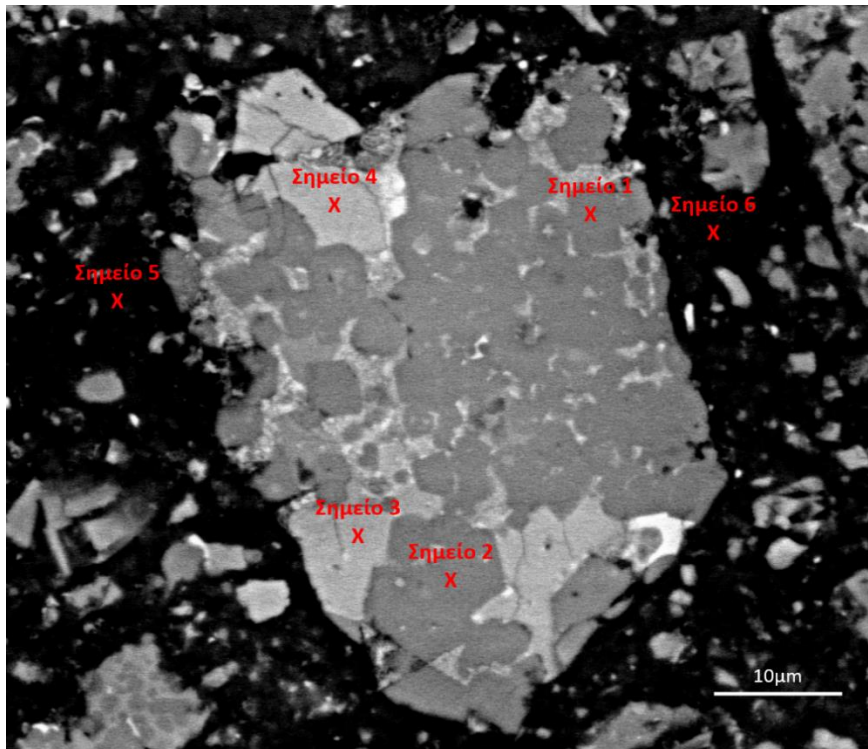


Εικόνα 9.7 Θειοαλουμινικό τσιμέντο $\times 1600$, στις 28 ημέρες ενυδάτωσης



Εικόνα 9.8 Θειοαλουμινικό τσιμέντο x2000, στις 28 ημέρες ενυδάτωσης

Επίσης, πραγματοποιήθηκε ανάλυση SEM-EDS στο ακόλουθο τμήμα του τσιμέντου, όπου επιλέχθηκαν τα σημεία προς μελέτη που έχουν σημειωθεί στην εικόνα 9.9. Η κατά βάρος σύσταση του κάθε σημείου καταγράφεται στον πίνακα 9.12.



Εικόνα 9.9 Ανάλυση SEM-EDS θειοαλουμινικού τσιμέντου στις 28 ημέρες ενυδάτωσης, x4000

Η σύσταση στα επιμέρους οξείδια όπως προέκυψε από την ανάλυση του Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Σάρωσης είναι η εξής:

Πίνακας 9.12 Ανάλυση SEM-EDS επιλεγμένων σημείων θειοαλουμινικού τσιμέντου στις 28 ημέρες ενυδάτωσης

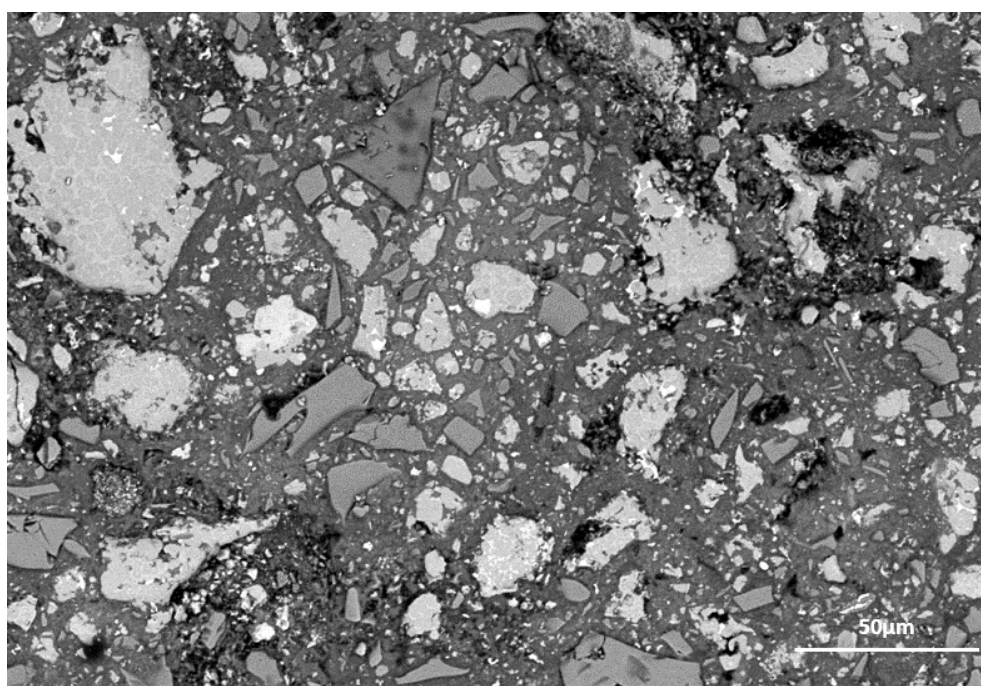
Στοιχείο	Σύσταση κ.β. (%)					
	Σημείο 1	Σημείο 2	Σημείο 3	Σημείο 4	Σημείο 5	Σημείο 6
Mg	0,66	0,42	0,22	0,83	8,27	4,56
Al	50,40	48,51	0,85	0,77	72,88	61,55
Si	1,77	1,74	31,48	32,37	2,62	0,88
S	9,57	10,47	0,65	0,50	1,51	3,50
Ca	34,96	34,96	62,32	62,79	11,25	26,26
Ti	0,69	0,81	1,40	1,29	0,79	0,47
Fe	1,95	3,09	3,08	1,45	2,68	2,79
Σύνολο	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

Τα σημεία 1 και 2, ομοίως με το ίδιο δείγμα στις 7 ημέρες ενυδάτωσης, πιθανώς απευθύνονται σε γελεμίτη αφού η αναλογία ασβεστίου-αργιλίου-θείου είναι 4:6:1 (34,96:50,40:9,57 και 34,96:48,51:10,47). Τα σημεία 3 και 4 απευθύνονται σε μία φάση με αναλογία ασβεστίου και πυριτίου 2:1 (62,32:31,48 και 62,79:32,37), ενώ τα σημεία 5 και 6, που είναι στην άμορφη φάση, απευθύνονται σε μία φάση που αποτελείται σε μεγαλύτερο ποσοστό από αργίλιο και λιγότερο ασβέστιο.

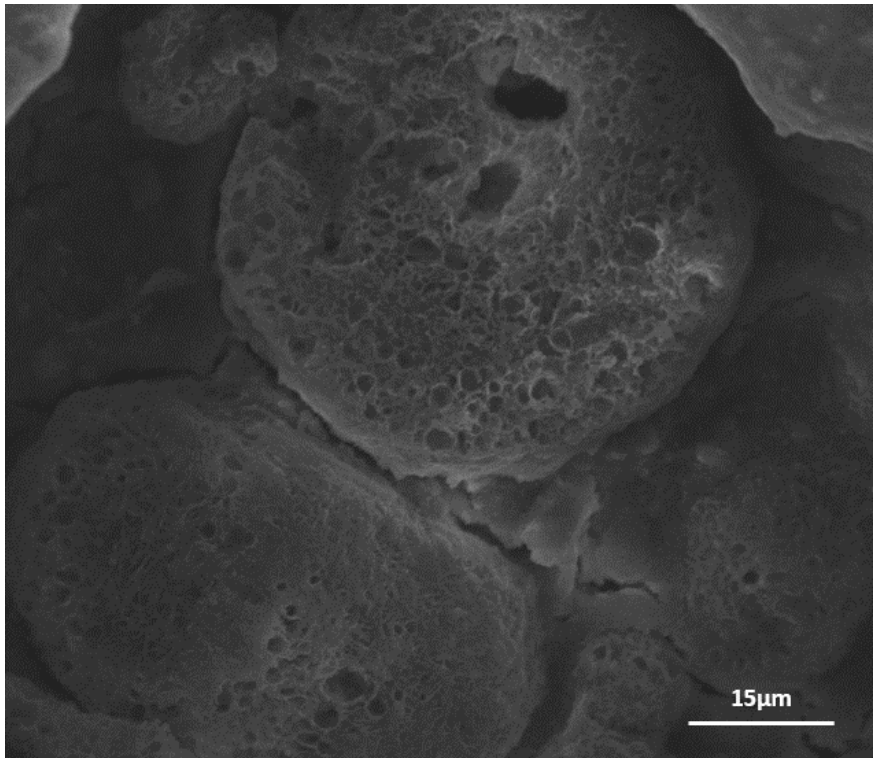
9.8.2 Θειοαλουμινικό Τσιμέντο με 20% Ποζολάνη

9.8.2.1 28 Ημέρες Ενυδάτωσης

Στις εικόνες 9.10 και 9.11 φαίνεται η μορφολογία του δείγματος του θειοαλουμινικού τσιμέντου με 20% ποζολάνη ως συμπληρωματικό υλικό. Στο δείγμα αυτό έχει γίνει διακοπή ενυδάτωσης στις 28 ημέρες.

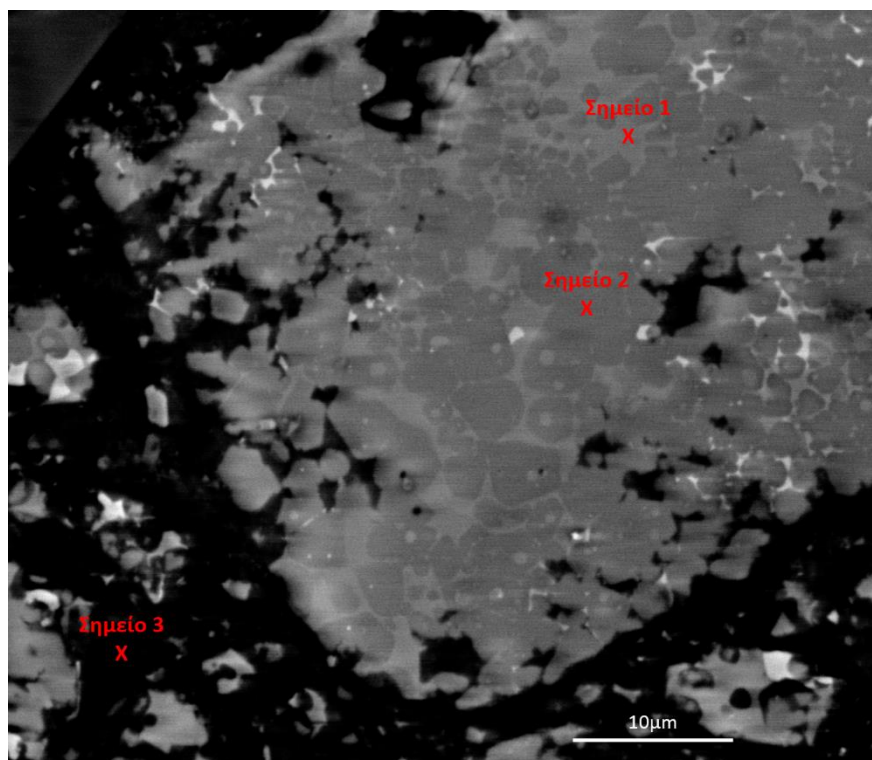


Εικόνα 9.10 Θειοαλουμινικό τσιμέντο+20% Ποζολάνη, x500, στις 28 ημέρες ενυδάτωσης



Εικόνα 9.11 Θειοαλουμινικό τσιμέντο+20% Ποζολάνη, x3000, στις 28 ημέρες ενυδάτωσης

Επίσης, πραγματοποιήθηκε ανάλυση SEM-EDS στο ακόλουθο τμήμα του τσιμέντου, όπου επιλέχθηκαν τα τρία σημεία της εικόνας 9.12 προς μελέτη. Η κατά βάρος σύσταση του κάθε σημείου καταγράφεται στον πίνακα 9.13.



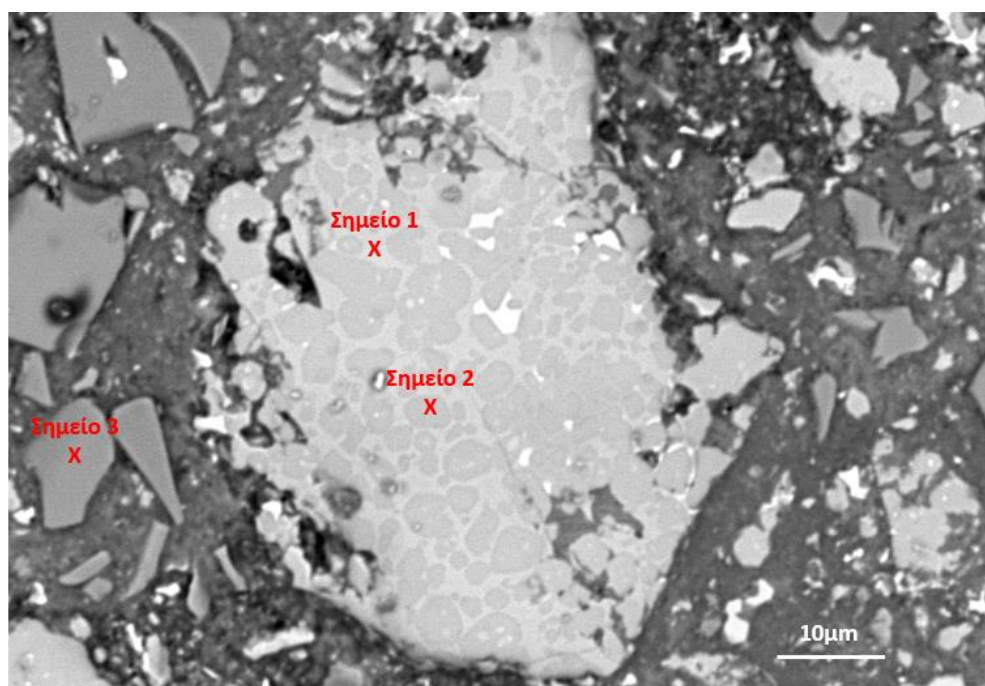
Εικόνα 9.12 Ανάλυση SEM-EDS θειοαλουμινικού τσιμέντου+20% Ποζολάνη, στις 28 ημέρες ενυδάτωσης, x5000

Η σύσταση στα επιμέρους οξείδια όπως προέκυψε από την ανάλυση EDS του Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Σάρωσης είναι η εξής:

Πίνακας 9.13 Σύσταση επιλεγμένων σημείων θειοαλουμινικού τσιμέντου με 20% ποζολάνη , στις 28 ημέρες ενυδάτωσης

Στοιχείο	Σύσταση κ. β. (%)		
	Σημείο 1	Σημείο 2	Σημείο 3
Mg	1,37	0,67	1,28
Al	39,82	51,09	62,99
Si	16,50	1,30	1,38
S	0,68	9,24	3,23
Ca	36,62	35,03	26,75
Ti	1,57	0,63	0,76
Fe	3,45	2,04	3,60
Σύνολο	100,00	100,00	100,00

Σε αυτή την περίπτωση, όπου έγινε προσθήκη 20% ποζολάνης στο θειοαλουμινικό τσιμέντο, οι διάφορες φάσεις μοιάζουν μορφολογικά αλλά και στοιχειακά με τις φάσεις που παρατηρήθηκαν στο καθαρό θειοαλουμινικό τσιμέντο. Οι φάσεις που διαχωρίζονται είναι τρεις και οι αντίστοιχες αναλογίες των στοιχείων είναι όμοιες. Παρ' όλα αυτά σε αυτή την περίπτωση εμφανίστηκε και μία επιπρόσθετη φάση η οποία αποτελούνταν από σωματίδια ποζολάνης (Εικόνα 9.13, Σημείο 3). Στην ακόλουθη εικόνα φαίνονται τα σωματίδια ποζολάνης ανάμεσα στις διάφορες φάσεις του τσιμέντου.



Εικόνα 9.13 Ανάλυση SEM-EDS θειοαλουμινικού τσιμέντου+20% Ποζολάνη, στις 28 ημέρες ενυδάτωσης, x1300

Η σύσταση στα επιμέρους στοιχεία όπως προέκυψε από την ανάλυση του Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Σάρωσης καταγράφεται στον πίνακα 9.14.

Πίνακας 9.14 Σύσταση επιλεγμένων σημείων θειοαλουμινικού τσιμέντου με 20% ποζολάνη, στις 28 ημέρες ενυδάτωσης

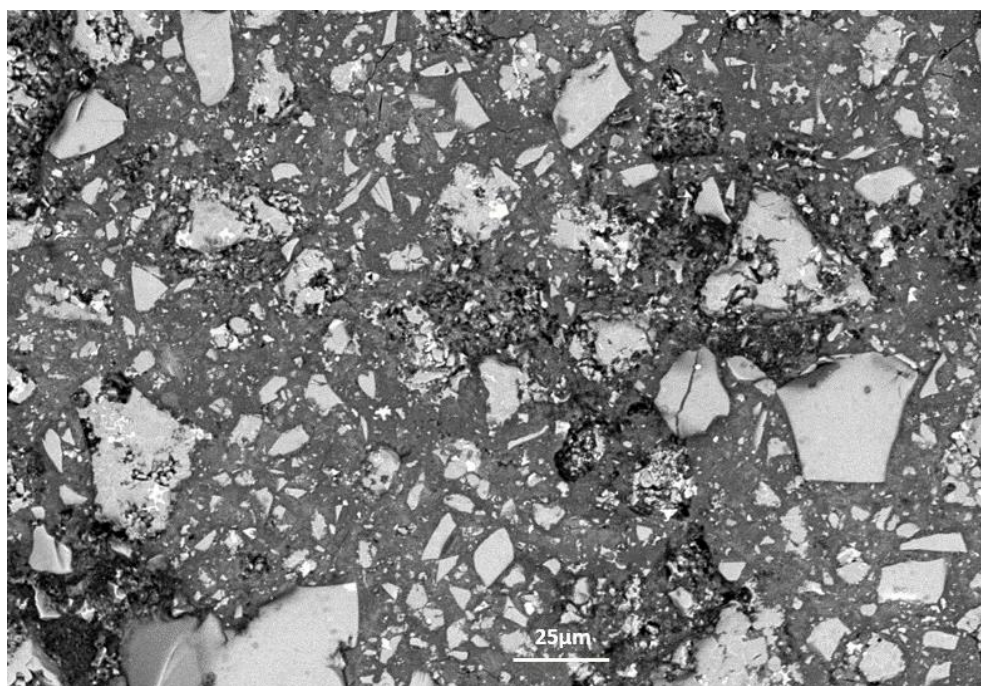
Στοιχείο	Σύσταση (%)		
	Σημείο 1	Σημείο 2	Σημείο 3
Mg	-	-	0,48
Al	52,35	52,57	14,05
Si	4,02	1,03	73,33
S	7,95	8,26	0,40
Ca	34,56	33,94	1,17
Ti	0,21	0,75	0,66
Fe	0,74	2,77	1,63
Na	0,18	0,21	1,84
K	-	0,47	6,43
Σύνολο	100	100	100

Το σημείο 3 αντιπροσωπεύει την ποζολάνη, καθώς συγκρίνοντας τα αποτελέσματα της στοιχειακής ανάλυσης του SEM με τα αποτελέσματα του XRF φαίνεται ότι απευθύνονται στο ίδιο υλικό.

9.8.3 Θειοαλουμινικό Τσιμέντο με 20% Σκωρία Υψικαμίνου

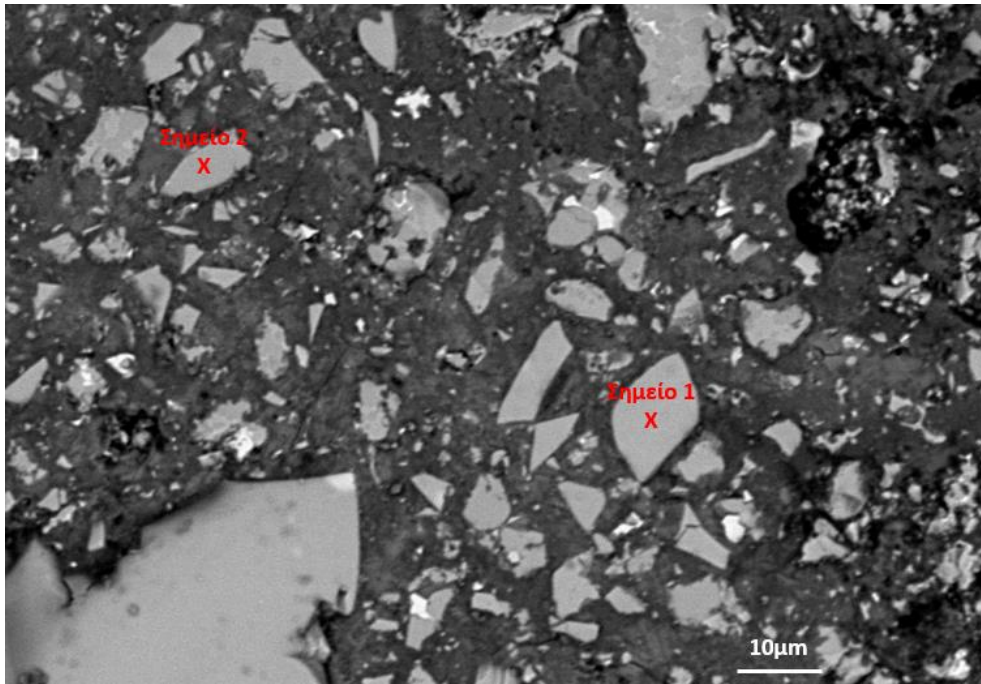
9.8.3.1 28 Ημέρες Ενυδάτωσης

Στη συνέχεια μελετήθηκε η μορφολογία του δείγματος του θειοαλουμινικού τσιμέντου με 20% σκωρία υψικαμίνου ως συμπληρωματικό υλικό. Στο δείγμα αυτό έχει γίνει διακοπή ενυδάτωσης στις 28 ημέρες και η εικόνα 9.14 δείχνει την μορφή των επιμέρους φάσεων σε μεγέθυνση x500.



Εικόνα 9.14 Θειοαλουμινικό τσιμέντο+20% Σκωρία Υψικαμίνου x500, στις 28 ημέρες ενυδάτωσης

Στη συνέχεια, πραγματοποιήθηκε ανάλυση SEM-EDS στο τμήμα τσιμέντου της εικόνας 9.15, όπου επιλέχθηκαν τα συγκεκριμένα τρία σημεία προς μελέτη εξαιτίας της διαφορετικής μορφολογίας τους σε σχέση με τις φάσεις του τσιμέντου. Η κατά βάρος σύσταση του κάθε σημείου καταγράφεται στον πίνακα 9.15.



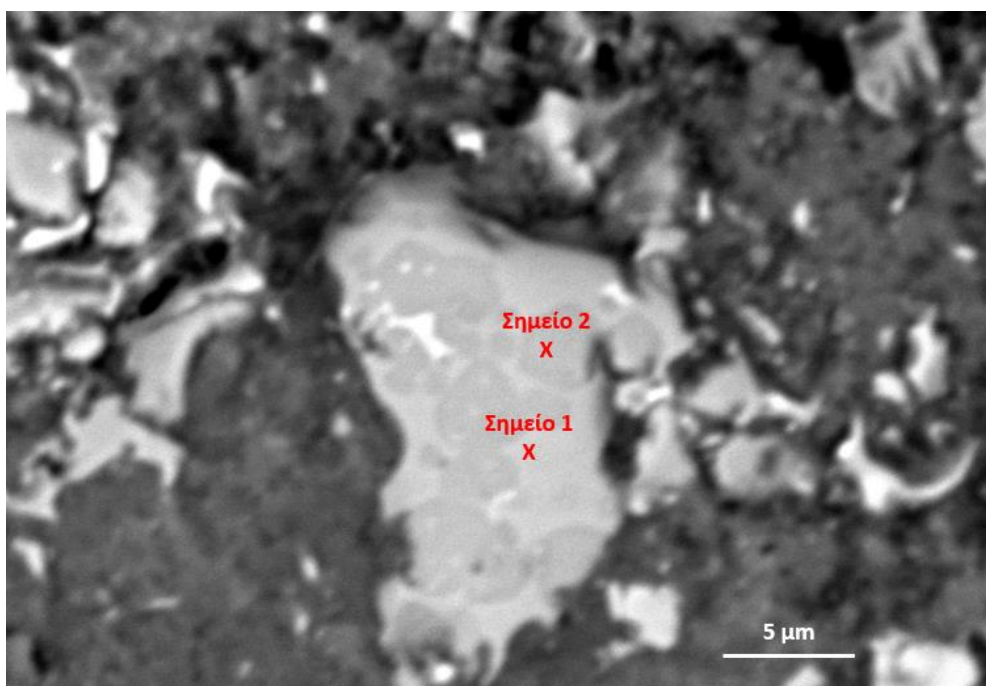
Εικόνα 9.15 Ανάλυση SEM-EDS θειοαλουμινικού τσιμέντου+20% Σκωρία Υψικαμίνου, στις 28 ημέρες ενυδάτωσης, x1100

Η σύσταση στα επιμέρους οξειδία όπως προέκυψε από την ανάλυση του Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Σάρωσης είναι η εξής:

Πίνακας 9.15 Σύσταση επιλεγμένων σημείων θειοαλουμινικού τσιμέντου με 20% Σκωρία Υψικαμίνου, στις 28 ημέρες ενυδάτωσης

Στοιχείο	Σύσταση κ. β. (%)	
	Σημείο 1	Σημείο 2
Mg	10,00	11,88
Al	8,43	7,38
Si	34,06	33,87
S	1,61	-
Ca	45,34	42,90
Ti	0,38	-
Fe	-	3,72
Na	0,18	0,25
Σύνολο	100	100

Συγκρίνοντας την παραπάνω στοιχειακή ανάλυση των δύο σημείων με τα αποτελέσματα του XRF της σκωρίας υψικαμίνου που χρησιμοποιήθηκε (Πίνακας 9.3) καταλήξαμε στο συμπέρασμα ότι αυτά τα σημεία αποτελούν σωματίδια σκωρίας που δεν έχουν ενυδατωθεί. Στη συνέχεια, πραγματοποιήθηκε στοιχειακή ανάλυση στο τμήμα τσιμέντου που φαίνεται στην εικόνα 9.16.



Εικόνα 9.16 Ανάλυση SEM-EDS θειοαλουμινικού τσιμέντου+20% Σκωρία Υψικαμίνου, στις 28 ημέρες ενυδάτωσης, x3500

Η σύσταση των δύο σημείων που απεικονίζονται στην εικόνα 9.16 καταγράφηκε στον πίνακα 9.16:

Πίνακας 9.16 Σύσταση επιλεγμένων σημείων θειοαλουμινικού τσιμέντου με 20% Σκωρία Υψικαμίνου, στις 28 ημέρες ενυδάτωσης

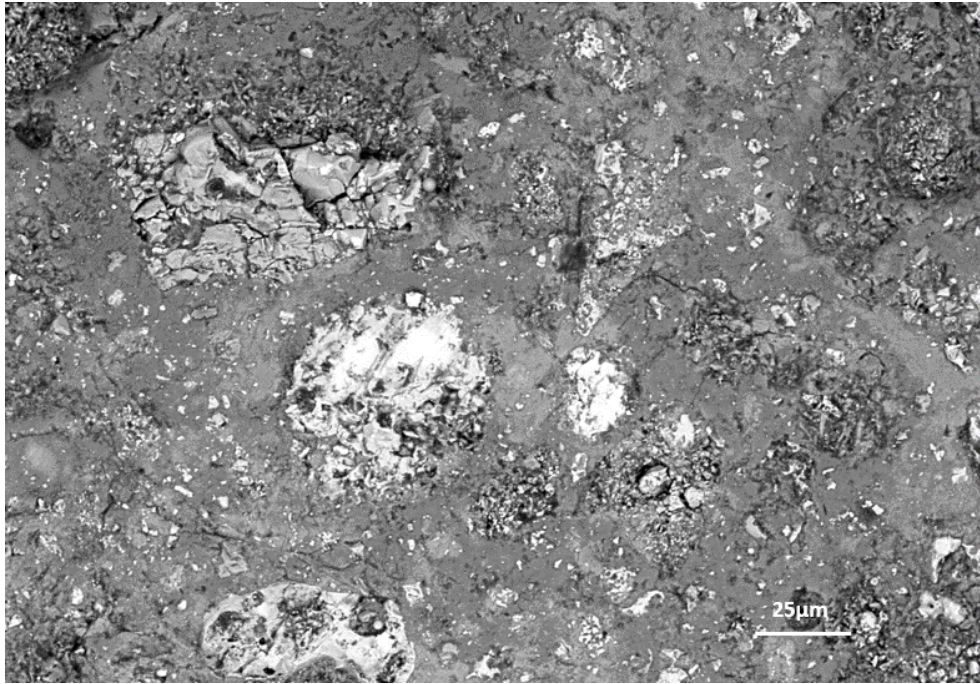
Στοιχείο	Σύσταση (%)	
	Σημείο 1	Σημείο 2
Mg	1,67	0,93
Al	43,18	53,74
Si	16,32	0,61
S	-	8,46
Ca	37,65	34,10
Ti	1,09	0,31
Fe	0,10	1,84
Na	-	-
Σύνολο	100	100

Σύμφωνα με τις αναλογίες στα επιμέρους στοιχεία, το σημείο 1 υποθέτουμε ότι αντιπροσωπεύει την φάση του γκελενίτη, ενώ το σημείο 2 την φάση του γελεμίτη.

9.8.4 Θειοαλουμινικό Τσιμέντο με 20% Ιπτάμενη Τέφρα

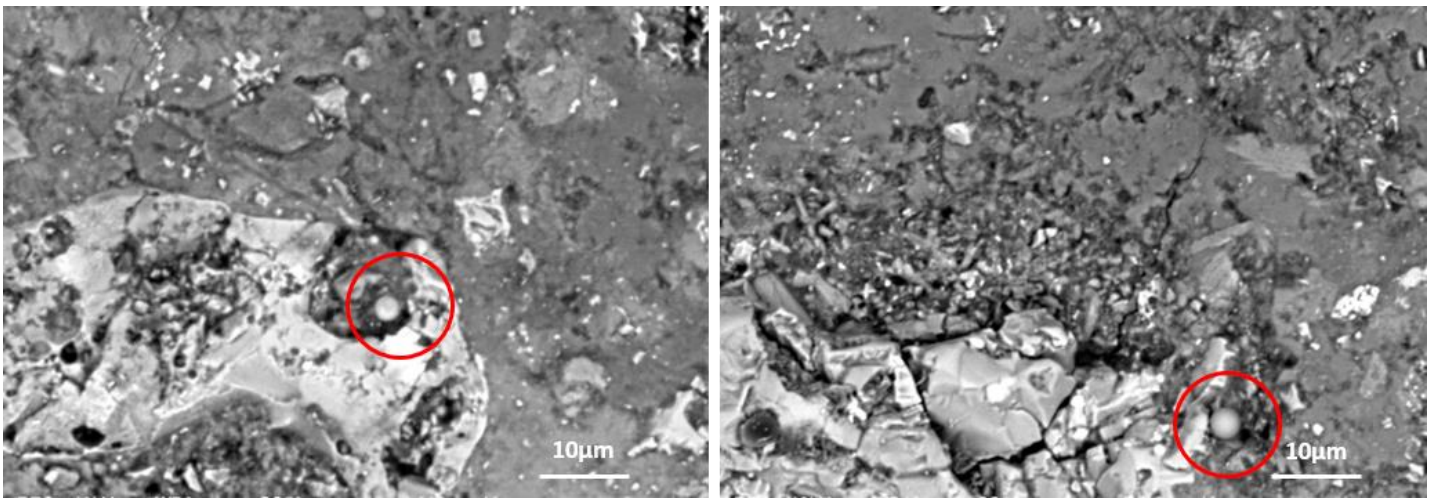
9.8.4.1 28 Ημέρες Ενυδάτωσης

Στη συνέχεια μελετήθηκε η μορφολογία του δείγματος του θειοαλουμινικού τσιμέντου με 20% ιπτάμενη τέφρα ως συμπληρωματικό υλικό. Το δείγμα αυτό έχει υποστεί διακοπή ενυδάτωσης στις 28 ημέρες και η εικόνα 9.17 δείχνει την μορφή των διάφορων φάσεων σε μεγέθυνση x500. Όπως παρακάτω, το δείγμα της ιπτάμενης τέφρας είναι αρκετά ανομοιογενές και περιέχει αρκετό άμορφο υλικό.



Εικόνα 9.17 Θειοαλουμινικό τσιμέντο+20% Ιπτάμενη Τέφρα. x500, στις 28 ημέρες ενυδάτωσης

Στη συνέχεια, εντοπίστηκαν κάποια σωματίδια ιπτάμενης τέφρας, τα οποία έχουν χαρακτηριστικό κυκλικό σχήμα (εικόνα 9.18).



Εικόνα 9.18 Σωματίδια ιπτάμενης τέφρας σε ενυδατωμένο θειοαλουμινικό τσιμέντο στις 28 ημέρες ενυδάτωσης

Η σύσταση των σφαιρικών σωματιδίων φαίνεται στον πίνακα 9.17.

Πίνακας 9.17 Σύσταση σωματιδίων ιπτάμενης τέφρας

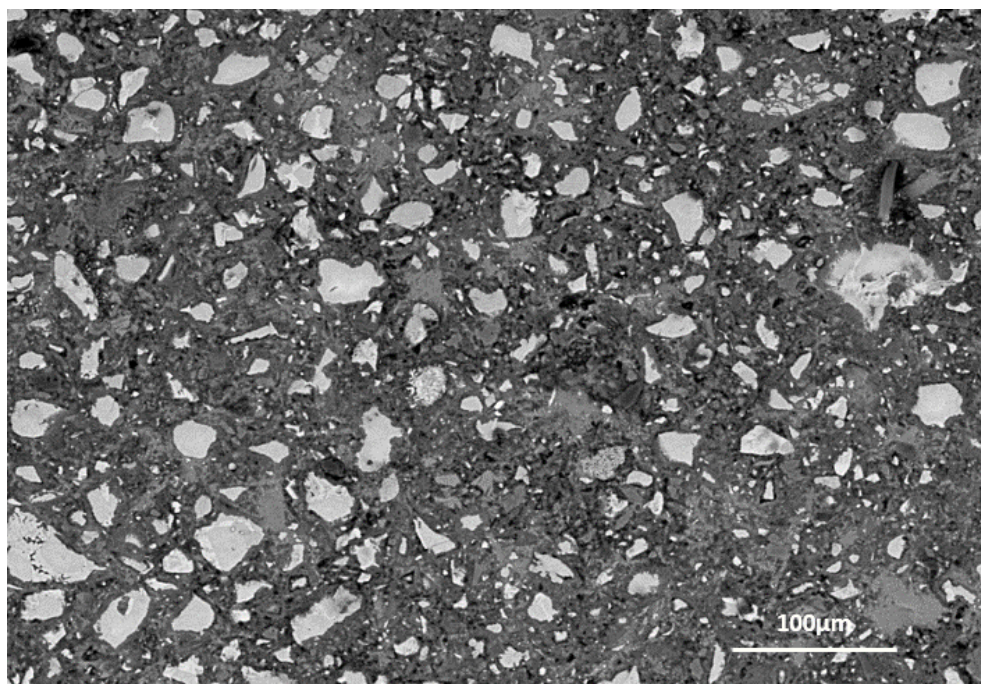
Στοιχείο	Σύσταση (%)	
	Σημείο 1	Σημείο 2
Mg	0,45	7,44
Al	23,45	29,04
Si	57,55	43,08
S	0,21	0,24
Ca	2,61	13,00
Ti	0,21	0,25
Fe	6,92	6,44
Na	3,83	0,51
K	4,78	-
Σύνολο	100	100

Τα σωματίδια της ιπτάμενης τέφρας αποτελούνται κυρίως από πυρίτιο και αργίλιο και από μικρότερο ποσοστό μαγνησίου, ασβεστίου και σιδήρου.

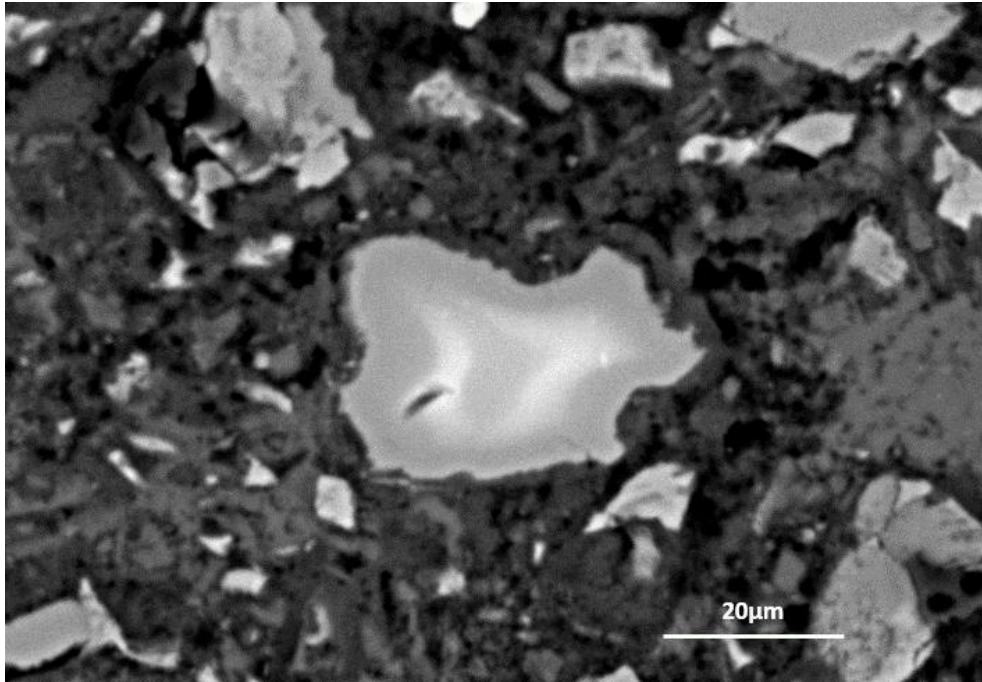
9.8.5 Τσιμέντο Portland

9.8.5.1 28 Ημέρες Ενυδάτωσης

Εκτός από τα δείγματα του θειοαλουμινικού τσιμέντου, στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης εξετάστηκε και το τσιμέντο Portland, στις 28 ημέρες ενυδάτωσης. Η μορφολογία αυτού του τσιμέντου φαίνεται στις εικόνες 9.19 και 9.20.



Εικόνα 9.19 Τσιμέντο Portland x220, στις 28 ημέρες ενυδάτωσης



Εικόνα 9.20 Τσιμέντο Portland $\times 1200$, στις 28 ημέρες ενυδάτωσης

9.9 Gibbs Energy Minimization Software - GEMS

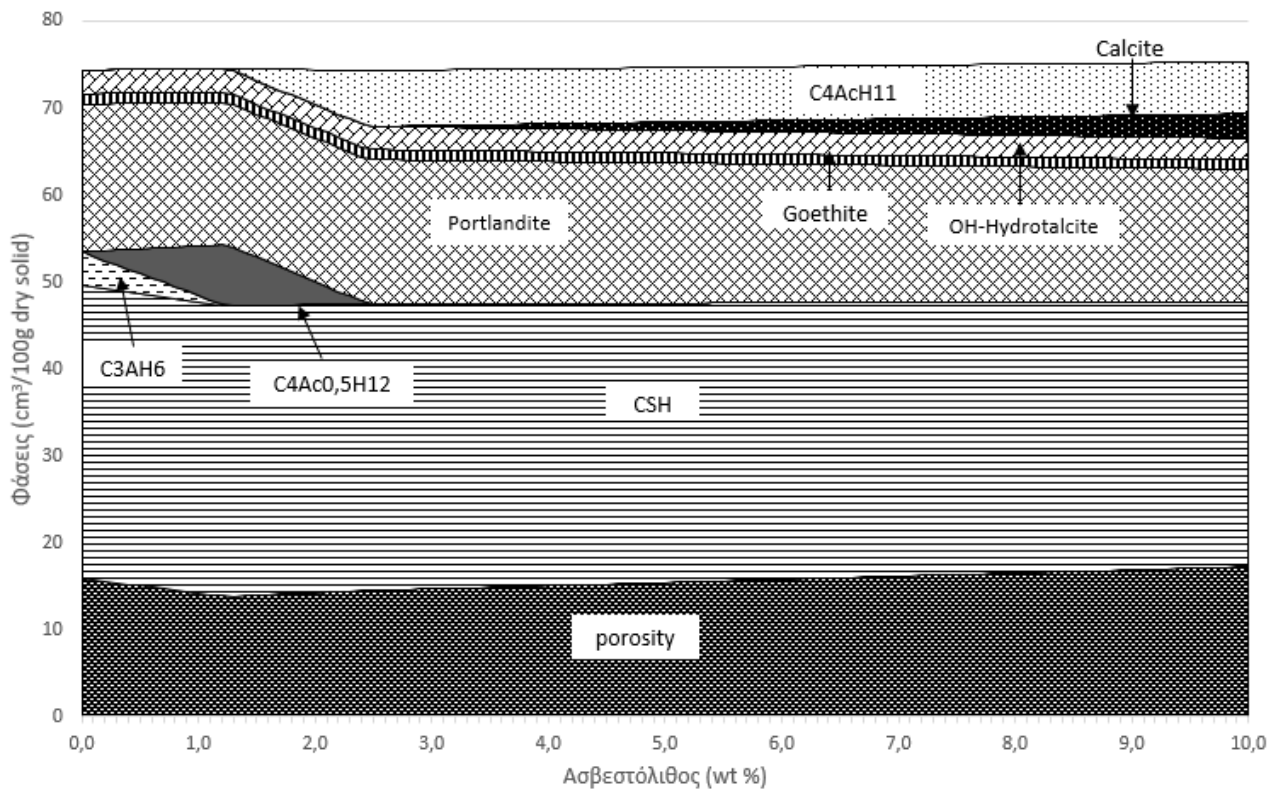
Στο πρόγραμμα GEMS αναλύθηκαν τα δύο είδη τσιμέντων που χρησιμοποιήθηκαν στην πειραματική διαδικασία της παρούσας διπλωματικής εργασίας. Έγινε ανάλυση του τσιμέντου Portland και του καθαρού θειοαλουμινικού τσιμέντου με σκοπό την εκτίμηση των φάσεων που επρόκειτο να δημιουργηθούν κατά την ενυδάτωσή τους. Οι αρχικές τιμές που ορίστηκαν στο πρόγραμμα ήταν η απλοποιημένη σύσταση των τσιμέντων, όπως προέκυψε από την ανάλυση με περίθλαση ακτίνων X (XRD).

9.9.1 Τσιμέντο Portland

Αρχικά, έγινε προσομοίωση της ενυδάτωσης του τσιμέντου Portland, και προέκυψαν οι φάσεις του ενυδατωμένου τσιμέντου αφού έχει επέλθει ισορροπία και η σύσταση των φάσεων έχει σταθεροποιηθεί.

Αρχικά, μελετήσαμε το σύστημα κλίνκερ Portland-ασβεστόλιθος, όπου το ποσοστό του ασβεστόλιθου μεταβαλλόταν από 0-10%. Οι ενυδατωμένες φάσεις αυτού του μίγματος παρουσιάζονται στο διάγραμμα 9.21.

Ασβεστόλιθος 0-10%



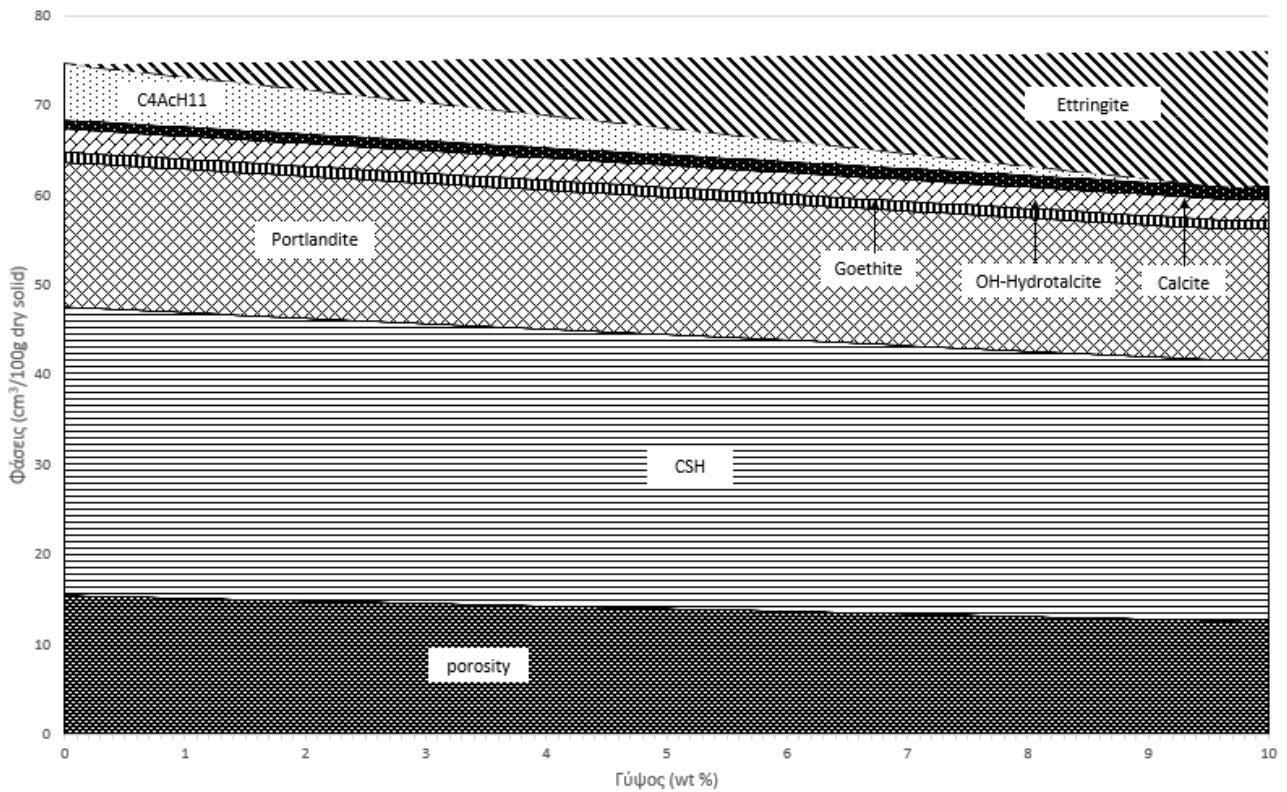
Διάγραμμα 9.21 Μεταβολή των ενυδατωμένων φάσεων ανάλογα με το ποσοστό ασβεστόλιθου στο τσιμέντο Portland

Στο διάγραμμα 9.21 απεικονίζονται οι φάσεις που σχηματίζονται κατά την ενυδάτωση τσιμέντου Portland. Μεταβάλλοντας το ποσοστό του περιεχόμενου ασβεστόλιθου, μεταβάλλονται και τα ποσοστά των επιμέρους ενυδατωμένων φάσεων. Το πορώδες αυξάνεται ελάχιστα με την αύξηση του ποσοστού του ασβεστόλιθου, ενώ τα ποσοστά των CSH, πορτλαντίτη ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) και γκαιτίτης ($\text{FeO}(\text{OH})$) παραμένουν πρακτικά σταθερά. Με προσθήκη ασβεστόλιθου από 2% και πάνω παρατηρείται σχηματισμός καλσίτη (CaCO_3) και C4AcH11 ($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCO}_3 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$).

Συγκρίνοντας τα αποτελέσματα του προγράμματος με την βιβλιογραφία [5, 55], παρατηρούμε ότι οι κύριες φάσεις είναι οι ίδιες (πορτλαντίτης και CSH) και αντιπροσωπεύουν το μεγαλύτερο ποσοστό του τσιμέντου. Παρ' όλα αυτά, σύμφωνα με βιβλιογραφικά δεδομένα, σχηματίζεται και ετρινγκίτης σε ποσοστό περίπου 15-20%, κάτι το οποίο δεν έχει προβλέψει το πρόγραμμα GEMS γιατί δεν υπάρχει η πηγή θεικών που απαιτείται.

Έπειτα, επιλέχθηκε το μίγμα που αποτελείται από 95% κλίνκερ και 5% ασβεστόλιθο (όπως και το τσιμέντο που χρησιμοποιήθηκε στην πειραματική διαδικασία) και μελετήθηκε η προσθήκη 0-10% γύψου σε αυτό. Τα αποτελέσματα που προέκυψαν από το πρόγραμμα GEMS φαίνονται στο διάγραμμα 9.22.

Γύψος 0-10%

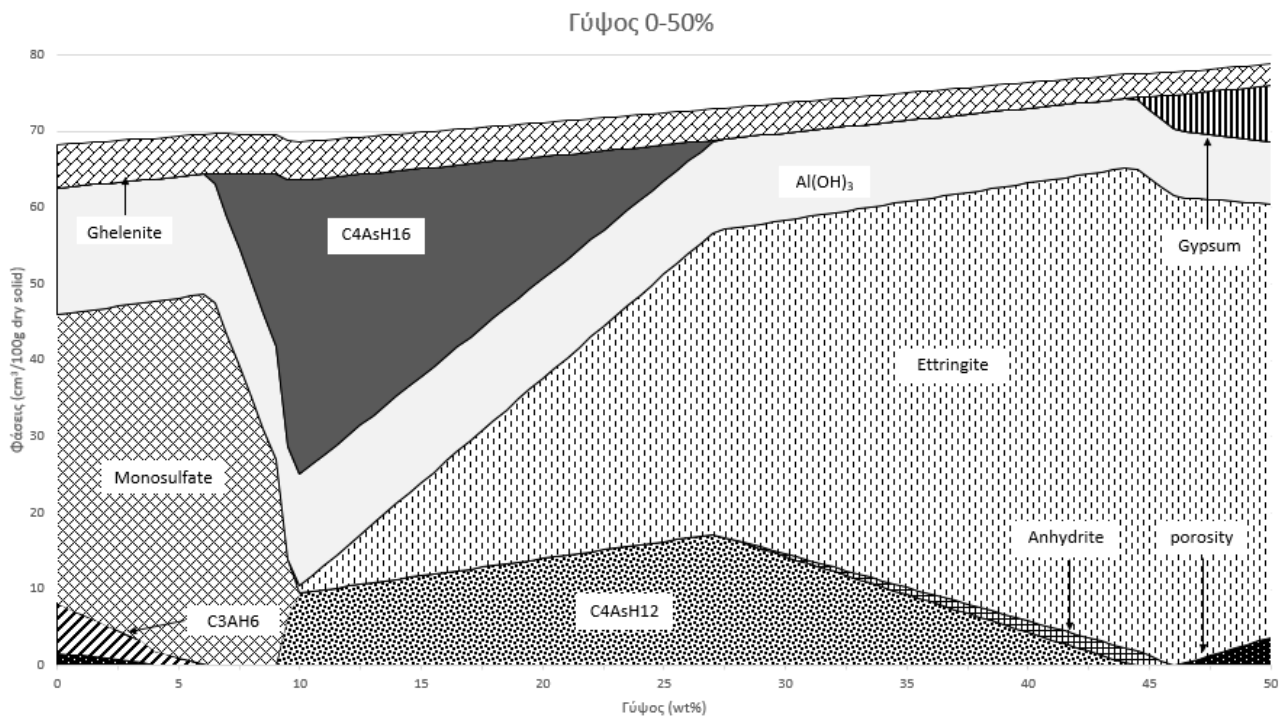


Διάγραμμα 9.22 Μεταβολή των ενυδατωμένων φάσεων ανάλογα με το ποσοστό γύψου στο τσιμέντο Portland

Με την μεταβολή του περιεχόμενου γύψου, επηρεάζονται κυρίως τρεις φάσεις. Η φάση C4AcH11 ολοένα και μειώνεται, μέχρι που μηδενίζεται όταν η γύψος φτάσει το 9%, ενώ το ποσοστό του ετρινγκίτη αυξάνεται μέχρι που καλύπτει ένα σημαντικό ποσό του ενυδατωμένου τσιμέντου όταν η γύψος φτάσει το 10% (καλύπτουν περίπου το 15%). Το πορώδες καταλαμβάνει περίπου το 15% του όγκου του τσιμέντου ενώ η κύρια φάση είναι το CSH που συνεισφέρει στον σχηματισμό των αντοχών.

9.9.2 Τσιμέντο CSA

Στη συνέχεια, μελετήθηκε το θειαλουμινικό τσιμέντο που χρησιμοποιήθηκε στο πειραματικό μέρος της παρούσας εργασίας. Σε αυτή την περίπτωση έγινε προσομοίωση της ενυδάτωσης του μίγματος κλίνκερ-γύψος, όπου το ποσοστό της γύψου στο μίγμα μεταβαλλόταν από 0% έως 50%. Το διάγραμμα 9.23 περιλαμβάνει το ποσοστό των επιμέρους ενυδατωμένων φάσεων του θειοαλουμινικού τσιμέντου.



Διάγραμμα 9.23 Μεταβολή των ενυδατωμένων φάσεων ανάλογα με το ποσοστό γύψου στο τσιμέντο CSA

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα της προσομοίωσης της ενυδάτωσης του θειαλουμινικού τσιμέντου, οι ενυδατωμένες φάσεις μεταβάλλονται ανάλογα με το ποσοστό γύψου που προστίθεται στο τσιμέντο. Όταν το ποσοστό της γύψου είναι σχετικά χαμηλό, μικρότερο από 10%, ο γελεμίτης ενυδατώνεται και σχηματίζει μονθεικό άλας και υδροξείδιο του αλουμινίου. Αντίθετα, όταν υπάρχει επαρκής ποσότητα γύψου, ο γελεμίτης αντιδρά με γύψο και σχηματίζει ετρινγκίτη και υδροξείδιο του αλουμινίου. Όταν το ποσοστό της γύψου ξεπερνά το 10% αρχίζει να σχηματίζεται ετρινγκίτης. Η ποσότητα ετρινγκίτη αυξάνεται με την αύξηση της ποσότητας γύψου, και ξεπερνά το 60% όταν η γύψος είναι 43-46%.

Τα θειαλουμινικά τσιμέντα, όπως είναι γνωστό από την βιβλιογραφία [62, 63], διογκώνονται κατά την ενυδάτωσή τους. Η συμπεριφορά αυτή οφείλεται στην φύση του ετρινγκίτη. Παράγοντες που επηρεάζουν την έκταση της διογκωσης είναι ο λόγος C₃/C₄A₃, η παρουσία ασβεστόλιθου, η θερμοκρασία, ο λόγος W/C και το μέγεθος των σωματιδίων C₄A₃, [62]. Όπως φαίνεται και από το Διάγραμμα 9.23, η αύξηση του ποσοστού γύψου συνεπάγεται αύξηση του ποσοστού ετρινγκίτη και διογκωση, γεγονός που μπορεί να οδηγήσει σε ρηγμάτωση.

Κεφάλαιο 10

Συμπεράσματα & Μελλοντικά Βήματα

Στην παρούσα διπλωματική εργασία μελετήθηκε η ενυδάτωση και οι μηχανικές και φυσικές ιδιότητες εμπορικού θειοαλουμινικού τσιμέντου με προσθήκη συμπληρωματικών υλικών σε ποσοστό 20%. Τα συμπληρωματικά υλικά που επιλέχθηκαν είναι: (i) η ποζολάνη, (ii) η σκωρία υψικαμίνου και (iii) η ιπτάμενη τέφρα εξαιτίας της μεγάλης διαθεσιμότητάς τους και των ελπιδοφόρων αποτελεσμάτων που έχουν παρουσιάσει σε προηγούμενες μελέτες.

10.1 Συμπεράσματα

Το θειοαλουμινικό τσιμέντο που μελετήθηκε παρουσίασε υψηλές πρώιμες αλλά και τελικές αντοχές, και ραγδαίο ρυθμό πήξης, που μπορεί να προσαρμοστεί ανάλογα με την εφαρμογή του, με προσθήκη κατάλληλου είδους και συγκεκριμένης ποσότητας επιβραδυντή. Η προσθήκη συμπληρωματικών υλικών έγινε σε ποσοστό 20%, με αποτέλεσμα την μείωση των αντοχών του τσιμέντου και την αύξηση του χρόνου πήξης όπως και στο τσιμέντο Portland. Η μείωση των αντοχών δεν αποτελεί εμπόδιο στην εφαρμογή αυτού του τσιμέντου καθώς ακόμα και με προσθήκη 20% συμπληρωματικού υλικού, η αντοχή του είναι μεγαλύτερη από του καθαρού τσιμέντου Portland. Συγκεντρωτικά, τα αποτελέσματα του πειραματικού μέρους της παρούσας διπλωματικής εργασίας ήταν αρκετά ενθαρρυντικά για την μελλοντική χρήση αυτού του είδους τσιμέντων, αν και απαιτείται μία πλήρης μελέτη ώστε να διαμορφωθεί μία ολοκληρωμένη τοποθέτηση. Η χαμηλότερη απαίτηση θερμικής και ηλεκτρικής ενέργειας, οι χαμηλές εκπομπές CO₂ και οι υψηλές πρώιμες και τελικές αντοχές αυτού του τσιμέντου το καθιστούν υλικό που πιθανός να αντικαταστήσει μεγάλο μερίδιο του τσιμέντου Portland στο μέλλον.

10.1.1 Νερό Πήξης & Χρόνοι Πήξης

Στα πρώτα στάδια της παρούσας πειραματικής μελέτης, εξετάστηκαν οι ιδιότητες πήξης του θειοαλουμινικού τσιμέντου. Αν και στην βιβλιογραφία αναφέρεται ότι αυτής της κατηγορίας τα τσιμέντα είναι ταχείας πήξης, ο χρόνος πήξης του καθαρού θειοαλουμινικού τσιμέντου μετρήθηκε ίσος με 260 λεπτά, μεγαλύτερος από του τσιμέντου Portland (165 λεπτά) που χρησιμοποιήθηκε για συγκριτικούς σκοπούς. Το συμπέρασμα αυτό μας οδήγησε στην διεξαγωγή ενός νέου πειράματος με σκοπό τον έλεγχο παρουσίας επιβραδυντή στο εμπορικό θειοαλουμινικό τσιμέντο. Έτσι, θερμαίνοντας το τσιμέντο στους 500°C και επαναλαμβάνοντας το πείραμα της πήξης, ο νέος χρόνος πήξης βρέθηκε ίσος με 5 λεπτά. Η ταχεία πήξη μετά την θέρμανση του τσιμέντου οδηγεί στο συμπέρασμα ότι το τσιμέντο αυτό περιείχε επιβραδυντή, ο οποίος συμβάλει στην επιμήκυνση του χρόνου πήξης. Επίσης, η προσθήκη συμπληρωματικών υλικών, τόσο στο θειοαλουμινικό τσιμέντο, όσο και στο τσιμέντο Portland, είχε ως αποτέλεσμα την αύξηση της απαίτησης σε νερό αλλά και των χρόνων πήξης.

10.1.2 Αντοχή

Εν συνεχεία, πραγματοποιήθηκαν δοκιμές αντοχών σε κάμψη και θλίψη, σύμφωνα με το Ευρωπαϊκό πρότυπο EN 196-1. Όπως ήταν αναμενόμενο, το θειοαλουμινικό τσιμέντο παρουσίασε υψηλές πρώιμες αλλά και τελικές αντοχές, αρκετά μεγαλύτερες από το τσιμέντο Portland, ξεπερνώντας τα 80MPa στις 28 ημέρες. Η προσθήκη συμπληρωματικών υλικών μείωσε τις αντοχές περίπου κατά 10MPa, εκτός από την ιπτάμενη τέφρα στο θειοαλουμινικό τσιμέντο που εμφάνισε πολύ χαμηλές αντοχές. Οι χαμηλές αντοχές του δείγματος με την ιπτάμενη τέφρα σχετίζονται με την μεγάλη απορροφητικότητα νερού της ιπτάμενης τέφρας και τον αργό χρόνο πήξης του θειοαλουμινικού τσιμέντου (εξαιτίας της παρουσίας επιβραδυντή). Εφόσον το τσιμέντο είχε αργή πήξη το νερό απορροφήθηκε από την ιπτάμενη τέφρα και δεν ήταν αρκετό ώστε να δημιουργηθεί μία ομοιόμορφη σκληρυσμένη πάστα τσιμέντου. Η χρήση ποζολάνης και σκωρίας υψικαμίνου σαν συμπληρωματικά υλικά στο θειοαλουμινικό τσιμέντο είχαν παραπλήσια επίδραση στις αντοχές, μειώνοντας την

αντοχή του καθαρού τσιμέντου αλλά σε μικρό βαθμό, αφού στις 28 ημέρες ενυδάτωσης είχαν αντοχή σε θλίψη 70MPa, όπου το καθαρό τσιμέντο Portland είχε περίπου 60MPa.

10.1.3 Περίθλαση με Ακτίνες X

Όσον αφορά στα αποτελέσματα της ανάλυσης με Περίθλαση Ακτίνων X, εξακριβώθηκαν οι φάσεις των τσιμέντων και των συμπληρωματικών υλικών πριν την ενυδάτωση, αλλά και των ενυδατωμένων δειγμάτων, στις 2, 7 και 28 ημέρες ενυδάτωσης. Το θειοαλουμινικό τσιμέντο που χρησιμοποιήθηκε αποτελείται κυρίως από γελεμίτη (~60%), την κύρια φάση αυτού του τύπου τσιμέντων, και από γκελενίτη, αργιλικό τριασβέστιο, μαγενίτη, αργιλικό ασβέστιο και φερρίτη. Από τα ενυδατωμένα δείγματα, ενδιαφέρον παρουσίασε το δείγμα του θειοαλουμινικού τσιμέντου με 20% ποζολάνη, όπου στις 28 ημέρες ενυδάτωσης σχηματίστηκε ετρινγκίτης σε ποσοστό 22,5%. Ο ετρινγκίτης είναι το προϊόν ενυδάτωσης του γελεμίτη, και προσδίδει τις υψηλές πρώιμες αντοχές και τον ραγδαίο ρυθμό πήξης στο τσιμέντο. Έτσι, είναι σημαντική η μελέτη αυτού του δείγματος ώστε να γίνουν κατανοητοί οι μηχανισμοί ενυδάτωσης του και να βρεθεί το ποσοστό ποζολάνης που βελτιστοποιεί την ποσότητα ετρινγκίτη. Κάποιες φάσεις που σχηματίστηκαν κατά την ενυδάτωση, εκτός από τον ετρινγκίτη, είναι ενυδατωμένες ασβεστο-αργιλικές φάσεις, μονοθεϊκό άλας και στρατλινγκίτης, σε μικρότερο ποσοστό.

10.1.4 Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης

Το πειραματικό μέρος ολοκληρώθηκε με την ανάλυση με Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης (SEM), όπου μελετήθηκαν τα διάφορα δείγματα ως προς την μορφολογία, αλλά και την σύστασή τους. Όλα τα δείγματα του θειοαλουμινικού τσιμέντου είχαν κοινή μορφολογία, όπου σωματίδια μη ενυδατωμένου τσιμέντου βρίσκονταν ανάμεσα σε άμορφο υλικό (πιθανός ενυδατωμένη ασβεστο-αργιλική φάση). Τα σωματίδια αυτά (μη ενυδατωμένο τσιμέντο) αποτελούνταν κυρίως από δύο φάσεις, η μία από τις οποίες, σύμφωνα με την ανάλυση SEM-EDS, είναι ο γελεμίτης και η άλλη ο γκελενίτης. Επίσης, κατά την ανάλυση των δειγμάτων με σκωρία υψικαμίνου, ποζολάνη και ιπτάμενη τέφρα, εντοπίστηκαν τα συμπληρωματικά υλικά στην μάζα του τσιμέντου και εξακριβώθηκε η ταυτότητά τους συγκρίνοντας την ανάλυση SEM-EDS με τα αποτελέσματα του XRF (Φθορισμός με ακτίνες X).

10.1.5 Συμπληρωματικά Υλικά

Από τα τρία συμπληρωματικά υλικά που χρησιμοποιήθηκαν, συνολικά καλύτερη συμπεριφορά έδειξε η ποζολάνη, όπου παρουσίασε πολύ καλή συμπεριφορά ως προς τις αντοχές, και σύμφωνα με την ανάλυση με περίθλαση ακτίνων X, ήταν το μοναδικό δείγμα στο οποίο σχηματίστηκε περίπου 20% ετρινγκίτης μετά από 28 ημέρες ενυδάτωσης. Η μείωση του παραγόμενου τσιμέντου κατά 20% και η χρησιμοποίηση της ποζολάνης στην βιομηχανία τσιμέντου συνεισφέρει στην μείωση των εκπομπών CO₂, στην μείωση της καταναλισκόμενης ενέργειας, αλλά και στην αξιοποίηση ενός υλικού (ποζολάνης) που διαφορετικά θα έμενε ανεκμετάλλευτο. Η σκωρία υψικαμίνου είχε αποτελέσματα συγκρίσιμα με της ποζολάνης, αλλά η ιπτάμενη τέφρα είχε χαμηλές αντοχές, που είναι μη αποδεκτές για την εφαρμογή της σε μία κατασκευή. Παρ' όλα αυτά, με αλλαγή κάποιων παραμέτρων η ιπτάμενη τέφρα μπορεί να είχε διαφορετικά αποτελέσματα, όπως έχει φανεί σε άλλες ερευνητικές μελέτες, [39, 61].

10.2 Μελλοντικά Βήματα

Ένα μελλοντικό χρονοδιάγραμμα των τσιμεντοβιομηχανιών παρουσιάζεται στον πίνακα 10.1 και δείχνει την εξέλιξη της κατανάλωσης ενέργειας, της χρήσης εναλλακτικών καυσίμων και βιομάζας, του ποσοστού κλίνκερ στο τσιμέντο, της εφαρμογής τεχνολογιών δέσμευσης και αποθήκευσης διοξειδίου του άνθρακα (Carbon Capture and Storage - CCS) και της ποσότητας CO₂ που εκπέμπεται.

Πίνακας 10.1 Μελλοντικές προβλέψεις για τον κλάδο της τσιμεντοβιομηχανίας [11]

	Μελλοντικές Προβλέψεις					
	2012	2015	2020	2025	2030	2050
Κατανάλωση ενέργειας (GJ/t κλίνκερ)	3,9	3,8	3,5-3,7	3,4-3,6	3,3-3,4	3,2
Χρήση εναλλακτικών καυσίμων και βιομάζας (%)	5-10	10-12	12-15	15-20	23-24	37
Ποσοστό κλίνκερ στο τσιμέντο (%)	77	76	74	73,5	74	71
Αποθήκευση CO ₂ από CCS (Mt)	0,1	0,4	5-10	20-35	100-160	490-920
Τόνοι CO ₂ που εκπέμπονται ανά τόνο τσιμέντου	0,75	0,66	0,62	0,59	0,56	0,42

Η παρούσα εργασία μελέτησε τον συνδυασμό της χρήσης ενός τσιμέντου χαμηλών εκπομπών CO₂ με την προσθήκη συμπληρωματικού υλικού. Οι πρώτες ύλες αναλύθηκαν με XRD και XRF και εξετάστηκαν ως προς την κατανομή μεγέθους σωματιδίων. Τα δείγματα τσιμέντου μελετήθηκαν ως προς την συμπεριφορά τους κατά την πήξη και την ενυδάτωση με διάφορες τεχνικές, όπως η ανάλυση με περίθλαση ακτίνων X και το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης. Επίσης, σχηματίστηκαν δοκίμια σύμφωνα με το ευρωπαϊκό πρότυπο και μετρήθηκαν οι αντοχές τους.

Η έρευνα που πραγματοποιήθηκε για αυτή την κατηγορία τσιμέντων κάλυψε αρκετά από τα θέματα που σχετίζονται με αυτό, αλλά ταυτόχρονα άνοιξε νέους ορίζοντες στο οικοδόμημα της γνώσης. Είναι προφανές ότι μέσω της εργασίας αυτής δημιουργούνται αρκετά ερωτήματα και προβληματισμοί για μελλοντική έρευνα. Οι προτάσεις για μελλοντική έρευνα συνοψίζονται στις εξής:

1. Μελέτη της προσθήκης μεγαλύτερου ποσοστού ποζολάνης και σκωρίας στο θειοαλουμινικό τσιμέντο.
2. Όσον αφορά την χρήση ιπτάμενης τέφρας ως συμπληρωματικό υλικό:
 - Μείωση του ποσοστού ιπτάμενης τέφρας στο θειοαλουμινικό τσιμέντο.
 - Αύξηση του λόγου W/C.
3. Μελέτη του θειοαλουμινικού τσιμέντου ως προς την ανθεκτικότητα σε χλωριόντα και θειικά. [65]
4. Μελέτη του θειοαλουμινικού τσιμέντου ως προς την ενανθράκωση. [65]
5. Μελέτη ως προς την διόγκωση, και βελτιστοποίηση της σύστασης ώστε να αποφευχθούν ρηγματώσεις κατά την πήξη. [66, 67]

Κεφάλαιο 11

Βιβλιογραφία

- [1] Γιάννης Ζιώμας, Ατμόσφαιρα - Ατμοσφαιρική Ρύπανση, Σχολή Χημικών Μηχανικών, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, 2007
- [2] Ellis Gartner, Industrially interesting approaches to “low-CO₂” cements, Lafarge Laboratoire Central de Recherche, Cement and Concrete Research 34, pages 1489 – 1498, France, 2004
- [3] M. A. G. Aranda, A. G. De la Torre, Sulfoaluminate cement, 18, University of Málaga, Spain, 2013
- [4] Σταμ. Τσίμας, Σωτ. Τσιβιλής, Επιστήμη & Τεχνολογία Τσιμέντου, Πανεπιστημιακές Εκδόσεις Ε.Μ.Π., 2010
- [5] Javed I. Bhatti, F. MacGregor Miller, Steven H. Kosmatka, Innovations in Portland Cement Manufacturing, Portland Cement Association, U.S.A., 2004
- [6] America’s Cement Manufacturers, PCA, <http://www.cement.org/learn/concrete-technology/durability>
- [7] Κοσμάς Κ. ΣΙΔΕΡΗΣ, Αυτοσυμπυκνούμενο σκυρόδεμα και Ελληνική πραγματικότητα: Παρούσα κατάσταση και προοπτικές εξέλιξης, Δημοκρίτειο Πανεπιστήμιο Θράκης, 2009
- [8] Cement Part 1: Composition, specifications and conformity criteria for common cements, BS EN 197-1:2011
- [9] William T. Choate, Energy and Emission Reduction Opportunities for the Cement Industry, Industrial Technologies Program, Columbia, 2003
- [10] N.A. Madlool, R. Saidur, M.S. Hossain, N.A. Rahim, A critical review on energy use and savings in the cement industries, Renewable and Sustainable Energy Reviews, 15 (2011) 2042–2060
- [11] World Business Council for Sustainable Development, Cement Technology Roadmap 2009, Carbon emissions reductions up to 2050, International Energy Agency
- [12] <http://www.titan.gr/el/news-media/how-we-make/how-we-make-cement/>
- [13] <http://www.engr.psu.edu/ce/courses/ce584/concrete/library/construction/curing/Hydration.htm>
- [14] CEMBUREAU, The European Cement Association, <https://cembureau.eu/cement-101/key-facts-figures/>
- [15] Hellenic Cement Industry Association, <http://www.hcia.gr/en/statistical-elements/production/>
- [16] Mohammed S. Imbabi, Collette Carrigan, Sean McKenna, Trends and developments in green cement and concrete technology, International Journal of Sustainable Built Environment 1, pages 194–216, 2012
- [17] NANOCEM 7th OPEN MEETING, Portland Forum, Leimen, Germany, 2017, www.nanocem.org
- [18] Energy Efficiency and Saving in the Cement Industry, ClimateTechWiki, A Clean Technology Platform, available in: <http://www.climatechwiki.org/technology/energy-saving-cement>
- [19] Development of State of the Art-Techniques in Cement Manufacturing: Trying to Look Ahead, Cement Sustainability Initiative-Technology Papers, 2009
- [20] Vagn Johansen and, Javed I. Bhatti, Chapter 3.5 Fluxes and Mineralizers in Clinkering Process, Infinity for cement equipment

- [21] Πέτρος Ε. Τσακίριδης, Μελέτη των φαινομένων ενυδάτωσης αλουμινοθεικού τσιμέντου, Τμήμα Χημικών Μηχανικών, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, 1994
- [22] Maria C.G. Juenger, Desiderio Kovar, Kevin J. Folliard, Harovel G. Wheat, J. Steven Swinnea, Synthesis of Portland Cement and Calcium Sulfoaluminate-Belite Cement for Sustainable Development and Performance, The University of Texas at Austin, 2009
- [23] V.Kasselouri, P.Tsakiridis, A STUDY ON THE HYDRATION PRODUCTS OF A NON-EXPANSIVE SULFOALUMINATE CEMENT, Cement and Concrete Research, 1726-1736, 1995
- [24] Bing Ma, Xuerun Li, Xiaodong Shen, Yuyi Mao, Hong Huang, Enhancing the addition of fly ash from thermal power plants in activated high belite sulfoaluminate cement, Construction and Building Materials, 52, pages 261–266, 2014
- [25] D.Londono-Zuluaga, J.I.Tobón, M.A.G.Aranda, I.Santacruz, A.G.De la Torre, Clinkering and hydration of belite-alite-ye'elimitite cement, Cement and Concrete Composites, Volume 80, Pages 333-341, 2017
- [26] Yan Shen, Jueshi Qian, Yongbo Huang, Dingyi Yang, Synthesis of belite sulfoaluminate-ternesite cements with phosphogypsum, Cement and Concrete Composites, Volume 63, Pages 67-75, 2015
- [27] Piyush Chaunsali, Early-age hydration and volume change of Calcium sulfoaluminate cement-based binders, University of Illinois, 2015
- [28] H. El-Didamony, T.M. El-Sokkari, KH. A. Khalil, Mohamed Heikal, I. A. Ahmed, Hydration mechanisms of calcium sulphoaluminate C_4A_3S , $C_4A\$$ phase and active belite $\beta-C_2S$, 2012
- [29] M.C.G. Juenger, F. Winnefeld, J.L. Provis, J.H. Ideker, Advances in alternative cementitious binders, Cement and Concrete Research 41, pages 1232–1243, 2011
- [30] L. Zhang, M. Su, Y. Wang, Development of the use of sulfo- and ferroaluminate cements in China, Advances in Cement Research, 11 (1), pages 15-21, 1999
- [31] F.P. Glasser, L. Zhang, High-performance cement matrices based on calcium sulfoaluminate–belite compositions, Cement and Concrete Research, 21 (12), pages 1881-1886, 2001
- [32] G.S. Li, G. Walenta, E.M. Gartner, Formation and hydration of low CO₂ cements based on belite, calcium sulfoaluminate and calcium aluminoferrite, 12th International Congress on the Chemistry of Cement, 2007
- [33] N. Ukrainczyk, N. Frankoviæ Mihelj, J. Šipušia, Calcium Sulfoaluminate Eco-Cement from Industrial Waste, Chemical and Biochemical Engineering Quarterly, 27 (1), pages 83–93, 2013
- [34] Jose Ricardo Zuniga, Development of Rapid, Cement-based Repair Materials for Transportation Structures, The University of Texas, May 2013
- [35] Q. Zhou, N.B. Milestone, M. Hayes, An alternative to Portland Cement for waste encapsulation—The calcium sulfoaluminate cement system, Journal of Hazardous Materials, Volume 136, Issue 1, Pages 120–129, 2006
- [36] Eric P. Bescher, Calcium Sulfoaluminate-Belite Concrete: Structure, Properties, Practice, Department of Materials Science and Engineering, University of California, Los Angeles
- [37] Barbara Lothenbach, Karen Scrivener, R.D. Hooton, Supplementary cementitious materials, Cement and Concrete Research, Volume 41, Issue 12, Pages 1244-1256, 2011
- [38] V.G. Papadakis, S. Tsimas, Greek supplementary cementing materials and their incorporation in concrete, Cement & Concrete Composites 27, pages 223–230, 2015

- [39] Socrates Ioannou, Lucía Reig, Kevin Paine, Keith Quillin, Properties of a ternary calcium sulfoaluminate–calcium sulfate–fly ash cement, *Cement and Concrete Research*, Volume 56, Pages 75–83, 2014
- [40] R. Walker, S. Pavía, Physical properties and reactivity of pozzolans, and their influence on the properties of lime–pozzolan pastes, *Materials and Structures*, Volume 44, Issue 6, pages 1139–1150, 2011
- [41] Αθ.Ρούτουλας, ΕΠ&ΤΔΥΛ, ΤΕΙ Πειραιά, Σχολή Τεχνολογικών Εφαρμογών, Τμήμα Φυσικής Χημείας και Τεχνολογίας Υλικών
- [42] The World Bank, IBRD·IDA, <https://data.worldbank.org/indicator/EN.ATM.CO2E.KT>
- [43] International Standard ISO 13320-1, Particle size analysis – Laser diffraction methods, 2010
- [44] Μ. Κατσιώτης, Μελέτη του πορώδους ναοκρυσταλλικών υλικών και της ενυδάτωσης φωτοκαταλυτικών κονιαμάτων που περιέχουν Τιτανία με Φασματοσκοπία Πυρηνικού Μαγνητικού Συντονισμού και Μικροσκοπία Ατομικών Δυνάμεων, Σχολή Χημικών Μηχανικών, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, 2009
- [45] Methods of testing Cement, Part 3: Determination of setting times and soundness, BS EN 196-3:2005+A1 2008
- [46] Προσδιορισμός λεπτότητας άλεσης του τσιμέντου, ΑΤΕΙ Λάρισας, Σχολή Τεχνολογικών Εφαρμογών Εργαστήριο Τεχνολογίας Δομικών Υλικών
- [47] Μαυρίδου Ειρήνη, Διερεύνηση δυνατότητας προσθήκης ζαροσίτη στις πρώτες ύλες για την παραγωγή τσιμέντου Πόρτλαντ, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Αθήνα, 2003
- [48] Standard Test Methods for Fineness of Hydraulic Cement by Air-Permeability Apparatus, C 204 – 07, 2007
- [49] Methods of testing cement, Part 1: Determination of strength, BS EN 196-1, 2005
- [50] Ταραντίλη Πετρούλα, Σημειώσεις Εργαστηριακών Ασκήσεων του Μαθήματος: Επιστήμη & Τεχνολογία Πολυμερών ΙΙ, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Σχολή Χημικών Μηχανικών, Εργαστήριο Τεχνολογίας Πολυμερών, 2014
- [51] Δρ. Κωνσταντίνος Ι.Γιαννακόπουλος, Σημειώσεις Πειραματικής Αντοχής Υλικών, ΤΕΙ Πειραιώς, Σχολή Τεχνολογικών Εφαρμογών, Εργαστήριο Μηχανικής, 2011
- [52] Jie Zhang, George W. Scherer, Comparison of methods for arresting hydration of cement, *Cement and Concrete Research*, Volume 41, Issue 10, Pages 1024–1036, 2011
- [53] Kalliopi K. Aligizaki, Pore Structure of Cement-Based Materials, Testing, Interpretation and Requirements, *Modern Concrete Technology*, v. 12, 2005
- [54] Μαρία Ώξενκιουν- Πετροπούλου, Φυσικές Μέθοδοι Ανάλυσης, Φασματομετρικές Μέθοδοι, Γ' Έκδοση, Εκδόσεις Συμμετρία, 2012
- [55] Μ. Κουή, Θ. Λυμπεροπούλου, Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης με Φασματόμετρο Ενεργειακής Διασποράς Ακτίνων Χ, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο
- [56] Bob Hafner, Scanning Electron Microscopy Primer, University of Minnesota, 2007
- [57] D.A. Kulik, S.V. Dmytrieva, G.D. Miron, A.M.M. Leal, T. Wagner, G. Kosakowski, T. Thoenen, U. Berner, GEMS: Gibbs Energy Minimization Software for geochemical modeling, Paul Scherrer Institut, 2015
- [58] <http://www.concretetopointinstitute.com/csa-cements-rapid-strength-with-a-low-carbon-footprint/>
- [59] M. P. Adams, J. H. Ideker, Volume stability of Calcium Aluminate Cement and Calcium Sulfoaluminate Cement systems, Oregon State University, School of Civil and Construction Engineering, 2015

- [60] Dr. Maria Juenger, Dr. Moon Won, Dr. David Fowler, Dr. Chul Suh, Effects of Supplementary Cementing Materials on the Setting Time and Early Strength of Concrete, The University of Texas, 2008
- [61] Lukas H.J. Martin, Frank Winnefeld, Elsa Tschopp, Christian J. Müller, Barbara Lothenbach, Influence of fly ash on the hydration of calcium sulfoaluminate cement, Cement and Concrete Research 95, pages 152–163, 2007
- [62] Piyush Chaunsali, Paramita Mondal, Influence of Calcium Sulfoaluminate (CSA) Cement Content on Expansion and Hydration Behavior of Various Ordinary Portland Cement-CSA Blends, Journal of the American Ceramic Society, 98 [8], pages 2617–2624, 2015
- [63] A. Telesca, M. Marroccoli, M.L. Pace, M. Tomasulo, G L. Valenti, T. R Naik, Expansive and non-expansive calcium sulfoaluminate-based cements, Third International Conference on Sustainable Construction Materials and Technologies
- [64] Karen L. Scrivener, Vanderley M. John, Ellis M. Gartner, Eco-efficient cements: Potential, economically viable solutions for low-CO₂, cement-based materials industry, UNEP, 2016
- [65] Συγκριτική αξιολόγηση της ανθεκτικότητας σκυροδεμάτων από σύνθετα τσιμέντα, Παναγιώτα Πιπλικάκη, Μανώλης Χανιωτάκης, Μαργαρίτα Κατσιώτη, 16ο Συνέδριο Σκυροδέματος, TEE, ETEK, 2009
- [66] Katsioti M., Tsakiridis P.E., Agatzini-Leonardou S. Oustadakis P. (2006), Examination of the jarosite-Alunite Precipitate Addition in the Raw Meal for the Production of Sulfoaluminate Cement Clinker, Journal of Hazardous Materials, Volume 131, Issues 1-3, April 2006, pp. 187-194
- [67] Katsioti M., Agatzini-Leonardou S., Tsakiridis P. E., Oustadakis P., (2005), Examination of the jarosite-alunite precipitate addition in the raw meal for the production of Portland and sulfoaluminate-based cement clinkers, International Journal of Mineral Processing, Volume 76, Issue 4, August 2005, pp. 217-224

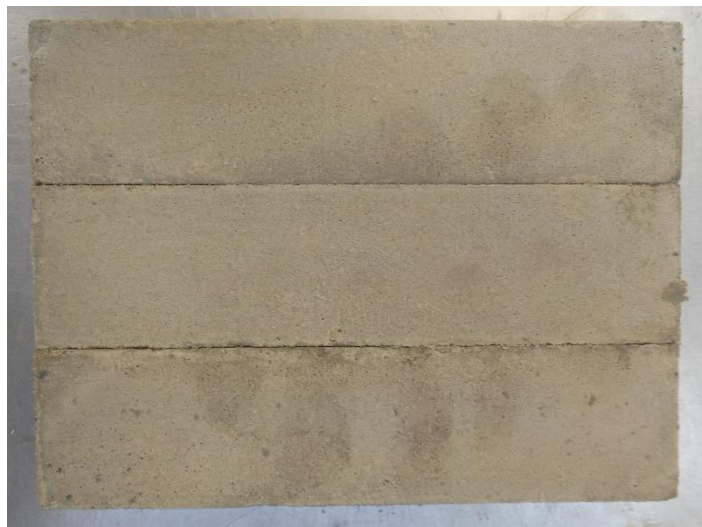
Κεφάλαιο 12

Παράρτημα Ι

Στη συνέχεια παρατίθενται εικόνες από τα δοκίμια των αντοχών στις 28 ημέρες ενυδάτωσης.



Εικόνα 12.1 Θειοαλουμινικό τσιμέντο με 20% Ποζολάνη



Εικόνα 12.2 Θειοαλουμινικό τσιμέντο με 20% Σκωρία



Εικόνα 12.3 Θεριοαλουμινικό τσιμέντο με 20% Ιπτάμενη τέφρα



Εικόνα 12.4 Τσιμέντο Portland με 20% Ποζολάνη



Εικόνα 12.5 Τσιμέντο Portland με 20% Σκωρία

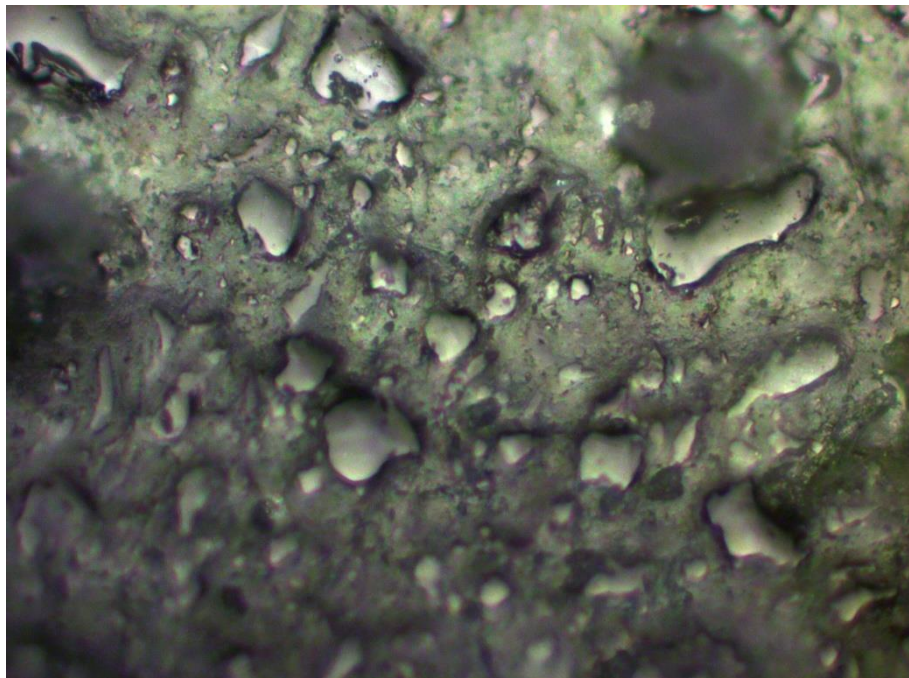
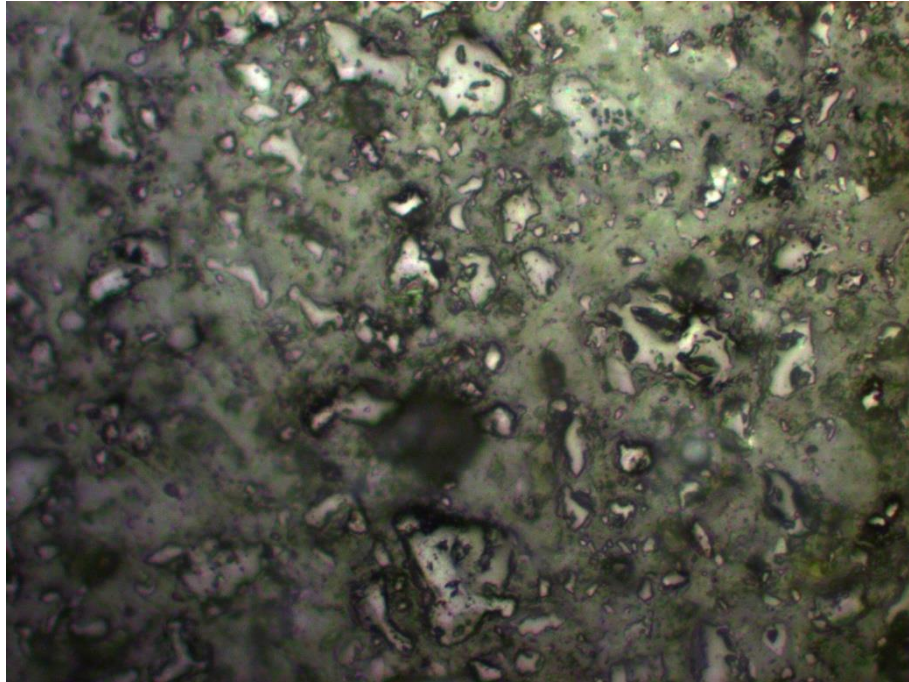


Εικόνα 12.6 Τσιμέντο Portland με 20% Ιπτάμενη τέφρα

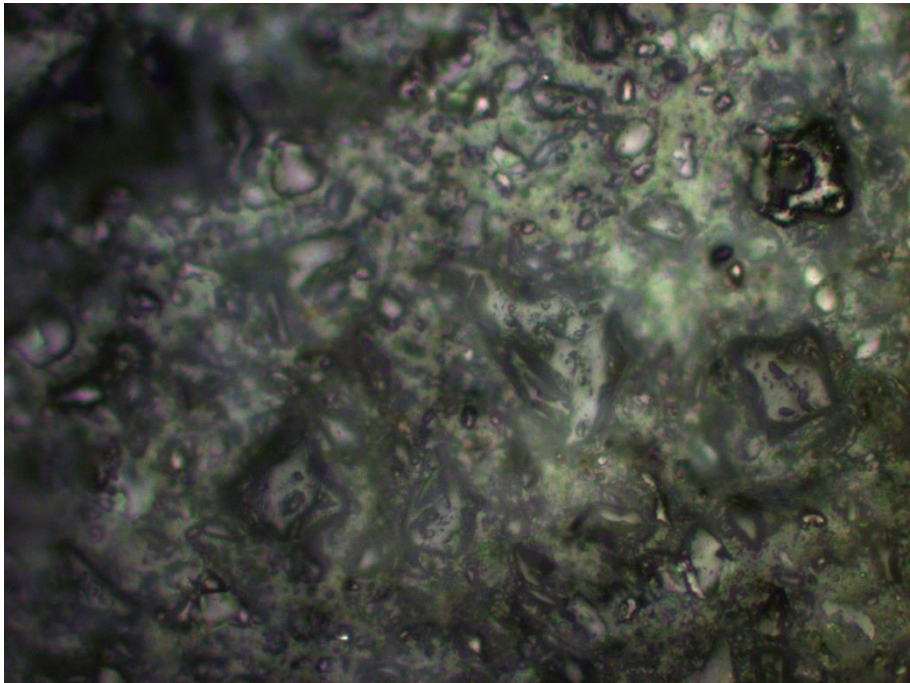
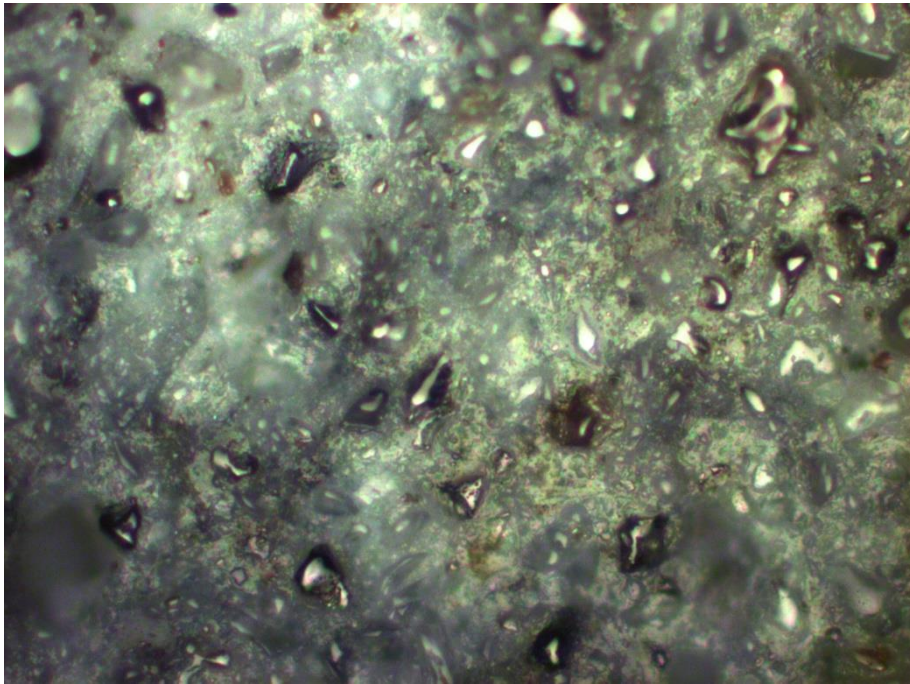
Παράρτημα II

Κατά την διεξαγωγή των πειραμάτων τα ενυδατωμένα δείγματα εξετάστηκαν με οπτικό μικροσκόπιο στις 7 ημέρες ενυδάτωσης, με μεγέθυνση x200.

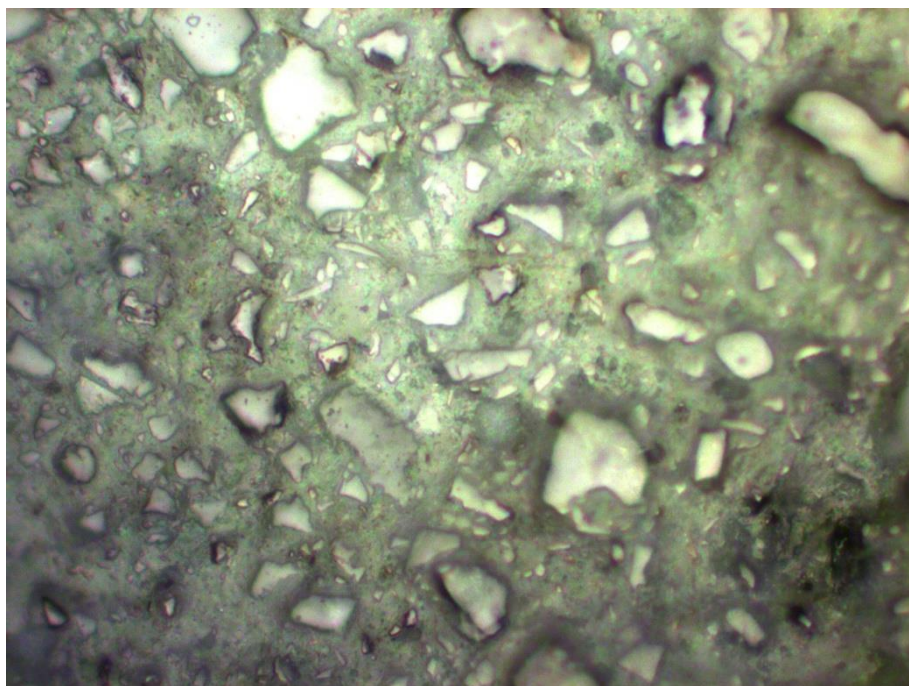
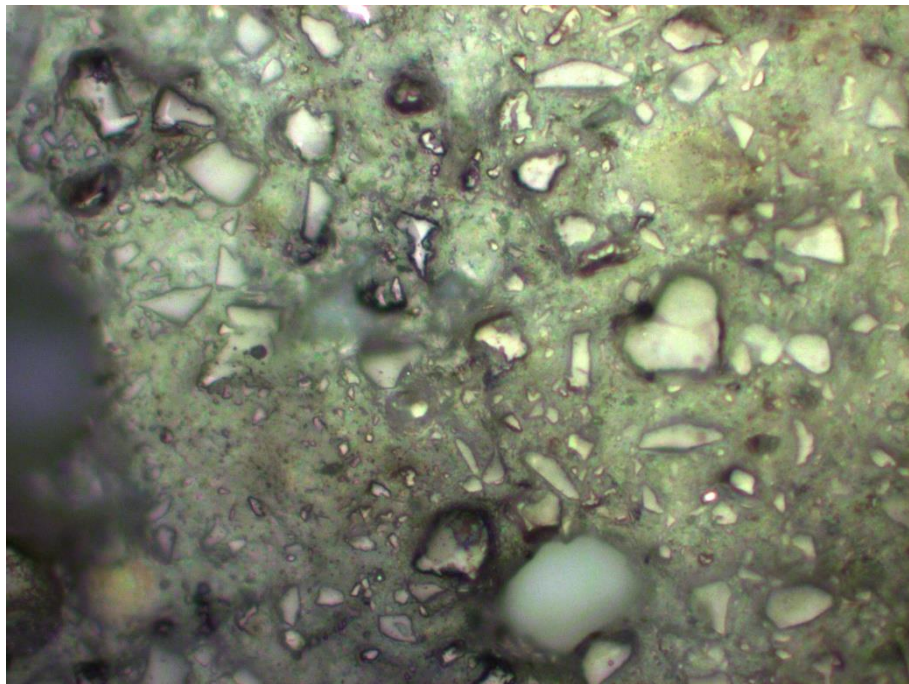
Τσιμέντο Portland



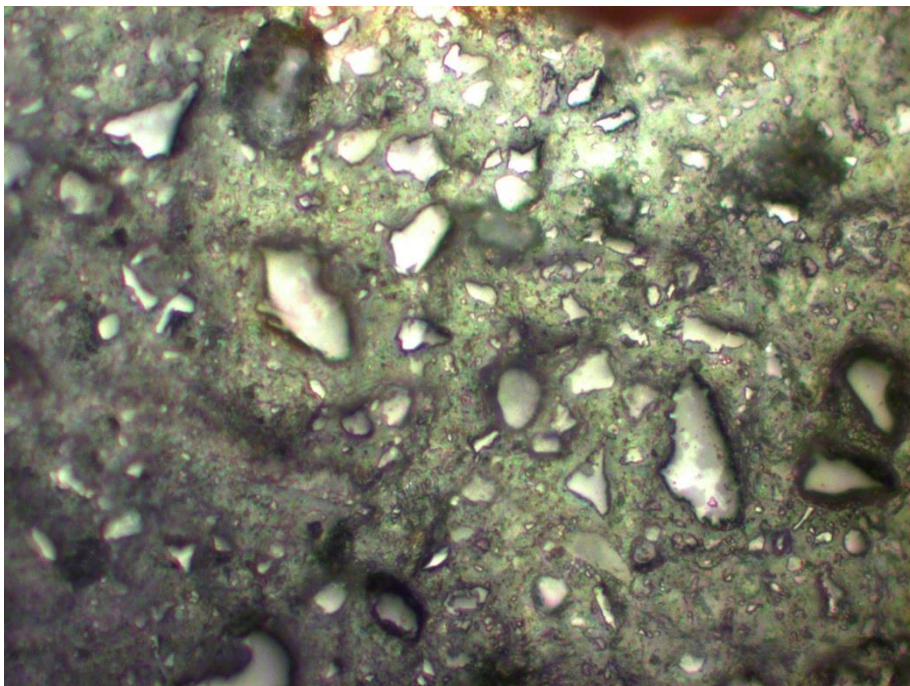
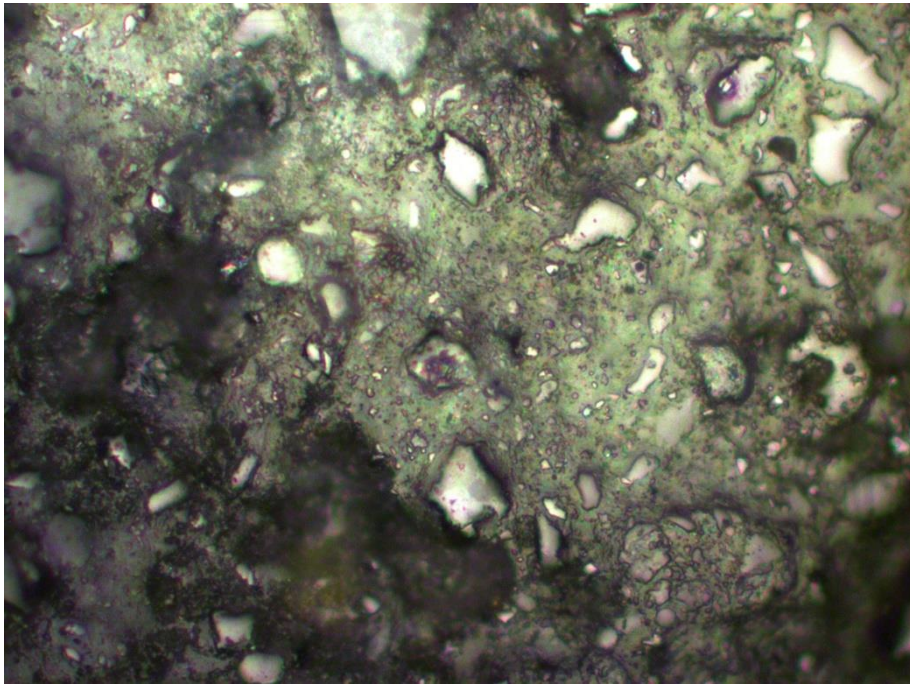
Τσιμέντο Portland +20% Ποζολάνη



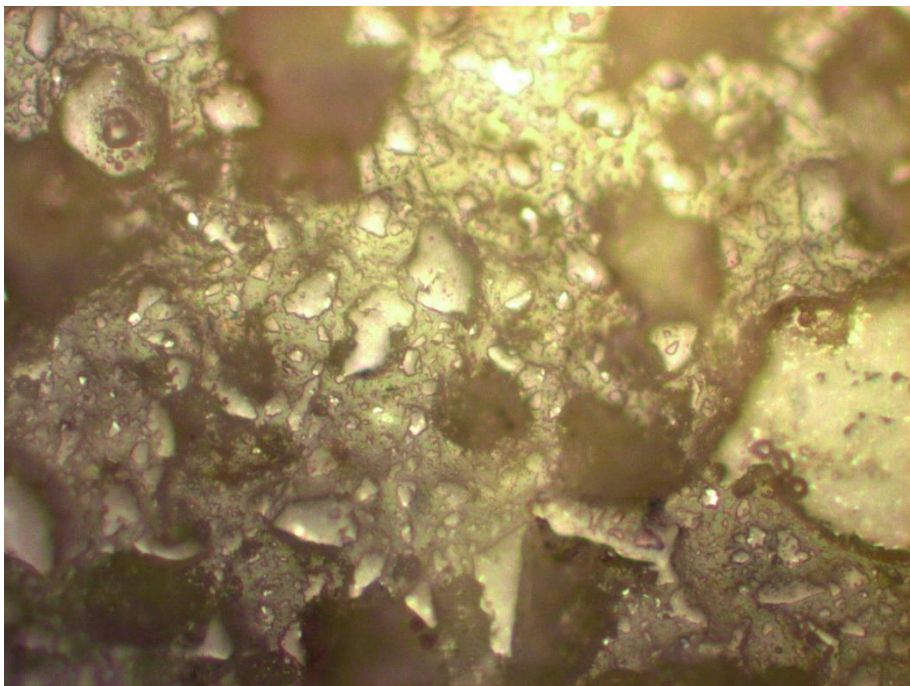
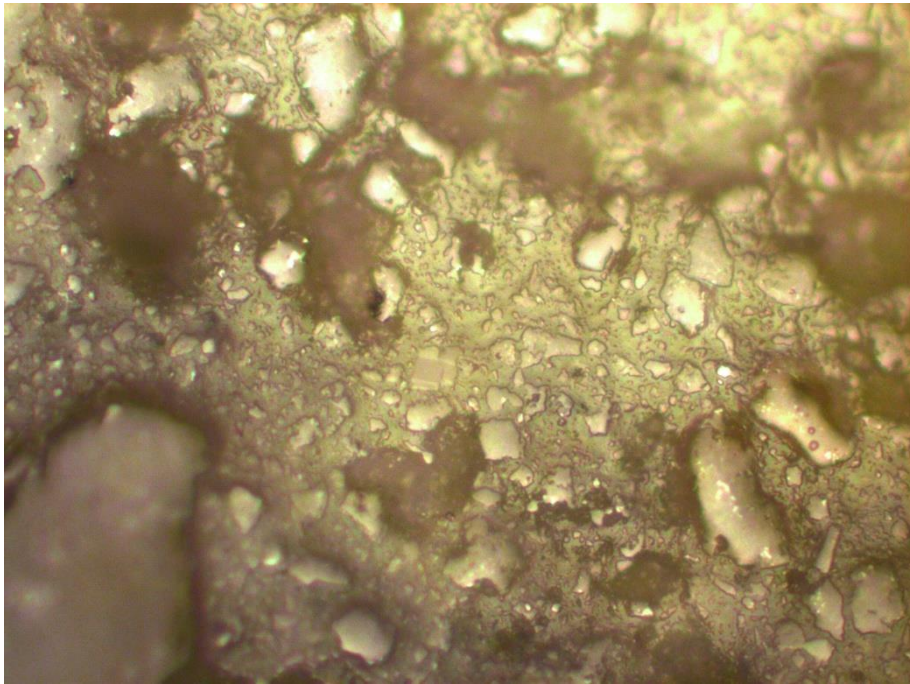
Τσιμέντο Portland +20% Σκωρία Υψικαμίνου



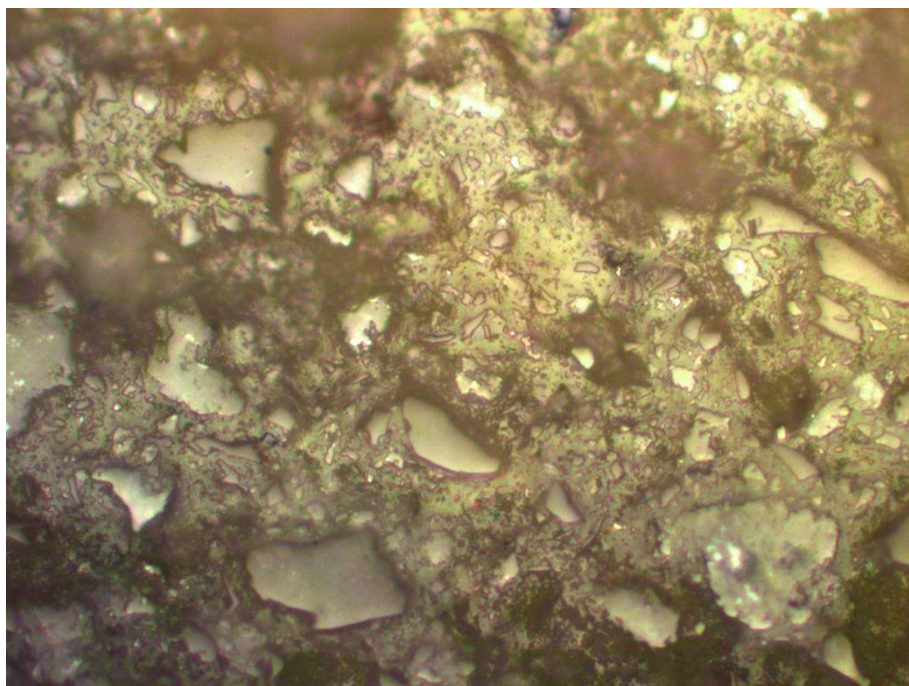
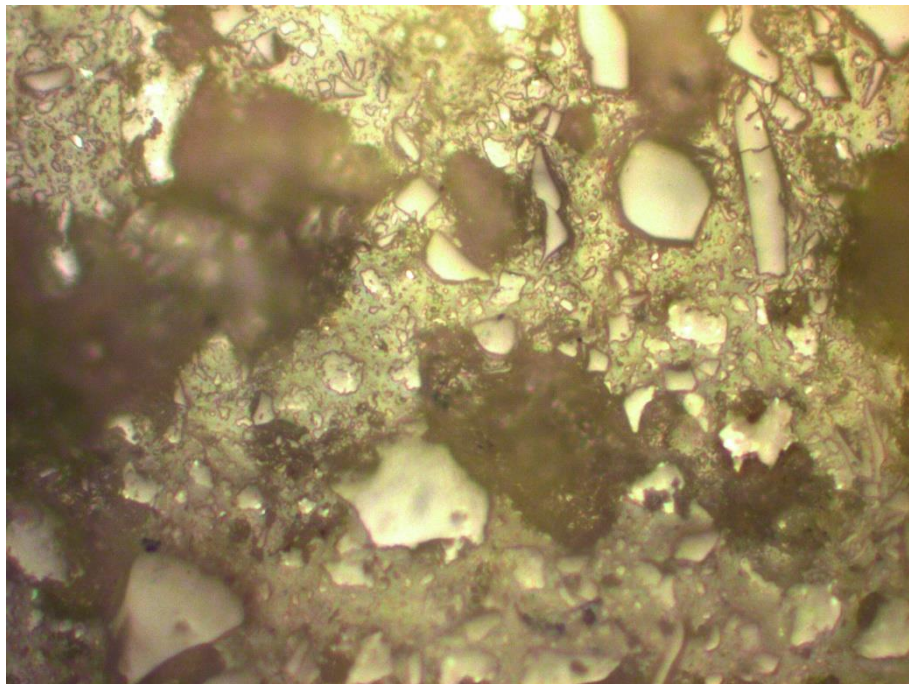
Τσιμέντο Portland +20% Ιπτάμενη Τέφρα



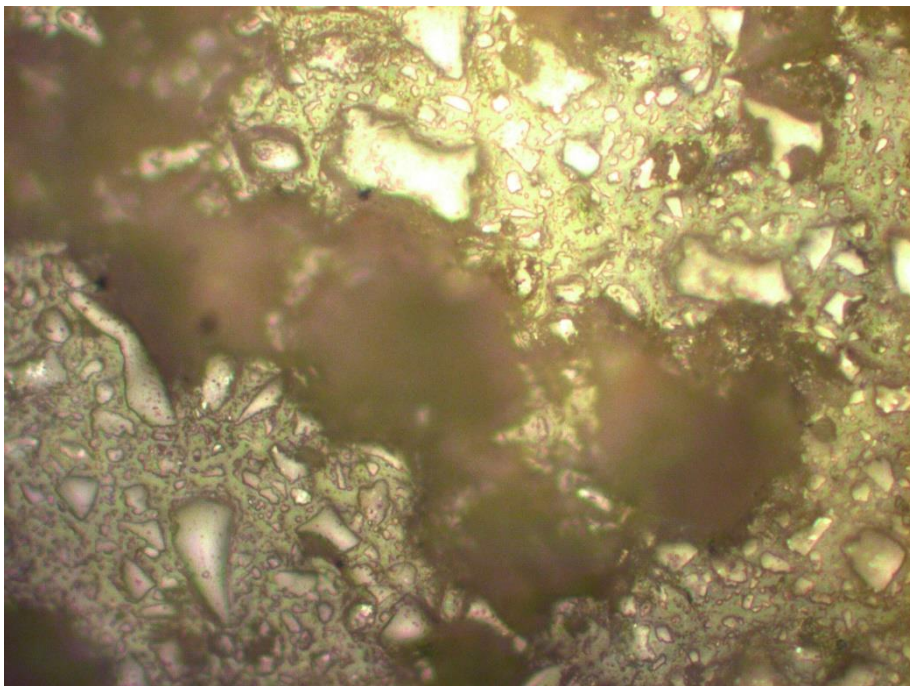
Θειοαλουμινικό τσιμέντο



Θειοαλουμινικό τσιμέντο +20% Ποζολάνη



Θειοαλουμινικό τσιμέντο +20% Σκωρία Υψικαμίνου



Θειοαλουμινικό τσιμέντο +20% Ιπτάμενη Τέφρα

