



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΜΕΤΑΛΛΕΙΩΝ-ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΩΝ
ΤΟΜΕΑΣ ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΙΑΣ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΥΛΙΚΩΝ

Διερεύνηση του Μίγματος Πρώτων Υλών Παραγωγής Τσιμέντου

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

του

ΓΙΑΚΑΛΗ ΑΛΕΞΑΝΔΡΟΥ

Επιβλέπων : Κων. Γ. Τσακαλάκης
Καθηγητής Ε.Μ.Π.

Αθήνα, Ιούλιος 2018



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΜΕΤΑΛΛΕΙΩΝ-ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΩΝ

ΤΟΜΕΑΣ ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΙΑΣ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΥΛΙΚΩΝ

Διερεύνηση του Μίγματος Πρώτων Υλών Παραγωγής Τσιμέντου

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

του

ΓΙΑΚΑΛΗ ΑΛΕΞΑΝΔΡΟΥ

Εγκρίθηκε από την τριμελή εξεταστική επιτροπή τον Ιούλιο 2018

Κωνσταντίνος Τσακαλάκης

Ηλιάνα Χαλικιά

Μαρία Μενεγάκη

Καθηγητής Ε.Μ.Π.

Καθηγήτρια Ε.Μ.Π.

Αναπλ. Καθηγήτρια Ε.Μ.Π.

Αθήνα, Ιούλιος 2018

ΓΙΑΚΑΛΗΣ ΑΛΕΞΑΝΔΡΟΣ

Διπλωματούχος Μηχανικός Μεταλλείων – Μεταλλουργών Ε.Μ.Π.

Copyright © Γιακαλής Αλέξανδρος, 2018

Με επιφύλαξη κάθε δικαιώματος. All rights reserved.

Απαγορεύεται η αντιγραφή, αποθήκευση και διανομή της παρούσας εργασίας, εξ ολοκλήρου ή τμήματος αυτής, για εμπορικό σκοπό. Επιτρέπεται η ανατύπωση, αποθήκευση και διανομή για σκοπό μη κερδοσκοπικό, εκπαιδευτικής ή ερευνητικής φύσης, υπό την προϋπόθεση να αναφέρεται η πηγή προέλευσης και να διατηρείται το παρόν μήνυμα. Ερωτήματα που αφορούν τη χρήση της εργασίας για κερδοσκοπικό σκοπό πρέπει να απευθύνονται προς το συγγραφέα.

Αθήνα, Ιούλιος 2018

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η παρούσα διπλωματική εργασία εκπονήθηκε σύμφωνα με το πρόγραμμα σπουδών της Σχολής Μηχανικών Μεταλλείων - Μεταλλουργών, στο πλαίσιο του μαθήματος «Τεχνολογία Παραγωγής Τσιμέντου και Σκυροδέματος». Η συλλογή, η ταξινόμηση και η επεξεργασία των δεδομένων της παρούσας εργασίας, πραγματοποιήθηκε από τον Ιανουάριο έως τον Ιούνιο του 2018.

Καταρχάς, θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τον επιβλέποντα Καθηγητή Ε.Μ.Π. Τσακαλάκη Κωνσταντίνο για τον χρόνο που αφιέρωσε, την υποστήριξη, την καθοδήγηση και τις εύστοχες παρατηρήσεις του, παράγοντες που αποτέλεσαν κομβικό ρόλο στην θετική έκβαση, την διεκπεραίωση και ποιοτική αναβάθμιση της εν λόγω διπλωματικής εργασίας, στον εμπλουτισμό των γνώσεων μου, καθώς και στην υιοθέτηση ενός ακαδημαϊκού σκεπτικού.

Επιπλέον, θα ήθελα να ευχαριστήσω τη μητέρα μου Γεωργία, για την υλική και πνευματική στήριξη, καθώς και την ενθάρρυνση που μου παρείχε σε όλη την περίοδο των ακαδημαϊκών μου σπουδών.

Τέλος, η εργασία αυτή αφιερώνεται στον πατέρα μου Αριστοτέλη ο οποίος ήταν αυτός που με την πορεία του με ενέπνευσε να γίνω μηχανικός του Ε.Μ.Π. και μου δίδαξε τις αρχές εκείνες που θα με ακολουθούν στο υπόλοιπο της ζωής μου και της επαγγελματικής μου σταδιοδρομίας.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στόχος αυτής της διπλωματικής διατριβής, υπό τον τίτλο «Διερεύνηση του Μίγματος Πρώτων Υλών Παραγωγής Τσιμέντου», είναι η ανάλυση των πρώτων υλών που συνθέτουν γενικά το κλίνκερ τσιμέντου, η παρουσίαση των βασικών ιδιοτήτων που είναι οι πλέον επιθυμητές για τη χρήση του ως προϊόν, η επεξήγηση όλων των διεργασιών που συνθέτουν την παραγωγική του διαδικασία, καθώς και η μελέτη της συμπεριφοράς και των ιδιοτήτων του, αναλόγως των αλλαγών που προκαλούνται επεμβαίνοντας στη χημική του σύσταση με ρύθμιση της αναλογίας των πρώτων υλών. Ιδιαίτερη έμφαση έχει επίσης δοθεί στα είδη και τις ιδιότητες των περιστροφικών καμίνων που χρησιμοποιούνται κατά την παραγωγή του κλίνκερ και συγκεκριμένα, το πώς αυτές επηρεάζουν το τελικό προϊόν, που είναι το κλίνκερ. Επίσης αναλύονται τα λειτουργικά μέρη της περιστροφικής καμίνου, καθώς και τα κριτήρια και οι ενδεχόμενοι κίνδυνοι που λαμβάνονται υπόψη για την επιλογή της κατάλληλης περιστροφικής καμίνου για την παραγωγή κλίνκερ τσιμέντου.

Αθήνα, Ιούλιος 2018

ABSTRACT

The aim of this thesis, is to analyze the raw materials that in general make up the cement clinker, to present the basic properties that are most desirable for its use as a product, the explanation of all processes that make up its production process, as well as the study of its behavior and properties, depending on the changes caused by intervening in its chemical composition by regulating the proportion of raw materials. Particular emphasis has also been given to the types and properties of rotary kilns used in the production of clinker and in particular, how they affect the finished product, which is the clinker. It also analyzes the functional parts of the rotary kiln, as well as the criteria and possible hazards taken into account for the selection of the appropriate rotary kiln for the production of cement clinker.

Αθήνα, Ιούλιος 2018

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1 : ΓΕΝΙΚΕΣ ΠΛΗΡΟΦΟΡΙΕΣ ΓΙΑ ΤΟ ΤΣΙΜΕΝΤΟ ΚΑΙ ΤΗΝ ΙΣΤΟΡΙΚΗ ΕΞΕΛΙΞΗ ΤΗΣ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΚΑΙ ΧΡΗΣΗΣ ΤΟΥ

| | |
|---|----|
| 1.1 Ορισμός | 1 |
| 1.2 Εξέλιξη του Τσιμέντου κατά την αρχαιότητα | 1 |
| • 1.2.1. Ελλάδα | 2 |
| • 1.2.2. Ρώμη | 5 |
| • 1.2.3. Νεότερη Ιστορία | 9 |
| 1.3 Παγκόσμια Παραγωγή Τσιμέντου | 11 |
| 1.4 Η τσιμεντοβιομηχανία στην Ελλάδα | 12 |
| 1.5 Ορισμός και Ορυκτολογική Σύσταση | 14 |
| 1.6 Κατηγορίες Αντοχής Τσιμέντου | 19 |
| • 1.6.1. Κατάταξη με βάση τις ιδιότητες | 20 |
| • 1.6.2. Ποσότητα Τσιμέντου | 21 |
| 1.7 Δευτερεύοντα Συστατικά κατά τη Χρήση του Τσιμέντου / Σύνθετα Τσιμέντα | 22 |
| • 1.7.1. Ποζολάνες | 22 |
| • 1.7.2. Ιπτάμενη Τέφρα | 25 |
| • 1.7.3. Γύψος | 27 |
| 1.8 Παραγωγή Τσιμέντου – Κοιτάσματα Π.Υ. - Αποθέσεις | 28 |
| • 1.8.1. Εξόρυξη | 29 |
| • 1.8.2. Εναλλακτικές Π.Υ. Παραγωγής Κλίνκερ | 29 |

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2 : ΧΗΜΙΚΗ ΣΥΣΤΑΣΗ ΚΑΙ ΚΡΥΣΤΑΛΛΙΚΕΣ ΦΑΣΕΙΣ ΤΟΥ ΚΛΙΝΚΕΡ

| | |
|---------------------------------|----|
| 2.1 Χημική Σύσταση | 30 |
| 2.2 Φάσεις του Κλίνκερ | 32 |
| • 2.2.1. Αλίτης | 35 |
| • 2.2.2. Μπελίτης | 37 |
| • 2.2.3. Σελίτης | 38 |
| • 2.2.4. Φερρίτης | 40 |
| 2.3 Παρατηρήσεις – Προϋποθέσεις | 43 |

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3 : ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΤΗΣ ΣΥΝΘΕΣΗΣ ΤΟΥ ΜΕΙΓΜΑΤΟΣ ΤΩΝ ΠΡΩΤΩΝ ΥΛΩΝ ΣΤΗΝ ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΤΟΥ ΚΛΙΝΚΕΡ ΤΣΙΜΕΝΤΟΥ

| | |
|--|----|
| 3.1 Τετραμερές Διάγραμμα Φάσεων | 44 |
| 3.2 Ανάλυση Παραμέτρων Μαθηματικής Προτυποποίησης Αναλογίας Πρώτων Υλών | 47 |
| 3.3 Δείκτες Ποιότητας Κλίνκερ | 54 |
| • 3.3.1. Δείκτης LSF | 56 |
| • 3.3.2. Δείκτες SR & AR | 61 |
| 3.4 Πρακτικές παρατηρήσεις σχετικά με την επίδραση των πρώτων υλών στο κλίνκερ | 62 |
| 3.5 Ικανότητα Αντίδρασης Πρώτων Υλών | 65 |
| 3.6 Ενσωμάτωση Τέφρας στο κλίνκερ – Επίδραση στην αναλογία των πρώτων υλών | 69 |
| 3.7 Ενυδάτωση του Κλίνκερ Τσιμέντου | 70 |

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4 : ΑΝΑΛΥΣΗ ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΚΩΝ ΠΑΡΑΜΕΤΡΩΝ ΠΕΡΙΣΤΡΟΦΙΚΗΣ ΚΑΜΙΝΟΥ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΚΛΙΝΚΕΡ ΤΣΙΜΕΝΤΟΥ

| | |
|--|-----|
| 4.1 Γενικές Πληροφορίες | 76 |
| 4.2 Λειτουργική Διαδικασία | 79 |
| 4.3 Η Ψύξη του Κλίνκερ | 83 |
| 4.4 Λειτουργικές Παράμετροι & Κίνδυνοι που πρέπει να Ελέγχονται σε μια Περιστροφική Κάμινο | 86 |
| 4.5 Πυρίμαχη Επένδυση περιστροφικών καμίνων κλίνκερ τσιμέντου | 92 |
| 4.6 Ιδιότητες και Λειτουργικές Προδιαγραφές των Πυριμάχων | 95 |
| 4.7 Παραγωγή Θερμότητας στην Κάμινο – Προστασία της Καμίνου | 97 |
| 4.8 Επιλογή κατάλληλης πυρίμαχης επένδυσης περιστροφικής καμίνου | 99 |
| 4.9 Είδος και Τύπος Πυρίμαχης Επένδυσης Περιστροφικής Καμίνου | 101 |
| 4.10 Χαρακτηριστικά-πλεονεκτήματα των δολομιτικών πυρότουβλων | 103 |
| 4.11 Γεωμετρικά Χαρακτηριστικά Περιστροφικής Καμίνου | 104 |
| 4.12 Είδη Περιστροφικών Καμίνων (για παραγωγή κλίνκερ) | 106 |
| • 4.12.1. Ξηρή Μέθοδος | 106 |
| ➤ 4.12.1.1. Περιστροφική κάμινος ξηρής κατεργασίας (μεγάλου μήκους) | 108 |
| ➤ 4.12.1.2. Περιστροφική κάμινος ξηρής κατεργασίας (μικρού μήκους- ύψους) | 109 |
| • 4.12.2. Ημίξηρη-Ημίυγη Μέθοδος | 110 |
| 4.13 Χρήση Εναλλακτικών Καυσίμων σε Περιστροφικές Καμίνους Κλίνκερ Τσιμέντου | 111 |
| 4.14 Η χημεία της διεργασίας παραγωγής τσιμέντου στην περιστροφική κάμινο | 113 |
| • Ζώνη Πύρωσης | 114 |
| • Ζώνη Διάσπασης | 114 |
| • Ζώνη Συσσωμάτωσης | 115 |

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5: Η ΕΝΕΡΓΕΙΑ ΩΣ ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΣ ΣΤΗΝ ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΤΟΥ ΚΛΙΝΚΕΡ

| | |
|---|-----|
| 5.1 Ενεργειακές Καταναλώσεις στην παραγωγή του κλίνκερ | 117 |
| 5.2 Προσδιορισμός της αναγκαίας ποσότητας αέρα για την καύση δεδομένου καυσίμου κατά την παραγωγή της φαρίνας του κλίνκερ | 120 |
| 5.3 Σχέση Καταναλισκόμενης Ενέργειας - Ειδικής επιφάνειας στην Άλεση Κλίνκερ | 122 |
| 5.4 Κόστος Ενέργειας στην Παραγωγή Τσιμέντου | 124 |
| 5.5 Κατανομή Ενέργειας σε Περιστροφική Κάμινο – Ανάλυση Ενεργειακού Προφίλ | 126 |
| ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ | 129 |

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1 : ΓΕΝΙΚΕΣ ΠΛΗΡΟΦΟΡΙΕΣ ΓΙΑ ΤΟ ΤΣΙΜΕΝΤΟ ΚΑΙ ΤΗΝ ΙΣΤΟΡΙΚΗ ΕΞΕΛΙΞΗ ΤΗΣ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΚΑΙ ΧΡΗΣΗΣ ΤΟΥ

1.1 Ορισμός

Αν και για να περιγραφεί πλήρως η χημική σύσταση του τσιμέντου, καθώς και οι διεργασίες που συνοδεύουν την παραγωγή του, μια προσπάθεια επεξήγησής του, δίνεται παρακάτω. Ως τσιμέντο, ονομάζονται οι κονίες οι οποίες όταν αναμειχθούν με νερό, μπορούν να πήξουν και να σκληρυνθούν τόσο στον αέρα, όσο και μέσα στο νερό. Μετά από τη σκλήρυνσή τους, δεν διαλύονται στο νερό και αυτός είναι ο λόγος που μπορούν να χρησιμοποιηθούν στα υδραυλικά έργα. Το τσιμέντο είναι μία κατ'εξοχήν υδραυλική κονία, η οποία συνδυάζει υψηλή υδραυλικότητα και υψηλές αντοχές. Ως προς την αντοχή σε θλίψη, τσιμέντο καλούμε κάθε υδραυλική κονία, η οποία παρουσιάζει αντοχή σε ηλικία 28 ημερών από την ανάμειξή της με το νερό, τουλάχιστον 250 kp/cm^2 (με βάση τον κανονισμό DIN 1164). Τα τσιμέντα αποτελούνται από χημικές ενώσεις (φάσεις), οι οποίες προέκυψαν από όπτηση σε υψηλές θερμοκρασίες αργού υλικού, που περιέχουν CaO , SiO_2 , Al_2O_3 , και Fe_2O_3 .

1.2 Εξέλιξη του τσιμέντου κατά την αρχαιότητα

Επί της ουσίας το τσιμέντο υπάρχει στη φύση τουλάχιστον 12 εκατομμύρια χρόνια. Όταν η γη υφίστατο έντονες γεωλογικές μεταβολές, λάμβανε χώρα φυσική παραγωγή τσιμέντου. Αυτό το φυσικό τσιμέντο ήταν και το πρώτο που χρησιμοποίησαν οι άνθρωποι ως δομικό υλικό. Αργότερα, ανακαλύφθηκε και ο τρόπος παρασκευής του τσιμέντου. Το τσιμέντο και το σκυρόδεμα, αν και είναι δύο διαφορετικά υλικά, στην ουσία δεν διαχωρίζονται στη συνείδηση του μέσου καταναλωτή, ο οποίος πρακτικά γνωρίζει το τελικό προϊόν που είναι το σκυρόδεμα. Κατά συνέπεια, η ιστορική τους εξέλιξη είναι συνυφασμένη και αλληλοεξαρτώμενη. Πάντοτε, η οποιαδήποτε προσπάθεια του ανθρώπου να δημιουργήσει τσιμέντο ήταν άρρηκτα συνδεδεμένη και με την μετέπειτα δημιουργία ενός σύνθετου δομικού υλικού, του σκυροδέματος, για χρήση του παραχθέντος τσιμέντου. Η ύπαρξη ενός τεχνητού στερεού υλικού που προκύπτει από την ανάμειξη φυσικών υλικών με συνδετικές κονίες και νερό για να αποτελέσει ένα σώμα που έχει μετεξελιχθεί στο σημερινό σκυρόδεμα, έχει ιστορία 9000 ετών.

Στην ιστορική διαδρομή της ανθρωπότητας από την προϊστορία, έχουν κατασκευαστεί κτίρια και άλλες δομικές κατασκευές, συμπεριλαμβανομένων γεφυρών, αμφιθεάτρων, φραγμάτων, πυλώνων ηλεκτρικής ενέργειας, δρόμων και διάφορων υδραυλικών έργων. Η χρήση κάποιας μορφής τσιμέντου ήταν απαραίτητη για την αποπεράτωση των εν λόγω έργων. Στην πραγματικότητα, τα οικοδομικά υλικά που χρησιμοποιήθηκαν έχουν μια μακρά ιστορία και κάποιες από τις δομές που δημιουργήθηκαν πριν από χιλιάδες χρόνια, μπορούν ακόμα να θεωρηθούν διαχρονικές.

Για να γίνουν κατανοητοί οι λόγοι που τα πράγματα έχουν κατασκευαστεί με αυτόν τον τρόπο, θα πρέπει κάποιος να ανατρέξει στην αρχαιολογία, η οποία καταγράφει τη μορφή των τμημάτων που σώζονται, τα εργαλεία και τα μέσα που χρησιμοποιήθηκαν παλαιότερα. Είναι δεδομένο πως η ανακάλυψη σκυροδέματος στην αρχαιότητα, σημαίνει ταυτόχρονα και ανακάλυψη κάποιας πρωταρχικής μορφής τσιμέντου. Μερικές από τις περιπτώσεις ανακάλυψης σκυροδέματος κατά την αρχαιότητα και τον μεσαίωνα παρατίθενται παρακάτω :

- 7000 π.Χ. (Μεσοποταμία) : Το αρχαιότερο γνωστό σήμερα τσιμέντο και σκυρόδεμα, χρονολογούμενο από το 7000 π.Χ., βρίσκεται στη νότια Γαλιλαία, Fifth El, Ισραήλ. Η ύπαρξη του ανακαλύφθηκε το 1985 κατά τη διάνοιξη ενός δρόμου και φαίνεται να σχηματίζει κάποιο δάπεδο. Αποτελείται από μίγμα ασβέστη με πέτρες. Ο ασβέστης, όταν αναμιχθεί με νερό και άμμο δημιουργεί ένα είδος «λάσπης – κονιάματος», το οποίο ερχόμενο σε επαφή με το διοξείδιο του άνθρακα (CO₂) του ατμοσφαιρικού αέρα, σκληραίνει και δημιουργεί ένα στερεό σώμα. Αν το κονίαμα αυτό ανακατευτεί με πέτρες, συνδέει-συγκολλάει τις πέτρες και δημιουργεί ένα είδος σκυροδέματος.
- 5600 π.Χ. (Βαλκάνια) : Άλλο παλαιό εύρημα σκυροδέματος υπάρχει στις όχθες του Δούναβη στο Lepenski Vir στη Γιουγκοσλαβία και χρονολογείται από το 5600 π.Χ. Αποτελεί το δάπεδο μιας προϊστορικής καλύβας.
- 3000 – 2500 π.Χ. (Αίγυπτος – Κίνα) : Στη μεγάλη πυραμίδα στην Γκίζα της Αιγύπτου (2500 π.Χ.), οι λίθοι που χρησιμοποιήθηκαν είναι συνδεδεμένοι μεταξύ τους με κάποιο κονίαμα από ασβέστη ή γύψο, σε συνδυασμό με άργιλο και νερό. Στην ίδια χώρα, στις αρχαίες Θήβες, υπάρχει τοιχογραφία με αναπαράσταση των εργασιών παρασκευής ασβεστοκονιάματος και χτισίματος με το υλικό αυτό. Επιπλέον, την ίδια εποχή αναφέρεται ότι στην Κίνα χρησιμοποιήθηκαν τσιμεντοειδή υλικά για την κατασκευή του Σινικού Τείχους.

1.2.1 Ελλάδα (~1000 π.Χ.)

Όσον αφορά τους Έλληνες, είχε καλλιεργηθεί η άποψη ότι υπολείποντο σε επίπεδο τεχνολογικών γνώσεων κατά την αρχαιότητα. Ωστόσο, Έλληνες, Κρήτες και Κύπριοι χρησιμοποιούσαν κονίαμα δόμησης που είχε πολύ υψηλότερες αντοχές από τις μετέπειτα Ρωμαϊκές εφαρμογές. Στην πραγματικότητα, η τέχνη αυτή δόμησης των Αιγυπτίων και των Κινέζων φαίνεται ότι μεταφέρθηκε και στην αρχαία Ελλάδα, όπου χρησιμοποιήθηκαν διάφορα μίγματα ασβέστη για δόμηση και για επικάλυψη πλίνθων, που ήταν φτιαγμένοι από πηλό και ξηραίνονταν στον ήλιο. Ο Ρωμαίος αρχιτέκτονας-συγγραφέας Vitruvius αποτελεί μία σημαντική πηγή πληροφοριών για την αρχαία Ελληνική Αρχιτεκτονική και οικοδομική.

Χρησιμοποιεί την ελληνική λέξη «έμπλεκτον» για να περιγράψει ένα υλικό, πρόδρομο του σημερινού σκυροδέματος, που αποτελείται από ένα συνδετικό κονίαμα, στο οποίο αναμιγνύονται μικρά τεμάχια λίθων. Σε χειρόγραφο του γραμμένα τα πρώτα χριστιανικά χρόνια (πρίν το 13 π.Χ.), που ανακαλύφθηκαν το 1414 μ.Χ. σε μοναστήρι της Ελβετίας, έδινε οδηγίες στους αρχιτέκτονες για την παρασκευή κονιάματος που πήζει τόσο στον αέρα όσο και στο νερό. Είναι γνωστό ότι όλα τα κονιάματα με ασβέστη και νερό για να πήξουν και να σκληρυνθούν χρειάζεται να παραμείνουν στον αέρα (αερικά κονιάματα). ώστε να γίνει η χημική αντίδραση της άσβεστου με το διοξείδιο του άνθρακα της ατμόσφαιρας. Οι αρχαίοι Έλληνες ήταν οι πρώτοι που χρησιμοποίησαν υδραυλικές κονίες, δηλαδή κονίες που όταν ανακατευτούν με το νερό, μπορούν να πήξουν και να σκληρυνθούν τόσο στον αέρα, όσο και μέσα στο νερό. Είναι επομένως αυτονόητο, ότι τα κονιάματα και τα σκυροδέματα που παρασκευάζονται με υδραυλικές κονίες έχουν πολύ μεγαλύτερη ανθεκτικότητα στις μακροχρόνιες επιδράσεις του περιβάλλοντος. Από το είδος αυτό των υδραυλικών κονιαμάτων που χρησιμοποίησαν οι αρχαίοι Έλληνες τα κυριότερα είναι :

- 1) Μίγμα ασβέστη και ηφαιστειακής γης από τη Θήρα ή τη Νίσυρο στην Ελλάδα ή τη Δικαιαρχεία, αργότερα Pozzuoli, στην ελληνική αποικία της Ιταλίας κοντά στη Napoli. Το μίγμα αυτό έχει τη δυνατότητα να πήζει και να σκληραίνει μέσα στο νερό (υδραυλική κονία), χωρίς να διαλύεται όπως τα ασβεστοκονιάματα. Από την άποψη αυτή, το μίγμα ασβέστη και ηφαιστειακής γης είναι πολύ συγγενές με το τσιμέντο και θα μπορούσε να θεωρηθεί ως «πρόδρομο» υλικό του σημερινού τσιμέντου. Τέτοιο μίγμα φαίνεται ότι χρησιμοποιήθηκε για να γίνει υδατοστεγανή δεξαμενή χωρητικότητας 600 m³ στο ναό της Αθηνάς στην αρχαία Κάμιρο στη Ρόδο, καθώς και στην κατασκευή του λιμανιού του Πειραιά (Ζέα). Επίσης, μίγματα ασβέστη τριμμένης ηφαιστειακής γης και μαρμαρόσκονης χρησιμοποιήθηκαν εκτεταμένα στην κατασκευή σοβάδων, ειδικών επικαλύψεων για να αποτελέσουν την επιφάνεια για ζωγραφική (στούκο) αλλά και για «συγκόλληση σπασμένων τεμαχίων μαρμάρων» (αρχαϊκός ναός Αρτέμιδος). Στην επόμενη σελίδα, παρουσιάζεται μια εικόνα της εν λόγω δεξαμενής, στην αρχαία Κάμιρο, με τον παχύ μαντρότοιχο στη μέση της να αποτελεί μεταγενέστερη προσθήκη :



Εικόνα 1.1 : Δεξαμενή στην αρχαία Κάμιρο κατασκευασμένη από σκυρόδεμα

Στην ακρόπολη της Καμίρου, σώζεται ως τις μέρες μας κτίσμα δεξαμενής, προφανώς φτιαγμένη από σκυρόδεμα, χρονολογείται γύρω στο 500 π.Χ. και έχει προδιαγραφές σύστασης, ποιότητας, ποιοτικής αντοχής και ελαστικότητας παρόμοια με τις σημερινές. Σύμφωνα με τον πολιτικό μηχανικό Ε.Ευστασιάδη, ο οποίος έκανε την εν λόγω έρευνα, αποδεικνύεται πειραματικά ότι το σκυρόδεμα της δεξαμενής είναι όμοιο και ίσως καλύτερο από το σημερινό τύπου «Πόρτλαντ». Μάλιστα, μια διαφορά του αρχαίου ελληνικού σκυροδέματος σε σχέση με το σημερινό, είναι πως αυτό είχε μεγαλύτερο πάχος στην τσιμεντένια μεμβράνη που παρεμβάλλεται μεταξύ όλων των κόκκων της συνθέσεως του σκυροδέματος. Επίπλέον, πειραματίστηκαν πάνω σε αυτό και κατέληξαν να το χρησιμοποιούν αναμιγνύοντάς το όχι μόνο με ασβέστη, ήδη γνωστός από παλαιότερα, αλλά και να παράγουν μια «λάσπη», η οποία άντεχε περισσότερο στο νερό και μπορούσε να πήξει μέσα σε αυτό, σε αντίθεση με άλλα κονιάματα αποτελούμενα αποκλειστικά από φυσική άμμο και ασβέστη.

Κατόπιν, μέσω συνεχών πειραμάτων συνειδοτοποίησαν πως ο πραγματικός υπεύθυνος για την ποιότητα των αποτελεσμάτων τους ήταν το «Θηραϊκό» χώμα. Γίνεται επομένως αντιληπτό, ότι οι αρχαίοι Έλληνες επινόησαν κάποια μέθοδο γνωστή μόνο σ' αυτούς, την οποία και εφάρμοσαν σε εκτεταμένη κλίμακα για την παραγωγή των γεωδών χρωστικών υλών, τις οποίες χρησιμοποιούσαν για την βαφή και την ζωγραφική των αρχαίων ελληνικών αγγείων. Η αντοχή τους ακόμα και μέσα στην θάλασσα, με την πάροδο όχι μόνο των αιώνων αλλά και των χιλιετιών παρέμεινε αναλλοίωτη. Τα υλικά αυτά, περιγράφονται από τους αρχαίους συγγραφείς Θεόφραστο, Στράβωνα και Vitruvius, καθώς επίσης και από σύγχρονους ερευνητές.

Ενδεικτικά, παρατίθενται ορισμένα από αυτά :

- Τριμμένα κεραμίδια ή πλίνθοι με ασβέστη, κυρίως σε θαλάσσια έργα (Δήλος, Ρόδος-βίλα ελληνιστικής περιόδου)
- Διάφορα άλλα υλικά, όπως τέφρες (Κόρτης Αρκαδία), σιδερόσκονη (Αγορά Αθηνών), πρωτοξείδιο του μολύβδου (Λαύριον)

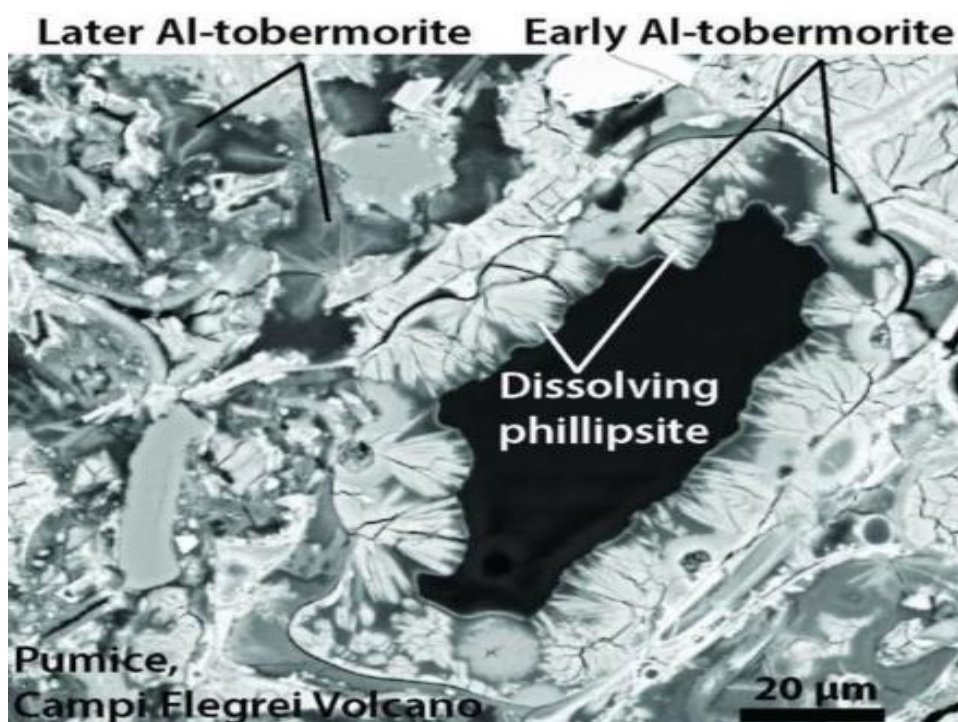
1.2.2 Ρώμη (300 π.Χ. – 500μ.Χ.)

Οι Ρωμαίοι φαίνεται ότι πήραν τις γνώσεις αυτές από τους Έλληνες, πιθανότατα των Ελληνικών αποικιών της Ιταλίας και ήδη από το 300 π.Χ., τις ανέπτυξαν σε μεγάλο βαθμό, τόσο ως προς τα ασβεστοκονιάματα (αερικά κονιάματα) όσο και ως προς τη χρήση μίγματος ασβέστη και ηφαιστειακής γης (υδραυλικά κονιάματα). Τον ασβέστη συγκεκριμένα, τον χρησιμοποιούσαν ως υδραυλικό υλικό. Αναφέρονται συνθέσεις με αναλογία ένα μέρος ασβέστη προς τέσσερα μέρη άμμου. Ο Βιτρούβιος, Ρωμαίος μηχανικός-επιστήμονας που έζησε τον 15ο αιώνα μ.Χ., αναφέρει σύνθεση με 2 μέρη ποζολάνης προς ένα μέρος ασβέστη. Την ηφαιστειακή γη την προμηθεύονταν από την περιοχή Pozzuoli, κοντά στο Βεζούβιο. Η συγκεκριμένη περιοχή, έδωσε το όνομα «Ποζολάνη» στα ηφαιστειακά υλικά αλλά και σε τεχνητά υλικά, με τις ίδιες περίπου ιδιότητες (ορισμένες ιπτάμενες τέφρες-πυριτική παιπάλη), που χρησιμοποιούνται σε μεγάλη έκταση σήμερα (στα λεγόμενα «Ποζολανικά Τσιμέντα») λόγω της ποζολανικής χημικής αντίδρασης. Ένα από τα πρώτα σημαντικά έργα των Ρωμαίων, είναι το αρχαίο θέατρο της Πομπηίας, χωρητικότητας 20.000 θεατών (περίπου 75 π.Χ.). Ακολουθούν επίσης πλήθος άλλων έργων, όπως το Κολοσσαίο (82 μ.Χ.), το Πάνθεον (123 μ.Χ.), ο αγωγός νερού στο Pont Du Gard στη νότια Γαλλία αλλά και τα διάφορα υδραγωγεία, όπως το υδραγωγείο στη πόλη Nimes στη Γαλλία (150 μ.Χ.). Είναι επίσης γνωστό, ότι οι Ρωμαίοι προσέθεταν μερικές φορές στο «σκυρόδεμα» διάφορα υλικά για να βελτιώσουν τις ιδιότητές της σύνθεσής του και τα υλικά αυτά, μπορούν να θεωρηθούν ως πρόδρομα των χημικών προσθέτων που χρησιμοποιούνται στη σημερινή εποχή. Για παράδειγμα, το λίπος των ζώων, το γάλα και το αίμα αποτελούσαν τα πρόσθετα της εποχής. Αυτά όλα είναι υλικά που βελτιώνουν ιδιότητες της σύνθεσης. Η δράση του αίματος, είναι παρόμοια με εκείνη των σημερινών αερακτικών προσθέτων, τα οποία αποτελούν υλικά που εισάγουν αέρα στο σκυρόδεμα, με σκοπό να βελτιώσουν την ανθεκτικότητά του στη δράση του παγετού και να αυξήσουν την εργασιμότητά του. Επίσης, ενδιαφέρον παρουσιάζει η προσθήκη και η ανάμιξη τριχών ουράς αλόγου, ως πρόδρομο υλικό στη σημερινή εποχή των πλαστικών και χαλύβδινων ινών (ινοπλισμένο σκυρόδεμα). Παρόμοιο υλικό χρησιμοποιήθηκε επίσης για την κατασκευή των κογχών και των τόξων, στα κατώτερα επίπεδα της Αγίας Σοφίας στην Κωνσταντινούπολη, περί το 540 μ.Χ. Συγκριτικά με τους υπόλοιπους αρχαίους πολιτισμούς πριν από αυτούς, οι Ρωμαίοι, είχαν πετύχει να βελτιώσουν

την εργασιμότητα και την ανθεκτικότητα του σκυροδέματος, ενώ ταυτόχρονα, κατάφεραν και κάτι μοναδικό για την τότε εποχή, να προσδώσουν στο σκυρόδεμα ανθεκτικότητα στη διάβρωση από το θαλασσινό νερό. Στα γνωστά γραπτά του για την αρχιτεκτονική, κάπου στο 79 μ.Χ., ο Πλίνιος εξέφραζε τον θαυμασμό του, παραθέτοντας τα ακόλουθα : «από την καταστροφή της γης, παράγεται η σκόνη των Πουτεόλι, για αντίσταση στην εισροή της θάλασσας, η οποία μόλις πέσει στο νερό γίνεται πέτρα, δηλαδή στερεοποιείται». Με αυτό τον τρόπο, κατέδειξε την αξεπέραστη τεχνολογία των ρωμαϊκών τσιμέντων, γνωστά και ως «caementi». Επί αιώνες, οι Ρωμαίοι κατασκεύαζαν τα λιμάνια τους με ένα συνδυασμό των τσιμέντων αυτών, δηλαδή ενεργού ασβέστου και ηφαιστειακών υλικών, που η σύγχρονη τεχνολογία παρασκευής σκυροδέματος άργησε πολλούς αιώνες να επανεφεύρει. Σήμερα, γεωλόγοι και μηχανικοί καταβάλλουν μεγάλη προσπάθεια να ανακαλύψουν ποια είναι η ακριβής σύνθεση των ρωμαϊκών σκυροδεμάτων και κονιαμάτων, που κατορθώνουν να παραμένουν άθικτα 1.500 χρόνια μετά, εκεί που σύγχρονες κατασκευές διαβρώνονται από το θαλασσινό νερό.

Ορισμένοι ερευνητές τονίζουν πως σε αντίθεση με το σημερινό σκυρόδεμα, που μόλις έλθει σε επαφή με το αλμυρό νερό έχει αμέσως απώλεια αλκαλικών στοιχείων και ασβεστοποιείται, το σκυρόδεμα που κατασκεύαζαν οι Ρωμαίοι αποκτά μεγαλύτερη συμπίκνωση και ανθεκτικότητα με την επαφή του με το θαλασσινό νερό, χάρις στην αντίδρασή του με τα ηφαιστειακά υλικά της σύνθεσής του. Πρόσφατες μελέτες από γεωλόγους του πανεπιστημίου της Γιούτα, αποδεικνύουν ότι οι ρωμαίοι μηχανικοί «είχαν αφιερώσει τεράστιο όγκο εργασίας για την ανάπτυξη αυτού του τύπου τσιμέντου. Η επιστημονική μελέτη που παρουσιάστηκε στην περιοδική έκδοση American Mineralogist, τόνιζε πως μετά την μελέτη και ανάλυση τμημάτων από τις λιμενικές κατασκευές των Ρωμαίων, ανακαλύφθηκε η σύσταση των ρωμαϊκών τσιμέντων και των εξαιρετικών ιδιοτήτων τους. Στη σημερινή εποχή, μόνο με την ανάπτυξη των τσιμέντων τύπου Πόρτλαντ, τα οποία παράγονται από την επίτηξη σε θερμοκρασίες ≈ 1500 °C ενώσεων οξειδίου του ασβεστίου, αναμειγμένων με οξείδια πυριτίου, αργιλίου και σιδήρου, καθίσταται εφικτή η ανθεκτικότητα στη διάβρωση του τσιμέντου. Αδιαμφισβήτητα, οι Ρωμαίοι δεν είχαν πρόσβαση σε τέτοιες πυρομεταλλουργικές τεχνικές στην εποχή τους. Η ανάλυση των υλικών στη διάταξη «Σύγχροτρον», στο εργαστήριο «Lawrence Berkeley», καθώς και με τη βοήθεια της ειδικής φασματοσκοπικής τεχνικής Raman, αποκάλυψε «διάφορα μεταλλικά στοιχεία» και κάποιες ιδιαίτερες κρυσταλλικές φάσεις σε μικροσκοπική κλίμακα. Συγκεκριμένα, σε προηγούμενες αναλύσεις είχε διαπιστωθεί μέσα στον ασβεστόλιθο του μίγματος, η παρουσία τοβερμορίτη, που είναι ένυδρη ασβεστοπυριτική ένωση, η οποία σε φυσική μορφή έχει εντοπισθεί σε εκπομπές ηφαιστειών στην Ισλανδία.

Ο τοβερμορίτης, παράγεται από τον 19^ο αιώνα και κατά την αντίδρασή του με το θαλασινό νερό και τα ηφαιστειακά υλικά, εκλύεται θερμότητα. Ωστόσο, η σύγχρονη φασματοσκοπική ανάλυση αποκάλυψε κι άλλο ένα χαρακτηριστικό του ρωμαϊκού τσιμέντου. Ένας μεγάλος σχηματισμός τοβερμορίτη μέσα στον ιστό του τσιμέντου, συχνά σε συνδυασμό με φιλιπσίτη (ενός ζεόλιθου που απαντάται σε δευτερογενή ορυκτά σε κοιλότητες πυριγενών πετρωμάτων, για παράδειγμα σε ηφαίστεια). Παρακάτω, στην εικόνα 1.2, παρουσιάζεται μια μικροσκοπική απεικόνιση των ορυκτολογικών φάσεων του αρχαίου ρωμαϊκού τσιμέντου, που χρησιμοποιούνταν για κατασκευή λιμανιών, έργα που απαιτούν οπωσδήποτε ανθεκτικότητα στη διάβρωση :



Εικόνα 1.2 : Ορυκτές Φάσεις Τεμαχίου Ελαφρόπετρας

Στην παραπάνω εικόνα απεικονίζονται μικροσκοπικά (20μm) οι ορυκτολογικές φάσεις ενός τεμαχίου ελαφρόπετρας, από το ηφαίστριο «Campi Flegrei» στην Ιταλία. Το εν λόγω τεμάχιο έχει ληφθεί από σκυρόδεμα που χρησιμοποιήθηκε για την κατασκευή αρχαίου ρωμαϊκού λιμανιού. Όπως αναφέρθηκε παραπάνω, στην ορυκτολογική σύσταση του σκυροδέματος υπάρχει πρώιμος σχηματισμός Al–Τοβερμορίτη, ύστερος σχηματισμός Al–Τοβερμορίτη, καθώς και διαλυμένος Φιλιπσίτης. Στον συνδυασμό αυτό επίσης αποκαλύφθηκε η νέα αντίδραση, που προσδίδει την ιδιαίτερη αυτή σκλήρυνση στο ρωμαϊκό σκυρόδεμα. Με τον καιρό, η διείσδυση του θαλασσινού νερού στο σκυρόδεμα διέλυε τους ηφαιστειακούς κρυστάλλους και τις υαλώδεις φάσεις, με τον τοβερμορίτη και τον φιλιπσίτη να παίρνουν τη θέση τους στη δομή.

Τα υλικά αυτά ενισχύουν το σκυρόδεμα, αποτρέποντας τη δημιουργία «ρωγματώσεων» ενώ η δομή του σκυροδέματος γίνεται πιο ανθεκτική όσο περνά ο καιρός, σε αντίθεση με τα σημερινά σκυροδέματα τσιμέντου Πόρτλαντ, που δεν πρέπει να υφίστανται αλλαγές μετά την πήξη τους, με οποιαδήποτε δευτερεύουσα αντίδραση να τους προκαλεί βλάβες. Σύμφωνα με τον καθηγητή Μηχανικής Κατασκευών του Πολυτεχνείου της Βαλένθια Βίκτορ Γιέπες, «το ρωμαϊκό σκυρόδεμα ήταν καλύτερο από το σημερινό κακό σκυρόδεμα, αλλά όχι καλύτερο από το καλό τωρινό σκυρόδεμα». Η καινοτομία των Ρωμαίων, έγκειται στο γεγονός ότι χρησιμοποιούσαν ποζολανικά υλικά, φυσικά ηφαιστειακά υλικά, τα οποία δεν απελευθερώνουν διοξείδιο του άνθρακα κατά την παρασκευή τους, σε αντίθεση με τα σημερινά. Η βιομηχανία σκυροδέματος είναι υπεύθυνη για το 5% των εκπομπών ρύπων CO₂, αν και κατά τον κύκλο ζωής του σκυροδέματος, μεγάλο μέρος από τις εκπομπές αυτές «δεσμεύεται» σε αυτό κατά τη διαδικασία της ενανθράκωσης, που υφίστανται οι κατασκευές. Σε περίπτωση που η σύγχρονη τεχνολογία σκυροδέματος κατόρθωνε να επιτύχει την «κρύα επίτηξη» του ρωμαϊκού τσιμέντου, η συμμετοχή της βιομηχανίας σκυροδέματος στο φαινόμενο της υπερθέρμανσης του πλανήτη θα μειωνόταν σημαντικά, προσπάθεια στην οποία επικεντρώνεται το Υπουργείο Ενέργειας των ΗΠΑ σε συνεργασία με το πανεπιστήμιο της Γιουτα.

Ωστόσο, ο δρόμος για την πρακτική εφαρμογή της ρωμαϊκής τεχνολογίας παρασκευής σκυροδέματος αναμένεται να είναι ακόμη μακρύς. Στα εργαστηριακά πειράματα εξομίωσης της ρωμαϊκής μεθόδου, χρησιμοποιήθηκε νερό από τον κόλπο του Σαν Φρανσίσκο και ηφαιστειακά υλικά από τις δυτικές ΗΠΑ, χωρίς όμως να επιτευχθούν τα ίδια χαρακτηριστικά με τα ρωμαϊκά σκυροδέματα. Όπως αναφέρεται από μέλος της επιστημονικής ομάδας έρευνας, «μολονότι η έρευνα δεν έχει επιλύσει τα ζητήματα της παρασκευής των πρώτων υλών και της μεθόδου παρασκευής τους, ωστόσο ανοίγει νέους δρόμους για τον τρόπο κατασκευής του σκυροδέματος—το πώς αυτό που εμείς εννοούμε σήμερα ως διάβρωση, μπορεί ουσιαστικά να παράξει εξαιρετικά χρήσιμο ορυκτό τσιμέντο και να οδηγήσει στην διηλεκτική αντοχή, ενισχύοντας ίσως την αντοχή του κατά την πορεία». Η πραγματική πρόκληση έγκειται στη χρήση κοινών ηφαιστειακών προϊόντων από οποιοδήποτε μέρος του πλανήτη.

Μεσαίωνας (500–1500) : Κατά το μεσαίωνα δεν παρουσιάζεται καμία σημαντική εξέλιξη. Από το 1200 μέχρι περίπου το 1500, παρατηρείται πτώση της ποιότητας των υδραυλικών υλικών. Η χρήση ασβέστη ή ποζολάνης σταματά έως το 1300. Η ανακάλυψη των χειρογράφων του Vitruvius το 1414, αναθέρμανε το ενδιαφέρον για το σκυρόδεμα και λίγα χρόνια μετά, το 1500, χρησιμοποιείται ποζολανικό κονίαμα στα βάθρα της Παναγίας των Παρισίων, που αποτελεί την πρώτη διαπιστωμένη χρήση σκυροδέματος στην νεώτερη εποχή.

1.2.3 Νεότερη Ιστορία (1700–1900) :

1779 : Ο Bry Higgins παρουσιάζει ευρεσιτεχνία του για παραγωγή υδραυλικού τσιμέντου (stucco), για χρήση ως εξωτερικό επίχρισμα.

1756 - 1793 : Το πρώτο ουσιαστικό βήμα για τη δημιουργία του τσιμέντου υπό τη μορφή που χρησιμοποιείται σήμερα, θα μπορούσε να αποδοθεί στον Άγγλο μηχανικό John Smeaton στα τέλη του 18^{ου} αιώνα. Στο μηχανικό αυτό ανατέθηκε η κατασκευή ενός φάρου στο Eddystone της Κορνουάλης (κοντά στο Plymouth), ο οποίος είχε δύο φορές προηγουμένως κατασκευασθεί από ξύλο και είχε καταστραφεί και τις δύο φορές, αρχικά από πυρκαϊά και τελικά από θύελλα. Κατέστη επομένως σαφές, ότι ο φάρος θα έπρεπε να κατασκευαστεί από πέτρα, αλλά η γειτνίαση με τη θάλασσα σε συνδυασμό με τη βραδύτητα πήξης και σκλήρυνσης των ασβεστοκονιαμάτων δεν επέτρεπαν το ασφαλές χτίσιμο. Ο Smeaton άρχισε να πειραματίζεται με διάφορα υλικά και εν τέλει διαπίστωσε ότι τα ασβεστοκονιάματα τα οποία είχαν παρασκευαστεί από την έψηση αργιλικού ασβεστόλιθου, μπορούσαν να πήξουν τόσο στον αέρα, όσο και το σπουδαιότερο, μέσα στο νερό. Αυτή η παρατήρηση θεωρείται ότι αποτελεί το πρώτο σημαντικό βήμα για την παραγωγή του τσιμέντου με τη μορφή που παράγεται σήμερα.

1796 : Ο εφημέριος James Parker (Αγγλία), παίρνει δίπλωμα ευρεσιτεχνίας για ένα φυσικό υδραυλικό τσιμέντο, το οποίο παρασκευάζει θερμαίνοντας (ουσιαστικά κάνοντας πύρωση) ακάθαρτο αργιλικό ασβεστόλιθο. Το ονομάζει «Τσιμέντο Parker» ή «Ρωμαϊκό Τσιμέντο».

1812–1813 : Ανάλογες εξελίξεις την ίδια εποχή αναφέρονται στη Γαλλία, αποδιδόμενες στους Vicat και Lesage. Εκείνοι παρασκεύασαν συνθετικό υδραυλικό ασβέστη με θέρμανση συνθετικών μιγμάτων ασβεστολίθου και αργίλου.

1816-1850 : Παράλληλα με τις εν λόγω εξελίξεις, προχώρησε αναπόφευκτα και η εξέλιξη του σκυροδέματος και αναφέρεται η κατασκευή της πρώτης γέφυρας από άοπλο σκυρόδεμα στην Γαλλία (1816), ενώ το 1818 ο Βρετανός μηχανικός Ralph Dodd απέκτησε δίπλωμα ευρεσιτεχνίας για την προσθήκη ράβδων σφυρήλατου σιδήρου στο σκυρόδεμα. Με αυτό τον τρόπο εισάχθηκε η έννοια του οπλισμού στο σκυρόδεμα που διευρύνεται σύντομα με την χρήση σιδηροδοκών με σκυρόδεμα για κατασκευή δαπέδων (Francois Corignet, 1855) και σύρματος για την ενίσχυση γλαστρών από σκυρόδεμα (Joseph Monier 1850 – 1861), που αποτελεί και την πλέον εξελιγμένη μέχρι τότε μορφή οπλισμένου σκυροδέματος.

1824 Εξέλιξη του Τσιμέντου «Portland» και Σκυροδέματος : Η συστηματικότερη παρασκευή τσιμέντου αποδίδεται στον Άγγλο μηχανικό Joseph Aspdin, ο οποίος έδωσε στο υλικό (για το οποίο πήρε δίπλωμα ευρεσιτεχνίας), τη σημερινή του ονομασία «τσιμέντο Portland».

Το όνομα αυτό δόθηκε γιατί το χρώμα του σκληρυμένου τσιμέντου ήταν όμοιο με το χρώμα των ασβεστολιθικών πετρωμάτων του Isle Portland της Αγγλίας. Ο Aspdin θέρμανε λεπτά τριμμένη κιμωλία και άργιλο σε κάμινο ασβεστοποιίας, ώσπου να φύγει το διοξείδιο του άνθρακα από το μίγμα. Το συσσωματωμένο προϊόν της διαδικασίας παραγωγής στη συνέχεια αλέθεται και λαμβάνει την ονομασία τσιμέντο Portland. Σήμερα σώζεται σε εγκαταστάσεις Βρετανικής Τσιμεντοβιομηχανίας, ένας από τους πέτρινους κλιβάνους που χρησιμοποίησε ο γιος του Aspdin, William, για την παραγωγή του τσιμέντου.

1836 : Οι πρώτοι συστηματικοί έλεγχοι εφελκυστικής αντοχής γίνονται στη Γερμανία.

1889 : Κτίζεται η πρώτη γέφυρα από σκυρόδεμα.

1891 : Ο George Bartholomew κατασκευάζει τον πρώτο δρόμο από σκυρόδεμα στις ΗΠΑ στο Bellefontaine, ο οποίος εξακολουθεί να υπάρχει και να χρησιμοποιείται μέχρι σήμερα.

1902 : Το 1902, ο August Rebet κατασκεύασε στο Παρίσι πολυκατοικία, με χρήση «συστήματος οπλισμένου σκυροδέματος» όπως το ονόμασε. Αυτή ήταν και η πρώτη εμφάνιση κτιρίου με φέροντα οργανισμό από υποστηλώματα, δοκούς και πλάκες χωρίς φέρουσες τοιχοποιίες.

1903 : Ο πρώτος ουρανοξύστης από σκυρόδεμα κατασκευάζεται στο Cincinnati του Οχάϊο των ΗΠΑ.

1945 : Γίνεται η πρώτη δημοσίευση στην Ελλάδα των μεταφρασμένων Γερμανικών DIN 1045 (Τεχνικά Χαρακτηριστικά ΤΕΕ).

1954 : Εκδίδεται ο πρώτος Κανονισμός Οπλισμένου Σκυροδέματος.

1970–1971 : Υιοθετούνται οι Γερμανικές Κατηγορίες B25, B35.

1985 : Εκδίδεται ο Κανονισμός Τεχνολογίας Σκυροδέματος (ΦΕΚ 266/Β/9.5.85).

1997 : Αναθεώρηση του Κανονισμού Τεχνολογίας Σκυροδέματος με έκδοση του ΚΤΣ 97, που δημοσιεύτηκε στο ΦΕΚ/315/Β/17,4,97.

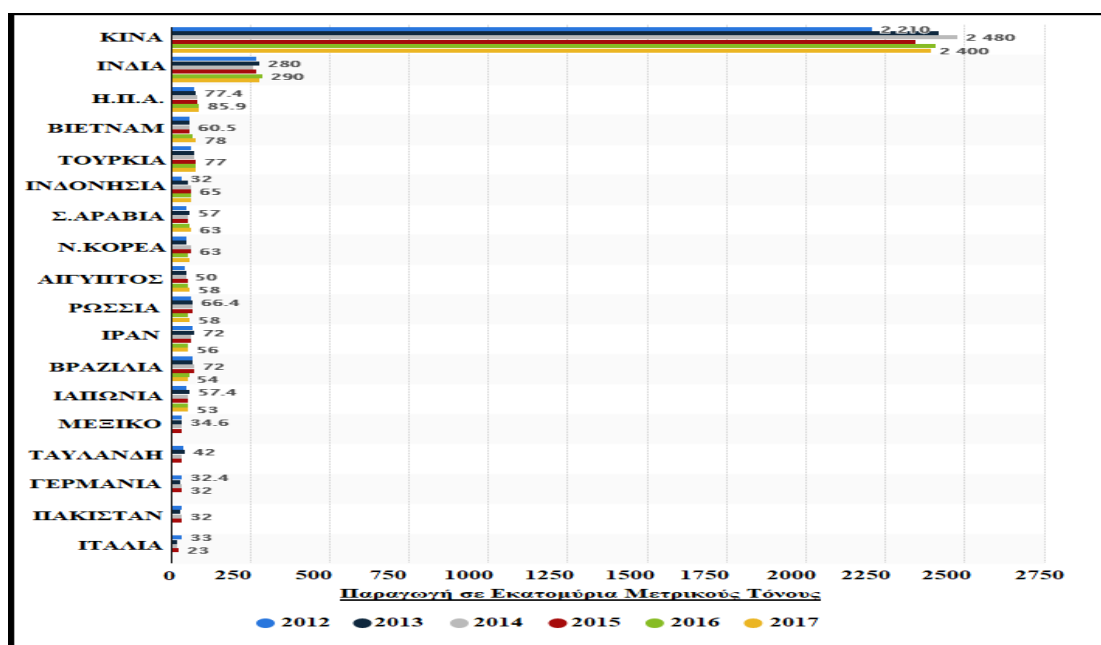
2002 : Προσαρμογή του ΚΤΣ-97 στα Ευρωπαϊκά πρότυπα. Εισάγονται οι κατηγορίες κάθισης S1-S5.

2016 : Αναθεώρηση του Κανονισμού Τεχνολογίας Σκυροδέματος με έκδοση του ΚΤΣ 2016, που δημοσιεύτηκε στο ΦΕΚ Τεύχος Β' 1561/02.06.2016. Συνοψίζοντας, η πρόοδος της τεχνολογίας στη διάρκεια του 20^{ου} αιώνα ήταν μεγάλη, τόσο σε ότι αφορά τα δομικά συστήματα κατασκευής με χρήση εξελιγμένων ποιοτήτων χάλυβα, συστημάτων προέντασης, ινοπλισμού, όσο και σε ότι αφορά το σκυρόδεμα και τα συστατικά του (τσιμέντο, αδρανή), με

την εξέλιξη των μεθόδων παραγωγής και ποιοτικού ελέγχου και την χρήση βελτιωτικών χημικών προσθέτων.

1.3 Παγκόσμια Παραγωγή Τσιμέντου

Από την οικονομική κρίση το 2008 και εντεύθεν, η παγκόσμια τσιμεντοβιομηχανία υπέστη σημαντικές επιπτώσεις. Η ενοποίηση σε ολόκληρο τον κλάδο και η αύξηση της επιχειρησιακής αποτελεσματικότητας έχουν γίνει εμφανή εδώ και μερικά χρόνια, κυρίως μετά την πρόσφατη ολοκλήρωση της συγχώνευσης της Lafarge και της Holcim, για τη δημιουργία της LafargeHolcim, καθώς και από την εξαγορά της Italcementi από την HeidelbergCement. Παρά την οικονομική κρίση, η παγκόσμια παραγωγή τσιμέντου συνέχισε να αυξάνεται, αν και άνισα. Το 2014, που είναι το τελευταίο έτος για το οποίο είναι διαθέσιμα πλήρη στοιχεία από την Αμερικανική Γεωλογική Έρευνα (USGS), η παγκόσμια παραγωγή τσιμέντου αυξήθηκε σε περίπου 4,18 δις. τόννους, από 4,08 δις. τόννους το 2013. Η Κίνα και η Ινδία είναι μακράν οι μεγαλύτερες χώρες παραγωγής τσιμέντου στον κόσμο, ακολουθούμενες από τις ΗΠΑ, το Βιετνάμ και την Τουρκία, των οποίων η πρόσφατη (2017) ετήσια παραγωγή είναι περίπου στο ίδιο ύψος. Η παραγωγή τσιμέντου στην Κίνα αυξήθηκε από 2.42Bnt το 2013 σε 2.5Bnt το 2014, ενώ η παραγωγή της Ινδίας παρέμεινε επίπεδη στα 280 εκατ. τόννους. Παρακάτω, ακολουθεί ένα διάγραμμα που παρουσιάζει τις χώρες με τη μεγαλύτερη παγκόσμια παραγωγή τσιμέντου κατά την πενταετία 2012–2017 :



<https://www.statista.com/statistics/267364/world-cement-production-by-country>

Το παραπάνω διάγραμμα έχει ληφθεί από την εταιρεία «Statista» (Φεβρουάριος 2018), η οποία διατηρεί επίσημο διαδικτυακό ιστότοπο και δημοσιεύει παγκόσμιες στατιστικές, όσον αφορά τα οικονομικά δεδομένα διαφόρων κλάδων της παγκόσμιας βιομηχανίας.

Η εν λόγω στατιστική μελέτη, παρουσιάζει την εξέλιξη της παγκόσμιας παραγωγής τσιμέντου, από τις μεγάλες χώρες παραγωγής, από το 2012 έως το 2017. Το 2017, η παραγωγή τσιμέντου στις Ηνωμένες Πολιτείες ανήλθε σε περίπου 86,3 εκατομμύρια μετρικούς τόννους. Η Κίνα παράγει την μεγαλύτερη ποσότητα τσιμέντου παγκοσμίως και μάλιστα με μεγάλη διαφορά σε σχέση με την δεύτερη σε παραγωγή χώρα (Ινδία), με εκτιμώμενη ποσότητα παραγωγής τους 2,4 δισεκατομμύρια τόννους για το έτος 2017, δηλαδή πάνω από το 50% του τσιμέντου σε παγκόσμια κλίμακα, ακολουθούμενη από την Ινδία σε 270 εκατομμύρια μετρικούς τόννους στο ίδιο έτος.

Η παγκόσμια παραγωγή τσιμέντου σύμφωνα με υπολογισμούς, αναμένεται να αυξηθεί από 3,27 δισ. μετρικούς τόννους το 2010, σε 4,83 δισ. τόννους το 2030. Επιπλέον, τον Φεβρουάριο του 2018, εννέα από τις είκοσι μεγαλύτερες εταιρείες παραγωγής τσιμέντου προχώρησαν στην ίδρυση Παγκόσμιας Ένωσης Τσιμέντου και Σκυροδέματος (Global Cement & Concrete Association-GCCA) με έδρα το Λονδίνο και σκοπό την ανάπτυξη και ενίσχυση της συνεισφοράς του κλάδου τσιμέντου και σκυροδέματος στις αειφόρες κατασκευές. Σκοπός της εν λόγω ένωσης είναι η προώθηση της ανάπτυξης ανθεκτικών και περιβαλλοντικά φιλικών κτιρίων και υποδομών σε παγκόσμιο επίπεδο. Είναι μάλιστα γνωστό, πως το σκυρόδεμα αποτελεί πλέον το προϊόν με τη δεύτερη μεγαλύτερη κατανάλωση στον κόσμο μετά το νερό, επομένως, η ανάπτυξη τεχνολογιών που θα επιβαρύνουν λιγότερο το περιβάλλον, αποτελούν προτεραιότητα, όχι μόνο για τον συγκεκριμένο οργανισμό, αλλά και για όλες τις εταιρείες παραγωγής τσιμέντου και σκυροδέματος. Τα ιδρυτικά μέλη της Παγκόσμιας Ένωσης Τσιμέντου και Σκυροδέματος είναι οι LafargeHolcim, CEMEX, CNBM, CRH, Dangote, Eurocement, Heidelberg Cement, Taiheiyο και Votorantim.

1.4 Η Τσιμεντοβιομηχανία στην Ελλάδα

Η βιομηχανία παραγωγής τσιμέντου, η οποία είναι μια αμιγώς μεταλλευτική-μεταλλουργική δραστηριότητα, αποτελεί πιθανόν το σπουδαιότερο δείγμα βιομηχανικής δραστηριότητας στην Ελλάδα, με μεγάλες εξαγωγικές δυνατότητες και πολύ μεγάλη συμβολή στην εθνική οικονομία. Η βιομηχανία τσιμέντου στην Ελλάδα ξεκίνησε στις αρχές του περασμένου αιώνα και σε διάστημα 32 ετών ιδρύθηκαν οι 4 εταιρείες που αποτέλεσαν τον κλάδο, με την ακόλουθη χρονολογική σειρά :

- Ίδρυση της Ανώνυμης Εταιρείας Τσιμέντων **TITAN** (1902)
- Ίδρυση της Ανώνυμης Γενικής Εταιρείας Τσιμέντων **ΗΡΑΚΛΗΣ** (1911)
- Ίδρυση της Ανώνυμης Εταιρείας **ΤΣΙΜΕΝΤΑ ΧΑΛΚΙΔΟΣ** (1926)
- Ίδρυσης της Ανώνυμης Εταιρείας **ΧΑΛΥΨ** (1934)

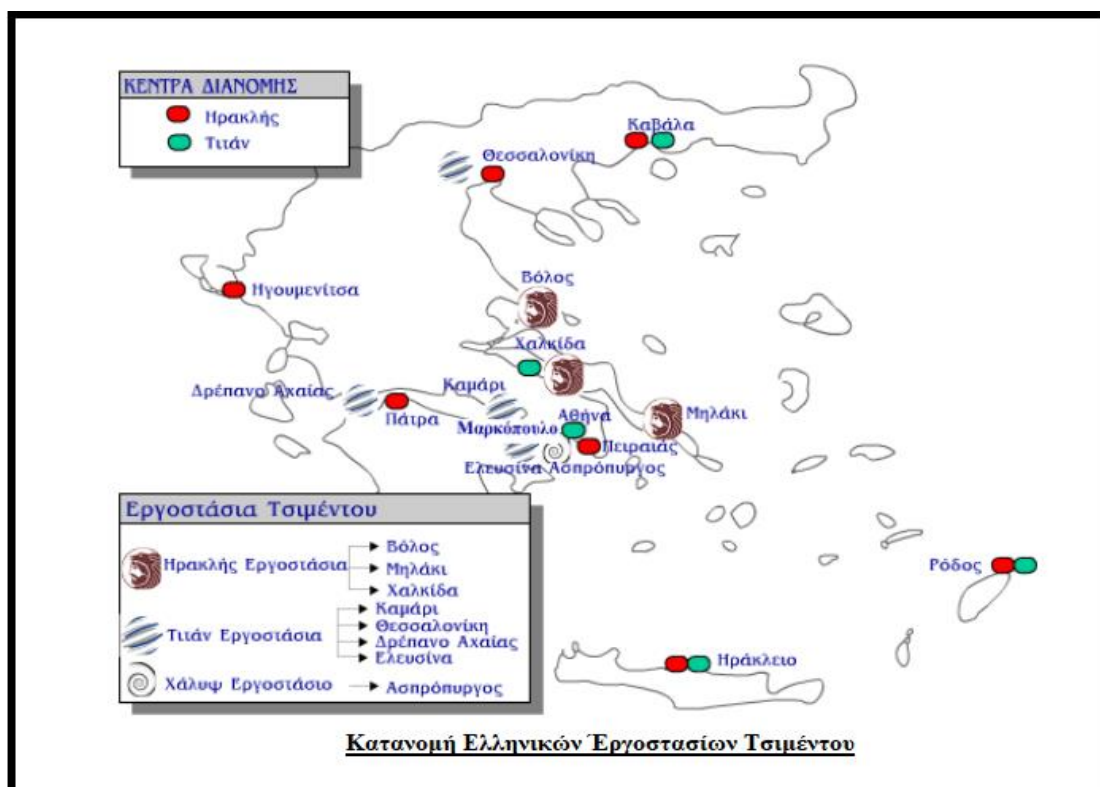
Η συνεχής αύξηση της ζήτησης του τσιμέντου για την κατασκευή διαφόρων τύπων δομικών έργων, είχε σαν άμεση συνέπεια την σημαντική ανάπτυξη του κλάδου, με αποτέλεσμα, πέρα από την κάλυψη των εσωτερικών αναγκών της εγχώριας αγοράς, να δημιουργηθούν οι προϋποθέσεις εξαγωγών, ήδη πριν από το Β' Παγκόσμιο Πόλεμο. Στη μεταπολεμική περίοδο και μέχρι το 1983, οι ρυθμοί ανάπτυξης της τσιμεντοβιομηχανίας, τόσο από πλευράς δυναμικότητας, όσο και από πλευράς τεχνολογικής ανάπτυξης ήσαν ραγδαίοι, ακολουθώντας τις ανάγκες ανάπτυξης και ανοικοδόμησης της χώρας, αλλά και την αυξανόμενη ζήτηση των αγορών εξωτερικού σε κοντινές περιοχές (Περσικός Κόλπος, Ερυθρά Θάλασσα, χώρες Βόρειας και Δυτικής Αφρικής), κυρίως μετά την πρώτη εκτίναξη των τιμών του πετρελαίου το 1973. Η δημιουργία πόρων στις πετρελαιοπαραγωγές χώρες, οδήγησε σε μεγάλους ρυθμούς ανάπτυξης και σε πρώτη φάση, η κάλυψη των αναγκών τους σε τσιμέντο έγινε με εισαγωγές κυρίως από την Ελλάδα ενώ στη συνέχεια προχώρησαν οι ίδιες στην ίδρυση δικών τους τσιμεντοβιομηχανιών. Το τελευταίο, σε συνδυασμό με την οικονομική κρίση των ανεπτυγμένων χωρών λόγω των δύο πετρελαϊκών κρίσεων οδήγησε τις διεθνείς τιμές πώλησης του τσιμέντου σε κάθετη πτώση (για παράδειγμα οι τιμές το 1986 ήταν έως και 50% χαμηλότερες από το 1979). Ωστόσο, οι ελληνικές βιομηχανίες χάρη στην τεχνογνωσία τους, έστρεψαν την προσοχή τους σε νέες αγορές στις ανεπτυγμένες χώρες (ΗΠΑ, χώρες Δυτικής Ευρώπης), αλλά και σε χώρες της Αφρικής και της Ασίας, διατηρώντας την Ελλάδα ως μία από τις ισχυρές χώρες στον τομέα εξαγωγών τσιμέντου. Σήμερα, οι μεγαλύτερες μονάδες παραγωγής τσιμέντου στην Ελλάδα ανήκουν στις εταιρείες ΤΙΤΑΝ Α.Ε. και ΑΓΕΤ ΗΡΑΚΛΗΣ, η οποία το 2001 συγχωνεύτηκε με τα ΤΣΙΜΕΝΤΑ ΧΑΛΚΙΔΟΣ. Οι εταιρείες αυτές, με συνολική ετήσια παραγωγική ικανότητα 13,6 εκατομμύρια τόνους, ελέγχουν το 90-93% της εγχώριας αγοράς τσιμέντου (~45% η κάθε μία) και η εταιρεία ΧΑΛΥΨ με παραγωγική ικανότητα 1 εκατόμυριο τόνους, ελέγχει το 7-10% της αγοράς. Ακολουθεί μια διαγραμματική απεικόνιση της ετήσιας παραγωγικής ικανότητας (%), των τριών προαναφερθέντων τσιμεντοβιομηχανιών.



Εικόνα 1.3 : Ετήσια Παραγωγική % Ικανότητα των Τριών Τσιμεντοβιομηχανιών

<http://www.hcia.gr/el/statistical-elements/production/>

Πιο συγκεκριμένα, η εταιρεία TITAN A.E., διαθέτει 4 εργοστάσια τσιμέντου στην Ελλάδα και 7 στο εξωτερικό. Η εταιρεία ΑΓΕΤ «ΗΡΑΚΛΗΣ», διαθέτει τρία εργοστάσια στην Ελλάδα. Η εταιρεία τσιμέντα «ΧΑΛΥΨ», διαθέτει ένα εργοστάσιο τσιμέντου στον Ασπρόπυργο. Μια σχηματική απεικόνιση της κατανομής των εργοστασίων τσιμέντου στην Ελλάδα, όπως και των κέντρων διανομής τσιμέντου, δίνεται στο παρακάτω διάγραμμα :



Εικόνα 1.4 : Κατανομή Εργοστασίων & Κέντρων Διανομής Τσιμέντου

<http://www.orykta.gr/ekmetalleusi-emploutismos/metallourgikes-diergusies/81-elliniki-tsimentobiomihania>

1.5 Ορισμός και Ορυκτολογική Σύσταση

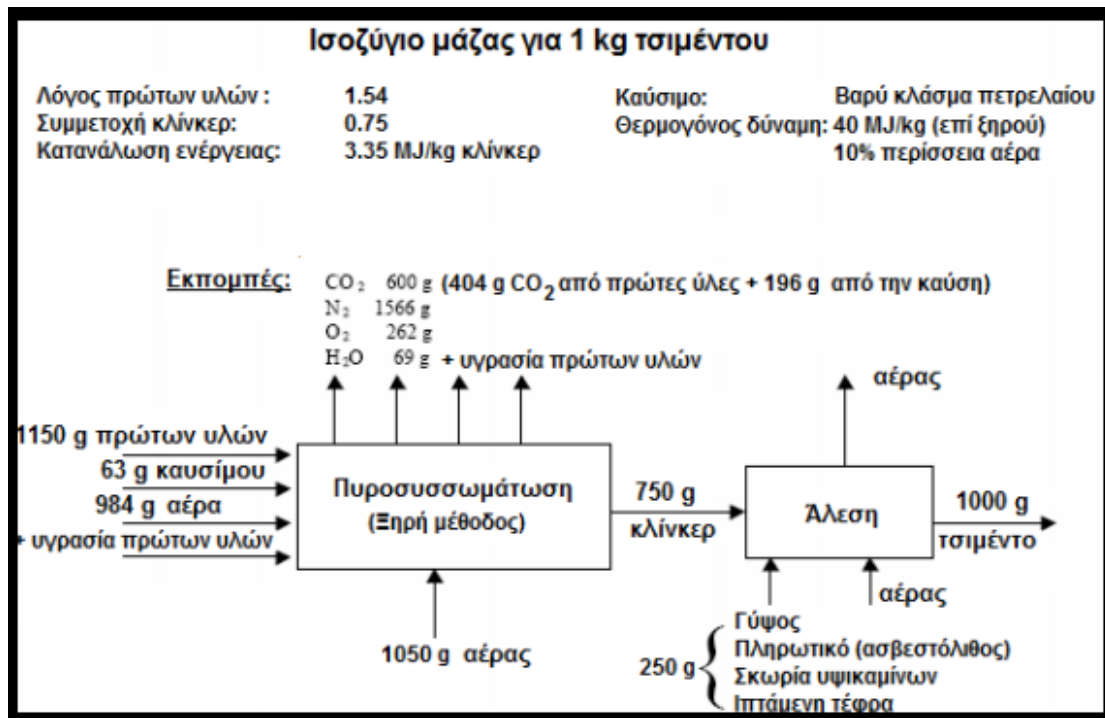
Καταρχάς, πριν από την οποιαδήποτε ανάλυση της ορυκτολογικής σύστασης του κλίνκερ αλλά και των χημικών συστατικών του τσιμέντου, θα πρέπει να τονιστεί ότι για όλες τις ενώσεις που το συνθέτουν, έχουν υιοθετηθεί συντμήσεις στους συμβολισμούς, προκειμένου η οποιαδήποτε επιστημονική μελέτη να δύναται να είναι κατανοητή. Με αυτό τον τρόπο, ιδιαίτερη βαρύτητα δίνεται στην πραγματική τους λειτουργία και στο αποτέλεσμα που αποφέρουν στο μείγμα των πρώτων υλών του κλίνκερ και όχι στον ακριβή τρόπο και τη μακροσκελή καταγραφή τύπων. Οι εν λόγω συμβολισμοί θα χρησιμοποιηθούν κατ' επανάληψη στη συγκεκριμένη διπλωματική εργασία, επομένως για την διευκόλυνση του αναγνώστη παρουσιάζονται παρακάτω :

- **CaO = C**
- **SiO₂ = S**
- **Al₂O₃ = A**
- **Fe₂O₃ = F**
- **H₂O = H**
- **MgO = M**
- **Na₂O = N**
- **SO₃ = Š**
- **CO₂ = Č**

Τα βασικά συστατικά του τσιμέντου από στοιχειακή άποψη είναι το ασβέστιο (Ca), το πυρίτιο (Si), το αργίλιο (Al) και ο σίδηρος (Fe). Τα στοιχεία αυτά, λαμβάνονται από μη μεταλλικές ορυκτές ύλες, όπως οι ασβεστόλιθοι, οι ασβεστολιθικές μάργες, οι σχίστες, οι άργιλοι και άλλα. Για λόγους αριστοποίησης της ποιότητας ή οικονομικότητας της παραγωγικής διαδικασίας, χρησιμοποιούνται και άλλες ύλες, όπως βωξίτης, πυριτική άμμος, καολίνης, αποφρύγματα σιδηροπυρίτη. Τα κύρια επιτρεπόμενα δευτερεύοντα πρόσθετα του τσιμέντου Portland είναι :

- Κοκκοποιημένη σκωρία υψικαμίνου
- Ποζολανικά υλικά
- Φυσική ποζολάνη-Φυσική ψημένη ποζολάνη
- Ιπτάμενες τέφρες
- Πυριτική ιπτάμενη τέφρα
- Ασβεστούχος ιπτάμενη τέφρα
- Ψημένος σχιστόλιθος
- Ασβεστόλιθος
- Πυριτική παιπάλη

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



Εικόνα 1.5 : «Τεχνολογία Παραγωγής Τσιμέντου και Σκυροδέματος», Κ. Γ. Τσακαλάκης

Το τσιμέντο χρησιμοποιείται ευρύτατα σήμερα σε πολλές πρακτικές εφαρμογές, πέρα από την βιομηχανοποιημένη διαδικασία παραγωγής σκυροδέματος, καθώς εκτός από την υψηλή υδραυλικότητα συνδυάζει και υψηλές αντοχές ως υλικό. Το τσιμέντο αποτελεί ένα σύνθετο-επεξεργασμένο προϊόν, δηλαδή σε αντίθεση με άλλες κονίες, είναι βιομηχανικό προϊόν που παρασκευάζεται από τη σύγχρονη όπτηση ασβεστόλιθου και αργίλων. Πιο συγκεκριμένα, παράγεται αναμειγνύοντας διαφορετικές ορυκτές πρώτες ύλες ώστε να επιτευχθούν οι ακριβείς % χημικές αναλογίες σε ασβέστιο, πυρίτιο, αργίλιο και σίδηρο στο τελικό προϊόν. Κατόπιν, θερμαίνοντάς τις ορυκτές πρώτες ύλες σε υψηλή θερμοκρασία, μετατρέπεται στο γνωστό και ως «κλίνκερ τσιμέντου» μεταλλουργικό προϊόν. Επομένως, το κλίνκερ τσιμέντου αποτελεί το προϊόν θερμικής κατεργασίας σε υψηλές θερμοκρασίες ασβεστολιθικών, πυριτικών και σε μικρότερη αναλογία αργιλικών πετρωμάτων. Στη συνέχεια, τα σφαιρίδια του κλίνκερ μαζί με 5% περίπου γύψο συναλέθονται σε κατάλληλους μύλους (σφαιρόμυλοι, κατακόρυφοι) και παράγεται το λεπτομερές υλικό τσιμέντο σε μεγέθη τεμαχίων <90μm (≈50% <45 μm). Το τσιμέντο που χρησιμοποιείται για την παρασκευή του σκυροδέματος, είναι βιομηχανικό κοκκώδες υλικό με υδραυλικές ιδιότητες. Μία σύντομη περιγραφή των φάσεων παραγωγής τσιμέντου από την εξόρυξη των πρώτων υλών ως το τελικό προϊόν είναι η ακόλουθη :

α) Εξόρυξη ασβεστολιθικών και αργιλικών πετρωμάτων χωριστά. Τα πετρώματα αυτά περνούν από θραυστήρες, ώστε να τεμαχιστούν και να αποκτήσουν διάμετρο μερικών εκατοστών.

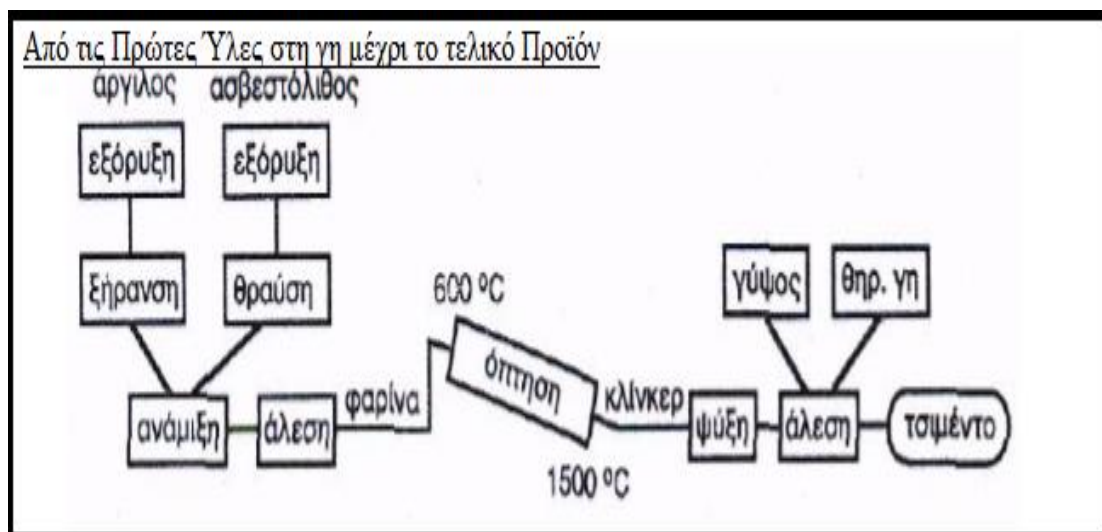
β) Μετά την έξοδο τους από τους θραυστήρες, γίνεται ανάμειξη των αναγκαίων πρώτων υλών σε σωρούς (προομοιογενοποίηση).

γ) Έπειτα, το μίγμα των πρώτων υλών αλέθεται σε μύλους άλεσης ώστε να αποκτήσουν διάμετρο λίγων μικρών (μm). Το προϊόν της άλεσης, λεπτόκοκκο μείγμα ασβεστολιθικής και αργιλοπυριτικής σύστασης, αποθηκεύεται σε σιλό και ονομάζεται φαρίνα.

δ) Το μείγμα εισάγεται στο επάνω άκρο κυλινδρικής καμίνου, η οποία περιστρέφεται αργά γύρω από τον άξονα της. Η αναγκαία θερμότητα παράγεται από καυστήρα πετρελαίου, τοποθετούμενη στο κάτω άκρο της. Η θερμοκρασία μέσα στην κάμινο είναι περίπου 600 °C στο επάνω άκρο και φτάνει στους 1500 °C στο κάτω άκρο, που είναι και το σημείο εξόδου των προϊόντων (σφαιρίδια κλίνκερ). Τα προϊόντα της οπτήσεως ονομάζονται διεθνώς clinker. Έχουν διάμετρο λίγων εκατοστών, χρώμα μαυροπράσινο και αποτελούν, κατά κάποιο τρόπο, τα πετρώματα του τσιμέντου.

ε) Τα προϊόντα αυτά (σφαιρίδια clinker), αλέθονται και αποκτούν τη γνωστή μορφή του τσιμέντου. Το υλικό αυτό, όπως προκύπτει από την άλεση των clinker, ονομάζεται «τσιμέντο Πόρτλαντ».

Παρακάτω, παρουσιάζεται μια σχηματική απεικόνιση της διαδικασίας παραγωγής του τσιμέντου Πόρτλαντ :



Εικόνα 1.6 : «Τεχνολογία Παραγωγής Τσιμέντου και Σκυροδέματος», NTUA OPEN COURSES

Η απαίτηση σε ασβέστιο, μπορεί να καλυφθεί χάρη στη χρήση ασβεστολίθου υψηλής περιεκτικότητας ή αντίστοιχης ασβεστιτικής πρώτης ύλης και αργίλων, λάσπη ή σχιστολίθου, σαν μια πηγή του μεγαλύτερου μέρους του απαιτούμενου πυριτίου και αργιλίου.

Όπως προαναφέρθηκε, το τελικό προϊόν του τσιμέντου παράγεται με την λεπτομερή άλεση περίπου 95% κλίνκερ τσιμέντου και με 5% γύψο (ή ανυδρίτη), το οποίο βοηθάει στον έλεγχο του χρόνου πήξης του τσιμέντου. Η ποιότητα του παραγόμενου κλίνκερ τσιμέντου σχετίζεται άμεσα με την χημική σύσταση των πρώτων υλών που χρησιμοποιούνται. Κι' αυτό διότι το 80-90% της τροφοδοσίας της πρώτης ύλης στην κάμινο είναι ασβεστολιθικό υλικό (CaCO_3). Η αργιλική πρώτη ύλη αντιστοιχεί περίπου στο 10-15% του τσιμέντου, αν και οι ακριβείς % συστάσεις μπορεί να ποικίλουν από κλίνκερ σε κλίνκερ. Το ανθρακικό μαγνήσιο (MgCO_3), το οποίο πιθανόν να υπάρχει κατά ένα μικρό ποσοστό στο ασβεστολιθικό υλικό, αποτελεί την κύρια ανεπιθύμητη ακαθαρσία (πρόσμιξη). Το ποσοστό του οξειδίου του μαγνησίου (MgO) στο κλίνκερ, δεν θα πρέπει να ξεπερνά το 5% του κλίνκερ και αυτός είναι ο λόγος που πολλοί παραγωγοί προτιμούν μια μέγιστη τιμή της τάξεως του 3%. Κάτι τέτοιο αποκλείει πετρώματα όπως οι δολομίτες ή οι δολομιτικοί ασβεστόλιθοι για την παραγωγή του κλίνκερ τσιμέντου. Ανάμεσα στα άλλα επιβλαβή συστατικά μπορεί επίσης να περιλαμβάνεται η υπερβολική ποσότητα αλκαλίων, για παράδειγμα οξειδίου του νατρίου (Na_2O) ή οξειδίου του καλίου (K_2O), τα οποία είναι μη αποδεκτά λόγω προβλημάτων αντοχής που προκαλούν στο τσιμέντο (εξαιτίας της αντίδρασης ορισμένων αλκαλίων με κάποιες πυριτικές προσμίξεις που οδηγούν σε διόγκωση στο εσωτερικό του τσιμέντου). Το κοινό τσιμέντο Portland είναι το κατά κύριο λόγο παραγόμενο τσιμέντο παγκόσμια. Όπως αναφέρθηκε και σε προηγούμενη ενότητα, ο όρος «τσιμέντο Portland» δημιουργήθηκε από τον εφευρέτη του το 1824, λόγω της σχετικής ομοιότητάς του με το ασβεστολιθικό πέτρωμα της περιοχής Portland, το γνωστό φυσικό πέτρωμα που είχε χρησιμοποιηθεί στην δόμηση. Άλλες ποικιλίες τσιμέντου μπορεί να είναι αυτές της ταχείας πήξης-στερεοποίησης, χαμηλής εκλυόμενης θερμότητας ενυδάτωσης, ανθεκτικότητας σε θειικά άλατα και χαμηλής περιεκτικότητας σε αλκάλια. Επιπλέον, αναμειγμένα κλίνκερ τσιμέντα παράγονται από λεπτοαλεσμένο κοινό τσιμέντο Portland με άλλα δευτερεύοντα συστατικά, όπως σκωρία υψικαμίνου, φυσικές ποζολάνες, μετακαολίνη, πυριτική ιπτάμενη τέφρα, ασβεστιτική ιπτάμενη τέφρα, καθαρό ασβεστόλιθο και πυριτική παιπάλη. Έτσι, για παράδειγμα στην Ευρώπη, αυτοί οι τύποι τσιμέντου έχουν τυποποιηθεί σύμφωνα με το πρότυπο BS EN 197 – 1. Το εν λόγω πρότυπο καλύπτει πέντε βασικούς τύπους τσιμέντου, οι οποίοι χρησιμοποιούνται για την παραγωγή σκυροδέματος, ενώ υποδεικνύει τις σχετικές αναλογίες μεταξύ του clinker τσιμέντου Portland, ενός δεύτερου βασικού συστατικού, της συνήθους διαδικασίας στερεοποίησης του τσιμέντου (διάρκειας 28 ημερών), καθώς και το βαθμό απόκτησης της πρώιμης αντοχής του. Κάθε χώρα παγκοσμίως παρασκευάζει τσιμέντο, χρησιμοποιώντας τις πηγές πρώτων υλών που διαθέτει. Έτσι, ανάλογα με τις υπάρχουσες και χρησιμοποιούμενες πρώτες ύλες δημιουργήθηκαν οι διάφοροι τύποι τσιμέντων που παράγονται παγκοσμίως, όπως το καθαρό ή αμιγές τσιμέντο, το τσιμέντο με ποζολάνη, ιπτάμενη τέφρα πυριτική ή ασβεστιτική, σκωρία υψικαμίνου, πυριτική παιπάλη, ασβεστόλιθο και άλλα.

Στον παρακάτω πίνακα (1.1), παρουσιάζονται οι 5 βασικοί τύποι τσιμέντου για σκυρόδεμα με βάση το πρότυπο BS EN 197 – 1 :

Πίνακας 1.1 : Βασικοί Τύποι Portland Τσιμέντου

| | |
|---|--|
| CEM I Portland Cement | Τσιμέντο τύπου Portland με έως 5% επιρρόσθετες συμπληρωματικές προσμιξεις. Είναι τσιμέντα αμιγή και προέρχονται από συνάλεση κλίνκερ και γύψου |
| CEM II Portland-Composite cement | Τσιμέντο τύπου Portland. Χαρακτηρίζονται τα τσιμέντα που προέρχονται από τη συνάλεση Κλίνκερ – Portland, γύψου και ποζολάνης, φυσικής ή τεχνητής προέλευσης, σε ποσοστά από 6-35% κατά μέγιστο |
| CEM III Blastfurnace Cement | Τσιμέντο τύπου Portland με υψηλότερα ποσοστά σε σκωρία υψικαμίνου. Γι' αυτό και λέγονται σκωριακά τσιμέντα ή σκωριοτσιμέντα. Προέρχονται από την συνάλεση Κλίνκερ, γύψου και σκωρίας μόνο σε ποσοστά 36-95% κατά μέγιστο |
| CEM IV Pozzolanic Cement | Τσιμέντο τύπου Portland με προσθήκη υψηλότερου ποσοστού ποζολάνης. Μπορεί να είναι φυσική ή ψημμένη, η ιπτάμενη τέφρα πυριτική ή ασβεστιτική και πυριτική παιπάλη. Δεν επιτρέπεται να περιέχει σκωρία |
| CEM V Composite Cement | Τσιμέντο τύπου Portland με προσθήκη υψηλότερου ποσοστού σε σκωρία υψικαμίνου και ποζολάνη ή ιπτάμενη τέφρα. Δεν επιτρέπεται να περιέχει πυριτική παιπάλη |

1.6 Κατηγορίες Αντοχής Τσιμέντου

Από άποψη αντοχής, τα τσιμέντα κατατάσσονται στις εξής κατηγορίες : 35, 45 και 55. Οι αριθμοί αυτοί, παριστάνουν την αντοχή των τσιμέντων σε MPa όπως προσδιορίζεται συμβατικά σύμφωνα με τον κανονισμό. Έτσι, για παράδειγμα, ένα τσιμέντο I/35 σημαίνει ότι είναι τύπου I και συμβατικής αντοχής 35 MPa. Ο ρυθμός αύξησης της αντοχής του τσιμέντου επιτυγχάνεται συνήθως με αύξηση της λεπτότητας (Blaine). Ένα λεπτόκοκκο τσιμέντο (Blaine = 4000 cm²/g) έχει ταχύτερο ρυθμό αύξησης της αντοχής σε σχέση με ένα χονδροαλεσμένο τσιμέντο, δηλαδή περίπου 2500-3000 cm²/g στην κλίμακα Blaine. Θεωρητικά, οι τύποι των τσιμέντων είναι 9. Οι παραγόμενοι όμως τύποι βέβαια είναι λιγότεροι, γιατί είτε δεν είναι όλοι οι συνδυασμοί πρακτικά εφικτοί είτε δεν είναι απαραίτητοι στην πράξη. Σήμερα στην Ελληνική αγορά, εκτός από μικρή ποσότητα ειδικών τσιμέντων, παράγονται και χρησιμοποιούνται ευρέως τα γνωστά τσιμέντα Πόρτλαντ που συνοπτικά αναφέρονται παρακάτω :

1. Τσιμέντο Πόρτλαντ – I/45 : Παρουσιάζει γρήγορη ανάπτυξη αντοχών και είναι κατάλληλο για την κατασκευή σκυροδεμάτων υψηλών κατηγοριών και δομικών στοιχείων που απαιτούν γρήγορο ξεκαλούπωμα (προκατασκευή και προεντεταμένο σκυρόδεμα).
2. Τσιμέντο Πόρτλαντ – I/55 : Ανάλογες χρήσεις με αυτές του I/45 αλλά με καλύτερες επιδόσεις στην ανάπτυξη αντοχών.
3. Τσιμέντο Πόρτλαντ με Ποζολάνη – II/35 : Γνωστό στην αγορά με την ονομασία "κοινό τσιμέντο" ή II 35. Χρησιμοποιείται σε συνήθεις κατασκευές. Η ανάπτυξη των αντοχών του είναι βραδύτερη συγκριτικά με τους τύπους I, αλλά λόγω της παρουσίας ποζολανικών υλικών στη σύνθεσή του, συνεχίζονται να αυξάνουν μακροχρόνια οι αντοχές του σκυροδέματος με αποτέλεσμα την αύξηση της ανθεκτικότητάς του. Το σκυρόδεμα που παρασκευάζεται με το τσιμέντο αυτό, παρουσιάζει μειωμένη ανάπτυξη θερμοκρασιών (χαμηλή θερμότητα ενυδάτωσης), μειωμένη διαπερατότητα και αυξημένη ανθεκτικότητα στα θειικά άλατα, το θαλασσινό νερό και σε διάφορα διαβρωτικά περιβάλλοντα (χρήση σε λιμενικά έργα).
4. Τσιμέντο Πόρτλαντ με Πουζολάνη – II/45 (ΠΥΑ 2000) : Χρησιμοποιείται κυρίως σε έργα της ΔΕΗ (φράγματα, σήραγγες). Είναι τσιμέντο ανάλογο του II/35 και έχει βελτιωμένα τα ειδικά χαρακτηριστικά και το ρυθμό ανάπτυξης των αντοχών έναντι του II/35. Είναι κατάλληλο για χρήση και σε λιμενικά έργα.
5. Τσιμέντο Πόρτλαντ ανθεκτικό στα θειικά – IV/55 : Το σκυρόδεμα που παρασκευάζεται με το τσιμέντο αυτό, παρουσιάζει ισχυρή αντίσταση στις προσβολές από τα θειικά άλατα και το θαλασσινό νερό. Ειδικότερα, η χρήση του για σκυροδετήσεις με αυξημένο βαθμό χημικής προσβολής καθορίζεται από τον Κανονισμό Τεχνολογίας Σκυροδέματος.
6. Τσιμέντο Πόρτλαντ Λευκό – I/55 : Κύριο χαρακτηριστικό του είναι η λευκότητα. Έχει ιδιότητες και επιδόσεις αντίστοιχες με αυτές του τσιμέντου I/55 και χρησιμοποιείται στην πλακοποιία, στην κατασκευή διακοσμητικών στοιχείων, μωσαϊκών δαπέδων και άλλα.

1.6.1 Κατάταξη με Βάση τις Ιδιότητές Του

Δύο από τις βασικές ιδιότητες του τσιμέντου, η **ταχύτητα πήξης** και η **αντοχή σε θλίψη**, αποτελούν βασικά κριτήρια για την κατάταξη των τσιμέντων σε διάφορες κατηγορίες. Με βάση την **ταχύτητα πήξης**, τα τσιμέντα διακρίνονται σε :

- 1) Τσιμέντα ταχείας πήξης ή αργιλικά, στα οποία η πήξη συμπληρώνεται σε διάστημα μικρότερο της μισής ώρας. Είναι πλουσιότερα σε οξείδιο του αργιλίου (Al_2O_3), δηλαδή στην φάση C_3A .
- 2) Συνήθη τσιμέντα, με χρόνο πήξης που κυμαίνεται μεταξύ 6-8 ωρών.

3) Τσιμέντα βραδείας πήξης ή πυριτικά, στα οποία η πήξη αρχίζει μετά τις 8 ώρες. Είναι πλουσιότερα σε οξείδιο του πυριτίου (SiO₂).

Με βάση την **αντοχή σε θλίψη**, τα τσιμέντα κατατάσσονται :

A) Κοινό τσιμέντο. Η αντοχή σε θλίψη του δοκιμίου θα πρέπει να είναι τουλάχιστον της τάξεως των 27 MPa.

B) Τσιμέντο υψηλής αντοχής. Η αντοχή σε θλίψη του δοκιμίου θα πρέπει να είναι τουλάχιστον της τάξεως των 40 MPa.

Γ) Τσιμέντο ειδικής παραγγελίας υψηλής αντοχής. Η αντοχή των τσιμέντων αυτών καθορίζεται με ειδική παραγγελία.

1.6.2 Ποσότητα Τσιμέντου

Η ποσότητα του τσιμέντου στο σκυρόδεμα εξαρτάται κυρίως από :

- Την κατηγορία του παρασκευαζομένου σκυροδέματος.
- Την ποιότητα του τσιμέντου.
- Το μέγεθος των κόκκων του τσιμέντου (λεπτότητα αλέσεως).

Ενδεικτικές ποσότητες τσιμέντου ανά κατηγορία σκυροδέματος, για ένα κυβικό μέτρο (m³) σκυροδέματος, παρουσιάζονται στον παρακάτω πίνακα (1.2) :

Πίνακας 1.2 : Ποσότητες Τσιμέντου στο Σκυρόδεμα σε kg / m³

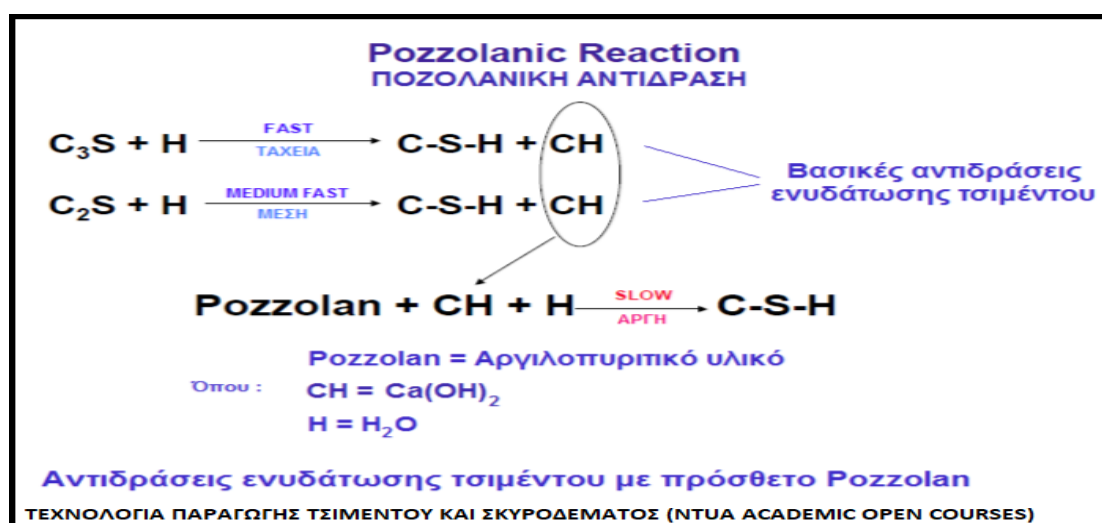
| a/a | Κατηγορία Σκυροδέματος | Ποσότητα τσιμέντου σε kg / m³ σκυροδέματος |
|------------|-------------------------------|--|
| 1 | C8 | 240 - 250 |
| 2 | C12 | 280 - 300 |
| 3 | C16 | 300 - 350 |
| 4 | C20 | 350 - 400 |

Στο σκυρόδεμα πρέπει να περιέχεται η απαιτούμενη και συγχρόνως η μικρότερη δυνατή ποσότητα τσιμέντου, ώστε να είναι δυνατόν να επιτευχθεί η απαιτούμενη θλιπτική αντοχή και να προστατεύονται οι οπλισμοί από την διάβρωση, αλλά ταυτόχρονα να έχει όσο το δυνατόν μικρότερο κόστος παραγωγής του σκυροδέματος.

1.7 Δευτερεύοντα Συστατικά κατά τη Χρήση του Τσιμέντου / Σύνθετα Τσιμέντα

1.7.1 Ποζολάνες

Όπως αναφέρθηκε και σε προηγούμενη ενότητα, η ονομασία ποζολάνη προήλθε από την περιοχή Pozzuoli της Ιταλίας, όπου οι Ρωμαίοι είχαν ανακαλύψει ότι το έδαφος της περιοχής παρουσίαζε υδραυλικές ιδιότητες. Οι Ρωμαίοι, χρησιμοποιούσαν γαίες της περιοχής τους στα κονιάματά τους. Η ποζολάνη είναι ένα πυριτικό ή ακριβέστερα αργιλοπυριτικό υλικό, το οποίο από μόνο του δεν έχει υδραυλικές ιδιότητες, δηλαδή δεν ενυδατώνεται και δεν πήζει, έχει όμως την δυνατότητα να ενώνεται με το υδροξείδιο του ασβεστίου Ca(OH)_2 και να σχηματίζει ένυδρες ασβεστοπυριτικές ενώσεις, που με την πάροδο του χρόνου σκληρύνονται και αποκτούν μικρές ή μεγαλύτερες αντοχές. Όταν όμως αλεσθεί σε πολύ μικρό μέγεθος κόκκων (<35-40 μm) και αναμιχθεί με τσιμέντο, υπό την παρουσία νερού, αντιδρά αργά σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, με την υδράσβεστο Ca(OH)_2 , η οποία προκύπτει από τις αντιδράσεις ενυδάτωσης των κύριων συστατικών (φάσεων) του τσιμέντου (C_3S και C_2S) και σχηματίζει ένυδρες ασβεστοπυριτικές ενώσεις (C-S-H), αποκτώντας έτσι υδραυλικές ιδιότητες. Η δράση αυτή οφείλεται κυρίως στο άμορφο πυριτικό υλικό των ποζολανών. Για να χρησιμοποιηθεί μια ποζολάνη για την παρασκευή τσιμέντων τύπου II ή III, πρέπει να ικανοποιεί την δοκιμή δραστηριότητας που προβλέπει ο κανονισμός, δηλαδή να παρουσιάζει συμβατική αντοχή τουλάχιστον 5 MPa. Ως ποζολανικό υλικό χαρακτηρίζεται αυτό που περιέχει ενεργό πυριτικό υλικό, σε ποσοστό >25%, ή αργιλοπυριτικό υλικό και αποτελείται από πολύ λεπτομερή τεμάχια (με μέγεθος συνήθως $\leq 35 \mu\text{m}$), ώστε να παρουσιάζει μεγάλη ειδική επιφάνεια αντίδρασης με το Ca(OH)_2 των αντιδράσεων ενυδάτωσης C_3S και C_2S και τις αλκαλικές ενώσεις του τσιμέντου. Οι αντιδράσεις που διέπουν την ποζολανική αντίδραση ακολουθούν παρακάτω (εικόνα 1.7) :



Εικόνα 1.7 Ποζολανική Αντίδραση, «Τεχνολογία Παραγωγής Τσιμέντου και Σκυροδέματος»

Από τις παραπάνω αντιδράσεις σχηματίζονται ένυδρες ασβεστοπυριτικές ή ασβεστο-αργιλοπυριτικές ενώσεις τύπου γέλης (δηλαδή ενώσεις ζελατινοειδούς μορφής - gel). Ως ποζολανικά υλικά θεωρούνται όχι μόνο αυτά που έχουν ορυκτή προέλευση (ηφαιστειακές τέφρες, ελαφρόπετρα, ηφαιστειακοί τόφοι κλπ.), αλλά και βιομηχανικά παραπροϊόντα (πυριτική παιπάλη ή ατμοί πυριτίας-silica fume, σκωρία υψικαμίνων-GGBFS). Επίσης, ως ποζολάνες μπορούν να θεωρηθούν και τα ανόργανα κατάλοιπα (ιπτάμενες τέφρες από ορυκτούς άνθρακες, τέφρα καύσης φλοιού ρυζιού), δηλαδή τα παραπροϊόντα της καύσης υλικών οργανικής προέλευσης, αρκεί να έχουν παρεμφερή ορυκτολογική σύσταση με τις φυσικές ποζολάνες, κατάλληλο μέγεθος τεμαχίων μετά την άλεση και να μην έχουν υπολειπόμενο άνθρακα. Η χρήση της ποζολάνης στο μείγμα του κλίνκερ για παραγωγή τσιμέντου έχει πολυδιάστατα οφέλη για τις κατασκευές. Ενδεικτικά μερικά από αυτά :

1) Υπάρχουν καταρχάς θετικές οικονομικές επιπτώσεις, μιας και οι ποζολάνες αντικαθιστούν μεγαλύτερες ποσότητες από το πιο δαπανηρό κλίνκερ τσιμέντου, οπότε προκύπτει μικρότερο κόστος κατ' όγκο.

2) Μειώνεται η θερμότητα ενυδάτωσης, κι' αυτό διότι η αντίδραση μεταξύ ποζολανών και του ελεύθερου Ca(OH)_2 εκλύει λιγότερη θερμότητα, με αποτέλεσμα τη μείωση πιθανών ρωγματώσεων από υπερβολική έκλυση θερμότητας, όταν μέρος του κοινού τσιμέντου υποκαθίσταται από ποζολάνες (ειδικά τσιμέντα).

3) Οι ποζολάνες αντικαθιστούν (σε ορισμένες περιπτώσεις) τετραπλάσια μάζα τσιμέντου, παράγοντας τελικά σκληρότερο σκυρόδεμα, οπότε προκύπτουν λιγότερο ογκώδεις κατασκευές οι οποίες μπορούν να φέρουν το ίδιο φορτίο.

4) Μεγαλύτερη αντοχή, αφού οι ποζολάνες συνεχίζουν να αντιδρούν με το ελεύθερο Ca(OH)_2 , αυξάνοντας την αντοχή σε βάθος χρόνου, συμβάλλοντας έτσι στο φαινόμενο της «αυτοΐασης» του ασθενώς ρωγματωμένου σκυροδέματος μέσω της αργής και «ήπιας» διόγκωσης.

5) Επίσης, παρέχουν μειωμένη διαπερατότητα, από τη στιγμή που η δημιουργία δομής αυξημένης πυκνότητας και η συνεχιζόμενη ποζολανική δράση, (δέσμευση του ελεύθερου Ca(OH)_2) μειώνει την περατότητα και την απώλεια νερού μέσω εξίδρωσης.

6) Αύξηση της αντοχής σε τριβή και θλίψη : Η χρησιμοποίηση ποζολανών αυξάνει την αντοχή στην τριβή και σε θλίψη, λόγω δημιουργίας πυκνότερης δομής, μικρότερης διαπερατότητας και ανθεκτικότερης σε βάθος χρόνου.

7) Πολύ μικρή δυνατότητα διάχυσης ιόντων χλωρίου : Οι ποζολάνες, λόγω της δημιουργίας δομής αυξημένης πυκνότητας (μειωμένη διαπερατότητα) παρουσιάζουν μεγάλη αντίσταση στο θαλασσινό νερό.

8) Αυξημένη αντίσταση σε θειϊκές ενώσεις : Οι ποζολάνες δεσμεύουν το ελεύθερο Ca(OH)_2 , το οποίο διαφορετικά θα μπορούσε να αντιδράσει με τα θειϊκά και να προκαλέσει καταστροφική διόγκωση (εττρινγκίτης)..

9) Αυξημένη αντίσταση στη διεξαγωγή της αντίδρασης με το πυριτικό των αδρανών : Οι ποζολάνες δεσμεύουν τα αλκάλια του τσιμέντου, τα οποία θα μπορούσαν να αντιδράσουν με το SiO_2 των αδρανών υλικών και να προκληθεί καταστροφική διόγκωση μέσω της αντίδρασης ASR (Alkali Silica Reaction-αναλύεται παρακάτω)

Όλα σχεδόν τα πλεονεκτήματα τεχνικής φύσης από τη χρήση των ποζολανών στο τσιμέντο βασίζονται στη διεξαγωγή της ποζολανικής αντίδρασης, δηλαδή στην ένωση ή δέσμευση του Ca(OH)_2 από το δραστικό πυριτικό του ποζολανικού υλικού. Το παραγόμενο Ca(OH)_2 αλλιώς θα αντιδρούσε :

- Για παράδειγμα με τις θειϊκές ενώσεις, προς σχηματισμό εττρινγκίτη προκαλώντας ανεπιθύμητη διόγκωση ή σε βάθος χρόνου με το δραστικό πυριτικό των αδρανών μέσω της αντίδρασης ASR (alkali silica reaction), προκαλώντας βαθμιαία διόγκωση της ζελατινοειδούς ένωσης λόγω της υγρασίας των πόρων, τάσεις και ρωγματώσεις των αδρανών με τελικό αποτέλεσμα τη καταστροφή του σκυροδέματος.
- Το ποζολανικό υλικό έχει στην περίπτωση αυτή αποτρεπτική «ικανότητα» στην παραγωγή διογκωμένων προϊόντων (εττρινγκίτης, ASR και άλλα), λόγω της σχετικά ταχύτερης αντίδρασης του Ca(OH)_2 με το δραστικό πυριτικό του ποζολανικού υλικού και δέσμευσής του.
- Ταυτοχρόνως, η μικρότερη εκλυόμενη θερμότητα κατά την ενυδάτωση του σύνθετου ποζολανικού τσιμέντου προκαλεί μικρότερη πιθανότητα ρωγματώσεων και των επακόλουθων προβλημάτων στο σκυρόδεμα.
- Επίσης, σημαντικό πλεονέκτημα θεωρείται η «ήπια» διόγκωση που προκύπτει από την ποζολανική αντίδραση και μειώνει το πορώδες - περατότητα του σκυροδέματος. Έτσι, προστατεύεται από τη διείσδυση βλαπτικών χημικών ενώσεων με αποκατάσταση των μικρορωγματώσεων, δηλαδή συμβάλλει στο φαινόμενο της «αυτοίαισης» και την προστασία του οπλισμού του σκυροδέματος.

Στην Ελλάδα, ποζολάνη εξορύσσεται κυρίως στη Μήλο τα κοιτάσματα της οποίας έχουν προκύψει ως αποτέλεσμα ηφαιστειακής δράσης και έντονων τεκτονικών δυνάμεων. Ενεργά ορυχεία ποζολάνης βρίσκονται επίσης στην Κίμωλο, στη νήσο Γυαλί στα Δωδεκάνησα και στην επαρχία Αριδαίας της Πέλλας, ενώ παλαιότερα μεγάλες ποσότητες θηραϊκής γης

(ποζολανικό υλικό ηφαιστειακής προέλευσης) εξορύχθηκε στο σύμπλεγμα των νησιών της Θήρας. Αξίζει να αναφερθεί ότι η θηραϊκή γη χρησιμοποιήθηκε από τις ελληνικές βιομηχανίες τσιμέντου ως πρόσμικτο ποζολανικό υλικό τσιμέντου από το 1930 περίπου. Εξαιτίας των ποζολανικών της ιδιοτήτων, μετά από άλεση, χρησιμοποιείται στη βιομηχανία τσιμέντου και σκυροδέματος και στην παραγωγή εξαιρετικά ανθεκτικών κονιαμάτων για δομικά στοιχεία.

1.7.2 Ιπτάμενη Τέφρα (στο τσιμέντο)

Ιπτάμενη τέφρα ονομάζονται τα σε λεπτομερή καταμερισμό κατάλοιπα που προκύπτουν από την καύση γαιανθράκων ή λιγνιτών, τα οποία συλλέγονται κατά την έξοδο των αερίων καύσης από τις καπνοδόχους των ατμοηλεκτρικών σταθμών με τα ηλεκτροστατικά φίλτρα. Η δραστηριότητα των τεφρών οφείλεται στη μεγάλη περιεκτικότητα σε SiO_2 , Al_2O_3 και CaO . Οι δύο πρώτες ενώσεις προσδίδουν στην τέφρα ποζολανικές ιδιότητες, ενώ το οξείδιο του ασβεστίου (CaO), υδραυλικές ιδιότητες. Η τέφρα που παράγεται με καύση άνθρακα σε διάφορα εργοστάσια, προέρχεται πολλές φορές από σχιστόλιθους, οι οποίοι σχετίζονται με τον άνθρακα που πρόκειται να χρησιμοποιηθεί για την παραγωγή τσιμέντου, αποτελώντας επομένως την πηγή συμπληρωματικής προσθήκης του αργιλίου και του πυριτίου, στοιχεία απαραίτητα για την δημιουργία του κλίνκερ. Επιπρόσθετα, προκειμένου να υποβοηθηθεί ο έλεγχος της σύνθεσης του κλίνκερ, είναι επιθυμητό, ο άνθρακας που προέρχεται από μία πηγή, με δεδομένη σταθερή ποσότητα και σύσταση τέφρας, να χρησιμοποιείται σε μια καθορισμένη χρονική στιγμή στην παραγωγική διαδικασία κλίνκερ τσιμέντου. Ο άνθρακας πρέπει να είναι κατάλληλα αλεσμένος, έτσι ώστε να εξασφαλίζεται ότι η τέφρα θα ενσωματωθεί ομοιόμορφα στο κλίνκερ.

Σε περίπτωση ανεπαρκούς προετοιμασίας του άνθρακα, αυτό μπορεί να οδηγήσει στην πτώση της χονδροειδούς τέφρας πάνω στην επιφάνεια των ήδη σχηματισμένων οξειδίων-κόκκων, κάτι που εύκολα οδηγεί στην ανεπιτυχή εξάλειψη της μεγάλης χημικής ανισορροπίας μεταξύ του πυρήνα των οξειδίων με την επιφάνειά τους στο κλίνκερ τσιμέντο, απαραίτητη προϋπόθεση (η χημική ισορροπία) για την κατάλληλοτητα του ως προϊόν. Τα ποσοτά % της τέφρας σε ασφαλτούχους άνθρακες που εξορύσσονται στο Ηνωμένο Βασίλειο κυμαίνονται σε εύρος 5-20%, αλλά σε ορισμένες χώρες, μπορεί να χρησιμοποιείται λιγνίτης με πάνω από 30% τέφρα. Η χημική σύνθεση της τέφρας του άνθρακα που χρησιμοποιείται κατά την παραγωγή κλίνκερ τσιμέντου ποικίλλει σημαντικά παγκοσμίως.

Παρόλο που η χρήση πετρελαίου ή φυσικού αερίου απομακρύνει το πρόβλημα της αναγκαίας χρήσης τέφρας, η επιλογή της, βασίζεται βασίζεται κατά κύριο λόγο στο χαμηλό της κόστος, εκτός από την περίπτωση του λευκού τσιμέντου, για το οποίο χρησιμοποιείται άνθρακας, του οποίου η τέφρα έχει πολύ υψηλή περιεκτικότητα σε σίδηρο. Τόσο ο άνθρακας, όσο και το πετρέλαιο, συνεισφέρουν ένα ποσοστό θείου, όπου εμφανίζεται με τη μορφή θεικών αλάτων

στο κλίνκερ. Στην Ελλάδα, ιπτάμενη τέφρα παράγεται στους θερμοηλεκτρικούς σταθμούς της Δ.Ε.Η. στην Πτολεμαΐδα και στη Μεγαλόπολη.

Κατά την χρήση της τέφρας στην παραγωγή τσιμέντου, παρουσιάζονται ορισμένα αναπόφευκτα προβλήματα λόγω των διαφορών τους στη χημική και ορυκτολογική σύσταση, την κοκκομετρία και την περιεκτικότητα σε ελεύθερο οξείδιο του ασβεστίου και οξείδιο του θείου, παράγοντες που αποτελούν σοβαρό πρόβλημα και η επίλυσή τους προϋποθέτει συνεχείς επεμβάσεις και ελέγχους στη ροή των υλικών, προκειμένου το τσιμέντο να είναι πάντοτε μέσα στις προδιαγραφές. Έτσι, για την χρησιμοποίηση της ιπτάμενης τέφρας κατά την άλεση του τσιμέντου, απαιτείται ένα καλά οργανωμένο σύστημα ποιοτικού ελέγχου, που συνοδεύεται από ένα ευέλικτο σύστημα διορθωτικών επεμβάσεων κατά τη διάρκεια της παραγωγής, με σκοπό να απαλείφονται με επιτυχία οι δυσμενείς επιδράσεις και οι ποιοτικές αποκλίσεις που μπορεί να προκληθούν στο τσιμέντο. Το ακριβές ποσοστό της προσθήκης της τέφρας στο τσιμέντο, αποτελεί ιδιαιτερότητα και ορίζεται αφού συνεκτιμηθούν όλοι οι παράγοντες, όπως :

1. Οι ισχύοντες κανονισμοί κατά χώρα.
2. Η φύση και οι ιδιότητες της τέφρας.
3. Οι χρήσεις για τις οποίες προορίζεται το τσιμέντο.
4. Η παραγωγική διαδικασία του τσιμέντου Portland.
5. Η εξοικονόμηση ενέργειας λόγω της προσθήκης της τέφρας.

Ενδεικτικά, κάποιοι έλεγχοι ποιότητας χημικής σύστασης της εισερχόμενης τέφρας :

- **Τα θειικά SO₃** : Πρέπει να ελέγχονται γιατί αν υπερβαίνουν το προκαθορισμένο όριο του SO₃, προκαλούν δυσμενείς επιπτώσεις στις αντοχές και στην πήξη του τσιμέντου.
- **Το αδιάλυτο υπόλειμμα (Α.Υ.)**. Εκφράζει το δραστικό μέρος του υλικού και συμμετέχει σε σημαντικό βαθμό στο αδιάλυτο υπόλειμμα του τσιμέντου. Κατά συνέπεια οι διακυμάνσεις του στην ιπτάμενη τέφρα σημαίνουν διακύμανση της δραστικότητας του τσιμέντου.
- **Την απώλεια πύρωσης (Α.Π.)** : Εκφράζει τον περιεχόμενο άκαυστο άνθρακα, ο οποίος μειώνει τη δραστικότητα του υλικού και κατά τον ίδιο τρόπο επηρεάζεται η δραστικότητα του τσιμέντου.

- **Το ελεύθερο οξείδιο του ασβεστίου (CaO_f)** : επιδρά στη σταθερότητα του όγκου του τσιμέντου, αφού μέρος του δεσμεύει νερό και μετατρέπεται σε Ca(OH)₂, το οποίο όταν διασπάται δίνει αυξημένες απώλειες πύρωσης.
- **Την κοκκομετρία της** : Οι τιμές R90, R200 που είναι ενδεικτικές τις κοκκομετρίας της ιπτάμενης τέφρας, όταν εμφανίζουν αποκλίσεις επηρεάζουν τις λειτουργικές παραμέτρους των μύλων της τσιμεντοβιομηχανίας.

Ένας άλλος παράγοντας που επηρεάζει την χρήση της τέφρας στο τσιμέντο, είναι το συνολικό κόστος της, το οποίο περιλαμβάνει το κόστος αγοράς, μεταφοράς αλλά και επεξεργασίας. Στην Ελλάδα, η ιπτάμενη τέφρα χρησιμοποιείται εδώ και πολλά χρόνια από την ελληνική τσιμεντοβιομηχανία για την παραγωγή τσιμέντου τύπου Π-35. Τα πλεονεκτήματα από την χρήση της ιπτάμενης τέφρας στην παραγωγή κλίνκερ τσιμέντου, είναι πολυδιάστατης φύσεως, καθώς ευνοούν την παραγωγική διαδικασία με διάφορους τρόπους, όπως οι ακόλουθοι :

- Μειώνονται οι εκπομπές διοξειδίου του άνθρακα από την αντικατάσταση ποσότητας τσιμέντου σε διάφορες εφαρμογές.
- Παρουσιάζονται σημαντικά οικονομικά οφέλη για τους τελικούς χρήστες, λόγω του χαμηλού της κόστους που συνεπάγεται συμβολή στην οικονομική ανάπτυξη
- Μειώνεται το συνολικό κόστος παραγωγής ενέργειας από την εκμετάλλευσή της (ιπτάμενης τέφρας)

1.7.3 Γύψος

Η γύψος, ενώ δεν αποτελεί μία εκ των κύριων πρώτων υλών στο κλίνκερ στην τροφοδοσία της περιστροφικής καμίνου, παρόλα αυτά προστίθεται κατά την άλεση του κλίνκερ, αποτελώντας ουσιαστικά ρυθμιστή της πήξης του. Προστίθεται στο κλίνκερ στο στάδιο της άλεσης του τσιμέντου, συνήθως σε ποσοστό 5-6%, αναλόγως της καθαρότητας που χρειάζεται να επιτευχθεί. Το ποσοστό της προσθήκης του μπορεί να υπολογιστεί από την περιεκτικότητα σε θειικά άλατα των δύο υλικών, ενώ η γύψος γενικότερα δεν θα υποστεί κάποια περαιτέρω επεξεργασία, αλλά θα χρησιμοποιηθεί στο κλίνκερ όπως λαμβάνεται. Σε επίπεδο ακαθαρσιών, μπορεί να περιέχει ανυδρίτη, αργιλικό υλικό, χαλαζία και ασβεστίτη, ενώ αυτές μπορεί να βρίσκονται σε διαφορετικά ποσοστά, ανάλογως της πηγής εξόρυξης. Η χρησιμοποιούμενη γύψος είναι προϊόν εξόρυξης, ενώ για τα λευκά τσιμέντα χρησιμοποιείται η καθαρότερη μορφή γύψου του κοιτάσματος. Ένα υλικό πολύ πλούσιο σε φυσικό ανυδρίτη (>70% περίπου) είναι από μόνο του ακατάλληλο για χρήση, εφόσον αυτό το ορυκτό διαλύεται πολύ αργά στο νερό για να μπορεί να επιβραδύνει την ρύθμιση του τσιμέντου επαρκώς.

Σε περιοχές όπου οι υπάρχουσες φυσικές αποθέσεις γύψου δεν είναι επαρκείς, είναι εφικτή η χρήση χημικά τροποποιημένων γύψων. Πρόκειται για υποπροϊόντα μιας σειράς χημικών διεργασιών, στις οποίες η γύψος προκύπτει ως παραπροϊόν σε κάποια αντίδραση εξουδετέρωσης όξινων θεϊκών διαλυμάτων με υδροξείδιο του ασβεστίου Ca(OH)_2 . Κατά κύριο λόγο χρησιμοποιείται η μικροκρυσταλλική μορφή ανυδρίτη, ο οποίος προκύπτει και ο οποίος είναι πιο γρήγορα και εύκολα διαλυτός από τον φυσικό ανυδρίτη και έτσι μπορεί να χρησιμοποιηθεί άμεσα. Ωστόσο, η χρήση αυτών των άλλων παραπροϊόντων θα εξαρτηθεί από το αν ικανοποιείται η προϋπόθεση του να μην είναι πάρα πολύ μολυσμένα από κατάλοιπα ενός προϊόντος της χημικής διαδικασίας, όπως για παράδειγμα φωσφορικά ιόντα στην παραγωγή φωσφορικού οξέος, τα οποία θα επηρεάσουν τη πήξη και τη σκλήρυνση ενός σκυροδέματος.

1.8 Παραγωγή Τσιμέντου – Κοιτάσματα Πρώτων Υλών - Αποθέσεις

Η διαθεσιμότητα των κατάλληλων πρώτων υλών είναι συνήθως ο καθοριστικός παράγοντας όσον αφορά την τοποθεσία παραγωγής τσιμέντου, η οποία πρέπει να βρίσκεται συνήθως σε κοντινή απόσταση από ασβεστολιθικά κοιτάσματα και ιδεατά, κοντά και σε άλλες τοποθεσίες κύριων πρώτων υλών (άργιλος και γύψος). Ο ασβεστόλιθος, η άργιλος και τα σχιστολιθικά κοιτάσματα αποτελούν κοινές λιθολογικές συστάσεις και είναι ευρέως εξαπλωμένες στις περισσότερες περιοχές του κόσμου. Παρόλα αυτά, τέτοιοι ιζηματογενείς σχηματισμοί μπορεί να διαφέρουν σημαντικά στη χημική τους σύσταση και στο πάχος τους και έτσι πρέπει να ελέγχονται διεξοδικά στο κατά πόσο μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την παραγωγή τσιμέντου σε μεγαλύτερη κλίμακα. Σε γενικές γραμμές απαιτείται μια ενιαία πηγή ασβεστίου, πυριτίου, αργιλίου και σιδήρου με περιεκτικότητες σε οξείδια κατάλληλες για την παραγωγή κλίνκερ. Επειδή όμως τέτοιες πρώτες ύλες δεν είναι άμεσα διαθέσιμες, είναι βασικό να είναι γνωστή η χημική διαφοροποίησή τους εντός του κοιτάσματος, έτσι ώστε να αναπτυχθεί κατάλληλο πρόγραμμα με ανάμειξη διορθωτικών πρώτων υλών ώστε να μπορεί να επιτευχθεί η απαιτούμενη/επιθυμητή μέση χημική σύσταση.

Ωστόσο, η διαδικασία παραγωγής τσιμέντου είναι αξιοσημείωτα ευέλικτη όσον αφορά τις πρώτες ύλες που μπορούν να χρησιμοποιηθούν για να επιτευχθεί η απαιτούμενη χημική σύσταση. Για παράδειγμα, πολλά ασβεστολιθικά κοιτάσματα χαμηλής περιεκτικότητας σε οξείδιο του μαγνησίου (MgO), καλύπτουν εύκολα τις υπάρχουσες απαιτήσεις και έτσι, ένα πλήθος άλλων πρώτων υλών που περιέχουν επίσης οξείδιο του ασβεστίου (CaO) μπορούν να χρησιμοποιηθούν. Εναλλακτικές πρώτες ύλες περιλαμβάνουν μάρμαρα, κιμωλία, σκωρίες υψικαμίνων και άλλα. Το υπερκείμενο των ασβεστολιθικών κοιτασμάτων χρησιμοποιείται επίσης συχνά ως μια πηγή πυριτίου, αργιλίου και σιδήρου. Διάφορα άλλα ορυκτολογικά συστατικά, όπως οξείδια του σιδήρου ως απορρίμματα, πυριτική άμμος και άλλα,

χρησιμοποιούνται μερικές φορές για την ανάμειξη τους σε ένα μείγμα πρώτων υλών, προκειμένου να βελτιστοποιηθεί η χημεία του παραγόμενου τσιμέντου. Η ποικιλία των πρώτων υλών που χρησιμοποιούνται παγκόσμια για παρασκευή του τσιμέντου είναι ευρείας κλίμακας.

1.8.1 Εξόρυξη

Οι πρώτες ύλες που χρησιμοποιούνται για την παραγωγή του τσιμέντου, εξορύσσονται σε μεγάλα λατομεία, με ικανότητα παραγωγής έως και 2,5 εκατομμύρια τόννους το χρόνο. Συνήθως για κάθε τόννο τσιμέντου χρειάζονται $\approx 1,65$ τόννοι πρώτων υλών στις οποίες περιλαμβάνονται και $\approx 0,4$ τόννοι αργίλων. Για την ασφάλεια του ανεφοδιασμού και λειτουργίας της εγκατάστασης, απαιτούνται να υπάρχουν μεγάλα αποθέματα πρώτων υλών, ειδικότερα ασβεστολίθου, σε κοντινή απόσταση από τις μονάδες παραγωγής τσιμέντου. Οι άργιλοι μπορεί να εξορύσσονται στο ίδιο ή σε διπλανά λατομεία ή και να μεταφέρονται από πιο μακρινές τοποθεσίες. Οι πρώτες ύλες που τροφοδοτούν τις μονάδες παραγωγής τσιμέντου, μπορεί να ζητούνται ακόμη και σε ποσότητα 4000 τόννων επί ημερησίας κλίμακας και θα πρέπει να εξετάζεται διεξοδικά η εξασφάλιση απρόσκοπτης λειτουργίας της εγκατάστασης. Γι' αυτό το λόγο, απαιτείται συνεχώς σταθερή και ποιοτική τροφοδοσία και επίσης θα πρέπει να αναπτύσσεται ένα κατάλληλο πρόγραμμα εξόρυξης, ώστε να εξασφαλίζεται ότι πάντοτε θα είναι διαθέσιμη ικανοποιητική ποσότητα τροφοδοσίας πρώτων υλών για τη λειτουργία της εγκατάστασης.

1.8.2 Εναλλακτικές Πρώτες Ύλες Παραγωγής Κλίνκερ

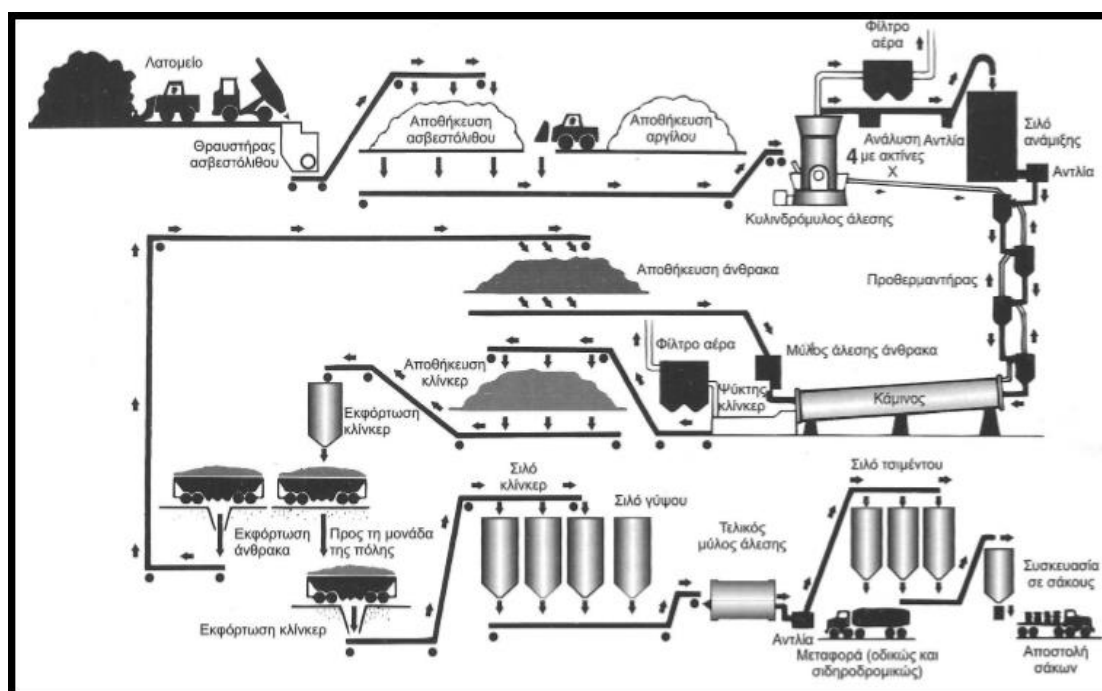
Ο κύριος στόχος της χρήσης των εναλλακτικών πρώτων υλών είναι η βελτιστοποίηση του μίγματος, ώστε να χρησιμοποιηθούν με τον καλύτερο δυνατό τρόπο οι διαθέσιμες πρώτες ύλες. Για την παραγωγή του τσιμέντου μπορούν να χρησιμοποιηθούν μια σειρά ασβεστούχων πρώτων υλών, με τις επικρατούσες να είναι ο ασβεστόλιθος, η κιμωλία ή το μάρμαρο. Στις περισσότερες περιπτώσεις, άλλες πηγές ασβεστίου δεν εμφανίζονται συχνά σε επαρκώς μεγάλες ποσότητες ή έστω σε ποσότητες που θα μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν βοηθητικά. Οι άργιλοι αποτελούν την κύρια πηγή διοξειδίου του πυριτίου, της αλούμινας και των οξειδίων του σιδήρου λόγω του χαμηλού τους κόστους. Ωστόσο, πολύ συχνά οι άργιλοι δεν παρουσιάζουν ομοιομορφία στη χημική σύσταση και η προμήθεια των συμπληρωματικών συστατικών καθίσταται σε κάποιες περιπτώσεις απαραίτητη. Τέτοια συστατικά μπορεί να είναι πυριτική άμμος, ιπτάμενη τέφρα, κονιοποιημένη τέφρα καυσίμων (PFA), οξείδια του σιδήρου και βωξίτης. Το PFA, είναι το ανόργανο παραπροϊόν της καύσης ανθράκων, έχει μεγαλύτερο λόγο αλούμινας προς πυρίτιο από τις αργιλικές ιλύες (mudstones) και επίσης από πετρώματα με χαμηλά ποσοστά σε αλκάλια, γεγονός που επηρεάζει σημαντικά τους δείκτες ποιότητας κλίνκερ και η χρήση τους πρέπει να εξετάζεται προσεκτικά.

Χρησιμοποιείται σε κάποια εργοστάσια τσιμέντου για την προσθήκη αλούμινας, έτσι ώστε να μπορεί να χρησιμοποιηθεί ασβεστόλιθος υψηλότερης περιεκτικότητας σε πυρίτιο. Βοηθάει επίσης στη μείωση των αλκαλίων. Ένα επιπλέον συστατικό που συνεισφέρει στην γενικότερη χημεία της τροφοδοσίας του τσιμέντου είναι η τέφρα από την καύση του άνθρακα. Ωστόσο και εναλλακτικά καύσιμα συνεχώς εμφανίζονται συμβατά για αντικατάσταση των ορυκτών ανθράκων. Η παραγωγή σύνθετων τσιμέντων (composite cements) αυξάνεται σταδιακά. Τέτοιου είδους τσιμέντα μπορεί να περιλαμβάνουν αποκλειστικά ή σε συνδυασμό, ποσοστό PFA, σκωρία υψικαμίνων (παραπροϊόν παραγωγής σιδήρου), ηφαιστειακούς τόφφους (tuffs-ένα είδος ηφαιστειακής πέτρας), καθώς και λειοτριβημένο ασβεστόλιθο. Τα παραπάνω συστατικά λειτουργούν κυρίως ως υποκατάστατα χαμηλού κόστους για το τσιμέντο, έχοντας ως κύριο σκοπό την μείωση της ποσότητας του κλίνκερ τσιμέντου ανά μονάδα παραγόμενου σκυροδέματος. Ωστόσο, η χρήση τους μπορεί να μεταβιβάσει πρόσθετες ιδιότητες στο παραγόμενο προϊόν. Για παράδειγμα τόσο το PFA όσο και η σκωρία, έχουν «καταβυθιστικές» ιδιότητες.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2 : ΧΗΜΙΚΗ ΣΥΣΤΑΣΗ ΚΑΙ ΚΡΥΣΤΑΛΛΙΚΕΣ ΦΑΣΕΙΣ ΤΟΥ ΚΛΙΝΚΕΡ

2.1 Χημική Σύσταση

Προτού αναφερθεί η χημική σύσταση, καθώς και οι κρυσταλλικές φάσεις που συνθέτουν το κλίνκερ, πρώτα θα πρέπει να δοθεί ένα αναλυτικό διάγραμμα ροής της παραγωγικής του διαδικασίας (εικόνα 2.1) :

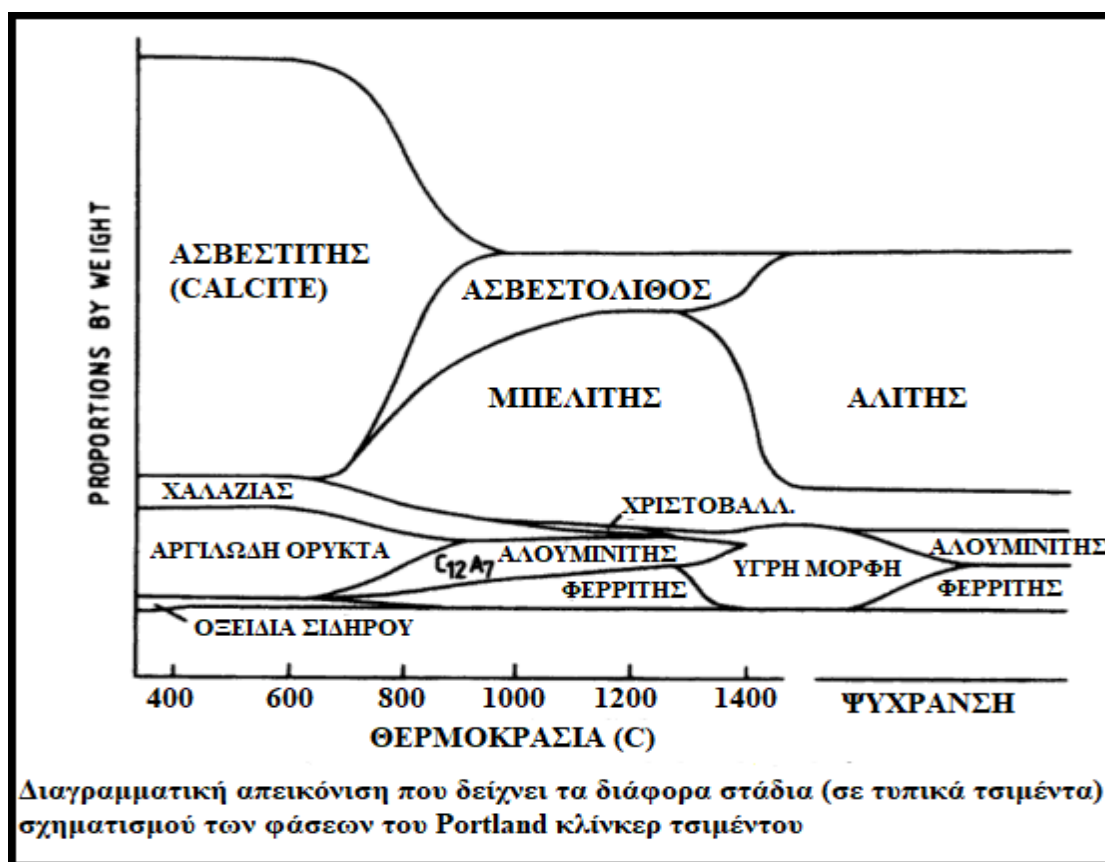


Εικόνα 2.1 : Διάγραμμα Ροής Παραγωγικής Διαδικασίας Κλίνκερ Τσιμέντου, P. Kumar Mehta and Paulo J.M. Monteiro, 2006

Το τσιμέντο Portland παρασκευάζεται με θέρμανση ενός μείγματος ασβεστόλιθου και αργιλικών πετρωμάτων ή άλλα υλικά παρόμοιας σύνθεσης, καθώς και επαρκούς αντιδραστικότητας, τελικά σε θερμοκρασία περίπου 1450°C. Με μια απλή ανάλυση, προκαλείται μερική σύντηξη και παράγονται οξειδία κλίνκερ. Πιο συγκεκριμένα, το κλίνκερ αναμιγνύεται με ένα μικρό ποσοστό γύψου, που ταυτόχρονα θα είναι και ικανοποιητικώς αλεσμένο, προκειμένου να παραχθεί τσιμέντο portland. Η γύψος ρυθμίζει την ταχύτητα πήξης και μπορεί να αντικατασταθεί εν μέρει από άλλες μορφές θεικού ασβεστίου (Ca₂SO₄). Υπάρχουν ωστόσο και κάποια άλλα είδη κλίνκερ τσιμέντου, που επιτρέπουν την προσθήκη και άλλων χημικών ουσιών στο στάδιο της άλεσης. Το κλίνκερ τυπικά έχει ως την ακόλουθη σύνθεση :

- 67% CaO, 22% SiO₂, 5% Al₂O₃, 3% Fe₂O₃ και 3% άλλων συστατικών

Επίσης, περιέχει κανονικά τέσσερις κύριες φάσεις, που ονομάζονται alite (αλίτης), belite (μπελίτης), φάση αργιλικής ένωσης και φάση φερρίτη (αναλύονται στην επόμενη ενότητα). Αρκετές άλλες φάσεις, όπως τα θειικά αλκάλια και το οξείδιο του ασβεστίου (ελεύθερο), βρίσκονται συνήθως σε μικρές ποσότητες. Παρακάτω παρουσιάζεται ένα τυπικό διάγραμμα (εικόνα 2.2) φάσεων, αναλόγως των θερμοκρασιών στις οποίες θα βρεθεί το κλίνκερ τσιμέντο κατά την παραγωγή του :



Εικόνα 2.2 : Στάδια Σχηματισμού Φάσεων Portland Κλίνκερ Τσιμέντου, «Cement Chemistry» Harold F.W. Taylor

2.2 Φάσεις του Κλίνκερ

Καταρχάς, τέσσερα είναι τα βασικά οξείδια που περιλαμβάνονται στο τσιμέντο και αυτά είναι, κατά φθίνουσα σειρά % περιεκτικότητας τα :

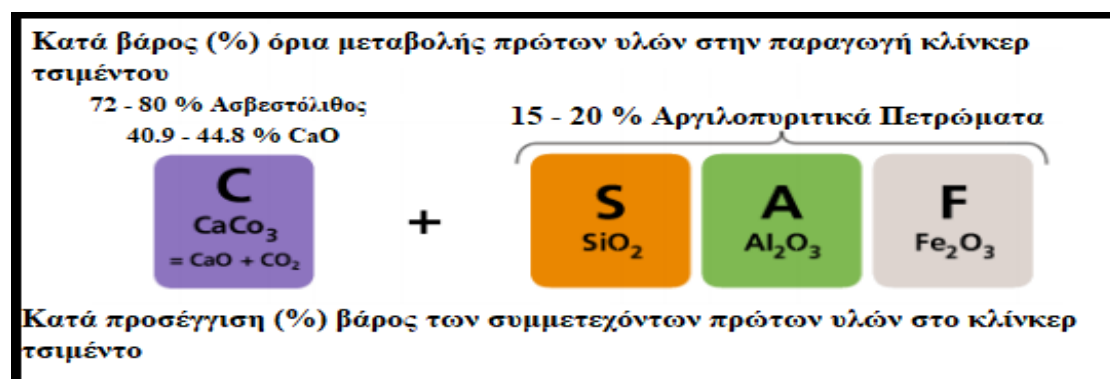
CaO: Οξείδιο του ασβεστίου με κοινή ονομασία «ασβέστης».

SiO₂: Διοξείδιο του πυριτίου και επειδή στην περίπτωση του τσιμέντου είναι άμορφο, πρόκειται για απλή «άμμο».

Al₂O₃: Τριοξείδιο του αργιλίου, με κοινή ονομασία «αλούμινα» και

Fe₂O₃: Τριοξείδιο του τρισθενούς σιδήρου, με κοινή ονομασία «αιματίτης».

Πέρα από αυτά τα οξείδια, προφανώς χρησιμοποιείται και νερό (H₂O), καθώς επίσης μπορεί να υπάρχουν και άλλα οξείδια σε μικρές ποσότητες στο μίγμα του κλίνκερ, όπως SO₃ και Fe₃O₄. Επειδή όμως τις περισσότερες φορές μπορεί να βρίσκονται σε πολύ μικρά % ποσοστά, συνήθως δεν λαμβάνονται υπόψη. Τα παραπάνω παρουσιάζονται και σχηματικά στην παρακάτω εικόνα (εικόνα 2.3), συγκεκριμένα οι χημικές ενώσεις που συμμετέχουν στη δημιουργία του κλίνκερ τσιμέντου :



Εικόνα 2.3 : Χημικές Ενώσεις που συμμετέχουν στη δημιουργία του κλίνκερ τσιμέντου

Ωστόσο, τα τέσσερα οξείδια που αναφέρθηκαν προηγουμένως βρίσκονται πολλές φορές στους κόκκους του τσιμέντου σε πιο σύνθετη μορφή, δημιουργώντας τις λεγόμενες «ορυκτές φάσεις» του. Συγκεκριμένα, υπάρχουν τέσσερα βασικά ορυκτά που υπάρχουν σε έναν κόκκο τσιμέντου portland, τα οποία αποτελούν συνδυασμό των τεσσάρων προαναφερθέντων βασικών οξειδίων :

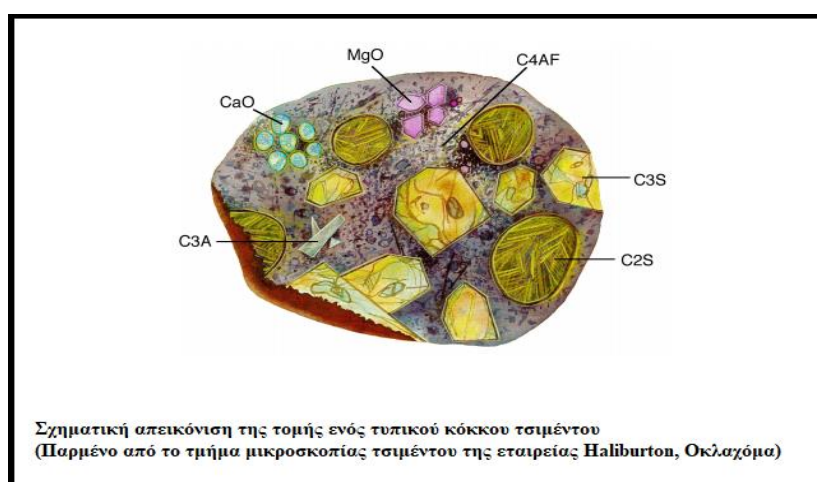
- 1) Πυριτικό τριασβέστιο **Ca₃SiO₅**, το οποίο μπορεί να εκφραστεί και ως **3CaO·SiO₂**
- 2) Πυριτικό διασβέστιο **Ca₂SiO₄**, το οποίο μπορεί να εκφραστεί και ως **2CaO·SiO₂**
- 3) Αργιλικό τριασβέστιο **Ca₃Al₂O₅**, το οποίο μπορεί να εκφραστεί και ως **3CaO·Al₂O₃**
- 4) Αλουμινοφερριτικό ασβέστιο **Ca₄AlnFe₂-nO₇**, το οποίο μπορεί να εκφραστεί και ως **4CaO·Al₂O₃·Fe₂O₃**

Η χημική σύνθεση των προϊόντων-φάσεων του κλίνκερ με τις χαρακτηριστικές ονομασίες τους παρατίθενται στον πίνακα 2.1 :

Πίνακας 2.1 : Φάσεις του Κλίνκερ

| | | | | |
|------------------------------|---------|---|-----------------------|----------|
| Πυριτικό Τριασβέστιο | Alite | $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ (Ca_3SiO_5) | C_3S | 45 – 65% |
| Πυριτικό Διασβέστιο | Belite | $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ (Ca_2SiO_4) | C_2S | 15 – 35% |
| Αργιλικό Τριασβέστιο | Celite | $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ ($\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_5$) | C_3A | 4 – 14% |
| Σιδηρο-αργιλικό Τετρασβέστιο | Ferrite | $4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ | C_4AF | 10 – 18% |

Κάθε μία από αυτές τις ενώσεις προσδίδει και μια διαφορετική ιδιότητα στο κλίνκερ. Για την σκλήρυνση-ρύθμιση του τσιμέντου ευθύνεται η ενυδάτωση των ορυκτών φάσεων του πυριτικού ασβεστίου, του αλουμινο-ασβεστίου, καθώς και του αλουμινοφερρικού ασβεστίου. Με το λόγο $\text{C}_3\text{S}/\text{C}_2\text{S}$, προσδιορίζεται η ταχύτητα ρύθμισης-πήξης του τσιμέντου, ενώ ταχύτερη πήξη παρουσιάζεται σε υψηλότερα ποσοστά C_3S . Χαμηλότερα ποσοστά σε C_3A ευνοούν την απόκτηση αντοχής στα θειικά άλατα. Υψηλότερες ποσότητες φερρίτη οδηγούν σε βραδύτερη ενυδάτωση. Η φάση φερρίτη δίνει το καστανό γκρι χρώμα στα τσιμέντα, ενώ λευκά είναι τα τσιμέντα με χαμηλή περιεκτικότητα σε C_4AF . Το C_4AF , σχηματίζει μια συνεχή φάση γύρω από άλλες ορυκτές φάσεις (κρυσταλλίτες ορυκτών), καθώς το τμήμα του που περιέχει σίδηρο, δρα ως παράγοντας εκτόνωσης της ροής στην περιστροφική κάμμο, κατά την διαδικασία παραγωγής τσιμέντου και πρόκειται και για την τελευταία φάση που θα στερεοποιηθεί γύρω από τις άλλες. Παρακάτω, στην εικόνα 2.4 παρουσιάζεται ένας τυπικός κόκκος κλίνκερ :



Εικόνα 2.4 : Τομή Τυπικού Κόκκου Κλίνκερ

Αξίζει να σημειωθεί ότι ένας τυχαίος κόκκος τσιμέντου δεν θα έχει την ίδια κοκκομετρία - το ίδιο μέγεθος, ή θα περιέχει απαραίτητα την ίδια ποσότητα ορυκτών φάσεων με τον επόμενο κόκκο. Η ετερογένεια δεν υπάρχει μόνο μέσα σε ένα δεδομένο σωματίδιο-κόκκο, αλλά εκτείνεται από κόκκους σε κόκκους, από παρτίδα σε παρτίδα, από κάμινο σε κάμινο. Υπάρχουν και άλλα οξειδία που επηρεάζουν την συμπεριφορά του τσιμέντου και μεταξύ άλλων μπορεί να είναι SO_3 , MgO , Na_2O , και K_2O . Ωστόσο επειδή τις περισσότερες φορές είναι σε πολύ μικρές ποσότητες εν συγκρίσει με τις φάσεις C_2S , C_3S , C_3A και C_4AF , γι' αυτό τον λόγο δεν φαίνονται και στην απεικόνιση της κρυσταλλικής δομής ενός κόκκου τσιμέντου. Για τον λεπτομερή καθορισμό της σύστασης όλων των περιεχόμενων οξειδίων, σε διάφορα στάδια του ποιοτικού ελέγχου της παραγωγής του τσιμέντου, είναι δυνατόν να εφαρμοστούν οι παρακάτω μέθοδοι :

- Χημική Ανάλυση
- Περίθλαση Ακτίνων X
- Οπτική Μικροσκοπία
- Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης και Ανάλυση με Ενεργειακή Διασπορά Ακτίνων X
- Διαφορική Θερμική Ανάλυση
- Επιλεκτική Διαλυτοποίηση

Για κάθε μία από τις τέσσερις κύριες φάσεις, καθώς και για μερικές άλλες, θα πρέπει να γίνει αναφορά διεξοδικά. Οι περισσότερες μελέτες ωστόσο έχουν καταλήξει σε μία γενικώς αποδεκτή σύσταση των τεσσάρων αυτών βασικών φάσεων του κλίνκερ (αλίτη, μπελίτη, σελίτη, φερρίτη). Η πιο χαρακτηριστική σύσταση των φάσεων ενός τυπικού κλίνκερ τσιμέντου παρουσιάζεται στην εικόνα 2.5 :

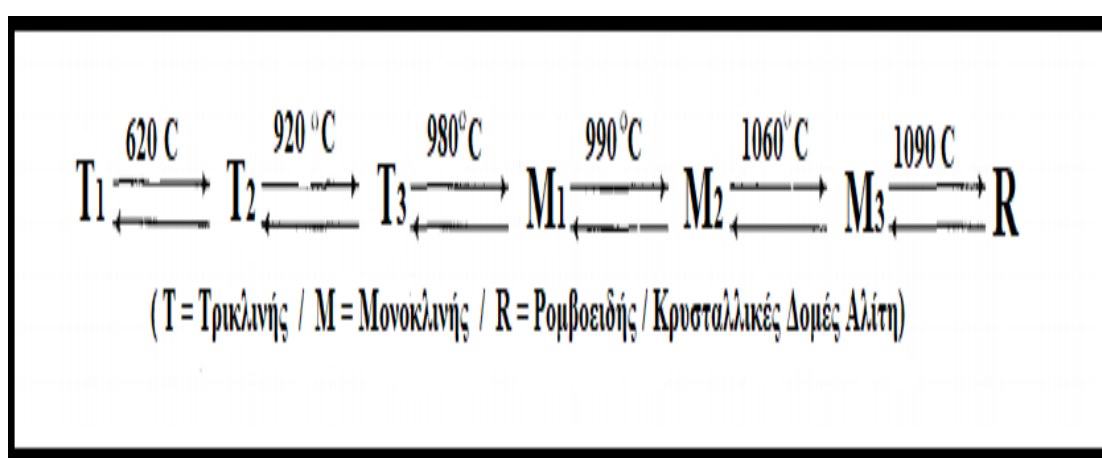
| ΤΥΠΙΚΗ ΔΟΜΗ ΚΡΥΣΤΑΛΛΙΚΩΝ ΦΑΣΕΩΝ ΚΛΙΝΚΕΡ ΤΣΙΜΕΝΤΟΥ | | | | | | | | | | | | |
|---|----------|-------------------|-----|--------------------------------|------------------|-------------------------------|-----------------|------------------|------|------------------|--------------------------------|--------------------------------|
| | Φάσεις : | Na ₂ O | MgO | Al ₂ O ₃ | SiO ₂ | P ₂ O ₅ | SO ₃ | K ₂ O | CaO | TiO ₂ | Mn ₂ O ₃ | Fe ₂ O ₃ |
| 1) Αλίτης | 1 | 0.1 | 1.1 | 1.0 | 25.2 | 0.2 | 0.0 | 0.1 | 71.6 | 0.0 | 0.0 | 0.7 |
| 2) Μπελίτης | 2 | 0.1 | 0.5 | 2.1 | 31.5 | 0.2 | 0.1 | 0.9 | 63.5 | 0.2 | 0.0 | 0.9 |
| 3) Aluminate (Κυβική) | 3 | 1.0 | 1.4 | 31.3 | 3.7 | 0.0 | 0.0 | 0.7 | 56.6 | 0.2 | 0.0 | 5.1 |
| 4) Aluminate (Ορθορομβική) | 4 | 0.6 | 1.2 | 28.9 | 4.3 | 0.0 | 0.0 | 4.0 | 53.9 | 0.5 | 0.0 | 6.6 |
| 5) Aluminate (Χαμηλό Fe) | 5 | 0.4 | 1.0 | 33.8 | 4.6 | 0.0 | 0.0 | 0.5 | 58.1 | 0.6 | 0.0 | 1.0 |
| 6) Φερρίτης | 6 | 0.1 | 3.0 | 21.9 | 3.6 | 0.0 | 0.0 | 0.2 | 47.5 | 1.6 | 0.7 | 21.4 |
| 7) Φερρίτης (Χαμηλό Fe) | 7 | 0.1 | 2.8 | 15.2 | 3.5 | 0.0 | 0.0 | 0.2 | 46.0 | 1.7 | 0.7 | 29.8 |

("Cement Chemistry", Harold F.W. Taylor)

Εικόνα 2.5 : Τυπική Δομή Κρυσταλλικών Φάσεων Κλίνκερ Τσιμέντου

2.2.1 Alite (Αλίτης - Πυριτικό Τριασβέστιο) - C₃S

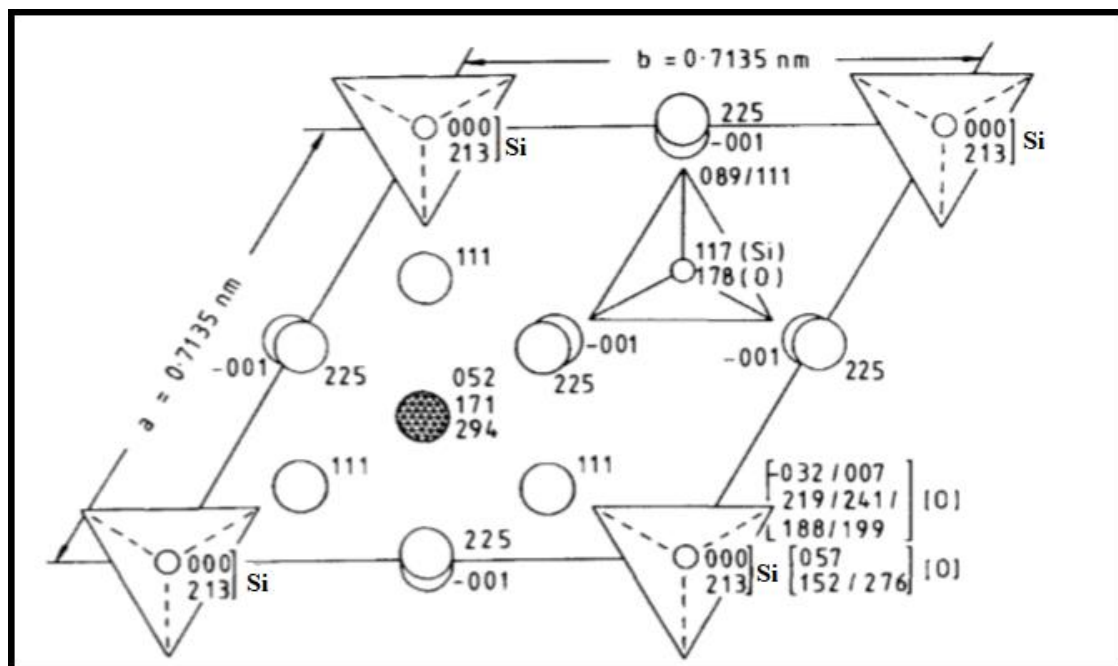
Πρόκειται για το πιο σημαντικό συστατικό όλων των κοινών τσιμέντων Portland, εκ των οποίων το 50-70% είναι πυριτικό τριασβέστιο (Ca, SiO) με μια τροποποίηση στη σύνθεση και στη κρυσταλλική δομή του, και παίρνει τον συμβολισμό C₃S. Κατά την θέρμανσή του, το καθαρό C₃S, υπόκειται μία σειρά αντιστρεπτών μεταβατικών κρυσταλλικών φάσεων, οι οποίες έχουν ανιχνευθεί μέσω διαφορικής θερμικής ανάλυσης (DTA), οπτικής μικροσκοπίας μεγάλης θερμοκρασίας, καθώς και μέσω περίθλασης ακτίνων X (XRD). Παρακάτω, στην εικόνα 2.6, παρουσιάζονται οι κρυσταλλικές δομές, στις οποίες θα βρεθεί ο αλίτης, αναλόγως της εκάστοτε θερμοκρασίας :



Εικόνα 2.6 : Κρυσταλλικές Δομές Αλίτη, «Cement Chemistry», Harold F.W. Taylor

Το καθαρό προϊόν του αλίτη, όταν ψύχεται σε θερμοκρασία δωματίου, είναι τρικλινούς κρυσταλλικής δομής. Κατά την παραγωγή του κλίνκερ, λόγω της ενσωμάτωσης ξένων κατιόντων, ιδιαίτερα Mg²⁺, Al³⁺ και Fe³⁺, η υπάρχουσα μορφή του είναι κατά κύριο λόγο μονοκλινής. Ο Jeffery έκανε μια πρώτη εκτίμηση της κρυσταλλικής δομής του αλίτη. Έδειξε ότι κρυσταλλικές δομές, πλέον γνωστές ως R (ρομβοειδής), T (τρικλινής), καθώς και M (μονοκλινής), είχαν στην πραγματικότητα αρκετές ομοιότητες μεταξύ τους και στη συνέχεια κατάφερε να καθορίσει την ακριβή ψευδο-δομή, η οποία θα είχε στοιχεία και από τις τρεις, προκειμένου να περιγράψει επιτυχώς την δομή του αλίτη. Δημιουργείται από τα ιόντα Ca²⁺, SiO₄⁴⁻ και O²⁻, με το τελευταίο να είναι αποκλειστικά δεσμευμένο μονάχα με έξι ιόντα Ca²⁺. Με την πάροδο των ετών, οι δομές T, M και R αναλύθηκαν με μεγαλύτερη ακρίβεια. Έχει πλέον διαπιστωθεί πως όλες οι γνωστές πλέον δομές του αλίτη (C₃S) έχουν μια συγκεκριμένη γεωμετρία, όσον αφορά τα ιόντα Ca²⁺ και O²⁻ των ατόμων του πυριτίου, αλλά διαφέρουν αξιοσημείωτα στους προσανατολισμούς των ιόντων SiO₄⁴⁻ (τετράεδρα), τα οποία σε αρκετές περιπτώσεις βρίσκονται σε αταξία.

Μια χαρακτηριστική κρυσταλλική δομή τύπου R (ρομβοειδής) παρουσιάζεται παρακάτω, στην εικόνα 2.7 :



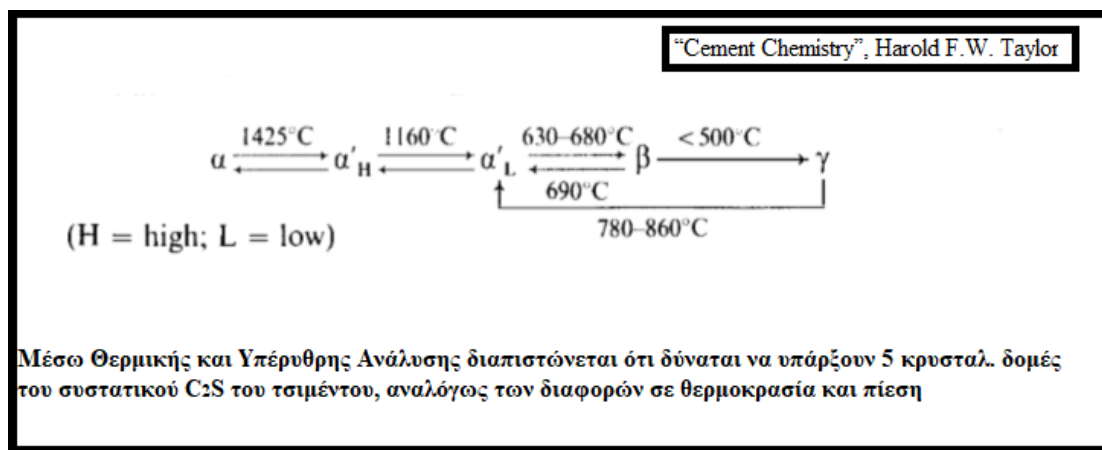
Εικόνα 2.7 : Ρομβοειδής Δομή Αλίτη «Cement Chemistry», Harold F.W. Taylor

Αν και η παραπάνω δομή του αλίτη δεν παρουσιάζει 100% πιθανότητα ύπαρξης σε αυτή την συγκεκριμένη μορφή, μιας και αποτελεί ψευδο-δομή, ωστόσο πρόκειται για ένα αντιπροσωπευτικό δείγμα της μικροδομής του κατά την παραγωγική διαδικασία του κλίνκερ τσιμέντου. Αν και υπάρχει βιβλιογραφία με όλες τις πιθανές γεωμετρίες του αλίτη, σε επίπεδο μικροδομής (πολυμορφισμός), η πλήρης ανάλυσή τους δεν αποτελεί στόχο αυτής της διπλωματικής εργασίας. Σε γενικές γραμμές, στο στάδιο της παραγωγικής διαδικασίας το C_3S αποτελείται κατά ~73.7% από CaO και 26.3% από SiO_2 . Οι αλίτες, στο κλίνκερ τσιμέντο, μπορεί επίσης να περιέχουν 3-4% ακαθαρσίες, όπως για παράδειγμα διάφορα οξείδια τα οποία δεν παρουσιάζονται στο αρχικό καθαρό προϊόν, όπως MgO .

Όσον αφορά τις ιδιότητές του σε μακροσκοπικό επίπεδο, αντιδρά σχετικά γρήγορα με το νερό και στα κανονικά τσιμέντα Portland, μεταξύ των κύριων φάσεων της σύστασης του κλίνκερ, αποτελεί την πιο σημαντική για την ανάπτυξη της αντοχής του τσιμέντου, ειδικότερα όταν γίνεται αναφορά στη συμπεριφορά του τσιμέντου στην περίοδο των 28 πρώτων ημερών.

2.2.2 Belite (Μπελίτης - Πυριτικό Διασβέστιο) - C₂S :

Ο «μπελίτης», ως συστατικό, αποτελεί το 15-30% των κανονικών κλίνκερ τσιμέντων Portland και παίρνει τον συμβολισμό C₂S. Πρόκειται για πυριτικό διασβέστιο (Ca, SiO₂), που έχει όμως τροποποιηθεί μέσω ενσωμάτωσης ξένων ιόντων και που κανονικά υπάρχει πλήρως ή σε μεγάλο βαθμό ως πολυμορφισμός τύπου P. Σε γενικές γραμμές, πέρα από την κρυσταλλική δομή του μπελίτη στο τσιμέντο, οι περισσότερες έρευνες έχουν καταλήξει σε κοινά ποσοστά, όσον αφορά την χημική σύστασή του. Οι μπελίτες σε λευκό κλίνκερ τσιμέντο περιέχουν 34.9% SiO₂ και 65.1% CaO. Περιέχουν βέβαια και άλλα συστατικά, για παράδειγμα 4-6% ακαθαρσίες οξειδίων, με τα κύρια από αυτά να είναι το Al₂O₃ και το Fe₂O₃. Γενικά, οι συνθέσεις του κλίνκερ, δείχνουν αναλογίες άλλων ατόμων προς το οξυγόνο, πάνω από την ορισμένη θεωρητική τιμή του 0,75. Ωστόσο, όπως προαναφέρθηκε, η κρυσταλλική δομή του C₂S είναι ιδιαίτερα πυκνά στοιβαγμένη για την δυνατότητα ύπαρξης ενδιάμεσων ιόντων και το πιο πιθανό είναι πως οι κενές θέσεις θα δημιουργούνται στις θέσεις του οξυγόνου και ταυτόχρονα με μεταθέσεις άλλων ατόμων σε διαφορετικές θέσεις, για την ισορροπία του κρυσταλλικού πλέγματος. Παρακάτω, στην εικόνα 2.8, παρουσιάζονται οι κρυσταλλικές δομές στις οποίες μπορεί να μεταπέσει ο μπελίτης, αναλόγως των διαφοροποιήσεων στη θερμοκρασία και στην πίεση :



Εικόνα 2.8 : Κρυσταλλικές Δομές Μπελίτη, «Cement Chemistry», Harold F.W. Taylor

Οι πέντε κρυσταλλικές δομές που αναφέρονται παραπάνω είναι συγκεκριμένα τύπου α , α'_{H} , α'_{L} , β και γ . Οι δομές όλων των παραπάνω τύπων του μπελίτη σχηματίζονται χάρη στα ιόντα Ca²⁺, καθώς και SiO₄⁴⁻. Προφανώς, δεν είναι εφικτό να παραμείνουν σταθερές όλες οι παραπάνω δομές σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, όπως η δομή γ -C₂S, εκτός και εάν επέμβουμε με την χρήση ξένων ιόντων στην σταθεροποίησή του. Η δομή-μορφή γ -C₂S, είναι παρόμοια με αυτή του ολιβίνη, (Mg,Fe)₂SiO₄, δηλαδή το ασβέστιο ορίζεται οκταεδρικά.

Ιδιαίτερη αναφορά γίνεται στην εν λόγω δομή, μιας και είναι πολύ σημαντική για τη βιομηχανία και την δημιουργία ενός καλύτερου προϊόντος κλίνκερ τσιμέντου. Οι κόκκοι του μπελίτη στο κλίνκερ τσιμέντο τύπου Portland, συχνά εμφανίζονται σύνθετοι με πορώδη δομή. Έχουν επιπλέον μελετηθεί για μεγάλο χρονικό διάστημα από εργαζόμενους που χρησιμοποιούν τεχνικές συμβατικής μικροσκοπίας φωτός, για τη διαπίστωση της παραπάνω πρότασης. Για την πλήρη αποσαφήνιση της δομής του μπελίτη χρησιμοποιήθηκαν και άλλες μέθοδοι, όπως XRD (περίθλαση ακτίνων X), καθώς και CED (crystal electron diffraction).

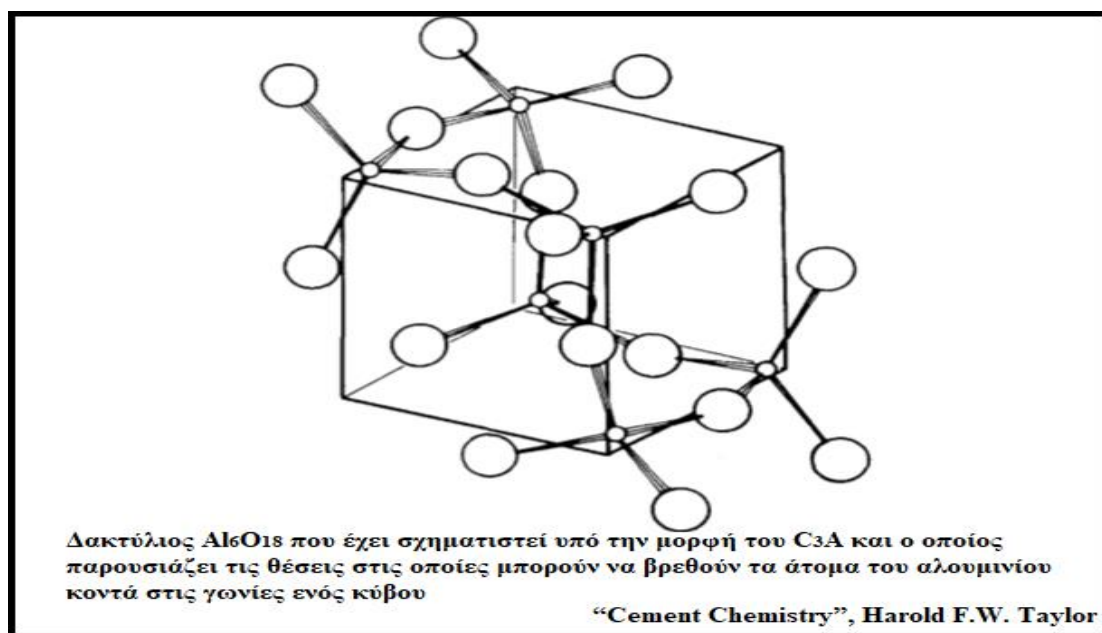
Ένας πολύ κοινός τύπος κόκκων μπελίτη σε κλίνκερ παραγωγής, ονομάζεται μπελίτης τύπου I, είναι στρογγυλεμένος, τυπικά σε κλίμακα 20-40 μm σε μέση διάσταση και παρουσιάζει δύο ή περισσότερες σειρές παράλληλων αυλακώσεων. Οι κόκκοι του μπελίτη τύπου I, είναι αυτοί που έχουν κρυσταλλωθεί απευθείας από την υγρή μορφή, σε θερμοκρασίες πάνω από περίπου 1420°C και έτσι αποκτούν την δομή α-C₂S. Επιπλέον, όσον αφορά την μικροδομή του μπελίτη, έχει παρατηρηθεί πως οι κρύσταλλοί του παρουσιάζουν μόνο μία μορφή ραβδώσεων και η συμπεριφορά τους στο ανακλώμενο φως δείχνει ότι πρόκειται για κρυστάλλους ακανόνιστου σχήματος. Έχουν χαρακτηριστεί ως μπελίτες τύπου II, ενώ η παρουσία τους είναι πιο σπάνια στο σύγχρονο προϊόν του κλίνκερ.

Όσον αφορά στις ιδιότητές του σε επίπεδο μακροδομής, αντιδρά αργά με το νερό, συμβάλλοντας έτσι ελάχιστα στην αύξηση της αντοχής του σκυροδέματος κατά τη διάρκεια των πρώτων 28 ημερών, αλλά ουσιαστικά συμβάλλει στην περαιτέρω αύξηση της αντοχής του, παράγοντας που εμφανίζεται σε μεταγενέστερες ηλικίες στο σκυρόδεμα. Για αυτό και με την πάροδο ενός χρόνου, οι αντοχές που μπορούν να ληφθούν από καθαρό «αλίτη» και καθαρό «μπελίτη», είναι περίπου ίδιες υπό συγκρίσιμες συνθήκες, παράμετρος πολύ σημαντική για την ποιότητα του τελικού προϊόντος.

2.2.3 Celite (Αργιλικό Τριασβέστιο) / Φάση Αλουμινίου - C₃A :

Η φάση του αργιλίου (αργιλικό τριασβέστιο), αποτελεί το 5-10% των περισσότερων κοινών τσιμέντων, χωρίς να παρουσιάζει κάποια ξεχωριστή ιδιότητα στα τσιμέντα Portland και παίρνει τον συμβολισμό C₃A. Πρόκειται για αργιλικό τριασβέστιο (Ca₃Al₂O₆), το οποίο έχει ουσιαστικά υποστεί σημαντικές τροποποιήσεις στη σύνθεσή του και μερικές φορές και στη δομή του με την ενσωμάτωση ξένων ιόντων, ιδιαίτερα Si⁴⁺, Fe, Na⁺ και K⁺. Συγκεκριμένα, στο κλίνκερ τσιμέντου αποτελεί την λεγόμενη «φάση του αλουμινίου». Όσον αφορά την κρυσταλλική του δομή, οι πιθανές του μορφές μπορεί να είναι η κυβική, η ορθορομβική και η μονοκλινή. Ωστόσο από χημικής απόψεως, το καθαρό C₃A δεν παρουσιάζει πολυμορφισμό και έτσι μπορεί να θεωρηθεί ότι είναι κυβικής δομής, με $a = 1.5623\text{nm}$ και $Z = 24$. Η δομή του σχηματίζεται από ιόντα Ca²⁺, καθώς και από 6 δακτυλίους τετραέδρων AlO₄, δημιουργώντας έτσι τον γενικότερο χημικό τύπο Al₆O₁₈.

Αυτοί οι δακτύλιοι είναι στοιβαγμένοι τέτοιο τρόπο ώστε τα ιόντα του αλουμινίου να τοποθετούνται στις έξι γωνίες ενός κύβου. Το μοναδιαίο κελί, δηλαδή η μικρότερη δομική μονάδα-κύβος που δημιουργεί την κρυσταλλική φάση C_3A , αποτελείται από 64 «υποκελιά», με το καθένα από αυτά να έχει ακμή 0.3816nm. Μεταξύ αυτών των «υποκελιών», 8 καταλαμβάνονται από δακτυλίους Al_6O_{18} . Η εικόνα 2.9 παρουσιάζει το αναφερόμενο κρυσταλλικό κελί :



Εικόνα 2.9 : Κρυσταλλικό Κελί C_3A , «Cement Chemistry», Harold F.W. Taylor

Όσον αφορά τα ιόντα Ca^{2+} , αυτά εμφανίζονται στα κέντρα της δομής κάποιων από τα υπόλοιπα «υποκελιά», καθώς και κοντά στις γωνίες των άλλων. Οι δεσμοί αυτών των ιόντων που βρίσκονται κοντά στις γωνίες δημιουργούν μια οκταεδρική δομή, ενώ αυτή των ατόμων στα κέντρα του σώματος είναι ακανόνιστη, με 5 ή 6 άτομα οξυγόνου μεγέθους 0.28 nm. Επιπλέον, η δομή C_3A μπορεί να ενσωματώσει και ιόντα Na^+ μέσω υποκατάστασης Ca^{2+} , συγκεκριμένα με την έγκλειση ενός δευτέρου ιόντος Na^+ σε μια άλλη κενή περιοχή, δίνοντας με αυτό τον τρόπο στερεά διαλύματα με γενικό τύπο $Na_{2x}Ca_{3-x}Al_2O_6$. Έχει διαπιστωθεί επίσης, ότι η διευθέτηση της δομής δεν αλλάζει εάν το ποσοστό του Na_2O δεν ξεπεράσει το ανώτατο όριο του 1%, συνθήκη που θα δυσχαίρνε τις επιθυμητές χημικές ιδιότητες του κλίνκερ σε περίπτωση που ήταν μεγαλύτερες. Αναφορικά με την φάση του C_3A στο τσιμέντο, τα κλίνκερ παραγωγής έχουν βρεθεί ότι περιέχουν κυβικές ή ορθορομβικές μορφές της φάσης του αλουμινίου, αποκλειστικά ή και σε συνδυασμό. Μέχρι σήμερα βέβαια δεν έχει παρατηρηθεί κάποια μορφή μονοκλινούς διευθέτησης στην κρυσταλλική του δομή. Η ορθορομβική δομή είναι επίσης γνωστή ως πρισματική, με σκοτεινό ενδιάμεσο υλικό και είναι μερικές φορές ψευδο-τετραγωνική.

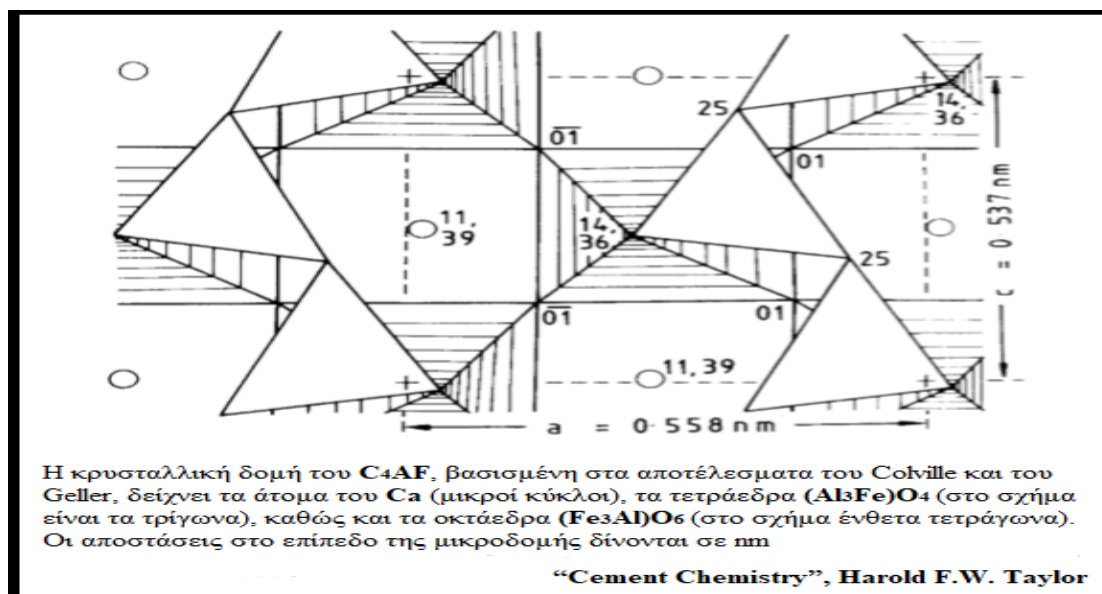
Μπορεί να προκύψει μόνο εάν είναι διαθέσιμος επαρκής αριθμός αλκαλίων, ωστόσο ο σχηματισμός της φαίνεται να ευνοείται επίσης από ταχεία ψύξη, με άμεση συνέπεια να προκύπτουν άμορφες δομές, που δύναται να αποδώσουν ένα σχετικά υψηλό ποσοστό αλουμινικής φάσης. Επιπρόσθετα, η κυβική αργιλική φάση είναι λεπτόκοκκη και στενά αναμιγμένη με δένδριτικούς κρυστάλλους φερρίτη, ενώ όταν σχηματίζει μεγαλύτερους κρυστάλλους, αυτοί τείνουν να είναι ισομερείς και ισοδιάστατοι. Η κρυσταλλική φάση του κλίνκερ C_3A (σελίτης), λόγω και της στενής του πρόσμιξης και με άλλες φάσεις, η οποία συχνά βρίσκεται σε κλίμακα 10μm ή μικρότερη, καθιστά τη μέθοδο της μικροανάλυσης ακτίνων X της αργιλικής φάσης συχνά δύσκολη ή ακόμη και αναξιόπιστη. Ωστόσο, έχουν καταγραφεί δεδομένα για κυβικές, ορθο-ρομβικές, ψευδοτετραγόνικες ή μη καθορισμένες μορφές αλουμινικών φάσεων σε συνηθισμένα κλίνκερ, καθώς και για την αλουμινοφερριτική φάση σε λευκά κλίνκερ τσιμέντα.

Από χημικής απόψεως, το καθαρό C_3A στοιχειομετρικά αποτελείται από 62.3% CaO και 37.7% Al_2O_3 . Διαπιστώνεται επιπλέον πως είναι δυνατόν να αντικατασταθούν σημαντικές ποσότητες ασβεστίου και αλουμινίου. Η ολική περιεκτικότητα – το % ποσοστό των προσμίξεων υπό μορφή οξειδίων, κυμαίνεται τυπικά γύρω στο 13% για την κυβική δομή και περίπου μέχρι το 20% για την ορθορομβική δομή αντιστοίχως. Η περιεκτικότητα της ισοδύναμης ένωσης του Na_2O , συγκεκριμένα το K_2O (που ακολουθεί και τον τύπο $Na_2O + K_2O$), φαίνεται να είναι περίπου 1% για την κυβική μορφή, ενώ από 2-4% για την ορθορομβική μορφή αντιστοίχως. Καμία από τις αναλύσεις βέβαια δεν υποδεικνύει υψηλά επίπεδα – ποσοστά αλκαλίων που απαιτούνται για την ικανοποίηση του τύπου NC_3A_3 , αν και υπάρχει σημαντική παρουσία ποσοτήτων πυριτίου. Εν τέλει, σε επίπεδο μακροδομής, η φάση του C_3A αντιδρά σχετικά γρήγορα υπό την παρουσία νερού και μπορεί να προκαλέσει ανεπιθύμητα ταχεία πήξη του τσιμέντου, εκτός εάν χρησιμοποιηθεί-προσθεθεί ένας ρυθμιστής ελέγχου της διεργασίας της πήξης, εν προκειμένω γύψος.

2.2.4 Ferrite (Αλουμινο-φερρίτης – Σιδηροαργιλικό Τετρασβέστιο) – C_4AF :

Η φάση του φερρίτη (αλουμινοφερρίτη), συνήθως αποτελεί το 5-15% των κοινών κλίνκερ τσιμέντων Portland. Πρόκειται για σιδηροαργιλικό τετρασβέστιο (Ca_2AlFeO_5), σημαντικά τροποποιημένο στη σύστασή του με κατάλληλη μεταβολή της αναλογίας Al/Fe , καθώς και με ενσωμάτωση ξένων ιόντων, όπως εξηγείται και παρακάτω. Σε μικρές πιέσεις, και υπό την απουσία σημαντικών οξειδίων, εξαιρουμένων βέβαια των βασικών CaO , Al_2O_3 και Fe_2O_3 , η φερριτική φάση μπορεί να δημιουργηθεί σε οποιαδήποτε μορφή στερεού διαλύματος τύπου $Ca_2(Al_xFe_{1-x})_2O_5$, όπου ο δείκτης x , μπορεί να κυμαίνεται από $0 < x < 0.7$. Η δομή C_4AF δημιουργείται συγκεκριμένα, όταν $x = 0.5$.

Ακόμη, είναι εφικτό να δημιουργηθεί και η κρυσταλλική δομή C_2A , όμως για να σχηματιστεί, θα πρέπει ο δείκτης x να πάρει την τιμή 1, αλλά και να υπάρχουν συνθήκες πίεσης της τάξεως των 2.500MPa. Για τιμές του x κάτω του 0.7, είναι γνωστό ότι η δομή του φερρίτη δεν είναι ισοσταθμισμένη, καθώς οι αποστάσεις μεταξύ των ατόμων από περιοχή σε περιοχή της εν λόγω κρυσταλλικής φάσης μπορεί να ποικίλλουν. Η εικόνα 2.10, παρουσιάζει την κρυσταλλική δομή του C_4AF , για $0 < x < 0.7$:



Εικόνα 2.10 : Δομή C_4AF , «Cement Chemistry», Harold F.W. Taylor

Η φάση του C_4AF , δομείται από στρώματα οκταέδρων που μοιράζονται γωνίες του κρυσταλλικού πλέγματος, σε μια μορφή παρόμοια με αυτή του περοβσκίτη ($CaTiO_3$), που εναλλάσσεται με στρώματα αποτελούμενα από αλυσίδες τετραέδρων μαζί με ιόντα Ca^{2+} . Τα στρώματα είναι κάθετα στον άξονα b και οι αλυσίδες είναι παράλληλες προς τον άξονα c . Κάθε ιόν Ca^{2+} στο C_4AF , έχει 7 γειτονικούς δεσμούς οξυγόνου στα 0.23-0.26 nm. Τα άτομα αλουμινίου και σιδήρου κατανέμονται αμφοτέρα μεταξύ οκταεδρικών και τετραεδρικών θέσεων, ενώ το κλάσμα του αλουμινίου που εισέρχεται, κατανέμεται σε τετραεδρικές θέσεις υπό συνθήκες ισορροπίας, ενώ μειώνεται και η θερμοκρασία. Σε πολλά είδη κλίνκερ τσιμέντου, η φερριτική φάση είναι στενά ανεμιγμένη με την φάση του αλουμινίου, κάτι που οφείλεται στο γεγονός ότι παρουσιάζουν ομοιότητες στις παραμέτρους των κρυσταλλικών «κελιών», παραδείγματος χάρι και στις δύο φάσεις μπορεί να προκληθεί προσανατολισμένη μεγέθυνση των κόκκων. Και το στενό αυτό μίγμα των εν λόγω δύο φάσεων, συχνά καθιστά την μικροανάλυση ακτινών X δύσκολη, ή ακόμη και μη αξιόπιστη. Ωστόσο, παρά τις προαναφερθείσες δυσκολίες για κοινά κλίνκερ τσιμέντων Πορτλαντ, οι μετρήσεις από εργαστήριο σε εργαστήριο συγκλίνουν σημαντικά, επομένως καθίσταται εφικτό να θεωρηθεί ότι το C_4AF έχει μια συγκεκριμένη και αντιπροσωπευτική χημική σύσταση.

Όσον αφορά την φάση του αλουμινίου, οι μέσες συνθέσεις του C_4AF λαμβάνουν υπόψη τους ότι οι καταλαμβανόμενες θέσεις του αλουμινίου σε ένα κρυσταλλικό πλέγμα, θα πρέπει να διέπονται από λογική, από άποψη κρυσταλλοχημείας. Μέχρι και σήμερα βέβαια, αν και η χημεία είναι του C_4AF όπως προαναφέρθηκε είναι γνωστή, ακόμα υπάρχουν ερωτηματικά σχετικά με την πλήρη αποσαφήνιση της κρυσταλλικής του δομής. Για παράδειγμα, δεν υπάρχει καμιά βάση για την κατανομή κατιόντων σε οκταεδρικές και τετραεδρικές θέσεις ξεχωριστά, δηλαδή για το κάθε κατιόν, καθώς οι προτιμήσεις ορισμένων κατιόντων, ιδιαίτερα του Mg^{2+} , σε αυτή τη δομή είναι άγνωστες, όπως και η θερμοκρασία στην οποία επιτυγχάνεται ισορροπία των φάσεων. Αυτή η θερμοκρασία πιθανώς ποικίλλει μεταξύ κλίνκερ και προφανώς αναμένεται να επηρεάσει σε ένα βαθμό τις ιδιότητες του παραγόμενου προϊόντος.

Από πλευράς χημικής σύστασης, το C_4AF απαρτίζεται κατά σειρά από 46.1% CaO , 21% Al_2O_3 και 32.9% Fe_2O_3 . Περιέχει επίσης περίπου 10% ακαθαρσίες οξειδίων με αρκετά χαμηλά ποσοστά Fe_2O_3 . Για μεγαλύτερη ακρίβεια, μπορεί να ειπωθεί ότι ο αλουμινοφερρίτης προσεγγίζεται καλύτερα ως η χημική ένωση $Ca_2Al-Fe_{0.6}Mg_{0.2}Si_{0.15}Ti_{0.05}O_5$, το οποίο να μην προέρχεται από το C_4AF , αλλά με εν μέρει αντικατάσταση του Fe^{3+} και του Mg^{2+} από Si^{4+} και Ti^{4+} αντίστοιχα. Επιπλέον, τα κατιόντα Mn^{3+} , είναι σε θέση να αντικαταστήσουν όλα τα κατιόντα του Fe^{3+} , ή μέχρι 60% τα κατιόντα Al^{3+} . Επιπρόσθετα, διαπιστώθηκε πως η υποκατάσταση με Ti^{4+} προκάλεσε αλλαγές στοιβαξης στη δομή του C_2F και C_4AF . Βέβαια είχε αμελητέες επιδράσεις στις παραμέτρους των κυψελών και το φορτίο εξισορροπήθηκε με την ενσωμάτωση επιπλέον ατόμων οξυγόνου. Το τελευταίο συμπέρασμα θα μπορούσε να είναι μικρής σημασίας σε σχέση με τους φερρίτες του κλίνκερ, δεδομένου ότι το Ti^{4+} είναι σχετικά μικρό υποκατάστατο και η οποιαδήποτε επίτευξη κρυσταλλικής ισορροπίας μπορεί να επιτευχθεί και με άλλους τρόπους.

Σε επίπεδο μακροδομής, τα τσιμέντα Portland που έχουν μεγάλη αντοχή στη θείωση, έχουν σχετικά υψηλές αναλογίες σιδήρου προς αλουμίνιο και η φάση του φερρίτη δεν μπορεί να έχει τη δομή που δίνεται παραπάνω εάν περιέχει το μεγαλύτερο μέρος του σιδήρου συγκριτικά με τις άλλες φάσεις του κλίνκερ. Η φερριτική φάση που συνθέτει κυρίως τη φάση του C_4AF , ή μια κρυσταλλική φάση κοντά σε αυτή και είναι απαλλαγμένη από ξένα ιόντα, είναι κιτρινωπή καφέ στο ανακλώμενο φως. Επίσης, η φερριτική φάση είναι φερρομαγνητική, ενώ η χημική ένωση $Ca_2(Al_xFe_{1-x})_2O_5$ έχει μελετηθεί περαιτέρω, λόγω των μαγνητικών της ιδιοτήτων, καθώς και το πως τα άτομα του σιδήρου ορίζονται στο χώρο (στη κρυσταλλική κυψελίδα). Ο ρυθμός και ο βαθμός με τον οποίο το C_4AF αντιδρά με το νερό, φαίνεται να είναι σχετικά μεταβλητός, κάτι που ίσως οφείλεται στη σύνθεση του κλίνκερ ή σε άλλα χαρακτηριστικά, αλλά γενικά είναι υψηλός αρχικά και στη συνέχεια ενδιάμεσος, συγκριτικά με τις τιμές δραστηριότητας του νερού με τον αλίτη και τον μπελίτη σε μεταγενέστερες ηλικίες.

2.3 Παρατηρήσεις – Προϋποθέσεις

- 1) Ο πίνακας 2.2 (παρακάτω), αφορά κλίνκερ με περιεκτικότητα ~1.65% και 2.6% σε MgO και Fe₂O₃ αντίστοιχα.
- 2) Το SO₃ βρίσκεται σε υψηλότερα ποσοστά στα κλίνκερ με υψηλό δείκτη-λόγο SO₃ / (Na₂O + K₂O).
- 3) Για χαμηλή περιεκτικότητα σε αλκάλια, καθώς και για χαμηλό λόγο Al₂O₃ / Fe₂O₃ ~1-3.
- 4) Αφορά ορθορομβικές ή Ψευδοτετραγωνικές δομές στις οποίες μπορούν να βρεθούν με την ταυτόχρονη παρουσία υψηλής ποσότητας αλκαλίων.
- 5) Η σύνθεση της αργλικής φάσης που καταγράφεται στον πίνακα, στη περίπτωση λευκών τσιμέντων κλίνκερ, αποτελεί θεωρητική προσέγγιση της πραγματικής σύνθεσης του τσιμέντου.
- 6) Η σύνθεση της φερριτικής φάσης που καταγράφεται στον πίνακα, στην περίπτωση τσιμέντων κλίνκερ που είναι ανθεκτικά στη θείωση, αποτελεί θεωρητική προσέγγιση της πραγματικής σύνθεσης του τσιμέντου.

Με βάση την εικόνα «Κρυσταλλικές Δομές Φάσεων Κλίνκερ Τσιμέντου» (εικόνα 2.5, σελίδα 34), είναι δυνατός ο προσδιορισμός με σημαντική ακρίβεια του αριθμού των ατόμων και της ατομικής αναλογίας κάθε στοιχείου που υπάρχει στο τσιμέντο, στις κύριες κρυσταλλικές φάσεις του. Με βάση τα παραπάνω, ο πίνακας 2.2 (παρακάτω) περιέχει τις ατομικές αναλογίες κάθε στοιχείου ανά φάση του κλίνκερ και παρουσιάζεται παρακάτω :

Πίνακας 2.2 : Ατομικές Αναλογίες Στοιχείων Ανά Φάση του Κλίνκερ

| <u>Ατομικές αναλογίες κάθε στοιχείου στις εκάστοτε φάσεις του κλίνκερ Portland τσιμέντου, που υπολογίζονται γάρη στον πίνακα σύστασης των φάσεων του κλίνκερ</u> | | | | | | | | | | | |
|--|----|----|-------|----|-----|----|-----|-------|-----|---|-----|
| | K | Na | Ca | Mg | Mn | Ti | Fe | Al | Si | P | O |
| 1) Αλίτης | | 1 | 290 | 6 | | | 3 | 4 | 95 | 1 | 500 |
| | | | | | 300 | | | | 100 | | |
| 2) Μπελίτης | 3 | 1 | 194 | 2 | | | 2 | 7 | 90 | 1 | 393 |
| | | | 200 | | | | | | 100 | | |
| 3) Αργλική Κυβική | 4 | 9 | 273 | 9 | | 1 | 17 | 166 | 17 | | 600 |
| | | | 296 | | | | | 200 | | | |
| 4) Αργλική Ορθορομβική | 23 | 5 | 265 | 8 | | 2 | 23 | 157 | 20 | | 600 |
| | | | 303 | | | | | 200 | | | |
| 5) Αργλική (Χαμηλή σε Fe) | 3 | 3 | 276 | 7 | | 2 | 3 | 176 | 20 | | 600 |
| | | | 291 | | | | | ≈ 200 | | | |
| 6) Φερριτική | 1 | 1 | 198 | 17 | 2 | 5 | 62 | 100 | 14 | | 500 |
| | | | 200 | | | | 200 | | | | |
| 7) Φερριτική (Χαμηλή σε Fe) | 1 | | 198 | 17 | 2 | 5 | 90 | 72 | 14 | | 500 |
| | | | ≈ 200 | | | | 200 | | | | |

(“Cement Chemistry”, Harold F.W. Taylor)

Ετριγγίτης

Έχει χημικό τύπο $(\text{CaO})_6(\text{Al}_2\text{O}_3)(\text{SO}_3)_3 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$ και πρόκειται για ένα ανοικτόχρωμο προς κίτρινο ορυκτό, το οποίο κρυσταλλώνεται στο τριγωνικό σύστημα, ενώ μπορεί επιπλέον να σχηματιστεί και σε ενυδατωμένο σύστημα Πόρτλαντ τσιμέντου, ως αποτέλεσμα της αντίδρασης αργιλικού ασβεστίου με θειικό ασβέστιο, που είναι και τα δύο παρόντα στο τσιμέντο Portland. Στο χημικό σύστημα του τσιμέντου, η παρουσία του Ετριγγίτη εξαρτάται από την αναλογία θεικού ασβεστίου προς αργιλικό τρι-ασβέστιο (C_3A). Όταν αυτή η αναλογία είναι χαμηλή, σχηματίζονται ετριγγίτες κατά την πρώιμη ενυδάτωση του τσιμέντου και στη συνέχεια μετατρέπονται σε μονοθεικό αργιλικό ασβέστιο (φάση AFm ή $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-mono}$). Όταν ο λόγος είναι ενδιάμεσος, μόνο ένα μέρος του Ετριγγίτη μετατρέπεται σε AFm και αμφοτέροι μπορούν να συνυπάρχουν, ενώ ο Ετριγγίτης είναι απίθανο να μετατραπεί σε μορφή Afm, σε υψηλές αναλογίες.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3 : ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΤΗΣ ΣΥΝΘΕΣΗΣ ΤΟΥ ΜΕΙΓΜΑΤΟΣ ΤΩΝ ΠΡΩΤΩΝ ΥΛΩΝ ΣΤΗΝ ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΤΟΥ ΚΛΙΝΚΕΡ ΤΣΙΜΕΝΤΟΥ

3.1 Τετραμερές Διάγραμμα Φάσεων Τσιμέντου

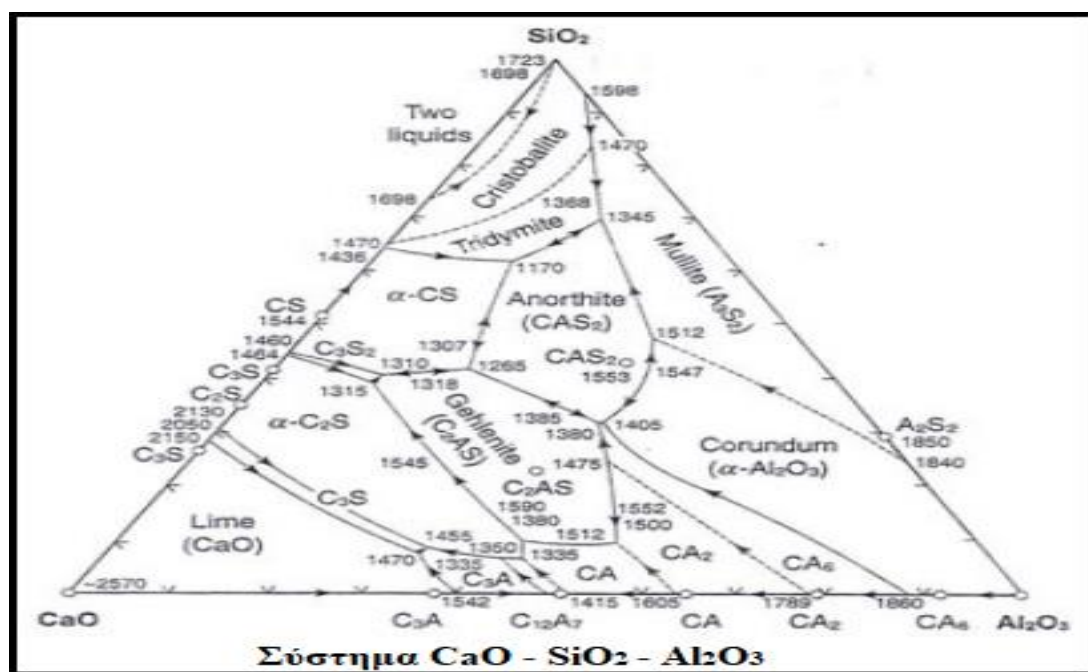
Για τον κατάλληλο προσδιορισμό του μείγματος των πρώτων υλών, θα πρέπει η απαιτούμενη επιστημονική μελέτη να προσεγγιστεί από δύο διαφορετικές σκοπιές. Καταρχάς, αποτελούσε προτεραιότητα η ανάλυση της μικροδομής (κρυσταλλικής δομής) των κόκκων του κλίνκερ τσιμέντου, γι' αυτό και στην προηγούμενη ενότητα εξηγήθηκαν αναλυτικά οι κρυσταλλικές φάσεις των κόκκων του κλίνκερ τσιμέντου. Στη συνέχεια, θα πρέπει να αναλυθούν τα χημικά ισοζύγια και οι αναλογίες μεταξύ των πρώτων υλών, προκειμένου να δημιουργηθεί ένα τελικό προϊόν (κλίνκερ) που θα ικανοποιεί τις απαιτήσεις της εφαρμογής στην οποία πρόκειται να χρησιμοποιηθεί το τσιμέντο που θα παραχθεί από το κλίνκερ. Προτού αναλυθούν οι μαθηματικοί τύποι από τους οποίους εξάγονται τα επιθυμητά ποσοστά του κάθε συστατικού του κλίνκερ, θα πρέπει να γίνει επεξήγηση των εργαλείων που χρησιμοποιούνται για την εύρεση των επιθυμητών αναλογιών του τελικού προϊόντος. Καταρχάς, είναι ευρέως γνωστό, πως οι πρώτες ύλες αναμειγνύονται κατά τρόπο που προσδιορίζεται από το τετραμερές διάγραμμα φάσεων C-S-A-F. Η σύνθεση και η δραστηριότητα των χρησιμοποιούμενων ορυκτών θα καθορίσει το βαθμό στον οποίο μπορεί να προσεγγιστεί το ιδανικό, το οποίο είναι ένα υψηλό ποσοστό πυριτικών ενώσεων (ορυκτών φάσεων), ταυτόχρονα με χαμηλή ελεύθερη άσβεστο.

Επομένως, σκοπός αυτής της ενότητας είναι η ανάλυση της γεωμετρικής υποδομής του τσιμέντου σε επίπεδο μικροδομής, συγκεκριμένα τα συστήματα των στερεών φάσεων που δημιουργούνται στην κρυσταλλική υποδομή κάθε κόκκου κλίνκερ τσιμέντου.

Για την καλύτερη ανάλυση της κρυσταλλικής δομής των κόκκων του κλίνκερ, θα χρησιμοποιηθούν και τα αντίστοιχα διαγράμματα φάσεων. Με βάση την αρχική σύνθεση των πρώτων υλών, η συγκέντρωση της τελικής φάσης που σχηματίζεται, θα εξαρτηθεί από τα πολυάριθμα διαγράμματα φάσεων που υπάρχουν στο σύστημα $\text{CaO} - \text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_3\text{O}_3$. Αυτή η δομή, μπορεί να περιλαμβάνει δυαδικά, τριμερή και τετραμερή διαγράμματα φάσεων, ανάλογα με το αν το σύστημα έχει δύο, τρία ή τέσσερα κύρια συστατικά. Για την ακρίβεια, όλα τα ορυκτά του τσιμέντου ανήκουν στο τετραμερές σύστημα $\text{CaO} - \text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_3\text{O}_3$, με τα πιο σημαντικά ορυκτά να είναι το C_3S και το C_2S , τα οποία με τη σειρά τους ανήκουν στο διμερές σύστημα $\text{CaO} - \text{SiO}_2$. Η ανάλυση του προαναφερθέντος διμερούς συστήματος αποτελεί μια καλή αρχή για την αποκωδικοποίηση του πώς λειτουργεί το τετραμερές σύστημα του κλίνκερ. Το σύμπλοκο σύστημα του τσιμέντου μπορεί να αναλυθεί σε δύο πρωτογενή τριφασικά συστήματα φάσεων. Συγκεκριμένα τα :

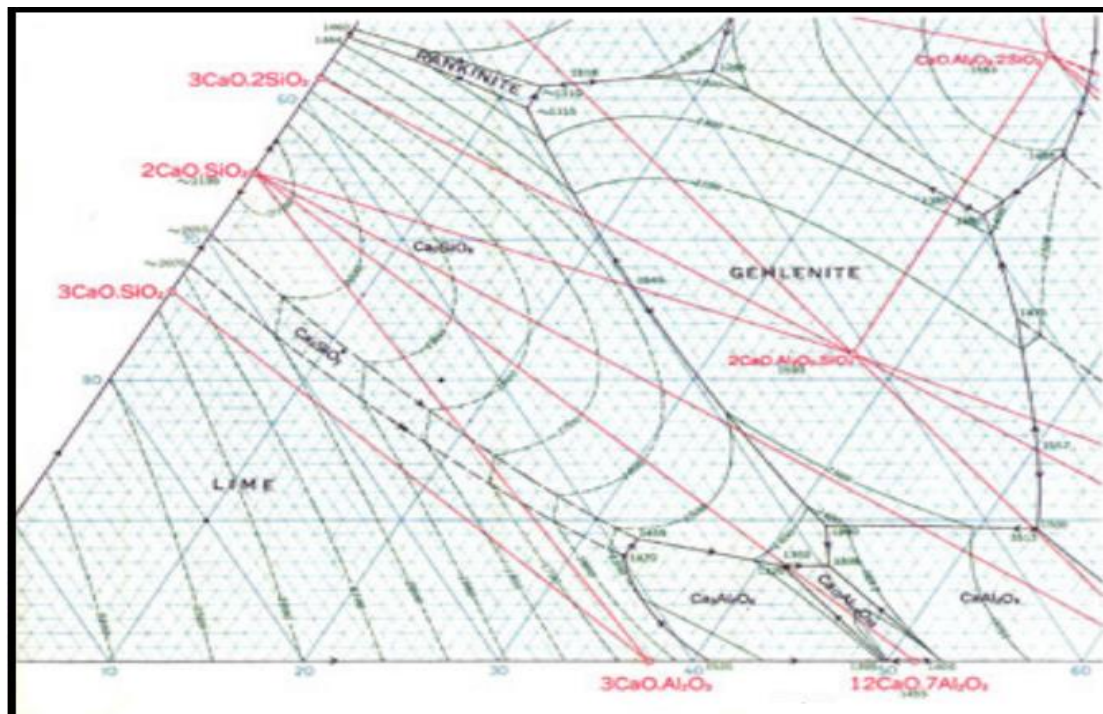
- $\text{CaO} - \text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ και
- $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3$

Από αυτά, το πρώτο σύστημα (που περιέχει C, S και A) περιλαμβάνει δυαδικές φάσεις (C_3S , C_2S , C_3A) που αποτελούν το 90% του τσιμέντου Portland. Το διάγραμμα φάσεων για το πρώτο σύστημα, καθώς και τους μετασχηματισμούς του σε διάφορες θερμοκρασίες παρουσιάζεται στην εικόνα 3.1 :



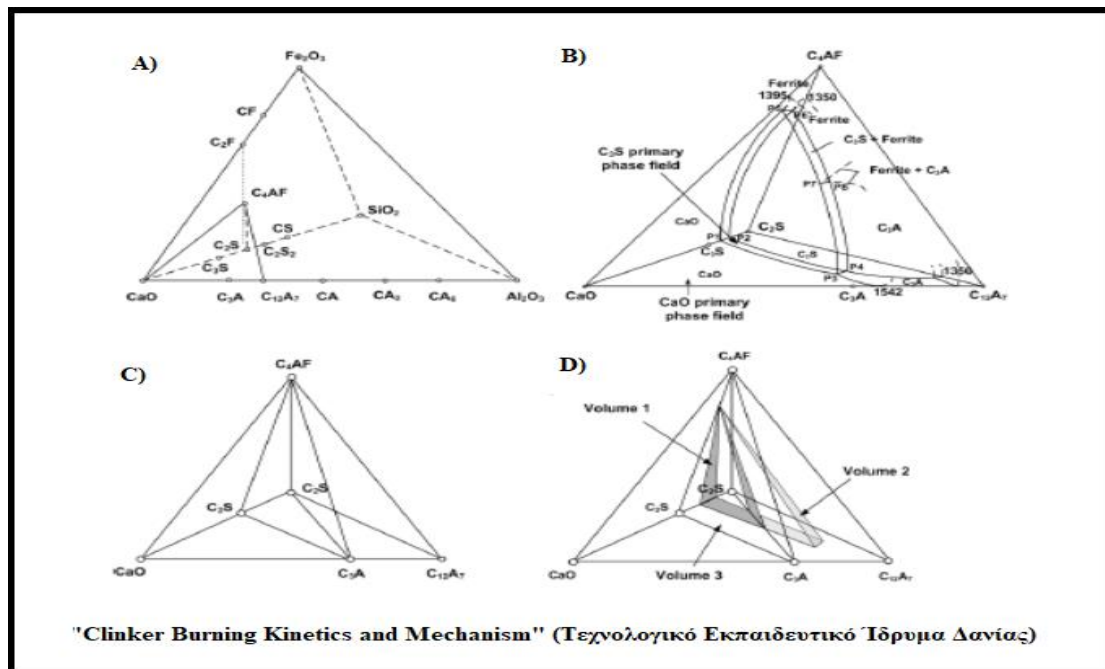
Εικόνα 3.1 : Τετραμερές Διάγραμμα Φάσεων $\text{CaO} - \text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$, CemNet Training – Course CKPC01

Ακολουθεί μια πιο διευρυμένη άποψη του πλούσιου σε ασβέστιο τμήματος του διαγράμματος φάσης, στην εικόνα 3.2 (CemNet Training – Course CKPC01) :



Εικόνα 3.2 : Διευρυμένη Άποψη Τετραμερούς Διαγράμματος Φάσης

Οι σχέσεις δυαδικής φάσης μεταξύ CaO και SiO₂ οδηγούν στις ενώσεις C₃S και C₂S. Από την άλλη πλευρά, οι δυαδικές σχέσεις φάσης μεταξύ CaO και Al₂O₃, καταλήγουν στο σχηματισμό C₃A και C₁₂A₇. Στο σύστημα CaO – Fe₂O₃ – Al₂O₃, υπάρχουν διάφορα στερεά διαλύματα που βρίσκονται μεταξύ των διαφόρων φάσεων. Ο φερρίτης πρωτογενούς φάσης, ή το αλουμινοφερριτικό τετρασβέστιο (C₄AF), περιέχει στην πραγματικότητα έναν αριθμό άλλων ενώσεων σε στερεό διάλυμα, όπως φαίνεται και στα προηγούμενα διαγράμματα. Το συστατικό C₂F τήκεται αρμονικά στους 1450 °C. Το ευτηκτικό σημείο τήξης μεταξύ του CaO και του C₂F βρίσκεται λίγο πιο κάτω στους 1438 °C, δηλαδή κοντά στη θερμοκρασία έναρξης τήξης του C₂F. Σε κάθε περίπτωση, τα τετραμερή διαγράμματα φάσεων είναι απαραίτητα για την μελέτη των ιδιοτήτων του κλίνκερ, μιας και μπορεί να αποτελέσει μια μέθοδο εξωτερικού ελέγχου της πιθανής σύστασης και των υπάρχουσων κρυσταλλικών φάσεων σε κάθε θερμοκρασία. Η λεπτομερής ανάλυση του πώς τα τετραμερή διαγράμματα φάσεων δημιουργούνται, δεν αποτελεί προτεραιότητα αυτής της διπλωματικής, ωστόσο μια τελική απεικόνιση μερικών κύριων διαγραμμάτων φάσεων για τη μελέτη του κλίνκερ παρουσιάζονται στην εικόνα 3.3 :



Εικόνα 3.3 : Διαφορετικές Οπτικές του Τετραμερούς Διαγράμματος Φάσης

- A) Το τετραμερές διάγραμμα φάσεων $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Η διαγραμμισμένη περιοχή δηλώνει τη ποικιλία των διαφόρων φερριτικών φάσεων
- B) Τα μέρη που φαίνονται σε αυτό το διάγραμμα αποτελούν τα πιο σημαντικά κατά την μελέτη των κύριων φάσεων του Portland κλίνκερ τσιμέντου
- Γ) Σχηματική απεικόνιση του όγκου που καταλαμβάνουν οι κύριες κρυσταλλικές φάσεις του κλίνκερ
- Δ) Τα πεδία των πρωτογενών φάσεων και των όγκων τους στο κλίνκερ τσιμέντο

3.2 Ανάλυση Παραμέτρων Μαθηματικής Προτυποποίησης Αναλογίας Πρώτων Υλών

Στην παρακάτω ενότητα εξετάζονται οι παράμετροι που θα πρέπει να ελεγχθούν και να τροποποιηθούν, ούτως ώστε να παράγεται κλίνκερ τσιμέντου, με την επιθυμητή χημική σύσταση, με βάση τις ανάγκες της εκάστοτε εφαρμογής. Συγκεκριμένα, οι μαθηματικοί τύποι που θα καθορίζουν τα ποσοστά χρήσης όλων των κύριων συστατικών που συνθέτουν το κλίνκερ, αλλά και οι περιορισμοί που θα πρέπει να τεθούν, προκειμένου το τελικό προϊόν του κλίνκερ να μην καταλήγει σε αστοχίες, όσον αφορά τις ζητούμενες απαιτήσεις. Για να καταστεί κάτι τέτοιο εφικτό, θα πρέπει να αναπτυχθεί και να εφαρμοστεί η κατάλληλη μεθοδολογία, η οποία αν ακολουθείται, το παραγόμενο κλίνκερ είναι πάντοτε ποιοτικό. Προτού αναλυθούν όμως οι μεθοδολογίες καθορισμού της αναλογίας των πρώτων υλών, απαραίτητη κρίνεται μια σύντομη περίληψη των αντιδράσεων που λαμβάνουν χώρα κατά τον σχηματισμό του κλίνκερ.

Κατά την παραγωγή του κλίνκερ τσιμέντου Portland, οι πρώτες ύλες, τυπικά ασβεστόλιθος και άργιλος, ή σχιστόλιθος, αναμιγνύονται και υφίστανται πυρομεταλλουργική επεξεργασία σε θερμοκρασία περίπου ~ 1450 °C. Οι κύριες αντιδράσεις και οι κυριότερες θερμοκρασιακές περιοχές στις οποίες αυτές πραγματοποιούνται στην περιστροφική κάμινο, μπορούν να διαιρεθούν καταλλήλως σε 3 ομάδες, που αποτελούν και τα κύρια χρονικά στάδια της παραγωγής του κλίνκερ και είναι οι ακόλουθες :

1) Οι αντιδράσεις λίγο κάτω από περίπου 1300 °C (κοντά όμως σε αυτή τη θερμοκρασία), εκ των οποίων οι σημαντικότερες είναι (α) η διάσπαση των ασβεστολίθων (ασβεστοποίηση/πύρωση-διάσπαση ασβεστολίθου), (β) η διάσπαση των αργιλικών ορυκτών και (γ) η αντίδραση ασβεστίου ή ελεύθερης ασβέστου που σχηματίζεται από αυτόν, με το χαλαζιακό και αργιλικό υλικό προς σχηματισμό μπελίτη, αλουμινίτη και φερρίτη. Τήγμα σχηματίζεται σε μικρό μόνο βαθμό σε αυτό το στάδιο, αλλά μπορεί να έχει σημαντικό αποτέλεσμα στην προώθηση των αντιδράσεων. Στο τέλος αυτού του σταδίου, οι κύριες φάσεις που υπάρχουν είναι αυτές του αλίτη, του μπελίτη, η αργιλική και η φερριτική. Ωστόσο, οι τελευταίες δύο ενδέχεται να μην είναι πανομοιότυπες με τις αντίστοιχες φάσεις του τελικού προϊόντος.

2) Αντιδράσεις στο θερμοκρασιακό εύρος $1300-1450$ °C (δημιουργία κλίνκερ). Σε αυτές τις θερμοκρασίες δημιουργείται ένα τήγμα, κυρίως από αργιλικό υλικό και φερρίτη (φερριτική και αλουμινιτική φάση), ενώ στους 1450 °C περίπου το 20-30% του μίγματος έχει μετατραπεί πλήρως σε υγρό. Μεγάλο μέρος του μπελίτη, καθώς και σχεδόν όλη η ποσότητα του ασβεστολίθου αντιδρά παρουσία του τήγματος για να δώσει αλίτη.

3) Αντιδράσεις κατά τη διάρκεια της ψύξης (προφανώς κάτω από τους 1300 °C). Το τήγμα κρυσταλλώνεται, αποδίδοντας κυρίως αργιλικές και φερριτικές φάσεις, ενώ κατά τη διάρκεια της ψύξης, λαβαίνουν χώρα κρυσταλλικοί πολυμορφισμοί του αλίτη και του μπελίτη.

Για θερμοκρασίες κάτω των 1300 °C, μέχρι σήμερα δεν έχει γίνει κάποια προσπάθεια προκειμένου να παρουσιαστεί μια λεπτομερής ακολουθία δημιουργίας των κρυσταλλικών φάσεων, καθώς δεν υπάρχουν επαρκή δεδομένα και επιπλέον παραλείπονται μικρές φάσεις, συμπεριλαμβανομένων αυτών που προέρχονται από τις θεϊκές ενώσεις. Επιπρόσθετα, η ποσοτική % των κύριων κρυσταλλικών φάσεων του κλίνκερ σε διάφορα στάδια της επεξεργασίας του μπορεί να ποικίλλουν σημαντικά, αναλόγως των χρησιμοποιούμενων αρχικών πρώτων υλών, δηλαδή των υλικών τροφοδοσίας, καθώς και από άλλους παράγοντες. Από πλευράς ιδιοτήτων, κλίνκερ κατάλληλο για χρήση παρουσιάζει πάντα συγκεκριμένη συμπεριφορά κατά την μετατροπή του σε τσιμέντο, το οποίο με τη σειρά του θα ενυδατωθεί.

Ωστόσο και αυτό θα παρουσιάζει συγκεκριμένη συμπεριφορά κατά την απόκτηση των απαιτούμενων ιδιοτήτων σε βάθος χρόνου. Για να προσδίδονται όμως στο κλίνκερ κατάλληλες ιδιότητες που μεταδίδονται και στο σκυρόδεμα στο οποίο θα χρησιμοποιείται, είναι απαραίτητη η παραγωγή κλίνκερ τσιμέντου με πολύ συγκεκριμένα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά, εξετάζοντας πρωταρχικά την ορυκτολογική σύσταση των πρώτων υλών. Κι' αυτό γιατί τα χαρακτηριστικά του κλίνκερ εξαρτώνται άμεσα από τις πρώτες ύλες που επιλέγονται, από την αναλογία τους στο μείγμα και από την πυρομεταλλουργική κατεργασία στην οποία υποβάλλονται. Καθίσταται επομένως σαφές, πως για την εύρεση της κατάλληλης αναλογίας των πρώτων υλών, θα πρέπει να αναπτυχθούν κάποιοι μαθηματικοί τύποι στους οποίους θα υπακούει πάντοτε η εκάστοτε παραγωγή του κλίνκερ, αλλά και κάποιοι δείκτες/περιορισμοί ασφαλείας, με συγκεκριμένες αριθμητικές τιμές, προς αποφυγή ύπαρξης αστοχιών στο κλίνκερ.

Επειδή όμως πρόκειται για μαθηματική επεξεργασία με πάρα πολλές μεταβλητές, επί παραδείγματι αναφέρονται ονομαστικά μόνο η επιλογή των κατάλληλων πρώτων υλών (χημική και ορυκτολογική σύσταση) και η σωστή επεξεργασία τους από πλευράς μεγέθους τεμαχίων και ομογενοποίησης. Επομένως, στη εν λόγω μελέτη μπορούν να ληφθούν ως δεδομένα η χημική και η ορυκτολογική σύσταση των δεδομένων πρώτων υλών, καθώς και ο τύπος του τσιμέντου που επιδιώκεται να παραχθεί. Ωστόσο, αν και ο τύπος του τσιμέντου εκφράζεται από τους δείκτες ποιότητας του κλίνκερ που έχουν καθιερωθεί διεθνώς, διερευνάται η επίδραση των τιμών τους στη διαδικασία σύνθεσης της μέσης τροφοδοσίας και προκύπτουν χρήσιμα συμπεράσματα. Το μείγμα των πρώτων υλών, δηλαδή η τροφοδοσία της φαρίνας, θα πρέπει μεταξύ άλλων να έχει την κατάλληλη μέση χημική και ορυκτολογική σύσταση, ώστε μετά την πυροσυσσώματώς τους, το κλίνκερ να παρουσιάζει ορισμένη σύσταση στα κύρια οξειδία CaO , SiO_2 , Al_2O_3 , και Fe_2O_3 που εμφανίζονται στο κλίνκερ υπό τη μορφή των ενώσεων (ορυκτολογικών φάσεων) C_3S , C_2S , C_3A και C_4AF . Η επί % ποσοστιαία σύσταση του κλίνκερ στις ενώσεις αυτές επηρεάζει, και σε συνδυασμό πάντα και με το βαθμό λεπτότητας του Blaine του τσιμέντου κατά την άλεση, τη χημική συμπεριφορά του τσιμέντου που θα παραχθεί, καθώς και τα πεδία εφαρμογής του.

Όπως εξηγήθηκε και στην προηγούμενη ενότητα, οι πρώτες ύλες αναμειγνύονται κατά τρόπο που καθορίζεται από το τετραμερές διάγραμμα φάσης C-S-A-F. Δηλαδή η πιθανή τυπική χημική σύσταση ενός κλίνκερ θα μπορούσε να καθοριστεί μέσω των προηγούμενων αναφερθέντων διαγράμματα φάσεων. Η σύνθεση και η «αντιδραστικότητα» των ορυκτών των πρώτων υλών, θα καθορίσει την επιτυχία της διεργασίας παραγωγής κλίνκερ, δηλαδή την παραγωγή κλίνκερ με υψηλό περιεχόμενο πυριτικών φάσεων, με χαμηλό όμως % ποσοστό ελεύθερης άβεστου. Επιπλέον, για να εξασφαλιστεί η ταχύτητα και η ακρίβεια στους υπολογισμούς των παροχών των πρώτων υλών W_1 , W_2 , W_3 , W_4 , W_5 , ..., W_n , που συμμετέχουν στη διαμόρφωση της μέσης περιεκτικότητας της τροφοδοσίας του μύλου

λειτουργίβησης σε οποιαδήποτε χρονική στιγμή, είναι απαραίτητη η χρήση ενός κατάλληλου υπολογιστικού συστήματος και του μαθηματικού αλγόριθμου ανάμειξης-προσδιορισμού της αναλογίας των πρώτων υλών. Ο αλγόριθμος αυτός πρέπει να υπολογίζει τη βέλτιστη λύση, λαμβάνοντας υπόψη περιορισμούς που αφορούν στην ποιότητα της φαρίνας των πρώτων υλών (μέσω των γνωστών δεικτών ποιότητας του κλίνκερ), όπως επίσης και τα όρια διακύμανσης των μερικών παροχών των διαφόρων τροφοδοσιών. Η βασική υπόθεση που γίνεται όσον αφορά στην ποιότητα των πρώτων υλών είναι ότι έχει προηγηθεί επαρκής προομογενοποίηση κάθε πρώτης ύλης σε προηγούμενα στάδια, δηλαδή σε ομογενοποιητές τύπου σωρού, πριν τροφοδοτηθεί στο κύκλωμα ανάμειξης πρώτων υλών. Ως εκ τούτου, η αρχή της μέσης ποιότητας των πρώτων υλών πάνω στην οποία βασίζονται οι υπολογισμοί που ακολουθούν, μπορεί να θεωρηθεί ως ρεαλιστική. Με κατάλληλη επιλογή της ποσοτικής αναλογίας συμμετοχής κάθε μεμονωμένης πρώτης ύλης στη φαρίνα, είναι φανερό ότι παράγεται μια μέση τροφοδοσία με δεδομένη και επιθυμητή χημική σύσταση. Αν και η μαθηματική μεθοδολογία που χρησιμοποιείται είναι γνωστή, συχνά δεν εφαρμόζεται με ευχέρεια και η εφαρμογή της γίνεται πιο κατανοητή μέσα από ένα παράδειγμα. Καθώς τα τέσσερα οξείδια περιέχονται στον ασβεστόλιθο, στην άργιλο και στην ενδεχομένως διορθωτική πρώτη ύλη, είναι φανερό ότι θα πρέπει :

1) Να υπολογιστεί με ακρίβεια η ποσότητα του οξειδίου του ασβεστίου που είναι απαραίτητο να προκύψει από τον ασβεστόλιθο, για να ενωθεί με τα οξείδια του αργιλίου και του σιδήρου, προκειμένου να παράξουν καταρχήν τις ασβεστο-αργλικές και ασβεστο-αργιλο-φερριτικές φάσεις.

2) Να υπολογιστεί με ακρίβεια η ποσότητα του πρόσθετου CaO, το οποίο χρειάζεται για να παραχθούν κατόπιν οι ασβεστοπυριτικές φάσεις σε ελεγχόμενο περιβάλλον. Η περιεκτικότητα στις παραπάνω φάσεις στο κλίνκερ, δίνει τις απαιτούμενες ποσότητες του ασβεστόλιθου. Οι χημικοί Lea και Parker το 1935 πρότειναν μαθηματικούς τύπους με βάση τον στόχο του 100% κορεσμού σε άσβεστο στο τετραμερές διάγραμμα. Η εξίσωση που καθιστά δυνατό τον υπολογισμό του απαιτούμενου ασβεστίου για τον κορεσμό των οξειδίων στη θερμοκρασία σχηματισμού του κλίνκερ είναι :



Στον παραπάνω χημικό τύπο, όλες οι περιεκτικότητες των οξειδίων εκφράζονται % και αντιστοιχούν σε στοιχειομετρική αντιστοιχία μεταξύ των οξειδίων στις φάσεις του κλίνκερ. Ο πρωτεργάτης της μαθηματικής προτυποποίησης που διέπει την παραγωγή του κλίνκερ τσιμέντου, ο Robert H. Bogue, ξεκίνησε το επιστημονικό του έργο ήδη από τις αρχές του 1929 και συγκεκριμένα, ανέπτυξε μια πολύ απλή υπολογιστική μέθοδο.

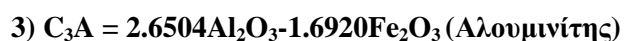
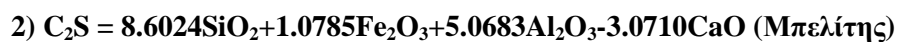
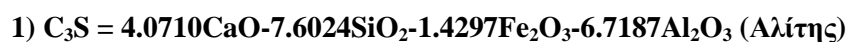
Ο όρος «πιθανή σύσταση» χρησιμοποιήθηκε διότι η συνθήκη ισορροπίας της ομάδας των οξειδίων (συμμετέχουν στη δημιουργία του κλίνκερ) που παράγονται και παραμένουν σε ισορροπία κατά τη διάρκεια της ψύξης, δεν μπορούσε να θεωρηθεί βέβαιη. Ο απομένων ασβεστόλιθος, ύστερα και από την δέσμευσή του στις αργλικές φάσεις (C_3A και C_4AF), μοιράζεται μεταξύ των φάσεων C_3S και C_2S . Στους υπολογισμούς του Bogue, γίνεται η υπόθεση πως όλα τα οξείδια του σιδήρου βρίσκονται εξ' ολοκλήρου στο στερεό διάλυμα του αλουμινοφερρίτη (C_4AF), ενώ όλο το υπόλοιπο αλουμίνιο που παραμένει και δεν απαιτείται να αντιδράσει με τον σίδηρο στον φερρίτη, θεωρείται ότι υπάρχει καθαρά στη φάση του C_3A . Επίσης, τόσο ο Bogue, καθώς και άλλοι επιστήμονες (οι Lea και Parker), αλλά και στις μετέπειτα δεκαετίες ο Taylor και ο Bye, κατανοούσαν την σημασία της ελαχιστοποίησης του ελεύθερου ασβέστη (CaO) και του MgO σε ελεύθερη μορφή από το κλίνκερ.

Η παρουσία ελεύθερου MgO , το οποίο δεν ενσωματώνεται στο κλίνκερ, δημιουργεί προβλήματα κατά την ενυδάτωση του τσιμέντου, επειδή ενυδατώνεται με πολύ αργότερο ρυθμό από τις υπόλοιπες φάσεις του κλίνκερ, με αποτέλεσμα η διογκούμενη φάση του $Mg(OH)_2$ να προκαλεί διαρρήξεις στο σκυρόδεμα και τις κονίες. Το ίδιο μπορεί να πει κανείς ότι ισχύει και για το CaO , το οποίο σε ελεύθερη μορφή στο κλίνκερ δεν είναι καθόλου επιθυμητό σε μεγαλύτερα ποσοστά από τα αποδεκτά, από τη στιγμή που και αυτό, κατά την αντίδραση του τσιμέντου με το νερό, θα διογκωθεί αρκετά περισσότερο σε σχέση με την κανονική του διογκωση. Επομένως, οι τύποι που προτάθηκαν για την αναλυτική (%) περιγραφή των ορυκτών φάσεων του κλίνκερ, λαβαίνουν υπόψη τους την αναγκαία συνθήκη ελαχιστοποίησης του ελεύθερου CaO και MgO από το τελικό προϊόν. Η ελεύθερη άσβεστος (CaO_{free}), μπορεί να προσδιοριστεί από το συνολικό CaO του ασβεστολίθου της τροφοδοσίας μείον το συνολικό CaO που βρίσκεται μέσω χημικής ανάλυσης στις φάσεις του κλίνκερ/τσιμέντου, μέσω της μεθόδου εξαγωγής-εκχύλισης του με αιθανοδιόλη. Ο ελεύθερος ασβέστης μπορεί να εξαχθεί από αλεσμένο κλίνκερ με ένα θερμό μίγμα γλυκερόλης-αιθανόλης ή με θερμή αιθανοδιόλη (αιθυλενογλυκόλη). Η τελευταία μέθοδος είναι πιο συνηθισμένη και η εκχύλιση παράγει ένα διάλυμα γλυκολικού ασβεστίου το οποίο, όπως το άλας ενός πολύ ασθενούς οξέος, μπορεί να τιτλοδοτηθεί μετά από διήθηση με ένα πρότυπο διάλυμα HCl χρησιμοποιώντας ένα δείκτη μεθύλιου ερυθρο-βρωμοκρεσόλης. Προστίθεται επίσης υδροξείδιο του ασβεστίου. Το σύνολο όλων των πυριτικών ενώσεων (πυριτικά άλατα κυρίως), σε συνδυασμό με τον ελεύθερο ασβέστη στο κλίνκερ, μπορούν να προσδιοριστούν μέσω της διάλυσής τους σε ένα βασικό αρχικό δείγμα κλίνκερ (ή τσιμέντο), με χρήση είτε 20% σαλικυλικού οξέος, είτε 20% μηλεϊνικού οξέος σε ξηρή μεθανόλη. Κατόπιν ζυγίζεται το πλυμένο και ξηρό υπόλειμμα, που τις περισσότερες φορές θα αποτελείται από C_3A , φερρίτη, MgO και θειικά άλατα (Takashima, 1958).

Επιπλέον, για να ρυθμιστούν οι υπολογισμοί του Bogue για χρήση τσιμέντου Portland, είναι απαραίτητο να εξετάζεται πρώτα ποια άλλα υλικά μπορεί να υπάρχουν στο τσιμέντο. Εάν το τσιμέντο είναι μόνο μίγμα κλίνκερ και γύψου, το ασβέστιο που συνδέεται με την γύψο μπορεί να προσδιοριστεί εάν αφαιρεθεί περίπου $0.7 \cdot \text{SO}_3$ (%) από το συνολικό CaO. Μια τέτοια διόρθωση βέβαια δεν συνεπάγεται αλλά και δεν επιτρέπει την παρουσία θεικών στο κλίνκερ, για παράδειγμα θεικό κάλιο ή νάτριο, επειδή όμως είναι αδύνατον να μην υπάρχουν έστω και μικρές ποσότητες αυτών στο κλίνκερ, θα πρέπει να εισαχθεί ένα μικρό σφάλμα. Μια παρόμοια τροποποίηση μπορεί να γίνει σε κάποιες περιπτώσεις για τον ασβεστόλιθο. Η περιεκτικότητα σε ασβεστόλιθο μπορεί να εκτιμηθεί με τον προσδιορισμό της περιεκτικότητας σε CO_2 του τσιμέντου και τον υπολογισμό του αντίστοιχου CaO που αντιστοιχεί σε αυτό. Εάν επίσης υπάρχει σκωρία ή ιπτάμενη τέφρα στο μίγμα, ο τύπος θα μπορούσε καταρχάς να προσαρμοστεί κατάλληλα για να ληφθεί υπόψη, αλλά η σύνθεση της σκωρίας ή της τέφρας θα πρέπει να είναι γνωστή με ακρίβεια και στην πράξη αυτό δεν αποτελεί μια σύνηθη τακτική-ρύθμιση. Με την παραδοχή επομένως πως το ελεύθερο ασβέστιο πρέπει να εξαλειφθεί εξ' ολοκλήρου, ο Bogue στη συνέχεια προχώρησε και στην ανάπτυξη των υπολοίπων διακριτών παραδοχών. Οι παραδοχές που έκανε ο Bogue, προκειμένου να είναι σε θέση να δημιουργήσει ένα ολοκληρωμένο σύστημα υπολογισμών για την παραγωγή του κλίνκερ, είναι οι ακόλουθες :

- Γίνεται παραδοχή ότι οι συνθέσεις των τεσσάρων κύριων φάσεων είναι αποκλειστικά C_3S , C_2S , C_3A και C_4AF
- Γίνεται παραδοχή ότι όλο το Fe_2O_3 εμφανίζεται υπό τη μορφή C_4AF
- Γίνεται παραδοχή ότι το υπόλοιπο Al_2O_3 , εμφανίζεται εξ' ολοκλήρου ως C_3A
- Αφαιρούνται από το περιεχόμενο CaO της τροφοδοσίας του κλίνκερ οι ποσότητες που αποδίδονται ως C_3A , C_4AF και η ελεύθερη άσβεστος και έπειτα από σύστημα δύο εξισώσεων με δύο αγνώστους, προσδιορίζονται τα ποσοστά C_3S και C_2S

Οι γενικές λύσεις στους υπολογισμούς του Bogue (1955), εκφράζονται μέσω εξισώσεων, στις οποίες οι χημικοί τύποι αντιπροσωπεύουν την % περιεκτικότητα κατά βάρος σε κάθε οξειδίο. Χάρη στο έργο του, οι τύποι των ορυκτών φάσεων του κλίνκερ είναι γνωστοί και παρουσιάζονται παρακάτω (το ελεύθερο CaO εδώ έχει υποστεί διόρθωση) :



Σε περίπτωση που οι υπολογισμοί του Bogue χρησιμοποιηθούν για την ανάλυση ενός τσιμέντου παρά για την ανάλυση ενός κλίνκερ, τότε η χρησιμοποιούμενη γύψος (~5% κατά την άλεση) αναπόφευκτα περιλαμβάνεται στις χημικές αναλύσεις. Κατά συνέπεια και αυτή συμπεριλαμβάνεται στην ποσότητα του ολικού οξειδίου του ασβεστίου που υπολογίζεται στο μίγμα. Για παράδειγμα, το ισοδύναμο % ποσοστό σε οξύτιο του ασβεστίου, τυπική περιεκτικότητα 2.6% σε SO₃, είναι στη πραγματικότητα 1.8% (2.6·0.7), δηλαδή μπορεί να υπολογιστεί από το % ποσοστό σε SO₃. Δεδομένου όμως ότι ορισμένα από αυτά τα θειικά συστατικά προέρχονται από τη διαδικασία παραγωγής του κλίνκερ και δεν μπορούν να αποδοθούν στις πρώτες ύλες, η διαδικασία αυτή «εμπεριέχει» ένα μικρό σφάλμα. Σε αυτό το σημείο παρατίθεται ένας πίνακας (3.1) με τυπικές συστάσεις Portland κλίνκερ τσιμέντου, σε συνδυασμό με τους εκάστοτε δείκτες ποιότητας που τα συνοδεύουν :

Πίνακας 3.1 : Τυπικές Συστάσεις Κλίνκερ Τσιμέντου

| ΣΥΣΤΑΣΗ ΚΛΙΝΚΕΡ ΤΣΙΜΕΝΤΟΥ (μαζί με δείκτες LSF / LCF / SR / AF) | | | | | | | | |
|--|------------------------|------------------|------------------|--|-------------------------|-------|---------|--|
| | Τσιμέντο | | Κλίνκερ | | Τσιμέντο | | Κλίνκερ | |
| | Γκρι: % | Μαύρο: % | Λεύκο: % | | Γκρι | Μαύρο | Άσπρο | |
| SiO ₂ | 19 – 23 | 21.7 | 23.8 | | LSF% [‡] 90–98 | 98.4 | 97.2 | |
| Al ₂ O ₃ | 3 – 7 | 5.3 | 5.0 | | LCF% [‡] – | 96.2 | 93.8 | |
| Fe ₂ O ₃ | 1.5 – 4.5 | 2.6 | 0.2 | | S/R 2–4 | 2.7 | 4.6 | |
| CaO | 63 – 67 | 67.7 | 70.8 | | A/F 1–4 | 2.0 | 25 | |
| MgO | 0.5 – 2.5 | 1.3 | 0.08 | | C ₃ S% – | 65.4 | 59.4 | |
| K ₂ O | 0.1 – 1.2 | 0.5 | 0.03 | | C ₂ S% – | 12.9 | 23.5 | |
| Na ₂ O | 0.07 – 0.4 | 0.2 | 0.03 | | C ₃ A% – | 9.6 | 12.9 | |
| SO ₃ | 2.5 – 3.5 [†] | 0.7 | 0.06 | | C ₄ AF% – | 7.9 | 0.6 | |
| LOI | 1 – 3.0 [†] | – | – | | | | | |
| IR | 0.3 – 1.5 [†] | – | – | | | | | |
| Free lime [§] | 0.5 – 1.5 | 1.5 [§] | 2.5 [§] | | | | | |

LOI loss on ignition (CO₂ + H₂O) typically 0.8–1.8%
 IR insoluble residue — usually siliceous and typically <1%
 S/R silica ratio % SiO₂/(%Al₂O₃ + %Fe₂O₃)
 A/F alumina ratio %Al₂O₃/%Fe₂O₃

"Portland cement Composition, production and properties" G.C. Bye

Οι «πιθανές» συνθέσεις Bogue για τα λευκά και τα γκρι κλίνκερ τσιμέντου, προκύπτουν από την εφαρμογή των παραπάνω εξισώσεων, με χρήση των αντίστοιχων χημικών αναλύσεων που δίνονται στον παραπάνω πίνακα. Επίσης στον ίδιο πίνακα, παρατίθενται οι αντίστοιχοι δείκτες ποιότητας κλίνκερ, οι οποίοι θα αναλυθούν στην επόμενη ενότητα. Τα εν λόγω σύνολα φάσεων (%) διαφέρουν από το 100%, επειδή τα δευτερεύοντα στοιχεία έχουν αγνοηθεί. Η ακρίβεια των αποτελεσμάτων περιορίζεται περαιτέρω, όχι μόνο από την αποτυχία ενός συστήματος να παραμείνει σε ισορροπία, αλλά και λόγω της ύπαρξης πρόσθετων στερεών διαλυμάτων, τα οποία έχουν ως αποτέλεσμα οι τέσσερις κύριες φάσεις κλίνκερ να έχουν συνθέσεις σημαντικά διαφορετικές από αυτές του τετραμερούς συστήματος C-S-A-F.

Η σύνθεση των φάσεων του κλίνκερ μπορεί επίσης να προσδιοριστεί με εφαρμογή ποσοτικής μικροσκοπίας φωτός (μέθοδος Rietveld) ή περίθλασης ακτίνων X και τη σύνθεση μεμονωμένων φάσεων με ακτίνες X (μικροανάλυση). Ο Taylor (1997) έδωσε τυπικές συνθέσεις για το κλίνκερ και περιγράφει μια τροποποίηση της διαδικασίας Bogue, η οποία επιτρέπει τη χρήση στερεών διαλυμάτων. Οι τιμές του πίνακα 3.1 στις διάφορες φάσεις, εκτός από την δυνατότητα προσδιορισμού τους μέσω χημικών αναλύσεων, μπορούν παράλληλα να υπολογιστούν μέσω των υπολογιστικών τύπων του Bogue που αναφέρθηκαν προηγουμένως. Τα αυξημένα ποσοστά των οξειδίων του σιδήρου στα γκρι τσιμέντα προέρχονται από την άργιλο, ενώ οι σχετικά χαμηλές (%) περιεκτικότητες οξειδίων του σιδήρου στα λευκά τσιμέντα, οφείλονται σε «επιλεγμένες» πρώτες ύλες με μικρά ποσοστά σιδήρου. Παράλληλα, επειδή είναι απίθανο να διατηρηθεί πλήρης ισορροπία φάσεων κατά τη διάρκεια της ψύξης του κλίνκερ, προκύπτει ότι οι τύποι του Bogue δεν δίνουν τα «πραγματικά-ρεαλιστικά» ποσοστά των τεσσάρων κύριων φάσεων στο κλίνκερ. Τα κριτήρια πάνω στα οποία βασίζεται η μεθοδολογία σύνθεσης της φαρίνας είναι κατά κύριο λόγο οι δείκτες κορεσμού σε ασβεστο (Lime saturation factor, LSF), ο πυριτικός δείκτης (Silica ratio, SR) και ο αργιλικός δείκτης (Alumina ratio, AR), οι οποίοι χαρακτηρίζονται ως ποιοτικοί δείκτες της τροφοδοσίας (αναλύονται σε μετέπειτα ενότητες). Οι τιμές αυτών των δεικτών υπολογίζονται από γνωστές μαθηματικές σχέσεις και από τις επί τοις % περιεκτικότητες c, s, a και f του μείγματος των πρώτων υλών (φαρίνα) σε οξείδια του ασβεστίου (CaO, c), του πυριτίου (SiO₂, s), του αργιλίου (Al₂O₃, a) και του σιδήρου (Fe₂O₃, f), αντίστοιχα.

3.3 Δείκτες Ποιότητας Κλίνκερ

Από τα παραπάνω, προκύπτει το συμπέρασμα πως για την πρόσδοση των κατάλληλων ιδιοτήτων στο κλίνκερ απαιτείται η χρήση κάποιων «περιορισμών», που θα εξασφαλίσουν ότι δεν γίνεται υπέρβαση των επιθυμητών τιμών για το κλίνκερ (ή δεν υποχωρούν κάτω από τα κατάλληλα όρια αντίστοιχα). Όπως προαναφέρθηκε λοιπόν, υπάρχουν τέσσερις δείκτες ποιότητας του κλίνκερ που εξυπηρετούν αυτόν ακριβώς τον σκοπό, δηλαδή το να βρίσκεται στις επιθυμητές % ποσότητες για κάθε πρώτη ύλη του κλίνκερ και που συμβολίζονται αντιστοίχως :

LSF : Lime Saturation Factor = Βαθμός Κορεσμού σε Άσβεστο

SR : Silica Ratio = Πυριτικός Δείκτης

AR : Argilic Ratio = Αργιλικός Δείκτης

Leq : Υδραυλικός Δείκτης

Στον πίνακα 3.2, δίνονται οι τυπικές τιμές των δεικτών SR (πυριτικός δείκτης), AR (αργλικός δείκτης), του L_{eq} (υδραυλικός δείκτης), καθώς και του LSF (βαθμός κορεσμού σε άσβεστο) προς παραγωγή των τσιμέντων του αμερικανικού πρότυπου (από SME Mineral Processing Handbook, Editor Alfred Weiss, 1985, p. 26-6.) :

Πίνακας 3.2 : Τυπικές Τιμές Δεικτών Κλίνκερ

| Τύπος τσιμέντου κατά ASTM | | SR (πυριτικός δείκτης) | AR (αργλικός δείκτης) | L_{eq} (υδραυλικός δείκτης) | LSF, (βαθμός κορεσμού σε άσβεστο), %* |
|---------------------------|------------------|------------------------|-----------------------|-------------------------------|---------------------------------------|
| I | I ₁ | 2.6 | 2.3 | 2.2 | 95.43 |
| | I ₂ | 2.9 | 1.6 | 2.1 | 90.04 |
| | I ₃ | 3.3 | 2.2 | 2.3 | 96.45 |
| | I ₄ | 2.3 | 2.7 | 2.1 | 92.69 |
| II | II ₁ | 2.2 | 1.0 | 2.0 | 90.46 |
| | II ₂ | 3.9 | 1.9 | 2.2 | 90.46 |
| III | III ₁ | 2.6 | 2.1 | 2.4 | 102.81 |
| | III ₂ | 2.9 | 2.6 | 2.3 | 98.00 |
| IV | IV ₁ | 2.4 | 0.9 | 1.8 | 80.30 |
| | IV ₂ | 3.7 | 1.2 | 2.0 | 83.19 |
| V | V ₁ | 3.8 | 0.9 | 2.1 | 87.34 |
| | V ₂ | 2.9 | 0.7 | 2.0 | 86.78 |

* Ο LSF υπολογίστηκε από τη σχέση μεταξύ L_{eq} και LSF, AR και SR, που διαμορφώθηκε παρακάτω

Οι πρώτες ύλες υποβάλλονται καταρχή από μια σειρά σταδίων ελάττωσης μεγέθους (πρωτογενής, δευτερογενής), αποθήκευσης, άλεσης και ανάμειξης, τα οποία παράγουν ένα ομοιόμορφο ομογενοποιημένο ακατέργαστο μίγμα, του οποίου συνήθως το 85% διέρχεται από κόσκινο 90μm. Με αυτοματοποιημένες διαδικασίες που ελέγχονται από υπολογιστή, οι τιμές των δεικτών LSF, SR και AR μπορούν να διατηρούν σταθερές, σε πρακτικό επίπεδο με πολύ μικρές αποκλίσεις της τάξης του 1%, 0.1% και 0.1% αντίστοιχα, αποκλίσεις που αξιολογούνται ως αποδεκτές από τις θεωρητικά ιδανικές. Οι μαθηματικοί-χημικοί τύποι που εκφράζουν τους τέσσερεις δείκτες ποιότητας του κλίνκερ, συνοπτικά είναι οι ακόλουθοι (αναλύεται ο καθένας ξεχωριστά σε επόμενες ενότητες) :

$$SR = \frac{s}{a+f} = \frac{SiO_2 (\%)}{(Al_2O_3+Fe_2O_3)(\%)} \quad (1)$$

$$AR = \frac{\alpha}{f} = \frac{Al_2O_3 (\%)}{(Fe_2O_3)(\%)} \quad (2)$$

$$LSF = \frac{100 \cdot c}{2.8 \cdot s + 1.18 \cdot a + 0.65 \cdot f} = \frac{100 \cdot CaO (\%)}{(2.8 \cdot SiO_2 + 1.18 \cdot Al_2O_3 + 0.65 \cdot Fe_2O_3)(\%)} \quad (3)$$

$$Leq. = \frac{c (\%)}{(s + a + f)(\%)} = \frac{CaO (\%)}{(SiO_2 + Al_2O_3 + Fe_2O_3)(\%)} \quad (4)$$

Από τις παραπάνω σχέσεις, με κατάλληλη επεξεργασία, προκύπτει ότι η σχέση, που συνδέει τους δείκτες ποιότητας κλίνκερ, δίνεται από την εξίσωση :

$$LSF = \frac{100 \cdot Leq. \cdot (AR+1) \cdot (SR+1)}{2.8 \cdot SR \cdot (AR+1) + 1.18 \cdot AR + 0.65}$$

3.3.1 Δείκτης LSF

Επομένως, με βάση τους τύπους του Bogue, σε συνδυασμό με τον τύπο που ανέπτυξαν οι Lea και Parker το 1935, παράγονται οι τέσσερις βασικοί δείκτες του κλίνκερ που θα πρέπει να βρίσκονται εντός των κατάλληλων ορίων, προκειμένου το τελικό προϊόν να ικανοποιεί τις προδιαγραφές σχεδιασμού και χρήσης του. Ο συντελεστής κορεσμού σε άσβεστο (Lime Saturation Factor) είναι ο πρώτος δείκτης που θα πρέπει να ελέγχεται, ενώ για κάθε μείγμα πρώτων υλών δίνεται από το λόγο του διαθέσιμου οξειδίου του ασβεστίου (ασβεστόλιθος-πύρωση) προς την ποσότητα που απαιτείται θεωρητικά για τη διεξαγωγή των αντιδράσεων και το σχηματισμό των τεσσάρων φάσεων του κλίνκερ :

$$LSF = \frac{CaO}{2.80SiO_2 + 1.18Al_2O_3 + 0.65Fe_2O_3}$$

Ο δείκτης LSF χρησιμοποιείται σήμερα ως ένας από τους σπουδαιότερους δείκτες για τον χαρακτηρισμό της ποιότητας του τσιμέντου και οι τιμές του κυμαίνονται:

$$0.66 \leq LSF \leq 1.02$$

Αυτός ο λόγος εκφράζεται συνήθως ως ποσοστό, ενώ μπορεί επίσης να εφαρμοσθεί στην ανάλυση ενός κλίνκερ ή ενός τσιμέντου, αν και για το δεύτερο η άσβεστος που υπάρχει υπό μορφή Ca_2SO_4 αφαιρείται από τον ολικό ασβέστη στην ανάλυση, ως μια αναγκαία προϋπόθεση για τον καθορισμό των τύπων του Bogue. Μια άλλη προϋπόθεση για να εφαρμοσθεί ο παραπάνω τύπος στη παραγωγή του κλίνκερ, είναι αυτό που ήδη αναφέρθηκε προηγουμένως, η αφαίρεση $0.7 \cdot SO_3 (\%)$ από το συνολικό CaO . Ο δείκτης LSF, καθορίζει σε μεγάλο βαθμό την αναλογία αλίτη προς μπελίτη και επίσης δείχνει αν το κλίνκερ είναι πιθανό

να περιέχει ένα μη αποδεκτό ποσοστό ελεύθερου ασβέστη, με μια τιμή της τάξεως του 1.0 ή λίγο παραπάνω να υποδεικνύει την παρουσία ελεύθερου ασβέστη, η οποία θα παραμένει και στην ισορροπία στη θερμοκρασία κλινκεροποίησης (clinkering) και συνεπώς μπορεί να θεωρηθεί ως «αστοχία» στο τελικό προϊόν. Το ανώτερο όριο του LSF (1.02) εξασφαλίζει ότι, κατά τη μετατροπή των πρώτων υλών σε κλίνκερ, δεν παραμένει ελεύθερο οξείδιο του ασβεστίου (CaO, free lime), που έχει ως αποτέλεσμα την παρουσία του και τη συμμετοχή του κατά τη διεργασία ενυδάτωσης του τσιμέντου.

Τιμή του LSF μικρότερη από 0.66, προκαλεί προβλήματα κατά την πυροσυσσωμάτωση (έψηση), με αποτέλεσμα το ποσοστό του C_3S στο κλίνκερ που παράγεται να είναι χαμηλό. Έτσι, το σκυρόδεμα δεν μπορεί να αποκτήσει την αρχική αντοχή του, που προκύπτει κατά την ενυδάτωση του τσιμέντου και οφείλεται κατά το μεγαλύτερο ποσοστό στο πυριτικό τριασβέστιο (C_3S , $3CaO \cdot SiO_2$). Στην πράξη, μπορούν να γίνουν αποδεκτές τιμές LSF έως 1.02 με τις τυπικά αποδεκτές τιμές για τα σύγχρονα κλίνκερ να κυμαίνονται μεταξύ 0.92-0.98. Μια προτεινόμενη τροποποίηση του δείκτη LSF, έχει σχεδιαστεί για να επιτρέπει την υποκατάσταση μαγνησίου σε αλίτη, συγκεκριμένα αντικαθιστά CaO με $(CaO + 0.75MgO)$, για οξείδιο του μαγνησίου όμως κάτω του 2% ($MgO < 2\%$), ή αντικαθιστά το CaO με $CaO + 1.5$ για περιεκτικότητα σε $MgO > 2\%$. Επίσης, επειδή τα δευτερεύοντα συστατικά οξειδίων ηθελημένα παραβλέπονται στη μαθηματική προτυποποίηση, παρόλα αυτά στην πραγματικότητα υπάρχουν, το συνολικό άθροισμα για τις τέσσερις κύριες φάσεις του κλίνκερ συν το όποιο εναπομένον ποσοστό ελεύθερης ασβέστου δεν θα δίνει το συνολικό 100% της μάζας του τελικού προϊόντος. Επί της ουσίας, στην όλη προσέγγιση υποτίθεται πως όλο το MgO θεωρείται ότι εμφανίζεται σε αμελητέες ποσότητες. Η σύνθεση του κλίνκερ προσδιοριζόμενη με τη μέθοδο του Bogue σχετίζεται με τον δείκτη LSF, όταν ο λόγος C_2S ως προς το C_3A είναι $\leq 0,546$, ένας υπολογισμός που δεν λαβαίνει υπόψη τη διόρθωση της περιεκτικότητας σε CaO για την ελεύθερη άσβεστο, ενώ αντιστοιχεί σε $LSF \geq 1.0$. Στο παρακάτω παράδειγμα γίνεται προσπάθεια περαιτέρω επεξήγησης των δεικτών κορεσμού, ξεκινώντας από τον LSF. Ας υποτεθεί τώρα πως η αντιδραστικότητα των πρώτων υλών μετά από την άλεση, των οποίων η ποσότητα περιορίζεται από το κόστος, οδηγεί στην πρόβλεψη ότι εάν υπάρξει υπέρβαση του ποσοστού 96% του δείκτη LSF, το ποσοστό της ασβέστου που δεν θα αντιδράσει θα είναι πολύ υψηλό μετά την πύρωση, δεδομένου του αναμενόμενου χρόνου παραμονής του κλίνκερ στην περιστροφική κάμινο. Για την αποσαφήνιση όλων των εννοιών που πρόκειται να αναλυθούν στη συνέχεια, ορίζονται οι ακόλουθοι πίνακες* 3.3 και 3.4, μιας αποδεκτής χημικής ανάλυσης πρώτων υλών που χρησιμοποιούνται για την παραγωγή κλίνκερ:

Πίνακας 3.3 : Μίγμα Α

| Πρώτες Ύλες | Κιμωλία (CaCO ₃) (%) | Άργιλος (%) | Χώμα (Πυριτικό-Άργιλώδες) (%) | Τέφρα (%) |
|---------------|----------------------------------|-------------|-------------------------------|-----------|
| S | 2.5 | 50 | 84 | 48 |
| A | 0.5 | 22 | 6 | 29 |
| F | 0.2 | 9 | 3 | 10 |
| C | 54.0 | 2.5 | 1 | 8 |
| Υπολείμματα** | 42.8 | 16.5 | 0 | 5 |

Πίνακας 3.4 : Μίγμα Β

| Πρώτες Ύλες | A (%) | B (%) | C (%) | C (%) - Κλίνκερ | D (%) Κλίνκερ |
|-------------|-------|-------|-------|-----------------|---------------|
| S | 13.09 | 16.05 | 14.53 | 22.73 | 23.24 |
| A | 5.30 | 1.42 | 3.41 | 5.36 | 5.83 |
| F | 2.17 | 0.67 | 1.44 | 2.25 | 2.40 |
| C | 42.52 | 45.01 | 43.74 | 68.45 | 67.24 |
| Υπολείμματα | 36.92 | 36.85 | 36.88 | 1.22 | 1.30 |
| LSF | 95.9 | 96.0 | 96.0 | 96.0 | 91.40 |
| S/A + F | 1.75 | 7.68 | 3.0 | 3.0 | 2.8 |

* («Portland cement Composition, production and properties» - G.C. Bye)

** (Περιλαμβανομένων των όποιων απωλειών κατά την πύρωση, εξαιρουμένων όμως αυτών της τέφρας και του κλίνκερ)

Με βάση τους πίνακες 3.3 και 3.4, το CaO που απαιτείται για να κορεστούν τα όξινα οξείδια σε αυτό το επίπεδο υπολογίζεται από την παρακάτω σχέση :

$$0.96 \cdot (2.80\text{SiO}_2 + 1.18\text{Al}_2\text{O}_3 + 0.65\text{Fe}_2\text{O}_3)$$

Η παραπάνω εξίσωση μπορεί να εφαρμοστεί για όλες τις πρώτες ύλες των δημιουργηθέντων πινάκων, ενώ συγκεκριμένα μπορούν να εξαχθούν τα εξής συμπεράσματα-αποτελέσματα :

1. Το CaO που απαιτείται για τα όξινα οξείδια του ασβεστολιθικού υλικού = 7.41
2. Διαθέσιμο CaO που θα αντιδράσει με την άργιλο = 54.0 – 7.41 = 46.59
3. CaO που απαιτείται για τα όξινα οξείδια της άργιλου = 164.9
4. Καθαρό CaO που απαιτείται για την άργιλο = 164.9 – 2.5 = 162.4

Επομένως, η αναλογία ασβεστολιθικού υλικού προς άργιλο για την εξισορρόπηση των δύο μερών είναι $162,4 / 46,59 = 3,49$. Αυτός ο λόγος, μπορεί να δώσει την % σύσταση κατά βάρος του Πίνακα Α (προηγούμενη σελίδα).

Σε περίπτωση που ο πυριτικός δείκτης (SR) του εν λόγω μίγματος κλίνκερ θεωρείται ότι είναι πολύ χαμηλός για να παραχθούν οι κατάλληλες ποσότητες των πυριτικών φάσεων που απαιτείται να υπάρχουν στο τσιμέντο για την μελλοντική δυνατότητα ανάπτυξης αντοχών, αυτός μπορεί να αυξηθεί με την εισαγωγή πυριτικής αργίλου στο μίγμα. Καταρχάς, είναι απαραίτητο να υπολογιστούν οι αναλογίες ασβεστολιθικού και αργίλου σε ένα δεύτερο Πίνακα-Μίγμα Β, το οποίο θα έχει LSF 96%, καθώς μόνο τότε είναι δυνατή η ανάμιξη τριών πρώτων υλών. Τα δύο υποθετικά μίγματα Α και Β μπορούν να αναμιχθούν για οποιαδήποτε δυνατή αναλογία πυριτίας με βάση πάντα τις δεδομένες συνθέσεις των πρώτων υλών. Εάν η τιμή του SR που επιλέγεται από την εμπειρία της «αντιδραστικότητας» αυτών των πρώτων υλών είναι 3 και ταυτόχρονα, αν α το ποσοστό (%) του μίγματος Α και $(100-\alpha)$ του μίγματος Β, τότε από τον αντίστοιχο πίνακα θα ισχύει :

$$\frac{S}{A+F} = \frac{13.09 \cdot \alpha + 16.05 \cdot (100 - \alpha)}{(5.30 + 2.17) \cdot \alpha + (1.42 + 0.67) \cdot (100 - \alpha)} = 3$$

Αυτό δίνει ως αποτέλεσμα μια τιμή $\alpha = 51,2\%$ και η επομένως σύνθεση των τριών μιγμάτων παρατίθεται ακολούθως ως εξής, στον πίνακα 3.5 :

Πίνακας 3.5 : % Σύσταση Τριών Μιγμάτων

| Μίγμα | Άργιλος (%) | Πυρ. Χώμα (%) | Ασβεστολιθικό υλικό (CaCO ₃) |
|----------|-------------|---------------|--|
| A | 22.3 | - | 77.7 |
| B | - | 16.6 | 83.4 |
| C | 11.4 | 8.1 | 80.5 |

* («Portland cement Composition, production and properties» - G.C. Bye)

Όπως φαίνεται και από τον παραπάνω πίνακα δεν είναι δυνατόν να βρεθούν για όλα τα συστατικά οι % ακριβείς τιμές σχεδιασμού τους. Μια τυπική ανάλυση τέφρας γαιάνθρακα περιλαμβάνεται στους πρώτους πίνακες (μίγμα Α+Β), ενώ η ενσωμάτωση αυτού του υλικού χαμηλής περιεκτικότητας σε ασβέστιο επιτρέπεται για τον υπολογισμό των σωστών αναλογιών των πρώτων υλών που εισέρχονται σε μια περιστροφική κάμινο, η οποία θερμαίνεται με άνθρακα. Αν η περιεκτικότητα σε τέφρα του ξηρού άνθρακα είναι 10% και το 80% αυτής απορροφάται από το κλίνκερ και ταυτόχρονα εάν απαιτούνται 25 τόνοι άνθρακα για την παραγωγή 100 τόννων κλίνκερ, τότε η τέφρα που ενσωματώνεται είναι :

$$25t \times 0.1 \times 0,8 = 2,0t$$

Η σύνθεση του κλίνκερ στο μίγμα C, αφότου δηλαδή έχει χάσει το 36.1% του βάρους του ως CO₂ και H₂O, δίνεται εν μέρει στους πίνακες των μιγμάτων A και B, ενώ η ενσωμάτωση της παραπάνω ποσότητας τέφρας δίνει το κλίνκερ τύπου D (με βάση τους παραπάνω πίνακες). Γίνεται εύκολα αντιληπτό ότι με την ενσωμάτωση της τέφρας υπάρχει μια έντονη πτώση στην τιμή του δείκτη κορεσμού σε άσβεστο και έτσι, για μία περιστροφική κάμινο καύσης άνθρακα, είναι απαραίτητο να παρασκευαστεί μία μέση σύνθεση τροφοδοσίας αρκετά υψηλότερου δείκτη LSF για την αναμενόμενη απορρόφηση της τέφρας. Τα στοιχεία υπογραμμίζουν επίσης την αναγκαιότητα χρήσης ενός κατάλληλου τύπου άνθρακα, που να εξασφαλίζει αποτελεσματική και ομοιόμορφη απορρόφηση της τέφρας. Η μέθοδος υπολογισμού που περιγράφεται στην εν λόγω ενότητα έχει το πλεονέκτημα ότι οι υπολογισμοί προκύπτουν με χρήση ενός απλού υπολογιστή και υπάρχει η δυνατότητα ελέγχου απευθείας μετά την απόκτηση κάθε μίγματος. Διευκρινίζεται επίσης την αρχή, ότι για την διευθέτηση x λόγων/περιορισμών, απαιτούνται x + 1 πρώτες ύλες γνωστής σύστασης. Φυσικά, είναι επίσης εφικτή η εύρεση της τελικής σύνθεσης του τελικού μίγματος C, ευθέως και άμεσα μέσω της ταυτόχρονης (δηλαδή κατά τη διάρκεια ίδιων περιόδων) επίλυσης ενός συνόλου εξισώσεων που προκύπτουν από την αντικατάσταση των κατάλληλων τιμών των δεικτών LSF και SR, καθώς και των τριών χημικών αναλύσεων των πρώτων υλών, στις γενικές εκφράσεις των εξισώσεων των δεικτών ποιότητας του κλίνκερ τσιμέντου. Τέτοιου είδους συστήματα εξισώσεων επιλύονται συνήθως μέσω υπολογιστικών προγραμμάτων, ο οποίος προσδιορίζει ταχύτατα ένα σύνολο συνθέσεων μίγματος κλίνκερ, για ένα επιλεγμένο σύνολο τιμών για κάθε δείκτη ποιότητας, ενώ ταυτόχρονα μπορεί να υποδεικνύει μη εφικτές αναλογίες πρώτων υλών ως αρνητικές λύσεις. Στον παρακάτω πίνακα (3.7), είναι προφανές πως μια υψηλή περιεκτικότητα σε C₃S, αντιστοιχεί σε υψηλό LSF και αντίστοιχα υψηλές τιμές πυριτίου :

Πίνακας 3.7 : Υψηλές Τιμές LSF (100-90%)

| LSF | 100% | | | | 90% | |
|--------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| | 1.5 | | 3.0 | | 1.5 | |
| A/F | | | | | | |
| S/A + F | 2.0 | 3.0 | 2.0 | 3.0 | 2.0 | 3.0 |
| ΑΝΑΛΥΣΗ | % | % | % | % | % | % |
| SiO ₂ | 20.88 | 22.42 | 20.70 | 22.28 | 22.42 | 24.10 |
| Al ₂ O ₃ | 6.27 | 4.49 | 7.77 | 5.57 | 6.72 | 4.82 |
| Fe ₂ O ₃ | 4.18 | 2.99 | 2.59 | 1.86 | 4.49 | 3.21 |
| CaO | 68.69 | 70.10 | 68.94 | 70.29 | 66.38 | 67.86 |
| ΦΑΣΕΙΣ ΤΟΥ ΚΛΙΝΚΕΡ | | | | | | |
| C ₃ S | 72.8 | 80.4 | 67.4 | 76.7 | 48.1 | 55.9 |
| C ₂ S | 5.0 | 3.7 | 8.6 | 6.1 | 28.0 | 27.0 |
| C ₃ A | 9.5 | 6.9 | 16.2 | 11.7 | 10.2 | 7.3 |
| C ₄ AF | 12.7 | 9.1 | 7.9 | 5.7 | 13.7 | 9.8 |
| ΔΗΜΙΟΥΡΓΙΑ ΥΓΡΟΥ | | | | | | |
| 1338° | 25.4 | 18.2 | 15.8 | 11.3 | 27.3 | 19.6 |
| 1400° | 27.7 | 19.8 | 28.6 | 20.6 | 29.7 | 21.3 |
| 1450° | 28.2 | 20.2 | 29.1 | 20.9 | 30.2 | 21.7 |

(Portland Cement : Composition, Production and Properties-G.C. Bye)

Οι οποιοσδήποτε μεταβολές του LSF, ακόμα και εντός των βιομηχανικών ορίων (0.66-1.02), επιδρούν σημαντικά στις φάσεις C_3S και C_2S , γεγονός που έχει ως αποτέλεσμα την παραγωγή διαφορετικών τύπων (διαφορετικές αναμενόμενες ιδιότητες) κλίνκερ τσιμέντων. Όσον αφορά στις άλλες φάσεις του κλίνκερ, C_3A και C_4AF , εκεί η επίδραση του δείκτη LSF είναι αμελητέα. Για τιμές του δείκτη LSF μεταξύ 0.93-1.0, παράγονται τσιμέντα συνήθως «κοινού» τύπου (OPC), ενώ για τιμές του δείκτη μεταξύ 0.82 – 0.93, τσιμέντα βελιτικού και ειδικού τύπου. Μια άλλη μέθοδος για την αναλογία των πρώτων υλών, είναι οι υπολογισμοί να βασιστούν σε στοχευμένες τιμές της περιεκτικότητας του περιεχόμενου C_3S στο κλίνκερ, χρησιμοποιώντας τους τύπους για τον κάθε δείκτη ποιότητας ξεχωριστά (LSF, AR, SR, Leq).

3.3.2 Δείκτες SR & AR

Οι δείκτες SR (silica ratio) και AR (alumina ratio), που ονομάζονται αντιστοίχως συντελεστής πυριτίας και αλούμινας, διευθετούνται στα κατάλληλα όρια κυρίως χάρη σε εμπειρικούς κανόνες. Για τους συνήθεις τύπους κλίνκερ, ο SR μπορεί να κυμαίνεται μεταξύ 1.7-3.0, συνηθέστερα μεταξύ των 2.0-2.5, ενώ ο AR αντίστοιχα από 1.0-4.0. Τα εύρη αυτών των τιμών όμως δεν ισχύουν και για ειδικούς τύπους κλίνκερ, όπως αυτά με αντοχή στα θειικά άλατα ή στα λευκά κλίνκερ τσιμέντα. Ο SR είναι ο ρυθμιστικός παράγοντα της αναλογίας των φάσεων πυριτικών αλάτων στο κλίνκερ. Αύξηση στο SR μειώνει τα ποσοστά ρευστής σε οποιαδήποτε θερμοκρασία στην περιστροφική κάμινο και έτσι δυσκολεύει το σχηματισμό αποδεκτού κλίνκερ. Η οποιαδήποτε αύξηση του SR έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση των περιεχόμενων πυριτικών ενώσεων εις βάρος των C_3A και C_4AF , που καθορίζουν την ποσότητα της ρευστής φάσης κατά την τήξη των πρώτων υλών. Ο λόγος AR ελέγχει τη σύνθεση του κλίνκερ όσον αφορά στις αναλογίες μεταξύ των C_3A και C_4AF . Ο AR ρυθμίζει τον λόγο των αργιλικών ως προς τις φερριτικές φάσεις στο κλίνκερ, ο οποίος έχει σημαντικές επιδράσεις στις ιδιότητες του τσιμέντου και επίσης καθορίζει την ποσότητα της ρευστής φάσης που σχηματίζεται σε σχετικά χαμηλές θερμοκρασίες. Επιπρόσθετα, περίπου στους 1338 °C και για δεδομένη συνολική περιεκτικότητα Al_2O_3 και Fe_2O_3 , η μεγαλύτερη ποσότητα του ρευστού περνάει ένα θεωρητικό «μέγιστο» σημείο AR της τάξεως του 1.38. Οι αναλογίες των πρώτων υλών υπολογίζονται συνήθως με βάση τις παραπάνω παραμέτρους, προφανώς με τη δημιουργία και επίλυση συστήματος εξισώσεων, ενώ για τη διόρθωση των παραμέτρων n , απαιτούνται πρώτες ύλες κατάλληλης σύνθεσης $n+1$. Είναι επίσης απαραίτητο να εξετάζονται πάντοτε τα επιθυμητά ή επιτρεπόμενα περιεχόμενα των δευτερευόντων συστατικών. Το κλίνκερ συναλέθεται με γύψο και άλλα υλικά σε καθορισμένες αναλογίες και λεπτότητες για την παραγωγή διαφόρων τύπων και κατηγοριών τσιμέντου τύπου Πόρτλαντ.

Η συνολική ($C_3S + C_2S$)% περιεκτικότητα του κλίνκερ τσιμέντου στις πυριτικές φάσεις C_3S και C_2S , κυμαίνεται μεταξύ 70-82% (Lea's Chemistry of Cement and Concrete, Arnold 1998), ενώ εκτός των παραπάνω φάσεων στο κλίνκερ υπάρχουν επιπρόσθετα οι παρακάτω φάσεις :

0-17% C_3A

1-17% C_4AF

0.5-6% MgO

0.5-3% Na_2SO_4 , K_2SO_4 , καθώς και ενώσεις που περιέχουν αυτές

0.2-4% Ελεύθερη άσβεστος (CaO)

3.4 Πρακτικές Παρατηρήσεις Σχετικά με την Επίδραση των Πρώτων Υλών στο Κλίνκερ

Σκοπός της παρακάτω ενότητας, πέρα από την μαθηματική προτυποποίηση της μεθοδολογίας ανάλυσης πρώτων υλών του κλίνκερ τσιμέντου, είναι να παρουσιαστούν περαιτέρω σε ένα πιο πρακτικό επίπεδο, ορισμένες παρατηρήσεις που έχουν επισημανθεί σε βιομηχανική κλίμακα για την κατάλληλη επιλογή πρώτων υλών. Επίσης αναλύονται τεχνικές λεπτομέρειες που στη πράξη κρίνεται απαραίτητο να αποφεύγονται, έτσι ώστε να μην υπεισέρχονται αστοχίες στο τελικό προϊόν. Πέρα από τους μαθηματικούς τύπους που αναλύθηκαν προηγουμένως, οι οποίοι εκφράζουν τις ορυκτές φάσεις του κλίνκερ, τους δείκτες ποιότητάς του, καθώς και τις όποιες μεταξύ τους συσχετίσεις, έχουν αναπτυχθεί και κάποιοι εμπειρικοί κανόνες για την κατάλληλη αναλογία των πρώτων υλών του κλίνκερ. Η θεωρητική προσέγγιση του εν λόγω προβλήματος της ανάλυσης των πρώτων υλών μπορεί να αποτελεί το πρώτο βήμα, ωστόσο χωρίς την παρουσία κάποιων εύστοχων πρακτικών παρατηρήσεων, η επίλυσή του θα ικανοποιούσε καθαρά ένα θεωρητικό περιβάλλον, παραβλέποντας με αυτό τον τρόπο τις διορθώσεις που πραγματοποιούνται, καθώς και τις αστοχίες που συχνά λαμβάνουν χώρα σε πραγματικό περιβάλλον-βιομηχανική κλίμακα. Στον πίνακα 3.8, ο οποίος αφορά τη σύνθεση της τροφοδοσίας κλίνκερ από τέσσερις πρώτες ύλες, δίνεται η τυπική ανάλυση (ορυκτολογική, χημική, ποσοστιαία % κατά βάρος) των πρώτων υλών για την παραγωγή τσιμέντων, τόσο κοινού τύπου (OPC), όσο και ειδικού τύπου (βελιτικά ή υψηλής αρχικής αντοχής), ενώ επίσης δίνεται η μέση περιεκτικότητα της τροφοδοσίας που επιδιώκεται να παραχθεί από τις συγκεκριμένες πρώτες ύλες :

Πίνακας 3.8 : Σύνθεση Τροφοδοσίας Π.Υ. Κοινού Τύπου Κλίνκερ Τσιμέντου

| Χημική ένωση, % | Στόχος % κ.β. σύνθεση ξηρών πρώτων υλών παραγωγής κλίνκερ | Πρώτες ύλες (ξηρό υλικό) | | | | Κατά βάρος % περιεκτικότητα του παραγόμενου κλίνκερ (χωρίς απορρόφηση τέφρας καυσίμου) |
|---|---|--------------------------|--------------------------------|-------------------------|----------------------------|--|
| | | 1 Ασβεστόλιθος | 2 Αργιλοπυρι- τικό υλικό | 3 Χαλαζιακή άμμος | 4 Σιδηρο- μετάλλευμα | |
| SiO ₂ | 13.6 | 1.4 | 37.9 | 95.0 | 2.7 | 20.3* |
| Al ₂ O ₃ | 4.2 | 0.5 | 16.5 | 1.4 | 6.6 | 6.2* |
| Fe ₂ O ₃ | 1.6 | 0.2 | 5.1 | 1.3 | 84.0 | 2.4* |
| CaO | 42.7 | 53.7 | 15.4 | 1.0 | 2.7 | 64.1* |
| Ελεύθερη άσβεστος (CaO) | - | - | - | - | - | 1.0* |
| CaCO ₃ | 77.8 | 95.9 | 27.5 | 1.8 | 4.8 | - |
| C ₃ S (Bogue) | - | - | - | - | - | 57.52 |
| C ₂ S (Bogue) | - | - | - | - | - | 14.81 |
| C ₃ A (Bogue) | - | - | - | - | - | 12.4 |
| C ₄ AF (Bogue) | - | - | - | - | - | 7.3 |
| Ποσοστιαία (κατά βάρος) % συμμετοχή πρώτων υλών στην τροφοδοσία | - | 73 | 22.5 | 4.2 | 0.3 | *Τιμές για χρήση στις εξισώσεις Bogue Συντελεστής μετατροπής φαρίνας σε κλίνκερ (Raw meal factor) = 1.50, δηλαδή από 1.5 τόννους πρώτων υλών παράγεται 1 τόννος κλίνκερ. |

(Τυπική ανάλυση τροφοδοσίας πρώτων υλών για την παραγωγή κοινού τύπου τσιμέντου κατά ASTM / «Lea's Chemistry of Cement and Concrete», Arnold 1998)

Η απλούστερη μέθοδος δημιουργίας της μέσης περιεκτικότητας της τροφοδοσίας για την παραγωγή του τσιμέντου, ήταν η ανάμειξη δύο διαφορετικών συμβατών μεταξύ τους πρώτων υλών. Η παραπάνω μεθοδολογία εφαρμόζονταν για πολλά χρόνια σ'όλες τις χώρες που παρήγαγαν κλίνκερ, επειδή απαιτούσε τον ελάχιστο έλεγχο στη ρύθμιση της μέσης τροφοδοσίας. Ωστόσο, η ανάγκη παραγωγής ειδικών τύπων τσιμέντου, όπως επίσης η ρύθμιση της τροφοδοσίας σε αλκάλια για τον έλεγχο της ευτηκτικής φάσης που πρέπει να δημιουργείται στη ζώνη μετατροπής των πρώτων υλών σε κλίνκερ, απαιτεί σήμερα την ανάμειξη περισσότερων από δύο πρώτων υλών για την επίτευξη της κατάλληλης μέσης περιεκτικότητας τροφοδοσίας. Στις περιπτώσεις αυτές, απαραίτητη κρίνεται η χρήση μιας πρώτης ύλης με περιεκτικότητα σε CaCO₃ τουλάχιστον 80-85% (44.8-47.6% CaO) και επίσης η χρησιμοποίηση και άλλων πρώτων υλών (αργιλοπυριτικά πετρώματα, βωξίτες, σιδηρομεταλλεύματα, χαλαζιακές άμμοι). Η ποσότητα της ευτηκτικής φάσης υπολογίζεται από ορισμένους τύπους, ανάλογα με την επιζητούμενη τιμή του αργιλικού δείκτη AR (a/f) του κλίνκερ και τη μέση περιεκτικότητα της τροφοδοσίας σε MgO και η (%) τιμή της, καθορίζει την εμφάνιση και τη μορφή των δακτυλίων προστασίας της επένδυσης των περιστροφικών καμίνων, γεγονός που επηρεάζει σημαντικά τη διεργασία παραγωγής του τσιμέντου.

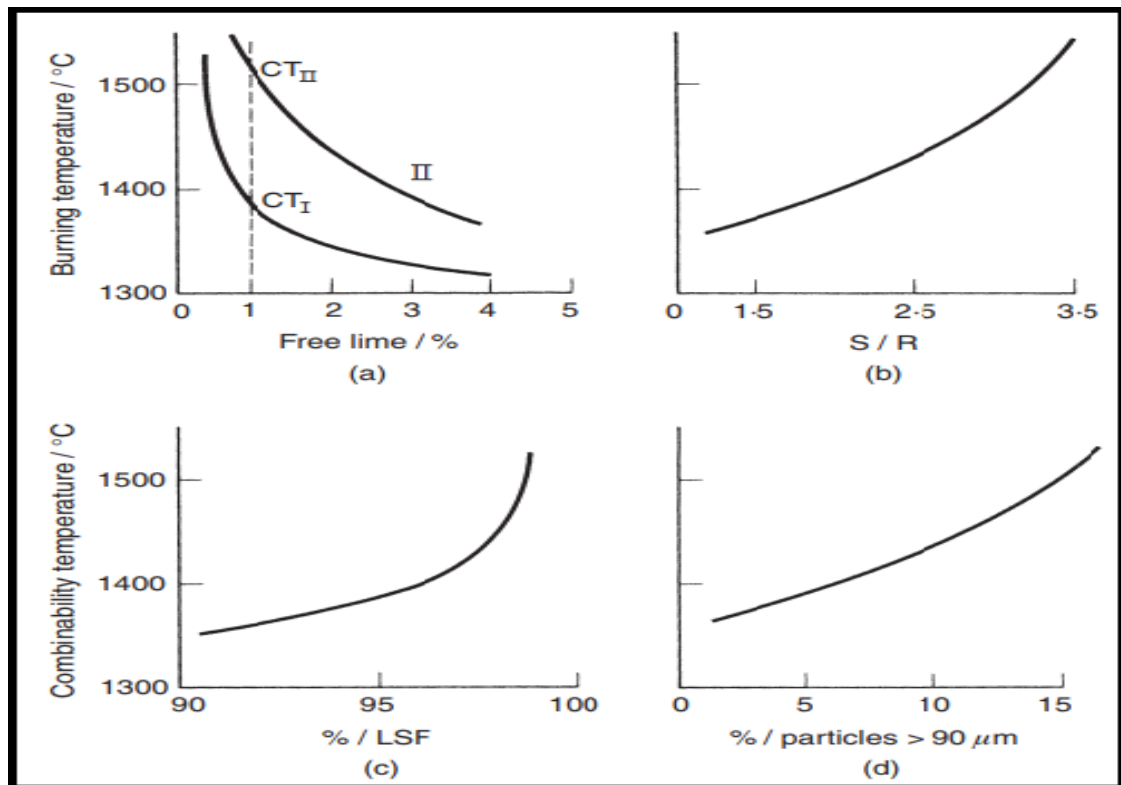
Στη διαδικασία παραγωγής της κατάλληλης τροφοδοσίας σημαντικό ρόλο επίσης παίζουν όχι μόνο η χημική σύσταση, αλλά και οι φυσικομηχανικές ιδιότητες, για παράδειγμα η σκληρότητα και η αντοχή των πρώτων υλών που επιδρούν στην ποιότητα του παραγόμενου κλίνκερ, στη λειτουργία της καμίνου αλλά και στην προετοιμασία, από πλευράς μεγέθους, των τεμαχίων της τροφοδοσίας. Λόγω των διαφορετικών φυσικομηχανικών ιδιοτήτων των πρώτων υλών, κατά την προετοιμασία της τροφοδοσίας του τσιμέντου (θραύση, λειοτρίβηση, άλεση), η κοκκομετρική ανάλυση που επιτυγχάνεται είναι διαφορετική για κάθε υλικό, κάτι που έχει σημαντική επίδραση στην περιεκτικότητα κάθε κοκκομετρικού κλάσματος όπως και στη μέση τροφοδοσία στα διάφορα οξειδία (CaO , SiO_2 , Al_2O_3 και Fe_2O_3). Το πρόβλημα αυτό επιβάλλει την ύπαρξη διαφορετικών θερμοκρασιών, για παράδειγμα διαφορές μέχρι και 150°C , για την τήξη των διαφόρων κοκκομετρικών κλασμάτων και την επίτευξη ομοιομορφίας προϊόντος ως προς το ιξώδες, με επιπτώσεις τόσο στην κατανάλωση καυσίμων (κόστος λειτουργίας της μεθόδου), όσο και στην προστασία των πυρίμαχων επενδύσεων της περιστροφικής καμίνου. Για την επίτευξη συνθηκών καλής τήξης, αποδοτικότητας και οικονομίας της διεργασίας έψησης, επιβάλλεται το μέγεθος τεμαχιδίων για τα χαλαζιακά πετρώματα να είναι μικρότερο από $45\ \mu\text{m}$ (325 mesh) και των ασβεστολιθικών πετρωμάτων μικρότερο από $125\ \mu\text{m}$ (80 mesh).

Μικρότερη αλλά σημαντική επίσης επίδραση τόσο στην παραγωγική διαδικασία όσο και στις ιδιότητες και συμπεριφορά του τσιμέντου στο σκυρόδεμα, έχουν και άλλες προσμίξεις που υπάρχουν στις πρώτες ύλες παραγωγής τσιμέντου. Για το λόγο αυτό, επιβάλλονται όρια για τις προσμίξεις αυτές. Οι κυριότερες από τις ενώσεις αυτές είναι το MgO , Na_2O , K_2O , οι χλωριούχες ενώσεις και οι ενώσεις του θείου. Η παρουσία αλκαλίων στην περιστροφική κάμινο, υπό μορφή θειϊκών ενώσεων, έχει σημαντική επίπτωση στο ιξώδες της ευτηκτικής φάσης και επιδρά στις ποσότητες των πυριτικών ενώσεων που παράγονται και τελικώς στην υδραυλική συμπεριφορά του παραγόμενου τσιμέντου. Επίσης, υπό την παρουσία χλωριούχων ενώσεων, σχηματίζονται χλωριούχα αλκάλια που στην αρχή εξατμίζονται μέσα στην κάμινο και κατόπιν συμπυκνώνονται στην έξοδο των καμίνων και προκαλούν εμφράξεις. Η παρουσία αλκαλίων σε υψηλή περιεκτικότητα στο τσιμέντο, έχει παρατηρηθεί ότι κατά την ενυδάτωσή του σχηματίζει με συγκεκριμένα πυριτικά αδρανή, ενώσεις τύπου γέλης (gel), οι οποίες διογκώνονται και προκαλούν διαρρήξεις στο σκυρόδεμα και τις κονίες, μια αντίδραση που είναι γνωστή ως ASR (Alkali Silica Reaction). Πολλές φορές επίσης τα αλκάλια υπό μορφή οξειδίων (απουσία θειϊκών ιόντων) ενσωματώνονται στο κλίνκερ, ειδικά στη φάση C_2S , παρεμποδίζοντας έτσι τη μετατροπή του C_2S σε C_3S , ενώ για το C_3A αυξάνουν μεν την «ικανότητα» αντίδρασης στο νερό, προκαλούν όμως προβλήματα κατά την πήξη του και επιβάλλουν την προσθήκη γύψου για τον έλεγχο του φαινομένου.

Επίσης, η παρουσία ιόντων χλωρίου στο τσιμέντο έχει σημαντική επίδραση στη διάβρωση του οπλισμού του σκυροδέματος. Μεγάλη σημασία στον τύπο του τσιμέντου που θα παραχθεί εμφανίζει όπως είναι φυσικό και το είδος των πρώτων υλών. Διαπιστώθηκε ότι στην περίπτωση ανάμειξης τριών πρώτων υλών, πρέπει οπωσδήποτε να υπάρχει στη σύνθεση ένα ασβεστολιθικό πέτρωμα, ένα πυριτικό και επίσης ένα αργιλικό πέτρωμα με περιεκτικότητα >5 % σε Fe_2O_3 . Η μεθοδολογία προσδιορισμού της σύνθεσης των πρώτων υλών που εφαρμόστηκε, επιτρέπει την ταχεία διερεύνηση του τύπου του τσιμέντου που θα παραχθεί από δεδομένες πρώτες ύλες και τιμές «στόχους» για τους δείκτες ποιότητας κλίνκερ, τη διερεύνηση της μεταβολής των τιμών των δεικτών ποιότητας στον τύπο του παραγόμενου τσιμέντου, όσο και τον έλεγχο της καταλληλότητας του συνδυασμού των πρώτων υλών στην παραγωγή αποδεκτού τύπου τσιμέντου.

3.5 Ικανότητα Αντίδρασης Πρώτων Υλών

Η ικανότητα αντίδρασης των πρώτων υλών αξιολογείται ως παράγοντας της επιλογής μείγματος των Π.Υ., από τη στιγμή που ένα μείγμα που μπορεί να έχει μεν ιδανική χημική σύσταση, αλλά μπορεί να απαιτεί πολύ υψηλή θερμοκρασία για να επιτευχθεί επαρκής αντίδραση με την περιεχόμενη άσβεστο. Εκείνο το οποίο έχει πρακτικό ενδιαφέρον, είναι η ταχύτητα με την οποία επιτυγχάνεται η τελική κατάσταση ισορροπίας, κάτι που προσδιορίζεται από το ποσοστό της ασβέστου που δεν αντέδρασε σε δείγματα κλίνκερ που έχουν υποβληθεί σε θέρμανση για διαφορετικούς χρόνους, σε μια σειρά σταθερών θερμοκρασιών. Ωστόσο, η φύση της περιστροφικής καμίνου καθιστά τη χρήση σταθερών χρόνων σε ένα συγκεκριμένο εύρος τιμών θερμοκρασιών μια καταλληλότερη πρακτική. Η πλήρης εργαστηριακή αξιολόγηση ενός συνόλου πρώτων υλών συνεπάγεται την εξέταση της επίδρασης των διακυμάνσεων στη σύνθεση και τη λεπτότητα του μίγματος, καθώς και στην ικανότητα αντίδρασής τους, χρησιμοποιώντας ένα σταθερό σύστημα θέρμανσης. Για την προσομοίωση των συνθηκών της καμίνου επιλέγεται αυτή η τακτική που περιλαμβάνει μια χρονική περίοδο 20-30 λεπτών παραμονής του υλικού στη μέγιστη θερμοκρασία, με τις ακριβείς συνθήκες να διαμορφώνονται ανάλογα με τις πειραματικές συγκρίσεις μεταξύ βιομηχανικών και εργαστηριακών αποτελεσμάτων. Τα παρακάτω διαγράμματα – εικόνες 3.4(a)-(d), παρουσιάζουν τις παραμέτρους LSF, SR, ελεύθερη άσβεστος, καθώς και ποσοστό χονδρομερών τεμαχίων φαρίνας και την επίδρασή τους στις θερμοκρασίες πυροσυσσώματωσης και συνδεσιμότητας των οξειδίων :



Εικόνες – Διαγράμματα 3.4 (a)–(b)-(c)-(d) : Portland Cement - Composition, Production and Properties-G.C. Bye

Στις εικόνες-διαγράμματα 3.4(a)-(d), παρουσιάζονται παράγοντες που επηρεάζουν τον συνδυασμό πρώτων υλών τσιμέντου, συγκεκριμένα το :

3.4 (a) : Παρουσιάζει τη θερμοκρασία «συνδεσιμότητας» δύο μιγμάτων πρώτων υλών, συναρτήσει της (%) ελεύθερης ασβέστου.

3.4 (b)-(c)-(d) : Τις επιδράσεις του πυριτικού δείκτη (SR), του δείκτη LSF (συντελεστή κορεσμού σε άσβεστο), καθώς και του % ποσοστού των χονδρομερών (>90μm) τεμαχιδίων στη θερμοκρασία αντίδρασης, δηλαδή στις θερμοκρασίες που είναι εφικτή η «σύνδεση» των ενώσεων των πρώτων υλών μεταξύ τους. Το πρώτο από τα τέσσερα παραπάνω διαγράμματα, παρουσιάζει την τυπική μορφή των καμπυλών «πυροσυσσωμάτωσης» και «συνδεσιμότητας» για κάποιες πρώτες ύλες. Η μορφή αυτών των καμπυλών εξαρτάται από :

- Την «εγγενή» αντιδραστικότητα των στερεών που υπάρχουν στην θερμοκρασία «κλινκεροποίησης»
- Το ποσοστό και τη φύση του τήγματος
- Το δείκτη κορεσμού σε άσβεστο (LSF)
- Την κατανομή του μεγέθους τεμαχίων της φαρίνας

Στον πίνακα 3.8, κάποια αποτελέσματα που υπολογίζονται με τη μέθοδο Bogue δίνονται προκειμένου να φανεί η επίδραση των μεταβολών της περιεκτικότητας των οξειδίων στα συστατικά του κλίνκερ. Ο πίνακας επιπλέον δείχνει την ευκολία με την οποία μπορεί να εξετασθεί η σύσταση του κλίνκερ, με τη βοήθεια των χρησιμοποιούμενων δεικτών (LSF, SR, AR), καθώς με αυτό τον τρόπο αυτές γίνονται πιο εύκολα αντιληπτές για τις ανάγκες μιας τσιμεντοβιομηχανίας, σε σύγκριση με τις λεπτομερείς αναλύσεις στα οξείδια. Οι συστάσεις στον πίνακα 3.8 αφορούν αποκλειστικά σε καθαρό τετραμερές διάγραμμα φάσεων, ενώ αντίθετα σε εμπορική κλίμακα, το άθροισμα των πιθανών συστάσεων των φάσεων που προκύπτουν από τους τύπους του Bogue, μπορεί να ανέλθει μέχρι ποσοστού 95% του κλίνκερ, με το υπόλοιπο 5% να αποτελείται από μικρότερες φάσεις.

Το στερεό διάλυμα μερικών δευτερευόντων συστατικών και συμβολή τους στο σχηματισμό μιας υγρής φάσης, κατά τη διάρκεια της κλινκεροποίησης, παράγει περαιτέρω αποκλίσεις από τα όποια θεωρητικά αποτελέσματα μπορεί να δοθούν. Αν και έχουν προταθεί μέθοδοι για τον ακριβή υπολογισμό αυτών των νέων αποτελεσμάτων-ποσοστών (Taylor-1984), τις περισσότερες φορές χρησιμοποιείται η απλή διαδικασία με τις εξισώσεις του Bogue, μιας και είναι ικανοποιητικώς αξιόπιστη για την παραγωγή κλίνκερ κατάλληλου για χρήση, ενώ παράλληλα το κόστος της έρευνας παραμένει σε αποδεκτά επίπεδα. Ωστόσο, για τον ακριβή προσδιορισμό των ποσοστών των υγρών φάσεων στον πίνακα 3.8 χρησιμοποιήθηκαν οι εξισώσεις που αναπτύχθηκαν από τους Lea και Parker στην μελέτη του τετραμερούς διαγράμματος φάσεων, με την παράδοση παράλληλα πως η υγρή φάση αρχικά σχηματίζεται στους 1338 °C. Οι χημικοί τύποι αντιπροσωπεύουν τα ποσοστά της μάζας ενός οξειδίου. Αναλόγως της εκάστοτε θερμοκρασίας, η υγρή φάση μπορεί περιλαμβάνει τις παρακάτω ενώσεις :



Οι παραπάνω εξισώσεις μπορούν να εφαρμοστούν για κλίνκερ, με λόγο οξειδίων αλουμινίου ως προς σιδήρου (A/F) της τάξεως του 1.38, που είναι μια σύνηθης τιμή για κοινά τσιμέντα portland. Για τιμές χαμηλότερες του 1.38, για παράδειγμα στα τσιμέντα που είναι ανθεκτικά σε θειικά άλατα, ο χημικός τύπος για την θερμοκρασία των 1338 °C, διαμορφώνεται αντίστοιχα :



Κάποιες σημαντικές παρατηρήσεις που είναι δυνατό να εξαχθούν από τον πίνακα 2.2 είναι οι ακόλουθες :

A) Τα ποσοστά των πυριτικών ενώσεων αυξάνουν με την αύξηση του πυριτικού δείκτη, ενώ παράλληλα τα ποσοστά της ρευστής φάσης μειώνονται σε όλες τις δυνατές θερμοκρασίες.

B) Το ποσοστό του πυριτικού τριασβεστίου αυξάνεται σημαντικά με την αύξηση του δείκτη κορεσμού σε άσβεστο (LSF) μεταξύ 90-100%.

Γ) Το ποσοστό της ρευστής φάσης στους 1338 °C μειώνεται, όταν αντίστοιχα αυξάνεται ο λόγος A/F, για δεδομένη τιμή του πυριτικού δείκτη (SR).

Αύξηση του λόγου A/F σε τιμές του άνω του 1.38 μειώνει την αποδοτικότητα της διαδικασίας του «clinkering» (κλινκεροποίησης) σε μια περιστροφική κάμινο, καθώς το υλικό προσεγγίζει την θερμότερη ζώνη, συνήθως μεταξύ 1400-1450 °C, κάτι που οφείλεται γενικότερα στο γεγονός ότι έχει σχηματιστεί μικρότερη ποσότητα της ρευστής φάσης στους 1338 °C. Για δεδομένο ρυθμό τροφοδοσίας υλικού στην περιστροφική κάμινο, το χρονικό διάστημα διατήρησης σημαντικής ποσότητας τήγματος (ρευστή φάση) αναπόφευκτα μειώνεται, καθώς ο λόγος A/F αυξάνεται. Επιπρόσθετα, ένα υψηλό ποσοστό αλούμινας στο τήγμα το καθιστά από πλευράς ιξώδους πιο παχύρευστο, κάτι που μειώνει τους ρυθμούς διάχυσης των ιόντων σε αυτό, καθυστερώντας έτσι το ρυθμό σχηματισμού του C₃A. Κατά συνέπεια, τα σημεία κατά τα οποία οι δεδομένες πρώτες ύλες παράγουν ένα μίγμα με λόγο A/F μεταξύ 3,5-4, με την εισαγωγή οξειδίων του σιδήρου, θεωρούνται και τα επιθυμητά. Στόχος των μελετών «αντιδραστικότητας» είναι ο προσδιορισμός του καλύτερου τρόπου χρήσης των πρώτων υλών, τόσο από την οπτική της επίτευξης καλύτερης ποιότητας κλίνκερ, όσο και από οικονομικής απόψεως, με τον οικονομικό παράγοντα να εξαρτάται τόσο από την προετοιμασία του υλικού όσο και από το κόστος παραγωγής θερμότητας στην κάμινο. Σε γενικές γραμμές, η ιδιότητα της αντοχής ενός τσιμέντου ενισχύεται από ένα υψηλό περιεχόμενο πυριτικών ενώσεων και, κατά τα πρώιμα στάδια ενυδάτωσης, από μια υψηλή περιεκτικότητα σε C₃S. Ωστόσο για να ληφθούν αυτά τα αποτελέσματα, απαιτείται υψηλός πυριτικός δείκτης (SR) και παράλληλα ένας υψηλός δείκτης κορεσμού σε άσβεστο (LSF). Η αύξηση αυτών των δεικτών βέβαια αυξάνει τη θερμοκρασία πυροσυσσωμάτωσης των οξειδίων, οπότε κρίνεται επιθυμητός ένας υπολογισμένος συμβιβασμός μεταξύ των δύο δεικτών ποιότητας. Τα όποια προβλήματα που μπορεί να οφείλονται στο μέγεθος των σωματιδίων προκύπτουν ιδιαίτερα με την ύπαρξη στις πρώτες ύλες ενός σκληρού ασβεστολίθου ή χαλαζία στο μείγμα. Αν για παράδειγμα χρησιμοποιηθεί χαλαζιακή άμμος για να αυξηθεί η αναλογία των πυριτικών ενώσεων (φάσεων), τότε αυτή είναι προτιμότερο να αλεστεί χωριστά.

3.6 Ενσωμάτωση τέφρας στο κλίνκερ - Επίδραση στην αναλογία των πρώτων υλών

Είναι γενικώς αποδεκτό και γνωστό, πως τα καύσιμα που χρησιμοποιούνται στην παραγωγή του τσιμέντου, ιδιαιτέρως δε αυτά (άνθρακες, λιγνίτες, πετρέλαιο) που αφήνουν ανόργανο υπόλειμμα καύσης (τέφρα), έχουν σημαντική επίδραση στο παραγόμενο κλίνκερ. Κάτι τέτοιο συμβαίνει επειδή αυτά τα καύσιμα εισάγουν οξειδία που μεταβάλλουν τελικώς την ποσοστιαία σύνθεση των πυριτικών φάσεων, συγκεκριμένα τις C_3S και C_2S του κλίνκερ και συνεπώς και του τσιμέντου. Η έψηση, παρουσιάζει μεγάλη ευαισθησία σε μικρές μεταβολές της περιεκτικότητας της τροφοδοσίας σε CaO και SiO_2 , που έχει ως αποτέλεσμα τη σημαντική διαφοροποίηση στις τελικές περιεκτικότητες σε C_3S και C_2S του κλίνκερ. Αντίθετα, πολλή μικρότερη επίδραση έχει η ενσωμάτωση της τέφρας στις φάσεις C_3A και C_4AF . Ωστόσο, ο πιο σημαντικός εξωτερικός παράγοντας που επηρεάζει τον υπολογισμό της κατάλληλης αναλογίας πρώτων υλών του κλίνκερ είναι η τέφρα της καύσης. Η τέφρα αποτελεί την ανόργανη ύλη των ανθράκων (καύσιμα), η οποία κυμαίνεται μεταξύ 5-40% στους άνθρακες και αποτελεί το κατάλοιπο της καύσης. Η περιεκτικότητα του καυσίμου σε ανόργανες ύλες άρα και του προϊόντος της καύσης σε τέφρα έχει άμεση σχέση με την απόδοση της καύσης. Επίσης, έχει επίδραση στο προϊόν της διεργασίας πυροσυσσωμάτωσης (κλίνκερ), επειδή, λόγω της χημικής συγγένειάς της με τα οξειδία της φαρίνας, ενσωματώνεται σε κάποιο ποσοστό (~70-80%) στις παραγόμενες φάσεις του κλίνκερ μεταβάλλοντας την αναλογία των διαφόρων οξειδίων στο κλίνκερ, οπότε επηρεάζει τις τιμές των δεικτών στόχων (LSF, SR) και ως εκ τούτου πρέπει να λαμβάνεται πάντοτε υπόψη (βλέπε παρακάτω πίνακα). Επίσης, έχει σημαντική επίδραση στον εξοπλισμό ελέγχου της αέριας ρύπανσης, ενώ απαιτεί ειδικό εξοπλισμό διαχείρισης των στερεών καταλοίπων της διεργασίας αλλά και του SO_2 , που παράγεται λόγω του περιεχόμενου θείου του καυσίμου. Παρακάτω, αναλύεται η επίδραση της ενσωμάτωσης της τέφρας του καυσίμου στο κλίνκερ. Στον Πίνακα 3.9 συγκεκριμένα αναλύονται οι επιπτώσεις της ενσωμάτωσης τέφρας του καυσίμου στο παραγόμενο κλίνκερ.

Από τον προσδιορισμό της αναλογίας ανάμειξης τριών δεδομένων πρώτων υλών για την παραγωγή κλίνκερ (με δείκτες στόχους LSF 96% και SR 3.0), προέκυψε μια μέση χημική ανάλυση φαρίνας η οποία δίνεται στη στήλη 1 του παραπάνω πίνακα. Το κλίνκερ που θα παραχθεί θα έχει τη χημική ανάλυση της στήλης 3 του πίνακα 3.9. Με δεδομένη υπόθεση ότι κατά την κλινκεροποίηση θα απομακρυνθεί, ως CO_2 (34.37%) και H_2O , μόνο το 36.10%, συγκριτικά με το 36.88% της στήλης 1 του υπολοίπου των πρώτων υλών. Επομένως, η αναγωγή των περιεκτικότητων της στήλης 1 ως προς το υπόλοιπο $63.90\% = (100-36.1)\%$, δίνει τη σύσταση της στήλης 3.

Πίνακας 3.9. Επίδραση της ενσωμάτωσης της τέφρας του καυσίμου στο κλίνκερ

| Συμβολισμοί | 1 | | 2 | 3 | | 4 |
|---|--|-------|---|--|------------------------|---|
| | Μείγμα πρώτων υλών (φαρίνα), % περιεκτικότητα οξειδίων, επιθυμητές τιμές δεικτών κλίνκερ | | % περιεκτικότητα οξειδίων τέφρας καυσίμου | Κλίνκερ % περιεκτικότητα οξειδίων στο κλίνκερ, δείκτες κλίνκερ, κλπ. | | Προκύπτων κλίνκερ (ενσωμάτωση 80% τέφρας στο κλίνκερ και κατανάλωση καυσίμου 0.15t/t κλίνκερ) |
| C = % CaO | 43.74 | 63.12 | 8 | 68.45 | 63.12/0.639 = 98.78 | 67.72 |
| S = % SiO ₂ | 14.53 | | 48 | 22.73 | | 23.03 |
| A = % Al ₂ O ₃ | 3.41 | | 29 | 5.36 | | 5.64 |
| F = % Fe ₂ O ₃ | 1.44 | | 10 | 2.25 | | 2.34 |
| Υπόλοιπο, R CO ₂ , H ₂ O κλπ. | 100-63.12 | 36.88 | 5 | 1.22 | 100-98.78 | 1.27 |
| LSF, % | 96 | | - | 96 | | 93.2 |
| SR | 3.0 | | - | 3.0 | | 2.89 |

(«Cement Chemistry», Taylor - επεξεργασία, Κ. Τσακαλάκης)

Σε περίπτωση βέβαια που στη διεργασία παραγωγής κλίνκερ χρησιμοποιηθεί καύσιμο με κατανάλωση 0.15t καυσίμου/t κλίνκερ και τέφρα 10% με χημική ανάλυση της στήλης 2, και παράλληλα υποθεθεί ότι το 80% της τέφρας αυτής ενσωματωθεί στο κλίνκερ, τότε η ποσότητα της τέφρας που θα καταλήξει στο κλίνκερ θα είναι $0.8 \times 0.15 \times 0.10 = 0.012$ t τέφρας/t κλίνκερ. Οπότε, η τελική σύνθεση του προκύπτοντος τελικού κλίνκερ (100%) θα συνίσταται από 98.8% κλίνκερ της στήλης 3 και 1.2% τέφρα της στήλης 2. Άρα, το τελικό κλίνκερ θα έχει σύσταση όπως αυτή που δίνεται στη στήλη 4 του πίνακα.

Βέβαια, λόγω της ενσωμάτωσης της τέφρας στο κλίνκερ, μεταβάλλονται οι τιμές των δεικτών στόχων και παίρνουν τις τιμές LSF = 93.2% αντί 96% και SR = 2.89 αντί της τιμής 3.0. Πρόκειται για σημαντικές διαφοροποιήσεις, οι οποίες θα πρέπει να λαμβάνονται πάντοτε οπωσδήποτε υπόψη κατά τον προσδιορισμό της αναλογίας των πρώτων υλών της φαρίνας, με μικρή αύξηση των τιμών των δεικτών στόχων, για παράδειγμα του LSF και του SR, έτσι ώστε οι τιμές των δεικτών στόχων τελικώς να προσεγγίζονται ικανοποιητικά μετά την ενσωμάτωση της τέφρας στο κλίνκερ και το παραγόμενο προϊόν (τσιμέντο) να μην παρουσιάζει αστοχίες.

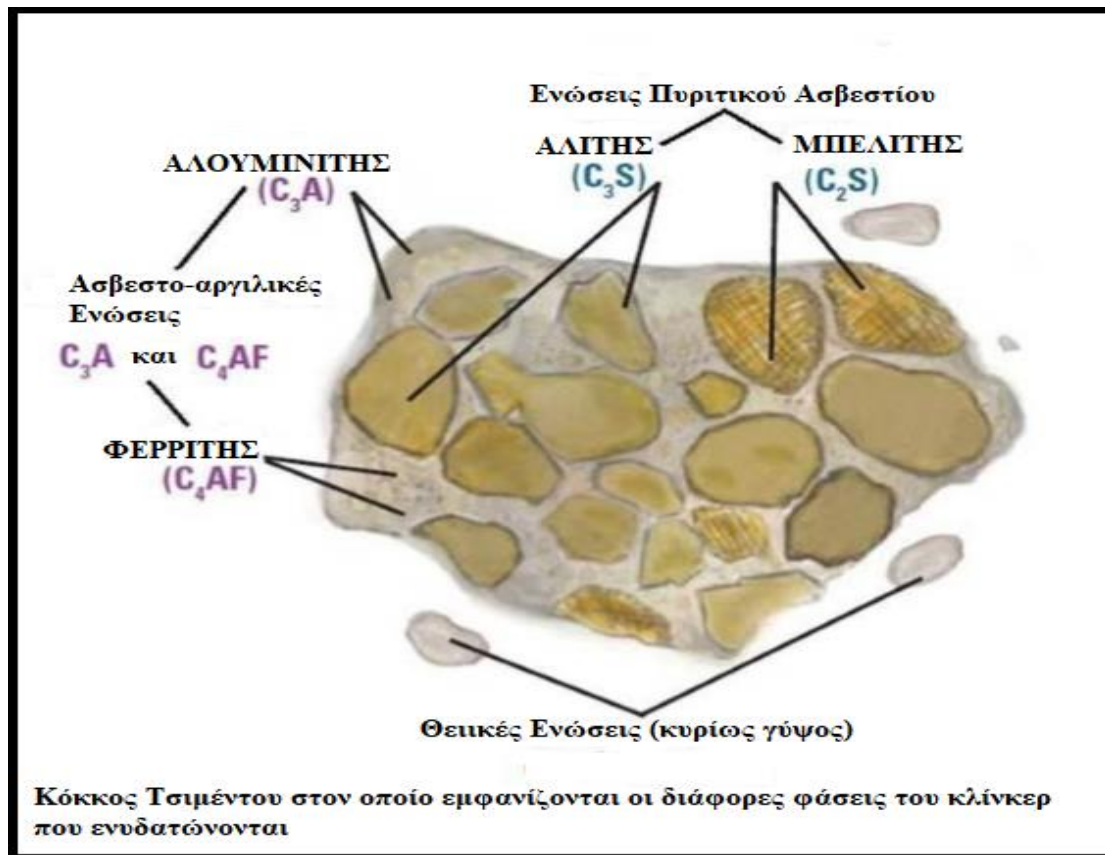
3.7 Ενυδάτωση του Κλίνκερ Τσιμέντου

Η πήξη και η σκλήρυνση του σκυροδέματος οφείλονται σχεδόν αποκλειστικά στη χημική αλληλεπίδραση μεταξύ τσιμέντου και νερού. Τα συστατικά του τσιμέντου ενώνονται με το νερό ύστερα από μία σειρά περίπλοκων χημικών αντιδράσεων, οι οποίες μπορεί να διαρκέσουν ακόμη και χρόνια. Το φαινόμενο αυτό ονομάζεται ενυδάτωση του τσιμέντου. Κατά την ανάμειξη του τσιμέντου με το νερό δημιουργείται μια γκριζοπράσινη πολτώδης μάζα, η τσιμεντοκονία. Η αντίδραση του τσιμέντου Portland με το νερό είναι εξώθερμη και ενώ αυτό μπορεί να είναι ένα πλεονέκτημα εκ πρώτης όψεως και υπό ορισμένες συνθήκες, επειδή επιταχύνει τη σκλήρυνση, από την άλλη πλευρά αποτελεί μειονέκτημα κάτω από άλλες συνθήκες. Ένα απλό παράδειγμα κατασκευαστικού έργου στο οποίο η ταχεία πήξη του

τσιμέντου δεν είναι επιθυμητή, είναι η κατασκευή μεγάλων φραγμάτων ή στην επένδυση πετρελαιοπηγών, στις οποίες πρέπει να αντληθεί ένας πολτός τσιμέντου πάνω σε μεγάλη απόσταση υπό πίεση και τις περισσότερες φορές και σε υψηλή θερμοκρασία. Βραδύτερη εξέλιξη της θερμοκρασίας μπορεί να επιτευχθεί μέσω χονδρομερούς άλεσης και μείωσης του ρυθμού με τον με τον οποίο εκλύεται η συνολική θερμότητα, καθώς και μειώνοντας το περιεχόμενο της φάσης του αλίτη και του αλουμινοφερρίτη. Η εξέλιξη της θερμότητας μπορεί επίσης να μειωθεί εν μέρει, αντικαθιστώντας το τσιμέντο με pfa (δηλαδή κονιοποιημένη τέφρα καυσίμου, ιπτάμενη τέφρα) ή άλλα υλικά, που σήμερα αποτελεί πιθανόν την πιο συνηθισμένη λύση. Μερικοί από τους κυριότερους παράγοντες που επηρεάζουν την ενυδάτωση του τσιμέντου είναι οι ακόλουθοι :

- Η % σύσταση του τσιμέντου στις διάφορες φάσεις (C_3S , C_2S , C_3A , C_4AF , γύψος) και η παρουσία ξένων ιόντων στο πλέγμα των φάσεων.
- Η λεπτότητα του τσιμέντου (η ειδική επιφάνεια και η κατανομή μεγέθους των κόκκων τσιμέντου).
- Ο λόγος νερού προς τσιμέντο (W/C).
- Η θερμοκρασία διατήρησης (συντήρησης, curing) των δοκιμίων νερού-τσιμέντου.
- Η παρουσία προσθέτων (οργανικές συνήθως χημικές ενώσεις σε μικρά ποσοστά στο τσιμέντο για έλεγχο του ρυθμού ενυδάτωσης και των ιδιοτήτων της πάστας).
- Η παρουσία στο τσιμέντο άλλων κύριων συστατικών, τα οποία έχουν ποζολανικές ιδιότητες, για παράδειγμα ποζολάνες, ιπτάμενη τέφρα, σκωρία, ατμοί πυριτίας και άλλα.

Για ένα ορισμένο χρονικό διάστημα από την ανάμιξη νερού και τσιμέντου το μείγμα δεν φαίνεται να παρουσιάζει κάποια ιδιαίτερη μεταβολή οπτικά. Αργότερα βέβαια, φαίνεται να παρουσιάζει μια τάση προς πήξη, έως ότου στερεοποιηθεί πλήρως. Παρακάτω, στην εικόνα 3.5, παρουσιάζεται ένας ενυδατωμένος κόκκος κλίνκερ λίγο πριν ακολουθήσει το φαινόμενο της πήξης :



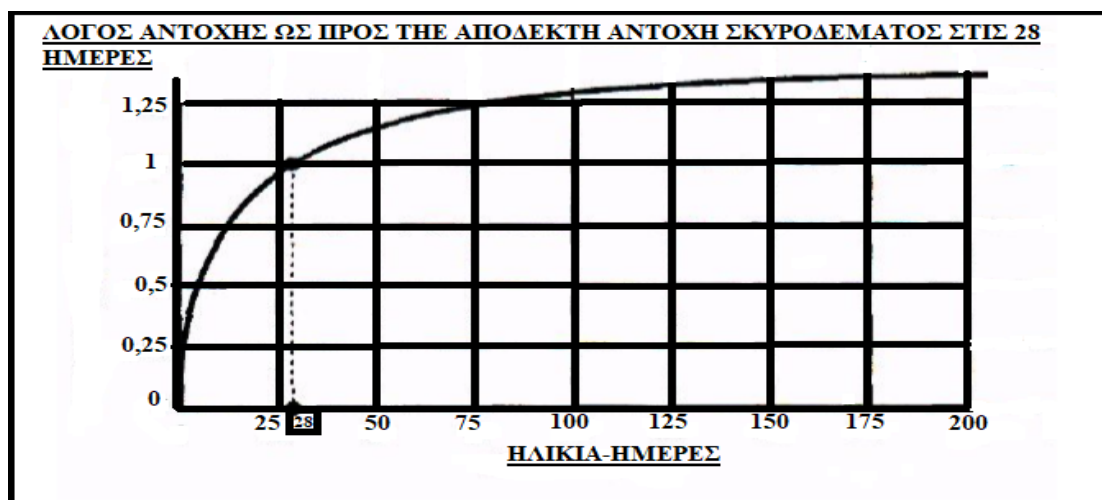
Εικόνα 3.5 : Ενυδατωμένος Κόκκος Κλίνκερ Τσιμέντου - «Τεχνολογία Παραγωγής Τσιμέντου και Σκυροδέματος», NTUA Open Courses

Μερικές παρατηρήσεις για τις κρυσταλλικές φάσεις του κλίνκερ, καθώς και το πώς ενυδατώνονται στο τσιμέντο :

- Είναι γνωστό ότι μόνο οι ασβεστοπυριτικές ενώσεις (C₃S και C₂S) συμμετέχουν μετά από ενυδάτωση στην αύξηση της αντοχής του σκυροδέματος (της πρώιμης το C₃S και σε βάθος χρόνου το C₂S).
- Και οι φάσεις C₃A και C₄AF ενυδατώνονται, αλλά δεν συμβάλλουν σημαντικά στην αντοχή του σκυροδέματος.
- Η εκλυόμενη θερμότητα, κατά την ενυδάτωση, οφείλεται στη δημιουργία και καταστροφή των χημικών δεσμών που δημιουργούνται με την επίδραση του νερού.

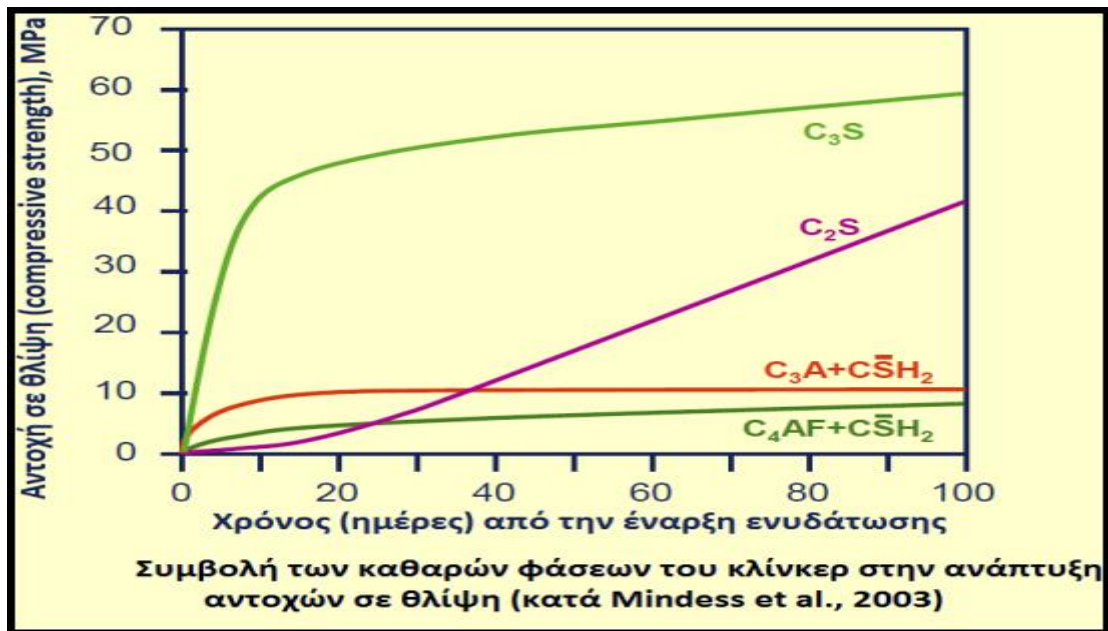
Το φαινόμενο αυτό, της ενυδάτωσης των κόκκων του κλίνκερ και της μετέπειτα συσσωμάτωσής τους σε ένα συμπαγές στερεό, καλείται πήξη της τσιμεντοκονίας, με τις χαρακτηριστικές στιγμές αλλαγής της φυσικής καταστάσεώς του να ονομάζονται αρχή και τέλος της πήξης. Κατά το χρονικό διάστημα όλης της διαδικασίας, έως το σημείο έναρξης της πήξης, ο τσιμεντοπολτός είναι ακόμη επιδεικτικός σε κατεργασία και μεταφορά.

Γι αυτό και ο κανονισμός ορίζει ότι η αρχή της πήξεως για τα κοινά τσιμέντα δεν πρέπει να εμφανίζεται νωρίτερα από μία ώρα από τη στιγμή ανάμιξης των δύο υλικών και το τέλος της πήξεως αργότερα από 8 ώρες. Στην περίπτωση του μίγματος τσιμέντου, νερού και αδρανών υλικών, ο χρόνος ως την αρχή της πήξης, γίνεται 2-4 φορές μεγαλύτερος. Κατά την πήξη του τσιμέντου και της αντίδρασής του με το νερό, διαπιστώθηκε ότι απαιτούνται τουλάχιστον 28 ημέρες για την απόκτηση ενός ικανοποιητικού ποσοστού πήξης, ενώ αυτό φαίνεται και στην εικόνα-διάγραμμα 3.6 :



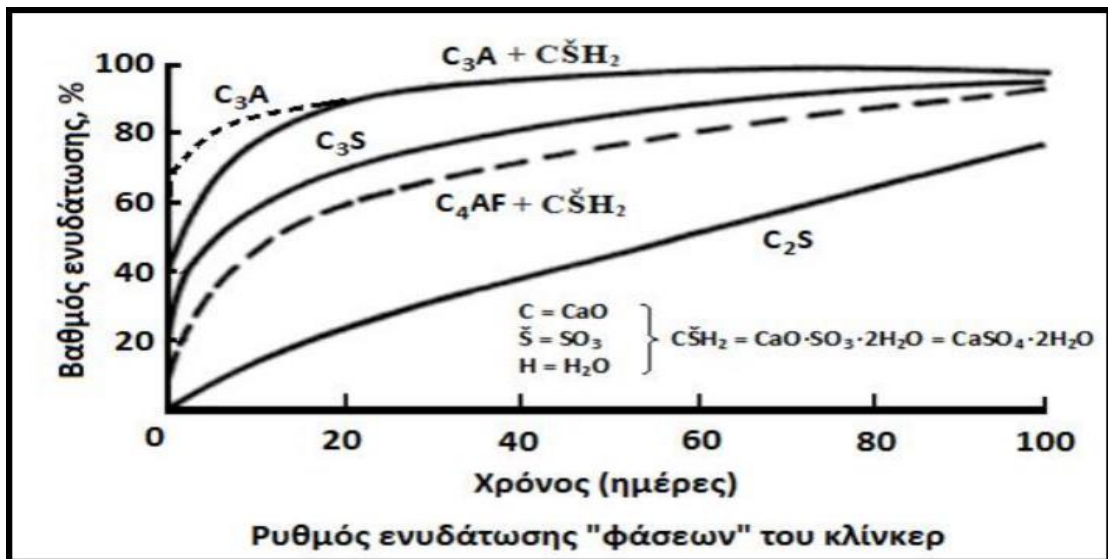
Εικόνα 3.6 : Λόγος Αντοχής Σκυροδέματος, ως προς την αποδεκτή αντοχή σκυροδέματος στις 28 πρώτες ημέρες - «Τεχνολογία Παραγωγής Τσιμέντου και Σκυροδέματος» NTUA Academic Open Courses

Στις πρώτες 28 μέρες, υπάρχει σχεδόν μια εκθετική αύξηση της αντοχής του τσιμέντου, ύστερα όμως, η καμπύλη ομαλοποιείται και τείνει προς ευθεία (1.4-1.5). Αυτό πρακτικά σημαίνει ότι οι τιμές αντοχής του σκυροδέματος/m³ μετά τις 28 πρώτες ημέρες δεν παρουσιάζουν ουσιαστικές διαφοροποιήσεις μεταξύ τους. Από το επόμενο διάγραμμα συσχέτισης ενυδάτωσης και αντοχής σε θλίψη (εικόνα 3.7), ελέγχεται η συμβολή κάθε κρυσταλλικής φάσης του κλίνκερ στην τελική ενυδάτωση του τσιμέντου :



Εικόνα 3.7 : «Τεχνολογία Παραγωγής Τσιμέντου και Σκυροδέματος», NTUA Academic Open Courses

Στην εικόνα 3.8, απεικονίζεται επιπλέον ο ρυθμός ενυδάτωσης των φάσεων του κλίνκερ :



Εικόνα 3.8 : Ρυθμός Ενυδάτωσης «Φάσεων» Κλίνκερ - «Τεχνολογία Παραγωγής Τσιμέντου και Σκυροδέματος» NTUA Academic Open Courses

Τα στάδια της πορείας ενυδάτωσης των φάσεων του κλίνκερ τσιμέντου, αναλυτικά, είναι τα ακόλουθα :

- 1) Υδρόλυση του C_3S και διάσπαση του νερού \Rightarrow παραγωγή ιόντων Ca^+ και $(OH)^-$
- 2) Παραγωγή ιόντων Ca^+ και $(OH)^-$ με χαμηλότερο ρυθμό μέχρι κορεσμού του συστήματος
- 3) Κρυστάλλωση των ελεύθερων ιόντων Ca^+ και $(OH)^-$ σε $Ca(OH)_2$
- 4) Μετατροπή του C_3S σε ένυδρο πυριτικό ασβέστιο ($Ca_3Si_2O_7 \cdot 4H_2O$, C-S-H)

5) Τα $\text{Ca}(\text{OH})_2$ και το C-S-H αποτελούν τους «πυρήνες» ανάπτυξης, που αρχίζουν να καλύπτονται από διαδοχικά στρώματα C-S-H, τα οποία διαρκώς διευρύνονται, καλύπτουν το χώρο μεταξύ τους και εμποδίζουν το νερό να προσεγγίσει το μη ενυδατωμένο C_3S λόγω του μεγάλου πάχους του στρώματος του C-S-H

6) Έτσι, με την πάροδο του χρόνου, από την υδρόλυση των ενώσεων πυριτικού ασβεστίου (C_3S και C_2S), το διάλυμα γίνεται υπέρκορο σε ιόντα ασβεστίου και οδηγείται στην παραγωγή νέων φάσεων. Αυτές μπορεί να είναι αρχικά ένυδρες ασβεστοπυριτικές φάσεις ινώδους μορφής, οι οποίες προσκολλώνται πάνω στα αδρανή και προσδίδουν αντοχή στο σκυρόδεμα, στη συνέχεια κρύσταλλοι υδροξειδίου του ασβεστίου $[\text{Ca}(\text{OH})_2]$ και εν τέλει, ο σχηματισμός των φάσεων αυτών παράγει θερμότητα και μικρή διόγκωση, ενώ η έναρξη συνένωσης των παραπάνω ενώσεων προσδίδει στο μίγμα μικρή συνοχή και η φάση αντιστοιχεί στο σημείο έναρξης πήξης (initial set). Όσο συνεχίζεται η συνένωση αυτών των φάσεων, το σκυρόδεμα αποκτά σημαντική αντοχή ώστε κάποια χρονική στιγμή γίνεται «βατό». Αυτό το χρονικό σημείο χαρακτηρίζεται ως σημείο τελικής πήξης (final set).

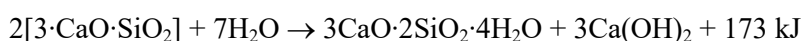
7) Ο ρυθμός της αντίδρασης ενυδάτωσης ρυθμίζεται πλέον από την ταχύτητα (δυνατότητα) διάχυσης των μορίων του νερού μέσα από τους κρυστάλλους του C-S-H.

8) Επειδή λοιπόν ο ελεύθερος χώρος (δίοδοι) περιορίζεται, αυτό έχει ως αποτέλεσμα τη μείωση της ταχύτητας ενυδάτωσης των μη ενυδατωμένων κρυστάλλων C_3S και του ρυθμού παραγωγής C-S-H.

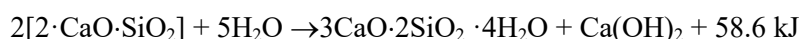
9) Το C_3S ευθύνεται για την αύξηση της αντοχής του σκυροδέματος τις πρώτες 7 ημέρες μετά τη διάστρωσή του (αντιδρά πολύ γρηγορότερα με το νερό), ενώ το C_2S αντιδρά με αργότερους ρυθμούς και αυξάνει την αντοχή του σκυροδέματος στα μετέπειτα στάδια συμβάλλοντας στην αύξηση της αντοχής σε βάθος χρόνου.

Η αντίδραση ενυδάτωσης του C_3S είναι :

$2\text{C}_3\text{S} + 7\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ένυδρο πυριτικό ασβέστιο} + \text{Υδροξείδιο του ασβεστίου} + (\text{θερμότητα})$
δηλαδή



Ομοίως, η αντίδραση ενυδάτωσης του C_2S είναι:



Το C_2S , επειδή είναι πολύ λιγότερο διαλυτό από το C_3S , έχει ως αποτέλεσμα την πολύ μικρότερη ταχύτητα (ρυθμό) ενυδάτωσης του. Λόγω αυτής της ιδιότητας, η ενυδάτωση του C_2S συμβάλλει ελάχιστα στην πρώιμη αντοχή του τσιμέντου, αλλά «ευθύνεται» και

συμβάλλει σημαντικά στην τελική αντοχή της τσιμεντόπαστας, άρα και του σκυροδέματος (συνέχιση της ενυδάτωσης για μεγάλο χρονικό διάστημα με χαμηλή ταχύτητα, βλέπε διάγραμμα). Οι αργλικές φάσεις του κλίνκερ (C_3A , C_4AF) και οι θειϊκές φάσεις, για παράδειγμα η γύψος που είναι ιδιαίτερα διαλυτή ένωση, μετά την προσθήκη νερού, δίστανται και αντιδρούν πολύ γρήγορα μεταξύ τους και με μεγάλη έκλυση θερμότητας σχηματίζοντας ενώσεις τύπου γέλης-gel), που είναι οι πρόδρομες ενώσεις σχηματισμού του εττρινγκίτη. Οι ενώσεις αυτής της μορφής παρεμποδίζουν την πρόσβαση του νερού στις απομένουσες αργλικές φάσεις, οπότε οι αντιδράσεις ενυδάτωσής τους επιβραδύνονται και η έκλυση θερμότητας μειώνεται, λόγω και του σχετικά μικρού % ποσοστού των αργλικών φάσεων στο τσιμέντο. Όπως προαναφέρθηκε, η συνάλεση γύψου - κλίνκερ (και τελικώς η παρουσία της στο τσιμέντο) έχει στόχο τον έλεγχο της ταχύτητας ενυδάτωσης των αργλικών φάσεων και την αποφυγή της ακαριαίας πήξης (flash set) της τσιμεντόπαστας. Οπότε, όταν η περιεκτικότητα του τσιμέντου σε θειϊκές ενώσεις είναι χαμηλή (έλλειψη γύψου), αυτό έχει ως αποτέλεσμα την ταχεία (σχεδόν ακαριαία) πήξη (flash set) της τσιμεντοκονίας, ενώ μεγάλη περιεκτικότητά τους προκαλεί την παραγωγή ιζήματος ή κακή πήξη (false set), η οποία όμως «διορθώνεται» με επιπλέον αναμόχλευση (ανάδευση) του μείγματος. Οι ενώσεις (τύπου γέλης) μετατρέπονται σε στερεή φάση βελονοειδούς μορφής (εττρινγκίτης) και συμβάλλουν ελάχιστα στην πρώιμη αντοχή. Κατά τη διάρκεια των αντιδράσεων ενυδάτωσης των αργλικών φάσεων και τη δημιουργία των ενώσεων «γέλης», λόγω και της σχετικώς μικρής διάρκειας του φαινομένου (2-4 ώρες περίοδος ωρίμανσης), το σκυρόδεμα έχει χαμηλή θερμοκρασία, είναι πλαστικό και έχει χαμηλό ιξώδες (μεταφέρεται και είναι ακόμη εργάσιμο.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4 : ΑΝΑΛΥΣΗ ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΚΩΝ ΠΑΡΑΜΕΤΡΩΝ ΠΕΡΙΣΤΡΟΦΙΚΗΣ ΚΑΜΙΝΟΥ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΚΛΙΝΚΕΡ ΤΣΙΜΕΝΤΟΥ

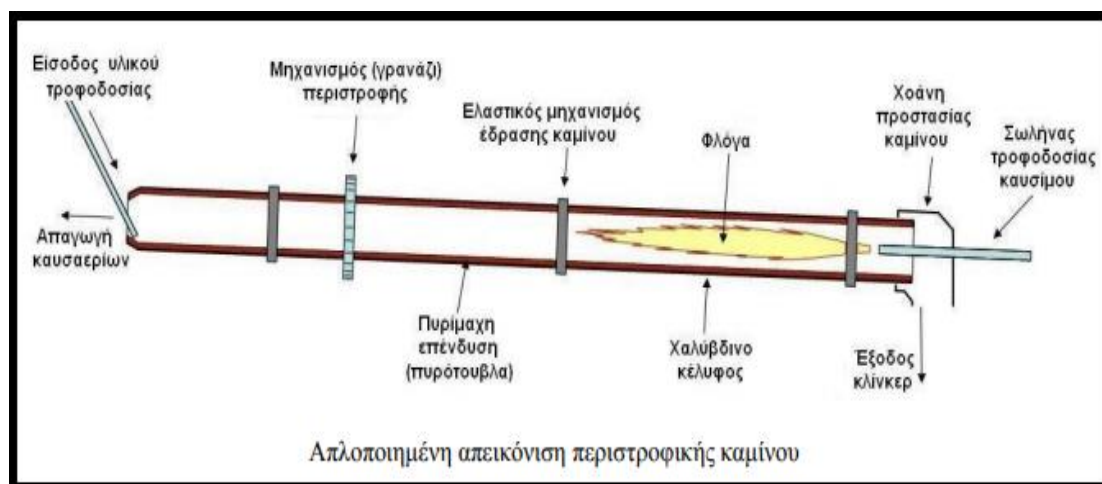
Σκοπός της εν λόγω ενότητας, είναι η παρουσίαση όλων των λειτουργικών παραμέτρων που επηρεάζουν και οριοθετούν το πώς θα λειτουργεί μια περιστροφική κάμινο κλίνκερ τσιμέντου, ιδιαίτερα από τη στιγμή που αυτή αποτελεί τον κύριο παράγοντα από τον οποίο εξαρτάται η ποιότητα του ίδιου του κλίνκερ. Για την επιστημονικά ακριβή περιγραφή της λειτουργίας της περιστροφικής καμίνου, η παρούσα διπλωματική έρευνα εξετάζει την εν λόγω κατασκευή, τόσο μέσα από τη μηχανολογική σκοπιά, αλλά και από χημική άποψη. Αρχικά είναι γνωστό πως οι περιστροφικές κάμινοι χρησιμοποιούνται για το στάδιο της πυρομεταλλουργικής επεξεργασίας του κλίνκερ τσιμέντου Portland και άλλων τύπων υδραυλικών τσιμέντων, στα οποία το οξειδίο του ασβεστίου αντιδρά με ορυκτά που περιέχουν πυρίτιο, προς σχηματισμό ενός μείγματος ενώσεων πυριτικού ασβεστίου.

4.1 Γενικές Πληροφορίες

Πάνω από 4 δισεκατομμύρια τόνοι τσιμέντου παράγονται ετησίως και οι περιστροφικές κάμινοι τσιμέντου αποτελούν την «καρδιά» αυτής της παραγωγικής διαδικασίας. Ο όγκος τους συνήθως καθορίζει την δυναμικότητα και την παραγωγική ικανότητα ενός εργοστασίου τσιμέντου. Αποτελεί επιπρόσθετα τον κυριότερο παράγοντα, από άποψη κατανάλωσης ενέργειας, επομένως η βελτίωση της απόδοσης της περιστροφικής καμίνου αποτελούσε ανέκαθεν προτεραιότητα για τον κλάδο της τσιμεντοβιομηχανίας. Εξάλλου, αυτός είναι και ο λόγος για τον οποίο οι περιστροφικές κάμινοι είναι σχεδόν συνώνυμες με την περιστροφική κάμινο κλίνκερ τσιμέντου, λόγω της εφαρμογής και εξέλιξης τους στη βιομηχανία τσιμέντου τα τελευταία περίπου 150 χρόνια. Όπως είναι ήδη γνωστό, η περιστροφική κάμινο αρχικά χρησίμευε αποκλειστικά για την παραγωγή των «σφαιριδίων» του κλίνκερ τσιμέντου. Ωστόσο, με την πάροδο των ετών και κατά την διάρκεια του 20^{ου} αιώνα η περιστροφική κάμινο χρησιμοποιήθηκε και σε άλλες βιομηχανικές εφαρμογές. Υπάρχουν πολλά είδη περιστροφικών καμίνων όσον αφορά στον τρόπο κατασκευής τους και ο κάθε επιπρόσθετος σχεδιαστικός στόχος δημιουργείται με γνώμονα την εξοικονόμηση ενέργειας, την ευκολότερη λειτουργία της, την παραγωγή ποιοτικότερων προϊόντων, καθώς και τη μείωση των περιβαλλοντικών ρύπων. Στη σημερινή εποχή, οι περιστροφικές κάμινοι χρησιμοποιούνται από τη βιομηχανία για να πραγματοποιήσουν μια ευρεία σειρά εργασιών επεξεργασίας υλικών, όπως για παράδειγμα τη μείωση των οξειδίων σε ένα μέταλλευμα, την ανάκτηση του ένυδρου ασβεστίου, την πυρόλυση οπτάνθρακα πετρελαίου, καθώς και την αποκατάσταση επικίνδυνων αποβλήτων. Αυτή η ευρεία χρήση, μπορεί να αποδοθεί σε παράγοντες όπως η ικανότητα επεξεργασίας ποικίλων πρώτων υλών, που μπορεί να εκτείνεται από πολφούς μέχρι κοκκώδη υλικά, τα οποία παρουσιάζουν μεγάλες διακυμάνσεις στα μεγέθη των σωματιδίων, καθώς και από τη δυνατότητα ευχερούς ελέγχου του φυσικοχημικού περιβάλλοντος για την εκάστοτε διεργασία. Οι περιστροφικές κάμινοι τσιμέντου, μπορούν να κατηγοριοποιηθούν σε κάμινους **υγρής-κατεργασίας, ημίξηρης, ξηρής, προθέρμανσης και προασβεστοποίησης**. Υπάρχουν και άλλα είδη περιστροφικών καμίνων που περιγράφονται σε άλλες βιβλιογραφικές πηγές («The Rotary Cement Kiln», Peray-1986), ωστόσο η περαιτέρω αναφορά τους δεν αποτελεί προτεραιότητα.

Οι περιστροφικές κάμινοι είναι ογκώδεις, κυλινδρικού σχήματος, κεκλιμένες κατασκευές, διαμέτρου συνήθως 3.5-4.5 m και μήκους έως 200 m, επενδεδυμένες εσωτερικά με πυρίμαχη επένδυση (πυρίμαχα τούβλα), μέσα στις οποίες τροφοδοτείται η «φαρίνα». Οι διάφοροι τύποι περιστροφικών καμίνων βασίζονται στην ίδια αρχή λειτουργίας. Το μήκος των περιστροφικών καμίνων εξαρτάται από τη μέθοδο κατεργασίας (ξηρή, υγρή, ημι-ξηρή, ημι-υγρή κλπ.) των πρώτων υλών (φαρίνα) και τις πρόσφατες τεχνολογικές εξελίξεις, όσον αφορά στην προθέρμανση της φαρίνας και στις διεργασίες πύρωσης του ασβεστολίθου. Κυμαίνεται

δε κατά περίπτωση από 50 έως 200m και δίνεται στο παρακάτω σχήμα, ανάλογα με τη μέθοδο παραγωγής. Η ταχύτητα της περιστροφικής καμίνου κυμαίνεται από 1-4 στροφές το (rpm). Η περιστροφική κάμινος είναι ελαφρώς κεκλιμένη προς την έξοδο της (άκρο αποκένωσης του κλίνκερ), για να ρέει (μετακινείται) το υλικό και να αποκενώνεται από το κατώτερο άκρο το προϊόν της, δηλαδή το κλίνκερ (εικόνα 4.1) :

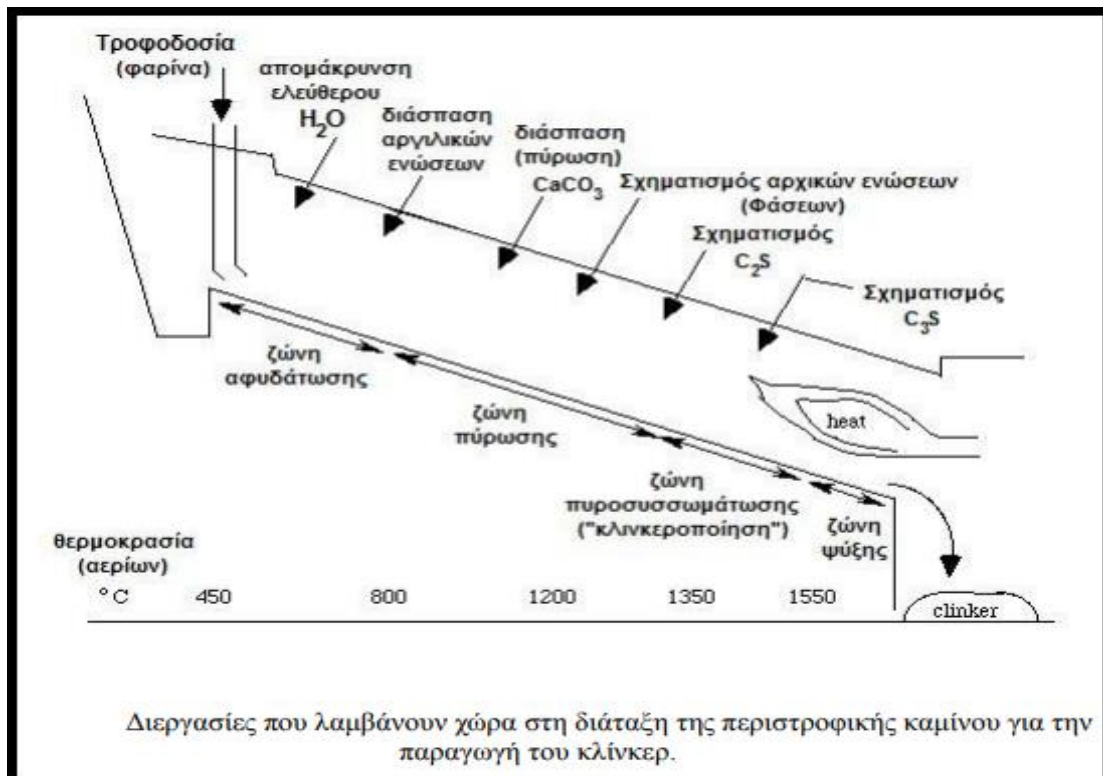


Εικόνα 4.1 : Απλοποιημένη Απεικόνιση Περιστροφικής Καμίνου - «Τεχνολογία Παραγωγής Τσιμέντου και Σκυροδέματος», Κ.Γ. Τσακαλάκης

Ο χρόνος παραμονής του υλικού στο εσωτερικό της καμίνου μπορεί να κυμανθεί από 20 min, στην περίπτωση των καμίνων τύπου προθέρμανσης-προπύρωσης (preheater-precalsiner) της φαρίνας, έως και 2 ώρες για καμίνους κατεργασίας «υγρής» φαρίνας (wet kilns). Στις μεθόδους preheater-precalsiner, η φαρίνα θα παραμείνει στον πύργο προπύρωσης για περίπου 20-90 δευτερόλεπτα. Τα στάδια κατεργασίας για την παραγωγή του κλίνκερ στη διάταξη της καμίνου, είναι επιγραμματικά τα ακόλουθα :

- 1) Εξάτμιση του ελεύθερου (μη συνδεδεμένου) νερού
- 2) Απομάκρυνση του κρυσταλλικού νερού (συνδεδεμένο νερό) κατά κύρια βάση από τα αργιλικά πετρώματα των πρώτων υλών
- 3) Διάσπαση (πύρωση) του ασβεστολίθου
- 4) Σχηματισμός των κρυσταλλικών φάσεων του κλίνκερ τσιμέντου
- 5) Ψύξη του κλίνκερ

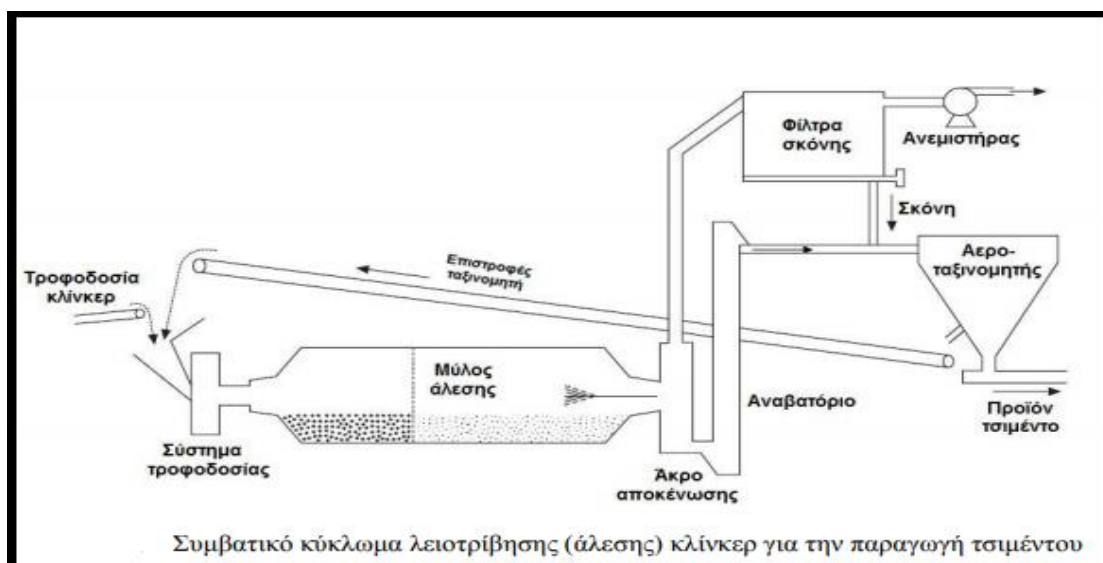
Τα προαναφερθέντα στάδια απεικονίζονται και στη πράξη στο παρακάτω διάγραμμα-(Εικόνα 4.2) :



Εικόνα 4.2 : Διεργασίες που Λαμβάνουν Χώρα στη Διάταξη της Περιστροφικής Καμίνου για την Παραγωγή του Κλίνκερ - «Τεχνολογία Παραγωγής Τσιμέντου και Σκυροδέματος», Κ.Γ. Τσακαλάκης

Στη συνέχεια, για την παραγωγή του κοινού τύπου τσιμέντου ακολουθούνται οι παρακάτω διεργασίες (εικόνα 4.3) :

1. Ανάμειξη του κλίνκερ (95%) με γύψο (~5%) και
2. Λεπτομερής Λειοτρίβηση (άλεση) → Παραγωγή Τσιμέντου



Εικόνα 4.3 : Συμβατικό Κύκλωμα Λειοτρίβησης (άλεσης) Κλίνκερ για την Παραγωγή Τσιμέντου - «Τεχνολογία Παραγωγής Τσιμέντου και Σκυροδέματος», Κ.Γ. Τσακαλάκης

4.2 Λειτουργική Διαδικασία

Κάτι που χρήζει περαιτέρω ανάλυσης, είναι η σχετική χημεία σε συνάρτηση με τις απαιτήσεις σε θερμότητα της όλης διεργασίας παραγωγής τσιμέντου μέσα στην περιστροφική κάμινο, καθώς και οι αρχές που την διέπουν, έτσι ώστε τα φαινόμενα μεταφοράς θερμότητας να παράγουν σε συστηματική βάση τα ίδια αποτελέσματα. Όπως έχει ήδη αναφερθεί, ο ασβεστόλιθος αποτελεί το σημαντικότερο συστατικό για τη δημιουργία κλίνκερ τσιμέντου. Η αφθονία στο μεγαλύτερο μέρος του πλανήτη ασβεστολίθων, καθώς και ασβεστολίθων υψηλού ποσοστού σε μαγνήσιο (δολομίτες), έχει παίξει καθοριστικό ρόλο στην αναγκαιότητα χρήσης της περιστροφικού καμίνου για την επεξεργασία του.

Ο ασβεστόλιθος είναι ένα ορυκτό που αποτελείται από ασβέστιο, άνθρακα και οξυγόνο. Κατά την θέρμανσή του, ο άνθρακας διαφεύγει στην ατμόσφαιρα ως διοξείδιο του άνθρακα (διάσπαση), αφήνοντας έτσι μόνο του το οξείδιο του ασβεστίου **CaO** (ασβέστης), με την διεργασία να είναι γνωστή ως πύρωση. Η αντίδραση της πύρωσης, απομονωμένη από το γενικότερο σύστημα χημικών αντιδράσεων που λαμβάνουν χώρα σε μια περιστροφική είναι απλή, ενώ η χημική εξίσωση που γίνεται ακολουθεί παρακάτω :



Επιπρόσθετα, το ισοζύγιο ελεύθερης ενέργειας του Gibbs για την παραπάνω αντίδραση υπό συνθήκες ατμοσφαιρικής πίεσης ($p_0 = 1\text{atm}$) είναι το ακόλουθο :

$$\Delta G^\circ = 182837 + 13.402\ln T - 251.059T \text{ [Jmol}^{-1}\text{]}$$

Η παραπάνω εξίσωση ισχύει βέβαια κάνοντας μια ασφαλή υπόθεση ότι οι αντιδράσεις των στερεών φάσεων δεν επηρεάζουν το ισοζύγιο, δηλαδή ότι είναι ίσες με την μονάδα. Με βάση το γνωστό υπολογιστικό πρόγραμμα HSC διαπιστώνεται ότι η πύρωση λαβαίνει χώρα περίπου στους 900°C. Η μείωση βέβαια της θερμοκρασίας διάσπασης αποτελεί μια επιθυμητή επιδίωξη και αυτό για την αποφυγή περαιτέρω εξόδων, με την προϋπόθεση ότι το τελικό προϊόν (κλίνκερ) δεν επηρεάζεται από πλευράς ποιότητας. Επιπρόσθετα, εκτός από τον ασβεστόλιθο, διάσπαση υπόκειται και το ανθρακικό μαγνήσιο (MgCO_3), το οποίο μπορεί να βρεθεί σε σημαντικές ποσότητες σε κοιτάσματα ασβεστολίθου, με τη χημική εξίσωση της διάσπασης, καθώς και της πρότυπης ενθαλπίας του να παρουσιάζονται παρακάτω :



Για την κατάλληλη ταξινόμηση και κατηγοριοποίηση της ποιότητας και του είδους της τροφοδοσίας των πρώτων υλών, τα κοιτάσματα που περιέχουν σημαντική ποσότητα MgCO_3 (5-39%) ονομάζονται δολομιτικοί ασβεστόλιθοι, ενώ εκείνοι που περιέχουν $\text{MgCO}_3 > 40\%$, είναι απλώς γνωστοί ως δολομίτες. Η διάσπαση τόσο του ασβεστίου, αλλά και του μαγνησίου

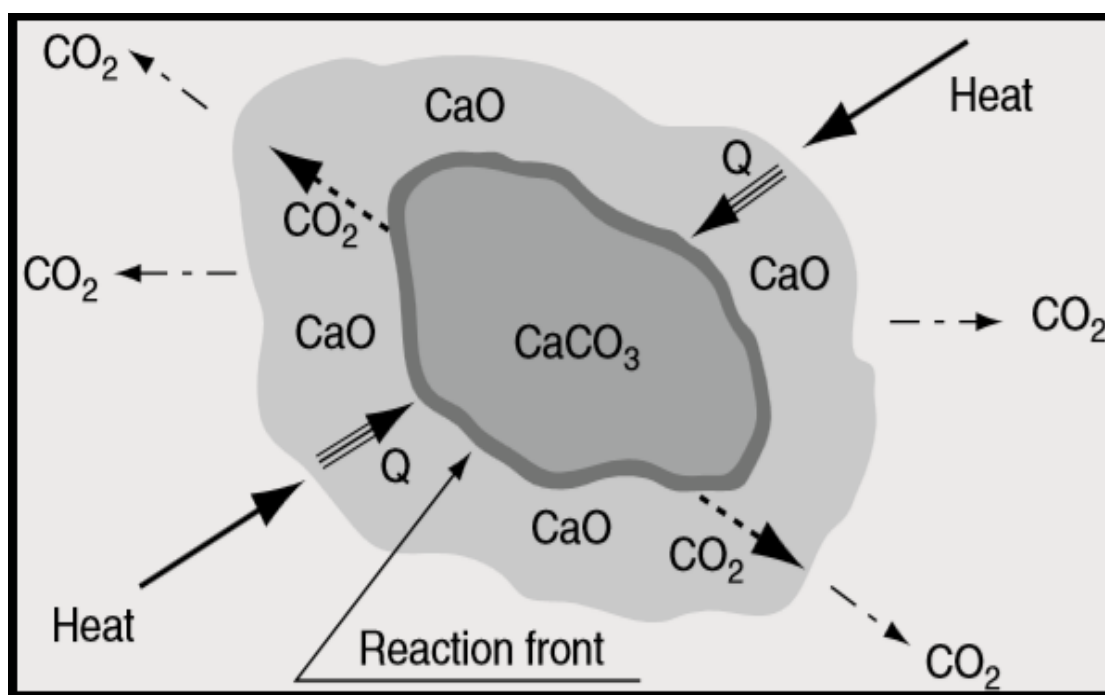
είναι ενδόθερμες αντιδράσεις, οπότε γίνεται αντιληπτό πως το σύστημα χρειάζεται αυξημένη θερμοκρασία για να οδηγηθεί την αντίδραση. Επομένως, καθίσταται άμεσα σαφές πως ο ρυθμός με τον οποίο λαμβάνει χώρα η χημική αντίδραση, έχει άμεση συσχέτιση με την μεταβολή της θερμοκρασίας. Αύξηση της θερμοκρασίας συνεπάγεται άμεσα αύξηση του ρυθμού μεταβολής της αντίδρασης.

Για το ανθρακικό μαγνήσιο, η αντίδραση ξεκινάει στους 250 °C και θα πρέπει να φτάσει στους 410 °C, υπό ατμοσφαιρική πίεση, προκειμένου να ολοκληρωθεί, εν αντιθέσει με το ανθρακικό ασβέστιο, του οποίου η αντίδραση πραγματοποιείται από 500-805 °C. Ωστόσο, η διάσπαση των ασβεστολιθικών ή δολομιτικών πρώτων υλών, είναι πιο πολύπλοκη συγκριτικά με τις καθαρές ενώσεις τους. Ιδιαίτερα από τη στιγμή που δεν είναι ακόμα σαφές το εάν αυτές οι αντιδράσεις διάσπασης ακολουθούν ένα συγκεκριμένο μονοπάτι, δηλαδή μια μονοδιάστατη διαδρομή, ή δύο ξεχωριστές διαδρομές, ή εν τέλει ένα συνδυασμό των δύο (Oats, 1998). Ο χημικοί τύποι των προαναφερθέντων αντιδράσεων διάσπασης-αποσύνθεσης υπό την επίδραση της θερμότητας αναφέρονται παρακάτω :



Εδώ, αξίζει να σημειωθεί πως στις αντιδράσεις (2) και (3), αν και αυτές παράγουν τα ίδια προϊόντα, δηλαδή συνδυασμό οξειδίου ασβεστίου και μαγνησίου ($\text{CaO} \cdot \text{MgO}$), καθώς και απελευθέρωση διοξειδίου του άνθρακα (CO_2) στην ατμόσφαιρα, το αποτέλεσμα αυτό έχει προέλθει από διαφορετικά αντιδρώντα. Εάν η τροφοδοσία θερμανθεί σε θερμοκρασίες πολύ μεγαλύτερες από τους 900 °C, το προϊόν της πύρωσης μπορεί να γίνει ιδιαίτερα πυκνό (χαμηλό πορώδες) με πολύ χαμηλή εσωτερική επιφάνεια (για τις αντιδράσεις κατά τη χρήση του) και μια τέτοια διεργασία μπορεί να χαρακτηριστεί ως «υπερ-πύρωση». Η υπερβολική πύρωση, οδηγεί σε οξείδιο του ασβεστίου χαμηλής δραστηριότητας, το οποίο παρότι είναι χρήσιμο για ορισμένες εφαρμογές όπως οι πυρίμαχες επενδύσεις, ωστόσο δεν μπορεί σε καμμία περίπτωση να χρησιμοποιηθεί ως βασικό συστατικό για την παραγωγή κλίνκερ τσιμέντου. Η θερμοκρασία κατά την οποία η «υπερπύρωση» ανάγεται σε σοβαρό πρόβλημα, είναι περίπου από τους 1400 °C και πάνω για τον καθαρό ασβεστόλιθο, ενώ μπορεί να είναι και χαμηλότερη έως τους 1200 °C, σε περίπτωση ύπαρξης λιγότερο καθαρών υλικών. Για τις περισσότερες εφαρμογές ασβεστοκονιαμάτων, το «ενεργό» οξείδιο του ασβεστίου είναι το προτιμώμενο προϊόν. Συνεπώς, καθίσταται απαραίτητος ο προσεκτικός έλεγχος της διαδικασίας διάσπασης (πύρωσης), λαμβάνοντας υπόψη ότι ο απαιτούμενος χρόνος για πλήρη πύρωση εξαρτάται από παράγοντες όπως η θερμοκρασία της καμίνου, το μέγεθος των

τεμαχίων της αρχικής τροφοδοσίας του πετρώματος, καθώς και το πορώδες της. Η αντίδραση διάσπασης ασβεστόλιθου πάνω από τη θερμοκρασία έναρξης της διεργασίας εξακολουθεί να είναι μια ετερογενής αντίδραση. Αυτή η διάσπαση, θεωρείται ότι αποτελείται από κάποια διαδοχικά στάδια διεργασιών, τα οποία αναλύονται παρακάτω. Καθένα από αυτά διαδοχικά στάδια δημιουργεί ένα βαθμό αντίστασης στη συνολική διεργασία της επίτευξης πλήρους διάσπασης (πύρωσης), ενώ μπορεί ταυτόχρονα να αποτελέσει παράλληλα και εμπόδιο στην επίτευξη ενός ποιοτικού καθαρού προϊόντος. Σε κάθε περίπτωση, στα πέντε στάδια της πορείας διάσπασης, υπάρχει ένα κύριο βήμα που ελέγχει το μεγαλύτερο μέρος της διαδικασίας και έχει τελικά και το μεγαλύτερο βαθμό αντίστασης στη μετάβαση από το ένα στάδιο στο άλλο. Δεδομένου ότι η αντίδραση διάσπασης είναι γρήγορη όταν το τεμαχίδιο φθάσει στην κατάλληλη θερμοκρασία, πιθανόν το στάδιο ελέγχου ρυθμού της αντίδρασης θα εξαρτηθεί από την ταχύτητα μεταφοράς της θερμότητας στην «επιφάνεια» της αντίδρασης και έτσι το παραγόμενο προϊόν να απαλλαγεί από το συσσωρευμένο CO_2 στην «επιφάνεια», που έχει ήδη σχηματιστεί. Η χρήση της κατάλληλης ποσότητας θερμότητας σε όλες τις διεργασίες, αποτελεί ουσιαστικό παράγοντα στην αποφυγή της επανανθράκωσης (recarbonation) της τροφοδοσίας. Παρακάτω, στην εικόνα 4.4 παρουσιάζονται τα στάδια διάσπασης ενός τεμαχία ασβεστολίθου :



Εικόνα 4.4 : Στάδια Διάσπασης Ασβεστολίθων - «Rotary Kilns», A.A. Boateng

Επομένως, με τη χρήση της παραπάνω εικόνας, τα βασικά στάδια της διάσπασης του ασβεστολίθου μπορούν να αναλυθούν σε πέντε και είναι τα ακόλουθα :

1) Η θερμότητα μεταφέρεται από τα αέρια της καμίνου στην επιφάνεια του αποσυντιθέμενου σωματιδίου.

2) Ακολουθεί η αγωγή-μεταφορά της θερμότητας από την επιφάνεια προς την «επιφάνεια» της αντίδρασης διαμέσου της δομής του μικρο-πορώδους πλέγματος του ασβεστολίθου.

3) Η θερμότητα φθάνει στην «επιφάνεια» της αντίδρασης και προκαλεί τη διάσπαση του CaCO_3 σε CaO και CO_2 .

4) Το παραγόμενο CO_2 μεταναστεύει από την επιφάνεια της αντίδρασης, μέσω του στρώματος ασβέστη, στην επιφάνεια των τεμαχίων.

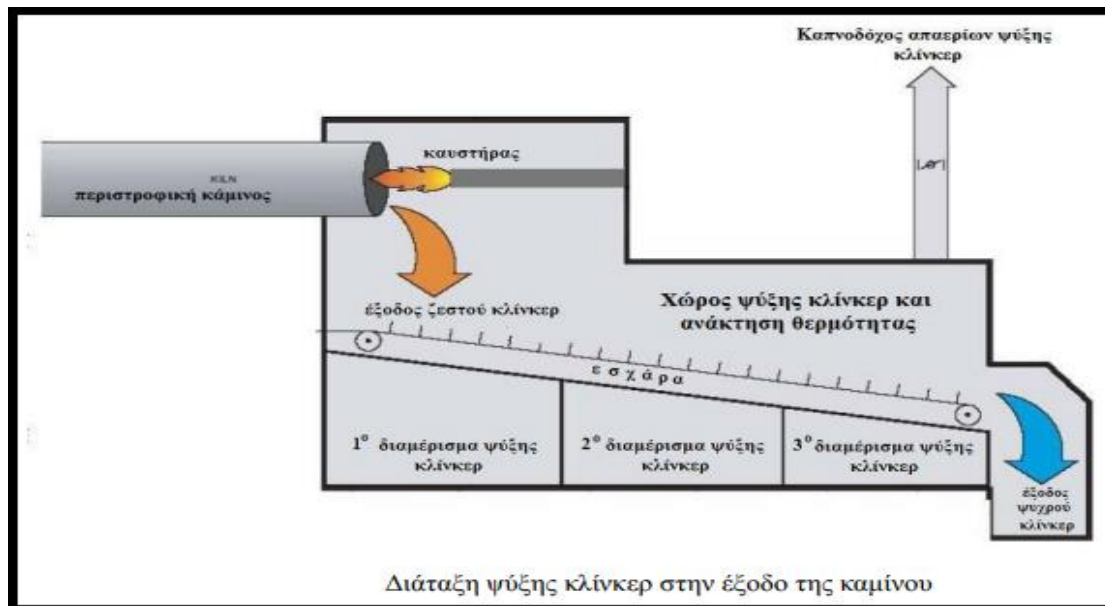
5) Το CO_2 απομακρύνεται από την επιφάνεια των σωματιδίων στην ατμόσφαιρα της καμίνου ως αέριο.

Ως εκ τούτου, η εξέλιξη της διαδικασίας, καθώς και η εξέλιξη του σχεδιασμού των περιστροφικών καμίνων με την πάροδο των ετών βασίστηκε στο δίπολο βελτίωση της διάδοσης και διάχυσης της θερμότητας εντός της μάζας.

4.3 Η Ψύξη του Κλίνκερ

Έχει διαπιστωθεί ότι ουσιαστικό ρόλο στην ποιότητα του κλίνκερ και στις ιδιότητες του παραγόμενου τσιμέντου παίζουν οι διεργασίες ψύξης του εξερχόμενου από την κάμινο κλίνκερ. Σημαντικό επίσης οικονομικό όφελος προσφέρει η αξιοποίηση ποσοστού της τάξεως του 35% περίπου της απαγόμενης από το κλίνκερ θερμότητας, μέσω του αέρα ψύξης. Η θερμότητα που ανακτάται αξιοποιείται για την προθέρμανση της τροφοδοσίας των πρώτων υλών και για την έναυση του καυσίμου στον ασβεστοποιητή, συμβάλλοντας στην ενεργειακή βελτιστοποίηση της διεργασίας παραγωγής κλίνκερ.

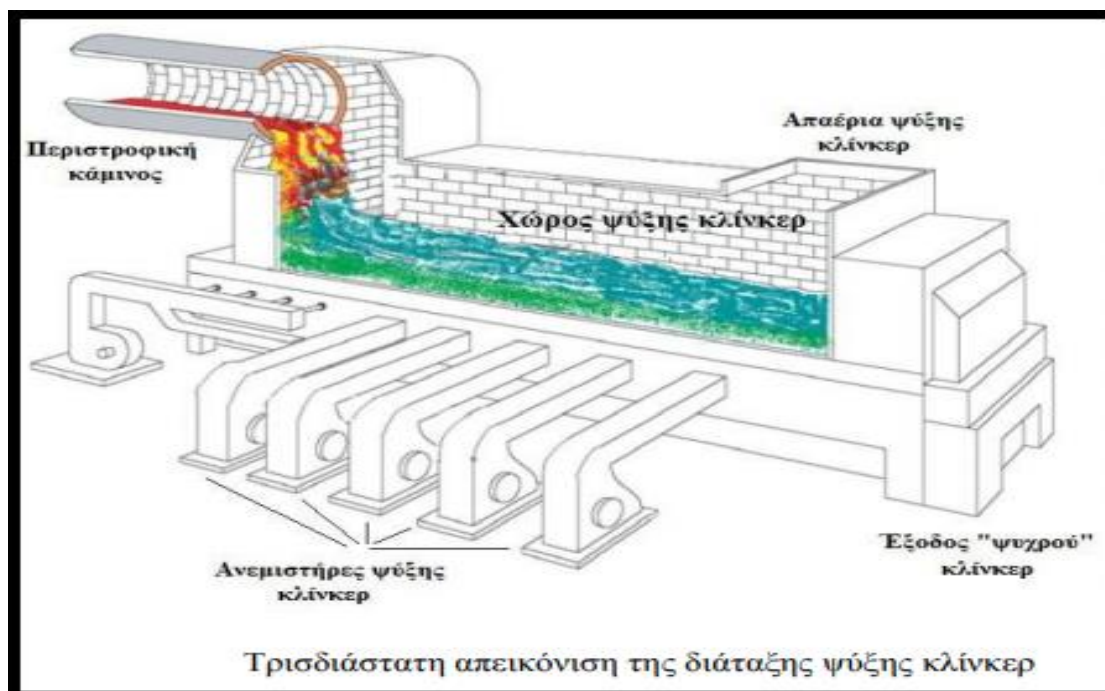
Οι κύριοι τύποι ψυκτών κλίνκερ είναι τύπου κινούμενης εσχάρας, περιστροφικού ή πλανητικού τύπου. Το κλίνκερ που εξέρχεται από την περιστροφική κάμινο, διέρχεται, με τη βοήθεια κινούμενης διάτρητης εσχάρας, από θάλαμο (παρακάτω σχήματα) και ψύχεται με τη βοήθεια αέρα που εμφυσάται από ανεμιστήρες. Με τη βοήθεια του αέρα ψύξης, μέρος της θερμότητας που περιέχει απάγεται από το κλίνκερ και θερμαίνει τον αέρα ψύξης, του οποίου μέρος ανακυκλώνεται και οδηγείται στον πύργο προθέρμανσης για αξιοποίηση της θερμότητάς του, κάτι που φαίνεται και στην εικόνα 4.5 :



Εικόνα 4.5 : Διάταξη Ψύξης Κλίνκερ στην Έξοδο της Καμίνου - «Τεχνολογία Παραγωγής Τσιμέντου και Σκυροδέματος», Κ.Γ. Τσακαλάκης

Όπως προαναφέρθηκε, οι ιδιότητες του παραγόμενου κλίνκερ εξαρτώνται κατά κύριο λόγο από την ταχύτητα δηλαδή από το ρυθμό ψύξης του κλίνκερ. Αυτό συμβαίνει επειδή η ταχεία ψύξη, λίγο πριν την έξοδο της καμίνου, αλλά ιδιαίτερα στους ψύκτες του κλίνκερ έχει σημαντική επίδραση στο μέγεθος των κρυστάλλων των φάσεων αλίτη και μπελίτη που παράγονται. Το μέγεθος όμως των κρυστάλλων έχει μεγάλη σημασία για τις ιδιότητες του κλίνκερ και του τσιμέντου που θα παραχθεί από αυτό.

Στην εικόνα 4.6, παρουσιάζεται μια τρισδιάστατη απεικόνιση της διάταξης ψύξης κλίνκερ :



Εικόνα 4.6 : «Τεχνολογία Παραγωγής Τσιμέντου και Σκυροδέματος», Κ.Γ. Τσακαλάκης

Έχει διαπιστωθεί ότι ταχεία ψύξη του κλίνκερ παράγει μικρούς κρυστάλλους αλίτη, επειδή δεν προλαβαίνουν, λόγω της αυξημένης ταχύτητας, να αναπτυχθούν σε μέγεθος. Επίσης, ο ρυθμός ψύξης έχει σημαντική επίδραση στην κατανομή, στο είδος και την «υγεία» των φάσεων του κλίνκερ, στα ποσοστά ασβέστου (CaO) και μαγνησίας (MgO) που δεσμεύονται στην υγρή φάση ή παραμένουν υπό μορφή ελεύθερης ασβέστου (CaO_{free}) και περίκλαστου (MgO) στο κλίνκερ και ως εκ τούτου εμφανίζονται αργότερα μετά την άλεση στο τσιμέντο.

Είναι επίσης γνωστό πως, σε υψηλές θερμοκρασίες κλινκεροποίησης (>1500 °C), η μαγνησία (MgO) συγκεντρώνεται στην υγρή φάση μαζί με τις αλουμινούχες (C₃A) και φερριτικές φάσεις (C₄AF) φάσεις. Σε συνθήκες λοιπόν ταχείας ψύξης, το MgO δεν προλαβαίνει να κρυσταλλωθεί και να αποβληθεί από το διάλυμα της υγρής φάσης και ενσωματώνεται σε αυτό. Έτσι, μικρή μόνο ποσότητα κρυστάλλων υπό μορφή περίκλαστου (MgO) εμφανίζεται στο κλίνκερ. Σε αντίθετη περίπτωση, δηλαδή σε συνθήκες αργής ψύξης του κλίνκερ, λαμβάνει χώρα σχεδόν ολοκληρωτική κρυστάλλωση των φάσεων C₃A και C₄AF υπό μορφή χονδρών κόκκων, η οποία ακολουθείται από κρυστάλλωση και του MgO σε μορφή περίκλαστου. Στην περίπτωση αυτή, μόνο περίπου το 1.5% κ.β. της περιεχόμενης ποσότητας μαγνησίας παραμένει στο στερεοποιημένο διάλυμα, ενώ το υπόλοιπο κρυσταλλώνεται σε μορφή περίκλαστου στο κλίνκερ και κατά συνέπεια εμφανίζεται και στο παραγόμενο τσιμέντο, όπου και προκαλεί τα ανεπιθύμητα φαινόμενα διόγκωσης κατά την ενυδάτωση. Όπως έχει ήδη προαναφερθεί, κάτι τέτοιο μπορεί να έχει καταστροφικές συνέπειες στο σκυρόδεμα.

Αυτός είναι και ο λόγος που υπάρχει απαίτηση στη φαρίνα για περιεκτικότητα MgO μικρότερη του 6%, επειδή σε συνθήκες κλινκεροποίησης <1450 °C, η υπάρχουσα μαγνησία στην τροφοδοσία, λόγω υψηλού σημείου τήξης, δεν οδηγείται στην υγρή φάση, οπότε και εμφανίζεται υπό μορφή μικρών κρυστάλλων περίκλαστου στο κλίνκερ, ανεξάρτητα από την ταχύτητα ψύξης του κλίνκερ.

Ανακεφαλαιώνοντας, πρέπει να τονιστεί ότι η ταχεία ψύξη προστατεύει το κλίνκερ ως εξής :

- 1) Από τη δημιουργία ισορροπίας μεταξύ των διαφόρων φάσεων, δηλαδή παράγονται διακεκριμένες φάσεις αλίτη, βελίτη και υαλώδη μορφή των αργιλικών και φερριτικών φάσεων με δέσμευση σε αυτή του μεγαλύτερου ποσοστού της περιεχόμενης μαγνησίας. Δηλαδή η ταχεία ψύξη εμποδίζει την αλληλοδιάχυση μεταξύ των διαφόρων φάσεων, οπότε η υγρή φάση κρυσταλλώνεται χωρίς να αλληλεπιδρά με τις στερεές φάσεις (αλίτη, βελίτη). Επίσης, κατ' αυτό τον τρόπο ελέγχεται η «δραστικότητα» της αργιλικής φάσης (C₃A) που παραμένει στην υαλώδη φάση, φαινόμενο το οποίο έχει σημαντική επίπτωση στην ταχύτητα ενυδάτωσης και πήξης (setting) του τσιμέντου.

- 2) Με την αποτροπή διεξαγωγής της αντιστρεπτής αντίδρασης (Alite resorption)



η οποία παράγει ελεύθερη άσβεστο και δευτερογενή βελίτη (C_2S), μεταβάλλοντας με αυτό τον τρόπο την αναλογία μεταξύ των φάσεων αλίτη-βελίτη στο κλίνκερ και εμπλουτίζοντας το κλίνκερ με ανεπιθύμητο CaO_{free} , άρα επιδρά στη συμπεριφορά του τσιμέντου κατά την άλεση και την ενυδάτωσή του.

- 3) Με την αποτροπή διεξαγωγής της αντίδρασης μετατροπής του $\gamma\text{-C}_2\text{S}$ σε $\beta\text{-C}_2\text{S}$, η οποία είναι μεν μια «σαθρή» φάση με «ευνοϊκά» μηχανικά χαρακτηριστικά για την άλεση του κλίνκερ, αλλά όμως δεν εμφανίζει καθόλου υδραυλικές ιδιότητες, κατά την ενυδάτωση του τσιμέντου και αντοχές σε βάθος χρόνου.

4.4 Λειτουργικές Παράμετροι & Κίνδυνοι που Πρέπει να Ελέγχονται σε μια Περιστροφική Κάμινο

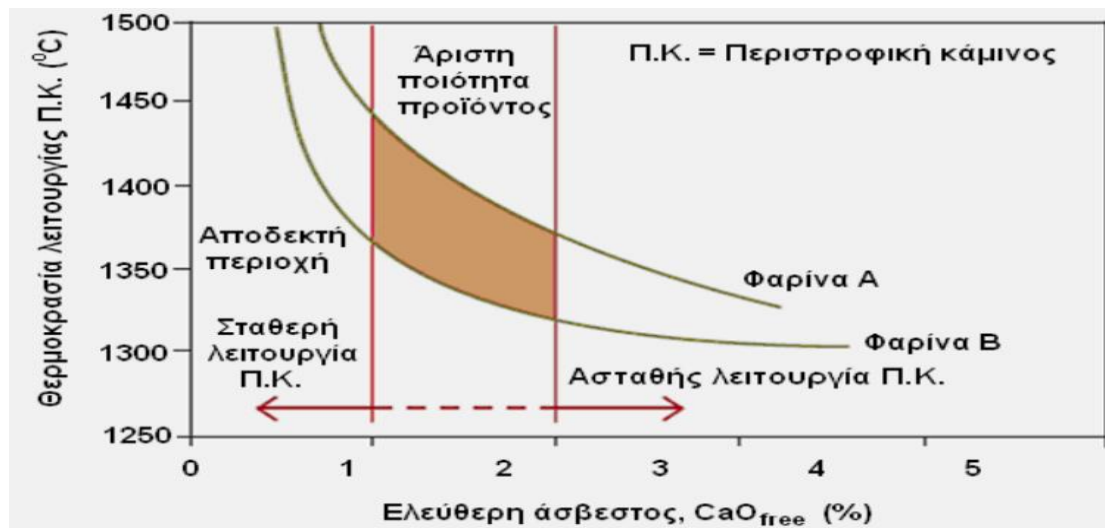
Όπως έχει ήδη προαναφερθεί, οι βιομηχανικές εγκαταστάσεις παραγωγής κλίνκερ/τσιμέντου, είναι μονάδες έντασης κεφαλαίου, κάτι που σημαίνει πως απαιτούν μεγάλα ποσά επενδεδυμένου κεφαλαίου για την αγορά, την εγκατάσταση του εξοπλισμού και την απρόσκοπτη λειτουργία του, γεγονός που επιβάλλει συνεχή παραγωγή, χωρίς αδικαιολόγητες διακοπές λειτουργίας, προκειμένου να εξασφαλιστεί αντίστοιχη ικανοποιητική απόδοση της επένδυσης. Οι περιστροφικές κάμινοι αποτελούν τη μεγαλύτερη σε διαστάσεις και τη σημαντικότερη από πλευράς παραγωγής μονάδα της εγκατάστασης. Λόγω του σημαντικού αριθμού των πρώτων υλών της τροφοδοσίας, του μεγάλου αριθμού των απαιτούμενων διεργασιών (φυσικοχημικές μετατροπές), της ποικιλίας και πολυπλοκότητας αυτών των διεργασιών και της μεγάλης δυναμικότητας που πρέπει να έχουν ως εγκαταστάσεις για να λειτουργούν οικονομικά, απαιτείται να έχουν σημαντικό μήκος, το οποίο εξασφαλίζει ικανό χρόνο παραμονής του υλικού μέσα σε αυτές, για την ολοκλήρωση όλων των αναγκαίων δράσεων μετατροπής σε κλίνκερ. Επίσης, το «έντονο» φυσικοχημικό περιβάλλον, δηλαδή οι υψηλές θερμοκρασίες, οι χημικές, θερμικές και μηχανικές καταπονήσεις του εξοπλισμού της εγκατάστασης, όπως επίσης τα διαφορετικά φυσικοχημικά χαρακτηριστικά των πρώτων υλών, των χρησιμοποιούμενων καυσίμων και του προϊόντος, επιβάλλουν τη λήψη κατάλληλων μέτρων για την προστασία του ακριβού εξοπλισμού και την εξασφάλιση συνεχούς και απρόσκοπτης λειτουργίας της εγκατάστασης ώστε να διεξάγεται με οικονομικό και ασφαλή τρόπο η παραγωγική διαδικασία. Αρχικά, μεγάλη σημασία έχει η προσπάθεια προσέγγισης των βέλτιστων συνθηκών έψησης του κλίνκερ, που αφορούν στα όρια μεταβολών των δεικτών LSF, SR και AR, όπως επίσης και οι επιπτώσεις τους στην

προστασία της πυρίμαχης επένδυσης της καμίνου. Το παρακάτω διάγραμμα-εικόνα 4.7 αποδίδει το πού θα πρέπει να βρίσκονται αυτές οι τιμές :



Εικόνα 4.7 : «Τεχνολογία Παραγωγής Τσιμέντου και Σκυροδέματος», Κ.Γ. Τσακαλάκης

Οι τιμές των δεικτών αυτών καθορίζουν τόσο την αναλογία των πρώτων υλών στη φαρίνα, όσο και την εψησιμότητά της. Στην εικόνα 4.8, φαίνεται το ποσοστό (%) της ελεύθερης ασβέστου CaO_{free} που θα έχει το προϊόν (κλίνκερ), ανάλογα με τη θερμοκρασία λειτουργίας της περιστροφικής καμίνου :



Εικόνα 4.8 : «Τεχνολογία Παραγωγής Τσιμέντου και Σκυροδέματος», Κ.Γ. Τσακαλάκης

Επιπρόσθετα, μεγάλο πρακτικό ενδιαφέρον παρουσιάζει η εξέταση της μέγιστης παρατεταμένης διάρκειας θερμοκρασίας που μπορεί να αναπτυχθεί στο κέλυφος μιας περιστροφικής καμίνου χωρίς όμως να προκαλούνται μόνιμες βλάβες στο κέλυφος. Η απάντηση σε αυτό το ερώτημα δεν είναι μονοδιάστατη, αλλά εξαρτάται από διάφορους παράγοντες που μπορεί να είναι διαφορετικοί από κάμινο σε κάμινο. Η μέγιστη συνιστώμενη θερμοκρασία κελύφους μιας καμίνου μπορεί να ποικίλλει, ανάλογα με τη μονάδα, ανά χώρα

και ανά κατασκευαστή της καμίνου, παρά το γεγονός ότι τα περισσότερα κελύφη των καμίνων κατασκευάζονται από ένα κράμα χάλυβα με χαμηλά ποσοστά άνθρακα.

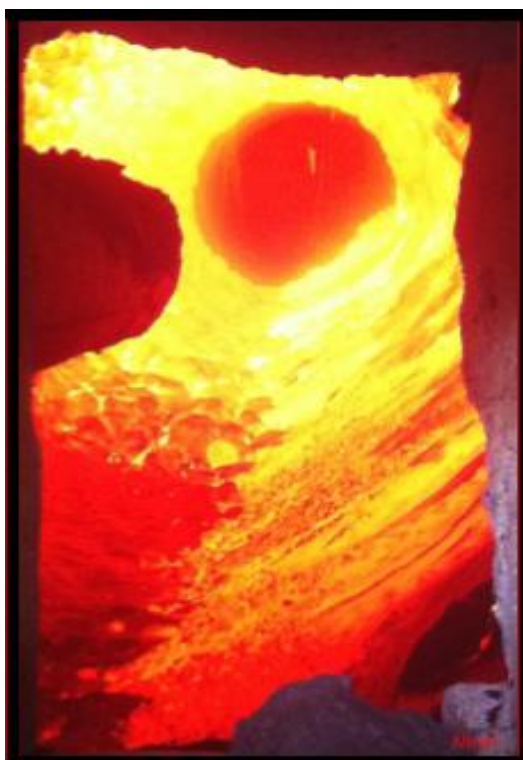
Ενδεικτικά, η ηλικία του κελύφους της καμίνου, η απόσταση μεταξύ των ελαστικών, καθώς και η δομή του κελύφους, είναι από τους κυριότερους παράγοντες που θα πρέπει να εξετάζονται πριν καθοριστεί η μέγιστη επιτρεπτή θερμοκρασία σε ένα κάμινο και αναλύονται ακολούθως :

1. Ηλικία και κατάσταση του κελύφους της καμίνου : Οι παλιότερες κάμινοι έχουν εκτεθεί για περισσότερο σε καταπονήσεις όπως ο ερπυσμός και έτσι είναι πιο επιρρεπείς στην ανάπτυξη ρωγμών κόπωσης, συγκριτικά με τις νεότερες.

2. Απόσταση μεταξύ των ελαστικών έδρασης : Όσο μεγαλύτερο είναι το μήκος του κελύφους, τόσο λιγότερο θα αντισταθεί σε υψηλά επίπεδα θερμοκρασιών χωρίς να χαλαρώσει. Επομένως, μακρύτερα κελύφη, έχουν περισσότερες τάσεις να αναπτύξουν μόνιμες παραμορφώσεις, συγκριτικά με κελύφη μικρότερων διαστάσεων.

3. Δομή του κελύφους της καμίνου : Τα κελύφη της καμίνου κατασκευάζονται με μια χαλύβδινη κυλινδρική λαμαρίνα, όπως η A.S.T.M. A36. Η αντοχή εφελκυσμού αυτού του τύπου χάλυβα στο εσωτερικό του κελύφους της περιστροφικής καμίνου στη «θερμοκρασία περιβάλλοντος», μπορεί να κυμαίνεται μεταξύ 50.000-80.000 psi. Η αντοχή του κελύφους μετριέται πάντοτε σε «θερμοκρασία περιβάλλοντος».

Μια άλλη σημαντική παράμετρος στη παραγωγή κατάλληλου κλίνκερ, είναι η επίδραση της ρευστής φάσης σε αυτό κατά την παραγωγική του διαδικασία, στα επιθυμητά όμως επίπεδα. Όπως καθίσταται σαφές, η παρουσία της ρευστής φάσης παίζει ζωτικό ρόλο, τόσο στην σφαιροποίηση κόκκων κλίνκερ, όσο και στην ανάπτυξη των ορυκτών του φάσεων. Οι αντιδράσεις στερεού με στερεό είναι μια πολύ αργή διεργασία, ενώ αντίθετα η κινητική των αντιδράσεων μεταξύ στερού-υγρού είναι πολύ πιο γρήγορη, επομένως χωρίς την παρουσία υγρής φάσης, η διάσπαση των ιόντων του ασβεστίου (Ca) προς πυριτικό διασβέστιο-μπελίτη (C_2S), θα ήταν υπερβολικά αργή, ενώ ακόμα χειρότερα η μετατροπή του ελεύθερου ασβέστη και του C_2S σε αλίτη (C_3S) θα ήταν αδύνατη στην περιστροφική κάμινο. Παρακάτω (εικόνα 4.9), παρουσιάζεται η υγρή φάση του κλίνκερ στην περιστροφική κάμινο :



Εικόνα 4.9 : «Cement Rotary Kiln-Question & Answers» - Qatar National Cement Company

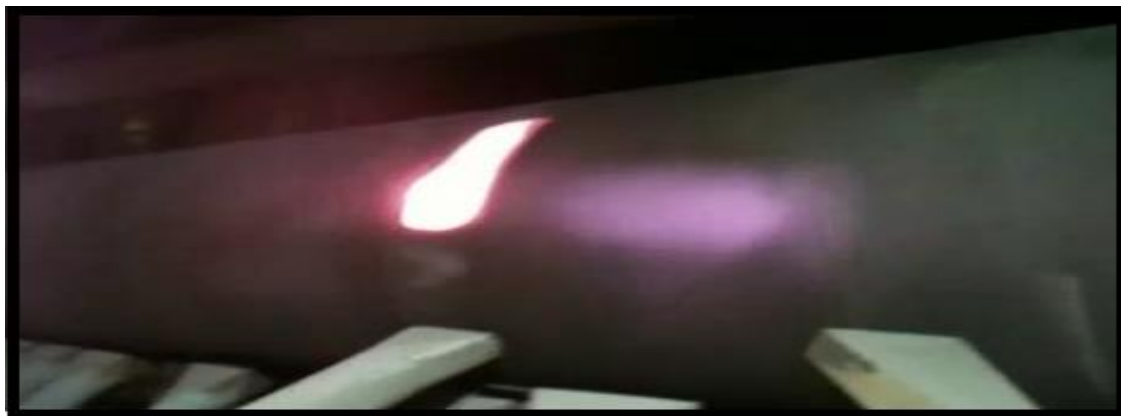
Το ποσοστό της ρευστής φάσης στην ζώνη καύσης μπορεί να κυμαίνεται μεταξύ 23-29%. Υψηλότερα ποσοστά θα μπορούσαν να είναι επιβλαβή στα πυρίμαχα τούβλα και κατά την απουσία μιας σταθερής πυρίμαχης επένδυσης. Καθώς τα πυρότουβλα υπόκεινται σε κορεσμό από το ρευστό, το μέτρο ελαστικότητάς του (σχέση μεταξύ σχέση μεταξύ καταπόνησης και τάσης-έντασης) αυξάνεται, ενώ το ίδιο συμβαίνει και με την τάση τους προς κόπωση.

Αυτό το απλό δεδομένο εξηγεί το γιατί υψηλότερες από τις κανονικές θερμοκρασίες μπορεί να είναι ιδιαίτερα ωφέλιμες για την κλινκεροποίηση, αλλά παράλληλα πολύ επικίνδυνες για την γεωμετρία των πυριμάχων, μιας και ένα χαμηλό ιξώδες, μπορεί να οδηγήσει στην εισροή του υγρού στο πορώδες των πυριμάχων ταχύτερα, οδηγώντας έτσι στην πρόωρη αστοχία τους. Ένας άλλος κίνδυνος που θα πρέπει να τίθεται υπό έλεγχο σε μια περιστροφική κάμινο, είναι η παρακολούθηση του αν η κάμιнос εμφανίζει ένα «ερυθροπυρωμένο σημείο». Προφανώς, υπάρχει διαφορά μεταξύ του «θερμού σημείου της καμίνου» και του «ερυθροπυρωμένου σημείου». Το «θερμό σημείο», είναι μια απομονωμένη περιοχή του κελύφους της καμίνου με ασυνήθιστα υψηλή θερμοκρασία. Μπορεί να ανιχνευτεί γρήγορα από έναν σαρωτή κελύφους ή από ένα φορητό πυρόμετρο υπερύθρων. Δεν είναι ανιχνεύσιμο δια γυμνού οφθαλμού κατά τη διάρκεια της ημέρας, ενώ εξαιρετικά δύσκολα μπορεί να το δει κανείς στο σκοτάδι. Συνεπώς, βασιζόμενοι στο ορατό φάσμα ακτινοβολίας όσον αφορά θερμές επιφάνειες, η μέγιστη θερμοκρασία τους θα πρέπει να είναι κάτω από τους 550°C. Στη παρακάτω φωτογραφία (εικόνα 4.10), το «θερμό σημείο» κατά τη διάρκεια της νύχτας είναι εμφανές στους 570 °C, με τη χρήση υπέρυθρης λήψης :



Εικόνα 4.10 : «Cement Rotary Kiln-Question & Answers» - Qatar National Cement Company

Σε αντιδιαστολή με το «θερμό σημείο», το «ερυθροπυρωμένο σημείο» διαφέρει, δεδομένου ότι είναι ορατό κατά τη διάρκεια της νύχτας, κάτι που φαίνεται και στην εικόνα 4.11, στη θερμοκρασία των 830 °C :



Εικόνα 4.11 : «Cement Rotary Kiln-Question & Answers», Qatar National Cement Company

Αν και το «θερμό σημείο» αποτελεί απλώς μια προειδοποίηση, ένα «ερυθροπυρωμένο σημείο» απαιτεί πάντα άμεση επέμβαση από το χειριστή της καμίνου. Επομένως σε αυτό το σημείο θα πρέπει να εξεταστεί ποιό είναι το υψηλότερο «ερυθροπυρωμένο σημείο» στο οποίο μπορεί να φτάσει μια περιστροφική κάμινος πριν να χρειαστεί να διακοπεί η παραγωγική διαδικασία. Η σύντομη απάντηση είναι οι 550 °C, εάν αυτή η θερμοκρασία παραμένει μόνιμα και επίμονα σε αυτό το σημείο. Αυτή είναι μια σύντομη απάντηση, όταν όμως κάποιος αναφέρεται σε ένα «ερυθροπυρωμένο σημείο», μια βλάβη του κελύφους, ή έστω μονάχα και μια μικρή διακοπή της καμίνου, μπορεί να οδηγήσει στην απώλεια εκατομμυρίων δολαρίων ή ευρώ. Επομένως, δεν είναι ασφαλές να υποθεθεί ότι οι 550 °C αποτελούν ένα ασφαλές όριο. Είναι απολύτως απαραίτητο να ληφθούν υπόψη ορισμένοι παράγοντες από την στιγμή που θα παρουσιαστεί και η παραμικρή ανάπτυξη «ερυθροπυρωμένου σημείου» πριν από τη λήψη της απόφασης για διακοπή της καμίνου. Αυτοί οι παράγοντες αναλύονται ακολούθως :

1. Η εγγύτητα του ερυθροπυρωμένου σημείου με τα ελαστικά της καμίνου ή με το σύστημα στήριξης/έδρασης : Ερυθροπυρωμένα σημεία κοντά σε ελαστικά και σημεία στήριξης

απαιτούν άμεση δράση. Η διαδικασία παύσης της λειτουργίας πρέπει να ξεκινήσει άμεσα για να αποφευχθεί η καταστροφή του κελύφους της καμίνου.

2. Επέκταση του ερυθροπυρωμένου σημείου : Όσο μεγαλύτερη είναι η περιφερειακή επέκταση της «ερυθροπυρωμένης περιοχής», τόσο μεγαλύτερος είναι ο κίνδυνος μόνιμης παραμόρφωσης ή κατάρρευσης του κελύφους. Σε περίπτωση ύπαρξης οποιουδήποτε επίμονου ερυθροπυρωμένου σημείου που καλύπτει περισσότερο από το 10% της περιμέτρου της καμίνου (εικόνα 4.12), η κάμιнос πρέπει να σταματήσει αμέσως :



Εικόνα 4.12 : «Cement Rotary Kiln-Questions & Answers», Qatar National Cement Company

3. Συνθήκες ευθυγράμμισης της καμίνου : Οι κάμινοι που δεν είναι σωστά «ισοζυγισμένες» υποφέρουν από τοπικές καταπονήσεις κατά μήκος της καμίνου. Η ερυθροπυρωμένη περιοχή πολλές φορές μπορεί να συμπίπτει με μια περιοχή συγκέντρωσης τάσεων, με αποτέλεσμα το κέλυφος να επιμηκύνεται ή να παραμορφώνεται ανεπανόρθωτα.

4. Η ερυθροπυρωμένη περιοχή είναι εκτεθειμένη ή βρίσκεται κάτω από την οροφή : Σε περίπτωση που το κέλυφος της καμίνου είναι απευθείας εκτεθειμένο στο περιβάλλον και μια έντονη βροχόπτωση «προσβάλλει» το ερυθροπυρωμένο σημείο, το κέλυφος της καμίνου μπορεί να αναπτύξει ρωγμές λόγω ξαφνικής ψύξης και συστολής. Μερικές φορές, σε τέτοιες περιπτώσεις τα πυρότουβλα μπορεί να αστοχήσουν εκτεταμένα στην περιοχή της ερυθροπυρωμένης περιοχής και έτσι να καταστηθούν άχρηστα.

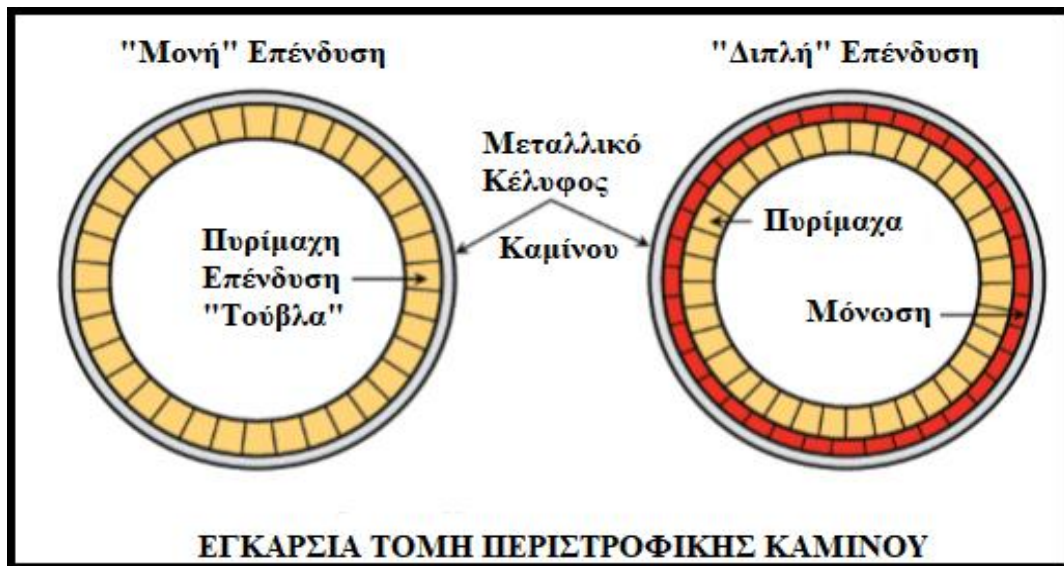
5. Η παρουσία ρωγμών κελύφους κοντά στην περιοχή του ερυθροπυρωμένου σημείου : Η παρουσία ρωγμών σε ένα ιδιαίτερα «θερμό σημείο» επιβάλλει άμεση διακοπή της λειτουργίας της καμίνου, προκειμένου να αποφευχθεί έστω και το παραμικρό σχίσσιμο του κελύφους.

Πέρα όμως από τις προαναφερθείσες τεχνικές λεπτομέρειες, κρίσιμης σημασίας είναι και ο έλεγχος των ακόλουθων παραμέτρων κατά την διεργασία της έψησης :

- Κατά την έψηση πρέπει να επικρατούν οξειδωτικές συνθήκες μέσα στην κάμινο.
- Όσο λεπτότεροι είναι οι κόκκοι της φαρίνας (τροφοδοσία), τόσο ευκολότερα «ψήνονται» και πυροσυσσωματώνονται (αντιδρούν μεταξύ τους) οι πρώτες ύλες.
- Υψηλή τιμή του δείκτη κορεσμού σε άσβεστο (LSF) έχει ως αποτέλεσμα δύσκολη εψησιμότητα της φαρίνας.
- Υψηλή τιμή στον αργλικό δείκτη (SR) έχει ως αποτέλεσμα δύσκολη εψησιμότητα της φαρίνας εξαιτίας της χαμηλής περιεκτικότητας της υγρής φάσης και μεγαλύτερη κατανάλωση ενέργειας στην άλεση.
- Φαρίνες με τιμή αργλικού δείκτη (AR) στην περιοχή του 1.4, ψήνονται ευκολότερα απ' ό,τι στις περιπτώσεις χαμηλότερων ή υψηλότερων τιμών, επειδή σε χαμηλές θερμοκρασίες η ποσότητα της υγρής φάσης είναι μεγαλύτερη, λόγω της παρουσίας του Fe_2O_3 . Η παρουσία MgO στη φαρίνα μεταβάλλει ελαφρά τη βέλτιστη αυτή τιμή του $AR = 1.4$.
- Η ενδογενής δραστηριότητα διαφόρων μορφών των πρώτων υλών της φαρίνας, για παράδειγμα οι διάφορες κρυσταλλικές φάσεις του πυριτικού επηρεάζουν την εψησιμότητα της φαρίνας.

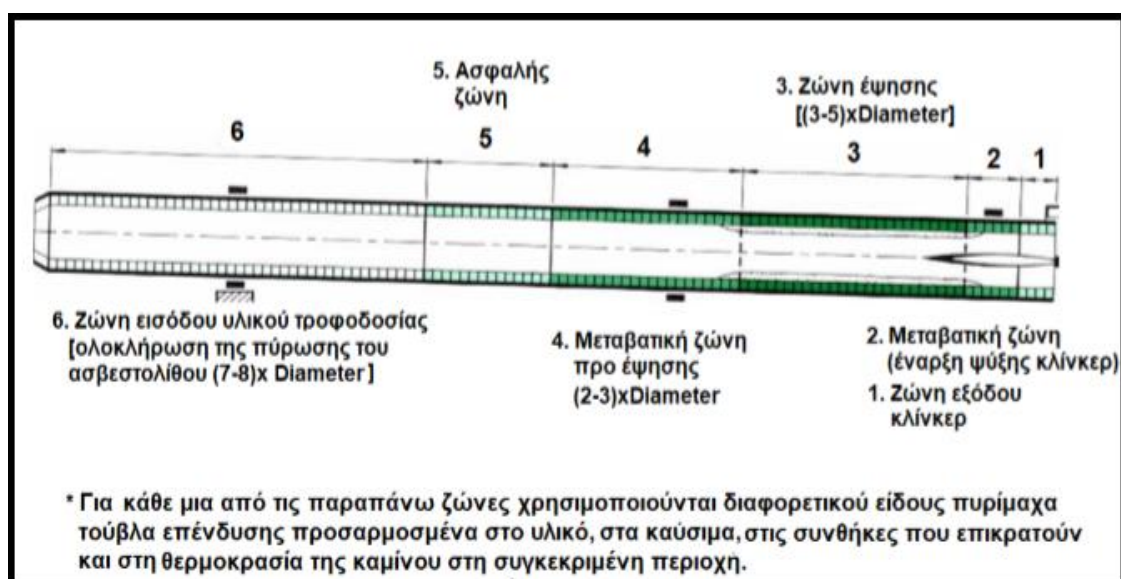
4.5 Πυρίμαχη Επένδυση Περιτροφικών Καμίνων Κλίνκερ Τσιμέντου

Επομένως, με βάση τους προαναφερθέντες παράγοντες, σημαντική παράμετρος της απρόσκοπτης και οικονομικής λειτουργίας της εγκατάστασης καθιστάται η επιλογή της κατάλληλης επένδυσης προστασίας των διαφόρων μερών της εγκατάστασης, η οποία απαραίτητως θα είναι πυρίμαχη, προκειμένου να ανταποκρίνεται στις απαιτήσεις της παραγωγικής διαδικασίας. Το πάχος (εικόνα 4.13) της εσωτερικής πυρίμαχης επένδυσης της περιστροφικής καμίνου μπορεί να κυμαίνεται από ~200-250 mm (20-25 cm), ενώ η ειδική κατανάλωση λόγω φθοράς της πυρίμαχης επένδυσης κατά την παραγωγική διαδικασία, ανέρχεται σε 0.515kg/τόννο παραγόμενου κλίνκερ και επιβαρύνει σημαντικά το κόστος του τελικού προϊόντος :



Εικόνα 4.13 : Πάχος Πυρίμαχης Επένδυσης - «Πυρίμαχη Επένδυση Περιστροφικών Καμίνων Κλίνκερ Τσιμέντου», (Κ.Γ. Τσακαλάκης, 2018)

Τα πυρίμαχα είναι ακριβά υλικά, επομένως οποιαδήποτε αστοχία τους συνήθως έχει ως αποτέλεσμα τη σημαντική απώλεια χρόνου παραγωγής, τη φθορά του εξοπλισμού και μερικές φορές ακόμη και την καταστροφή του ίδιου του προϊόντος. Ο τύπος των πυρίμαχων υλικών επηρεάζει σημαντικά την κατανάλωση ενέργειας και την ποιότητα του προϊόντος, άρα έχει σημαντικές οικονομικές επιπτώσεις στη διεργασία. Η διαφοροποίηση της πυρίμαχης επένδυσης κατά μήκος της καμίνου, εξαρτάται από την αλληλουχία των διαφορετικών χημικών δράσεων που γίνονται μέσα σε αυτή, από το θερμοκρασιακό και χημικό περιβάλλον που επικρατεί στις διαφορετικές περιοχές εντός της καμίνου και από τη φύση των μηχανικών καταπονήσεων που υφίσταται η επένδυση. Στην εικόνα 4.14, οι υπάρχουσες διαφοροποιήσεις στην επένδυση είναι εμφανείς :



Εικόνα 4.14 : Ζώνες Διαφοροποιημένης Επένδυσης στην Περιστροφική Κάμινο - «Πυρίμαχη Επένδυση Περιστροφικών Καμίνων Κλίνκερ Τσιμέντου», Κ.Γ. Τσακαλάκης

Το κόστος της πυρίμαχης επένδυσης μιας εγκατάστασης περιστροφικής καμίνου, συμπεριλαμβανομένης και της δαπάνης για την απομάκρυνση των παλαιών και την εγκατάσταση νέων πυριμάχων, μπορεί να επιβαρύνει περίπου κατά 2 έως 4% το κόστος παραγωγής τσιμέντου. Από την άλλη πλευρά, όταν η εγκατάσταση είναι εκτός λειτουργίας για 10-15 ημέρες και αυτό έχει προκληθεί από προβλήματα της πυρίμαχης επένδυσης, η οικονομική ζημιά που προκαλείται από τη διακοπή της παραγωγής είναι πολύ μεγαλύτερη. Επί παραδείγματι, το κόστος μόνο των πυριμάχων, χωρίς να συμπεριλαμβάνεται το κόστος τοποθέτησης, η ζημιά από το σταμάτημα της παραγωγικής διαδικασίας και το επιπλέον κόστος καυσίμων για να επαναφερθεί η κάμιнос σε κατάσταση παραγωγής, μπορεί να υπερβαίνει τα 80.000 US\$ για διάμετρο καμίνου $D \sim 5\text{m}$ και μήκος $L \sim 15\text{m}$ της ζώνης έψησης (βλέπε προηγούμενο σχήμα, περιοχή 3). Κύριος λοιπόν στόχος κατά την παραγωγή του κλίνκερ πρέπει να είναι η επιμήκυνση της ωφέλιμης διάρκειας ζωής των πυριμάχων της καμίνου, με σκοπό τη μείωση στο ελάχιστο του χρόνου διακοπής της παραγωγικής διαδικασίας για επισκευή ή αντικατάσταση των στοιχείων της πυρίμαχης επένδυσης. Συνεπώς, μεγάλη σημασία πρέπει να δίνεται στη συνέχεια και στη σταθερότητα λειτουργίας της καμίνου.

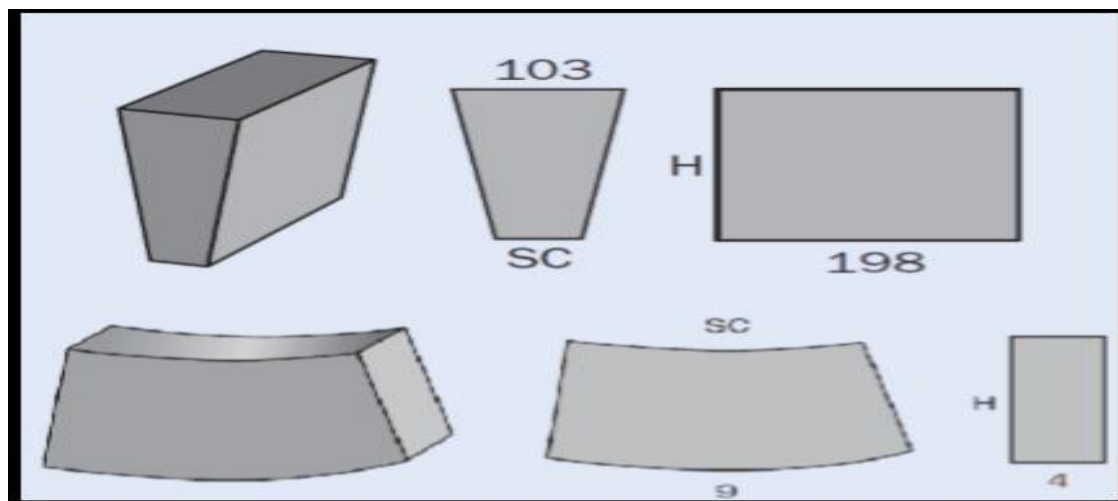
Τα πυρίμαχα είναι υλικά ανθεκτικά στη θερμότητα που χρησιμοποιούνται σε όλες σχεδόν τις διεργασίες οι οποίες διεξάγονται σε υψηλές θερμοκρασίες ή/και σε διαβρωτικό περιβάλλον. Χρησιμοποιούνται συνήθως για τη μόνωση και την προστασία βιομηχανικών ή και άλλου τύπου καμίνων λόγω της εξαιρετικής αντοχής τους στη θερμότητα, την αντοχή τους σε χημική προσβολή και σε μηχανικές καταπονήσεις. Οποιαδήποτε αστοχία της πυρίμαχης επένδυσης μπορεί να οδηγήσει σε μεγάλη απώλεια χρόνου παραγωγής, σε φθορές του μηχανολογικού εξοπλισμού και μπορεί να έχει σοβαρές επιπτώσεις και στο ίδιο το προϊόν.

Τα πυρίμαχα είναι ανόργανα, μη μεταλλικά, πορώδη και ετερογενή υλικά που αποτελούνται από θερμικά σταθερές δομές ορυκτών, μια συνδετική φάση και άλλα πρόσθετα. Οι κύριες πρώτες ύλες που χρησιμοποιούνται στην παραγωγή πυριμάχων υλικών είναι ορυκτές πρώτες ύλες που περιέχουν: οξείδια του SiO_2 , του Al_2O_3 , του MgO , του CaO , του Cr_2O_3 και του ZrO_2 , καθώς και μερικές πυρίμαχες ενώσεις που δεν ανήκουν στα οξείδια όπως τα καρβίδια, τα νιτρίδια, τα βορίδια, οι ενώσεις πυριτίου με άλλα στοιχεία και ο γραφίτης. Τα πυρίμαχα κατασκευάζονται σε διάφορους συνδυασμούς και σχήματα για ποικίλες βιομηχανικές εφαρμογές και θερμικές κατεργασίες. Μπορεί να χωρίζονται σε:

α) μορφοποιημένα συγκεκριμένων διαστάσεων «τούβλα» και σε εκείνα που είναι ειδικού σχήματος και παράγονται με χύτευση σε καλούπια (shaped refractories) τα οποία προσαρμόζονται στις ανάγκες συγκεκριμένης εφαρμογής και

β) σε συμπαγή μονολιθικά (monolithic) χωρίς συνδέσμους, τα οποία παράγονται με συνεχή ομοιόμορφη χύτευση επί τόπου ανάλογα με την εφαρμογή ή με εκτόξευση πυρίμαχων πρώτων υλών.

Στην εικόνα 4.15, παρουσιάζονται κάποιες μορφές πυρότουβλων που χρησιμοποιούνται στις περιστροφικές καμίνους :



Εικόνα 4.15 : Μορφές Πυρότουβλων - «Πυρίμαχη Επένδυση Περιστροφικών Καμίνων Κλίγκερ Τσιμέντου», Κ.Γ. Τσακαλάκης

Οι γενικές απαιτήσεις ενός πυρίμαχου υλικού συνοψίζονται στα παρακάτω:

1. Ικανότητα να αντέχει σε υψηλές θερμοκρασίες και να εγκλωβίζει θερμότητα μέσα σε περιορισμένο χώρο όπως ένας μεταλλουργικός φούρνος ή κάμιнос (μονωτική ικανότητα) .
2. Αντοχή στη δράση τηγμάτων μετάλλων, θερμών αερίων και στη διαβρωτική δράση σκωριών.
3. Ικανότητα να αντέχει σε μηχανικές φορτίσεις και καταπονήσεις υπό έντονες συνθήκες λειτουργίας.
4. Αντίσταση στη μόλυνση από το υλικό με το οποίο έρχεται σε επαφή κατά τη διεργασία .
5. Ικανότητα να διατηρεί επαρκή σταθερότητα διαστάσεων σε υψηλές θερμοκρασίες και μετά ή κατά τη διάρκεια επαναλαμβανόμενων θερμικών κύκλων
6. Ικανότητα να αποθηκεύει και να συντηρεί τη θερμότητα (θερμοχωρητικότητα).

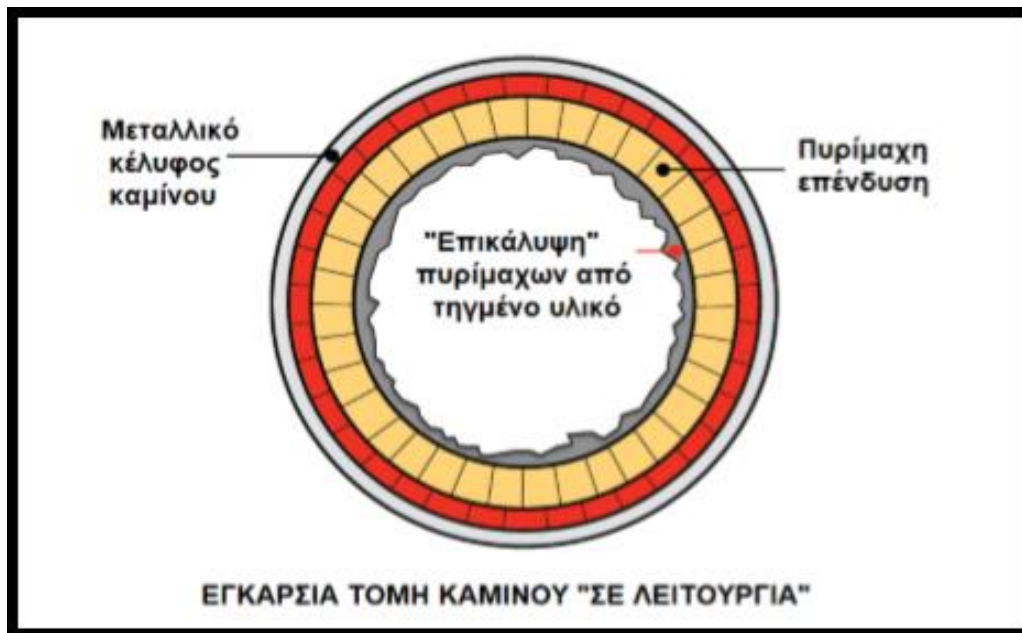
4.6 Ιδιότητες και Λειτουργικές Προδιαγραφές των Πυριμάχων

Σημαντικές ιδιότητες των πυρίμαχων υλικών μπορεί να είναι το σημείο τήξης, η χημική και η ορυκτολογική τους σύσταση, η ογκική πυκνότητα με όλα τα κενά (bulk density), η φαινόμενη πυκνότητα αφαιρουμένων των ανοικτών πόρων (apparent specific gravity), το φαινόμενο και το ολικό πορώδες, το φαινόμενο ειδικό βάρος, καθώς και η αντοχή τους σε καταπονήσεις σε

θερμοκρασίες περιβάλλοντος. Πρόκειται για ιδιότητες οι οποίες λαμβάνονται υπόψη κατά την παραγωγική διαδικασία και ελέγχονται κατά τη διάρκεια ελέγχου της ποιότητας των πυρίμαχων. Όπως προαναφέρθηκε, η χημική και η ορυκτολογική τους σύσταση χρησιμεύει ως βασικό χαρακτηριστικό για την ταξινόμηση των πυρίμαχων υλικών σε όξινα, βασικά, καθώς και ουδέτερα., ενώ η πυκνότητα, το πορώδες και η αντοχή τους επηρεάζονται από πολλούς άλλους παράγοντες, παράλληλα επηρεάζοντας και τη συμπεριφορά τους κατά τη χρήση. Μεταξύ αυτών των παραγόντων είναι ο τύπος και η ποιότητα των πρώτων υλών, το μέγεθος των τεμαχιδίων τροφοδοσίας για τη μορφοποίηση στο καλούπι και η «στοίβαξη» εντός του πυρότουβλου κατά την παραγωγή, η περιεκτικότητα σε υγρασία στα μορφοποιημένα καλούπια πριν τη συμπίεση, η ασκούμενη πίεση στο καλούπι, η θερμοκρασία, η διάρκεια της θερμικής κατεργασίας (έψησης) του μορφοποιημένου υλικού και ο ρυθμός ψύξης του παραγόμενου πυρίμαχου. Γενικότερα, κάποια επιθυμητά χαρακτηριστικά της πυρίμαχης επένδυσης, που εξασφαλίζονται από την προσεκτική επιλογή των πυρίμαχων υλικών των περιστροφικών καμίνων μπορεί να είναι :

- «Πυρίμαχότητα» δηλ. ικανότητα του πυρίμαχου τούβλου να διατηρεί τις φυσικές του ιδιότητες στη συγκεκριμένη θερμοκρασιακή περιοχή λειτουργίας της καμίνου.
- Σταθερότητα όγκου, δηλαδή χωρίς σημαντική διόγκωση κατά τη λειτουργία.
- Χημική ανθεκτικότητα δηλ. αντίσταση σε χημική προσβολή από το υλικό τροφοδοσίας και τις επικρατούσες συνθήκες (χημικό περιβάλλον, ρευστά, ατμοί) στη συγκεκριμένη ζώνη της καμίνου.
- Αντοχή σε εκτριβή (απόξεση).
- Χαμηλή θερμική αγωγιμότητα.
- «Επικαλυπτικότητα», δηλαδή κατάλληλο ανοικτό πορώδες και επιφανειακή δομή που επιτρέπει στις ρευστές φάσεις του κλίνκερ να προσφύονται στην εσωτερική επιφάνεια της επένδυσης και να σχηματίζουν ένα στρώμα (πάχους 2-10 cm) επικάλυψης και προστασίας της πυρίμαχης επένδυσης.

Στην Εικόνα 4.16, ο τελευταίος παράγοντας που αναλύθηκε παραπάνω, η «επικαλυπτικότητα», γίνεται φανερός, μιας και μπορεί κανείς να δει την πυρίμαχη επένδυση μιας περιστροφικής καμίνου με «προστατευτική» επικάλυψη :



Εικόνα 4.16 : Πυρίμαχη Επένδυση με Προστατευτική Επικάλυψη - «Πυρίμαχη Επένδυση Περιτροφικών Καμίνων Κλίνκερ Τσιμέντου», Κ.Γ. Τσακαλάκης

Οι γενικές απαιτήσεις και λειτουργικές προδιαγραφές από τα πυρίμαχα είναι:

- 1) Ανθεκτικότητα σε υψηλές θερμοκρασίες και ικανότητα να εγκλωβισμού θερμότητας μέσα σε περιοχές περιορισμένου όγκου όπως οι περιστροφικές κάμινοι (μεγάλη θερμοχωρητικότητα, χαμηλή θερμική αγωγιμότητα).
- 2) Αντοχή σε αιφνίδιες θερμοκρασιακές μεταβολές.
- 3) Αντοχή σε μηχανικές καταπονήσεις και αποξεστικές δράσεις από το κλίνκερ σε ακραίες συνθήκες λειτουργίας.
- 4) Ανθεκτικότητα σε χημικές και αποξεστικές δράσεις υλικών όπως τα τήγματα μετάλλων, σκωριών και θερμών αερίων που έρχονται σε επαφή με τα πυρίμαχα.
- 5) Ικανότητα αντίστασης σε «μόλυνση» από τα υλικά με τα οποία έρχονται σε επαφή.
- 6) Ικανότητα να διατηρούν σταθερότητα διαστάσεων σε υψηλές θερμοκρασίες κατά τη διάρκεια επαναλαμβανόμενων θερμικών κύκλων και
- 7) Παρουσίαση χαμηλού συντελεστή θερμικής διαστολής.

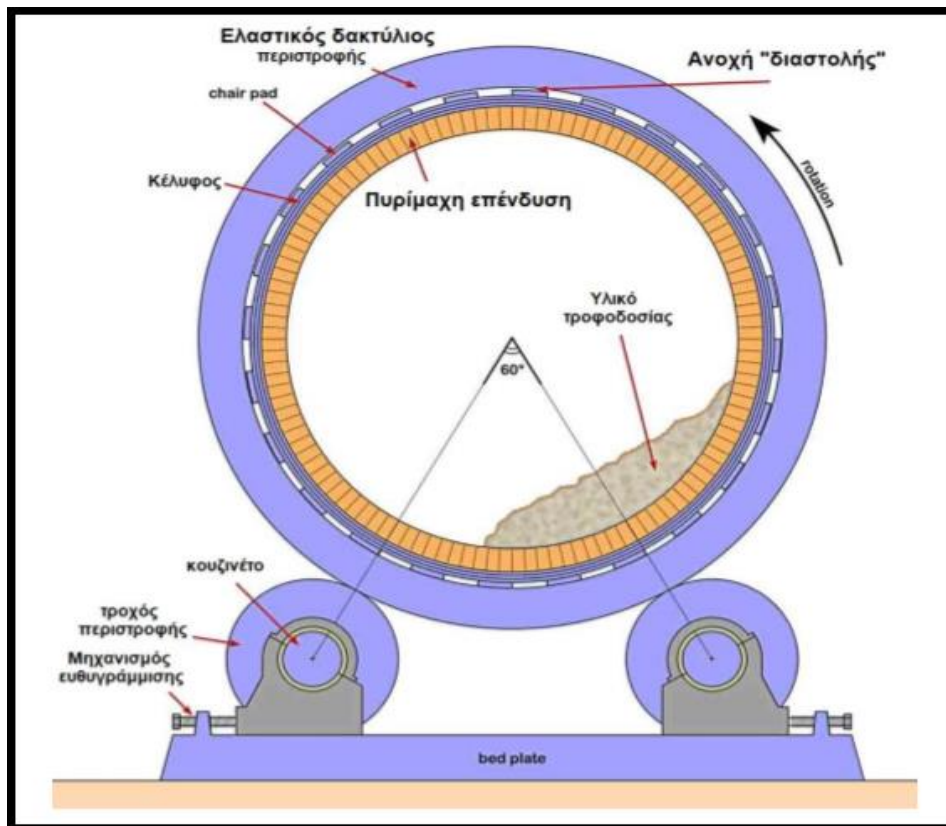
4.7 Παραγωγή Θερμότητας στην Κάμινο – Προστασία της Καμίνου

Η πυρίμαχη επένδυση των περιστροφικών καμίνων καταπονείται σημαντικά από τη χρήση διαφορετικού τύπου καυσίμων για την παραγωγή ενέργειας μέσα στην κάμινο. Μερικά από αυτά, μπορεί να είναι ορυκτά στερεά (ορυκτοί άνθρακες, petcoke), υγρά (πετρέλαιο) ή αέρια (φυσικό αέριο) καύσιμα με υψηλή περιεκτικότητα σε S^{2+} , καθώς επίσης και εναλλακτικά

καύσιμα (άχρηστα ελαστικά οχημάτων, οργανικοί διαλύτες και άλλα) κυμαινόμενης σύστασης, τα οποία στη σημερινή εποχή υποκαθιστούν μέρος των συμβατικών καυσίμων για οικονομικούς και περιβαλλοντικούς λόγους. Σε περίπτωση έλλειψης σταθερότητας στα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά των χρησιμοποιούμενων καυσίμων, εύλογα διαφοροποιείται και η απαιτούμενη ποσότητα αέρα (οξυγόνο, O_2) της καύσης, ενώ με αυτό τον τρόπο, διαταράσσονται τα χημικά ισοζύγια – η ισορροπία της διεργασίας της καύσης (υπερβολική έκλυση θερμότητας), η οποία με τις διακυμάνσεις της επηρεάζει αρνητικά στη συνέχεια την πυρίμαχη επένδυση. Επίσης, η ενδεχόμενη περιεκτικότητα σε βλαπτικά συστατικά στα καύσιμα παράγει πτητικές ενώσεις οι οποίες διεισδύουν και εισχωρούν, λόγω του πορώδους της επένδυσης, στη μάζα των πυρίμαχων τούβλων, όπου και συμπυκνώνονται, προξενώντας έτσι ανεπιθύμητες εσωτερικές τάσεις σε αυτά και έτσι οδηγούν με αυξανόμενο ρυθμό προς την καταστροφή της πυρίμαχης επένδυσης. Μερικοί παράγοντες που μπορεί να μειώνουν τη διάρκεια ζωής της πυρίμαχης επένδυσης θα μπορούσαν να είναι :

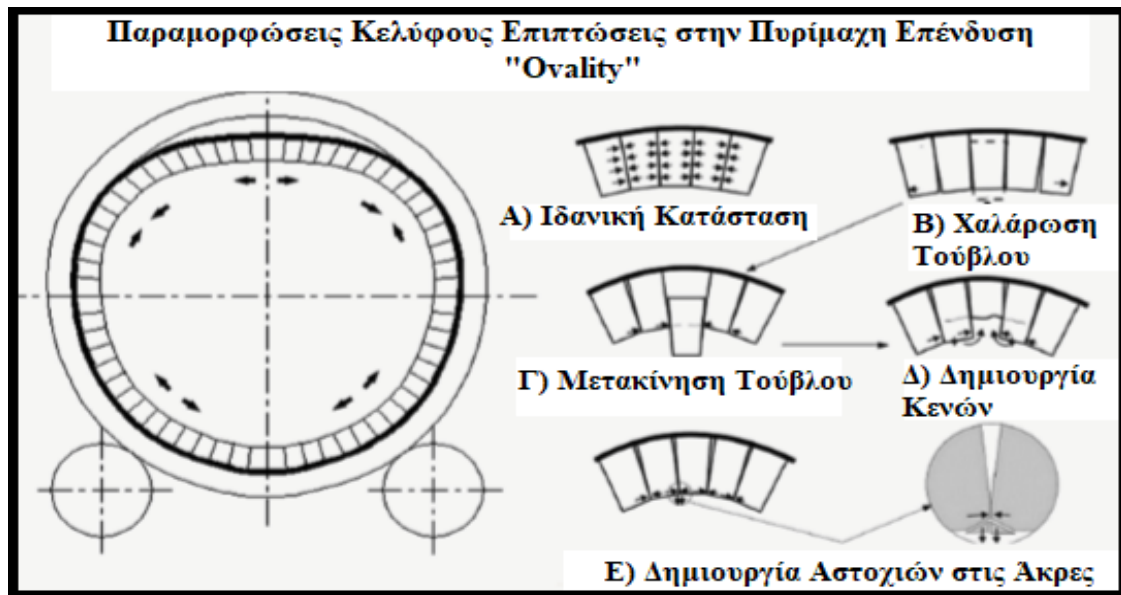
- Η διακοπτόμενη λειτουργία της καμίνου, παραδείγματος χάριν συχνές παύσεις λειτουργίας και επανεκκινήσεις της καμίνου προκαλούν θερμικό σοκ στην πυρίμαχη επένδυση και στο «λεπτό» στρώμα επικάλυψής της από τηγμένο υλικό.
- Η μεταβαλλόμενη χημική σύσταση του κλίνκερ και τούτο επειδή η καλή πρόσφυση της προστατευτικής «επικάλυψης» της πυρίμαχης επένδυσης απαιτεί σταθερό χημικό και θερμοκρασιακό περιβάλλον.
- Η κακή εφαρμογή (τοποθέτηση) και σταθεροποίηση της πυρίμαχης επένδυσης στο κέλυφος της καμίνου.
- Η υπερθέρμανση της πυρίμαχης επένδυσης, λόγω υπερβολικής τροφοδοσίας καυσίμου ή εξαιτίας περιοδικής έλλειψης τροφοδοσίας κατεργαζόμενου υλικού (μικρό πάχος υλικού).
- Η παραμόρφωση της κυκλικής διατομής (ovality) ή κάμψη του κελύφους της καμίνου για τους λόγους, που έχουν σχέση με το ρυθμό αύξησης της παροχής θερμότητας στην κάμινο, τη χρήση διαφορετικών και μη σταθερής ποιότητας καυσίμων (π.χ. εναλλακτικά καύσιμα).
- Τα “λανθασμένα” χαρακτηριστικά σχήματος της φλόγας, για παράδειγμα «κατεύθυνση» και η προσβολή της επένδυσης από τη δημιουργούμενη φλόγα.

Κατά την εκκίνηση μιας ψυχρής καμίνου, είναι σημαντικό να δίνεται επαρκής χρόνος στους ελαστικούς δακτυλίους περιστροφής της καμίνου να διασταλούν παράλληλα, δηλαδή με ομοιόμορφο ρυθμό θερμικής διαστολής (ταχύτητα) με αυτόν του κελύφους των καμίνων, κάτι που φαίνεται και στην παρακάτω διαγραμματική απεικόνιση, η οποία πρόκειται για μια περιστροφική κάμινο, μαζί με τους ελαστικούς δακτυλίους έδρασής της (εικόνα 4.17) :



Εικόνα 4.17 : «Πυρίμαχη Επένδυση Περιστροφικών Καμίνων Κλίνκερ Τσιμέντου», (Κ. Γ. Τσακαλάκης, 2018)

Εάν ο ρυθμός θέρμανσης της καμίνου είναι πολύ μεγάλος, τότε οι ψυχρότεροι εξωτερικοί ελαστικοί δακτύλιοι που δεν έχουν διασταλεί «συσφιγγουν» το κέλυφος και μπορούν να προκαλέσουν παραμόρφωσή του, παραμορφώνοντας και καταστρέφοντας έτσι την πυρίμαχη επένδυση, που καλύπτει εσωτερικά το κέλυφος (βλέπε παρακάτω σχήμα). Επίσης, όταν ο ελαστικός δακτύλιος διασταλεί αργότερα και αποκτήσει πλήρως τις λειτουργικές του διαστάσεις, αυτό μπορεί να προκαλέσει χαλάρωση της σύσφιγξης, παραμόρφωση και «ελλειπτικό σχήμα-ovality» στο κέλυφος της καμίνου. Τα πυρίμαχα που δεν έχουν υποστεί ήδη ζημιά από την προηγούμενη καταπόνηση, θα υποστούν κατόπιν φθορά από ακτινική εκτριβή, με αποτέλεσμα την πιθανή ολοκληρωτική καταστροφή της επένδυσης. Σε άλλες θέσεις της πυρίμαχης επένδυσης λαμβάνουν χώρα χαλαρώσεις της δομής, λόγω εφελκυστικών τάσεων και σε άλλες θέσεις συμπίεση της δομής λόγω θλιπτικών τάσεων. Τα αποτελέσματα όλων αυτών των δράσεων πάνω στην επένδυση φαίνονται στην εικόνα 4.18 :



Εικόνα 4.18 : Παραμορφώσεις Κελύφους - «Πυρίμαχη Επένδυση Περιτροφοικών Καμίνων Κλίνκερ Τσιμέντου», Κ.Γ. Τσακαλάκης

Ο ρυθμός θέρμανσης κατά την έναρξη λειτουργίας της καμίνου πρέπει να είναι σταθερός, στην αρχή και για 36h περίπου με ρυθμό $\sim 25^{\circ}\text{C}/\text{h}$ και στη συνέχεια με λίγο μεγαλύτερο ρυθμό, αλλά οπωσδήποτε με ρυθμό $\leq 50^{\circ}\text{C}/\text{h}$. Επιπρόσθετα, η ταχύτητα ψύξης, μετά τη ζώνη πύρωσης, πρέπει να είναι $\leq 50^{\circ}\text{C}/\text{h}$, επειδή μεγαλύτερη ταχύτητα ψύξης μπορεί να καταστρέψει την επένδυση λόγω θερμοκρασιακού αιφνιδιασμού (thermal shock) των πυρίμαχων. Σύμφωνα με τα παραπάνω, δύο παράγοντες είναι πολύ μεγάλης σημασίας για τη βέλτιστη λειτουργία της καμίνου. Αρχικά, ο έλεγχος της διεργασίας της καύσης (ομαλός ρυθμός αύξησης θερμοκρασίας μέσω της παροχής του καυσίμου) και η κατάλληλη μορφή, το μήκος και η κατεύθυνση της φλόγας, ώστε να μην «προσβάλλει» άμεσα και κατά μέτωπο την πυρίμαχη επένδυση.

4.8 Επιλογή κατάλληλης Πυρίμαχης Επένδυσης Περιτροφοϊκής Καμίνου

Η βέλτιστη μέθοδος επιλογής της κατάλληλης πυρίμαχης επένδυσης βασίζεται στην προσεκτική μελέτη των χαρακτηριστικών σχεδιασμού της καμίνου, στη μέθοδο και το μηχανισμό παραγωγής θερμότητας και στις συνθήκες (μηχανικές και φυσικοχημικές) που αναμένεται να επικρατήσουν κατά την επεξεργασία του υλικού εντός της καμίνου. Τα κριτήρια επιλογής της κατάλληλης πυρίμαχης επένδυσης, παρουσιάζονται στην εικόνα 4.19 :



Εικόνα 4.19 : Κριτήρια Επιλογής Κατάλληλης Πυρίμαχης Επένδυσης - «Πυρίμαχη Επένδυση Περιτροφικών Καμίνων Κλίνκερ Τσιμέντου», Κ.Γ. Τσακαλάκης

Παρακάτω αναλύονται όλα όσα πρέπει να ληφθούν υπόψη για τη σωστή επιλογή της κατάλληλης πυρίμαχης επένδυσης περιστροφικής καμίνου (Harbison-Walker, 2005).

A) Παράγοντες σε σχέση με τη λειτουργία των καμίνων :

1. Σκοπός/στόχος της παραγωγικής διαδικασίας στην κάμινο
2. Φύση και χαρακτηριστικά του κατεργαζόμενου υλικού
3. Ρυθμός και διάρκεια λειτουργίας της καμίνου
4. Συχνότητα και ταχύτητα θερμοκρασιακών μεταβολών
5. Χημική προσβολή από μέταλλα, σκωρίες, τέφρα και άλλα
6. Ιξώδες ρευστού μετάλλου και σκωριών
7. Ταχύτητα αερίων εντός της καμίνου
8. Εκτριβή (απόξεση) από στερεά και αέρια
9. Κρούσεις κατά τη φόρτωση/τροφοδοσία της καμίνου
10. Διάβρωση από τα παντός είδους ρευστά
11. Πρόσκρουση φλόγας ή ύπαρξη θερμών περιοχών

B) Παράγοντες σχεδιασμού και κατασκευής καμίνων :

- Τύπος/είδος καμίνων
- Στοιχεία σχεδιασμού και διαστάσεις καμίνων
- Φορτίσεις πυρίμαχης επένδυσης καμίνου
- Συνθήκες θέρμανσης καμίνων (τοπική ή σε πολλές πλευρές)

- Ποιότητα μόνωσης καμίνων
- Τρόπος ψύξης με νερό ή αέρα
- Τρόπος κατασκευής πυρίμαχης επένδυσης (μορφοποιημένα ή μονολιθικά πυρίμαχα
- Μέθοδος σταθεροποίησης και στερέωσης της επένδυσης
- Πρόβλεψη θερμικής ή μη διόγκωσης
- Επιπτώσεις κινούμενων μηχανικών μερών της καμίνου

Γ) Παράγοντες σχετικοί με τα πυρίμαχα :

1. Ιδιότητες πυριμάχων σε θερμοκρασία περιβάλλοντος

- Τρόπος παραγωγής και μηχανική αντοχή
- Πυκνότητα, πορώδες και διαπερατότητα
- Χημική και ορυκτολογική σύσταση
- Ομοιομορφία δομής πυριμάχων
- Μέγεθος και σχήμα

2. Ιδιότητες πυριμάχων σε υψηλές θερμοκρασίες

- Πυριμαχότητα ή μέγιστη θερμοκρασία λειτουργίας
- Αντιστρεπτή ή μόνιμη διαστολή
- Ανθεκτικότητα σε θερμοκρασιακούς αιφνιδιασμούς
- Ανθεκτικότητα σε χημική προσβολή (σκωρίες, αέρια ή ατμούς)
- Ανθεκτικότητα σε μηχανικές κρούσεις και τάσεις
- Ανθεκτικότητα σε εκτριβή και απόξεση
- Περαιτότητα σε ρευστά (αέρια, υγρά)
- Σταθερότητα όγκου (διόγκωση ή συρρίκνωση)
- Θερμική αγωγιμότητα

3. Οικονομικά Δεδομένα

- Κόστος αγοράς πυριμάχων
- Κόστος κατασκευής πυρίμαχης επένδυσης (εγκατάσταση)
- Αναγκαιότητα για χρήση και ειδικών μορφών πυριμάχων
- Διάρκεια ζωής πυριμάχων

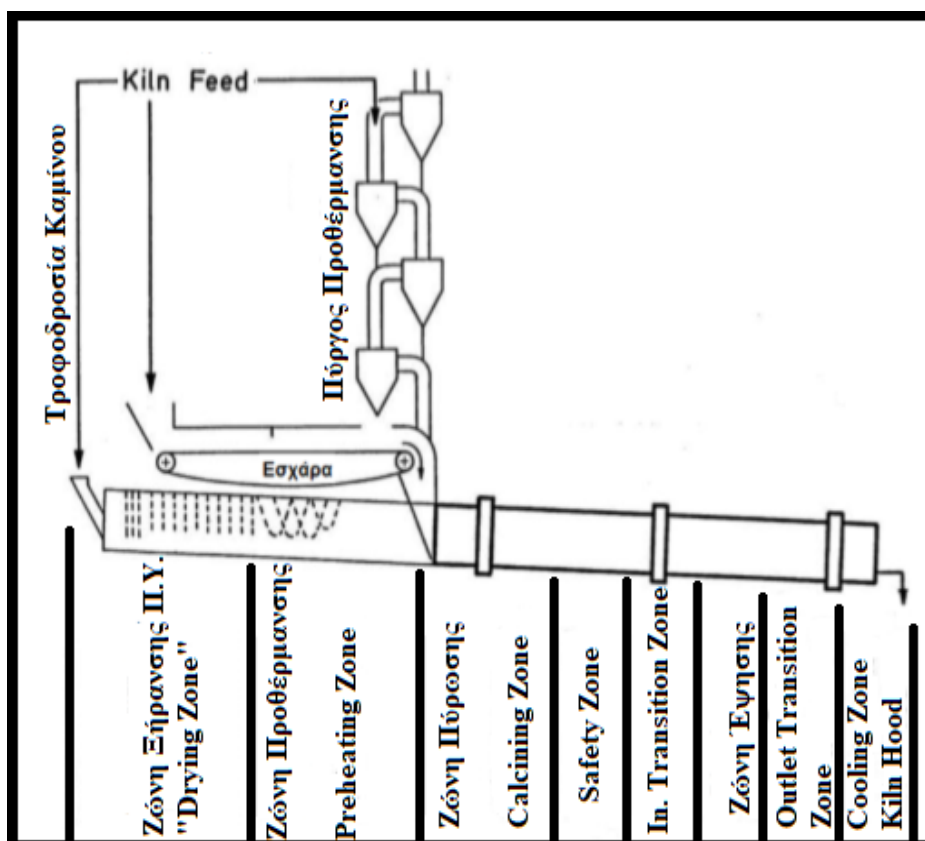
4.9 Είδος και Τύπος Πυρίμαχης Επένδυσης Περιστροφικής Καμίνου

Οι σύγχρονες περιστροφικές κάμινοι (παρακάτω σχήμα) επενδύονται με δύο μόνο τύπους πυρίμαχων τούβλων :

- 1) Υψηλής περιεκτικότητας σε αλουμίνα στις ζώνες πύρωσης και αποκένωσης και

2) Πυρίμαχα μαγνησίας-σπινελίου στις μεταβατικές ζώνες (πριν και μετά τη ζώνη έψησης) και στην περιοχή της ζώνης έψησης, δηλ. σε όλες τις ζώνες μεταξύ πύρωσης και εξόδου του κλίνκερ

Πολλές σύγχρονες κάμινοι έχουν εφαρμόσει αυτή την απλοποιημένη διαμόρφωση της πυρίμαχης επένδυσης με πολύ καλά αποτελέσματα. Στο παρακάτω διάγραμμα – εικόνα 4.20, παρουσιάζονται οι κύριες ζώνες των διαφορετικών συνθηκών που επικρατούν μέσα στην περιστροφική κάμινο :



Εικόνα 4.20 : Ζώνες Διαφορετικών Συνθηκών Εντός Περιστροφικής Καμίνου - «Πυρίμαχη Επένδυση Περιστροφικών Καμίνων Κλίνκερ Τσιμέντου», Κ.Γ. Τσακαλάκης

Ορισμένες άλλες κάμινοι είναι επενδεδυμένες με δολομιτικά πυρότουβλα στη ζώνη έψησης, πυρίμαχα μαγνησίας-σπινελίου στις δύο μεταβατικές ζώνες (πριν και μετά τη ζώνη έψησης) και υψηλής περιεκτικότητας σε αλουμίνα στις ζώνες πύρωσης (αρχή) και αποκένωσης του κλίνκερ (έξοδος κλίνκερ). Η επιλογή μεταξύ δολομιτικών ή πυρίμαχων μαγνησίας-σπινελίου στη ζώνη έψησης εξαρτάται από σειρά παραγόντων, όπως η σταθερότητα του στρώματος της επικάλυψης, ο τύπος των χρησιμοποιούμενων καυσίμων στη ζώνη έψησης, η εμφύσηση ανθρακικού νατρίου ή χλωριούχου ασβεστίου στη ζώνη καύσης, καθώς και ο ετήσιος συντελεστής λειτουργίας της καμίνου (ποσοστό % των 8760 ωρών του έτους), αν αφαιρεθεί ο χρόνος των προγραμματισμένων συντηρήσεων.

Το πλεονέκτημα των πυριμάχων μαγνησίας-σπινελίου έναντι των δολομιτικών στη ζώνη έψησης, είναι η μεγαλύτερη αντοχή τους στον κίνδυνο καταστροφής της δομής τους όταν λάβει χώρα αστοχία και απομάκρυνση της προστατευτικής επικάλυψης. Μειονεκτήματά τους είναι το υψηλότερο κόστος, η μικρότερη επικαλυπτικότητα (τάση δημιουργίας επικάλυψης λόγω επιφανειακής δομής) και η πιθανότητα αντίδρασης του σπινελίου με το τηγμένο κλίνκερ. Στην ζώνη που ακολουθεί εκείνη της πύρωσης («safety zone», στο προηγούμενο σχήμα), λόγω μεγάλων θερμοκρασιακών διακυμάνσεων, υπάρχει πιθανότητα να λάβουν χώρα χημικές προσβολές των τούβλων (ευτηκτικές αντιδράσεις) από ενώσεις αλκαλίων.

Για το λόγο αυτό χρησιμοποιούνται βασικά πυρίμαχα ουδέτερης συμπεριφοράς, χαμηλού πορώδους (<16%), μέσης περιεκτικότητας σε αλούμινα (50-60% σε Al_2O_3), υψηλής αντοχής σε θερμοκρασιακές διακυμάνσεις, χαμηλής θερμικής αγωγιμότητας (λόγω και της ενδόθερμης φύσης των αντιδράσεων που λαμβάνουν ακόμη χώρα στην περιοχή αυτή), οπότε δεν είναι επιθυμητές οποιεσδήποτε απώλειες θερμότητας. Στη ζώνη ψύξης, λόγω μεγάλων θερμικών και μηχανικών καταπονήσεων και αναγκαιότητας μεγάλης αντοχής σε εκτριβή από τα σφαιρίδια του κλίνκερ, χρησιμοποιούνται μεγάλης πυκνότητας, ανθεκτικά σε εκτριβή αλουμινούχα πυρότουβλα με >80% Al_2O_3 ενισχυμένα με ανθρακοπυρίτιο (SiC).

4.10 Χαρακτηριστικά - Πλεονεκτήματα των Δολομιτικών Πυρότουβλων

Τα δολομιτικά πυρότουβλα έχουν γενικά καλές λειτουργικές επιδόσεις σε ζώνες με σχηματισμό επικάλυψης. Η τιμή τους είναι περίπου 60% εκείνης των αντίστοιχων μαγνησιακών. Ωστόσο, μειονέκτημα των δολομιτικών πυρότουβλων είναι, η ευαισθησία τους στην υγρασία. Έτσι, για μεγάλους χρόνους αποθήκευσης, αυτά πρέπει να αποθηκεύονται αεροστεγώς. Κατά τη διάρκεια μεγάλης διάρκειας παύσης της λειτουργίας των καμίνων, η δολομιτική πυρίμαχη επένδυση πρέπει να προστατεύεται από την υγρασία, καλύπτοντας κατάλληλα το κυλινδρικό κέλυφος της καμίνου και τοποθετώντας μέσα στην κάμινο έναν υγροσκοπικό παράγοντα, για παράδειγμα άσβηστο ασβέστη (CaO).

Τα δολομιτικά πυρότουβλα παρουσιάζουν ορισμένες μοναδικές ιδιότητες που τα κάνουν κατάλληλα για χρήση ως πυρίμαχη επένδυση σε περιστροφικές καμίνους παραγωγής κλίνκερ τσιμέντου. Η μεγάλη ανθεκτικότητα των δολομιτικών πυρότουβλων τους επιτρέπει να αντέχουν τόσο τις υψηλές θερμοκρασίες όσο και τις θερμικές και μηχανικές καταπονήσεις που συμβαίνουν στη ζώνη έψησης κατά τη λειτουργία. Επίσης, η αντοχή τους στη διάβρωση από την παρουσία χλωριούχων και θειϊκών ενώσεων αλκαλίων και σε αναγωγική ατμόσφαιρα, καθώς και η εξαιρετική «επικαλυπτικότητά» τους, προσφέρουν πολλά πλεονεκτήματα. Τέλος, η διαχείριση με «περιβαλλοντική» ασφάλεια των πυριμάχων τούβλων που αντικαθίστανται είναι από τα σημαντικά πλεονεκτήματά τους.

Όμως, η πιο σημαντική ιδιότητα ενός βασικού (όπως τα δολομιτικά) πυρίμαχου τούβλου, είναι η ποιότητα του στρώματος επικάλυψης της επένδυσης, η οποία προστατεύει πολύ καλά την πυρίμαχη επένδυση από τις διάφορες καταπονήσεις και μειώνει ταυτόχρονα τις θερμικές απώλειες. Στην πράξη, η επικάλυψη αυτή δημιουργείται αν οι συνθήκες στην κάμινο είναι κατάλληλες. Η βασική διαφορά μεταξύ των διαφορετικών τύπων τούβλων που χρησιμοποιούνται ως επένδυση, είναι η ικανότητα των συγκεκριμένων (ανάγλυφο και πορώδες) να συγκρατούν την επίστρωση μόλις αυτή σχηματιστεί και είναι μια ιδιότητα που αποκτάται κατά τη διαδικασία παραγωγής τους. Τα δολομιτικά πυρότουβλα ικανοποιούν καλύτερα αυτές τις συνθήκες.

Οι ρευστές φάσεις του κλίνκερ που κυμαίνονται μεταξύ 20% και 30%, αντιδρούν με το CaO του πυρίμαχου υλικού σε θερμοκρασία περίπου 1450°C σχηματίζοντας C₃S και C₂S τα οποία χαρακτηρίζονται από πολύ υψηλές θερμοκρασίες τήξης (2000°C και 2130°C, αντίστοιχα). Λόγω αυτών των αντιδράσεων, σχηματίζεται μια στερεή και σταθερή επίστρωση (επικάλυψη) σημαντικού πάχους (5-10cm) στην επιφάνεια των δολομιτικών τούβλων με αποτέλεσμα τη μείωση της φθοράς της επιφάνειας της επένδυσης, λόγω προστασίας της από την επικάλυψη. Περαιτέρω, η επικάλυψη εξασφαλίζει μειωμένες απώλειες θερμότητας μέσω του κελύφους, λόγω αύξησης του πάχους του θερμομονωτικού στρώματος. Οι πιο σημαντικοί παράγοντες :

- Βελτιστοποίηση της τροφοδοσίας της καμίνου (ποιοτικά και ποσοτικά) με «εκλεκτικές» διαδικασίες εξόρυξης.
- Με επιλογή της βέλτιστης σύνθεσης πρώτων υλών παραγωγής πυριμάχων με κατάλληλη ομογενοποίηση των πρώτων υλών.
- Με τη βελτίωση του εξοπλισμού τροφοδοσίας κλιβάνου.
- Βελτιστοποίηση του σχήματος και του μήκους της φλόγας με αξιολόγηση της επίδρασης των ρυθμιζόμενων φλογών από την πιο σταθερή καύση με το βέλτιστο σχήμα φλόγας.

4.11 Γεωμετρικά Χαρακτηριστικά Περιστροφικής Καμίνου

Η επιλογή της κατάλληλης τεχνολογίας της υψικαμίνου, οι διαστάσεις της και οι ενισχυμένες εσωτερικές δομές της, όπως οι ανυψωτήρες, καθώς και οι λειτουργικές διαδικασίες της, όπως η κατανομή του μεγέθους των σωματιδίων της τροφοδοσίας, είναι όλοι παράγοντες που επηρεάζουν την αποτελεσματική μεταφορά θερμότητας στο υλικό και τη διάχυση του αερίου στην ατμόσφαιρα. Επομένως, μια κύρια παράμετρος για την δημιουργία μια λειτουργικής καμίνου είναι η ίδια η γεωμετρία της. Λανθασμένη επιλογή διαστάσεων μπορεί να οδηγήσει σε ανομοιόμορφη επεξεργασία του κλίνκερ, καθώς και κατακόρυφη αύξηση των απαιτήσεων για κατανάλωση ενέργειας. Το βασικό γεωμετρικό χαρακτηριστικό που λαμβάνεται υπόψη

όταν εξετάζεται η γεωμετρία μιας καμίνου, είναι το μέγεθος του δοχείου-φούρνου, που δίδεται με βάση το μέγεθος της διαμέτρου του κυλίνδρου και του μήκους της καμίνου που σχετίζεται, εν προκειμένω του λόγου διαστάσεων, δηλαδή το λόγο μήκους προς διάμετρο (L/D) και επίσης την κλίση της υψικαμίνου. Άλλα σχετικά χαρακτηριστικά περιλαμβάνουν τα εσωτερικά, όπως τα φράγματα συστολής και τους ανυψωτές, που επηρεάζουν τον χρόνο παραμονής του κλίνκερ εντός του φούρνου. Με γνώμονα τις ανάγκες της βιομηχανίας, η Αμερικανική Γεωλογική Έρευνα στις αρχές της δεκαετίας του 1950 ανέπτυξε μια εμπειρική σχέση σχετικά με χρόνο παραμονής του εκάστοτε υλικού, καθώς και και τη γεωμετρία της καμίνου.

Η σχέση αυτή έχει αποτελέσει μέχρι σήμερα το βασικό μοντέλο πάνω στο οποίο λαμβάνει χώρα ο σχεδιασμός τους (Peray, 1984) και παρουσιάζεται παρακάτω :

$$\bar{\tau} = \frac{0.23L}{sN^{0.9}D} \pm 0.6 \frac{BLG}{F} \quad \text{"The Rotary Cement Kiln"} \\ \text{A.A. Boateng}$$

Όπου το s (ft) είναι η κλίση της καμίνου, N (rpm) είναι η περιστροφική της ταχύτητα, L και D είναι το μήκος της και η διάμετρός της αντίστοιχα, G είναι η ταχύτητα του εισρρεόμενου ελεύθερου αερίου σε μονάδες lb·ft² / hr και τέλος F, είναι η τροφοδοσία της υψικαμίνου, συγκεκριμένα του ξηρού υλικού σε lb/h. Το B, αποτελεί απλά μια σταθερά, η οποία εξαρτάται καθαρά από την κοκκομετρία του κλίνκερ, μπορεί βέβαια να υπολογιστεί από τον τύπο $B = sd_p^{-0.5}$, όπου το d_p είναι η μέση τιμή του μεγέθους των σωματιδίων.

Από τη στιγμή που το εσωτερικό της περιστροφικής καμίνου (σκάφη) είναι μερικώς γεμάτο και περιστρέφεται στον οριζόντιο άξονά της, ο όγκος του υπάρχοντος κενού χώρου που θα βρίσκεται πάνω από το υλικό θα είναι άμεση συνάρτηση της ταχύτητας τροφοδοσίας, καθώς και του όγκου της τροφοδοσίας σε μια συγκεκριμένη χρονική περίοδο. Το σχήμα ή με άλλα λόγια η μορφή που θα αποκτάει αυτός ο ελεύθερος χώρος στο εσωτερικό της θα εξαρτάται άμεσα από τις λειτουργικές απαιτήσεις της παραγωγής, δηλαδή από τον ρυθμό τροφοδοσίας, τον ρυθμό περιστροφής του τυμπάνου και τις ιδιότητες του υλικού που θα μετατραπεί σε κλίνκερ. Ως αποτέλεσμα, το μέγεθος της περιστροφικής καμίνου είναι συνάρτηση της ζητούμενης εφαρμογής, του ρυθμού παραγωγής, καθώς και των σχετικών ιδιοτήτων μεταφοράς. Αυτές συγκεκριμένα συνήθως είναι η μεταφορά της θερμοκρασίας (ταχύτητα μεταφοράς, θερμοκρασιακό εύρος), οι ταχύτητες ροής του αερίου και οι ταχύτητες του υλικού της κλίνης και αυτές εν τέλει θα καθορίσουν και τον χρόνο παραμονής του κλίνκερ στην υψικάμινο. Για παράδειγμα, στις εφαρμογές ξηρής επεξεργασίας με την αναλογία μήκους προς τη διάμετρο του κύλινδρου να είναι της τάξεως 5-12 (5 προς 12), η κατασκευή τους είναι άμεσα συνυφασμένη με το αν η ανταλλαγή θερμότητας είναι σε επαφή ή μη

επαφή. Τέτοιοι λόγοι **L/D** μπορούν να οδηγήσουν σε χρόνους παραμονής στην περιοχή των 20-120 λεπτών, ανάλογα με την ταχύτητα περιστροφής του κλιβάνου, τον τύπο των εσωτερικών πτήσεων, εάν υπάρχουν, καθώς και την κλίση κατά τη διαμήκη κατεύθυνση.

Η κίνηση ενός φορτίου σε ένα περιστρεφόμενο κύλινδρο μπορεί να αναλυθεί σε δύο συνιστώσες. Η πρώτη συνιστώσα συγκεκριμένα αναλύεται ξεχωρίζοντας τα σωματίδια τα οποία θα μεταφέρονται με την ίδια διεύθυνση, η οποία καθορίζει τον χρόνο παραμονής και την κίνηση στο εγκάρσιο επίπεδο. Αυτή είναι και η συνιστώσα που επηρεάζει τις περισσότερες από τις διαδικασίες που λαμβάνουν χώρα στην πρωτεύουσα κλίνη, όπως η ανάμιξη των υλικών, η μεταφορά θερμότητας και ο ρυθμός αντίδρασης (φυσική ή χημική).

Η δεύτερη συνιστώσα είναι απλούστερη, εν προκειμένω αφορά την αξονική εξέλιξη της φόρτισης. Σε αυτό το σημείο, γίνεται άμεσα αντιληπτή η ευκολία με την οποία μπορεί ένας ερευνητής να μελετήσει ξεχωριστά την σύνθετη κίνηση την ροής των κόκκων. Εξάλλου, αυτός είναι και ο λόγος που αυτή η σύνδεση μεταξύ της κίνησης των σωματιδίων στο εγκάρσιο επίπεδο και της ταχύτητας των σωματιδίων κατά την αξονική διεύθυνση, αν και έχει δημιουργηθεί και αποδειχθεί πριν από αρκετές δεκαετίες, πολλοί ερευνητές, σε διάφορες βιβλιογραφικές αναφορές συνεχίζουν να ασχολούνται με αυτούς τους δύο τύπους κίνησης του κυλίνδρου, ως ανεξάρτητες φαινομενικές συνέπειες για την εκτίμηση και εφαρμογή θεωριών κοκκώδους ροής (Boateng, 1998). Η ταυτόχρονη μελέτη των δύο κινήσεων, παρά το γεγονός ότι είναι εφικτή, στην πραγματικότητα δεν δίνει κάποια ικανοποιητική απάντηση στα βασικά ζητούμενα της εξοικονόμησης ενέργειας και της επίτευξης ποιοτικότερων προϊόντων κλίνκερ τσιμέντου. Παρακάτω, αναλύονται τα συστήματα μιας τυπικής περιστροφικής καμίνου επεξεργασίας ασβεστολίθου, καθώς και του χώρου προθέρμανσής (preheater) τους, δηλαδή παρουσιάζονται τα τυπικότερα είδη περιστροφικών καμίνων για επεξεργασία κλίνκερ.

4.12 Είδη Περιστροφικών Καμίνων (για παραγωγή κλίνκερ)

4.12.1 Ξηρή Μέθοδος

Καταρχάς, γίνεται εύκολα αντιληπτό πως έχουν εξελιχθεί διάφοροι σχεδιασμοί περιστροφικών καμίνων, ο καθένας εξειδικευμένος στην εφαρμογή της διαδικασίας για την οποία προορίζεται. Ταξινομούνται επίσης σε διάφορες μορφές και σχήματα, με τις περιστροφικές καμίνους επεξεργασίας ασβεστολίθου προς παραγωγή κλίνκερ να αποτελούνται κατά κύριο λόγο από κυλινδρικά δοχεία. Στη σύγχρονη εποχή, για λόγους μείωσης της καταναλισκόμενης ενέργειας και του χρόνου παραμονής του υλικού, η κύρια μέθοδος παραγωγής κλίνκερ τσιμέντου είναι η ξηρή μέθοδος με προθέρμανση της φαρίνας και μερική διάσπαση (πύρωση) του ασβεστολίθου (preheater-precaciner). Στις καμίνους αυτού του τύπου, η ξήρανση, η απομάκρυνση του συνδεδεμένου νερού στις πρώτες ύλες, η

προθέρμανση στη θερμοκρασία πύρωσης και η μερική διάσπαση (πύρωση) του ασβεστολίθου γίνονται εκτός της περιστροφικής καμίνου στον πύργο προθέρμανσης και προπύρωσης. Το % ποσοστό της διεργασίας της πύρωσης του ασβεστολίθου που ολοκληρώνεται εκτός της καμίνου εξαρτάται άμεσα από τον τύπο αυτών των καμίνων. Παράλληλα, στις καμίνους τύπου preheater το 30-40% της πύρωσης γίνεται εκτός της καμίνου, ενώ στις καμίνους τύπου precalciner το 90-95% αντιστοίχως. Αυτό τελικά καθορίζει και το μήκος που καταλαμβάνει η ζώνη πύρωσης και η ζώνη πυροσυσσωμάτωσης εντός της καμίνου, το οποίο διαμορφώνεται σε 60% και 35% αντιστοίχως (Peray, 1986).

Σε τέτοιες περιπτώσεις αναγκαία συνθήκη είναι ένα μέρος (50-65%) του απαιτούμενου καυσίμου της διεργασίας να εισαχθεί στην περιοχή του προασβεστοποιητή του πύργου προθέρμανσης/πύρωσης της τροφοδοσίας με αντίστοιχη μείωση της ποσότητας του εισαγόμενου καυσίμου στην έξοδο της καμίνου. Το καύσιμο που εισάγεται στον precalciner, καίεται με τη βοήθεια των θερμών αερίων που προέρχονται από την κάμινο ή από την ψύξη του κλίνκερ σε θερμοκρασίες χαμηλότερες και η διεργασία της καύσης έχει μεγάλη απόδοση. Το ομογενοποιημένο υλικό (φαρίνα), κινείται κατ' αντιστροφή με τα ανερχόμενα θερμά αέρια και παραμένει μικρό χρονικό διάστημα (20-90s) στη θερμότερη περιοχή (850-900 °C) του precalciner, με την δε διάσπαση του ασβεστολίθου να ολοκληρώνεται σε ποσοστό 90-95% προ της εισαγωγής της φαρίνας στην περιστροφική κάμινο. Η τέφρα από το καύσιμο ενσωματώνεται ικανοποιητικά στη φαρίνα της τροφοδοσίας και εν συνεχεία και στο κλίνκερ, όπως αναλύθηκε και σε προηγούμενη ενότητα. Σε αυτές τις διατάξεις, διοχετεύεται μικρότερη ποσότητα καυσίμων/θερμότητας στην έξοδο της καμίνου, επομένως η προδιάσπαση του ασβεστολίθου παρέχει την δυνατότητα ταχύτερης διέλευσης του υλικού μέσα από το κυρίως τμήμα της περιστροφικής καμίνου.

Έτσι, επιτυγχάνεται μείωση του μήκους και της διαμέτρου της καμίνου όπως επίσης και του χρόνου παραμονής-κατεργασίας του υλικού, μείωση του κόστους επένδυσης και προκαλείται επιμήκυνση του χρόνου ζωής της πυρίμαχης επένδυσης (πυρίμαχα τούβλα). Στη διάταξη αυτή, οι επικαθησεις-εμφράξεις που συμβαίνουν από τη μεταφορά (μέσω των θερμών αερίων), την υγροποίηση και τη βαθμιαία στερεοποίηση των πτητικών ενώσεων (κυρίως χλωριούχων ενώσεων αλκαλίων) στις ψυχρότερες περιοχές, δηλαδή στις εσωτερικές επιφάνειες του preheater και precalciner, μειώνονται αντιστοίχως. Συγκεκριμένα, πρόκειται για αέριο NaCl/KCl, υγρό NaCl/KCl και στερεό NaCl/KCl. Επιπρόσθετα, οι ποσότητες των αερίων NO_x που παράγονται, είναι μικρότερες λόγω της χαμηλότερης θερμοκρασίας καύσης του καυσίμου, ενώ στη διάταξη precalciner είναι δυνατή η καύση καυσίμων υποδεέστερης θερμογόνου δύναμης.

Εν τέλει, η χρησιμοποίηση σύγχρονων διατάξεων προθέρμανσης/ πύρωσης έχει συμβάλει στη μείωση του συνολικού μήκους της όλης διάταξης, ενώ παράλληλα ο λόγος μήκος/διάμετρος έχει επιτευχθεί να κυμαίνεται από 14:1 έως και 11:1, με προφανείς θετικές επιπτώσεις στο κόστος εγκατάστασης και λειτουργίας μιας τέτοιας διάταξης. Η ξηρή μέθοδος μπορεί βέβαια παράλληλα να κατηγοριοποιηθεί και με βάση την γεωμετρία σε δύο υποκατηγορίες οι οποίες αναλύονται ακολούθως :

4.12.1.1 Περιστροφική κάμινος ξηρής κατεργασίας (μεγάλου μήκους)

Πρόκειται για καμίνους με μικρότερο μήκος από αυτό που έχουν οι περιστροφικές κάμινοι υγρής κατεργασίας, το οποίο κυμαίνεται από 90-120m. Όπως και στις καμίνους υγρής κατεργασίας, στις μακριές και ξηρές, διεργασίες όπως η ξήρανση, η προθέρμανση και η πύρωση, όλες λαβαίνουν χώρα στον ίδιο χώρο, συγκεκριμένα στο εσωτερικό της καμίνου (εικόνα 4.21) :



**Εικόνα 4.21 : Περιστροφική Κάμινος Ξηρής Κατεργασίας Μεγάλου Μήκους - «Rotary Kilns»,
A.A. Boateng / FLS Minerals-Denmark**

Σε γενικές γραμμές, λειτουργούν καλύτερα όταν τα σωματίδια τροφοδοσίας είναι μεγάλα. Ο λόγος για το σχετικά μικρότερο μήκος τους, εν συγκρίσει με τις περιστροφικές καμίνους υγρής κατεργασίας, είναι ότι η τροφοδοσία είναι ξηρή με περιεκτικότητα σε υγρασία ίδια με τα κοκκώδη στερεά και όχι με τον πολφό, οπότε δεν δημιουργείται η ανάγκη να φτάνουν σε μήκη της τάξης των 150-180m, για λεπτομερέστερη επεξεργασία της τροφοδοσίας. Οι εφαρμογές της όπως ήδη προαναφέρθηκε, περιλαμβάνουν τις καμίνους ασβεστολίθου και τις

ελαφριές καμίνοους συσσωματωμάτων, όπου οι εξορυσσόμενες πέτρες συνθλίβονται περίπου σε κοκκομετρίες της τάξης των 1,3-5 cm (0,5-1,5 inch.) πριν από την τροφοδοσία τους στην κάμινο.

4.12.1.2 Περιστροφική κάμινοους ξηρής κατεργασίας (μικρού μήκους-ύψους)

Οι κάμινοους ξηρής κατεργασίας μικρού μήκους, συνήθως συνοδεύονται από έναν εξωτερικό προθερμαντήρα ή προψυχραντήρα, όπως φαίνεται και στην παρακάτω εικόνα 4.22 :



Μικρού μήκους περιστροφική κάμινοους ξηρής κατεργασίας εξοπλισμένος με κυκλωνικούς προθερμαντές

Εικόνα 4.22 : Περιστροφική Κάμινοους Ξηρής Κατεργασίας Μικρού Μήκους – «Rotary Kilns», A.A. Boateng

Όπως φαίνεται και στην εικόνα, υπάρχουν κυκλωνικοί προθερμαντές στους οποίους η τροφοδοσία ξηραίνεται, προθερμαίνεται, ή και διασπάται πριν εισέλθει στον κύριο αντιδραστήρα (περιστροφική κάμινοους). Ως αποτέλεσμα, μειώνεται το θερμικό φορτίο στον κύλινδρο. Ως εκ τούτου, οι κλίβανοι που είναι εξοπλισμένοι με προθερμαντήρες ή προθαλάμους πύρωσης, τείνουν να είναι μικρού μήκους, της τάξεως των 15-75m (περίπου 50-250ft), ανάλογα με τη διεργασία. Οι μικρότερου μεγέθους περιστροφικές κάμινοους είναι εκείνες στους οποίους η εισερχόμενη πρώτη ύλη έχει υποστεί σχεδόν πλήρη διάσπαση του ασβεστολίθου. Οι κυριότερες εφαρμογές της περιλαμβάνουν κλίνκερ τσιμέντο, καθώς και διάσπαση ασβεστολίθου. Λόγω του μεγάλου μεγέθους των σωματιδίων της τροφοδοσίας που συναντάται στην πύρωση ασβεστόλιθου, οι σύγχρονες περιστροφικές κάμινοους επεξεργασίας ασβεστολίθου για παραγωγή ασβέστη είναι εξοπλισμένες με προθερμαντήρες, οι οποίοι

λειτουργούν ως αποθήκες υλικού με αντίστροφη ροή αερίου, εν αντιθέσει με τους τυπικούς προθερμαντήρες κυκλώνων στα συστήματα περιστροφικών καμίνων κλίνκερ τσιμέντου.

Μία ακόμα Εικόνα (4.23) περιστροφικής καμίνου μικρού μήκους με προθερμαντή παρουσιάζεται παρακάτω (εταιρεία Graymont Inc.) :



Εικόνα 4.23 : «Rotary Kilns» – A.A. Boateng

4.12.2 Ημίξηρη - Ημίυγρη Μέθοδος

Μια άλλη μέθοδος παραγωγής είναι η γερμανική ημι-ξηρή (semi-dry) ή ημι-υγρή (semi-wet) μέθοδος **Lepol**, όπου εάν πρόκειται να χρησιμοποιηθούν πρώτες ύλες με μεγάλο ποσοστό αρχικής υγρασίας, οι λειοτριβημένες εν υγρώ πρώτες ύλες μετατρέπονται πρώτα σε πολφό, κατόπιν υποβάλλονται σε πύκνωση και διήθηση και τα στερεά της διήθησης (filter cake) εισάγονται στην περιστροφική κάμινο ή σε άλλες περιπτώσεις υπό μορφή συσφαιρωμάτων (pellets), οπότε η μέθοδος αυτή χαρακτηρίζεται ως ημι-ξηρή/ημι-υγρή μέθοδος παραγωγής. Τα συσφαιρώματα προθερμαίνονται σε διάταξη τύπου εσχάρας (grate preheater) με τη βοήθεια των αερίων εξαγωγής της περιστροφικής καμίνου και κατόπιν αυτά εισάγονται στην περιστροφική κάμινο. Είναι προφανές ότι στην κάμινο τύπου Lepol η ξήρανση, η απομάκρυνση του συνδεδεμένου νερού στις πρώτες ύλες, η προθέρμανση στη θερμοκρασία πύρωσης και η μερική διάσπαση (πύρωση) του ασβεστολίθου γίνονται εκτός της

περιστροφικής καμίνου. Μέσα στην περιστροφική κάμινο ολοκληρώνεται η πύρωση του ασβεστολίθου και επιτελούνται οι αντιδράσεις μετατροπής των πρώτων υλών σε κλίνκερ.

Τα παραπάνω δεδομένα επηρεάζουν σημαντικά το μήκος της καμίνου που καταλαμβάνει κάθε ζώνη. Στις καμίνους αυτής της αρχής λειτουργίας, η ζώνη πύρωσης καταλαμβάνει το 55% του μήκους της, ενώ η ζώνη πυροσυσσωμάτωσης το υπόλοιπο 45%. Στη σημερινή εποχή, η περιστροφική κάμινο αποτελεί την κυρίαρχη επιλογή για τη διάσπαση του ασβεστολίθου, προς παραγωγή κλίνκερ τσιμέντου. Πέρα βέβαια από την επιρροή της στο τελικό προϊόν του κλίνκερ τσιμέντου, εξίσου καθοριστικό ρόλο παίζει και το σύνολο των χημικών διεργασιών που λαβαίνουν χώρα κατά την παραγωγή του.

4.13 Χρήση Εναλλακτικών Καυσίμων σε Περιστροφικές Καμίνους Κλίνκερ Τσιμέντου

Η παραγωγή του τσιμέντου είναι μια ενεργειοβόρα διαδικασία με τον άνθρακα να αποτελεί το παραδοσιακό καύσιμο που χρησιμοποιείται για την παραγωγή του. Σε πολλές χώρες, οι βιομηχανίες τσιμέντου αναζητούν τρόπους για την αύξηση του ποσοστού χρήσης εναλλακτικών καυσίμων, ως καύσιμο για τις καμίνους. Τα εν λόγω καύσιμα μπορεί να περιέχουν παλιά ελαστικά, δευτερεύοντα υγρά καύσιμα (όπως διαλύματα υγρών αποβλήτων), χαρτί, συσσωρευμένα στερεά απόβλητα, λάσπη από λύματα, καθώς και κρεατοστεάλευρο. Φυσικά όλα αυτά τα καύσιμα θα πρέπει να πληρούν αυστηρές περιβαλλοντικές προδιαγραφές. Η χρήση τέτοιων καυσίμων δεν είναι μόνο λιγότερο δαπανηρή, αλλά ταυτόχρονα μειώνονται και οι εκπομπές διοξειδίου του άνθρακα, καθώς και οι ποσότητες αποβλήτων που σε άλλη περίπτωση θα έπρεπε να αποθηκευθούν σε κάποιο χώρο.

Όπως προαναφέρθηκε, η λειτουργία των περιστροφικών καμίνων τσιμέντου δεν επηρεάζεται μόνο από τη χημική σύνθεση των κύριων συστατικών της τροφοδοσίας (φαρίνα), αλλά και από τη διεργασία καύσης μέσω του τύπου και του είδους του καυσίμου που χρησιμοποιείται. Το καύσιμο που χρησιμοποιείται μπορεί να «εισάγει» ορισμένα χημικά συστατικά που θα επηρεάσουν μέσω του καταλοίπου της καύσης την αρχική μέση χημική σύσταση της φαρίνας καθώς επίσης να έχουν σημαντικές επιπτώσεις στη λειτουργία όλου του συστήματος της καμίνου. Επομένως, η χρήση ενός τύπου καυσίμου υπόκειται στους περιορισμούς που επιβάλλονται από οποιαδήποτε επιβλαβή επίδραση στην ποιότητα του κλίνκερ τσιμέντου, στη διάρκεια ζωής των πυριμάχων ή στις πιθανές εκπομπές (στερεά και αέρια) στην ατμόσφαιρα (Bye, 1999). Επειδή τα κύρια ανόργανα συστατικά της τέφρας του καυσίμου είναι ενώσεις SiO_2 και Al_2O_3 , η τέφρα του καυσίμου ενσωματώνεται στο κλίνκερ, μεταβάλλοντας έτσι την αναμενόμενη σύσταση του τελικού προϊόντος. Ως εκ τούτου, η σύσταση της τέφρας του καυσίμου θέτει όρια στο επιτρεπόμενο ποσοστό % αντικατάστασης των συμβατικών καυσίμων από άλλα. Για παράδειγμα, ο φλοιός ρυζιού ως εναλλακτικό

καύσιμο μπορεί να αντικαταστήσει μόνο το 5-7% των συμβατικών καυσίμων, καθώς η τέφρα του περιέχει ενώσεις SiO_2 σε ποσοστό 78-90%.

Από την άλλη, η τέφρα καυσίμου με υψηλή περιεκτικότητα σε SiO_2 μπορεί να αποτελέσει ένα πολύ ικανοποιητικό μέσο ρύθμισης της τιμής του πυριτικού δείκτη (Silica modulus, SM ή Silica ratio, SR) του κλίνκερ, καθιστώντας έτσι δυνατή τη μείωση της ποσότητας αλεσμένης χαλαζιακής άμμου που πρέπει να περιληφθεί στο μείγμα των ορυκτών πρώτων υλών της τροφοδοσίας (Hewlett, 2004). Βασικός παράγοντας για την εξασφάλιση της βέλτιστης αντίστασης στη δημιουργία και στη διάβρωση, που προκαλείται από τη χρήση εναλλακτικών καυσίμων, είναι η εκμετάλλευση των ιδιοτήτων επιλεγμένων πυρίμαχων πρώτων υλών και η εξασφάλιση τόσο χαμηλού πορώδους όσο και χαμηλής διαπερατότητας της πυρίμαχης επένδυσης από τα εκλυόμενα αέρια.

Η διάβρωση μπορεί να καθυστερήσει όταν η πυρίμαχη επένδυση έχει ακόμη και μικρή περιεκτικότητα σε SiO_2 . Ο σχηματισμός μιας υαλώδους φάσης πλούσιας σε SiO_2 στην πυρίμαχη επένδυση εγκλωβίζει τους αλκαλικούς ατμούς και περιορίζει την κινητικότητά τους. Ακόμη, επειδή η υαλώδης φάση έχει υψηλό ιξώδες, μπορεί να μειώσει την ταχύτητα με την οποία οι κόκκοι του πυρίμαχου απομακρύνονται με φορέα τη ρευστή σκωρία της επικάλυψης.

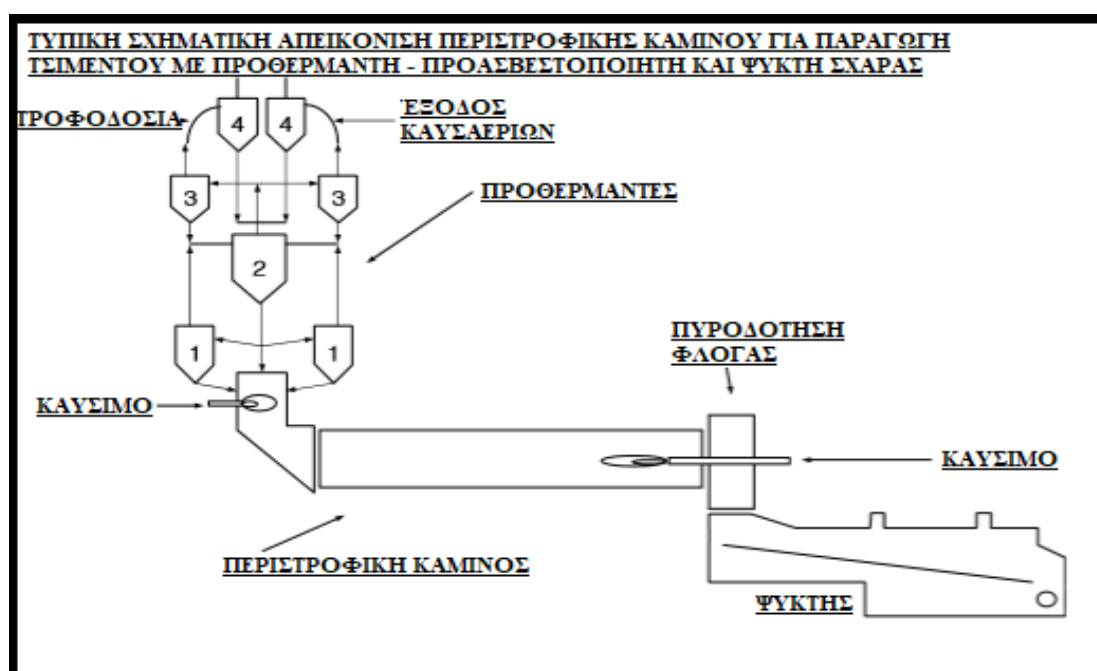
Η διαφοροποίηση των εναλλακτικών καυσίμων (απόβλητα) είναι τεράστια όσον αφορά στη θερμογόνο δύναμη, στο % ποσοστό υγρασίας, στην % περιεκτικότητα στα διάφορα ορυκτά συστατικά και στο % ποσοστό τέφρας κατά την καύση τους, επειδή σημαντικό ποσοστό της μάζας των εναλλακτικών καυσίμων είναι ανόργανο υλικό το οποίο δεν καίεται κατά την καύση και μετατρέπεται σε τέφρα.

Επίσης συνήθως, η περιεκτικότητά τους σε πτητικές θειούχες και χλωριούχες ενώσεις αλκαλίων είναι υψηλή. Αυτές οι ενώσεις συχνά μειώνουν σημαντικά την απόδοση των καμίνων, καθώς ο σχηματισμός επικαλύψεων και επικαθίσεων μπορεί να αποδειχθεί ιδιαίτερα σοβαρός στα χαμηλότερα τμήματα των κυκλώνων προθέρμανσης της φαρίνας, στο ανοδικό τμήμα του αγωγού θερμών αερίων και κοντά στην είσοδο της καμίνου. Επιπλέον, οι παραγόμενες αέριες φάσεις μπορούν να διεισδύσουν στην πυρίμαχη επένδυση να προσκολληθούν στις ορυκτές φάσεις της, προκαλώντας δομικές αλλαγές στην επένδυση και τελικά αστοχία και θραύση.

Η κατανόηση λοιπόν της συμβατότητας των καυσίμων σε σχέση με τη χημική σύσταση και την περιεκτικότητά τους σε τέφρα και η επίδραση αυτών των χαρακτηριστικών στις πυρίμαχες επενδύσεις είναι ζωτικής σημασίας για την αποφυγή σοβαρών προβλημάτων που έχουν σχέση με το πρόβλημα των επικαθίσεων και των εμφράξεων στο σύστημα της περιστροφικής καμίνου του κλίνκερ τσιμέντου.

4.14 Η χημεία της Διεργασίας Παραγωγής Τσιμέντου Στην Περιστροφική Κάμινο

Αρχικά, το ακατέργαστο μίγμα πρώτης ύλης της τροφοδοσίας της καμίνου, περιέχει κάποιους τύπους ασβεστολίθου (CaCO_3), αλούμινα (Al_2O_3), αιματίτη (Fe_2O_3), καθώς και διοξείδιο του πυριτίου (SiO_2). Κατά την διαδρομή του εντός της καμίνου, το φορτίο υπόκειται διαφόρων ειδών διεργασίες, ανάλογα με την θερμοκρασία του, μεταξύ άλλων ξήρανση, προθέρμανση, χημικές αντιδράσεις, μια αλλαγή φάσης, μετασχηματισμούς φάσεων και πυροσυσσωμάτωση, αλλά και ψύξη. Παρακάτω απεικονίζεται το διάγραμμα ροής (εικόνα 4.24) με τα βασικά μέρη μιας καμίνου παραγωγής τσιμέντου :



Εικόνα 4.24 : Σχηματική Απεικόνιση Περιστροφικής Καμίνου - «Rotary Kilns», A.A. Boateng

Έίναι γνωστό, πως για κάμινους που περιλαμβάνουν προθερμαντή και προασβεστοποιητή, όλη η διεργασία της ξήρανσης, οι αντιδράσεις ασβεστοποίησης, παραδείγματος χάρι της μερικής ή πλήρους διάσπασης του ασβεστολίθου, πραγματοποιούνται πριν την είσοδο στον κύριο κορμό της καμίνου. Όταν η τροφοδοσία εισάγεται στις υψηλές θερμοκρασιακές ζώνες της περιστροφικής καμίνου, μια σειρά από χημικές αντιδράσεις αρχίζουν να πραγματοποιούνται, κατά τις οποίες η άσβεστος, η αλούμινα, τα οξείδια του σιδήρου, το πυρίτιο, καθώς και άλλα οξείδια αντιδρούν μεταξύ τους σχηματίζοντας τα τέσσερα κύρια συστατικά-φάσεις του τσιμέντου (όπως αναφέρθηκε και σε προηγούμενες ενότητες). Οι θερμοκρασίες σχηματισμού για κάθε μία από αυτές τις τέσσερις ενώσεις διαφέρουν μεταξύ τους, επομένως κάτι τέτοιο καθορίζει τις αξονικές ζώνες-περιοχές (σε ένα διάγραμμα φάσεων) στις οποίες η καθεμία από τις παραπάνω σχηματίζεται. Το αξονικό προφίλ θερμοκρασίας της περιστροφικής καμίνου, μπορεί να διαιρεθεί σε τρεις ζώνες, όπου όλες οι αντιδράσεις διεξάγονται είτε ανεξάρτητα, είτε ταυτόχρονα. Αυτές οι οριοθετήσεις περιλαμβάνουν :

- Τη ζώνη πύρωσης/ διάσπασης του ασβεστολίθου, στους **900 °C**
- Τη μεταβατική **900-1300 °C** και
- Τη ζώνη πυροσυσσωμάτωσης, από **1300-1450 °C**

Οι παρακάτω θερμοκρασιακές ζώνες σχηματισμού των φάσεων, καθορίζουν κατά κύριο λόγο την συμπεριφορά του τσιμέντου, από πλευράς τεχνικών χαρακτηριστικών και ιδιοτήτων. Ένας διαφορετικός αριθμός αντιδράσεων λαμβάνει χώρα στη κάθε ζώνη, επομένως κρίνεται αναγκαίο να αναλυθεί κάθεμία από αυτές διεξοδικά στην επόμενη ενότητα.

4.14.1 Ζώνη Πύρωσης - Διάσπασης

Η ποσότητα της πρώτης ύλης που δεν αντιδράει στην έξοδο του προ-ασβεστοποιητή μπορεί να φθάσει σε ποσοστό, ακόμη και το 85-95%. Κατά την είσοδο στην ζώνη **αποσύνθεσης**, μικρές ποσότητες **CaO·Al₂O₃ (CA)**, **CaO·Fe₂O₃ (CF)**, **2CaO·Fe₂O₃**, καθώς και **5CaO·3Al₂O₃ (C₅A₃)**, σχηματίζονται ακολουθώντας τις παρακάτω αντιδράσεις :

- **CaCO₃ = CaO + CO₂ (600–900 °C) (Αντίδραση Διάσπασης) (1)**
- **CaO + Al₂O₃ = CaO·Al₂O₃ (800 °C) (Αντίδραση Σχηματισμού) (2)**
- **CaO + Fe₂O₃ = CaO·Fe₂O₃ (800 °C) (Αντίδραση Σχηματισμού) (3)**
- **CaO + CaO·Fe₂O₃ = 2CaO·Fe₂O₃ (800 °C) (Αντίδραση Σχηματισμού) (4)**
- **3(CaO·Al₂O₃) + 2CaO = 5CaO·3Al₂O₃ (950 °C) (Αντίδραση Σχηματισμού) (5)**

Μετά τη ζώνη πύρωσης, δηλαδή στη θέση με αξονική θερμοκρασία μεγαλύτερη από 900 °C, μπορεί να υποτεθεί ότι η διάσπαση του ανθρακικού ασβεστίου (ενδόθερμη αντίδραση με ΔH= -1660 kJ/kg CaCO₃), εν προκειμένω η εξίσωση (1), πως έχει ουσιαστικά ολοκληρωθεί.

4.14.2 Μεταβατική Ζώνη

Οι βασικές αντιδράσεις στη ζώνη αυτή είναι εξώθερμες, δηλαδή εκλύουν θερμότητα προς το περιβάλλον, οπότε και οι ενθαλπίες σχηματισμού τους έχουν όλες θετικό πρόσημο. Καθώς γίνεται η έναρξη αυτών των αντιδράσεων, προτεραιότητα έχει η αντίδραση του «πυριτίου» (πυριτικό διασβέστιο- Belite - C₂S), με ενθαλπία σχηματισμού ΔH = +603 kJ/kg (C₂S), ακολουθούμενη από τον σχηματισμό του C₄AF (σιδηρο-αργιλικό τετρασβέστιο-Ferite), με ενθαλπία σχηματισμού ΔH = +109 kJ/kg (C₄AF), καθώς και η αντίδραση του «αργιλικού

τριασβεστίου» (C_3A), με ενθαλπία σχηματισμού $\Delta H = +37 \text{ kJ/kg } (C_3A)$. Ο χημικός τύπος αυτών των τριών αντιδράσεων στη μεταβατική ζώνη, αναλύεται παρακάτω :

- $2CaO + SiO_2 = 2CaO \cdot SiO_2$ με θερμοκρασία σχηματισμού $\sim 1000 \text{ }^\circ\text{C}$ (5)
- $3(2CaO \cdot Fe_2O_3) + 5CaO \cdot 3Al_2O_3 + CaO = 3(4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3)$ με θερμοκρασία σχηματισμού στους $\sim 1200-1300 \text{ }^\circ\text{C}$ (6)
- $5CaO \cdot 3Al_2O_3 + 4CaO = 3(3CaO \cdot Al_2O_3)$ με θερμοκρασία σχηματισμού στους $\sim 1200-1300 \text{ }^\circ\text{C}$ (7)

4.14.3 Ζώνη Πυροσυσσωμάτωσης

Στη ζώνη αυτή διεξάγονται αντιδράσεις υγρής φάσης. Το κύριο συστατικό, C_3S ($\Delta H = +448 \text{ kJ/kg } C_3S$), σχηματίζεται από μια αντίδραση μεταξύ C_2S που σχηματίστηκε νωρίτερα και οποιοδήποτε διαθέσιμης ελεύθερης άσβεστου με βάση την ακόλουθη χημική αντίδραση :

- $2CaO \cdot SiO_2 + CaO = 3CaO \cdot SiO_2$ με θερμοκρασία σχηματισμού περίπου στους $\sim 1350-1450 \text{ }^\circ\text{C}$ (8)

Οι σταθερές κινητικής ταχύτητας για τη διάσπαση κάποιων από τις αναφερθείσες χημικές εξισώσεις, όπως η εξίσωση (1), σε συνδυασμό με τις εξισώσεις (5) έως (8) συγκεντρώθηκαν το 1981 από τους Guruz και Bac και παρουσιάζονται στον παρακάτω πίνακα. Παρόμοιες τιμές ελήφθησαν από τον Μαστοράκο το 1999, με την πειραματική τεχνική «Δοκιμής και Σφάλματος», προκειμένου να αποδοθεί η αναμενόμενη (μετρούμενη) σύνθεση του φορτίου στην έξοδο των περιστροφικών καμίνων τσιμέντου (και με βάση τα ήδη γνωστά ισοζύγια μάζας και ενέργειας).

Πίνακας 4.14.A : Παράμετροι / Σταθερές της Ταχύτητας Αντίδρασης, με τον ακόλουθο τύπο $k = A \cdot \exp(-E/RT)$, όπου **k** η σταθερά, **A** ο παράγοντας συχνότητας, **E** η ενέργεια ενεργοποίησης, **R** ως γνωστόν η παγκόσμια σταθερά των αερίων και τέλος **T**, η εκάστοτε θερμοκρασία στην οποία θα βρίσκεται το σύστημα.

Πίνακας 4.14^A. Αντιδράσεις Σχηματισμού Φάσεων

| ΑΝΤΙΔΡΑΣΗ (σε απλοποιημένη μορφή) | ΠΑΡΑΓΟΝΤΑΣ ΣΥΧΝΟΤΗΤΑΣ A (1/hr) | ΕΝΕΡΓΕΙΑ ΕΝΕΡΓΟΠΟΙΗΣΗΣ (kJ/kg·mol) |
|---|--------------------------------------|--|
| $\text{CaCO}_3 = \text{CaO} + \text{CO}_2$ | 9.67×10^{24} | 1,092,947 |
| $2\text{CaO} + \text{SiO}_2 = \text{C}_2\text{S}(2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2)$ | 1.41×10^{15} | 346,014 |
| $\text{CaO} + \text{C}_2\text{S} = \text{C}_3\text{S}(3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2)$ | 4.18×10^8 | 461,352 |
| $3\text{CaO} + \text{Al}_2\text{O}_3 = \text{C}_3\text{A}(\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3)$ | 1.81×10^9 | 251,208 |
| $4\text{CaO} + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3 =$ $\text{C}_4\text{AF}(4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3)$ | 5.59×10^{11} | 188,406 |

Είναι προφανές, ότι αυτές οι εξισώσεις δεν είναι σε καμία περίπτωση οι μόνες αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα στην περιστροφική κάμινο, καθώς πάντοτε υπάρχουν ίχνη και άλλων οξειδίων μετάλλων που συμμετέχουν σε κάποια από τις παραπάνω χημικές αντιδράσεις. Παραδείγματος χάρη, η μαγνησία (**MgO**), προέρχεται από τη διάσπαση του **MgCO₃** (δολομιτική μαγνησία), που συνήθως συνοδεύει το ανθρακικό ασβέστιο (**CaCO₃**) ως δολομίτη, η δολομιτική μαγνησία, θα υποστεί, όπως έχει παρατηρηθεί και στις καμίνους κατεργασίας ασβεστολίθου, αντιδράσεις παρόμοιες με αυτές που λαμβάνουν χώρα στην περίπτωση του ασβέστη (quicklime). Μάλιστα αναφέρεται ότι το μέγιστο επιτρεπόμενο **MgO** στο κλίνκερ δεν πρέπει να υπερβαίνει το 6%. Τα αλκαλικά μέταλλα όπως το κάλιο και το νάτριο, καθώς και το θείο υπάρχουν στην πρώτη ύλη τσιμέντου. Το **K₂O** εισέρχεται γενικά στην ακατέργαστη πρώτη ύλη, ως φυσικό ορυκτό με τη μορφή **KAlSi₃O₆** και εξέρχεται μαζί με το κλίνκερ ως **K₂SO₄**. Συχνά αναφέρεται ως «άλας διπλού αλκαλίου», καθώς το **Na₂SO₄** σχηματίζεται παρόμοια ή σε μια ακόμη πιο σύνθετη μορφή (κατά τον Haspel, 1998). Το θείο εισέρχεται επίσης στο σύστημα του κλιβάνου μέσω της πρώτης ύλης, ή των ορυκτών καυσίμων που χρησιμοποιούνται για την καύση και σχηματίζεται στο κλίνκερ ως **SO₃**. Το θείο που εξαντλείται-καταναλώνεται από την κάμινο μέσω του ρεύματος των καυσαερίων, το κάνει αυτό, με τη μορφή **SO₂**. Διάφοροι κύκλοι θείου και αλκαλίων υπάρχουν στην περιστροφική κάμινο και, όταν δεν λαμβάνονται κατάλληλα μέτρα ώστε να παρακάμψουν τις ζώνες-επιφάνειες μεταφοράς θερμότητας, μπορούν να συμπυκνώνονται πάνω στα σημεία-επιφάνειες μεταφοράς θερμότητας, προκαλώντας τους φθορά.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5 : Η ΕΝΕΡΓΕΙΑ ΩΣ ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΣ ΣΤΗΝ ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΤΟΥ ΚΛΙΝΚΕΡ

5.1 Ενεργειακές καταναλώσεις στην παραγωγή του κλίνκερ

Είναι δεδομένο, ότι η παραγωγή του κλίνκερ τσιμέντου αποτελεί μια ιδιαίτερα ενεργοβόρα διαδικασία, τόσο διότι πρόκειται για ένα προϊόν που χρησιμοποιείται κατά κόρον στη συντριπτική πλειοψηφία των σύγχρονων κατασκευών, αλλά και επειδή θα πρέπει πάντοτε να πληροί συγκεκριμένες προδιαγραφές προκειμένου να είναι κατάλληλο για χρήση. Το κόστος παραγωγής τσιμέντου διαμορφώνεται κατά 30-35% από το κόστος ενέργειας. Η υψηλή ποιότητα που θα πρέπει να έχουν συγκεκριμένοι τύποι τσιμέντου αποτελεί παράγοντα που αυτομάτως αυξάνει τις ενεργειακές απαιτήσεις κατά την παραγωγή τους. Για παράδειγμα, όπως αναφέρθηκε και σε προηγούμενη ενότητα, η κοκκομετρία του τσιμέντου χρειάζεται να είναι μικρή (μέχρι ενός κρίσιμου σημείου βέβαια γιατί ύστερα παύει να είναι εργάσιμο) για την καλύτερη ενυδάτωση του τσιμέντου. Από την άλλη πλευρά, απαραίτητη είναι και η ανάλυση του ενεργειακού προφίλ-ισοζυγίου και των συνθηκών που λαμβάνουν χώρα στην περιστροφική κάμινο. Η ενότητα αυτή αναλύεται σε δύο μέρη, πρώτον την σχέση μεταξύ καταναλισκόμενης ενέργειας και ειδικής επιφάνειας (Blaine) στην άλεση κλίνκερ σε σφαιρόμυλους και δεύτερον, την ανάλυση του ενεργειακού προφίλ της διεργασίας παραγωγής τσιμέντου, στην περιστροφική κάμινο. Είναι επιπλέον γνωστό, ότι η διαδικασία πύρωσης του ασβεστολίθου, ως ιδιαιτέρως ενδόθερμη αντίδραση, είναι η κύρια διεργασία κατανάλωσης ενέργειας, ενώ οι αντιδράσεις συσσωμάτωσης που ακολουθούν είναι κατά κύριο λόγο εξώθερμες αντιδράσεις. Η κατανάλωση ενέργειας (ποσότητα καυσίμου) που είναι απαραίτητη στην παραγωγή του κλίνκερ, εξαρτάται κατά κύριο λόγο από τη μέθοδο κατεργασίας της φαρίνας, αλλά και από τις αντίστοιχες διατάξεις. Οι καταναλώσεις αυτές, είναι :

1. 3000-3800 MJ/t κλίνκερ για ξηρή μέθοδο παραγωγής με 3-6 στάδια προθέρμανσης/πύρωσης ασβεστολίθου (dry process preheater/precalciner).
2. 3100-4200 MJ/t κλίνκερ για ξηρή μέθοδο παραγωγής με διάφορα στάδια προθέρμανσης (dry process preheater).
3. 3300-4500 MJ/t κλίνκερ ημι-ξηρή/ημι-υγρή μέθοδο παραγωγής (Lepol-kiln).
4. Έως 5000 MJ/t κλίνκερ για ξηρή μέθοδο παραγωγής σε μεγάλου μήκους καμίνους (dry process long kilns).
5. 5000-6000 MJ/t κλίνκερ για υγρή μέθοδο παραγωγής σε μεγάλου μήκους καμίνους (wet process long kilns), καθώς και
6. 3100-4200 MJ/t κλίνκερ για κατακόρυφες φρεατώδεις καμίνους.

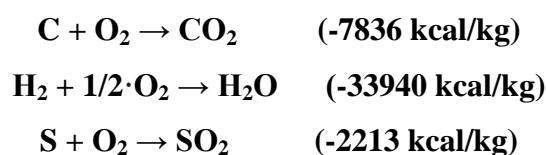
Στον παρακάτω πίνακα (5.1), συγκρίνονται αναλυτικά οι θερμικές καταναλώσεις σε διατάξεις ξηρής μεθόδου (preheater/precalciner) και υγρής μεθόδου παραγωγής κλίνκερ. Οι επιπλέον ενεργειακές καταναλώσεις στην παραγωγή του κλίνκερ τσιμέντου αφορούν τις τεχνολογικά αναπόφευκτες ενεργειακές απώλειες της διεργασίας, οι οποίες καταγράφονται στον πίνακα. Η απρόσκοπτη λειτουργία της περιστροφικής καμίνου απαιτεί την ύπαρξη επαρκούς πηγής θερμότητας, η οποία καταρχάς θα αυξήσει τη θερμοκρασία της καμίνου στην απαιτούμενη τιμή λειτουργίας και κατόπιν θα τη διατηρήσει σε αποδεκτό θερμοκρασιακό εύρος, αναπληρώνοντας τις απώλειες, λόγω ακτινοβολίας και αγωγής στο σύστημα της καμίνου και στα απαέρια, εξασφαλίζοντας έτσι την απαιτούμενη θερμότητα για τις διεργασίες πυροσυσσωμάτωσης του μείγματος των πρώτων υλών. Η θερμότητα για τη λειτουργία της περιστροφικής καμίνου και την επιτέλεση των αντιδράσεων πυροσυσσωμάτωσης (κλινκεροποίηση) προκύπτει από την καύση των χρησιμοποιούμενων καυσίμων. Παρακάτω, παρουσιάζονται οι ενεργειακές απαιτήσεις στην παραγωγή του κλίνκερ :

Πίνακας 5.1 : Ενεργειακές Απαιτήσεις για την Παραγωγή Κλίνκερ

| Κατανάλωση ενέργειας στην παραγωγή του κλίνκερ (MJ/t κλίνκερ) | Μέθοδος παραγωγής | |
|--|-------------------|-------------|
| | Ξηρή | Υγρή |
| Θεωρητική απαίτηση θερμότητας στις χημικές αντιδράσεις παραγωγής κλίνκερ | 1807 | 1741 |
| Εξάτμιση υγρασίας πρώτων υλών | 13 | 2364 |
| Απώλεια θερμότητας στα απαέρια και στη σκόνη | 623 | 753 |
| Θερμικές απώλειες στο κλίνκερ | 88 | 59 |
| Απώλεια θερμότητας στον αέρα ψύξης του κλίνκερ | 427 | 100 |
| Απώλειες θερμότητας με ακτινοβολία και μεταφορά | 348 | 682 |
| ΣΥΝΟΛΟ | 3306 | 5699 |
| Κατανάλωση άνθρακα (t / t κλίνκερ) (Θερμογόνος δύναμη χρησιμοποιούμενου άνθρακα 25.3 GJ/ t) | 0.13 | 0.23 |
| Κατανάλωση άνθρακα τ. Ινδίας (t / t κλίνκερ) (Θερμογόνος δύναμη χρησιμοποιούμενου άνθρακα 16.74 GJ/ t) | 0.20 | 0.34 |

(«Cement Chemistry 2nd Edition», H. F. W. Taylor, 1997)

Η καύση, είναι η χημική αντίδραση (οξειδωση) μεταξύ του άνθρακα, του υδρογόνου και του θείου του καυσίμου με το οξυγόνο του αέρα, αντιδράσεις που είναι εντόνως εξώθερμες. Οι αντιδράσεις καύσης που λαμβάνουν χώρα στην περιστροφική κάμινο μαζί με την εκλυόμενη ενέργεια που τις συνοδεύει είναι οι ακόλουθες :



Οι παραπάνω αντιδράσεις καύσης αφορούν σε πλήρη καύση των καυσίμων, ενώ όταν γίνεται ατελής καύση του καυσίμου, η αντίδραση που λαμβάνει χώρα είναι :



Επομένως σχηματίζεται μονοξείδιο του άνθρακα (CO), αντί για το επιθυμητό διοξείδιο (CO₂). Η ατελής αντίδραση, παρά το γεγονός ότι και αυτή είναι εξώθερμη, εκλύει περίπου το 1/3 (~ 2500 kcal/kg) της θερμότητας που εκλύει η πλήρης καύση και γίνεται αντιληπτή από το μαύρο καπνό που παράγεται και υποδηλώνει άνθρακα ο οποίος δεν έχει «καεί» για να παράξει θερμότητα. Για να λάβουν χώρα οι αντιδράσεις πλήρους καύσης πρέπει να ικανοποιούνται δύο προϋποθέσεις :

- Πρέπει να υπάρχει επαρκής ποσότητα οξυγόνου (από τον αέρα) για ανάμειξη με το καύσιμο και η πραγματική ποσότητα του εισαγόμενου αέρα πρέπει να είναι μεγαλύτερη της θεωρητικά απαιτούμενης, δηλαδή να υπάρχει περίσσεια αέρα. Η περίσσεια αέρα (%) εξαρτάται από τον τύπο του καυσίμου, το σύστημα έναυσης, το μέγεθος των τεμαχίων του καυσίμου προκειμένου περί στερεών ή το μέγεθος των σταγονιδίων προκειμένου περί υγρών καυσίμων
- Πρέπει να διατηρείται δεδομένη ελάχιστη θερμοκρασία για την έναυση του μείγματος καυσίμου-οξυγόνου

Το οξυγόνο της αντίδρασης προέρχεται από τον αέρα, ο οποίος περιέχει περίπου 78.1% κ.ο. (75.5% κ.β.) άζωτο και 20.9% κ.ο. (23% κ.β.) οξυγόνο, οπότε για να επιτευχθεί πλήρης καύση απαιτούνται τουλάχιστον 5 όγκοι αέρα για κάθε ένα όγκο οξυγόνου που απαιτείται για την πλήρη καύση. Τόσο ή έλλειψη όσο και η υπερβολική περίσσεια αέρα έχουν δυσμενείς οικονομικές επιπτώσεις στη διεργασία παραγωγής κλίνκερ στις περιστροφικές καμίνους. Η έλλειψη, επειδή παράγει μικρότερες ποσότητες της αναγκαίας θερμότητας διεξαγωγής των αντιδράσεων πυροσυσσωμάτωσης, λόγω ατελούς καύσης. Επίσης, η υπερβολική περίσσεια αέρα έχει οικονομικές επιπτώσεις στη διεργασία.

Αυτό συμβαίνει, επειδή ποσοστό της παραγόμενης θερμότητας καταναλώνεται για την ανύψωση της θερμοκρασίας της περισσειας του αέρα (άζωτο και υπολειπόμενο οξυγόνο από το απαιτούμενο στις αντιδράσεις καύσης) και κατόπιν απάγεται ως λανθάνουσα θερμότητα στα καπναέρια, αντί να χρησιμοποιείται στην κυρίως διεργασία της πυροσυσσωμάτωσης. Εκτός των άλλων, υπερβολική περίσσεια αέρα και θερμότητα στην περιοχή του άκρου εισόδου της τροφοδοσίας (περιοχή αλύσεων προθέρμανσης), μπορεί να οδηγήσει σε εκδήλωση πυρκαϊάς, λόγω του άνθρακα που περιέχεται στο υλικό (χάλυβας) των αλύσεων.

Άρα, οι συνθήκες καύσης μέσα στην κάμινο πρέπει να είναι κατάλληλες, ώστε να γίνεται πλήρης καύση του καυσίμου που υπάρχει, χωρίς σημαντικές απώλειες θερμότητας στο περιβάλλον, φαινόμενο που έχει οικονομικές επιπτώσεις στο κόστος της διεργασίας. Οι υποδείξεις των κατασκευαστών καυστήρων προτείνουν, ανάλογα με τον τύπο του καυσίμου, τα παρακάτω ποσοστά % περίσσειας αέρα :

- Φυσικό αέριο 10-20%
- Πετρέλαιο 10-20%
- Λειοτριβημένος άνθρακας 20-25%

5.2 Προσδιορισμός της Αναγκαίας Ποσότητας Αέρα για την Καύση Δεδομένου Καυσίμου κατά την Παραγωγή της Φαρίνας του Κλίνκερ

Μια γενική αρχή που διέπει την διεργασία της καύσης είναι ότι, η πιο αποδοτική και συμφέρουσα χρήση του καυσίμου γίνεται όταν η συγκέντρωση του CO₂, που προέρχεται από την καύση στα αερίδια είναι μέγιστη. Πρόκειται για ένα συμβάν που σε θεωρητικό επίπεδο συμβαίνει όταν η παροχή του αέρα είναι τέτοια ώστε να περιέχει την απαιτούμενη ποσότητα O₂ που χρειάζεται ο άνθρακας του καυσίμου για την καύση του και αναφέρεται ως θεωρητικά απαιτούμενη ποσότητα αέρα. Η ποσότητα του αέρα που εισάγεται, εξαρτάται από τη χημική σύσταση του καυσίμου και από την παροχή (ρυθμός τροφοδοσίας) του στον καυστήρα (kg/h, m³ /min). Επιπρόσθετα, ο σχεδιασμός αλλά και η κατάσταση του καυστήρα παίζει σημαντικό ρόλο στην ποιότητα της καύσης, δηλαδή στην ποσότητα του απαιτούμενου αέρα καύσης. Είναι προφανές ότι η θεωρητικά απαιτούμενη ποσότητα αέρα δεν είναι ποτέ αρκετή για πλήρη καύση.

Η απαιτούμενη ποσότητα αέρα για την καύση συγκεκριμένου καυσίμου (θερμογόνος δύναμη και περιεκτικότητα σε υγρασία) επιβάλει καταρχάς τον υπολογισμό της θεωρητικά απαιτούμενης ποσότητας αέρα, η οποία αποτελεί συνάρτηση των φυσικοχημικών ιδιοτήτων του καυσίμου. Η απαιτούμενη ποσότητα του αέρα προκύπτει από τη στοιχειομετρική επεξεργασία των εξώθερμων αντιδράσεων καύσης, οι οποίες θα λάβουν χώρα μέσα στην περιστροφική κάμινο. Για την επίτευξη συνθηκών πλήρους καύσης θα πρέπει η πραγματική ποσότητα του που θα εισαχθεί στην κάμινο να είναι μεγαλύτερη από την προκύπτουσα μέσω των θεωρητικών στοιχειομετρικών υπολογισμών. Η διαφορά αυτών των ποσοτήτων, ανηγμένη % ως προς τη θεωρητικά απαιτούμενη ποσότητα, δίνει την % περίσσεια αέρα, ακολούθως :

$$\% \text{ Περύσσεια Αέρα} = \frac{\text{Πραγματική} - \text{Θεωρητική}}{\text{Θεωρητική}} \times 100\%$$

Όπως προαναφέρθηκε, ο προσδιορισμός της θεωρητικά απαιτούμενης ποσότητας αέρα είναι εφικτό να προκύψει από τη στοιχειακή ανάλυση του καυσίμου, μέσω εφαρμογής των αντιδράσεων πλήρους καύσης του άνθρακα, υδρογόνου και του θείου, τα οποία αντιδρούν με το οξυγόνο του αέρα προς σχηματισμό CO₂, H₂O και SO₂, αντιστοίχως.

Μετά τον προσδιορισμό της ποσότητας (μάζα) του O₂, προσδιορίζεται η θεωρητική ποσότητα του αέρα από την εξίσωση :

$$\text{Μάζα Αέρα} = \frac{\text{Μάζα O}_2}{0.23}$$

(είναι γνωστό ότι η κατά βάρος συμμετοχή του O₂ στον αέρα είναι 23% και του N₂ 75.5%, ενώ οι κατ'όγκο περιεκτικότητες ~ 20.95% και 78.1%).

Εξισώσεις προσδιορισμού ελάχιστης ποσότητας αέρα καύσης

Στο SI η ελάχιστη ποσότητα (kg) αέρα, που απαιτείται για την καύση δεδομένου καυσίμου (άνθρακα), είναι (Peray, 1986) :

$$\text{Παροχή αέρα (kg αέρα/kg άνθρακα)} = 10.478 \cdot \text{SCF}$$

όπου SCF (standard coal factor) δίνεται από την εξίσωση :

$$\text{SCF} = \frac{100-\alpha}{100} \times \left(\frac{B}{7000} \right)$$

α : Είναι το ποσοστό υγρασίας του τροφοδοτούμενου άνθρακα και

B : Η θερμογόνος δύναμη του τροφοδοτούμενου άνθρακα σε kcal/kg άνθρακα.

Η παραπάνω υπολογιζόμενη τιμή αναφέρεται σε 5% περίσσεια της θεωρητικά απαιτούμενης ποσότητας αέρα καύσης. Μια άλλη εξίσωση από την οποία υπολογίζεται η ελάχιστη παροχή αέρα (σε kg αέρα/kg καυσίμου), συναρτήσει της στοιχειακής ανάλυσης του καυσίμου (για στερεά και υγρά καύσιμα), είναι :

$$\text{Παροχή Αέρα} = \left(1 + \frac{m}{100} \right) \cdot [0.115 \cdot \text{C}\% + 0.347 \cdot \left(\text{H}\% - \frac{\text{O}\%}{8} \right) + 0.43 \cdot \text{S}\%]$$

m%, είναι το ποσοστό % περίσσειας τροφοδοτούμενου αέρα (χρησιμοποιείται 5%)

C%, είναι το ποσοστό % του περιεχόμενου C στο καύσιμο

H%, είναι το ποσοστό % του περιεχόμενου H στο καύσιμο

O%, είναι το ποσοστό % του περιεχόμενου O στο καύσιμο

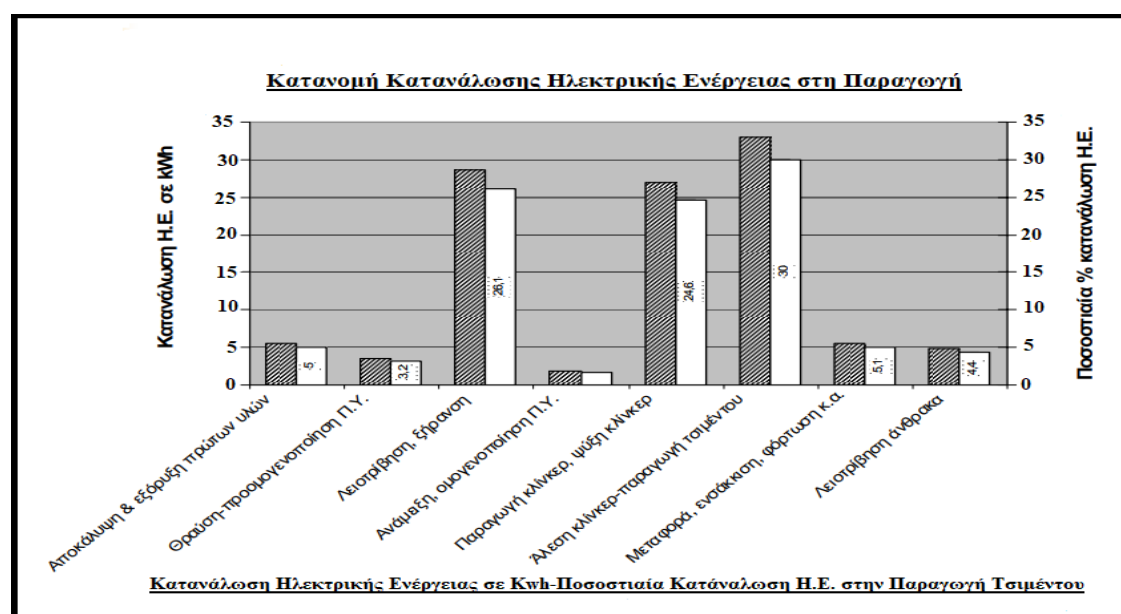
S% είναι το ποσοστό % του περιεχόμενου S στο καύσιμο

5.3 Σχέση Καταναλισκόμενης Ενέργειας - Ειδικής επιφάνειας στην Άλεση Κλίνκερ

Η καταναλισκόμενη ενέργεια κατά τη λειοτρίβηση και την άλεση έχει σχέση :

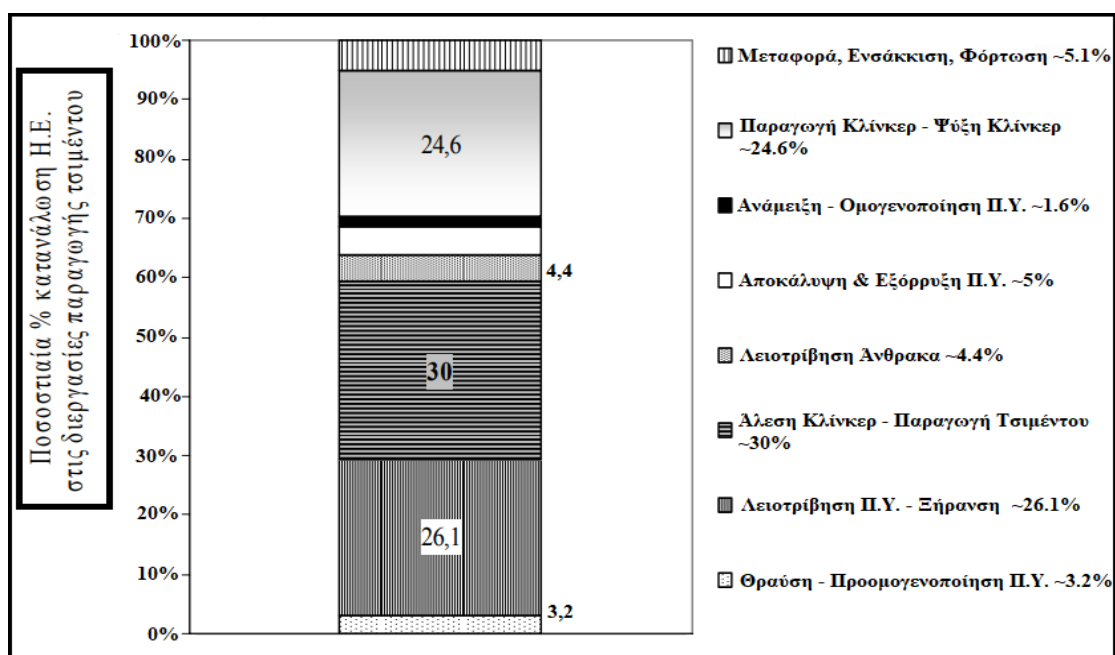
- Με το μέγεθος της τροφοδοσίας (διαστάσεις των τεμαχίων προς λειοτρίβηση για παράδειγμα κλίνκερ)
- Με το μέγεθος γενικότερα του προϊόντος
- Με τις ιδιότητες και τα φυσικά χαρακτηριστικά του υλικού (σκληρότητα, δείκτης έργου, πυκνότητα)
- Με τα χαρακτηριστικά του μύλου (διαστάσεις, σχέση μήκους προς διάμετρο)
- Με τα χαρακτηριστικά λειτουργίας του μύλου (συντελεστής πλήρωσης, σύνθεση του φορτίου).

Σε αυτή την ενότητα διερευνάται η μαθηματική σχέση και η διαμόρφωση μιας εμπειρικής εξίσωσης που θα συνδέει την καταναλισκόμενη Η.Ε., το δείκτη έργου του κλίνκερ και την ειδική επιφάνεια (λεπτότητα Blaine) του παραγόμενου τσιμέντου κατά την άλεση του κλίνκερ τσιμέντου σε συμβατικούς σφαιρόμυλους. Για την παραγωγή του τσιμέντου χρειάζονται ορυκτά καύσιμα (κυρίως άνθρακας, πετρέλαιο και φυσικό αέριο) για τις διεργασίες μετατροπής των πρώτων υλών σε κλίνκερ και ηλεκτρική ενέργεια για τις διεργασίες. Στην εικόνα 5.1 παρουσιάζονται οι τιμές κατανάλωσης ενέργειας για τις διάφορες λειτουργικές διαδικασίες της παραγωγής κλίνκερ :



Εικόνα 5.1 : Κατανάλωση Ηλεκτρικής Ενέργειας σε Kwh – «Σχέση Μεταξύ Καταναλισκόμενης Ενέργειας και Ειδικής Επιφάνειας (Blaine), στην Άλεση Κλίνκερ σε Σφαιρόμυλους», (Κ.Γ. Τσακαλάκης, 2005)

Όπως φαίνεται και από το παραπάνω διάγραμμα (εικόνα 5.1), από τις διεργασίες που σχετίζονται με την παραγωγή του τσιμέντου, οι πιο ενεργοβόρες είναι κατά φθίνουσα σειρά η άλεση κλίνκερ-παραγωγή Τσιμέντου» (30%), η λειοτριβήση και η ξήρανση (26.1%), καθώς και η παραγωγή κλίνκερ και η ψύξη του (24.6%). Από την άλλη, εύλογα μικρή ενέργεια απαιτείται για διεργασίες όπως η εξόρυξη πρώτων υλών (5%), η ανάμειξη ομογενοποίηση των πρώτων υλών (~2%), καθώς και η μεταφορά-ενσάκκιση-φόρτωση (5.1%). Για την καλύτερη κατανόηση όμως της ποσοστιαίας % κατανομής της καταναλισκόμενης Η.Ε. στις διάφορες διεργασίες παραγωγής τσιμέντου, παρατηρούνται τα εξής στην εικόνα 5.2 :



Εικόνα 5.2 : Ποσοστιαία % Κατανάλωση Η.Ε. στις Διεργασίες Παραγωγής του Τσιμέντου – «Σχέση Μεταξύ Καταναλισκόμενης Ενέργειας και Ειδικής Επιφάνειας (Blaine), στην Άλεση Κλίνκερ σε Σφαιρόμυλους» (Κ. Γ. Τσακαλάκης, 2005).

Με βάση λοιπόν τα δύο παραπάνω διαγράμματα, το 63.7% της Η.Ε. που καταναλώνεται στην παραγωγή τσιμέντου αφορά στις διεργασίες θραύσης, λειοτριβήσης και ξήρανσης των πρώτων υλών και στην άλεση του κλίνκερ και της γύψου (διάγραμμα 2). Γίνεται φανερό η μεγάλη σπουδαιότητα που έχει από πλευράς κόστους ηλεκτρικής ενέργειας η διεργασία της άλεσης του κλίνκερ (30% του κόστους Η . Ε.) στην παραγωγή του τσι μέντου. Επομένως, γίνεται άμεσα φανερό η μεγάλη σπουδαιότητα που έχει από πλευράς κόστους ηλεκτρικής ενέργειας, η σωστή οικονομική διαχείριση της διεργασίας της άλεσης του κλίνκερ (30% του κόστους Η. Ε.) στην παραγωγή του τσιμέντου. Θετικές εξελίξεις έλαβαν χώρα στο τομέα της εξοικονόμησης ενέργειας την τριακονταπενταετία 1965-2000 χάρη στις τεχνολογικές εξελίξεις και στην πρόοδο που έλαβε χώρα στη βελτιστοποίηση της μεθόδου παραγωγής.

Συγκεκριμένα, υπήρξε μείωση της κατανάλωσης ενέργειας από 6000 MJ/tonne κλίνκερ στα όρια από 3000- 3800 MJ/tonne κλίνκερ και αυτό λόγω του ότι η μέθοδος παραγωγής τσιμέντου μετατράπηκε από υγρή (wet), σε ξηρή (dry) ή ημιυγρή (semi-dry). Οι δυνατότητες παραπέρα μείωσης της κατανάλωσης ενέργειας στην τσιμεντοβιομηχανία είναι μόνο 2.2% περίπου κατά την Ε.Ε., σύμφωνα με μελέτες που έγιναν το 2003.

5.4 Κόστος Ενέργειας στην Παραγωγή Τσιμέντου

Όσον αφορά την κατανάλωση καυσίμων, η κατανάλωση άνθρακα στην παραγωγή τσιμέντου Portland είναι περίπου 110-140 kg άνθρακα/tonne τσιμέντου (με την θερμογόνο δύναμη του ανθρακίτη στα 27000 MJ/tonne) περίπου, με κόστος του εισαγόμενου (θερμικού) άνθρακα στην Ευρωπαϊκή Ένωση από 50-55 €/ tonne. Από την άλλη όσον αφορά την κατανάλωση ηλεκτρικής ενέργειας στην παραγωγή τσιμέντου, αυτή κυμαίνεται από 100-110 kWh/tonne τσιμέντου με την τιμή της kWh στην Ελλάδα να ανέρχεται περίπου στα 0.055 €/kWh για την υψηλή τάση στις τσιμεντοβιομηχανίες. Με βάση τα παραπάνω δεδομένα μπορεί να δημιουργηθεί ένας αρκετά απλός τύπος για το κόστος παραγωγής ενός τόννου κλίνκερ τσιμέντου :

$$110 \text{ kWh/tonne τσιμέντου} \times 0.055 \text{ €/kWh} + (0.14 \text{ tonnes άνθρακα /tonne τσιμέντου} \times 55 \text{ €/ tonne άνθρακα}) = 13.75 \text{ €/ tonne τσιμέντου}$$

Επομένως, το συνολικό κόστος παραγωγής τσιμέντου θα είναι **13.75€** για κάθε τόνο τσιμέντου και αυτό ύστερα διά **0.3**, δηλαδή : $13.75 / 0.3 \sim 46€$ ανά τόνο τσιμέντου. Απαραίτητη προϋπόθεση για την ανάπτυξη μιας κατάλληλης εξίσωσης υπολογισμού κόστους κατανάλωσης ενέργειας, είναι η εύρεση και ο κατάλληλος ορισμός των κύριων παραμέτρων και παραγόντων που μπορούν να την επηρεάσουν.

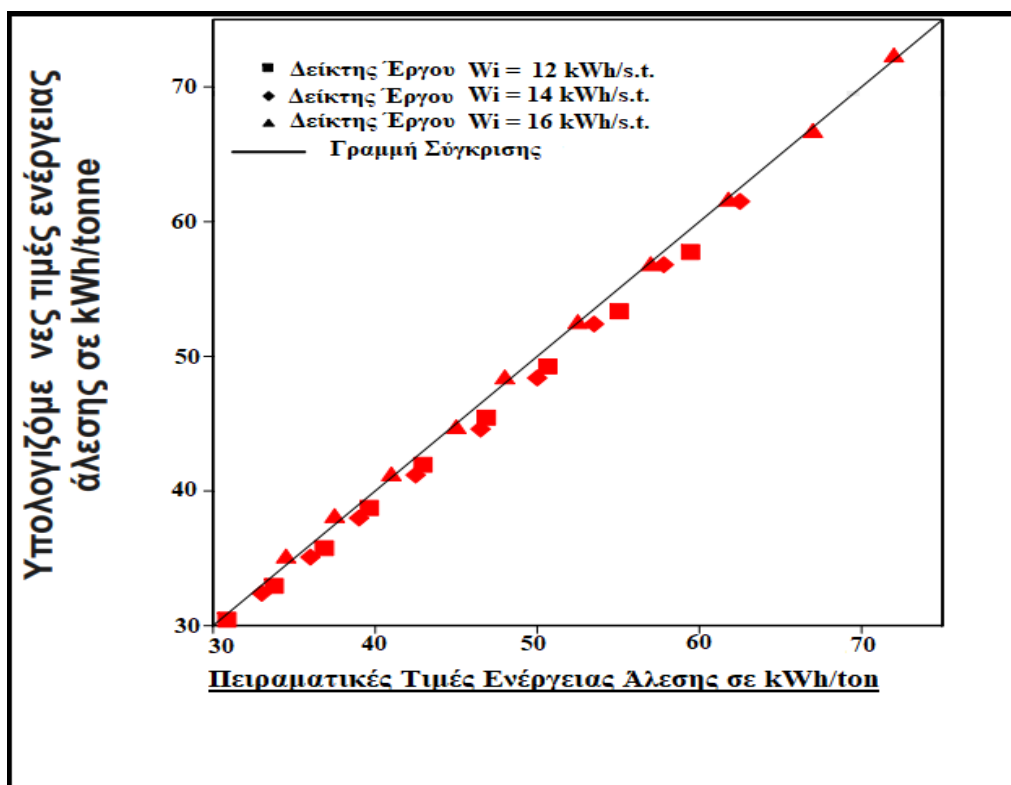
Δύο παράγοντες επηρεάζουν άμεσα την εμπειρική εξίσωση κόστους. Συγκεκριμένα, για τους υπολογισμούς κατανάλωσης ενέργειας και κόστους παραγωγής είναι απαραίτητη ή με σχετική ακρίβεια, η γνώση της ειδικής κατανάλωσης κλίνκερ (kWh/tonne), ως συνάρτηση της λεπτότητας του τσιμέντου (Blaine fineness) και του δείκτη έργου (work index) του κλίνκερ.

Κάτι τέτοιο βέβαια είναι εφικτό, χάρη στην εφαρμογή πολλαπλών επαναλήψεων ελαχίστων τετραγώνων σε δεδομένα εταιρειών κατασκευής μύλων και διατάξεων άλεσης κλίνκερ προκύπτει η παρακάτω εμπειρική εξίσωση :

$$E = 10^{(1.74 \times 0.0001 \times F_{Bl} + 0.035 \times W_i + 0.4714)} \text{ όπου:}$$

- E η ενέργεια άλεσης του κλίνκερ σε kWh/tonne
- F_{Bl} η λεπτότητα του τσιμέντου (Blaine) σε cm^2/g και
- w_i ο δείκτης έργου (work index) σε kWh/short ton

Έλαβαν χώρα δοκιμές της επάρκειας της παραπάνω εξίσωσης, κατά την διεργασία παραγωγής τσιμέντου, για την ακρίβεια εφαρμόστηκε για διάφορες τιμές του δείκτη λεπτότητας Blaine του τσιμέντου (από 3200-5000, με βήμα μεταβολής κάθε φορά 200 cm^2/g) και για 3 διαφορετικές τιμές (12, 14 και 16 kWh/s.t.) δείκτη έργου του κλίνκερ. Με αυτά τα δεδομένα υπόψη, υπολογίστηκαν οι τιμές της ενέργειας άλεσης κλίνκερ. Οι τιμές αυτές σε αντιπαραβολή με τις αντίστοιχες πειραματικές διαμορφώνουν το παρακάτω διάγραμμα (εικόνα 5.3) :



Εικόνα 5.3 : Συσχέτιση μεταξύ Πειραματικών και Πραγματικών Τιμών Ενέργειας Άλεσης του Κλίνκερ - «Σχέση Μεταξύ Καταναλισκόμενης Ενέργειας και Ειδικής Επιφάνειας (Blaine), στην Άλεση Κλίνκερ σε Σφαιρόμυλους», Κ.Γ. Τσακαλάκης

Όπως φαίνεται και στο παραπάνω διάγραμμα (εικόνα 5.3), ύστερα από την εφαρμογή της μεθόδου των ελαχίστων τετραγώνων, η δημιουργηθείσα γραμμή σύγκρισης (που σχεδιάστηκε με βάση τον τύπο της εμπειρικής εξίσωσης) συγκλίνει σε πολύ μεγάλο ποσοστό με τις πειραματικές τιμές (κόκκινα σύμβολα). Επομένως, η οποιαδήποτε εφαρμογή του εμπειρικού τύπου στο μέλλον στην παραγωγή του τσιμέντου θα μπορεί να γίνει με ασφάλεια. Το τελικό συμπέρασμα που μπορεί να διαπιστωθεί από την παραπάνω επεξεργασία, είναι πως η

προτεινόμενη εμπειρική εξίσωση, υπολογίζει με ικανοποιητική ακρίβεια την ενέργεια άλεσης συναρτήσει του δείκτη έργου του κλίνκερ και της λεπτότητας του τσιμέντου που παράγεται.

5.5 Κατανομή Ενέργειας σε Περιστροφική Κάμινο – Ανάλυση Ενεργειακού Προφίλ

Η κατανομή της ενέργειας κατά τη διαδικασία παραγωγής τσιμέντου, στην περιστροφική κάμινο, βασίζεται στη θεωρία ελάχιστης θερμότητας επεξεργασίας του κλίνκερ (Πίνακες 5.2 & 5.3), η οποία αναπτύχθηκε από τον Haspel, το 1998 :

Πίνακας 5.2

| ΓΕΓΟΝΟΣ/ΔΙΕΡΓΑΣΙΑ | ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑΚΟ ΕΥΡΟΣ (°C) | ΕΝΕΡΓΕΙΑ (kcal/kg clinker) |
|---|-----------------------------|-------------------------------|
| ΕΙΣΑΓΩΓΗ ΘΕΡΜΟΤΗΤΑΣ | | |
| Ανιχνεύσιμη θερμότητα στην πρώτη ύλη σε θερμοκρασία | 20 – 450 | 170 |
| Αφυδάτωση Αργίλου σε Θερμοκρασία | 450 | 40 |
| Ανιχνεύσιμη Θερμότητα σε Πρώτη Ύλη στους | 450 – 900 | 195 |
| Διάσπαση του CaCO ₃ στους | 900 | 475 |
| Αισθητή Θερμότητα σε Υλικό στους | 900 – 1400 | 125 |
| Καθαρή Θερμότητα Τήξης | 1400 | 25 |
| <u>ΜΕΡΙΚΟ ΣΥΝΟΛΟ</u> | 20 - 1400 | 1030 |

Πίνακας 5.3

| ΓΕΓΟΝΟΣ/ΔΙΕΡΓΑΣΙΑ | ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑΚΟ ΕΥΡΟΣ (°C) | ΕΝΕΡΓΕΙΑ (kcal/kg clinker) |
|--|-----------------------------|-------------------------------|
| <u>ΕΞΟΔΟΣ ΘΕΡΜΟΤΗΤΑΣ</u> | | |
| Εξωθερμική Κρυστάλλωση Αφυδατωμένης Αργίλου | - | 10 |
| Εξωθερμικός Σχηματισμός Κόριων Ενώσεων-Συστατικών Τσιμέντου | - | 100 |
| Ψύξη του Κλίνκερ | 1400 – 1420 | 360 |
| Ψύξη του CO ₂ | 900 – 920 | 120 |
| Ψύξη και Συμπύκνωση Ατμού | 450 – 470 | 20 |
| <u>ΜΕΡΙΚΟ ΣΥΝΟΛΟ</u> | 1400 - 1420 | 610 |
| Θεωρητική Ελάχιστη Θερμότητα Επεξεργασίας που Απαιτείται για το Σχηματισμό 1kg κλίνκερ | | 420 |

Όπως φαίνεται και στον πίνακα 5.4, η θεωρητική τιμή της ελάχιστης θερμότητας επεξεργασίας που απαιτείται για να σχηματιστεί 1 kg κλίνκερ, η οποία ορίζεται ως η διαφορά μεταξύ της εισροής θερμότητας και της θερμικής ισχύος της διεργασίας, είναι περίπου 420 kcal/kg (περίπου 1,5 MBtu/ton). Ωστόσο, το ποσό αυτό θερμότητας-ενέργειας θα μειωθεί εάν η διαδικασία πραγματοποιηθεί σε περιστρεφόμενη κάμινο εξοπλισμένη με προθερμαντήρα, οπότε προφανώς η εγκατάστασή του σε ένα σύστημα παραγωγής κλίνκερ τσιμέντου κρίνεται συμφέρουσα. Αν και αυτή η ενέργεια αντιπροσωπεύει απώλειες θερμότητας μέσω του βοηθητικού εξοπλισμού (Πίνακας 5.4), το μεγαλύτερο μέρος της (~52%) πηγαίνει στη μετατροπή του πρώτου φορτίου σε υλικό κλίνκερ. Στον πίνακα 5.4 απεικονίζεται το ισοζύγιο «θερμικής ισορροπίας» κατά την παραγωγή του κλίνκερ τσιμέντου, για 1kg κλίνκερ :

Πίνακας 5.4

| ΜΕΤΑΦΟΡΑ/ΑΠΩΛΕΙΑ ΘΕΡΜΟΤΗΤΑΣ | kcal/kg Clinker | % Ποσοστό της Κάθε Δραστηριότητας (με βάση τα 800 kcal/kg |
|--|------------------------|--|
| Πρώτη Ύλη προς Κλίνκερ | 417 | 52.1 |
| Εξάτμιση Προθερμαντήρα | 183 | 22.9 |
| Εξάτμιση Ψυκραντήρα | 78 | 9.8 |
| Απόρριψη Κλίνκερ | 17 | 2.1 |
| Απώλειες Σκόνης | 17 | 2.1 |
| Απώλειες Φλοιού | 88 | 14.75 |
| ΣΥΝΟΛΟ | 800 | 100 |

Η κατανάλωση ενέργειας ή η «ειδική κατανάλωση θερμότητας» είναι περίπου 800 kcal/kg κλίνκερ (2,88MBtu / τόνο), εν συγκρίσει με περίπου 6 MBtu/τόνο για μια κάμινο που παράγει ασβέστη με προθερμαντήρα. Αυτή η διαφορά οφείλεται στις εξώθερμες αντιδράσεις που σχετίζονται με τη διαδικασία κατασκευής κλίνκερ και ίσως και στα πιο αποτελεσματικά συστήματα προθέρμανσης, με δεδομένο ότι η πρώτη ύλη τροφοδοτείται ως σκόνη με μεγάλη επιφάνεια σωματιδίων, αυξάνοντας έτσι την ανταλλαγή θερμότητας αερίου-στερεού στους κυκλωνικούς προθερμαντήρες. Στους πίνακες 5.2 και 5.3 παρουσιάστηκαν συγκεκριμένα οι θεωρητικά ελάχιστες τιμές «θερμότητας σχηματισμού» κλίνκερ τσιμέντου, κατά την είσοδο της θερμότητας και κατά την έξοδο.

Οι περιστροφικές κάμινοι τσιμέντου έχουν διαμορφωθεί και μοντελοποιηθεί με επιτυχία χρησιμοποιώντας την χημεία που περιγράφηκε παραπάνω με τη μέθοδο μονοδιάστατης ζώνης, για τη μεταφορά θερμότητας με ακτινοβολία (Guruz και Bac, το 1981) με ευνοϊκά αποτελέσματα. Έχουν επίσης συνδυαστεί πρόσφατα και σε εμπορικά πακέτα, υπό την μορφή υπολογιστικών προγραμμάτων, συγκεκριμένα CFD (Computing Fluid Dynamics) για παράδειγμα από την εταιρεία CINAR. Πάνω σ' αυτό, ο ερευνητής Μαστοράκος το 1999 προτυποποίησε την χημεία της διεργασίας με έναν προγραμματιστικό κώδικα CFD (FLOW-3D), για τον υπολογισμό όλων των μεταβλητών του φαινομένου ρευστοδυναμικής που είχε να αντιμετωπίσει, δηλαδή την παραγωγική διαδικασία του κλίνκερ. Για την ακρίβεια, με τον CFD συνέλεξε σε έναν άξονα συγκέντρωσης, την συγκέντρωση όλων των ουσιών που συμμετείχαν στη διεργασία (παραγωγής τσιμέντου) και κατάφερε να επαληθεύσει τα αποτελέσματά του, μιας και οι τιμές που βρήκε, ήταν παρόμοιας συγκέντρωσης με τα δεδομένα που αναφέρθηκαν από τους Guruz και Bac (1981).

Βιβλιογραφία

1. Τσακαλάκης Γ. Κωνσταντίνος, 2010, «*Τεχνολογία Παραγωγής Τσιμέντου και Σκυροδέματος*», Ε.Μ.Π. Πανεπιστημιακές Σημειώσεις
Available at: http://mycourses.ntua.gr/courses/METAL1008/document/Cement_-_Concrete_Notes_May_2010.pdf
2. Τσακαλάκης Γ. Κωνσταντίνος, 2018, «Παραγωγή Θερμότητας στην Περιστροφική Κάμινο», Ε.Μ.Π.
Available at: <http://mycourses.ntua.gr/courses/METAL1008/document>
3. Εσκιόγλου Παναγιώτης, 2012, «Η Χρήση και η Οικονομικότητα της Ιπτάμενης Τέφρας», Α.Π.Θ.
Available at: <http://users.auth.gr/pxeskiio/papers/108.pdf>
4. Τσακαλάκης Γ. Κωνσταντίνος, 2006, «Ο ρόλος των δεικτών ποιότητας LSF, SR και AR στη ρύθμιση της τροφοδοσίας για παραγωγή τσιμέντων συγκεκριμένου τύπου», 15ο Πανελλήνιο Συνέδριο Σκυροδέματος, 25-27 Οκτωβρίου, Αλεξανδρούπολη, 3^{ος} Τόμος, σελ. 648-665
Available at: http://library.tee.gr/digital/m2173/m2173_tsakalakis.pdf
5. Mosci Ricardo Araujo - President of RefrAmerica, 2004, «Refractories in Cement Manufacturing»
Available at: <https://www.scribd.com/doc/133578855/Refractories-in-Cement-Manufacturing>
6. Boateng A.A., 2008, «*Rotary Kilns-Transport Phenomena and Processes*» 1st Edition
Available at:
<http://197.14.51.10:81/pmb/CHIMIE/Rotary%20Kilns%20Transport%20Phenomena%20and%20Transport%20Processes.pdf>
7. Μοροπούλου Α. & Λαμπρόπουλος Κ., 2012, «Δομικά Υλικά», Ε.Μ.Π.
Available at: <https://docplayer.gr/6703023-Tsimento-skyrodema.html>

8. Taylor Harold F. W., 1990, «*Cement Chemistry*» 1st Edition, St Edmundsbury Press Ltd. Bury St Edmunds. Suffolk
9. Barron R. Andrew, 2010, «Chemical Composition of Portland Cement», Creative Commons Attribution License 2.0
Available at: <https://www.scribd.com/document/373881468/Chemical-Composition-of-Portland-Cement-9>
10. Barron R. Andrew, 2010, «Portland Cement in the Energy Industry», Creative Commons Attribution License 2.0
Available at: <https://cnx.org/contents/pibiS5Mg@3.12:Um2zyfvL@6/An-Introduction-to-Portland-Ce>
11. British Geological Survey, 2005, «Cement Raw Materials»
Available at: [https://www.bgs.ac.uk/search/home.html?q=cement raw materials](https://www.bgs.ac.uk/search/home.html?q=cement+raw+materials)
12. Qatar National Cement Company, 2013, «Cement Rotary Kiln - Questions & Answers»
Available at: <https://www.slideshare.net/na2ell/cement-rotary-kiln-questions-answers>
13. CemNet Training – Course CKPC01, «Cement Kiln Process Chemistry»
14. Bye G.C., 1999, «*Portland Cement / Composition, Production and Properties*» 2nd Edition, MPG Books Ltd, Bodmin, Cornwall
15. Τσιβιλής Σωτήρης, 2017, «ΑΝΟΡΓΑΝΕΣ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΕΣ», Ε.Μ.Π.
Available at:
http://mycourses.ntua.gr/courses/CHEM1064/document/%C1%CA%C1%C4%C7%CC%C1%DA%CA%CF_%C5%D4%CF%D3_2017-18/AB_2017_full.pdf
16. Παπαγιάννη Ι. & Οικονόμου Ν. & Στεφανίδου Μ., 2014, «Δομικά Υλικά Ι / Ενότητα 4: Τεχνολογία Τσιμέντου», Α.Π.Θ.
Available at: <https://opencourses.auth.gr/modules/units/?course=OCRS178&id=2091>

17. Τσακαλάκης Γ. Κωνσταντίνος, 2010, «Προσδιορισμός της Σύνθεσης του Μείγματος Πρώτων Υλών στην Παραγωγή του Κλίνκερ Τσιμέντου», Ε.Μ.Π.
Available at: <http://mycourses.ntua.gr/courses/METAL1008/document/.pdf>
18. Μουρίκης Κ., 2017, «Μελέτη Τεχνολογίας Παραγωγής Τσιμέντου – Συστήματα Αποκονίωσης», ΤΕΙ Δυτικής Ελλάδας
Available at: <https://docplayer.gr/60847316-Meleti-tehnologias-paragogis-tsimentoy-systimata-apokoniosis.html>
19. Δημητρίου-Μιχάλης, 2007, «Μελέτη Σύνθεσης Σκυροδέματος», ΑΤΕΙ Θεσ/κης
20. Τσακαλάκης Γ. Κωνσταντίνος, 2005, «Σχέση Μεταξύ Καταναλισκόμενης Ενέργειας και Ειδικής Επιφάνειας (Blaine) στην Άλεση Κλίνκερ σε Σφαιρόμυλους», 5^ο Πανελλήνιο Συνέδριο Χημικής Μηχανικής
Available at: <https://docplayer.gr/38684637-Shesi-metaxy-katanaliskomenis-energeias-kai-ei-ikis-epifaneias-blaine-stin-alesi-klinker-se-sfairomyloys.html>
21. Κωνσταντίνος Γ. Τσακαλάκης, 2018, «Πυρίμαχα Περιστροφικών Καμίνων Κλίνκερ Τσιμέντου», Ε.Μ.Π.
Available at:
http://mycourses.ntua.gr/courses/METAL1008/document/%D0%D5%D1%C9%CC%C1%D7%C1_%D0%C5%D1%C9%D3%D4%D1%CF%D6%C9%CA%D9%CD_%CA%C1%CC%C9%CD%D9%CD/%D0%F5%F1%DF%EC%E1%F7%E1_%F0%E5%F1%E9%F3%F4%F1%EF%F6%E9%EA%FE%ED_%EA%E1%EC%DF%ED%F9%ED_%EA%EB%DF%ED%EA%E5%F1_%F4%F3%E9%EC%DD%ED%F4%EF%F5.pdf
22. Κοντόπουλος Α., 1983, «Εισαγωγή στα Πυρίμαχα Υλικά», Ε.Μ.Π. Πανεπιστημιακές Εκδόσεις
Available at:
http://mycourses.ntua.gr/document/document.php?cmd=exChDir&file=%2F%D0%D5%D1%C9%CC%C1%D7%C1_%D0%C5%D1%C9%D3%D4%D1%CF%D6%C9%CA%D9%CD_%CA%C1%CC%C9%CD%D9%CD
23. Τσακαλάκης Γ. Κωνσταντίνος, 2013, «Ενυδάτωση Κοινού Τσιμέντου Portland και Ποζολάνες – Ποζολανική Αντίδραση», NTUA Academic Open Courses
Available at: <https://docplayer.gr/1605994-Enydatosi-koinoy-tsimentoy-kai-pozolaniki-antidراس.html>