



National Technical
University of Athens

ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ

ΜΕΛΕΤΗ ΣΥΝΘΕΣΗΣ ΤΕΡΝΕΣΙΤΗ ΑΠΟ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΑ ΠΑΡΑΠΡΟΪΟΝΤΑ

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ
ΑΝΝΑΣ ΠΑΠΑΔΗΜΗΤΡΙΟΥ

ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ: ΕΥΣΤΡΑΤΙΟΣ ΜΠΑΔΟΓΙΑΝΝΗΣ

ΤΡΙΜΕΛΗΣ ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ:

Ευστράτιος Μπαδογιάννης, Επίκ. Καθηγητής Σχολής Πολιτικών Μηχανικών Ε.Μ.Π

Σταμάτης Τσίμας, Ομότιμος Καθηγητής Ε.Μ.Π

Κωνσταντίνος Τσακαλάκης, Καθηγητής Σχολής Μ.Μ.-Μ. ΕΜΠ

ΑΘΗΝΑ ΙΟΥΝΙΟΣ 2019

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η παρούσα μεταπτυχιακή εργασία διεξήχθη στο Εργαστήριο Ανόργανης και Αναλυτικής Χημείας της Σχολής Χημικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου. Στόχος ήταν η σύνθεση, με πρώτες ύλες βιομηχανικά παραπροϊόντα, ενός τσιμέντου το οποίο θα είχε ως κύρια ορυκτολογική φάση τον τερνεσίτη. Η ιδέα αυτή προήλθε από το γεγονός πως ο τερνεσίτης φαίνεται πλέον να εμφανίζει υδραυλικές ιδιότητες ενώ παλαιότερα θεωρούταν ανενεργός. Συγκεκριμένα, σε ορισμένες περιπτώσεις παρουσιάζεται πιο δραστικός και από τον βελίτη. Το θερμοκρασιακό εύρος σχηματισμού του κυμαίνεται από 900-1200°C, αρκετά χαμηλότερο από αυτό του τσιμέντου Portland, το οποίο μειώνει τα επίπεδα εκπομπών CO₂ κατά την παραγωγική διαδικασία. Λόγω της σύνθεσης του, με την παρούσα εργασία αποδεικνύεται ότι ο τερνεσίτης μπορεί να παραχθεί και από ελληνικά βιομηχανικά παραπροϊόντα τα οποία, ανάλογα με την προέλευση τους, χαρακτηρίζονται για την υψηλή περιεκτικότητά τους σε θείο (S) και πυρίτιο (Si).

Αρχικά, στην παρούσα εργασία καταγράφονται βασικά στοιχεία σχετικά με τις εκπομπές CO₂ που προέρχονται από την τσιμεντοβιομηχανία καθώς και η επιτακτική ανάγκη που προκύπτει για μείωση αυτών, λόγω των δυσμενών περιβαλλοντικών επιπτώσεων. Στο πλαίσιο μιας αειφόρου αντιμετώπισης, επισημαίνονται εναλλακτικές προτάσεις οι οποίες μπορούν να συμβάλλουν στη μείωση των εκπομπών αυτών. Μελετώντας όπως προαναφέρθηκε μια από αυτές τις προτάσεις, η οποία είναι η χρήση εναλλακτικών κλίνκερ που έχουν ως κύρια ορυκτολογική φάση τον τερνεσίτη, παρουσιάζονται αποτελέσματα σχετικά με την ορυκτολογική σύσταση αλλά και τη μικροδομή αυτών, καθώς και των ενυδατωμένων φάσεων τους, συγκρίνοντας τα ως προς τρεις παράγοντες κλινκεροποίησης (χρόνος έψησης, θερμοκρασία έψησης, ρυθμός

ψύξης). Τέλος, εξάγονται βασικά συμπεράσματα καθώς και προτάσεις για μελλοντική έρευνα.

Σε αυτό το σημείο αισθάνομαι την ανάγκη να εκφράσω τις θερμές μου ευχαριστίες σε ορισμένους ανθρώπους, η συμβολή και η συμπαράσταση των οποίων ήταν πολύτιμη και καθοριστική στην εκπόνηση της παρούσας μεταπτυχιακής εργασίας.

Ιδιαίτερες ευχαριστίες οφείλω, καταρχάς, στον Επίκουρο Καθηγητή και επιβλέποντα της διπλωματικής μου εργασίας Ευστράτιο Μπαδογιάννη για την εμπιστοσύνη που μου έδειξε από την πρώτη στιγμή και για την καθοδήγηση που μου παρείχε καθ' όλη τη διάρκεια εκπόνησης της εργασίας.

Επίσης, θα ήθελα να εκφράσω την εκ των προτέρων εκτίμησή μου στα υπόλοιπα μέλη της εξεταστικής επιτροπής της μεταπτυχιακής μου εργασίας, τον Ομότιμο Καθηγητή Σταμάτη Τσίμα και τον Καθηγητή Κωνσταντίνο Τσακαλάκη, για τις χρήσιμες υποδείξεις και τις εύστοχες παρατηρήσεις τους. Ιδιαίτέρως ευχαριστώ τον Ομότιμο Καθηγητή Σταμάτη Τσίμα για την πολύτιμη βοήθεια του και την παραχώρηση του εργαστηρίου Ανόργανης και Αναλυτικής Χημείας για τα πειράματα της παρούσας μεταπτυχιακής.

Κρίνω επίσης απαραίτητο να εκφράσω ξεχωριστές ευχαριστίες, στον υποψήφιο διδάκτορα Νικόλαο Σταυρουλάκη ο οποίος με αστείρευτη υπομονή και θέληση μου παρείχε άπλετη βοήθεια σε όλα τα στάδια εκπόνησης της εργασίας μου η οποία δεν θα ήταν ίδια χωρίς την συμβολή εκείνου.

Αναμφισβήτητα, ένα μεγάλο ευχαριστώ οφείλω στον κ. Ιωάννη Καρατάσιο, ερευνητή στο Ινστιτούτο Νανοεπιστήμης και Νανοτεχνολογίας του Ε.Κ.Ε.Φ.Ε. «Δημόκριτος», για τη συμβολή του κυρίως στον τομέα της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας αλλά και τις πολύτιμες γνώσεις και συμβουλές που απλόχερα μου χάρισε.

Θα ήθελα να εκφράσω τις θερμές μου ευχαριστίες και τον κ. Στέλιο Αντίοχο, Διευθυντή Έρευνας και Ποιότητας της Ανώνυμης Εταιρίας Τσιμέντων ΤΙΤΑΝ στο Καμάρι Βοιωτίας, για την αμέριστη βοήθεια του σε κομβικά σημεία της παρούσας εργασίας.

Επιπλέον, θα ήθελα να ευχαριστήσω την Δρ. Αλεξία Καραμπέρη, ΕΔΙΠΕΜΠ και την μεταπτυχιακή φοιτήτρια Αρετή Χαρίτου για την πολύτιμη βοήθεια τους καθόλη την διάρκεια των πειραμάτων της παρούσας εργασίας.

Κλείνοντας, ευχαριστώ ειλικρινά την οικογένεια μου για την ηθική τους υποστήριξη και τους ευγνωμονώ που στέκονται δίπλα μου στις επιτυχίες αλλά και τις αποτυχίες, δίνοντας μου την ελπίδα και τη δύναμη να συνεχίσω να προσπαθώ για το καλύτερο.

Αθήνα, Ιούνιος 2019

Άννα Παπαδημητρίου

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

<i>ΠΡΟΛΟΓΟΣ</i>	3
<i>ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ</i>	7
<i>ΠΕΡΙΛΗΨΗ</i>	9
<i>ABSTRACT</i>	10
<i>ΕΙΣΑΓΩΓΗ</i>	11
1. ΕΚΦΑΝΣΕΙΣ ΑΕΙΦΟΡΙΑΣ ΣΤΑ ΤΣΙΜΕΝΤΑ.....	15
1.1 Γενικά.....	15
1.2 Συνεπεξεργασία.....	17
1.2.1 Χρήση εναλλακτικών καύσιμων.....	18
1.2.2 Αντικατάσταση κλίνκερ με SCMS στο μέγιστο δυνατό βαθμό.....	23
1.3 Μείωση κατανάλωσης θερμικής ενέργειας.....	25
1.4 Τεχνολογία δέσμευση και αποθήκευση CO ₂	30
1.4.1 Δέσμευση CO ₂	30
1.4.2 ΜεταφοράCO ₂	32
1.4.3 ΑποθήκευσηCO ₂	33
2. ΕΝΑΛΛΑΚΤΙΚΑ ΤΣΙΜΕΝΤΑ.....	35
2.1 Γενικά.....	35
2.2 Κλίνκερ Βελιτικών Portland (RBPC).....	37
2.3 Κλίνκερ πυριτικού ασβεστίου (CCSC).....	40
2.4 Μαγνησιακά κλίνκερ (MOMS).....	42
2.5 Βελιτικά-Θειοαργιλικά (ή Γελιμικά) - Φερριτικά κλίνκερ ΒΥΦ.....	43
2.6 Βελιτικά Θειοαργιλικά (ήΓελιμικά) Τερνεσιτικά κλίνκερ ΒΥΤ.....	49
3. ΤΟΠΟΘΕΤΗΣΗ ΠΡΟΒΛΗΜΑΤΟΣ.....	53
4. ΕΛΛΗΝΙΚΑ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΑ ΠΑΡΑΠΡΟΙΟΝΤΑ ΩΣ ΠΡΩΤΕΣ ΥΛΕΣ ΣΥΝΘΕΣΗΣ ΤΕΡΝΕΣΙΤΗ.....	55
4.1 Πρώτες ύλες.....	55
4.1.1 Ιπτάμενη τέφρα.....	55
4.1.2 Προϊόν αποθείωσηςFGD.....	57
4.1.3 Ασβεστόλιθος.....	57

4.1.4 Βωξίτης.....	58
4.2 Χαρακτηρισμός πρώτων υλών.....	58
5. ΣΥΝΘΕΣΗ ΤΕΡΝΕΣΙΤΗ.....	63
5.1 Φαρίνα Α.....	64
5.2 Φαρίνα Β.....	69
5.3 Φαρίνα R.....	72
6. ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΠΡΟΙΟΝΤΩΝ ΕΨΗΣΗΣ (ΚΛΙΝΚΕΡ).....	75
6.1 Προσδιορισμός ελευθέρου ασβεστού (fCaO).....	75
6.1.1 Κλίνκερ Α.....	76
6.1.2 Κλίνκερ Β.....	78
6.1.3 Κλίνκερ R.....	79
6.2 Περίθλαση ακτινών X (XRD).....	80
6.2.1 Κλίνκερ Α.....	80
6.2.2 Κλίνκερ Β.....	87
6.2.3 Κλίνκερ R.....	90
6.3 Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM).....	92
6.3.1 Προετοιμασία δειγμάτων.....	92
6.3.2 Αποτελέσματα ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης.....	96
6.4 Ισόθερμη μερμιδομετρία.....	106
7. ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΠΡΟΙΟΝΤΩΝ ΕΝΥΔΑΤΩΣΗΣ.....	107
7.1 Διαδικασία ενυδάτωσης.....	107
7.2 Σχηματισμός ένυδρων φάσεων κατά την ενυδάτωση 1,3,7,28 ημερών.....	119
7.3 Μελέτη μικροδομής κατά την ενυδάτωση 1,3,7,28 ημερών.....	112
8. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ.....	117
<i>ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ</i>	119

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η βιομηχανία παραγωγής τσιμέντου υπήρξε πάντα μία από τις μεγαλύτερες πηγές εκπομπών διοξειδίου του άνθρακα, (σχεδόν 5 – 7% από τις παγκόσμιες εκπομπές). Ο αντίκτυπος των υψηλών ποσοστών παραγωγής CO₂ στην υπερθέρμανση του πλανήτη έχει αναγκάσει τις κυβερνήσεις και τις διεθνείς αρχές να ακολουθήσουν την πορεία προς την αειφορία. Η τσιμεντοβιομηχανία γνωρίζει πλήρως τα μερίδια βιώσιμης ανάπτυξης και τις τελευταίες δεκαετίες έχει συμμετάσχει ενεργά στην αναζήτηση τρόπων κατανάλωσης λιγότερης ενέργειας και φυσικών πόρων και εκπέμπει λιγότερα CO₂ ανά μονάδα παραγόμενου τσιμέντου.

Μια προσπάθεια, η οποία εντείνεται όλο και περισσότερο τα τελευταία χρόνια, παραμένοντας ωστόσο σε περιορισμένη βιομηχανική εφαρμογή, περιλαμβάνει τη παραγωγή νέων, εναλλακτικών, χαμηλού αποτυπώματος άνθρακα τσιμέντων τα οποία προβλέπονται να αντικαταστήσουν σε μεγάλο βαθμό εφαρμογών το τσιμέντο Πόρτλαντ.

Στην παρούσα εργασία, μελετάται ένα τέτοιου είδους κλίνκερ το οποίο έχει κύρια ορυκτολογική φάση τον τερνεσίτη. Ο τερνεσίτης εικάζεται ότι γεφυρώνει το χάσμα αντιδραστικότητας μεταξύ της πολύ γρήγορης αντίδρασης αργλικού άλατος και της συνεισφοράς της αργής αντοχής του βελίτη. Αν και θεωρείται παραδοσιακά ως υδραυλικά ανενεργός και δεν έχει τεχνολογικό ενδιαφέρον, πρόσφατες μελέτες έχουν δείξει ότι ενεργοποιείται από άμορφο AH₃. Ενυδατώνεται, τότε, αποδίδοντας ετρινγκίτη και C-S-H αντίστοιχα, τα κύρια προϊόντα ενυδάτωσης στα τσιμέντα CSA και Portland και τις φάσεις στις οποίες οφείλουν τη μηχανική αντοχή και την ανθεκτικότητα τους. Η σύνθεση του τερνεσίτη πραγματοποιείται κάνοντας χρήση Ελληνικών βιομηχανικών παραπροϊόντων, σε ποσοστά πάνω από 50%, όπως είναι η ιπτάμενη τέφρα (I.T) και η γύψος από αποθείωση αεαρίων (FGD) που παράγονται από το εργοστάσιο της ΔΕΗ. Προκειμένου να διερευνηθούν οι βέλτιστες συνθήκες σύνθεσης τερνεσίτη, μελετήθηκαν κάποιοι παράγοντες κλινκεροποίησης όπως είναι ο χρόνος και η θερμοκρασία έψησης καθώς και ο ρυθμός ψύξης. Το κλίνκερ αυτό, καθώς και τα προϊόντα ενυδάτωσης του, χαρακτηρίστηκαν ως προς τα συστατικά τους με περίθλαση ακτινών X (XRD) ενώ ως προς την μικροδομή τους με ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM). Πραγματοποιήθηκε επίσης και χημική ανάλυση fCaO προκειμένου να προσδιοριστούν τα επίπεδα εκπομπών CO₂.

SYNTHESIS OF TERNESITE FROM INDUSTRIAL BY-PRODUCTS

ABSTRACT

The cement industry has always been one of the largest sources of carbon dioxide emissions (almost 5-7% of global emissions). The impact of high CO₂ production on global warming has forced governments and international authorities to move towards sustainability. The cement industry is fully aware of sustainable development shares and in recent decades, it has been actively involved in the search for ways to consume less energy and natural resources and emits less CO₂ per unit of cement produced.

An effort that has been increasing in recent years, but remains limited to industrial application, involves the production of new, alternative, low-carbon footprint cement, which are expected to largely replace Portland cement.

In present study, one such kind of clinker which has the main mineral phase of the ternesite is studied. Ternesite, bridges the reactivity gap between the very fast clay reaction and the contribution of the slow belite strength. Although it is traditionally considered to be hydraulically inactive and has no technological interest, recent studies have shown that it is activated by amorphous AH₃. It hydrates, by their presence, by attaching ettringite and C-S-H respectively, the main products of hydration in CSA and Portland cements and the phases in which they owe their mechanical strength and durability. The synthesis of ternesite is made using more than 50% of Greek industrial by-products, such as fly ash (FGD) and gaseous desulphurization (FGD) produced by the PPC plant. In order to investigate the optimal terminate synthesis conditions, some clinching factors such as time and temperature of burning as well as the cooling rate were studied. This clinker, as well as its hydrating products, have been characterized for their components by X-ray diffraction (XRD), and for their microstructure by scanning electron microscopy (SEM). A chemical analysis of fCaO was also carried out to determine CO₂ emission levels.

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

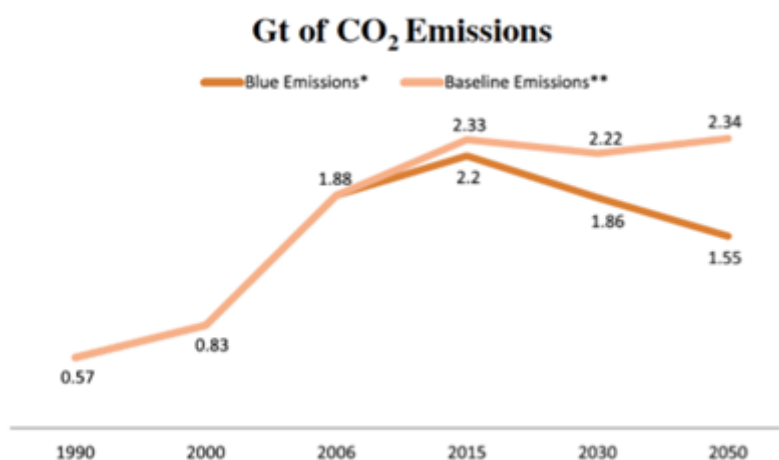
Μια από τις μεγαλύτερες προκλήσεις που καλείται να αντιμετωπίσει ο 21^{ος} αιώνας αφορά την ευαισθησία του στα περιβαλλοντικά ζητήματα. Ορισμένες πολιτικές πρωτοβουλίες φαίνεται να δείχνουν προς αυτήν την κατεύθυνση. Το μεγαλύτερο μέρος της πίεσης που ασκείται για την ενίσχυση της προστασίας του περιβάλλοντος οφείλεται στην παγκόσμια ευαισθητοποίηση του κοινού σχετικά με τη σοβαρότητα των προβλημάτων που θα πρέπει να αντιμετωπιστούν σε ένα όχι και τόσο μακρινό μέλλον ως αποτέλεσμα της μη βιώσιμης ανάπτυξης : δηλαδή, κακώς διαχειριζόμενη από τεχνολογικής απόψεως και εξαιρετικά επικίνδυνη από γεωγραφική άποψη [1].

Στο πλαίσιο αυτό, η διαχείριση των υδάτων και η ατμοσφαιρική ρύπανση (όσον αφορά τη συγκέντρωση του CO₂) είναι σίγουρα οι περιοχές όπου η ανάγκη για δράση είναι πιεστικότερη, δεδομένης της τεράστιας συνέπειας που επιφέρουν. Πράγματι, ένα σημείο γύρω από το οποίο επιτεύχθηκε μια ορισμένη συναίνεση κατά τη διάσκεψη κορυφής της Κοπεγχάγης για το κλίμα, που πραγματοποιήθηκε στα τέλη του 2009, ήταν η ύπαρξη βασικών ημερομηνιών: τα μέλη της διεθνούς κοινότητας συμφώνησαν ότι τα έτη 2020 και 2050 θα πρέπει να θεωρηθούν σημεία αναφοράς στον ορίζοντα της κλιματικής αλλαγής και επομένως τα ορόσημα στο πολύ δύσκολο έργο της αλλαγής των συνηθειών και του τρόπου ζωής. Τη συμφωνία της Κοπεγχάγης, η οποία θεωρήθηκε γενικά στο σύνολό της ως αποτυχημένη, διαδέχθηκε η συμφωνία του Παρισιού το 2015 η οποία είναι η δεύτερη συμφωνία για το κλίμα που είναι νομικά δεσμευτική μετά το πρωτόκολλο του Κιότο. Η παρούσα συμφωνία καθιερώνει τη συνολική διάσταση της διακυβέρνησης για το κλίμα μετά το 2020 και η εφαρμογή της αντικατοπτρίζει την αποφασιστικότητα των διαφόρων χωρών να λάβουν μέτρα κατά της αλλαγής του κλίματος [2].

Η βιομηχανία παραγωγής τσιμέντου υπήρξε πάντα μία από τις μεγαλύτερες πηγές εκπομπών διοξειδίου του άνθρακα, σχεδόν 5 – 7% από τις παγκόσμιες εκπομπές προκαλούνται από την τσιμεντοβιομηχανία, ενώ 900 kg CO₂ μεταφέρονται στην ατμόσφαιρα από την παραγωγή 1 τόνου τσιμέντου. Μεταξύ 2000 με 2006 η παραγωγή τσιμέντου αυξήθηκε κατά 54% παγκοσμίως, με συνέπεια την αλματώδη αύξηση στις εκπομπές διοξειδίου του άνθρακα. Το 2012 πάνω από 3 δισεκατομμύρια τόνοι τσιμέντου κατασκευάστηκαν και η παγκόσμια ζήτηση αναμένεται να αυξηθεί λόγω της ταχείας ανάπτυξης υποδομών των αναδυόμενων οικονομιών. Πράγματι, η παγκόσμια

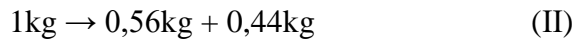
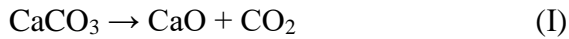
παραγωγή τσιμέντου προβλέπεται να φθάσει τα 3,7-4,4 δισεκατομμύρια τόνους μέχρι το 2050, όπως δήλωσε η έκθεση του World Business Council for Sustainable Development (WBCSD) το 2009. Το τσιμέντο χρησιμοποιείται κυρίως από τις κατασκευαστικές και γεωτεχνικές βιομηχανίες, αλλά υπάρχουν και άλλες αναδυόμενες εφαρμογές, όπως η συγκράτηση των πυρηνικών αποβλήτων, η βιολογική και οδοντιατρική κεραμική και η διήθηση του νερού. Το κλίνκερ τσιμέντου παράγεται με την πύρωση ασβεστόλιθου (ή μαρμάρου ή κιμωλίας) με κάποια άργιλο σε φούρνο στους 1420-1450°C και αποτελεί σημαντική πηγή εκπομπών αερίων θερμοκηπίου (GHG), τα οποία συνήθως εκφράζονται ως ισοδύναμα CO₂ (CO_{2eq}) και μερικές φορές αναφέρονται ως "ενσωματωμένος άνθρακας" (embedded carbon) [3], [4].

Ενώ οι εκπομπές διοξειδίου του άνθρακα από τις βιομηχανίες παραγωγής τσιμέντου παγκοσμίως το 1990 ήταν 576 εκατομμύρια τόνοι, σχεδόν τριπλασιάστηκαν σε 1,88 δισεκατομμύρια τόνους το 2006. Εάν δεν ληφθούν γενναία μέτρα, ιδίως από τις χώρες που είναι πρωτοπόρες την εποχή μας στην ανάπτυξη, εκτιμάται ότι οι παγκόσμιες εκπομπές CO₂ από την παραγωγή τσιμέντου θα φτάσουν τα 2,34 δισεκατομμύρια τόνους το 2050 (εικόνα 1).



Εικόνα 1: Παγκόσμιες εκπομπές CO₂ από την βιομηχανία τσιμέντου (IEA)

Η διεργασία παραγωγής διοξειδίου του άνθρακα που σχηματίζεται από την έψηση της φαρίνας μέσα στην περιστροφική κάμινο (ΠΚ) για την παραγωγή του κλίνκερ μπορεί να εκφραστεί με την αντίδραση:

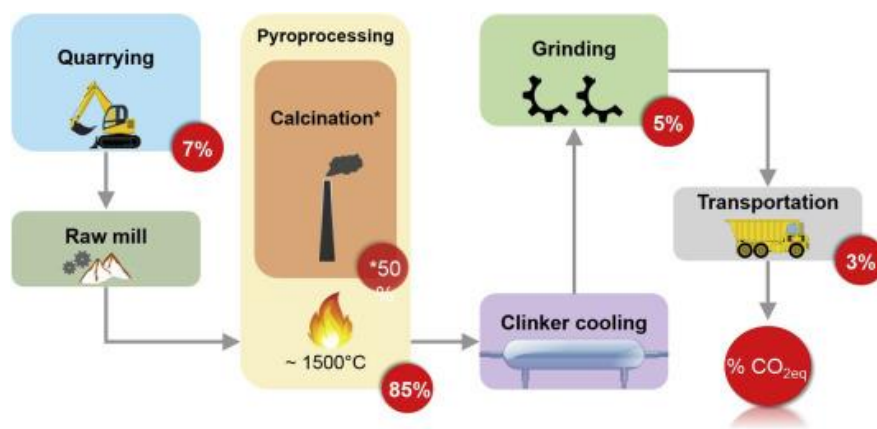


Το μερίδιο του οξειδίου του ασβεστίου (CaO) στο κλίνκερ ανέρχεται περίπου στο 65% με το υπόλοιπο μέρος να αποτελείται από οξείδια του σιδήρου και οξείδια αλουμινίου. Οι εκπομπές διοξειδίου του άνθρακα από την παραγωγή κλίνκερ είναι περίπου 500 kg/t κλίνκερ. Ανάλογα την ποιότητα του τσιμέντου που παράγουμε ορίζουμε και την αναλογία του κλίνκερ σε αυτό που κυμαίνεται από 0,6 – 0,95%. Άρα οι εκπομπές CO₂ εξαρτώνται από την ποιότητα του τσιμέντου.

Κατά την διάρκεια της έψησης φαρίνας στην κάμινο στους 700 – 850°C πραγματοποιείται διάσπαση του CaCO₃ και διαφυγή CO₂. Η τελική ποσότητα διοξειδίου του άνθρακα που εκπέμπεται κατά την διεργασία επηρεάζεται επίσης από τον τύπο του καυσίμου που χρησιμοποιείται αλλά και τις διεργασίες εκσκαφής, μεταφοράς και άλεσης (εικόνα 2).

Τελικά, η συνολική παραγωγή διοξειδίου του άνθρακα σε μια βιομηχανία τσιμέντου εξαρτάται κυρίως :

1. Τύπο διαδικασίας παραγωγής (αποτελεσματικότητα της διαδικασίας)
2. Καύσιμο που καταναλώνεται (άνθρακας, μαζούτ, εναλλακτικά καύσιμα)
3. Αναλογία κλίνκερ/τσιμέντο (ποσοστό προσθέτων) [5].



Εικόνα 2: Ποσοστά έκλυσης CO₂ σε διάφορα στάδια της παραγωγής τσιμέντου

Είναι επιτακτική ανάγκη, οι εκπομπές CO₂ που συνδέονται με μια τέτοια αύξηση της παραγωγής τσιμέντου να συμβαδίζουν με τις διεθνείς προσπάθειες που γίνονται όπως αναφέρθηκε παραπάνω για τη μείωση των επιπτώσεων των αερίων του θερμοκηπίου. Η τσιμεντοβιομηχανία γνωρίζει πλήρως τα μερίδια βιώσιμης ανάπτυξης και τις τελευταίες δεκαετίες έχει συμμετάσχει ενεργά στην αναζήτηση τρόπων κατανάλωσης λιγότερης ενέργειας και φυσικών πόρων και εκπέμπει λιγότερα CO₂ ανά μονάδα παραγόμενου τσιμέντου. Ο αντίκτυπος των υψηλών ποσοστών παραγωγής CO₂ στην υπερθέρμανση του πλανήτη έχει αναγκάσει τις κυβερνήσεις και τις διεθνείς αρχές να ακολουθήσουν την πορεία προς την αειφορία. Η αειφόρος ανάπτυξη αντιπροσωπεύει μια συνολική προοπτική βιομηχανικής προόδου που σέβεται τα παγκόσμια οικοσυστήματα, τις κοινωνικές ανάγκες και τις οικονομικές δραστηριότητες. Συνεπώς, η ιδέα της βιώσιμης ανάπτυξης επικεντρώνεται στην ισορροπία μεταξύ ανθρώπινων αναγκών και φυσικών πόρων, έτσι ώστε η επόμενη γενιά να είναι σε θέση να ανταποκριθεί στις απαιτήσεις τους χωρίς κανένα περιορισμό [6].

Δεν απαιτείται ιδιαίτερη εμβάθυνση στα θέματα της βιομηχανίας τσιμέντου για να γίνει αντιληπτό ότι η περιβαλλοντική επιβάρυνση (και συνεπώς οι προσπάθειες για αποφυγή τους στο πλαίσιο μιας αειφόρου αντιμετώπισης) από αυτήν εστιάζεται: i) στις εκπομπές CO₂, ii) στην απαιτούμενη ενέργεια για την παραγωγική διαδικασία και iii) στην μεγάλη κατανάλωση φυσικών πόρων που αποτελούν τις πρώτες ύλες για την παραγωγή. Οι τρεις αυτές συνιστώσες είναι αλληλένδετες έχοντας όμως ως συνισταμένη τη μείωση των εκπομπών. Συνεπώς τα μέτρα που θα ληφθούν είτε για τη μείωση της καταναλισκόμενης ενέργειας είτε για υποκατάσταση των φυσικών πόρων ή βελτίωση των υφισταμένων, θα μειώσουν εκ των πραγμάτων τις εκπομπές CO₂ και, κατά συνέπεια δικαιολογείται η εστίαση σε αυτές. Άμεση συνέπεια των προηγουμένων αποτελεί το γεγονός ότι στην Ευρώπη, για τη μείωση των εκπομπών CO₂ από 720 σε 650 kg/t τσιμέντου τα τελευταία 25 χρόνια, δεν υπήρχε μία λύση και δεν ακολουθήθηκε κάποια συγκεκριμένη μεθοδολογία, αλλά αντιθέτως αυτό υπήρξε συνδυασμός ενός μίγματος μεθοδολογιών και επενδύσεων [7].

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: ΕΚΦΑΝΣΕΙΣ ΛΕΙΦΟΡΙΑΣ ΣΤΗ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΑ ΤΣΙΜΕΝΤΟΥ

1.1 Γενικά

Η βιομηχανία τσιμέντου είναι ένας από τους μεγαλύτερους τομείς που συμβάλλουν στις εκπομπές CO₂ στην ατμόσφαιρα. Ο τομέας αυτός αντιπροσωπεύει περίπου 1,8 Gt εκπομπών CO₂ ετησίως. Προς το παρόν, η μείωση του CO₂ είναι ο σημαντικότερος περιβαλλοντικός στόχος παγκοσμίως προκειμένου να μειωθεί η ατμοσφαιρική συγκέντρωση των αερίων θερμοκηπίου. Ακολουθούν μερικές επιλεγμένες τεχνικές που μπορούν να χρησιμοποιηθούν για τη μείωση των εκπομπών CO₂ από τη διαδικασία παραγωγής τσιμέντου:

- Χρήση της περίσσειας θερμότητας ως εναλλακτική πηγή ενέργειας.
- Εφαρμογή τεχνολογιών δέσμευσης και αποθήκευσης CO₂.
- Απομάκρυνση CO₂ με ενίσχυση της βιολογικής απορροφητικής ικανότητας στα δάση και εδάφη ·
- Χρήση αναμειγμένου τσιμέντου με μείωση του λόγου κλίνκερ / τσιμέντου.
- Αύξηση της χρήσης ανανεώσιμων πηγών ενέργειας ή πυρηνικής ενέργειας.
- Παρασκευή ακατέργαστου μίγματος με μη ανθρακούχο ασβέστιο.
- Χρήση εναλλακτικών πρώτων υλών που περιέχουν ανθρακικά (ιπτάμενη τέφρα, σκωρία, γύψος, ανυδρίτης και φθορίτης).
- Χρήση εναλλακτικών καυσίμων

Οι έμμεσες μειώσεις των εκπομπών CO₂ μπορούν να επιτευχθούν μειώνοντας την κατανάλωση ενέργειας στην παραγωγή τσιμέντου. Αυτό μπορεί να συμβεί με την εφαρμογή μέτρων εξοικονόμησης ενέργειας για τα μηχανήματα που χρησιμοποιούνται στις εγκαταστάσεις παραγωγής τσιμέντου. Ο παρακάτω πίνακας δείχνει τις σχετικές μειώσεις CO₂ με διαφορετικές τεχνολογίες εξοικονόμησης ενέργειας.

Πίνακας 1.1: Τεχνολογίες εξοικονόμησης ενέργειας για μείωση εκπομπών CO₂

Τεχνολογία	Μείωση εκπομπών CO ₂ (%)
Κινητήρες υψηλής απόδοσης	4.0
Ρυθμιζόμενοι κινητήρες ταχύτητας	5.5
Υψηλής απόδοσης ταξινομητές	8.1
Αποτελεσματικές τεχνολογίες άλεσης	10.5
Μετατροπή από υγρή σε ξηρή διαδικασία	50.0

Υπάρχουν και άλλες τεχνικές για τη μείωση των εκπομπών CO₂ και την κατανάλωση ενέργειας από τη βιομηχανία τσιμέντου. Αυτά μπορούν να επιτευχθούν με εισαγωγή τεχνολογιών και μέτρων ενεργειακής απόδοσης στο τσιμέντο όπως φαίνεται στον επόμενο πίνακα [8].

Πίνακας 1.2: Μέτρα εξοικονόμησης ενέργειας για την παραγωγή κλίνκερ, την προετοιμασία πρώτων υλών και την άλεση

Μέτρα εξοικονόμησης ενέργειας	Μείωση εκπομπών (kgCO ₂ /ton)
Μετατροπή μακρών ξηρών καμίνων σε καμίνους προθερμαντήρων για την παρασκευή κλίνκερ σε περιστροφικούς καμίνους	169.07
Ξηρή διαδικασία αναβάθμισης σε κάμινο προθέρμανσης πολλαπλών σταδίων για παρασκευή κλίνκερ σε περιστροφικούς καμίνους	141.44
Υψηλής πίεσης (υδραυλική) κυλινδρική πρέσα για τη λείανση	13.63
Βελτιώσεις στο σύστημα καύσης της καμίνου για την παρασκευή κλίνκερ σε περιστροφικούς καμίνους	40.6
Συστήματα διαχείρισης της ενέργειας και ελέγχου της διαδικασίας παραγωγής κλίνκερ σε όλους τους κλιβάνους	21

Ανακύκλωση θερμότητας υψηλής θερμοκρασίας για παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας για την παραγωγή κλίνκερ σε περιστροφικούς καμίνους	18.03
---	-------

Στο κεφάλαιο αυτό θα αναλυθούν κάποιες από τις πιο συνήθεις διαδικασίες που εφαρμόζει η βιομηχανία τσιμέντου προκειμένου να μειωθούν οι εκπομπές CO₂.

1.2 Συνεπεξεργασία

Το κλειδί για την εξοικονόμηση ενέργειας και πρώτων υλών παράλληλα με τη μείωση των εκπομπών CO₂ είναι η χρησιμοποίηση επιλεγμένων ποσοτήτων αποβλήτων σε διάφορες φάσεις της παραγωγικής διαδικασίας του τσιμέντου που μπορεί να αποδοθεί με τον όρο συνεπεξεργασία (co-processing). Φαίνεται επομένως ότι, οι βιομηχανίες τσιμέντου αλλά και σκυροδέματος, προσβλέποντας σε μία αιεφόρο ανάπτυξη και εξασφαλίζοντας και στο μέλλον (2050) επαρκές και ποιοτικό τσιμέντο, μεταθέτουν το προβληματισμό τους της διαχείρισης των πόρων σε αυτόν της διαχείρισης των αποβλήτων. Είναι προφανές ότι παρά την κοινή βάση, κάθε χώρα ανάλογα με τα απόβλητά της αλλά και τις δυνατότητες της αγοράς της, προσεγγίζει το πρόβλημα από διαφορετική οπτική.

Γενικά η συνεπεξεργασία είναι η χρήση αποβλήτων ως πρώτης ύλης ή ως πηγής ενέργειας για την αντικατάσταση τόσο των φυσικών ορυκτών πόρων όσο και των ορυκτών καυσίμων. Η συνεπεξεργασία των αποβλήτων στη βιομηχανία τσιμέντου παρέχει μέγιστη αντικατάσταση μη ανανεώσιμων υλικών καθόσον καλύπτει υλικά στα οποία η ανακύκλωση δεν είναι πάντα οικονομικά και οικολογικά βιώσιμη επιλογή, ενώ έχει το μοναδικό πλεονέκτημα της καταστροφής πληθώρας επικίνδυνων υλικών που υπάρχουν στα απόβλητα. Εντελώς περιληπτικά οι υψηλές θερμοκρασίες μέσα στην περιστροφική κάμινο (ΠΚ) εξασφαλίζουν μια πλήρη καταστροφή των οργανικών ενώσεων, ολική εξουδετέρωση των όξινων αερίων, ενσωμάτωση βαρέων μετάλλων στη δομή του κλίνκερ και δεν δημιουργούν παραπροϊόντα, όπως υπολειμματική τέφρα [7].

Με δεδομένο ότι η συνεπεξεργασία αποβλήτων αποδεικνύεται κομβικής σημασίας για την αειφόρο ανάπτυξη της βιομηχανίας τσιμέντου, προβάλλει επιτακτικό το θέμα της σωστής διαχείρισης τους, διαχείριση που θα είναι διαφορετική σε κάθε χώρα ανάλογα με τις διατιθέμενες ροές τους. Με γνώμονα την εξασφάλιση ομοιογένειας και σταθερής τροφοδοσίας στη ροή αποβλήτων που θα χρησιμοποιηθεί από τη βιομηχανία τσιμέντου, απαιτείται προ επεξεργασία τους που θα ομαλοποιήσει τη ροή εξασφαλίζοντας σταθερή ποιοτική παροχή χωρίς περιοδικές αυξομειώσεις σε κάποια μεταβλητή. Επιμέρους ενδεικτικές τεχνικές που έχουν χρησιμοποιηθεί κατά περίπτωση είναι η ξήρανση, η άλεση (εκλεκτική ή μη), η ομογενοποίηση καθώς και η προεπιλογή (preselection), τεχνική που έχει μελετηθεί διεξοδικά στο εργαστήριο ΑΑΧ και έχει εφαρμοστεί στην ΙΤ Πτολεμαΐδας [9].

Η ορθολογική διαχείριση των διατιθέμενων αποβλήτων συνέτεινε ώστε η εξοικονόμηση ενέργειας από τη χρήση αποβλήτων από 3% που ήταν το 1990, να φθάσει το 37%, το 2014 με αντίστοιχη μείωση των εκπομπών CO₂ και των αποβλήτων που αποτίθενται στο περιβάλλον [7].

1.2.1 Χρήση εναλλακτικών καυσίμων

Μέχρι τα μέσα της δεκαετίας του 1970 χρησιμοποιήθηκαν στην τσιμεντοβιομηχανία εναλλακτικά υλικά και φθηνά καύσιμα που προέρχονται από βιομηχανικά και αστικά απόβλητα για να μειωθεί το κόστος, ως συνέπεια της σημαντικής αύξησης των τιμών της ενέργειας μετά την πετρελαϊκή κρίση. Στην πραγματικότητα, σε ανταπόκριση των αυξανόμενων τιμών και ελλειμμάτων των ορυκτών καυσίμων, προέκυψε μεγαλύτερη συνειδητοποίηση της κατανάλωσης ενέργειας (θερμικής και ηλεκτρικής ενέργειας) από βαριές βιομηχανικές δραστηριότητες, ιδίως στις βιομηχανικές χώρες. Οι βιομηχανίες παραγωγής με υψηλότερες εντάσεις ενέργειας και πρώτων υλών συγκέντρωσαν μεγάλη εξοικονόμηση απόδοσης με σκοπό να μειώσουν την εξάρτηση από τα ορυκτά καύσιμα, βελτιώνοντας έτσι την παραγωγικότητα των πόρων και ελαχιστοποιώντας τις περιβαλλοντικές επιπτώσεις τους με την πάροδο του χρόνου. Από τα τέλη της δεκαετίας του '80, σύμφωνα με μια προσέγγιση αειφορίας, η χρήση τόσο των εναλλακτικών πρώτων υλών όσο και των καυσίμων αποδείχθηκε χρήσιμη για την παραγωγή περιβαλλοντικών, κοινωνικών και οικονομικών οφελών. Με την αυξανόμενη νομοθετική πίεση για μείωση των εκπομπών αερίων του θερμοκηπίου από την παραγωγή τσιμέντου, η χρήση

εναλλακτικών καυσίμων και η επίδρασή τους στη ρύπανση του περιβάλλοντος και στις διαδικασίες παραγωγής τόνωσαν την ανάπτυξη μεγαλύτερου επιστημονικού και βιομηχανικού ενδιαφέροντος [10-12].

Παραδοσιακά, ο άνθρακας έχει χρησιμοποιηθεί ως βασικό καύσιμο για την παραγωγή κλίνκερ. Παρόλα αυτά, χρησιμοποιείται επίσης ευρύ φάσμα άλλων καυσίμων, όπως ο οπτάνθρακας πετρελαίου (petcoke), το φυσικό αέριο και πιο παλιά, υγρά καύσιμα (κυρίως μαζούτ). Η χρήση εναλλακτικών καυσίμων (AFs) στις γραμμές ασβεστοποίησης άρχισε στα μέσα της δεκαετίας του 1980 και ενσωματώθηκε πολύ γρήγορα στο στάδιο προ-ασβεστοποίησης. Το 2004 στην Ευρώπη χρησιμοποιήθηκαν ως καύσιμα σε τσιμεντοβιομηχανίες 6,1 εκατομμύρια τόνοι διαφορετικών τύπων αποβλήτων από τα οποία 1 εκατομμύριο ήταν επικίνδυνα. Τα απόβλητα καυσίμων με επαρκείς θερμαντικές τιμές μπορούν να αντικαταστήσουν τα ορυκτά καύσιμα και να επιτρέψουν την εξοικονόμηση ορυκτών καυσίμων. Ωστόσο, οι κάμινοι πρέπει να είναι κατάλληλοι για την καύση αποβλήτων και οι συνθήκες πρέπει να βελτιστοποιηθούν, προκειμένου να εξασφαλιστεί υψηλή ενεργειακή απόδοση [13].



Εικόνα 1.1: petcoke

Σύμφωνα με την ευρωπαϊκή βιομηχανία τσιμέντου, η υποκατάσταση συμβατικών ορυκτών καυσίμων με εναλλακτικά καύσιμα με βάση τα απόβλητα μπορεί να συμβάλει σημαντικά στην αειφόρο ανάπτυξη, μέσω της μείωσης της παγκόσμιας επιβάρυνσης των αερίων του θερμοκηπίου, όπως οι εκπομπές CO₂. Κατά τη διάρκεια

των διαδικασιών τσιμέντου εκπέμπονται συνολικά 0,83 τόνοι CO₂ ανά τόνο προϊόντος (80% του τελικού προϊόντος είναι κλίνκερ). Η ποσότητα αυτή προέρχεται από την εξανθράκωση (0,45 τόνους / τόνο προϊόντος), την καύση του άνθρακα (0,28 τόνους / τόνο προϊόντος) και την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας σε μονάδες ηλεκτροπαραγωγής με καύση άνθρακα (0,1 τόνου / τόνο προϊόντος). Επομένως, η χρήση εναλλακτικών καυσίμων για την παραγωγή κλίνκερ τσιμέντου έχει βεβαίως μεγάλη σημασία και αποτελεί ελκυστική εναλλακτική λύση σε σύγκριση με τα μη ανανεώσιμες ορυκτά καύσιμα. Έτσι, μια από τις κύριες στρατηγικές μέσω των οποίων η βιομηχανία τσιμέντου μπορεί να συμβάλει στη μείωση των εκπομπών CO₂ είναι η αντικατάσταση των ορυκτών καυσίμων που χρησιμοποιούνται στις καμίνους τσιμέντου με τα καύσιμα που παράγονται από τα απόβλητα. Επιπλέον, σύμφωνα με τις βέλτιστες διαθέσιμες τεχνικές (BAT), ένα έγγραφο αναφοράς για την παραγωγή τσιμέντου, οι κύριες εκπομπές από την παραγωγή τσιμέντου είναι οι εκπομπές στον αέρα από το σύστημα καμίνων, οι οποίες απορρέουν από τις χημικές αντιδράσεις που αφορούν τις πρώτες ύλες και την καύση των καυσίμων. Τα κυριότερα συστατικά των αερίων εξόδου από μια κάμινο τσιμέντου είναι το άζωτο που προέρχεται από την καύση του αέρα, το CO₂ από την πύρωση του CaCO₃ και την καύση καυσίμου, οι υδρατμοί από την καύση, τις πρώτες ύλες και την περίσσεια οξυγόνου. Η αξιοποίηση των αποβλήτων στη βιομηχανία τσιμέντου, κυρίως ως εναλλακτικά καύσιμα, συμβιβάζεται με τις γενικές αρχές διαχείρισης των αποβλήτων και με τις αρχές της αειφόρου ανάπτυξης που έχει θέσει η Ευρωπαϊκή Ένωση καθώς επίσης και με τις υφιστάμενες πολιτικές της ΕΕ για την ενεργειακή απόδοση, την κλιματική αλλαγή και τη διαχείριση αποβλήτων. Μπορεί να συμβάλει επίσης στην επίτευξη των στόχων που τέθηκαν στην Ατζέντα 21 της Συνόδου Κορυφής για τη Γη στο Ρίο ντε Τζανέιρο (1992), στη Διακήρυξη του Γιοχάνεσμπουργκ για την Αειφόρο Ανάπτυξη (2002) και στους Αναπτυξιακούς Στόχους της Χιλιετίας [14].

Η επαναχρησιμοποίηση των αποβλήτων ως εναλλακτικά καύσιμα μπορεί να καταστήσει τα απόβλητα επαναχρησιμοποιήσιμα ή ανακτήσιμα. Ως εκ τούτου, η αντικατάσταση ορισμένων συμβατικών ορυκτών καυσίμων με εναλλακτικά καύσιμα φέρνει οικολογικά και οικονομικά οφέλη. Τα οφέλη από τη χρήση εναλλακτικών καυσίμων στη βιομηχανία τσιμέντου περιλαμβάνουν τη μείωση της χρήσης μη ανανεώσιμων συμβατικών ορυκτών καυσίμων, όπως ο άνθρακας και το πετρελαιο, καθώς και οι περιβαλλοντικές επιπτώσεις που συνδέονται με την εξόρυξη άνθρακα.

Επιπλέον, η χρήση εναλλακτικών καυσίμων μεγιστοποιεί την ανάκτηση ενέργειας, συμβάλλει στη μείωση των εκπομπών, όπως είναι τα αέρια του θερμοκηπίου, αντικαθιστώντας τη χρήση ορυκτών καυσίμων με υλικά που διαφορετικά θα έπρεπε να αντιμετωπίζονται ως απόβλητα, με αντίστοιχες εκπομπές και τελικά κατάλοιπα. Επιπλέον, η χρήση εναλλακτικών καυσίμων μεγιστοποιεί την ανάκτηση του μη καύσιμου μέρους αυτών και (μειώνει) τη διάθεση σκωρίας ή τέφρας, καθώς το ανόργανο μέρος τους ενσωματώνεται και υποκαθιστά πρώτες ύλες στο τσιμέντο [15].

Ο όρος εναλλακτικά καύσιμα αναφέρεται σε απόβλητα που χρησιμοποιούνται για συν-επεξεργασία. Τέτοια απόβλητα περιλαμβάνουν συνήθως πλαστικά και χαρτιά από εμπορικές και βιομηχανικές δραστηριότητες, απόβλητα ελαστικών, χρησιμοποιημένα ορυκτέλαια, απορρίμματα βιομάζας, απόβλητα κλωστοϋφαντουργικών προϊόντων, επικίνδυνα βιομηχανικά απόβλητα (π.χ. Επειδή ορισμένα υλικά έχουν τόσο χρήσιμο μεταλλικό περιεχόμενο όσο και ανάκτηση θερμιδικής αξίας, η διάκριση μεταξύ εναλλακτικών καυσίμων και πρώτων υλών δεν είναι πάντοτε σαφής). Για παράδειγμα, η ιλύς καθαρισμού λυμάτων έχει χαμηλή αλλά σημαντική θερμιδική αξία και η τέφρα από την καύση της περιέχει χρήσιμα ορυκτά για τη μήτρα κλίνκερ.

Το μεγάλο δυναμικό για την εξοικονόμηση ενέργειας και τη μείωση των εκπομπών αερίων του θερμοκηπίου (τσιμεντοβιομηχανία) συνδέεται με την αντικατάσταση των παραδοσιακών καυσίμων με ουδέτερα από άνθρακα υλικά, όπως η γεωργική βιομάζα ή τα αστικά στερεά απόβλητα. Τα υλικά αποβλήτων μπορούν να εισαχθούν στη διαδικασία παραγωγής τσιμέντου απευθείας στην κάμινο ή ακολουθώντας μια φάση αεριοποίησης με την καύση του παραγόμενου αερίου. Και στις δύο περιπτώσεις, πρέπει να τηρούνται συγκεκριμένες προϋποθέσεις σχετικά με τις κανονιστικές απαιτήσεις [16].

Τα βασικά κριτήρια που ελέγχονται για να θεωρηθεί ένα υλικό ως καύσιμο είναι: η φυσική κατάσταση του καυσίμου (στερεό, υγρό, αέρια), η περιεκτικότητα σε Na, K, Cl, S, η τοξικότητα (οργανικές ενώσεις, βαρέα μέταλλα) και η περιεκτικότητα σε τέφρα και πτητικά, η θερμαντική αξία ($\geq 14,0$ MJ / kg), η περιεκτικότητα σε χλώριο (<0,2%), σε θείο (<2,5%), σε πολυχλωροδιφαινύλια (PCBs) σε βαρέα μέταλλα (<2500 ppm - εκ των οποίων: υδράργυρος (Hg) <10 ppm και ολικό κάδμιο (Cd), θάλλιο (Tl)

<100 ppm), η περιεκτικότητα σε υγρασία, οι φυσικές ιδιότητες (πυκνότητα, ομοιογένεια) καθώς και οι εκπομπές που απελευθερώνονται [17].

Σύμφωνα με τη διαδικασία παραγωγής κλίνκερ, η χρήση εναλλακτικών συστατικών, τα οποία συμβάλλουν στον έλεγχο του χρόνου πήξης του τσιμέντου ή έχουν ιδιότητες τσιμέντου από μόνα τους (σκωρία υψικαμίνου) ή επηρεάζουν τη συνοχή του τσιμεντοκονιάματος, είναι εξαιρετικά σημαντική μειώνοντας τις περιβαλλοντικές επιπτώσεις. Αυτό σημαίνει ότι μπορούν να μειώσουν την ποσότητα ενεργού κλίνκερ που απαιτείται για κάθε τόνο τσιμέντου και να προκαλέσουν περαιτέρω μείωση των εκπομπών CO₂ ανά τόνο. Συνεπώς, τα εναλλακτικά καύσιμα πρέπει να χρησιμοποιούνται σε ποσότητες και αναλογίες με άλλες πρώτες ύλες, προκειμένου να επιτευχθεί η επιθυμητή ισορροπία της σύνθεσης του υλικού στο προϊόν καμίνου και η χρήση τους πρέπει να ακολουθεί ορισμένους βασικούς κανόνες που εξασφαλίζουν τόσο τη μείωση των εκπομπών όσο και τη μείωση των επιπτώσεων από τη λειτουργία της καμίνου. Αυτοί οι κανόνες περιλαμβάνουν την τροφοδοσία εναλλακτικών καυσίμων στις πιο κατάλληλες ζώνες της καμίνου, τροφοδοτώντας με υλικά που περιέχουν πολύ πτητική ύλη στη ζώνη υψηλής θερμοκρασίας και αποφεύγοντας υλικά που περιέχουν ρύπους, όπως ο υδράργυρος, επειδή οι κάμινοι δεν μπορούν να τα διατηρήσουν και συχνά παρακολουθούν τις εκπομπές [14].

Η χημική σύνθεση του εναλλακτικού καυσίμου είναι ένας από τους παράγοντες που επηρεάζουν τον κατασκευαστή τσιμέντου να επιλέξει ένα συγκεκριμένο εναλλακτικό καύσιμο για το εργοστάσιό του. Για παράδειγμα, η υψηλή περιεκτικότητα σε άνθρακα, η υψηλή θερμαντική ισχύς και η χαμηλή περιεκτικότητα σε υγρασία καθιστούν το TDF (Tire Derived Fuel) ένα από τα πλέον χρησιμοποιούμενα εναλλακτικά καύσιμα στη βιομηχανία τσιμέντου σε όλο τον κόσμο. Επιπλέον, οι τιμές θέρμανσης του ελαστικού είναι υψηλότερες από αυτές του ασφαλτούχου άνθρακα. Ωστόσο, τα ελαστικά έχουν ορισμένους περιορισμούς όταν εισάγονται απευθείας στην κάμινο, λόγω της μεγάλης ποσότητας Zn που παραμένει στην τέφρα, η οποία μπορεί να τροποποιήσει δραματικά τη σύνθεση τσιμέντου. Λόγω αυτού του προβλήματος προτείνεται η αναλογία αντικατάστασης κάτω του 30% για το καύσιμο της καμίνου. Η χρήση του RDF ως εναλλακτικού καυσίμου μειώνει τις εκπομπές CO₂ περίπου 1,16kg/kg κλίνκερ, ενώ η χρήση του BS μειώνει τις εκπομπές NO_x [16], [17].

1.2.2 Αντικατάσταση κλίνκερ στο μέγιστο δυνατό βαθμό με συμπληρωματικά τσιμεντοειδή υλικά χαμηλής περιεκτικότητας σε άνθρακα (SCMs).

Συμπληρωματικά τσιμεντοειδή υλικά (SCM) έχουν χρησιμοποιηθεί ευρέως στη βιομηχανία σκυροδέματος λόγω των περιβαλλοντικών και οικονομικών ωφελειών τους. Εκτιμάται ότι η τέφρα, το πιο διαδεδομένο SCM στη Βόρεια Αμερική, χρησιμοποιείται σε περισσότερο από το μισό από το σύνολο του σκυροδέματος που παράγεται στις Ηνωμένες Πολιτείες. Εντούτοις, έχουν προκύψει ανησυχίες σχετικά με τη μελλοντική διαθεσιμότητα ιπτάμενης τέφρας λόγω της εμφύτευσης διατάξεων ελέγχου της ρύπανσης σε μονάδες καύσης άνθρακα το οποίο μπορεί να επηρεάσει τη σύνθεση (και κατά συνέπεια την ποιότητα). Ως εκ τούτου, πρέπει να διερευνηθούν πιθανά υλικά που παρουσιάζουν παρόμοιες ή καλύτερες επιδόσεις, σε σύγκριση με τα μείγματα με ιπτάμενη τέφρα. Τα φυσικά συμπληρωματικά υλικά τσιμέντου (SCMs) (γνωστά και ως ηφαιστειακές ποζολάνες) παρέχουν πολλά οφέλη στην υποδομή μεταφορών και στη βιομηχανία κατασκευών λόγω της διαθεσιμότητας, της οικονομικής απόδοσης όταν είναι άμεσα διαθέσιμα, των μακροπρόθεσμων μηχανικών ιδιοτήτων και της αντοχής. Σύμφωνα με τη γεωλογική έρευνα των ΗΠΑ (USGS) το 2011, οι Ηνωμένες Πολιτείες είχαν αποθεματικό περλίτη 50 εκατομμυρίων τόνων με τα κύρια μεταλλεύματα στην Αριζόνα, την Καλιφόρνια, το Αϊντάχο, τη Νεβάδα, το Νέο Μεξικό και το Όρεγκον. Σύμφωνα με την Αμερικανική Γεωλογική Έρευνα 2012, 250 εκατομμύρια έως 1 δισεκατομμύριο τόνοι ελαφρόπετρας είναι διαθέσιμα στις δυτικές και τις μεγάλες πεδιάδες. Το 2011, ένδεκα εταιρείες στις Ηνωμένες Πολιτείες παρήγαγαν 539.000 τόνους ελαφρόπετρας μέσω ανοικτών μεθόδων [18].

Η υποκατάσταση πρώτων υλών με διάφορα υλικά φορείς CaO, συμβάλει επίσης καθοριστικά τόσο στη μείωση των εκπομπών CO₂ (καθόσον το 60% τους αποδίδεται στη διάσπαση των ανθρακικών αλάτων) όσο και στη μείωση της εκμετάλλευσης των λατομείων εξοικονομώντας με τον τρόπο αυτό πρώτες ύλες για τις επερχόμενες γενιές. Ο ασβεστόλιθος μπορεί επιτυχώς μερικώς να αντικατασταθεί (και αυτό σε κάποιον ποσοστό ήδη γίνεται) από μεγάλη γκάμα υλικών όπως είναι επιλεγμένα απόβλητα και βιομηχανικά παραπροϊόντα, ενώ πολλά από αυτά τα υλικά, όπως διάφορες λάσπες, έχουν και επιπροσθέτως και θερμογόνο δύναμη. Στα απόβλητα περιλαμβάνονται και τα απόβλητα από κατεδαφίσεις κτιρίων από τα οποία σημαντικό μέρος είναι σκυρόδεμα. Έχει αποδειχθεί ότι τα υλικά αυτά μετά από θρυμματισμό τους μπορούν να

χρησιμοποιηθούν αντικαθιστώντας τον ασβεστόλιθο, παράλληλα με την πιο διαδεδομένη χρήση τους ως αδρανή σε νέα σκυροδέματα. Η χρήση και η έρευνα για παρόμοια υλικά μπορεί να ενταθεί εν όψει του 2050, υπόκειται όμως σε αρκετούς περιορισμούς, τόσο οικονομικής φύσεως (θα πρέπει η πηγή των υλικών αυτών να είναι σε κοντινή απόσταση από το εργοστάσιο, ώστε να ελαχιστοποιηθεί το κόστος μεταφοράς) όσο και ποιοτικούς (θα πρέπει να μην υπάρχουν στοιχεία στη μάζα των αποβλήτων τα οποία θα υποβαθμίσουν την ποιότητα του τσιμέντου). Στην υποκατάσταση των πρώτων υλών περιλαμβάνεται και η υποκατάσταση της φυσικής γύψου με φορείς θειικού ασβεστίου όπως είναι το προϊόν της αποθείωσης των ενεργειακών μονάδων τόσο με ασβεστόλιθο (FGD Gypsum) όσο και με CaO ή ξηρόCa(OH)₂ (SDAP). Η ομοιογένεια στη σύσταση των διατιθέμενων υλικών είναι πάντοτε ζητούμενο στη βιομηχανία τσιμέντου και το κόστος πιθανών διατάξεων ομογενοποίησης και γενικότερα προ επεξεργασίας των υλικών θα πρέπει να προσμετρείται. Τέλος για τη προσθήκη παρόμοιας φύσης υλικών θα πρέπει να υπάρχει και σχετική νομοθεσία [19].

Η μερική υποκατάσταση του κλίνκερ είναι η δράση που χρονικά είναι η πιο διαδεδομένη καθόσον η συνάλεση κλίνκερ με ποζολάνες αλλά και άλλα παρόμοιας φύσης υλικά προβλεπόταν ήδη από τα τέλη της δεκαετίας του '70. Η υποκατάσταση αυτή του κλίνκερ και η συνεπαγόμενη μείωση του λόγου κλίνκερ/τσιμέντο (K/T) συγκεντρώνει το σύνολο σχεδόν των εκφάνσεων αειφορίας καθόσον: i) εξοικονομείται ενέργεια ii) εξοικονομούνται πρώτες ύλες iii) μειώνονται οι εκπομπές CO₂ και iv) αξιοποιούνται παραπροϊόντα που διαφορετικά θα αποτίθεντο στο περιβάλλον. Η χρήση των υλικών αυτών γίνεται πάντα στο πλαίσιο της συμμόρφωσής τους με τα ισχύοντα πρότυπα (για την Ευρώπη το εναρμονισμένο EN 197-1) στα οποία και προβλέπονται πολλοί τύποι τσιμέντων η επιλογή των οποίων συναρτάται με τα επιθυμητά πεδία εφαρμογής του τσιμέντου και του σκυροδέματος. Έτσι οι διαφορετικοί τύποι τσιμέντου με διαφορετικό λόγο K/T, έχουν διαφορετικές ιδιότητες στις οποίες μεταξύ άλλων περιλαμβάνονται ο χρόνος ανάπτυξης αρχικών και τελικών αντοχών, η αντίσταση σε διαφορετικά περιβάλλοντα, ο ρυθμός έκλυσης θερμότητας ενυδάτωσης καθώς και η εργασιμότητα του τσιμεντοπολτού. Ο διαφορετικός λόγος K/T βεβαίως συνεπάγεται διαφορετικά πεδία εφαρμογής όλα όμως στο πνεύμα της ανάπτυξης ανθεκτικών για 50 τουλάχιστον χρόνια σκυροδεμάτων που είναι και το κλειδί για την αειφορία των κατασκευών. Κάθε χώρα προσαρμόζει τα υπάρχοντα δυνητικά χρησιμοποιήσιμα υλικά

της και το ποσοστό που τελικά θα χρησιμοποιηθεί από καθένα εξαρτάται και από τη συμμόρφωση με διάφορα ποιοτικά κριτήρια. Με διακύμανση από το 95% (στα παλαιότερα OPC ή στα CEM I με βάση το EN 1971) στο 5% (σε ένα τύπο του EN), ο λόγος K/T στην Ευρώπη ήταν προ 10ετίας στο 78% και το 2014 κινείτο στα 73.7%. Για το μέλλον εκτιμάται ότι θα κινηθεί περί το 70% γεγονός που συνεπάγεται περαιτέρω μείωση των εκπομπών κατά 4%. Δύσκολα όμως θα μειωθεί περισσότερο καθόσον οι τοπικές αγορές στρέφονται προς κατασκευές που απαιτούν ταχύτερους ρυθμούς ανάπτυξης αντοχών [7].

Η μελέτη των νέων τσιμέντων και ιδίως αυτών με χαμηλές ή πολύ χαμηλές εκπομπές CO₂ που συνεπάγονται και αντίστοιχες μικρότερες ενεργειακές απαιτήσεις, είναι το αντικείμενο των ερευνητικών προσπαθειών μεγάλων Ευρωπαϊκών ερευνητικών κέντρων που ασχολούνται με το τσιμέντο. Μεταξύ άλλων αντιμετωπίζεται η δημιουργία και μελέτη ιδιοτήτων κονιών όπως οι θειοαλουμινικές βελτιτικές, γεωπολυμερή και άλλες. Χαρακτηριστικό των νέων αυτών τσιμέντων είναι ότι δεν έχουν ακόμα διεξοδικά διερευνηθεί ούτε για τη συμπεριφορά τους σε βάθος χρόνου ούτε ακόμα για την οικονομική βιωσιμότητα τους (τα αποθέματα πρώτων υλών είναι αβέβαια και εκτιμώνται μικρά για τα μεγέθη μιας τσιμεντοβιομηχανίας). Παρά τις διαφαινόμενες προοπτικές τους ειδικά στο θέμα της συμβολής στην αειφορία, οι προοπτικές χρήσης τους στο άμεσο μέλλον περιορίζονται σε μη δομικές εξειδικευμένες εφαρμογές και ένα μερίδιο 5% της συνολικής παραγωγής τσιμέντου δηλαδή 11 εκατομμύρια τόνοι αναμένεται να καλυφθεί από παρόμοιας φύσης νέα τσιμέντα. Εν όψει του 2050 θα πρέπει να ενταθεί η έρευνα όσον αφορά την ανθεκτικότητά τους, να πεισθεί η αγορά για τα πεδία εφαρμογής τους και να πεισθεί και ο δομικός τομέας να τα ενσωματώσει στα προϊόντα του [20].

1.3 Μείωση κατανάλωσης θερμικής ενέργειας

Μεταξύ των βιομηχανιών, η μη μεταλλική βιομηχανία αναφέρθηκε ως ο τρίτος μεγαλύτερος χρήστης ενέργειας και αντιπροσώπευε περίπου το 12% της παγκόσμιας κατανάλωσης ενέργειας. Μέσα σε αυτό το τμήμα, η βιομηχανία τσιμέντου είχε την πλειοψηφία της χρήσης με 8,5-12%. Η Διοίκηση Πληροφοριών Ενέργειας των ΗΠΑ (EIA) χαρακτήρισε τη βιομηχανία τσιμέντου ως την πιο ενεργειακή ενότητα μεταξύ

των βιομηχανιών παραγωγής και οι προβλέψεις εκτιμούν ότι η συμβολή της στην κατανάλωση ενέργειας αναμένεται να αυξηθεί τα επόμενα χρόνια. Ο Διεθνής Οργανισμός Ενέργειας (IEA) στην έκθεσή τους θέτει ως στόχο τη σημαντική μείωση της ενεργειακής κατανάλωσης αυτής της βιομηχανίας έως το 2025 [21-22].

Πολλές από τις μελέτες επικεντρώθηκαν στις ενεργειακές εκτιμήσεις της βιομηχανίας τσιμέντου για την αξιολόγηση και στη συνέχεια για τον προσδιορισμό της πιθανής εξοικονόμησης ενέργειας. Οι εκθέσεις αυτές απέδειξαν ότι η εξοικονόμηση κυμάνθηκε μεταξύ 20% και 50%, λαμβάνοντας υπόψη τη βελτιστοποίηση των υφιστάμενων κυκλωμάτων, την αξιολόγηση των πιθανών επενδύσεων και τις αλλαγές στις στρατηγικές ελέγχου στη συνολική παραγωγική αλυσίδα [23-25].

Η παραγωγή τσιμέντου είναι μια διαδικασία που συνδυάζει ποικιλίες μονάδων που περιλαμβάνουν χειρισμό πρώτων υλών, πυρομεταλλουργία και ελάττωση μεγέθους. Η ελάττωση είναι υπεύθυνη για το 60% περίπου της συνολικής χρήσης ηλεκτρικής ενέργειας ενώ οι παγκόσμιες ενεργειακές εκτιμήσεις δείχνουν επίσης ότι η χρησιμοποιείται ως ενέργεια υψηλής απόδοσης και ότι είναι υπεύθυνη για το 2-4% της παγκόσμιας κατανάλωσης ενέργειας. Δεδομένου ότι καταναλώνεται σημαντική ποσότητα ενέργειας στον τομέα αυτό, πρέπει να δοθεί έμφαση στη μείωση αυτής, όπου θα μπορούσαν να εξεταστούν διάφορες εναλλακτικές λύσεις. Αυτά μπορεί να είναι είτε με την καινοτομία ενός νέου προϊόντος είτε με μια βελτιστοποίηση της διαδικασίας που μπορεί να επιτευχθεί με την αντικατάσταση των παλαιών τεχνολογιών ή τη βελτιστοποίηση των συνθηκών λειτουργίας / φύλλων ροής της παραγωγής. Ο Διεθνής Οργανισμός Ενέργειας το 2015 κατέληξε στο συμπέρασμα ότι, μόνο η μετατόπιση της τεχνολογίας δεν θεωρήθηκε επαρκής για εξοικονόμηση ενέργειας, επομένως έπρεπε επίσης να εξεταστεί η καινοτομία / βελτίωση των προϊόντων ή άλλες εναλλακτικές λύσεις [26].

Είναι γνωστό ότι η διαδικασία πύρωσης του ασβεστολίθου, ως ιδιαίτερως ενδόθερμη αντίδραση, είναι η κύρια διεργασία κατανάλωσης ενέργειας, ενώ οι αντιδράσεις κλινκεροποίησης 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)
6. 3100-4200 MJ/ t κλίνκερ για κατακόρυφες φρεατώδεις καμίνους.

Στον Πίνακα 1.3 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 στις 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 καταρχήν 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 κλινκεροποίησης του μείγματος των πρώτων υλών. Η θερμότητα για τη λειτουργία της περιστροφικής καμίνου και την επιτέλεση των αντιδράσεων κλινκεροποίησης προκύπτει από την καύση των χρησιμοποιούμενων καυσίμων [27].

Πίνακας 1.3: Ενεργειακές απαιτήσεις στην 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

Για τη μείωση της κατανάλωσης ενέργειας, συνίσταται στη χρήση καμίνου ξηρής διεργασίας με πολυβάθμια προθέρμανση και προασβεστοποίηση. Στο σύστημα καμίνου του τύπου αυτού, τα απαέρια και η ανακτώμενη πλεονάζουσα θερμότητα από το ψυγείο μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την προθέρμανση και την προασβεστοποίηση των πρώτων υλών τροφοδοσίας πριν από την εισαγωγή τους στην κάμινο, εξασφαλίζοντας έτσι σημαντική εξοικονόμηση καταναλισκόμενης ενέργειας. Εφαρμόζεται σε νέες μονάδες και σε μεγάλες αναβαθμίσεις, με την επιφύλαξη της περιεκτικότητας των πρώτων υλών σε υγρασία. Για τη μείωση/ελαχιστοποίηση της κατανάλωσης θερμικής ενέργειας, συνίσταται στη χρήση συνδυασμού των ακόλουθων τεχνικών:

- a. Εφαρμογή βελτιωμένων και βελτιστοποιημένων συστημάτων καμίνου, καθώς και ομαλής και σταθερής διεργασίας καμίνου, με λειτουργία κοντά στις καθορισμένες τιμές των παραμέτρων της διεργασίας, με τη χρήση:
 - I. βελτιστοποίησης του ελέγχου της διεργασίας συμπεριλαμβανομένων αυτόματων συστημάτων ελέγχου με υπολογιστή,
 - II. σύγχρονων, σταθμικών συστημάτων τροφοδοσίας με στερεά καύσιμα
 - III. προθέρμανσης και προασβεστοποίησης, στον μέγιστο δυνατό βαθμό, λαμβανομένης υπόψη της υφιστάμενης διάταξης του συστήματος της καμίνου

Εφαρμόζεται γενικά. Για υφιστάμενες καμίνους, η δυνατότητα εφαρμογής της προθέρμανσης και προασβεστοποίησης εξαρτάται από τη διάταξη του συστήματος της καμίνου.

- b. Ανάκτηση του πλεονάσματος θερμότητας από τους καμίνους, ιδίως από τις ζώνες ψύξης αυτών. Συγκεκριμένα, το πλεόνασμα θερμότητας της καμίνου από τη ζώνη ψύξης (θερμός αέρας) ή από τον προθερμαντή μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την ξήρανση πρώτων υλών

Εφαρμόζεται γενικά στην τσιμεντοβιομηχανία. Η ανάκτηση του πλεονάσματος θερμότητας από τη ζώνη ψύξης εφαρμόζεται εκεί όπου χρησιμοποιούνται ψυγεία τύπου σχάρας. Η αποδοτικότητα ανάκτησης που μπορεί να επιτευχθεί είναι περιορισμένη στα περιστροφικά ψυγεία.

- c. εφαρμογή κατάλληλου αριθμού σταδίων κυκλώνα σε συνάρτηση με τα χαρακτηριστικά και τις ιδιότητες των χρησιμοποιούμενων πρώτων υλών και καυσίμων

Τα στάδια προθέρμανσης σε κυκλώνα εφαρμόζονται σε νέες μονάδες και σε μεγάλες αναβαθμίσεις. Ο κατάλληλος αριθμός βαθμίδων κυκλώνα για την προθέρμανση καθορίζεται από τη διακίνηση και την περιεκτικότητα σε υγρασία των πρώτων υλών και των καυσίμων που πρέπει να ξηραίνονται με τη βοήθεια της εναπομένουσας θερμότητας των απαερίων, επειδή οι τοπικές πρώτες ύλες ποικίλλουν σημαντικά ως προς την περιεκτικότητα σε υγρασία ή την εψησιμότητα.

- d. Χρήση καυσίμων με χαρακτηριστικά που επηρεάζουν θετικά την κατανάλωση θερμικής ενέργειας

Η τεχνική εφαρμόζεται γενικά στις καμίνους τσιμέντου με την επιφύλαξη της διαθεσιμότητας καυσίμων και, προκειμένου για υφιστάμενες καμίνους, των τεχνικών δυνατοτήτων έγχυσης του καυσίμου στην κάμινο. Μπορούν να χρησιμοποιηθούν στην τσιμεντοβιομηχανία συμβατικά καύσιμα και καύσιμα από απόβλητα. Τα χαρακτηριστικά των χρησιμοποιούμενων καυσίμων, όπως η επαρκής θερμογόνο δύναμη και η χαμηλή περιεκτικότητα σε υγρασία, επηρεάζουν θετικά την ειδική κατανάλωση ενέργειας της καμίνου.

- e. Κατά την αντικατάσταση συμβατικών καυσίμων με καύσιμα από απόβλητα, χρήση βελτιστοποιημένων και κατάλληλων συστημάτων καμίνου τσιμέντου για την καύση αποβλήτων

Εφαρμόζεται γενικά σε όλους τους τύπους καμίνων τσιμέντου.

- f. ελαχιστοποίηση των ροών «απομάστευσης» (by-pass)

Εφαρμόζεται γενικά στην τσιμεντοβιομηχανία. Η απομάκρυνση της θερμής πρώτης ύλης και του θερμού αερίου οδηγεί σε υψηλότερη ειδική κατανάλωση ενέργειας, της τάξης των 6 – 12 MJ/τόνο κλίνκερ ανά ποσοστιαία μονάδα απομακρυνόμενου αερίου από την είσοδο της καμίνου. Συνεπώς, η ελαχιστοποίηση της χρήσης συστημάτων «απομάστευσης» αερίου επηρεάζει θετικά την κατανάλωση ενέργειας [28].

1.4 Δέσμευση και αποθήκευση CO₂

Σύμφωνα με την Ένωση Δέσμευσης και Αποθήκευσης άνθρακα, η CCS (Carbon Capture & Storage) είναι "μια τεχνολογία που μπορεί να δεσμεύσει μέχρι και το 90% των εκπομπών CO₂ που παράγονται από τη χρήση ορυκτών καυσίμων στην παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας και στις βιομηχανικές διεργασίες, εμποδίζοντας το CO₂ να εισέλθει στην ατμόσφαιρα".

Η CCS έχει πιθανές εφαρμογές σε ευρύ φάσμα έργων όπως ηλεκτροπαραγωγής, βιομηχανικά και αυτόνομα. Υπάρχουν τρία στάδια που είναι σχετικά με τα θέματα υποδομής όταν μιλάμε για CCS. Αυτά περιλαμβάνουν τη δέσμευση του CO₂, είτε πριν είτε μετά την καύση του καυσίμου, τη μεταφορά του CO₂ σε κατάλληλο χώρο αποθήκευσης και τη διαδικασία αποθήκευσης του CO₂ σε κατάλληλο γεωλογικό σχηματισμό[29].

1.4.1 Δέσμευση άνθρακα

Υπάρχουν πολλά τεχνολογικά ευρήματα που αναπτύσσονται προς το παρόν για τη δέσμευση του CO₂, με ένα μεγάλο ποσοστό αυτών να είναι σε ένα υψηλό επίπεδο ετοιμότητας. Για βιομηχανικές εφαρμογές, το CO₂ μπορεί να διαχωριστεί με διάφορους τρόπους, πριν, μετά ή και κατά την παραγωγή CO₂. Στην περίπτωση της προ-καύσης,

το CO₂ διαχωρίζεται από το H₂ (υδρογόνο), στην περίπτωση μετά την καύση, το CO₂ διαχωρίζεται από το N₂ (άζωτο) ενώ κατά την καύση το CO₂ διαχωρίζεται από το νερό (νερό) με καύση υδρογονανθράκων σε καθαρό οξυγόνο.

Η περίπτωση μετά την καύση είναι η πιο ανεπτυγμένη από τις τρεις, μπορεί να εφαρμοστεί σε μεγάλης κλίμακας υλοποιήσεις και προτιμάται για την μετατροπή. Κατά τη διάρκεια της δέσμευσης μετά την καύση, το CO₂ διαλύεται σε διάλυμα διαλύτη και συνδέεται χημικά ή φυσικά με τον διαλύτη, ανάλογα με τον τύπο διαλυτών που χρησιμοποιούνται. Το προηγούμενο δίνει μια υψηλότερη εκλεκτικότητα και χαμηλότερες απώλειες υδρογονανθράκων, αλλά η αναγέννηση του διαλύτη είναι πολύ πιο δύσκολη. Η τεχνολογία αυτή θεωρήθηκε ώριμη ακόμη και το 2005 (IPCC, 2005) με περαιτέρω προόδους να έχουν γίνει από άποψη της επεκτασιμότητας της τεχνολογίας. Ωστόσο, υπάρχει απόδειξη ότι το διάλυμα αμίνης που χρησιμοποιείται ως διαλύτης μπορεί να έχει δυσμενείς επιπτώσεις στο περιβάλλον και δημόσια υγεία, εάν δεν αντιμετωπιστεί σωστά [30].

Η περίπτωση της προ-καύσης μετατρέπει τα ορυκτά καύσιμα στη σύνθεση αερίου, υδρογόνο και μονοξειδίου άνθρακα πριν από μια αντίδραση μετατόπισης νερού-αερίου (η αντίδραση του μονοξειδίου του άνθρακα με νερό) σχηματίζει υδρογόνο και CO₂. Το υδρογόνο στη συνέχεια καθαρίζεται και μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως καύσιμο και το CO₂ μπορεί στη συνέχεια να δεσμευτεί. Το αέριο σύνθεσης χρησιμοποιείται στη συνέχεια ως καύσιμο για παροχή ενέργειας. Το πρώτο πλήρως ενσωματωμένο σύστημα μεγάλης κλίμακας προ-καύσης με βάση άνθρακα ήταν η μονάδα ηλεκτροπαραγωγής Kemper County-Mississippi στις ΗΠΑ. Το έργο ανακοινώθηκε για πρώτη φορά το 2006, αλλά άρχισε να λειτουργεί τον Αύγουστο του 2016. Ωστόσο, από τότε που άρχισαν οι εργασίες υπάρχουν πολλά τεχνικά και οικονομικά ζητήματα. Το κόστος του εργοστασίου έχει αυξηθεί από τα προβλεπόμενα 1,8 δισ. στα 7,5 δισ. δολάρια. Αυτό οδήγησε τους χειριστές της εγκατάστασης να σταματήσουν τη λειτουργία στην διαδικασία της φάσης της αεριοποίησης και το εργοστάσιο θα τροφοδοτείται με φυσικό αέριο [31].

Στην καύση με οξυγόνο, ο αέρας αντικαθίσταται από οξυγόνο κατά την καύση του καυσίμου. Στις περισσότερες εφαρμογές, το οξυγόνο αραιώνεται με ανακυκλωμένα καυσαέρια για τη μείωση της θερμοκρασίας καύσης και για να αυξήσει τον όγκο ώστε να ωθήσει την ενέργεια μέσω των λειτουργιών μεταφοράς θερμότητας. Η καύση με

οξυγόνο είναι η λιγότερο ανεπτυγμένη από τις τρεις επιλογές και δεν έχει ακόμη εμπορευματοποιηθεί, θέτοντας επομένως μεγαλύτερο τεχνικό κίνδυνο σε σχέση με τις άλλες δύο επιλογές[29].

1.4.2 Μεταφορά άνθρακα

Στη συνέχεια, το διοξείδιο του άνθρακα μεταφέρεται με αγωγό ή με πλοίο για ασφαλή αποθήκευση. Εκατομμύρια τόνοι διοξειδίου του άνθρακα μεταφέρονται ήδη ετησίως για εμπορικούς σκοπούς από οδικά δεξαμενόπλοια, πλοία και αγωγούς. Οι Η.Π.Α. έχουν τετραετή εμπειρία στην μεταφορά διοξειδίου του άνθρακα με αγωγούς για ενισχυμένα έργα ανάκτησης πετρελαίου [32].

Υπάρχει σημαντική προοπτική για την ανάπτυξη της τοπικής και περιφερειακής υποδομής αγωγών CCS, η οποία οδηγεί σε «συστοιχίες» CCS στις οποίες θα μπορούσαν να εντοπιστούν βιομηχανίες με ένταση εκπομπών CO₂. Η ανάπτυξη συνεργατικών σχηματισμών, όπου η υποδομή μπορεί να μοιραστεί από διάφορες βιομηχανικές πηγές εκπομπών διοξειδίου του άνθρακα, θα έχει ως αποτέλεσμα τον αποδοτικότερο από πλευράς κόστους τρόπο για την ανάπτυξη της υποδομής CCS και τελικά χαμηλότερο κόστος για τους καταναλωτές. (Εάν υπάρξει μια συντονισμένη επένδυση σε μια κοινή υποδομή μεταφοράς αγωγών θα μειωθεί σημαντικά το κόστος εφαρμογής της CCS για μεμονωμένα έργα.) Η μεταφορά του διοξειδίου του άνθρακα από τη ναυτιλία είναι η πιο αποδοτική μορφή μεταφοράς CO₂ σε αποστάσεις μεγαλύτερες από 2400 χιλιόμετρα (IEA, 2016). Η διαδικασία μεταφοράς είναι πολύ παρόμοια με τη ναυτιλία LPG που παράγεται από την επεξεργασία φυσικού αερίου και είναι τώρα μια ώριμη τεχνολογία με πείρα στις Ηνωμένες Πολιτείες και τη Βόρεια Θάλασσα. Σε σύγκριση με τους αγωγούς, η ναυτιλία προσφέρει πολύ μεγαλύτερη ευελιξία σε σχέση με τον όγκο του μεταφερόμενου CO₂, καθώς οι αγωγοί πρέπει να διατηρούν σταθερή πίεση. Ως εκ τούτου, αντιπροσωπεύει μια καλή επιλογή για την κατασκευή κόμβων CO₂ πριν είναι έτοιμοι να συνδεθούν με υποδομές αγωγών (IEA, 2016). Επομένως, η μεταφορά CO₂ μπορεί να λειτουργήσει ως τεχνολογία μετάβασης, έτσι ώστε οι επιχειρήσεις να μπορούν να αρχίσουν να δεσμεύουν το διοξείδιο του άνθρακα πριν συμφωνηθεί μια κοινή υποδομή αγωγών [29].

1.4.3 Αποθήκευση άνθρακα

Το δεσμευμένο CO₂ αποθηκεύεται με έγχυση στη γεωλογική υποεπιφάνεια, απομονώνοντάς το μακροπρόθεσμα από την ατμόσφαιρα. Θεωρητικά, αυτή η διαδικασία είναι ανάλογη με το φυσικό αέριο που ήταν παγιδευμένο σε δεξαμενές υδρογονανθράκων για εκατομμύρια χρόνια πριν από οποιαδήποτε πρόσφατη εκχύλιση. Υπάρχουν δύο μεγάλες κατηγορίες κατάλληλου γεωλογικού τόπου για την αποθήκευση CO₂, οι οποίες είναι: παλαιά πεδία ορυκτών καυσίμων και υδροφόροι ορίζοντες με αναμενόμενο ελάχιστο βάθος 800 μέτρων, όπου η θερμοκρασία και οι πιέσεις περιβάλλοντος είναι επαρκώς υψηλές ώστε να διατηρούν το CO₂ σε υγρή ή υπερκρίσιμη κατάσταση. Οι κατάλληλες θέσεις πρέπει να είναι επαρκώς πορώδεις και διαπερατές ώστε να επιτρέπουν την έγχυση του CO₂ με τον επιθυμητό ρυθμό και να μπορούν να συγκρατούν τον επιθυμητό όγκο. Το CO₂ εμποδίζεται να μεταναστεύσει από τη δεξαμενή αποθήκευσης μέσω ενός συνδυασμού φυσικών και γεωφυσικών μηχανισμών παγίδευσης (IPCC, 2005). Οι τεχνολογίες που χρησιμοποιούνται για την έγχυση του CO₂ είναι παρόμοιες με αυτές που χρησιμοποιούνται στη βιομηχανία πετρελαίου και φυσικού αερίου. Εκτός από τον εξοπλισμό γεώτρησης και έγχυσης, οι τεχνολογίες μέτρησης και παρακολούθησης είναι απαραίτητες για την παρακολούθηση της υπόλοιπης χωρητικότητας του χώρου αποθήκευσης και της συμπεριφοράς του CO₂. Μόλις ολοκληρωθεί η φάση της έγχυσης, το φρεάτιο θα πρέπει να σφραγισθεί χρησιμοποιώντας ένα κατάλληλο πώμα (συνήθως τσιμεντοειδές) τοποθετημένο σε κατάλληλο βάθος για να αποφευχθεί η αύξηση του CO₂ στο φρεάτιο και ενδεχομένως η διαφυγή ή η μόλυνση των υπογείων υδάτων[33].

Ενώ η δέσμευση και αποθήκευση άνθρακα είναι μια τεχνική η οποία ακόμη δεν έχει ευδοκιμήσει στη βιομηχανία τσιμέντου, κυρίως λόγω του υψηλού κόστους, όλες οι προαναφερθέντες τεχνικές φαίνονται να εφαρμόζονται κατά περίπτωση, σε μεγάλη ή μικρή κλίμακα, από τις τσιμεντοβιομηχανίες. Μια ακόμη προσπάθεια, η οποία εντείνεται όλο και περισσότερο τα τελευταία χρόνια, παραμένοντας ωστόσο σε εργαστηριακή κλίμακα και περιορισμένη βιομηχανική εφαρμογή, περιλαμβάνει τη παραγωγή νέων, εναλλακτικών, χαμηλού αποτυπώματος άνθρακα τσιμέντων τα οποία θα αναλυθούν εκτενέστερα στο επόμενο κεφάλαιο.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: ΕΝΑΛΛΑΚΤΙΚΑ ΤΣΙΜΕΝΤΑ

2.1 Γενικά

Εξαιτίας της συνεχής απαίτησης για την παραγωγή τσιμέντων χαμηλού ενεργειακού αποτυπώματος άνθρακα, η έρευνα στον τομέα αυτό εντείνεται όλο και περισσότερο. Ωστόσο, μόνο πέντε εναλλακτικές τεχνολογίες κλίνκερ τσιμέντου που βρίσκονται υπό εξέλιξη από τη βιομηχανία ή / και την ακαδημαϊκή κοινότητα, αξίζουν σοβαρής προσοχής σε σχέση με την κατασκευή στο σημερινό παγκόσμιο βιομηχανικό-περιβαλλοντικό-οικονομικό πλαίσιο. Και οι πέντε ερευνητικές προσπάθειες αποσκοπούν στη μείωση των εκπομπών CO₂ που συνδέονται με την παραγωγή κλίνκερ καθώς και στο αποτύπωμα άνθρακα των συγκεκριμένων σκυροδεμάτων ή κονιαμάτων σε ένα ευρύ φάσμα εφαρμογών κατασκευής. Ωστόσο, η εκτεταμένη εφαρμογή οποιασδήποτε τέτοιας προσέγγισης θα εξαρτηθεί τελικά από την οικονομική της αξία σε σχέση με τις συμβατικές τεχνολογίες σκυροδέματος με βάση το OPC (Ordinary Portland Cement), υποθέτοντας ότι τα σχετικά ζητήματα περιβάλλοντος και αειφορίας μπορούν να ενσωματωθούν αποτελεσματικά στη διαδικασία οικονομικής αξιολόγησης. Οι πέντε επιλεγμένες προσεγγίσεις παρατίθενται παρακάτω:

- A. Κλίνκερ Βελιτικών Portland (Rich Belite Portland Cements/RBPC)
- B. Κλίνκερ πυριτικού ασβεστίου (Carbonatable Calcium Silicate Cements/CCSC)
- C. Μαγνησιακά κλίνκερ (Magnesium Oxides derived from Magnesium Silicate/MOMS)
- D. Βελιτικά-Θειοαργυλικά (ή Γελιμιτικά)-Φερριτικά κλίνκερ (Belite-Ye;elimitite-Ferrite/BYF)
- E. Βελιτικά-Θειοαργυλικά (ή Γελιμιτικά)-Τερνεσιτικά κλίνκερ (Belite-Ye'elimitite-Ternesite / BYT)

Η έννοια του πλούσιου σε βελίτη τσιμέντου Portland δεν είναι καινούργια, αλλά εκμεταλλεύεται το γεγονός ότι τα σύγχρονα OPC έχουν πολύ υψηλό περιεχόμενο C₃S σε σύγκριση με τον τύπο κλίνκερ Portland που κατασκευάστηκε περίπου πριν από έναν αιώνα. Η ζήτηση της αγοράς για γρήγορη σκλήρυνση σκυροδέματος οδήγησε τους κατασκευαστές τσιμέντου σε υψηλότερα περιεχόμενα σε αλίτη, εις βάρος των υψηλότερων εκπομπών CO₂. Από τη δεκαετία του 1990, η ανάπτυξη νέων προσεγγίσεων στην παρασκευή αντιδραστικών κλίνκερ Πόρτλαντ (RBPC), στις οποίες

ο βελίτης με αυξημένη αντιδραστικότητα είναι η κύρια συνιστώσα, δημιουργεί κάποια ελπίδα για ανατροπή αυτής της τάσης, ειδικά για εφαρμογές μεγάλων όγκων σκυροδέματος όπου πρέπει να λαμβάνονται μέτρα για τον έλεγχο της θερμότητας ενυδάτωσης αυτού προκειμένου να μην αναπτυχθούν cracks στη μάζα του σκυροδέματος που μπορεί να επηρεάσουν τις αντοχές και τη λειτουργία της κατασκευής. Ιδανικά, τα τσιμέντα RBPC μπορούν να κατασκευαστούν σε συμβατικά εργοστάσια τσιμέντου και εξακολουθούν να ορίζονται ως τσιμέντα Portland. Επομένως, καλύπτονται από τα περισσότερα υφιστάμενα πρότυπα τσιμέντου Portland και σκυροδέματος, επομένως η χρήση τους περιορίζεται σήμερα από τη ζήτηση της αγοράς [34].

Οι άλλες τέσσερις προσεγγίσεις (BYT, BYF, CCSC, MOMS) δεν έχουν ακόμη αξιοποιηθεί σε σημαντικό βαθμό. Όσον αφορά το επίπεδο επιστημονικής και τεχνικής ανάπτυξης, το BYF και το CCSC είναι αρκετά προχωρημένα, υπό την έννοια ότι η βασική τεχνολογία βασίζεται στη γνώση που υπήρχε εδώ και αρκετές δεκαετίες. Η τεχνολογία κλίνκερ BYF μπορεί να θεωρηθεί ως επέκταση της τεχνολογίας τσιμέντου θειοαργυλικού ασβεστίου (CSA), η οποία έχει αναπτυχθεί και εμπορεύεται κυρίως στην Κίνα από τις αρχές της δεκαετίας του 1970, αλλά με πρόσφατο προσανατολισμό που έχει ως στόχο να καταστήσει πιο ανταγωνιστικό το PCC (Portland Composite Cement) για εφαρμογές μεγάλων όγκων σκυροδέματος που όπως προαναφέρθηκε πρέπει να ελέγχεται η θερμότητα ενυδάτωσης. Η έννοια του CCSC υπήρξε επίσης για παρόμοιο χρονικό διάστημα σε ακαδημαϊκούς κύκλους, αλλά μόλις πρόσφατα άρχισε να αναπτύσσεται σε ένα βιομηχανικό πλαίσιο από μια εταιρεία "start-up" με έδρα τις ΗΠΑ, την Solidia. Σήμερα βρίσκεται σε εμπορική λειτουργία σε πρώιμο στάδιο, σε στενή συνεργασία με τον παγκόσμιο παραγωγό τσιμέντου Lafarge Holcim. Η προσέγγιση MOMS παραμένει καθαρά ακαδημαϊκή επί του παρόντος, αλλά, λόγω της θεωρητικής δυνατότητάς της να μειώσει σημαντικά τις εκπομπές CO₂, εάν αναπτυχθεί μια επαρκώς ενεργειακά αποδοτική διαδικασία παραγωγής, θα επεκταθεί και βιομηχανικά[34].

2.2 Κλίνκερ Βελιτικών Portland (RBPC)

Τα RBPC ανήκουν στην ίδια οικογένεια με το OPC όσον αφορά την ορυκτολογία κλίνκερ, δηλαδή είναι στο σύστημα $C_2S-C_3S-C_3A-C_4AF$. Είναι επίσης κοινώς γνωστά ως τσιμέντα υψηλού βελίτη (HBC). Η διαφορά στη σύνθεση κλίνκερ μεταξύ RBPC και OPC βρίσκεται κυρίως στον λόγο βελίτη / αλίτη. Για τα RBPC, η περιεκτικότητα σε βελίτη είναι πάνω από 40% (σύμφωνα με το κινέζικο πρότυπο GB200-2003 για τσιμέντο Portland με χαμηλή θερμότητα ενυδάτωσης) και σε αλίτη κανονικά λιγότερη από 35%, καθιστώντας τον βελίτη την πιο άφθονη φάση στο RBPC, σε αντίθεση με το OPC όπου κυρίαρχη φάση είναι ο αλίτης. Ο τύπος RBPC που καθορίζεται στο GB200-2003 διαφέρει επίσης σημαντικά από τα τσιμέντα Πόρτλαντ χαμηλής θερμότητας ενυδάτωσης που ορίζονται από τα πρότυπα ASTM C150 (τύπος IV) και JIS R5210 από την άποψη των 20 MPa υψηλότερων αντοχών σε θλίψη μετά από 28 ημέρες υγρής σκλήρυνσης, γεγονός που δείχνει την υψηλότερη αντιδραστικότητα του RBPC σε σύγκριση με το συμβατικό HBC.

Ο σχηματισμός C_3S απαιτεί σαφώς περισσότερη ενέργεια και εκπέμπει περισσότερο $RM-CO_2$ (Raw-Materials derived) από το C_2S . Η παραγωγή RBPC συνεπώς οδηγεί σε χαμηλότερη ειδική κατανάλωση ενέργειας και εκπομπές CO_2 και έχει επίσης το πρόσθετο πρακτικό πλεονέκτημα ότι απαιτεί λιγότερο ασβέστιο υψηλής ποιότητας (χαμηλής πυριτίας) ως πρώτη ύλη [35].

Η βιομηχανική παραγωγή RBPC στην Κίνα διεξάγεται σε διάφορους σύγχρονους περιστροφικούς καμίνους ξηρής διαδικασίας με προθερμαντήρες (από ένα έως πέντε στάδια) με ή χωρίς προ-ασβεστοποιητές. Χρησιμοποιεί τους ίδιους τύπους πρώτων υλών όπως για το OPC, αλλά διαφορετικά μίγματα πρώτων υλών. Η ιδανική θερμοκρασία κλίνης για RBPC είναι συνήθως κοντά στους $1350^{\circ}C$, που είναι περίπου $100^{\circ}C$ χαμηλότερος από τον μέσο όρο για το OPC, γεγονός που μπορεί να οδηγήσει σε κάπως χαμηλότερη κατανάλωση θερμότητας καμίνου και να επιτρέψει μεγαλύτερη χρήση καυσίμων χαμηλής ποιότητας. Σε ορισμένες περιπτώσεις, μπορεί να χρειαστεί φυσική ή χημική ενεργοποίηση, π.χ. η γρήγορη ψύξη του κλίνκερ ή το ντόπινγκ των δευτερευόντων στοιχείων, για να καταστήσει τον βελίτη αρκετά ικανό να αντιδράσει. Για παράδειγμα, η χρήση 0,5-1,0% SO_3 στην ακατέργαστη φαρίνα σε συνδυασμό με την ταχεία ψύξη κλίνκερ μπορεί να οδηγήσει στο σχηματισμό αντιδρών βελίτη στο

κλίνκερ. Οι ειδικές απαιτήσεις καυσίμου του φούρνου και οι εκπομπές CO₂ είναι κατά κανόνα περίπου 10% χαμηλότερες από εκείνες για το OPC. Οι χαμηλότερες εκπομπές NO_x και SO_x παρατηρούνται συνήθως κατά την παραγωγή RBPC, κυρίως λόγω της χαμηλότερης θερμοκρασίας καύσης. Από την άλλη πλευρά, απαιτείται περίπου 5% περισσότερη ηλεκτρική ισχύ για την άλεση του RBPC με την ίδια λεπτότητα όπως το OPC, λόγω της μεγαλύτερης σκληρότητας του βελίτη σε σχέση με τον αλίτη [34].

Τα τσιμέντα RBPC παρουσιάζουν συνήθως παρόμοιους χρόνους πήξης, χαμηλότερες απαιτήσεις νερού, καλύτερη συμβατότητα με τους περισσότερους μειωτές νερού (κυρίως λόγω χαμηλότερων περιεκτικοτήτων σε C₃A), χαμηλότερη ανάπτυξη θερμότητας και αύξηση της πρώιμης αντοχής, αλλά μεγαλύτερη μεταγενέστερη ηλικιακή αντοχή και χαμηλότερη συρρίκνωση σε σύγκριση με τα OPCs. Έχει επίσηςδειχθεί καλύτερη ανθεκτικότητα σε θειικά και χλωρίδια για το RBPC, κυρίως λόγω της μικρότερης αναλογίας πορτλανδίτη στα προϊόντα ενυδάτωσης. Τα RBPCs τυπικά, επιτυγχάνουν παρόμοιες αντοχές στις 28 ημέρες με τα OPCs και αποκτούν πρόσθετη αντοχή ταχύτερα από τα OPC σε μεταγενέστερες ηλικίες

Η απόδοση των τσιμέντων γενικά συγκρίνεται σε τυπικές δοκιμές σε σταθερή θερμοκρασία (20°C στα κινεζικά και ευρωπαϊκά πρότυπα). Αλλά σε πραγματικές εφαρμογές η θερμοκρασία του σκυροδέματος μπορεί να ποικίλει σε ένα ευρύ φάσμα. Η θερμοκρασία του σκυροδέματος συνήθως αυξάνεται με το χρόνο τουλάχιστον για τις πρώτες λίγες ημέρες μετά την τοποθέτηση λόγω της θερμότητας που απελευθερώνεται από την ενυδάτωση του τσιμέντου, ενώ η ακριβής θερμική συμπεριφορά εξαρτάται από τις περιβαλλοντικές συνθήκες και τις διαστάσεις του σκυροδέματος. Αυτό μπορεί να έχει σημαντική επίδραση στο ρυθμό ανάπτυξης αντοχής στην πράξη. Ένας σημαντικός λόγος για τη χρήση του RBPC είναι η χαμηλή θερμοότητα ενυδάτωσης, η οποία οφείλεται κυρίως στο γεγονός ότι η θερμοότητα ενυδάτωσης του βελίτη (σε μαζική βάση) είναι μόνο περίπου το ήμισυ αυτής του αλίτη. Αυτό σημαίνει ότι οι μέγιστες θερμοκρασίες σκυροδέματος που επιτυγχάνονται με RBPC μπορούν να είναι πολύ χαμηλότερες από αυτές με OPC για ισοδύναμες συνθέσεις σκυροδέματος και αυτή η χαμηλότερη μέγιστη θερμοκρασία είναι πολύ επιθυμητή για να αποφευχθεί η θερμική πυρόλυση, ειδικά σε μεγάλες χυτεύσεις σκυροδέματος (π.χ. σε εφαρμογές μεγάλου όγκου σκυροδέματος, όπως φράγματα). Παρόλα αυτά, το φαινόμενο αυτό-θέρμανσης δεν είναι καθόλου αμελητέο ούτε για τα σκυροδέματα RBPC και μπορεί να συμβάλει

σημαντικά στην επιτάχυνση της ενυδάτωσης του τσιμέντου πάνω από την ταχύτητα που παρατηρείται στην τυποποιημένη δοκιμή σε σταθερή θερμοκρασία. Έτσι, είναι ενδιαφέρον να σημειωθεί ότι, αν και τα RBPC και OPC δείχνουν υψηλότερα ποσοστά αντοχής με την αύξηση της θερμοκρασίας σκλήρυνσης, το αποτέλεσμα είναι σημαντικά ισχυρότερο με το RBPC. Επιπλέον, η αντοχή 1 ημέρας του RBPC είναι ισοδύναμη με εκείνη του OPC όταν σκληρύνεται στους 60°C ή παραπάνω.

Ωστόσο, το επιταχυντικό αποτέλεσμα της αυξημένης θερμοκρασίας στη δύναμη του σκυροδέματος έχει τα όριά του. Για τα σκυροδέματα με βάση το OPC, η σκλήρυνση σε θερμοκρασίες άνω των 60°C τείνει να οδηγήσει σε σημαντική μείωση των μακροχρόνιων αντοχών. Πιστεύεται ότι η υπερβολικά γρήγορη ενυδάτωση του αλίτη σε υψηλή θερμοκρασία σκλήρυνσης έχει ως αποτέλεσμα την ενθυλάκωση των σωματιδίων του τσιμέντου σε ένα πυκνό ένυδρο κέλυφος που εμποδίζει την ενυδάτωση τους αργότερα. Αλλά το αποτέλεσμα φαίνεται να είναι διαφορετικό από το RBPC. Για παράδειγμα, η αύξηση της θερμοκρασίας σκλήρυνσης οδηγεί σε συνεχή αύξηση της ισχύος των 28 ημερών για RBPC, ενώ το OPC συνήθως δίνει το αντίθετο αποτέλεσμα. Αυτό δίνει στο RBPC ένα σημαντικό πλεονέκτημα απόδοσης έναντι του OPC σε εφαρμογές μεγάλου όγκου σκυροδέματος και σκυρόδεμα πολύ υψηλής αντοχής, καθώς και σε πολλές πιο κοινές εφαρμογές σκυροδέματος σε ζεστά κλίματα [36].

Η πρώτη επιτυχημένη χρήση του RBPC στην Κίνα αφορούσε την τρίτη φάση του Three Gorges Hydropower Project (TGP), το οποίο ήταν μια εφαρμογή μεγάλου όγκου σκυροδέματος στην οποία το σκυρόδεμα RBPC εμφάνιζε καλύτερη αντοχή σε ρωγμές σε σχέση με το μέτριας θερμότητας τσιμέντο Portland (MHC) λόγω μιας χαμηλότερης θερμοκρασιακής αύξησης και χαμηλότερης συρρίκνωσης. Η μέγιστη αύξηση της θερμοκρασίας του σκυροδέματος RBPC που προσδιορίστηκε με επιτόπια παρακολούθηση ήταν περισσότερο από 5°C χαμηλότερη από εκείνη του μπετόν MHC, γεγονός που αποτελεί μια πολύ σημαντική βελτίωση όσον αφορά τον μειωμένο κίνδυνο θερμικής πυρόλυσης. Η χρήση του RBPC επέτρεψε επίσης σημαντική εξοικονόμηση ενέργειας και κόστους, διότι στην περίπτωση του έργου TGP το μαζικό σκυρόδεμα που κατασκευάστηκε με συμβατικά μίγματα MHC απαιτούσε ψύξη σε θερμοκρασία 7°C για φρέσκο σκυρόδεμα (ακριβή πρόταση) κάτι το οποίο δεν ήταν απαραίτητο για ισοδύναμα σκυροδέματα RBPC. Οι όγκοι των πωλήσεων RBPC υπερβαίνουν τώρα τις ποσότητες του MHC στην Κίνα και έχει καταστεί το κύριο τσιμέντο που

χρησιμοποιείται για το μπετόν των κατασκευών υδραυλικού σκυροδέματος της Κίνας. Σημαντική προϋπόθεση είναι να αναμειγνύεται η ίδια ποσότητα SCM με το τσιμέντο κατά την κατασκευή του σκυροδέματος. Διαφορετικά, ο χρήστης θα είναι πολύ απρόθυμος να αποδεχθεί τα RBPC λόγω της οικονομικής εξέτασης. Αυτό έχει αποδειχθεί από τα εργαστηριακά αποτελέσματα καθώς και από την εφαρμογή πεδίου όπως η πρώτη επιτυχής εφαρμογή του RBPC στην τρίτη φάση του φράγματος των Τριών Φαραγγιών, όπου συγκρίθηκαν μίγματα σκυροδέματος με βάση ΜΗΟ και RBPC χρησιμοποιώντας τις ίδιες ποσότητες ιπτάμενης τέφρας (έως 40% προσθήκες) [37].

2.3 Κλίνκερ πυριτικού ασβεστίου (CCSC)

Η τεχνολογία CCSC βασίζεται στο γνωστό γεγονός ότι τα πυριτικά άλατα ασβεστίου μπορούν να σκληρυνθούν με την ενανθράκωση καθώς και με την ενυδάτωση. Τα απλά συνδετικά με βάση το ασβέστιο που χρησιμοποιούνταν στην αρχαιότητα και εξακολουθούν να χρησιμοποιούνται σήμερα για ορισμένους τύπους κονιάματος και επιχρισμάτων, σκληρύνουν επίσης κυρίως με ατμοσφαιρική ενανθράκωση. Ωστόσο, η ατμοσφαιρική ενανθράκωση είναι πολύ αργή, επειδή ο ατμοσφαιρικός αέρας περιέχει μόνο περίπου 400 ppm CO₂ - μια αύξηση σχεδόν 50% της τιμής του στην αρχαιότητα, αλλά ακόμη πολύ αδύναμη σε σύγκριση, για παράδειγμα, με τους υδρατμούς. Ένα δεύτερο πρόβλημα είναι ότι η ενανθράκωση συμβαίνει εσωτερικά από το εξωτερικό με μια διαδικασία διάχυσης και αντίδρασης. Αυτό οδηγεί σε ένα ανομοιογενές προφίλ σκλήρυνσης, σχηματίζοντας συχνά έναν πυκνό φλοιό στο εξωτερικό. Ενώ αυτό δεν είναι πρόβλημα για τα λεπτά στρώματα ασβεστοκονιάματος, μπορεί να είναι πολύ προβληματικό για τα χύδην σκυροδέματα.

Η ανάπτυξη της τεχνολογίας CCSC προχώρησε πρόσφατα με βελτιώσεις στην κατανόηση του τρόπου επιτάχυνσης και ελέγχου της διαδικασίας σκλήρυνσης με ενανθράκωση (carbonation hardening process) σε βιομηχανικό περιβάλλον χωρίς να καταναλώνονται υπερβολικές ποσότητες ενέργειας. Έχει αποδειχθεί ότι τα συνδετικά υλικά που παρασκευάζονται από απλό πυριτικό ασβέστιο, όπως ο ορυκτός βολλαστονίτης (CaSiO₃, CS), μπορούν να ενανθρακώνονται πολύ γρήγορα σε σχέση καθαρό αέριο CO₂ σε ατμοσφαιρική πίεση, υπό την προϋπόθεση ότι διατηρείται η θερμοκρασία και η σχετική υγρασία στο θάλαμο συντήρησης (curing) εντός αρκετά

στενών ορίων. Έτσι, μπορούν να χρησιμοποιηθούν συνδυαστικά μέσα CCSC που περιλαμβάνουν βολλαστονίτη ή άλλα πυριτικά ασβέστου με χαμηλή υδραυλική αντιδραστικότητα για την κατασκευή προκατασκευασμένων ειδών από σκυρόδεμα σε εργοστάσιο εάν οι απλοί θερμικοί θάλαμοι συντήρησης που χρησιμοποιούνται συμβατικά για σκυροδέματα OPC μετατρέπονται σε θαλάμους (μη πεπιεσμένου) συντήρησης διοξειδίου του άνθρακα, ελέγχοντας τον αερισμό, τη θερμοκρασία και τη σχετική υγρασία. Αυτό δεν είναι υπερβολικά δύσκολο, αλλά περιλαμβάνει κάποιο κόστος κεφαλαίου. Υπάρχουν επίσης μη αμελητέες λειτουργικές δαπάνες, επειδή, αν και συνήθως δεν απαιτείται θέρμανση εξαιτίας της εξώθερμης αντίδρασης ενανθράκωσης, η απομάκρυνση υδρατμών (με συμπύκνωση) από την πλούσια σε κυκλοφορία ατμόσφαιρα CO₂ απαιτεί ψύξη [38].

Τα σημαντικότερα πλεονεκτήματα που υποστηρίζονται για την τεχνολογία CCSC είναι τα εξής:

- i. Οι χαμηλές εκπομπές CO₂ της διαδικασίας παραγωγής τσιμέντου λόγω της χαμηλής περιεκτικότητας σε ασβέστιο του κλίνκερ, γεγονός που οδηγεί σε εκπομπές CO₂ κατά κανόνα περίπου 30% χαμηλότερες από ό, τι για την παραγωγή OPC.
- ii. Η απορρόφηση μιας μεγάλης πρόσθετης ποσότητας CO₂ κατά τη διάρκεια της σκλήρυνσης (ισοδύναμη ουσιαστικά με το σύνολο του RM-CO₂ που απελευθερώνεται από την πύρωση του ανθρακικού ασβεστίου στην τροφοδοσία καμίνου CCSC).
- iii. Η ικανότητα να φτάνουν σε υψηλές (τελικές) αντοχές σε λιγότερο από 24 ώρες, συχνά ισοδύναμες ή ακόμα και υπερβαίνουσες τις αντοχές που επιτυγχάνουν τα μίγματα σκυροδέματος OPC με ουσιαστικά ταυτόσημο σχεδιασμό με 28 ημέρες σκληρύνσεως σε θερμοκρασία περιβάλλοντος.
- iv. Η ανάκτηση του μεγαλύτερου μέρους του νερού ανάμιξης στο σκυρόδεμα με συμπύκνωση κατά τη διάρκεια της διαδικασίας σκλήρυνσης. Έτσι, η διαδικασία κατασκευής σκυροδέματος CCSC καταναλώνει πολύ λίγο νερό συνολικά.

Ωστόσο, υπάρχουν επίσης σαφώς αυστηροί περιορισμοί στην εφαρμογή του CCSC. Είναι κατάλληλη κυρίως για την κατασκευή προκατασκευασμένων αντικειμένων και δεν πρέπει να είναι πολύ μεγάλη σε εγκάρσια διατομή, για να επιτρέψει την πλήρη σκλήρυνση. Λόγω του χαμηλού pH (~ 9), το σκυρόδεμα δεν προστατεύει τον ήπιο

χάλυβα από τη διάβρωση παρουσία υψηλής υγρασίας και ακόμη και ίχνη ποσοτήτων ανιόντων όπως χλωριούχων ή θεικών [38].

2.4 Μαγνησιακά κλίνκερ (MOMS)

Το οξείδιο του μαγνησίου (MgO , periclase) χρησιμοποιείται σε μια ποικιλία ειδικών βιομηχανικών εφαρμογών, όπως είναι τα βασικά υλικά πυρίμαχων υλικών κ.λπ. Συνήθως παράγεται από ασβεστοποίηση φυσικού μαγνησίτη ($MgCO_3$) αλλά πρέπει να σημειωθεί ότι αυτή η διαδικασία απελευθερώνει μεγάλο μέρος του CO_2 διότι ο καθαρός μαγνησίτης περιλαμβάνει περίπου 52% $RM-CO_2$ κατά βάρος, ο οποίος απελευθερώνεται μαζί με το CO_2 που προέρχεται από το καύσιμο που απαιτείται για να οδηγήσει αυτή την έντονα ενδόθερμη αντίδραση. Το MgO ενυδατώνεται για να δώσει υδροξείδιο του μαγνησίου (brucite, $Mg(OH)_2$), αλλά αυτή η αντίδραση δίνει πάστες με πολύ χαμηλές μηχανικές αντοχές, διότι ο βρουσίτης δεν συνδέεται καλά ούτε στον εαυτό του ούτε σε άλλα στερεά. Ωστόσο, τα μείγματα MgO με διάφορα άλατα μαγνησίου μπορούν να δώσουν αρκετά καλά τσιμέντα επειδή σχηματίζουν προϊόντα με καλύτερες συνδετικές ιδιότητες και επίσης επειδή δεσμεύουν περισσότερο νερό κατά τη διάρκεια της ενυδάτωσης από ότι το καθαρό MgO . Για παράδειγμα, τα τσιμέντα οξυ-χλωριούχου ή οξυ-θεικού μαγνησίου ("Sorel"), που παρασκευάζονται με ανάμιξη κονιοποιημένου MgO με υδατικά διαλύματα χλωριούχου μαγνησίου ή θεικού άλατος, έχουν χρησιμοποιηθεί για πάνω από έναν αιώνα για να κατασκευάσουν προϊόντα όπως ελαφριά δομικά πλαίσια με καλύτερη αντοχές και αντοχή στη φωτιά από αντίστοιχες γυψοσανίδες. Ωστόσο, όπως τα προϊόντα με βάση το γύψο, τα προϊόντα τσιμέντου Sorel χάνουν τη δύναμή τους γρήγορα σε υψηλή περιεκτικότητα σε υγρασία ή σε νερό, επομένως τα τσιμέντα αυτά είναι ακατάλληλα για υγρά περιβάλλοντα[39].

Το MgO σε συνδυασμό με διάφορα διαλύματα φωσφορικών αλάτων μπορεί να δώσει πολύ ισχυρούς ενυδατωμένους πολτούς με καλή αντοχή στο νερό. Ωστόσο, τα φωσφορικά άλατα είναι ένας σπάνιος φυσικός πόρος που απαιτείται κυρίως για γεωργικές εφαρμογές, επομένως τέτοια συστήματα είναι πολύ ακριβά και επομένως ακατάλληλα για εφαρμογές μεγάλου όγκου κατασκευών.

Πρόσφατα, αναπτύχθηκε ένας νέος τύπος υδραυλικού τσιμέντου με βάση το MgO , με βάση μίγματα MgO με ενυδατωμένα (υδροξυ-) ανθρακικά άλατα μαγνησίου. Αυτό

αναμφίβολα έχει τα πλεονεκτήματα της καλής αντοχής στο νερό και επίσης ένα σχετικά υψηλό επίπεδο δέσμευσης του CO₂ στα προϊόντα ενυδάτωσης, θεωρητικά ικανό να αντισταθμίσει όλο το CO₂ που απελευθερώνεται στη διαδικασία κατασκευής. Αναφερόμαστε σε αυτό το είδος υδραυλικού συνδετικού υλικού με τον όρο "τσιμέντα υδροξυ-ανθρακικού μαγνησίου". Ωστόσο, το όφελος του απομονωμένου CO₂ δεν ήταν αρκετό για να κατασκευαστούν τέτοια τσιμέντα "χαμηλής περιεκτικότητας σε CO₂" εκτός εάν το ίδιο το MgO μπορούσε να κατασκευαστεί από φυσικές πηγές μαγνησίου που δεν περιέχουν RM-CO₂. Μια εταιρεία "Novacem" δημιουργήθηκε στο Ηνωμένο Βασίλειο το 2008 για να αναπτύξει μια βιομηχανική διαδικασία για την κατασκευή τέτοιων τσιμέντων από βασικά πετρώματα πυριτικού μαγνησίου (π.χ. σερπεντίνες ή ολιβίνες, τα παγκόσμια αποθέματα των οποίων είναι τεράστια, αν και δεν είναι τόσο ευρέως διαδεδομένα) διανέμονται ως ασβεστόλιθοι.) Δυστυχώς, η επιχείρηση Novacem απέτυχε το 2012, λόγω έλλειψης επαρκούς χρηματοδότησης, χωρίς να έχει καταφέρει να αποδείξει μια βιομηχανικά βιώσιμη διαδικασία κατασκευής για συνδετικά MOMS. Η IP από τη Novacem αγοράστηκε από μια αυστραλιανή εταιρεία, Calix, έτσι ώστε τα δεδομένα της Novacem δεν είναι επί του παρόντος ανοικτά για δημόσια έλεγχο [40-41].

Ανεξάρτητα από την τεχνική σκοπιμότητα της νέας τεχνολογίας τσιμέντου υδροξυ-ανθρακικού μαγνησίου της Novacem, είναι επίσης γνωστό ότι το MgO μπορεί να σκληρυνθεί με άμεση ενανθράκωση σε μέτριες πιέσεις CO₂. Το βασικό ανεπίλυτο ζήτημα είναι το πρόβλημα του τρόπου παρασκευής MgO από βασικά πετρώματα πυριτικού μαγνησίου με ενεργειακά αποδοτικό τρόπο σε βιομηχανική κλίμακα. Το πρόβλημα αυτό θα μπορούσε να επιλυθεί εάν επενδυθούν επαρκή κεφάλαια στην απαιτούμενη έρευνα. Συνεπώς, θα συνεχίσουμε να θεωρούμε ότι η προσέγγιση MOMS είναι δυνητικά ενδιαφέρουσα, καθώς θεωρητικά εξακολουθεί να έχει τη δυνατότητα να δημιουργεί συγκεκριμένες συνδετικές ύλες με αρνητικές καθαρές εκπομπές CO₂ (δηλαδή καθαρή δέσμευση CO₂) [42].

2.5 Βελιτικά-Θειοαργιλικά (ή Γελιμιτικά)-Φερριτικά κλίνκερ (BYF)

Η τεχνολογία BYF βασίζεται σε κλίνκερ που περιέχει τρεις βασικές φάσεις:

- Belite (πυριτικό δι-ασβέστιο, C₂S) - αυτό είναι επίσης μια σημαντική φάση στο OPC.

- Ye'elimite (θειοαργιλικό ασβέστιο, CSA, C_4A_3S) - αυτή είναι η κύρια φάση των κλίνκερ CSA.
- Ferrite (σιδηραργιλικό τετρασβέστιο, καμερλερυρίτη, C_4AF) - αυτή είναι επίσης μια σημαντική φάση στο OPC.

Η προσέγγιση BYF μπορεί με πολλούς τρόπους να θεωρηθεί ενδιάμεση μεταξύ της συμβατικής τεχνολογίας OPC και της λογικά καθιερωμένης τεχνολογίας για τα "συμβατικά" τσιμέντα CSA. Επειδή η σχετική αφθονία αυτών των φάσεων σε τέτοια κλίνκερ είναι Belite>ye'elimite>ferrite, τους αναφέρουμε με τη στενογραφία "BYF". Αυτά τα κλίνκερ είναι λίγο έξω από το φάσμα των περισσότερων κλίνκερ CSA που αναπτύχθηκαν κατά τις τελευταίες δεκαετίες για εφαρμογές ειδικότητας και έτσι αξίζει να θεωρηθούν χωριστά. Αυτά τα κλίνκερ έχουν αναπτυχθεί με σκοπό την πλήρη αντικατάσταση των κλίνκερ Portland σε τσιμέντα που προορίζονται για ευρύ φάσμα εφαρμογών μεγάλης κλίμακας κατασκευών. Ποζολανικά SCMs και ορυκτά πληρωτικά υλικά μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την παρασκευή αναμεμιγμένων τσιμέντων με κλίνκερ BYF, όπως και με το OPC, επιτρέποντας περαιτέρω μειώσεις του CO₂. Τα τσιμέντα BYF μπορούν να κατασκευαστούν σε στάνταρ εργοστάσια παραγωγής τσιμέντου Portland, γεγονός που αποτελεί μεγάλο πλεονέκτημα από πλευράς επενδυτικών δαπανών. Η κύρια διαφορά μεταξύ της προσέγγισης BYF και της υπάρχουσας εμπορικής τεχνολογίας για τσιμέντα CSA είναι ότι τα τσιμέντα της CSA στοχεύουν επί του παρόντος στις αγορές ειδικών τσιμέντων που απαιτούν ειδικές ιδιότητες, όπως η ταχεία ανάπτυξη αντοχής και η αντιστάθμιση της συρρίκνωσης, αφαίρεση φάσης. Έτσι, τα τρέχοντα κλίνκερ CSA έχουν υψηλά περιεχόμενα αιθυλενίου, οδηγώντας σε πολύ υψηλό κόστος πρώτων υλών, γεγονός που τα καθιστά πολύ πιο ακριβά από τα OPC και συνεπώς τα περιορίζει σε εφαρμογές ειδικότητας. Η προσέγγιση BYF αναπτύχθηκε με στόχο τη μείωση του κόστους κατασκευής κλίνκερ με βάση το CSA επιτρέποντας τη χρήση λιγότερων από τις πιο ακριβές πρώτες ύλες πλούσιες σε αλουμίνιο. Παράλληλα καθιστούσαν τα προϊόντα πιο κατάλληλα από τα υπάρχοντα τσιμέντα CSA για την παραγωγή συνηθισμένων σκυροδεμάτων με σημαντικά μικρότερο αποτύπωμα άνθρακα από τα σκυροδέματα σχεδόν ισοδύναμων επιδόσεων από συμβατικά τσιμέντα με βάση το OPC [43].

Τα κλίνκερ BYF συνήθως περιέχουν τις τρεις κύριες φάσεις τους με τη σειρά του περιεχομένου B> Y> F αλλά μπορούν επίσης να περιέχουν και άλλες παρόμοιες

φάσεις. Για παράδειγμα, η φάση "τερνεσίτη" ($C_5S_2\delta$) (αναλύεται εκτενέστερα στην επόμενη υποενότητα), μπορεί να υποκαταστήσει μερικώς τον βελίτη, και η φάση του φερρίτη (μπορεί να υπάρχουν περισσότερες από μία) μπορεί να έχει ένα ευρύ φάσμα συνθέσεων. Είναι ενδιαφέρον ότι η φάση του φερρίτη στα τσιμέντα BYF φαίνεται να είναι αρκετά δραστική σε σύγκριση με τη φάση του φερρίτη στα OPC, παρά την υψηλή μέση περιεκτικότητα σε σίδηρο. Επιπροσθέτως, η φάση του γελιμίτη μπορεί να περιλαμβάνει σημαντικές ποσότητες σιδήρου και τα δευτερεύοντα συστατικά όπως το βόριο μπορούν επίσης να ενσωματωθούν προκειμένου να αυξηθεί η δραστικότητα του βελίτη ή/και να μειωθεί η δραστικότητα του γελιμίτη. Όμως, για την εμπορική βιωσιμότητα σε σχέση με το OPC, τα κλίνκερ BYF είναι πιθανότερο να περιέχουν πάνω από 50% πυριτικό ασβέστιο (βελίτη & τερνεσίτη) επειδή αυτό οδηγεί σε χαμηλότερο κόστος πρώτων υλών. Έτσι, οι κύριες τεχνικές διαφορές μεταξύ των τυπικών κλίνκερ CSA και BYF είναι ότι η πυριτική φάση και οι φάσεις φερρίτη είναι πολύ πιο άφθονες και πιο αντιδραστικές στη δεύτερη περίπτωση [44].

Η κύρια διαφορά στην παραγωγή μεταξύ του BYF και του OPC έγκειται στις αναλογίες των διαφόρων πρώτων υλών που χρησιμοποιούνται για την παρασκευή της "τροφοδοσίας καμίνου" - το ομογενοποιημένο μίγμα πρώτων υλών, το οποίο τροφοδοτείται στο σύστημα καμίνου όπου σχηματίζεται κλίνκερ. Και για τις δύο περιπτώσεις η κύρια πρώτη ύλη είναι ασβεστόλιθος (που αποτελείται κυρίως από ανθρακικό ασβέστιο, $CaCO_3$) που παρέχει το μεγαλύτερο μέρος του ασβεστίου. Ωστόσο, τα κλίνκερ BYF απαιτούν 20-30% λιγότερο ασβεστόλιθο από το OPC, γεγονός που αποτελεί τον κύριο λόγο για τις χαμηλότερες εκπομπές CO_2 τους. Πολύ πάνω από το ήμισυ του CO_2 που εκπέμπεται από τις καμίνους OPC είναι το $RM-CO_2$ από την πύρωση ασβεστόλιθου στην τροφοδοσία καμίνου, η οποία μειώνεται άμεσα σε σχέση με την ποσότητα ασβεστόλιθου που χρησιμοποιείται. Μεγάλο μέρος του υπόλοιπου είναι το $FD-CO_2$ που εκπέμπεται από την καύση καυσίμων που απαιτούνται για την παροχή της θερμότητας που χρειάζεται για την πύρωση του ασβεστόλιθου, αν και υπάρχει επίσης μια μικρή πρόσθετη απαίτηση για την κάλυψη άλλων θερμικών απωλειών από το σύστημα καμίνου. Έτσι, για παράδειγμα, μια μείωση 20% στη χρήση ασβεστόλιθου [45].

Από την άλλη πλευρά, η παραγωγή κλίνκερ BYF απαιτεί περισσότερο αλουμίνιο από την παραγωγή OPC, επομένως χρειάζονται περισσότερες πρώτες ύλες

πλούσιες σε αλουμίνιο (βωξίτες, άργιλοι, στάχτες καύσης άνθρακα, τέφρες αποτεφρωτήρων αστικών απορριμμάτων κλπ.) Για την παραγωγή κλίνκερ BYF, απαιτείται εισαγωγή συμπληρωματικών πρώτων υλών στη μονάδα τσιμέντου. Οι περισσότερες υφιστάμενες μονάδες τσιμέντου βρίσκονται πολύ κοντά σε ένα λατομείο το οποίο χρησιμεύει ως κύρια πηγή κατάλληλων πρώτων υλών για την παραγωγή OPC, το οποίο από μόνο του απαιτεί πολύ λιγότερο αλουμίνιο στις πρώτες ύλες από το BYF. Το κόστος της εισαγωγής πρώτων υλών πλούσιων σε αλουμίνιο είναι συνήθως ο κύριος λόγος για τον οποίο τα κλίνκερ BYF είναι πιο ακριβά από το OPC. Από άλλες απόψεις, ωστόσο, είναι ευκολότερο να κατασκευαστούν. Εφόσον καταναλώνεται λιγότερη ενέργεια ανά μονάδα κλίνκερ κατά την παραγωγή BYF, ο ρυθμός παραγωγής σε δεδομένο κάμινο μπορεί να αυξηθεί σημαντικά. Μια αύξηση ποσοστού 15% καταδείχθηκε σε δοκιμές πλήρους κλίμακας στο πλαίσιο του σχεδίου "Aether" Life⁺ της EE . Επιπλέον, χάρη στη χαμηλότερη μέγιστη θερμοκρασία καμίνου (τυπικά 1250-1350°C για το BYF, σε σύγκριση με τους 1400-1500°C για το OPC) τα επίπεδα NOx στα αέρια εξόδου του καμίνου είναι πολύ χαμηλότερα κατά την παραγωγή του BYF και τα κλίνκερ BYF επίσης τείνουν να είναι πιο εύκολο να αλέθονται από το OPC, εξοικονομώντας έτσι ενέργεια άλεσης κατά την παραγωγή του τελικού τσιμέντου.

Μία ακόμη σημαντική διαφορά είναι η σημασία του θείου στο σύστημα BYF. Τα κλίνκερ BYF τυπικά περιέχουν τουλάχιστον 3% θείο (εκπεφρασμένο ως SO₃) το μεγαλύτερο μέρος του στη φάση του γελιμίτη. Αυτά είναι πολύ περισσότερα από τα τυπικά κλίνκερ OPC. Η υψηλή περιεκτικότητα σε θείο στο κλίνκερ θα προέρχεται κατά προτίμηση από πολύ φθηνές πηγές, δηλαδή ουσιαστικά καύσιμα αποβλήτων πλούσια σε θείο όπως οπτάνθρακες πετρελαίου υψηλής περιεκτικότητας σε θείο ή ακόμη στοιχειακό θείο. Τέφρες πλούσιες σε θειικό ασβέστιο και ασβέστη από συστήματα καύσης άνθρακα ρευστοποιημένης κλίνης, κλπ., αποτελούν επίσης εξαιρετικές πρώτες ύλες για την παραγωγή κλίνκερ BYF. Δεδομένου ότι τα σύγχρονα συστήματα καμίνου τσιμέντου είναι πολύ αποτελεσματικά στην απομάκρυνση των SO₂, σχεδόν όλο το θείο παραμένει στο κλίνκερ και πολύ λίγο εκπέμπεται στην ατμόσφαιρα [46].

Τα τσιμέντα BYF κατασκευάζονται από κλίνκερ BYF κατά τον ίδιο τρόπο με τα τσιμέντα Portland που κατασκευάζονται από το PCC. Το κλίνκερ αλέθεται λεπτά μαζί με άλλα συστατικά, ενώ τα κύρια πρόσθετα είναι τα θειικά άλατα ασβεστίου όπως ο γύψος και ο ανυδρίτης. Τα τσιμέντα με βάση το OPC είναι γενικά περιορισμένα

(σύμφωνα με τους κανόνες) σε ολικές περιεκτικότητες σε θειικό άλας μικρότερες από 4% (εκπεφρασμένες ως SO₃ ανά μάζα τσιμέντου), προκειμένου να εξασφαλιστεί η ανθεκτικότητα. Τα τσιμέντα BYF μπορούν να ανεχθούν πολύ υψηλότερα επίπεδα SO₃ χωρίς κινδύνους ανθεκτικότητας, έτσι τα επίπεδα προσθήκης θειικού ασβεστίου σε αυτά μπορούν τυπικά να είναι περίπου διπλάσια. Αυτό βοηθά και στη μείωση του αποτυπώματος διοξειδίου του άνθρακα των τσιμέντων BYF. Μπορούν επίσης να χρησιμοποιηθούν και άλλα "συμπληρωματικά υλικά τσιμέντου" (SCM) των ιδίων τύπων που επιτρέπονται σε σκυροδέματα με βάση το OPC (δηλ. Σκωρίες με σφαιρίδια εδάφους, ιπτάμενη τέφρα, ποζολάνες, σκόνες ασβεστόλιθου κ.λπ.) σε συνδυασμό με κλίνκερ BYF σε σκυρόδεμα διατηρώντας αποδεκτή απόδοση. Έτσι, τα κλίνκερ BYF θα μπορούσαν θεωρητικά να αντικαταστήσουν το OPC σε πολλές εφαρμογές. Τα τσιμέντα BYF μπορούν να αποκτήσουν αντοχή με παρόμοιους ρυθμούς όπως το OPC σε ένα ευρύ φάσμα θερμοκρασιών και να δώσουν αποδεκτή ανθεκτικότητα σε πολλές τυποποιημένες δοκιμές, όπως δείχνουν τα δεδομένα απόδοσης και ανθεκτικότητας από το έργο AetherLife⁺ της Ευρωπαϊκής Ένωσης. Είναι κατάλληλα τόσο για την κατασκευή προκατασκευασμένων προϊόντων όσο και για τις εφαρμογές έτοιμου σκυροδέματος, καθώς και για σκυροδέματα με ανάμειξη στο εργοτάξιο. Τα σκυροδέματα BYF προστατεύουν τον ήπιο χάλυβα από τη διάβρωση παρόμοια με τα σκυροδέματα με βάση το OPC που περιέχουν επίπεδα μέτριας-υψηλής SCM (αντικατάσταση κλίνκερ). Ωστόσο, όπως συμβαίνει με κάθε εναλλακτικό συνδετικό, υπάρχουν κάποιες λεπτές διαφορές στη συμπεριφορά που πρέπει να λαμβάνονται υπόψη κατά την εκπαίδευση των κατασκευαστών συγκεκριμένων μεθόδων για τον καλύτερο τρόπο χρήσης τους. Για παράδειγμα, τα τσιμέντα BYF τείνουν να ρυθμίζονται μάλλον γρήγορα σε σύγκριση με τα OPC, αν και αυτή η τάση μπορεί να ελεγχθεί με σωστή χρήση χημικών προσμειξιών. Τα εξελιγμένα επίπεδα ελέγχου της ρύθμισης του σκυροδέματος και των ρεολογικών ιδιοτήτων του φρέσκου σκυροδέματος μπορούν να απαιτήσουν εξειδικευμένες προσμίξεις (ήδη εμπορικά διαθέσιμες) και κατάλληλη εκπαίδευση εκ μέρους των χρηστών. Αλλά τα τσιμέντα BYF είναι επίσης σχετικά μη ευαίσθητα στην περίσσεια του νερού, κάτι που μπορεί να είναι ένα πλεονέκτημα έναντι του OPC σε ορισμένες περιπτώσεις [47].

Επί του παρόντος, τα κλίνκερ και τα τσιμέντα BYF εξακολουθούν να βρίσκονται ουσιαστικά στη φάση έρευνας και ανάπτυξης, ενώ το μεγαλύτερο μέρος της E & A έχει πραγματοποιηθεί από τρεις ευρωπαϊκές εταιρείες τσιμέντου: Χαϊδελβέργη,

LafargeHolcim και Vicat. Πολλά από αυτά τα έργα δεν είναι ακόμη δημόσια, αλλά φαίνεται ότι εξακολουθούν να υπάρχουν πολλές σημαντικές προκλήσεις πριν αυτά τα τσιμέντα μπορούν να ανταγωνιστούν τα τσιμέντα με βάση το πόρτλαντ σε κόστος εκπομπών CO₂ στο εύρος που αναμένεται να επιτευχθεί την επόμενη δεκαετία. Οι δύο κύριες τεχνικές προκλήσεις σχετίζονται με τον έλεγχο της αντιδραστικότητας, αλλά σε διαφορετικές χρονικές κλίμακες. Πρώτον, αν και είναι σχετικά εύκολο να επιτευχθεί μια αποδεκτή πρόωρη ανάπτυξη της αντοχής με ενυδάτωση του γελιμίτη μαζί με αρκετό θειικό ασβέστιο (είτε ανυδρίτη είτε γύψο) για να δώσει ετρινγκίτη ως την κύρια συνδετική φάση την πρώτη ημέρα της ενυδάτωσης, αυτή η υψηλή αρχική αντιδραστικότητα φέρνει μαζί της την πρόκληση του ελέγχου της ρεολογίας και του χρόνου ρύθμισης του τσιμέντου για να δοθούν αρκετοί χρόνοι εργασίας για απαιτητικές εφαρμογές όπως τα αυτοσυμπυκνούμενα σκυροδέματα. Οι επιβραδυντές και τα μέσα διασποράς που χρειάζονται για αυτό το επίπεδο ρυθμιστικού και ρεολογικού ελέγχου μπορεί να είναι κάπως διαφορετικά από εκείνα που χρησιμοποιούνται επί του παρόντος για τον έλεγχο τσιμέντου Portland [48].

Δεύτερον, για να συνεχιστεί ομαλά η ανάπτυξη της αντοχής από την πρώτη ημέρα και μετά, για να δοθεί ένα κέρδος αντοχής σε σχέση με το χρονικό προφίλ, όπως αυτό ενός OPC, είναι απαραίτητο ο βελίτης να είναι αρκετά δραστικός. Υπάρχουν δύο βασικές προσεγγίσεις για την επίτευξη αυτού του στόχου: η τεχνολογία "Aether" της Lafarge Holcim, η οποία χρησιμοποιεί το ντόπινγκ με ορισμένα δευτερεύοντα στοιχεία (προς το παρόν κυρίως το βόριο) για να κάνει την βελίτη αντιδραστικό και η BCT[®], η οποία χρησιμοποιεί την περίσσεια θειικού άλατος στο κλίνκερ με τη μορφή τερνεσίτη (2C₂S • C \$), μια φάση διαφορετική από την βελίτη, αλλά η οποία μπορεί να θεωρηθεί στο πλαίσιο αυτό ως ένα είδος βελίτη που ενσωματώνει περίσσεια θειικού ασβεστίου και το οποίο αναφέρθηκε ότι ενυδατώνεται ταχύτερα από το βελίτη παρουσία αλκαλικού αλουμινίου. Και οι δύο αυτές προσεγγίσεις έχουν οφέλη και μειονεκτήματα. Το ντόπινγκ βορίου, όπως χρησιμοποιείται στην τρέχουσα γενιά κλίνκερ Aether, είναι γενικά πολύ αποτελεσματικό στην αύξηση της αντιδραστικότητας του βελίτη ενώ ταυτόχρονα μειώνει τη δραστηριότητα του γελιμίτη, βοηθώντας έτσι στην επίλυση του προβλήματος του αρχικού ελέγχου. Ωστόσο, είναι πολύ δαπανηρή, καθώς απαιτεί τη χρήση ειδικής πηγής βορίου. Από την άλλη πλευρά, η προσέγγιση BCT έχει το πλεονέκτημα ότι απαιτεί μόνο φθινό θείο ως ενεργοποιητή, ο οποίος μπορεί κατ'αρχήν να παρέχεται με τη μορφή καυσίμου καμίνου υψηλής περιεκτικότητας σε θείο. Αλλά

έχει το μειονέκτημα ότι απαιτείται ένα ασυνήθιστο προφίλ θερμοκρασίας στο σύστημα καμίνου, το οποίο μπορεί να είναι δύσκολο να επιτευχθεί χωρίς τροποποιήσεις της εγκατάστασης. Μπορεί επίσης να παράγει τσιμέντα για τα οποία η ρεολογία και ο χρόνος πήξης είναι πιο δύσκολο να ελεγχθούν. Επί του παρόντος, πολύ λίγες συνθέσεις τσιμέντου BYF έχουν δοκιμαστεί σε ένα ευρύ φάσμα εφαρμογών, αν και οι αρχικές δοκιμές ανθεκτικότητας έχουν δείξει πολλά υποσχόμενα αποτελέσματα. Το πιο σημαντικό για τυχόν μελλοντική τυποποίηση είναι η δοκιμή των τσιμέντων BYF της Heidelberg, της LafargeHolcim και της Vicat, που διεξάγονται στο πλαίσιο του έργου «Ecobinder» που χρηματοδοτείται από την ΕΕ [43].

2.6 Βελιτικά-Θειοαργιλικά (ή Γελιμιτικά)-Τερνεσιτικά κλίνκερ (BYT)

Ο τερνεσίτης παρατηρήθηκε πρόσφατα ότι έχει ιδιότητες τσιμέντου και οι ιδιότητες σχηματισμού και ενυδάτωσης του έχουν γίνει μια σημαντική ερευνητική δραστηριότητα στη βιομηχανία τσιμέντου. Αυτή η ανακάλυψη αποτελεί τον πυρήνα μιας νέας καινοτόμου τεχνολογίας κλίνκερ χαμηλών εκπομπών άνθρακα όπου ο τερνεσίτης γεφυρώνει το χάσμα αντιδραστικότητας μεταξύ της πολύ γρήγορης αντίδρασης αργιλικού άλατος και της συνεισφοράς της αργής αντοχής του βελίτη [49].

Το τσιμέντο βελίτης-γελιμίτης-(φερρίτης)-τερνεσίτης (BY(F)T) είναι ένα σχετικά νέο σύστημα τσιμέντου, το οποίο είναι μια υποσχόμενη εναλλακτική λύση για το τσιμέντο Portland (PC) γενικής χρήσης σε όλο τον κόσμο. Το BY(F)T τσιμέντο έχει μειωμένο αποτύπωμα άνθρακα σε σύγκριση με το PC λόγω των χαμηλότερων θερμοκρασιών κλινκεροποίησης και του μειωμένου παράγοντα ασβέστου. Η παραγωγή τερνεσίτη μπορεί επίσης να στοχεύει στη συνένωση των ανεπιθύμητων οξειδίων του θείου που προκύπτουν από την καύση φθηνότερων καυσίμων ή / και υποπροϊόντων θείου, αποφέροντας έτσι ένα οικονομικό πλεονέκτημα έναντι των διεργασιών που πληρώνουν ασφάλιστρο για τη χρήση καυσίμων χαμηλής περιεκτικότητας σε θείο. Για να εκτιμηθεί το κόστος παραγωγής και τα όρια σταθερότητας των κλίνκερ που περιέχουν τερνεσίτη, είναι απαραίτητο να κατανοήσουμε τη σύνθεση και τις σχέσεις φάσης στο σύστημα $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-SO}_3$ [50].

Τα ανόργανα άλατα που υπάρχουν στο κλίνκερ περιλαμβάνουν τα $\text{C}_4\text{A}_3\text{S}$, C_2S , C_{12}A_7 , CA , CS και C_4AF , αν και τα αργιλικά υπερτερούν. Ο τερνεσίτης, $\text{C}_5\text{S}_2\text{S}$, ο

οποίος επίσης βρίσκεται μέσα σε αυτό το σύστημα, είναι μια φάση συμβατή με γελιμίτη ($C_4A_3\check{S}$) και βελίτη (C_2S). Βρίσκεται κυρίως στην κρούστα που καλύπτει τις περιοχές των τσιμεντοκαμίνων Portland όπου η θερμοκρασία δεν είναι υψηλότερη από $1250^\circ C$ και ως μειοψηφική συνιστώσα μερικά τσιμέντα CSA. Ένα σουλφοπυριτικό ασβέστιο, ο τερνεσίτης σχηματίζεται στην αντίδραση μεταξύ ανυδρίτη και βελίτη. Βιβλιογραφικά προτάθηκε μια μέθοδος δύο σταδίων για τον σχηματισμό τερνεσίτη, στην οποία συντίθεται κλίνκερ σε θερμοκρασία $1250^\circ C$ και έπειτα ψύχεται με σταδιακή μείωση της θερμοκρασίας στους $800^\circ C$. Πέραν των πρόσφατων θερμοδυναμικών προβλέψεων και της εμπειρικής παρατήρησης, εάν ελέγχεται η ατμόσφαιρα (μερική πίεση SO_2 και O_2) και η θερμοκρασία, τα κλίνκερ σουλφοαλουμινικού αργιλίου και τερνεσίτη μπορούν να παραχθούν εύκολα σε μια διαδικασία ενός σταδίου σε θερμοκρασίες άνω των $1200^\circ C$ [51].

Αν και ο τερνεσίτης θεωρείται παραδοσιακά ως υδραυλικά ανενεργός και δεν έχει τεχνολογικό ενδιαφέρον, πρόσφατες μελέτες έχουν δείξει ότι ενεργοποιείται από άμορφο AH_3 . Ενυδατώνεται, τότε, αποδίδοντας ettringite και CSH αντίστοιχα, τα κύρια προϊόντα ενυδάτωσης στα τσιμέντα CSA και Portland και τις φάσεις στις οποίες οφείλουν τη μηχανική αντοχή και την ανθεκτικότητά τους. Ο Strätlingite μπορεί επίσης να σχηματίζεται με ή αντί της C-S-H. Η διαλυτότητα του άμορφου υδροξειδίου του αργιλίου σε νερό στους $25^\circ C$ είναι πολύ χαμηλή ($[Al] \approx 1,607 \times 10^{-7} M/L$), εξαρτάται από το pH του μέσου και αυξάνεται όταν το pH αυξάνει ή μειώνεται από την ουδετερότητα, δημιουργώντας $Al(OH)^4^-$ το μόνο ιοντικό είδος που υπάρχει σε pH υψηλότερο από $\approx 8,5$. Η διαλυτότητα του τερνεσίτη δεν είναι γνωστή, αλλά φαίνεται ότι η διάλυση της προκαλεί υδρόλυση και ένα pH κοντά στο 12. Το διάλυμα που έρχεται σε επαφή με τον τερνεσίτη και το AH_3 περιέχει ιόντα $Al(OH)^4^-$, Ca^{2+} , SO_4^{2-} , SiO_3H^- , OH^- που θα αντιδράσουν όταν τα προϊόντα διαλυτότητας του ettringite ή strätlingite ή του ένυδρου μονοσουλφοαλουμινικού ασβεστίου ή CSH κ.λπ., σχηματιστούν. Η καθίζηση των εν λόγω φάσεων θα καταναλώνει ιόντα στο διάλυμα γεγονός που διεγείρει τότε νέες διαλυτοποιήσεις τερνεσίτη. Δεδομένης της χαμηλής υδατοδιαλυτότητας του AH_3 , άλλα, περισσότερο διαλυτά αργιλικά μπορεί να θεωρηθούν ότι δρουν ως ενεργοποιητές και διεγείρουν την ενυδάτωση τερνεσίτη πιο αποτελεσματικά. Τέτοια αργιλικά και ο τερνεσίτης μπορεί να είναι οι κύριες φάσεις σε ένα μελλοντικό τσιμέντο CSA με σύνθεση που βρίσκεται μέσα στο σύστημα $CaO-Al_2O_3-SiO_2-Fe_2O_3-CaSO_4$ [52].

Ο τερνεσίτης είναι ένα φυσικό ορυκτό και η κρυσταλλική δομή του αναφέρθηκε αρχικά από τον Pryce το 1972. Η συνθετική ισομορφική φάση σουλφοπυριτικού ασβεστίου είναι μακρά γνωστή από την εμφάνισή της σε φούρνους με ασβέστη. Η σύνθεση του συνθετικού τερνεσίτη είναι συνήθως κοντά στον στοιχειομετρικό τύπο, $\text{Ca}_5 (\text{SiO}_4)_2 \text{SO}_4$. Ο τερνεσίτης έχει την συμμετρική ομάδα $R\bar{3}m$, όπου το πυρίτιο και το θείο είναι συντονισμένα σε κανονικές τετραεδρικές διατάξεις με οξυγόνο. Δύο μη ισοδύναμα σύνολα τετραεδρικών θέσεων εμφανίζονται και, στο συνθετικό, το πυρίτιο και το θείο διατάσσονται μεταξύ αυτών των θέσεων. Η διάταξη είναι στρωματοποιημένη, με διπλά στρώματα από πυριτικά τετραέδρα να εναλλάσσονται με μονά στρώματα θεικών τετραεδρών και το ασβέστιο είναι σε έναν ακανόνιστο συντονισμό με οξυγόνα.

Ο τερνεσίτης έχει την ίδια δομή με τον πυριτικό καρβοτίτη ($\text{Ca}_5 (\text{PO}_4)_2 \text{SiO}_4$). Ωστόσο, στα πυριτοκαρβοξυλικά, πυριτικές και φωσφορικές ομάδες κατανέμονται τυχαία και στους δύο τύπους τετραεδρικών θέσεων. Άλλοι χημικοί εκπρόσωποι περιλαμβάνουν καδμίο υποκατεστημένο με ασβέστιο, GeO_4 με SiO_4 και, με την κατάλληλη αντιστάθμιση σθένους, έχει παρατηρηθεί επίσης νατρίο μερικώς υποκατεστημένο με ασβέστιο. Έτσι, η δομή του τερνεσίτη μπορεί να είναι σταθερή κάτω από ένα ευρύ φάσμα θερμικών συνθηκών και η διαταραχή μεταξύ των τετραεδρικών θέσεων σε ορισμένους χημικούς εκπροσώπους καθιστά δυνατή την ποικιλία των συνθέσεων από την ιδανική στοιχειομετρία. Στην φυσικώς ενυπάρχουσα ορυκτή μορφή του τερνεσίτη, οι θερμοκρασίες σχηματισμού εκτιμάται ότι είναι μεταξύ 1000 και 1300°C. Η περιοχή αυτή σταθερότητας είναι σύμφωνη με την εμφάνισή του στις καμίνους τσιμέντου, στους οποίους παρατηρήθηκε να σχηματίζεται με μορφή δακτυλίων στις ψυχρότερες ζώνες των καμίνων PC. Συγκεκριμένα, η ακατέργαστη στερεά τροφοδοσία προς τους καμίνους σε ορισμένα αναφερθέντα περιστατικά δεν περιείχε θείο: το θείο εισήχθη αντ' αυτού από «όξινα» (δηλαδή θειούχα) καύσιμα. Έτσι, η οξείδωση του διοξειδίου του θείου προς το τριοξείδιο του θείου SO_3 και η μεταφορά του SO_3 από την ατμόσφαιρα του καμίνου προς τη στερεή φάση είναι απαραίτητες σε αυτές τις περιπτώσεις για την παροχή του απαραίτητου θείου για το σχηματισμό τερνεσίτη [53].

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΤΟΠΟΘΕΤΗΣΗ ΤΟΥ ΠΡΟΒΛΗΜΑΤΟΣ

Στο πλαίσιο της υιοθέτησης μιας κεντρικής πολιτικής για Αειφόρο Βιομηχανική Ανάπτυξη που σέβεται το περιβάλλον και στοχεύει στην εξοικονόμηση πρώτων υλών, το ζήτημα της αξιοποίησης των παραπροϊόντων των βιομηχανικών διεργασιών είναι πρωταρχικής σημασίας. Για το λόγο αυτό, σκοπός της παρούσας εργασίας είναι η παραγωγή ενός κλίνκερ με βασική ορυκτολογική φάση τον τερνεσίτη, κάνοντας χρήση βιομηχανικών παραπροϊόντων. Ο τερνεσίτης φαίνεται να γεφυρώνει το χάσμα αντιδραστικότητας μεταξύ της πολύ γρήγορης αντίδρασης των αργιλικών με την καθυστερημένη συνεισφορά αντοχής του βελίτη. Λόγω της χαμηλότερης περιεκτικότητας σε ασβέστιο και της χαμηλότερης θερμοκρασίας έψησης γύρω στους 1200 έως 1300°C, οι εκπομπές CO₂ του κλίνκερ είναι περίπου 30% χαμηλότερες από ό,τι από το κλασσικό συνηθισμένο κλίνκερ τσιμέντου Portland (OPC).

Τα βιομηχανικά παραπροϊόντα επιλέχθηκαν με γνώμονα το απόθεμα που διαθέτει η χώρα μας. Συνεπώς, θα χρησιμοποιηθούν η ιπτάμενη τέφρα (IT) και η γύψος από αποθείωση απαερίων (FGD) Μεγαλόπολης, ως παραπροϊόντα του εργοστασίου παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας (ΔΕΗ). Θα παραχθούν 3 βασικές φαρίνες, στοχευόμενες σε συγκεκριμένα ποσοστά επιθυμητών ορυκτολογικών φάσεων, με ή χωρίς παρουσία βωξίτη. Στη συνέχεια θα μελετηθούν κλίνκερ από τις παραγόμενες φαρίνες τα οποία έχουν ψηθεί σε διαφορετικές συνθήκες. Ο χαρακτηρισμός των προβλεπόμενων δοκιμίων θα πραγματοποιηθεί με διάφορες τεχνικές συμπεριλαμβανομένων των XRD (X Ray Diffraction spectroscopy), XRF (X Ray Fluorescence spectroscopy), SEM (Scanning Electron Microscopy), ITC (Isothermal Titration Calorimetry). Θα πραγματοποιηθεί και χημική ανάλυση fCaO προκειμένου να προσδιοριστούν τα επίπεδα εκπομπών CO₂ των δοκιμίων. Τελικό στάδιο της παρούσας μεταπτυχιακής θα αποτελέσει η μελέτη ενυδάτωσης των καλύτερα ανταποκρινόμενων στις απαιτήσεις μας δοκιμίων για 1,3,7 και 28 ημέρες. Τα αποτελέσματα αυτά θα είναι ενδεικτικά για το αν αυτά τα νέα κλίνκερ, που περιέχουν βιομηχανικά παραπροϊόντα, μπορούν να είναι ανταγωνιστικά και θα αποτελέσουν το έναυσμα για εξειδικευμένη μελέτη και θα εξεταστεί σε επόμενες εργασίες.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4: ΕΛΛΗΝΙΚΑ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΑ ΠΑΡΑΠΡΟΪΟΝΤΑ ΩΣ ΠΡΩΤΕΣ ΥΛΕΣ ΣΥΝΘΕΣΗΣ ΤΕΡΝΕΣΙΤΗ

4.1 Πρώτες ύλες

Στο σημείο αυτό αναφέρονται οι πρώτες ύλες που χρησιμοποιήθηκαν για την παραγωγή κλίνκερ με βασική ορυκτολογική φάση τον τερνεσίτη καθώς και ο λόγος επιλογής αυτών. Στη συνέχεια παρατίθενται ο χαρακτηρισμός αυτών με φασματοσκοπίες φθορισμού και περίθλασης ακτίνων X (XRF, XRD)

Ως πρώτες ύλες για την παραγωγή τερνεσίτη χρησιμοποιήθηκαν τα βιομηχανικά παραπροϊόντα ιπτάμενη τέφρα και FGD ενώ προστέθηκαν ασβεστόλιθος και βωξίτης ως βασικά συστατικά για την δημιουργία των κλίνκερ.

4.1.1 Ιπτάμενη τέφρα

Η ιπτάμενη τέφρα λαμβάνεται με ηλεκτροστατική ή μηχανική κατακρήμνιση των αιωρούμενων σωματιδίων στα καυσαέρια καμίνων που καίνε κονιοποιημένο άνθρακα. Η ιπτάμενη τέφρα μπορεί να είναι πυριτικής ή ασβεστούχας φύσης. Στην πρώτη περίπτωση έχει ποζολανικές ιδιότητες, στη δεύτερη μπορεί να έχει, επιπρόσθετα, υδραυλικές ιδιότητες. Στην Ελλάδα, οι ποσότητες της ιπτάμενης τέφρας που παράγονται ετησίως εκτιμώνται αυτή την περίοδο γύρω στους 6000 kt, που παράγονται από τη ΔΕΗ και συγκεκριμένα από τους ατμοηλεκτρικούς σταθμούς της επιχείρησης σε Κοζάνη, Πτολεμαΐδα (Βόρειο Πεδίο) και Μεγαλόπολη (Νότιο Πεδίο). Ειδικότερα, περίπου το 80% της παραγόμενης ελληνικής τέφρας προέρχεται από την περιοχή μεταξύ Κοζάνης και Πτολεμαΐδας, ενώ περίπου το 20% από την περιοχή της Μεγαλόπολης. Από την παραγόμενη αυτή ποσότητα μόνο το 10% αξιοποιείται στην Ελλάδα ενώ στην Ευρώπη το ποσοστό εκμετάλλευσης της ασβεστούχας τέφρας (αντίστοιχη της Ελληνικής) φτάνει γύρω στο 18%, κυρίως γιατί η ποιότητα της ελληνικής τέφρας την καθιστά, λόγω ανομοιογένειας, λεπτότητας και άλλων χαρακτηριστικών, λιγότερο αξιοποιήσιμη σε σχέση με τις αντίστοιχες ευρωπαϊκές ιπτάμενες τέφρες [54].

Η χρησιμοποίηση της ιπτάμενης τέφρας για την παραγωγή τσιμέντου ξεκίνησε από την δεκαετία του 1950-1960 στις ανεπτυγμένες χώρες και συνεχώς αυξάνεται λόγω: α) Της αναβάθμισης των ιπτάμενων τεφρών (νέες τεχνολογίες καύσεως γαιανθράκων, συλλογής και κατεργασίας ιπτάμενης τέφρας) β) Της θέσπισης προδιαγραφών για την καταλληλότητα του υλικού στις περισσότερες χώρες γ) Της μεγαλύτερης δυνατότητας που υπάρχει στις μέρες μας για ποιοτικό έλεγχο του προϊόντος δ) Της αναγνώρισης των πλεονεκτημάτων που προέρχονται από τη χρήση των ιπτάμενων τεφρών στο σκυρόδεμα, όπως είναι η μείωση του κόστους παραγωγής και η αύξηση της ανθεκτικότητας σκυροδέματος ε) Των τεραστίων ποσοτήτων που παράγονται, που πιέζουν για λύσεις περιβαλλοντικά αποδεκτές μια και η απόθεσή της δημιουργεί περιβαλλοντικά προβλήματα τόσο στην ατμόσφαιρα όσο και στο έδαφος.

Τα πλεονεκτήματα της χρήσης ιπτάμενων τεφρών κατά την παραγωγή τσιμέντων συνοψίζονται ακολούθως:

- ✓ Η μείωση των απαιτούμενων χώρων για την απόθεση της τέφρας
- ✓ Η διατήρηση των φυσικών πόρων, αντικαθιστώντας άλλα υλικά
- ✓ Η συμβολή στην δημιουργία καθαρότερου και ασφαλέστερου περιβάλλοντος
- ✓ Η μείωση των εκπομπών διοξειδίου του άνθρακα από την αντικατάσταση τσιμέντου σε διάφορες εφαρμογές
- ✓ Σημαντικά οικονομικά οφέλη για τους τελικούς χρήστες λόγω του χαμηλού της κόστους που συνεπάγεται συμβολή στην οικονομική ανάπτυξη
- ✓ Η μείωση του συνολικού κόστους παραγωγής ενέργειας από την εκμετάλλευσή της [55].

Στην παρούσα εργασία χρησιμοποιήθηκε η Ιπτάμενη Τέφρα από το εργοστάσιο της ΔΕΗ της Μεγαλόπολης, ως πηγή πυριτίου αλλά και αργιλίου, καθώς αυτή παρουσιάζει το μεγαλύτερο ποσοστό σε πυρίτιο σε σχέση με τις Ελληνικές Ιπτάμενες τέφρες. Πραγματοποιήθηκε άλεση αυτής μέχρι η κοκκομετρία να είναι μικρότερη των 90 μm. Η ανάλυση αυτού ως προς την χημική του σύσταση πραγματοποιήθηκε με τη χρήση φθορισμομετρίας ακτίνων X και ο προσδιορισμός της ορυκτολογικής τους σύσταση με περιθλασιμετρία ακτίνων X τα οποία παρουσιάζονται στην ενότητα 4.2.

4.1.2 Προϊόν αποθείωσης FGD

Το FGD (Flue Gas Desulphurisation) είναι γύψος ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) που προέρχεται από τη δέσμευση, με ασβεστόλιθο του μεγαλύτερου μέρους των εκπομπών SO_2 (>95%) στο περιβάλλον. Έτσι εξασφαλίζεται η προστασία του περιβάλλοντος από εκπομπές SO_2 και η ελαχιστοποίηση των συνεπειών που συνεπάγεται κάτι τέτοιο (όξινη βροχή κλπ.) τόσο στο περιβάλλον όσο και στη δημόσια υγεία. Οι μέθοδοι παραγωγής FGD με ενώσεις του ασβεστίου μπορούν να συνδυαστούν άριστα με μονάδες (θερμοηλεκτρικά εργοστάσια) που περιλαμβάνουν καύση άνθρακα, δηλαδή λιγνίτη με υψηλή περιεκτικότητα σε S. Η ΔΕΗ στις προσπάθειές της για ένα καθαρότερο περιβάλλον, έχει μελετήσει και εφαρμόσει ένα σύστημα συναπόθεσης της Ιπτάμενης Τέφρας του ατμοηλεκτρικού σταθμού της Μεγαλόπολης με το FGD που παράγεται στον ίδιο σταθμό, επιτυγχάνοντας την ασφαλή τους απόθεση. Η ετήσια παραγωγή FGD ανέρχεται περίπου σε 600.000 τόνους, στους οποίους τα περιεχόμενα στερεά είναι της τάξης του 50 - 55%. Η παραγωγή αυτή έχει πλέον αυξηθεί κατά πολύ με την πλήρη λειτουργία της νέας μονάδας στη Φλώρινα, η ετήσια παραγωγή της οποίας ανέρχεται περίπου σε 300.000 τόνους με περιεχόμενα στερεά 90%. Αξίζει να σημειωθεί ότι η παραγόμενη ποσότητα FGD πλέον συναποτίθεται με την ιπτάμενη τέφρα σε χώρους εξόρυξης (παλαιά ορυχεία) ώστε να μην προκαλείται πρόβλημα στην σταθεροποίηση των εδαφών [56].

Το βιομηχανικό παραπροϊόν που χρησιμοποιήθηκε για αυτή την εργασία, ως πηγή θεικών, ήταν το FGD Μεγαλόπολης το οποίο προμηθευτήκαμε σε μορφή πολτού και ξηράνθηκε σε πυριατήριο ώστε να μπορέσει να χρησιμοποιηθεί. Η ανάλυση αυτού ως προς την χημική του σύσταση πραγματοποιήθηκε με τη χρήση φθορισμομετρίας ακτίνων X και ο προσδιορισμός της ορυκτολογικής τους σύσταση με περιθλασιμετρία ακτίνων X τα οποία παρουσιάζονται στην ενότητα 4.2.

4.1.3 Ασβεστόλιθος

Τα ασβεστολιθικά υλικά είναι η κυριότερη πρώτη ύλη στην παραγωγή τσιμέντου και αδρανών υλικών. Το μεγάλο πλεονέκτημα των ελληνικών τσιμεντοβιομηχανιών είναι η αφθονία τέτοιων υλικών στη χώρα μας.

Ο ασβεστόλιθος ελήφθη από το εργοστάσιο της τσιμεντοβιομηχανίας «TITAN» στο Καμάρι Βοιωτίας. Σπάστηκε και λειοτριβήθηκε μέχρι η κοκκομετρία του να είναι μικρότερη των 90μm. Η ανάλυση αυτού ως προς την χημική του σύσταση πραγματοποιήθηκε με τη χρήση φθορισμομετρίας ακτίνων X (XRF) ενώ ο προσδιορισμός της ορυκτολογικής της σύστασης με περιθλασιμετρία ακτίνων X(XRD). Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στην ενότητα 4.2.

4.1.4 Βωξίτης

Η Ελλάδα, στην παραγωγή βωξίτη, κατέχει σημαντική θέση όχι μόνο στην Ευρωπαϊκή Ένωση αλλά και παγκοσμίως, καθόσον στη χώρα μας υπάρχουν σημαντικά κοιτάσματα βωξίτη. Η εξόρυξη του βωξίτη στη χώρα μας γίνεται κατά 65% με υπόγειες και 35% με υπαίθριες εκμεταλλεύσεις. Τα βέβαια αποθέματα βωξίτη της Ελλάδας ανέρχονται περίπου σε 130.000.000 τόνους και η ετήσια παραγωγή ξεπερνά τους 2.400.000 τόνους. Οι εξαγωγές ελληνικού βωξίτη ξεπερνούν τα 30 εκατ. € ετησίως. Ο ελληνικός βωξίτης είναι διασπορικού τύπου και η σύνθεσή του αποτελείται από 1 μόριο κρυσταλλικού νερού ανά 1 μόριο αλουμίνας (οξειδίου του αργιλίου). Ο ίδιος αποτελεί ένα από τα βασικά συστατικά της βιομηχανίας τσιμέντου για την παραγωγή διαφόρων τύπων τσιμέντου [57].

Ως πηγή αλουμινίου λοιπόν στην παρούσα εργασία χρησιμοποιήθηκε βωξίτης από την τσιμεντοβιομηχανία TITAN, ο οποίος σπάστηκε και λειοτριβήθηκε μέχρι κοκκομετρία να είναι μικρότερη των 90 μm. Η ανάλυση αυτού ως προς την χημική του σύσταση πραγματοποιήθηκε με τη χρήση φθορισμομετρίας ακτίνων X και ο προσδιορισμός της ορυκτολογικής της σύστασης με περιθλασιμετρία ακτίνων X) τα οποία παρουσιάζονται στην ενότητα 4.2.

4.2 Χαρακτηρισμός πρώτων υλών

Ο χαρακτηρισμός των πρώτων υλών πραγματοποιήθηκε με φασματοσκοπία φθορισμού ακτίνων X (XRF) και φασματοσκοπία περίθλασης ακτίνων X (XRD).

Η μέτρηση XRF στη παρούσα εργασία πραγματοποιήθηκε σε μια Am 241 ραδιοϊσοτοπική πηγή (ακτινοβολία διέγερσης 59.5 keV). Για τον εντοπισμό του φθορισμού ακτίνων X χρησιμοποιήθηκε ένας ανιχνευτής Si (Li). Ο χρόνος μέτρησης επιλέχθηκε έτσι ώστε να συλλέγει 2000 δεδομένα στην ασθενέστερη Ka κορυφή.

Η ορυκτολογική σύσταση προσδιορίστηκε με τη μέθοδο περιθλασιμετρίας ακτίνων-X χρησιμοποιώντας ένα μηχάνημα Bruker D-8 Advance σε διαμόρφωση θ -2 θ με μονοχρωματική ακτινοβολία CuK α ($\lambda=1.5418\text{\AA}$) και ανιχνευτή LYNXEYE (1-D) με φίλτρο Ni. Κατά την λήψη των μετρήσεων εφαρμόστηκε συνεχής περιστροφή του δειγματοφορέα. Η ποσοτική ανάλυση πραγματοποιήθηκε με τη μέθοδο Rietveld με την ενσωμάτωση κορούνδιου (Al₂O₃) ως πρότυπο και χρήση του λογισμικού Autoquanv.2.80.

Πίνακας 4.1: Χημική και ορυκτολογική ανάλυση ασβεστόλιθου

Ασβεστόλιθος			
Χημική Ανάλυση (%)		Ορυκτολογική ανάλυση (%)	
SiO ₂	2,59	CaCO ₃	95
Al ₂ O ₃	1,51	CaMg(CO ₃) ₂	4
Fe ₂ O ₃	0,47	(Quartz) SiO ₂	1
SO ₃	-		
CaO	51,16		
MgO	1,03		
K ₂ O	0,08		
Na ₂ O	-		
A.Π.	42,82		
SUM	99,66		

Πίνακας 4.2: Χημική και ορυκτολογική ανάλυση ιπτάμενης τέφρας

Ιπτάμενη Τέφρα			
Χημική Ανάλυση (%)		Ορυκτολογική ανάλυση (%)	
SiO₂	45,46	Amorphous	43
Al₂O₃	20,68	CaSO ₄	6
Fe₂O₃	9,84	C ₂ AS	5
SO₃	3,66	C ₂ S	4
CaO	14,39	C ₄ AF	2
MgO	2,08	CaO	1
K₂O	1,35	CaCO ₃	3
Na₂O	0,30	(Hematite) Fe ₂ O ₃	2
		(Ca;Na)(Si;Al) ₄ O ₈ / (Na;K)(Si ₃ Al)O ₈	15
		(Maghemite) Fe ₂ O ₃	3
		(Quartz) SiO ₂	16
A.Π.	1,45		
SUM	99,21		

Πίνακας 4.3: Χημική και ορυκτολογική ανάλυση FGD

FGD			
Χημική Ανάλυση (%)		Ορυκτολογική ανάλυση (%)	
SiO₂	0,72	CaSO ₄ ·0,5H ₂ O	91
Al₂O₃	0,44	CaCO ₃	5
Fe₂O₃	0,07	CaSO ₄ ·2H ₂ O	3
SO₃	53,25	(Quartz) SiO ₂	1
CaO	36,20		
MgO	0,73		
K₂O	-		
A.Π.	4,94		

SUM	96,35
------------	-------

Πίνακας 4.4: Χημική και ορυκτολογική ανάλυση βωξίτη

Βωξίτης			
Χημική Ανάλυση (%)		Ορυκτολογική ανάλυση (%)	
SiO₂	12,79	(Anatase) TiO ₂	3
Al₂O₃	50,32	γ-Al ₂ O ₃ ·H ₂ O	11
Fe₂O₃	17,84	CaCO ₃	2
SO₃	-	CaMg(CO ₃) ₂	3
CaO	1,54	α-Al ₂ O ₃ ·H ₂ O	48
MgO	0,20	α-FeO(OH)	7
K₂O	0,13	(Hematite) Fe ₂ O ₃	9
Na₂O	0,07	Caolinite Al ₂ Si ₂ O ₅ (OH) ₄	16
		(Quartz) SiO ₂	1
A.Π	13,98		
SUM	96,97		

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5: ΣΥΝΘΕΣΗ ΤΕΡΝΕΣΙΤΗ

Στο σημείο αυτό, καταγράφονται 3 διαφορετικές συνθέσεις φαρινών οι οποίες αποσκοπούν σε διαφορετικές αναλογίες ορυκτολογικών φάσεων στο κλίνκερ. Η στοχευόμενη σύσταση του κλίνκερ επιλέχθηκε με γνώμονα τους γελιμίτη ($C_4A_3\check{S}$) και τερνεσίτη ($C_5S_2\check{S}$) ως κυρίαρχες ορυκτολογικές φάσεις σε αυτό. Ειδικότερα, στόχος ήταν ο σχηματισμός ενός κλίνκερ με κυρίαρχη φάση τον τερνεσίτη και την ύπαρξη του γελιμίτη ως παράγοντα ενεργοποίησης της διαδικασίας ενυδάτωσης του, καθώς κατά την αντίδραση ενυδάτωσης του παράγεται AH_3 . Και στις 3 περιπτώσεις οι αναλογίες των χρησιμοποιούμενων πρώτων υλών για ένα σύστημα $C-S-A-F-\check{S}$ προέκυψαν από τις ακόλουθες εξισώσεις Bogue [58]:

$$\%C_4AF = 3.04 \times (\%Fe_2O_3) \quad (5.1)$$

$$\%C_2S = 2.87 \times (\%SiO_2) \quad (5.2)$$

$$\%C_4A_3\check{S} = 1.99 \times (\%Al_2O_3) - 1.27 \times (\%Fe_2O_3) \quad (5.3)$$

$$\%C\check{S} = 1.70 \times (\%SO_3) - 0.44 \times (\%Al_2O_3) + 0.29 \times (\%Fe_2O_3) \quad (5.4)$$

Οι κωδικοί 1-9 τόσο για την φαρίνα A (δεν περιέχεται βωξίτης) όσο και για τη B (περιέχεται βωξίτης) αναφέρονται στα δοκίμια που παρασκευάστηκαν έκαστος και εξηγούνται λεπτομερώς στον πίνακα 5.2 και 5.4 αντίστοιχα. Για τη φαρίνα R (μελέτη λόγου γελιμίτη/τερνεσίτη) οι κωδικοί 0.5, 1 και 2 αναφέρονται στο σχηματισμό του αντίστοιχου λόγου γελιμίτη/τερνεσίτη. Ο λόγος αυτός είναι ιδιαίτερα σημαντικός καθώς η ενυδάτωση του γελιμίτη, σύμφωνα με την παρακάτω αντίδραση (5.4) παράγει AH_3 το οποίο



ενεργοποιεί τον τερνεσίτη. Επομένως, είναι απαραίτητη η διερεύνηση του βέλτιστου λόγου των δυο αυτών φάσεων ώστε να ενεργοποιηθεί πλήρως ο τερνεσίτης.

5.1 Φαρίνα Α

Η φαρίνα Α, είναι η φαρίνα η οποία **δεν** περιέχει βωξίτη. Κάνοντας χρήση των εξισώσεων Bogue τα ποσοστά των πρώτων υλών που απαιτούνται ώστε να προκύψουν οι επιθυμητές ορυκτολογικές φάσεις στο κλίνκερ καταγράφονται στον παρακάτω πίνακα.

Πίνακας 5.1: Επιθυμητές ορυκτολογικές φάσεις στο κλίνκερ Α και τα ποσοστά των πρώτων υλών

Μίγμα φαρίνας Α1-Α9			Ζητούμενα στο κλίνκερ*		
Ασβεστόλιθος	47,93	%	$C_4A_3\check{S}$	19	%
Ι.Τ.	31,15	%	C_2S	16	%
FGD	20,92	%	$C\check{S}$	5	%
Βωξίτης	-	%	$C_5S_2\check{S}$	60	%

* $C_4A_3\check{S}$: Γελιμίτης C_2S : Βελίτης $C\check{S}$: Ανυδρίτης $C_5S_2\check{S}$: Τερνεσίτης

Προκειμένου να προσεγγιστούν όσο το δυνατόν καλύτερα τα ζητούμενα ποσοστά των ορυκτολογικών φάσεων στο κλίνκερ, και ιδιαίτερα αυτό του τερνεσίτη ο οποίος αποτελεί την κυρίαρχη φάση σε αυτά τα κλίνκερ, προετοιμάστηκαν δοκίμια τα οποία ψήθηκαν σε διαφορετικές θερμοκρασίες για 30 και 60 λεπτά. Το εύρος θερμοκρασιών που επιλέχθηκε συμπεριλαμβάνει βεβαίως τα όρια σχηματισμού και αποσύνθεσης του τερνεσίτη. Ο τερνεσίτης αρχίζει να συντίθεται λίγο μετά τους 950°C ενώ διασπάται λίγο μετά τους 1200°C δίνοντας βελίτη και ανυδρίτη. Οι θερμοκρασίες λοιπόν που επιλέχθηκαν ήταν: 1150,1200,1250,1300,1350°C. Επιλέχθηκε γρήγορος ρυθμός θέρμανσης της τάξης 15°C/min.

Τα δοκίμια που παρασκευάστηκαν είχαν τη μορφή παστίλιας και η διαδικασία που ακολουθήθηκε περιγράφεται ως εξής: Αρχικά, έγινε η προετοιμασία της φαρίνας ζυγίζοντας ανάλογα με την ποσότητα που παραγόταν τις απαιτούμενες πρώτες ύλες (ασβεστόλιθο, ιπτάμενη τέφρα, FGD, Βωξίτη) σε ζυγό ακριβείας. Εκείνες μεταφέρθηκαν παράλληλα σε πορσελάνινο μύλο στον οποίο τοποθετήθηκαν σφαιρικές μπάλες κορουνδίου (Al_2O_3). Το σύστημα τοποθετήθηκε σε περιστρεφόμενους κυλίνδρους για ανάδευση για 1 h. Μετά το πέρας της ώρας, προκειμένου να ελεγχθεί η ομοιογένεια της παραγόμενης φαρίνας πραγματοποιήθηκε απώλεια πύρωσης. Δηλαδή,

από τρία διαφορετικά σημεία μέσα στο μύλο (κάτω επιφάνεια, κέντρο και πάνω επιφάνεια) λήφθηκε ποσότητα 1 g εκάστοτε και μεταφέρθηκε σε πορσελάνινες κάψες. Οι τελευταίες τοποθετήθηκαν σε φούρνο υψηλών θερμοκρασιών, στους 950 °C, για 1h και στη συνέχεια ζυγίστηκαν για να καταγραφεί η απώλεια βάρους.

Αφού η φαρίνα ήταν έτοιμη, 3 g από αυτή ζυγίστηκαν σε ζυγό ακριβείας.



Εικόνα 5.1: Ζυγός ακριβείας

Η απαιτούμενη υγρασία ανέρχεται στο 15% γι αυτό προστέθηκαν στάγδην 0,45 g απιονισμένου νερού με τη βοήθεια πλαστικής πιπέτας. Στη συνέχεια, το μίγμα ανακατεύτηκε έως ότου ομογενοποιηθεί. Κατόπιν, αυτό τοποθετήθηκε σε ειδικό κυλινδρικό μεταλλικό καλούπι (εικόνα 5.2) το οποίο μεταφέρθηκε στην πρέσα.



Εικόνα 5.2: Μεταλλικό κυλινδρικό καλούπι



Εικόνα 5.3: Πρέσα

Η πίεση που εφαρμόστηκε έφτασε τον 1.5 τόνο και διατηρήθηκε για 2 λεπτά. Έπειτα, με τη βοήθεια της πρέσας το δοκίμιο ξεκαλουπώθηκε και τοποθετήθηκε σε πυρίμαχο μπολ το οποίο με τη σειρά του αφέθηκε στο πυριατήριο για 1 ώρα ώστε να απομακρυνθεί η υγρασία.



Εικόνα 5.4: Πυριατήριο της εταιρίας WTC binder

Τέλος, τα δείγματα ψήθηκαν σε φούρνο υψηλών θερμοκρασιών και σε διαφορετικές θερμοκρασίες και χρόνους ενώ η ψύξη που εφαρμόστηκε ήταν ταχεία με ρεύμα αέρα. Παράλληλα παρασκευάστηκαν και δοκίμια τα οποία ψύχθηκαν με πιο αργούς ρυθμούς ψύξης.



Εικόνα 5.5: Φούρνος υψηλών θερμοκρασιών

Τα ψημένα δοκίμια φυλάσσονται σε ξηραντήρα.



Εικόνα 5.6: Ξηραντήρας

Για την φαρίνα Α παρήχθησαν τα ακόλουθα δοκίμια. Στην στήλη με την κωδικοποίηση καταγράφονται όλα τα παραγόμενα δοκίμια ενώ οριζόντια, για καθένα από αυτά, δίνεται η ερμηνεία για το πώς προέκυψε αυτή η κωδικοποίηση.

Πίνακας 5.2: Δοκίμια φαρίνας Α

Κωδικο- ποίηση	Ονομασία φαρίνας	Αύξων αριθμός	Θερμοκρασία έψησης (°C)	Χρόνος παραμονής (min)
A.1.20.30	A	1	1200	30
A.2.25.30	A	2	1250	30
A.3.30.30	A	3	1300	30
A.4.35.30	A	4	1350	30
A.5.20.60	A	5	1200	60
A.6.25.60	A	6	1250	60
A.7.30.60	A	7	1300	60
A.8.15.30	A	8	1150	30
A.9.15.60	A	9	1150	60



(α)



(β)

Εικόνα 5.7: Δοκίμια ψημένα στους α) 1200°C για 30 min και β) 1300°C για 60 min

Στις παραπάνω εικόνες, απεικονίζονται ενδεικτικά κάποια από τα δείγματα της φαρίνας Α. Συγκεκριμένα το Α.1.20.30 το οποίο ψήθηκε στους 1200°C για 30 min και το Α.7.30.60 το οποίο ψήθηκε στους 1300°C για 60 min. Παρατηρείται αλλαγή χρώματος (πιο σκούρο) και αλλαγή σχήματος (δημιουργία καμπυλότητας στα πλαϊνά) καθώς αυξάνεται η θερμοκρασία. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι καθώς η θερμοκρασία αυξάνεται τα δείγματα τείνουν προς την υγρή φάση. Επίσης ίσως υπάρχει και κάποια διαφοροποίηση στις φάσεις που σχηματίζονται.

Για τον χαρακτηρισμό των δοκιμίων έγινε λειοτριβήσή τους στον τριβέα. Τα δοκίμια χαρακτηρίστηκαν με XRD, fCaO και κάποια με SEM. Ο χαρακτηρισμός παρουσιάζεται στο κεφάλαιο 6.

5.2 Φαρίνα Β

Η φαρίνα Β, είναι η φαρίνα η οποία περιέχει τον βωξίτη. Κάνοντας χρήση των εξισώσεων Bogue, τα ποσοστά των πρώτων υλών που απαιτούνται ώστε να προκύψουν οι επιθυμητές ορυκτολογικές φάσεις στο κλίνκερ καταγράφονται στον παρακάτω πίνακα.

Πίνακας 5.3: Επιθυμητές ορυκτολογικές φάσεις στο κλίνκερ B και τα ποσοστά των πρώτων υλών

Μίγμα φαρίνας B1-B9			Ζητούμενα στο κλίνκερ*		
Ασβεστόλιθος	52,77	%	C ₄ A ₃ S̄	20	%
I.T.	21,48	%	C ₂ S	12	%
FGD	20,56	%	C ₄ AF	14	%
Βωξίτης	5,19	%	CŠ	7	%
			C ₅ S ₂ S̄	47	%

*C₄A₃S̄: Γελιμίτης C₂S: Βελίτης C₄AF: Φερρίτης CŠ: Ανυδρίτης
C₅S₂S̄: Τερνεσίτης

Η πειραματική διαδικασία που χρησιμοποιήθηκε για την παρασκευή των δοκιμίων είναι η ίδια με αυτή της που περιγράφηκε για τη φαρίνα A καθώς και η επιλογή θερμοκρασιών έψησης.

Για την φαρίνα B παρήχθησαν τα ακόλουθα δοκίμια. Στην στήλη με την κωδικοποίηση καταγράφονται όλα τα παραγόμενα δοκίμια ενώ οριζόντια, για καθένα από αυτά, δίνεται η ερμηνεία για το πώς προέκυψε αυτή η κωδικοποίηση.

Πίνακας 5.4: Δοκίμια φαρίνας B

Κωδικο- ποίηση	Ονομασία φαρίνας	Αύξων αριθμός	Θερμοκρασία έψησης (°C)	Χρόνος παραμονής (min)
B.1.20.30	B	1	1200	30
B.2.25.30	B	2	1250	30
B.3.30.30	B	3	1300	30
B.4.35.30	B	4	1350	30
B.5.20.60	B	5	1200	60
B.6.25.60	B	6	1250	60
B.7.30.60	B	7	1300	60
B.8.15.30	B	8	1150	30
B.9.15.60	B	9	1150	60



(α)



(β)



(γ)

Εικόνα 5.8: Δοκίμια ψημένα στους α) 1200 °C για 30 min και β) 1300 °C για 30 min γ) 1250 °C για 60 min

Στις παραπάνω εικόνες, απεικονίζονται ενδεικτικά κάποια από τα δείγματα της φαρίνας Β. Συγκεκριμένα το Β.1.20.30 το οποίο ψήθηκε στους 1200°C για 30 min, το Β.3.30.30 το οποίο ψήθηκε στους 1300°C για 30 min και το Β.6.25.60 το οποίο ψήθηκε στους 1250°C για 60 min. Παρατηρείται αλλαγή χρώματος (πιο σκούρο) και αλλαγή σχήματος (δημιουργία καμπυλότητας στα πλαϊνά) καθώς αυξάνεται η θερμοκρασία. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι καθώς η θερμοκρασία αυξάνεται τα δείγματα τείνουν προς την υγρή φάση. Επίσης ίσως υπάρχει και κάποια διαφοροποίηση στις φάσεις που σχηματίζονται. Σε σύγκριση με την φαρίνα Α, παρατηρείται εντονότερη μεταβολή λόγω της παρουσίας του βωξίτη. Ο λόγος Al/ Fe επηρεάζει την παρουσία της υγρής φάσης. Με αύξηση του Fe, άρα μείωση του λόγου Al/ Fe, η θερμοκρασία σχηματισμού της υγρής φάσης μειώνεται.

Για τον χαρακτηρισμό των δοκιμίων έγινε λειοτριβήσή τους στον τριβέα. Τα δοκίμια χαρακτηρίστηκαν με XRD, fCaO και κάποια με SEM.Ο χαρακτηρισμός παρουσιάζεται στο κεφάλαιο 6.

5.3 Φαρίνα R

Εκτός από τις παραπάνω φαρίνες παρήχθησαν και φαρίνες στις οποίες μεταβαλλόταν ο λόγος γελιμίτη/τερνεσίτη. Έτσι, παρασκευάστηκαν φαρίνες με λόγους $R=0.5$, $R=1$, $R=2$. Η διαδικασία παραγωγής δοκιμίων είναι η ίδια όπως και στις παραπάνω φαρίνες ενώ ως θερμοκρασία έψησης επιλέχθηκε μόνο αυτή στους 1200°C καθώς όπως θα δούμε στα αποτελέσματα μετρήσεων που έγιναν, έδωσε την καλύτερη συμπεριφορά.

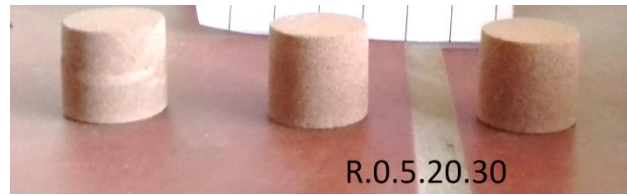
Πίνακας 5.5: Επιθυμητές ορυκτολογικές φάσεις στο κλίνκερ R και τα ποσοστά των πρώτων υλών

Μίγμα φαρίνας R.0,5		Ζητούμενα στο κλίνκερ*	
Ασβεστόλιθος	50,66%	$C_4A_3\check{S}$	20%
I.T.	32,56%	C_2S	35%
FGD	16,78%	$C\check{S}$	5%
Βωξίτης	-	$C_5S_2\check{S}$	40%

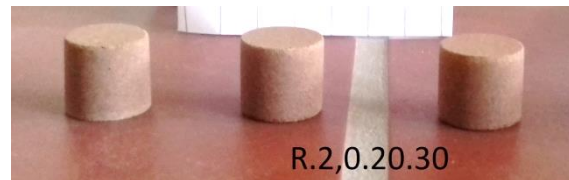
Μίγμα φαρίνας R.1,0		Ζητούμενα στο κλίνκερ*	
Ασβεστ.	46,45%	$C_4A_3\check{S}$	25%
I.T.	28,60%	C_2S	45%
FGD	20,47%	$C\check{S}$	5%
Βωξίτης	4,48%	$C_5S_2\check{S}$	25%

Μίγμα φαρίνας R.2,0		Ζητούμενα στο κλίνκερ*	
Ασβεστ.	51,78%	$C_4A_3\check{S}$	30%
I.T.	29,33%	C_2S	50%
FGD	11,94%	$C\check{S}$	5%
Βωξίτης	6,96%	$C_5S_2\check{S}$	15%

* $C_4A_3\check{S}$: Γελιμίτης C_2S : Βελίτης $C\check{S}$: Ανυδρίτης $C_5S_2\check{S}$: Τερνεσίτης



(α)



(β)

Εικόνα 5.9: Δοκίμια ψημένα στους 1200 °C για 30 min α) με λόγο $\Gamma/T=0,5$ β) με λόγο $\Gamma/T=2,0$

Στις παραπάνω εικόνες, απεικονίζονται ενδεικτικά κάποια από τα δείγματα της φαρίνας R. Συγκεκριμένα με λόγο $\Gamma/T=0,5$ και $\Gamma/T=2,0$. Σε κάθε περίπτωση η θερμοκρασία έψησης παρέμεινε η ίδια (1200°C για 30 min) γι αυτό και δεν παρατηρείται κάποια σημαντική αλλαγή στα δοκίμια.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6: ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΠΡΟΪΟΝΤΩΝ ΕΨΗΣΗΣ (ΚΛΙΝΚΕΡ)

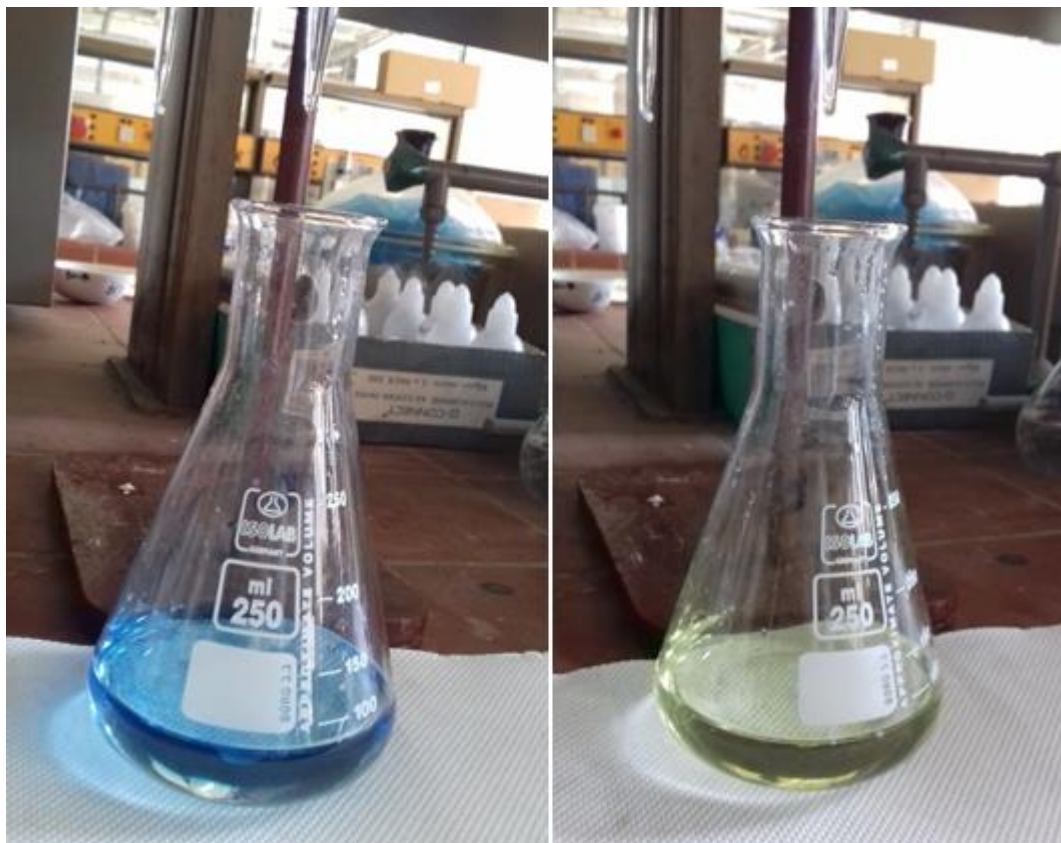
Στο κεφάλαιο αυτό παρουσιάζονται τα αποτελέσματα από αναλύσεις και τεχνικές που πραγματοποιήθηκαν προκειμένου να γίνει ο χαρακτηρισμός των προϊόντων έψησης που προέκυψαν. Τα κλίνκερ λοιπόν χαρακτηρίστηκαν με XRD, SEM, fCaO.

6.1 Προσδιορισμός ελευθέρως άσβεστου (fCaO)

Το δείγμα λειοτριβείται και ζυγίζονται με ακρίβεια $0.5000\text{g} \pm 0.0010$. Σε κωνική φιάλη αναμειγνύεται το δείγμα με 50mL αιθυλενογλυκόλης που έχει προθερμανθεί σε υδατόλουτρο σε θερμοκρασία 80°C . Το σύστημα αναδεύεται για 5 ± 1 min σε μαγνητικό αναδευτήρα. Στην συνέχεια το περιεχόμενο της φιάλης διηθείται σε ηθμό Buchner χρησιμοποιώντας ηθμό λευκής ταινίας ο οποίος έχει διαβραχεί με αιθυλενογλυκόλη. Η φιάλη εκπλένεται 3 φορές με 10 mL θερμής αιθυλενογλυκόλης. Το διήθημα τιτλοδοτείται με HCl 0.1 N και δείκτη κυανού της βρωμοθυμόλης μέχρι κιτρινοπράσινης χροιάς. Η περιεκτικότητα του fCaO υπολογίζεται από την σχέση

$$\%f\text{CaO} = \frac{V}{m} \quad (6.1)$$

όπου V ο όγκος του διαλύματος HCl που καταναλώθηκε
και m η μάζα του δείγματος

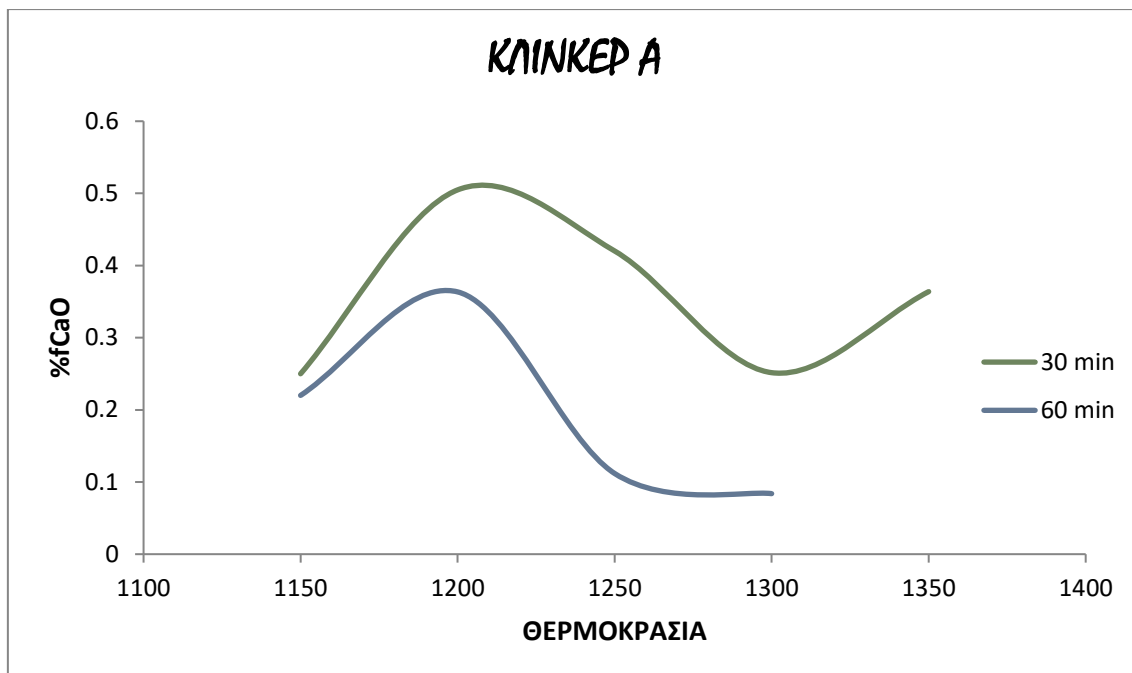


Εικόνα 6.1: Διήθημα πριν και μετά την προσθήκη HCl 0.1 N

6.1.1 Κλίνκερ Α

Πίνακας 6.1: Ποσοστό ελευθέρου ασβέστου δειγμάτων του κλίνκερ Α

Α/α δείγματος	Μάζα δείγματος (g)	Όγκος δ/τος HCl 0.1N (mL)	%fCaO (w/w)
A.1.20.30	0,4992	0,90	0,50
A.2.25.30	0,4998	0,75	0,42
A.3.30.30	0,5009	0,45	0,25
A.4.35.30	0,5002	0,65	0,36
A.5.20.60	0,5007	0,65	0,36
A.6.25.60	0,5008	0,20	0,11
A.7.30.60	0,5007	0,15	0,08
A.8.15.30	0,5007	0,45	0,25
A.9.15.60	0,5009	0,40	0,22



Διάγραμμα 6.1: Μετρήσεις % fCaO συναρτήσει της θερμοκρασίας.

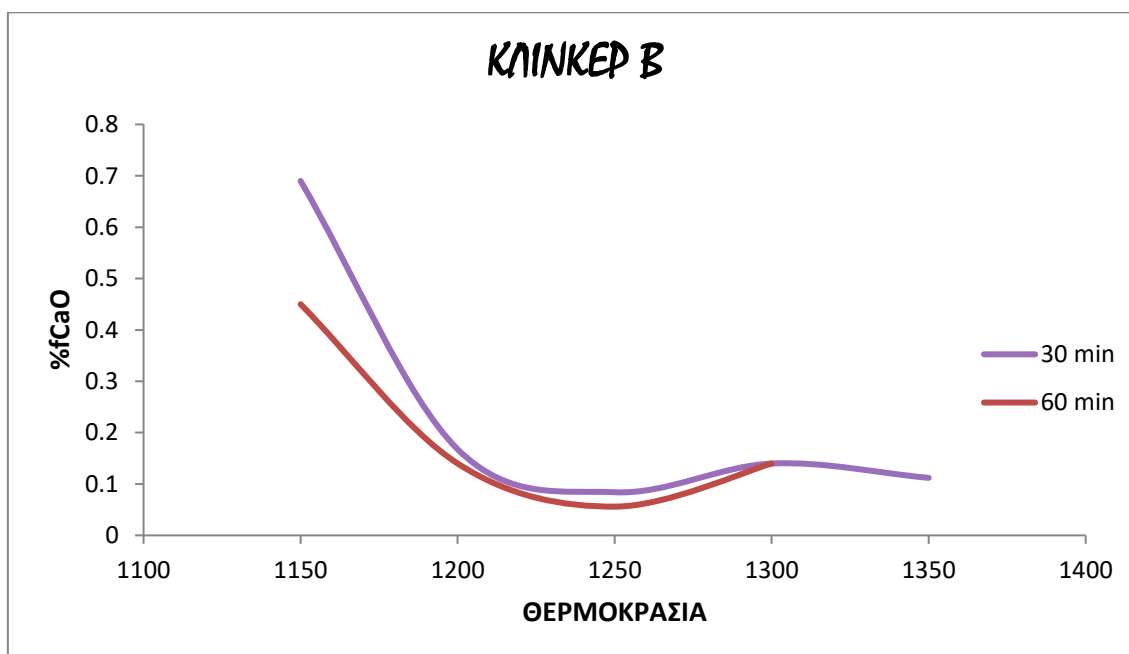
Στο παραπάνω διάγραμμα απεικονίζονται ποιοτικά οι μετρήσεις ελευθέρως άσβεστου (%fCaO) συναρτήσει της θερμοκρασίας για το κλίνκερ Α. Παρατηρείται ότι, καθώς η θερμοκρασία αυξάνεται αναμένεται μείωση του ποσοστού της ελευθέρως άσβεστου το οποίο σε γενικές γραμμές βλέπουμε να συμβαίνει και με τα δείγματα μας. Οι αποκλίσεις που φαίνονται, πιθανώς οφείλονται στο ότι όλα τα δείγματα λειοτριβήθηκαν για ίσους χρόνους, χωρίς ωστόσο να έχουν την ίδια σκληρότητα καθώς αυξάνοντας τη θερμοκρασία αυξανόταν και η σκληρότητα του δείγματος, με αποτέλεσμα να μην είχαν την ίδια κοκκομετρία.

Επιπρόσθετα, παρατηρείται ότι οι τιμές της ελευθέρως άσβεστου για τα δείγματα που παρέμειναν για 60 λεπτά στον φούρνο είναι στο σύνολο τους μικρότερες, για όλες τις θερμοκρασίες, παρουσιάζοντας έτσι μια καλύτερη συμπεριφορά. Ωστόσο, και στις 2 περιπτώσεις οι τιμές που προέκυψαν ήταν αρκετά κατώτερες από τα όρια που θέτει το πρότυπο (2%) και μάλιστα κάτω ακόμη και από 1%.

6.1.2 Κλίνκερ Β

Πίνακας 6.2: Ποσοστό ελευθέρως ασβέστου δειγμάτων του κλίνκερ Β

A/α δείγματος	Μάζα δείγματος (g)	Όγκος δ/τος HCl 0.1N (mL)	%fCaO (w/w)
B.1.20.30	0,5008	0,300	0,17
B.2.25.30	0,5002	0,150	0,08
B.3.30.30	0,5004	0,250	0,14
B.4.35.30	0,5000	0,200	0,11
B.5.20.60	0,5001	0,250	0,14
B.6.25.60	0,5004	0,100	0,06
B.7.30.60	0,5006	0,250	0,14
B.8.15.30	0,4997	1,225	0,69
B.9.15.60	0,4999	0,800	0,45



Διάγραμμα 6.2: Μετρήσεις %fCaO συναρτήσει της θερμοκρασίας.

Στο παραπάνω διάγραμμα απεικονίζονται ποιοτικά οι μετρήσεις ελευθέρως ασβέστου (%fCaO) συναρτήσει της θερμοκρασίας για το κλίνκερ Β. Καθώς η θερμοκρασία αυξάνεται, αναμένεται μείωση του ποσοστού της ελευθέρως ασβέστου το

οποίο σε αυτή τη φάρινα φαίνεται να συμβαίνει σε μεγαλύτερο βαθμό. Βλέπουμε ότι το ποσοστό ελευθέρως άσβεστου μειώνεται και είναι σχεδόν μηδενικό μετά τους 1200°C τόσο για τα 30 όσο και για τα 60 λεπτά παραμονής. Η διαφορά παρατηρείται μόνο στους 1150°C που βλέπουμε στο ποσοστό της ελευθέρως άσβεστου να μειώνεται κατά 50% για τα 60 λεπτά παραμονής.

6.1.3 Κλίνκερ R

Πίνακας 6.3: Ποσοστό ελευθέρως ασβέστου δειγμάτων του κλίνκερ R

A/α δείγματος	Μάζα δείγματος (g)	Όγκος δ/τος HCl 0.1N (mL)	%fCaO (w/w)	% fCaO (w/w) TITAN
R.0,5.20.30	0,5005	0,700	0,39	0,53
R.1,0.20.30	0,5005	0,750	0,42	0,48
R.2,0.20.30	0,5005	0,500	0,28	0,53

Στο κλίνκερ αυτό, η θερμοκρασία έψησης που επιλέχθηκε ήταν μια και συγκεκριμένα αυτή στους 1200 °C. Τα δείγματα διαφοροποιούνται ως προς τον λόγο γελιμίτη/τερνεσίτη. Παρατηρείται ότι για λόγο 0,5 και 1 οι μετρήσεις ελευθέρως άσβεστου (%fCaO) φαίνεται να είναι κοντά 0,40% ενώ για λόγο ίσο με 2 το ποσοστό αυτό πέφτει στο 0,28%.

Τα ίδια δείγματα μετρήθηκαν και από τον όμιλο TITAN όπου το ποσοστό της ελευθέρως άσβεστο φαίνεται να μην επηρεάζεται από τον λόγο γελιμίτη/τερνεσίτη καθώς και στις 3 περιπτώσεις ανέρχεται κοντά στο 0,50%. Ωστόσο, και στις 2 περιπτώσεις οι τιμές που προέκυψαν ήταν αρκετά κατώτερες από τα όρια που θέτει το πρότυπο (2%) και μάλιστα κάτω ακόμη και από 1%.

6.2 Περίθλαση ακτινών X (XRD)

Για την ανάλυση των ορυκτολογικών φάσεων των δοκιμίων χρησιμοποιήθηκε όργανο περίθλασης ακτινών X, Brucker D8 Advance. Οι γωνίες καταγραφής κυμάνθηκαν από 5-65° με βήμα 0,05. Η ποσοτική ανάλυση έγινε με πρότυπο κορούνδιο με γωνίες καταγραφής 5-70° και με βήμα 0,02

Τα δοκίμια που αναλύονται συγκρίνονται ως προς κάποιους παράγοντες κλινκεροποίησης. Οι παράγοντες που επιλέχθηκαν στην παρούσα εργασία είναι ο χρόνος παραμονής των δοκιμίων στην εκάστοτε μελετώμενη θερμοκρασία έψησης, η θερμοκρασία έψησης αλλά και ο ρυθμός ψύξης που ακολουθούσε.

6.2.1 Κλίνκερ Α

Οι μεταβολές στη σύνθεση φάσης ποσοτικοποιήθηκαν με ανάλυση Rietveld, τα αποτελέσματα της οποίας φαίνονται στον παρακάτω πίνακα. Τα δείγματα συγκρίνονται ως προς τρεις παράγοντες κλινκεροποίησης οι οποίοι είναι: I) Χρόνος έψησης, II) Θερμοκρασία έψησης και III) Ρυθμός ψύξης.

Ορυκτολογικές φάσεις		A.1.20.30	A.2.25.30	A.3.30.30	A.4.35.30
Anhydrite	CŠ - CaSO ₄	4	12	12	13
Gehlenite	C ₂ AS	1	1		
Potassium Calcium Sulphate	C ₂ K ₂ Š ₃	4	4	5	6
alpha - Belite	α-C ₂ S			26	20
beta - Belite	β-C ₂ S	19	41	21	26
gamma - Belite	γ-C ₂ S				
Ye'elimite - orthorhombic	C ₄ A ₃ Š-o	5	5	11	10
Ye'elimite - cubic	C ₄ A ₃ Š-cu	8	9	10	10
Ferrite	C ₄ AF	4	6	2	1
Ternesite	C ₅ S ₂ Š	47	15	7	8
Maghemite	γ-Fe ₂ O ₃	4	4	1	1
<i>sum</i>		<i>100,00</i>	<i>100,00</i>	<i>100,00</i>	<i>100,00</i>

Ορυκτολογικές φάσεις		A.5.20.60	A.6.25.60	A.7.30.60	A.8.15.30	A.9.15.60
Anhydrite	C \check{S} - CaSO ₄	4	10	5	4	4
Gehlenite	C ₂ AS	1	0	2	3	3
Potassium Calcium Sulphate	C ₂ K ₂ Š ₃	4	3	6	3	2
alpha - Belite	α -C ₂ S	0	1	32	3	0
beta - Belite	β -C ₂ S	19	57	30	14	11
gamma - Belite	γ -C ₂ S	0	0	0	0	0
Ye'elimitite - orthorhombic	C ₄ A ₃ Š-o	5	5	9	6	6
Ye'elimitite - cubic	C ₄ A ₃ Š-cu	9	9	8	7	6
Ferrite	C ₄ AF	4	4	2	2	2
Ternesite	C ₅ S ₂ Š	47	4	0	53	60
Aluminate	C ₃ A-cu	3	1	5	0	0
Periclase	MgO	0	1	0	0	0
Maghemite	γ -Fe ₂ O ₃	4	3	1	4	4
<i>sum</i>		<i>100,00</i>	<i>100,00</i>	<i>100,00</i>	<i>100,00</i>	<i>100,00</i>

I. Χρόνος έψησης

A1 vs A5: Τα δύο αυτά δοκίμια ψήθηκαν στους 1200°C αλλάζοντας τον χρόνο παραμονής τους μέσα στο φούρνο και ψύχθηκαν ταχέως με ρεύμα αέρα μέχρι τη θερμοκρασία δωματίου. Το A1 ψήθηκε για 30 λεπτά ενώ το A5 για 60. Από τις μετρήσεις που λήφθηκαν φαίνεται να μην παρατηρείται κάποια σημαντική αλλαγή στα ποσοστά των φάσεων.

A2 vs A6: Τα δύο αυτά δοκίμια ψήθηκαν στους 1250°C αλλάζοντας τον χρόνο παραμονής τους μέσα στο φούρνο και ψύχθηκαν ταχέως με ρεύμα αέρα μέχρι τη θερμοκρασία δωματίου. Το A2 ψήθηκε για 30 λεπτά ενώ το A6 για 60. Από τις μετρήσεις που λήφθηκαν παρατηρείται αύξηση του βελίτη από 41% σε 58% ενώ ταυτόχρονα το ποσοστό του τερνεσίτη μειώνεται από 15% σε 4%. Το ποσοστό του γελεμίτη παραμένει σταθερό.

A3 vs A7: Τα δύο αυτά δοκίμια ψήθηκαν στους 1300°C αλλάζοντας τον χρόνο παραμονής τους μέσα στο φούρνο και ψύχθηκαν ταχέως με ρεύμα αέρα μέχρι τη

θερμοκρασία δωματίου. Το A3 ψήθηκε για 30 λεπτά ενώ το A7 για 60. Από τις μετρήσεις που λήφθηκαν παρατηρείται αύξηση του βελίτη από 47% σε 62% ενώ μειώνονται τα ποσοστά του ανυδρίτη αλλά και του γελεμίτη. Ο τερνεσίτης στα 30 λεπτά υπάρχει σε ποσοστό της τάξης του 7% ενώ μέσα τα 60 λεπτά διασπάται πλήρως σε βελίτη και ανυδρίτη.

A4: Το δοκίμιο αυτό ψήθηκε στους 1350°C για 30 λεπτά και ψύχθηκε ταχέως με ρεύμα αέρα μέχρι θερμοκρασία δωματίου. Παρουσιάζει παρόμοια συμπεριφορά με το A3. Για αυτό και δεν πραγματοποιήθηκε περαιτέρω έψηση για 60 λεπτά καθώς δεν μας ενδιαφέρει να ερευνήσουμε περαιτέρω μια τόσο υψηλή θερμοκρασία.

A8 vs A9: Τα δύο αυτά δοκίμια ψήθηκαν στους 1150°C αλλάζοντας τον χρόνο παραμονής τους μέσα στο φούρνο και ψύχθηκαν ταχέως με ρεύμα αέρα μέχρι τη θερμοκρασία δωματίου. Το A8 αφέθηκε για 30 λεπτά ενώ το A9 για 60. Από τις μετρήσεις που λήφθηκαν παρατηρείται αύξηση του τερνεσίτη από 53% σε 60% ενώ ταυτόχρονα το ποσοστό του βελίτη μειώνεται από 17% σε 11%. Το ποσοστό του γελεμίτη παραμένει σταθερό.

II. Θερμοκρασία έψησης

Συγκρίνοντας τα δοκίμια συναρτήσει της θερμοκρασίας έψησης παρατηρούμε ότι στις χαμηλότερες θερμοκρασίες 1150 και 1200°C λαμβάνεται ένα ικανοποιητικό ποσοστό τερνεσίτη ενώ όσο αυξάνεται η θερμοκρασία ο τερνεσίτης διασπάται. Χαρακτηριστικά βλέπουμε μηδενικό ποσοστό τερνεσίτη στους 1350°C καθώς το θερμοκρασιακό εύρος σύνθεσης του κυμαίνεται από 950°C μέχρι λίγο πάνω από τους 1200°C. Είναι σημαντικό να αναφέρουμε ότι στη θερμοκρασία που παρατηρούμε έντονη σύνθεση τερνεσίτη 1150°C, το ποσοστό αυτού αυξάνεται αν αυξήσουμε τον χρόνο παραμονής των δοκιμίων στον φούρνο από 30 σε 60 λεπτά. Όσον αφορά τη φάση του βελίτη, όπως ήταν αναμενόμενο, παρατηρείται μειωμένο ποσοστό στις θερμοκρασίες των 1150 και 1200°C όπου έχουμε αυξημένη σύνθεση τερνεσίτη, περίπου 17-19% ενώ στις υψηλότερες όπου ο τερνεσίτης διασπάται το ποσοστό του βελίτη φτάνει μέχρι και από 47-62%. Αυτό συμβαίνει διότι ο τερνεσίτης σχηματίζεται μέσω του βελίτη και ξαναδίνει βελίτη όταν διασπαστεί. Παράλληλα, αξίζει να σημειωθεί ότι το ποσοστό της φάσης του γελιμίτη δεν παρουσιάζει μεγάλες

αυξομειώσεις καθώς αυξάνεται η θερμοκρασία, όμως στους 1300°C ευνοείται ο σχηματισμός της ορθορομβικής δομής, στην οποία ο γελιμίτης φαίνεται να είναι λίγο πιο δραστήσιος.

III. Ρυθμός ψύξης

Στο σημείο αυτό συγκρίνονται κάποια από τα δοκίμια ως προς 3 διαφορετικούς ρυθμούς ψύξης. Συγκεκριμένα, με **F** δηλώνεται ταχεία ψύξη με ρεύμα αέρα σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, με **S** παραμονή στο σβηστό φούρνο μέχρι τους 950°C και συνέχεια ταχεία ψύξη με ρεύμα αέρα σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και με **S (30'/950)** η ψύξη μέχρι τους 950°C σε διάστημα 30 λεπτών και συνέχεια ταχεία ψύξη με ρεύμα αέρα σε θερμοκρασία περιβάλλοντος.

Ορυκτολογικές φάσεις		A.1.20.30- F	A.1.20.30- S	A.1.20.30- S(30'/950)
Anhydrite	C \check{S} - CaSO ₄	4	3	5
Gehlenite	C ₂ AS	1	3	5
Potassium Calcium Sulphate	C ₂ K ₂ S \check{S} ₃	4	3	2
alpha - Belite	α -C ₂ S	0	5	2
beta - Belite	β -C ₂ S	19	13	7
gamma - Belite	γ -C ₂ S	0	3	1
Ye'elimite - orthorhombic	C ₄ A ₃ S \check{S} -o	5	3	6
Ye'elimite - cubic	C ₄ A ₃ S \check{S} -cu	8	8	6
Ferrite	C ₄ AF	4	2	0
Ternesite	C ₅ S ₂ S \check{S}	47	51	58
Aluminate	C ₃ A-cu	3	0	1
Periclase	MgO	0	0	1
Maghemite	γ -Fe ₂ O ₃	4	3	4
<i>sum</i>		<i>100,00</i>	<i>100,00</i>	<i>100,00</i>

Στους 1200 °C για 30 λεπτά, παρατηρείται αύξηση του τερνεσίτη, μέχρι και 10%, όσο πιο αργός ρυθμός ψύξης ακολουθείται. Παράλληλα, παρατηρείται σημαντική μείωση του βελίτη με τον τρίτο ρυθμό ψύξης ενώ το ποσοστό του γελιμίτη παραμένει σχεδόν σταθερό 12-13% σε όλες τις περιπτώσεις.

Ορυκτολογικές φάσεις		A.2.25.30-F	A.2.25.30-S(30'/950)
Anhydrite	C \check{S} - CaSO ₄	12	10
Gehlenite	C ₂ AS	1	4
Potassium Calcium Sulphate	C ₂ K ₂ S \check{S} ₃	4	3
alpha - Belite	α -C ₂ S	0	1
beta - Belite	β -C ₂ S	41	15
gamma - Belite	γ -C ₂ S	0	1
Ye'elimite - orthorhombic	C ₄ A ₃ S \check{S} -o	5	5
Ye'elimite - cubic	C ₄ A ₃ S \check{S} -cu	9	7
Ferrite	C ₄ AF	6	1
Ternesite	C ₅ S ₂ S \check{S}	15	44
Aluminate	C ₃ A-cu	4	4
Maghemite	γ -Fe ₂ O ₃	4	4
<i>sum</i>		100,00	100,00

Στους 1250°C για 30 λεπτά, ακολουθώντας έναν πιο αργό ρυθμό ψύξης παρατηρείται τριπλάσιο ποσοστό τερνεσίτη. Συγκεκριμένα από 15% που λαμβάνεται με την ταχεία ψύξη το ποσοστό ανέρχεται στο 44% με την αργή. Αντίστοιχα, το ποσοστό του βελίτη όπως ήταν αναμενόμενα μειώνεται από 41% σε 17% ενώ το ποσοστό του γελιμίτη παραμένει σταθερό.

Ορυκτολογικές φάσεις		A.3.30.30F	A.3.30.30S	A.3.30.30S(30'/950)	A.3.30.30S(60'/950)
Anhydrite	C \check{S} - CaSO ₄	12,2	16	19,3	16,7
Gehlenite	C ₂ AS	1,2	2	2,4	5,1
Potassium Calcium Sulphate	C ₂ K ₂ S \check{S} ₃	4,9	4	3,6	3,8
alpha - Belite	α -C ₂ S	19,5	2	4,8	2,6
beta - Belite	β -C ₂ S	22,0	41	36,1	39,7
gamma - Belite	γ -C ₂ S	4,9	2	2,4	0,0
Ye'elimite - orthorhombic	C ₄ A ₃ S \check{S} -o	9,8	5	6,0	3,8
Ye'elimite - cubic	C ₄ A ₃ S \check{S} -cu	7,3	9	9,6	9,0
Ferrite	C ₄ AF	2,4	7	7,2	9,0
Ternesite	C ₅ S ₂ S \check{S}	7,3	1	4,8	3,8
Aluminate	C ₃ A-cu	6,1	5	0,0	2,6
Periclase	MgO	0,0	1	0,0	0,0

Maghemite $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	2,4	4	3,6	3,8
<i>sum</i>	100,00	100,00	100,00	100,00

Στους 1300°C για 30 λεπτά, ακολουθώντας πιο αργούς ρυθμούς ψύξης παρατηρούμε ότι τα ποσοστά των κύριων ορυκτολογικών φάσεων δεν μεταβάλλονται σημαντικά. Παρότι η αλλαγή δεν είναι σημαντική το ποσοστό του τερνεσίτη αντί να αυξάνεται ακολουθώντας πιο αργούς ρυθμούς ψύξης βλέπουμε ότι μειώνεται, έστω και λίγο ενώ ο βελίτης μειώνεται και αυτός ελάχιστα χωρίς ωστόσο να σχηματίζεται τερνεσίτης.

Ορυκτολογικές φάσεις	A.5.20.60-F	A.5.20.60-S	A.5.20.60-S(30'/950)
Anhydrite $\text{C}\check{\text{S}} - \text{CaSO}_4$	4	2	3
Gehlenite C_2AS	1	2	5
Potassium Calcium Sulphate $\text{C}_2\text{K}_2\check{\text{S}}_3$	4	2	3
alpha - Belite $\alpha\text{-C}_2\text{S}$	0	4	5
beta - Belite $\beta\text{-C}_2\text{S}$	19	11	23
gamma - Belite $\gamma\text{-C}_2\text{S}$	0	2	3
Ye'elimite - orthorhombic $\text{C}_4\text{A}_3\check{\text{S}}\text{-o}$	5	5	4
Ye'elimite - cubic $\text{C}_4\text{A}_3\check{\text{S}}\text{-cu}$	9	9	7
Ferrite C_4AF	4	4	1
Ternesite $\text{C}_5\text{S}_2\check{\text{S}}$	47	53	41
Aluminate $\text{C}_3\text{A-cu}$	3	0	0
Periclase MgO	0	0	1
Maghemite $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	4	5	4
<i>Sum</i>	100,00	100,00	100,00

Στους 1200°C για 60 λεπτά, ενώ αναμένεται αύξηση του τερνεσίτη ακολουθώντας πιο αργούς ρυθμούς ψύξης φαίνεται ότι με την μεγαλύτερη παραμονή του δοκιμίου μέχρι τους 950°Cο τερνεσίτης αρχίζει να διασπάται σε βελίτη και ανυδρίτη αυξάνοντας έτσι το ποσοστό του βελίτη από 19% στο 31%. Επίσης, παρατηρείται και μια μικρή μείωση του ποσοστού του γελμίτη της τάξης του 3%.

Ορυκτολογικές φάσεις		A.6.25.60- F	A.6.25.60- S(950)	A.6.25.60- S(30'/950)
Anhydrite	C \check{S} - CaSO ₄	10	11	9
Gehlenite	C ₂ AS	0	0	5
Potassium Calcium Sulphate	C ₂ K ₂ S ₃	3	1	3
alpha - Belite	α -C ₂ S	1	7	1
beta - Belite	β -C ₂ S	57	43	20
gamma - Belite	γ -C ₂ S	0	0	3
Ye'elimite - orthorhombic	C ₄ A ₃ S \check{O}	5	5	4
Ye'elimite - cubic	C ₄ A ₃ S $\check{C}u$	9	8	8
Ferrite	C ₄ AF	4	1	3
Ternesite	C ₅ S ₂ S \check{C}	4	18	37
Aluminate	C ₃ A-cu	1	0	4
Periclase	MgO	1	1	0
Maghemite	γ -Fe ₂ O ₃	3	4	4
<i>sum</i>		<i>100,00</i>	<i>100,00</i>	<i>100,00</i>

Στους 1250°C για 60 λεπτά, σε αντίθεση με τους 1200°C, η αναμενόμενη αύξηση του τερνεσίτη είναι γεγονός με την εφαρμογή πιο αργών ρυθμών ψύξης. Συγκεκριμένα, ενώ με την ταχεία ψύξη λαμβανόταν σχεδόν μηδενικό ποσοστό τερνεσίτη, μόλις 4%, αυτό αυξήθηκε μέχρι και 37% εφαρμοζόταν πιο αργή ψύξη. Αντίστοιχα, το ποσοστό του βελίτη μειώνεται πάνω από 50% με την αργή ψύξη. Τα ποσοστά του γελιμίτη παραμένουν σχεδόν σταθερά.

Ορυκτολογικές φάσεις		A.9.15.60- F	A.9.15.60- S(950)	A.9.15.60- S(30'/950)
Anhydrite	C \check{S} - CaSO ₄	2	2	7
Gehlenite	C ₂ AS	4	3	5
Potassium Calcium Sulphate	C ₂ K ₂ S ₃	2	3	4
alpha - Belite	α -C ₂ S	5	2	1
beta - Belite	β -C ₂ S	12	6	7
gamma - Belite	γ -C ₂ S	0	0	1
Ye'elimite - orthorhombic	C ₄ A ₃ S \check{O}	6	6	5

Ye'elimite - cubic	$C_4A_3\check{S}-cu$	7	7	6
Ferrite	C_4AF	4	3	2
Ternesite	$C_5S_2\check{S}$	54	63	57
Periclase	MgO	0	0	1
Maghemite	$\gamma-Fe_2O_3$	4	5	4
<i>sum</i>		<i>100,00</i>	<i>100,00</i>	<i>100,00</i>

Στους 1150°C για 60 λεπτά, το ποσοστό του τερνεσίτη αυξάνεται πραγματοποιώντας πιο αργή ψύξη ωστόσο η αύξηση αυτού είναι μεγαλύτερη με τον λιγότερο αργό ρυθμό ψύξης (A.9.15.60-S(950)). Χαρακτηριστικά, από 54% λαμβάνεται με πιο αργή ψύξη ποσοστό 63% και στη συνέχεια με μεγαλύτερη παραμονή στο φούρνο το ποσοστό αυτό μειώνεται στα 57%. Σε όλες τις περιπτώσεις παρ' όλα αυτά το ποσοστό που λαμβάνεται είναι αρκετά μεγάλο. Αντίστοιχα, παρατηρείται μείωση του βελίτη όσο αυξάνεται ο τερνεσίτης ενώ τα ποσοστά του γελιμίτη παραμένουν σχεδόν σταθερά.

6.2.2 Κλίνκερ Β

Οι μεταβολές στη σύνθεση φάσης ποσοτικοποιήθηκαν με ανάλυση Rietveld, τα αποτελέσματα της οποίας φαίνονται στον παρακάτω πίνακα. Τα δείγματα συγκρίνονται ως προς τρεις παράγοντες κλινκεροποίησης οι οποίοι είναι: Ι) Χρόνος έψησης και ΙΙ) Θερμοκρασία έψησης.

Ορυκτολογικές φάσεις		B.1.20.30	B.2.25.30	B.3.30.30	B.4.35.30
Anhydrite	$C\check{S} - CaSO_4$	10	18	16	17
Gehlenite	C_2AS	1			
Potassium Calcium Sulphate	$C_2K_2\check{S}_3$	2	2	1	3
alpha - Belite	$\alpha-C_2S$			11	11
beta - Belite	$\beta-C_2S$	24	49	39	36
gamma - Belite	$\gamma-C_2S$				
Ye'elimite - orthorhombic	$C_4A_3\check{S}-o$	9	6	9	10
Ye'elimite - cubic	$C_4A_3\check{S}-cu$	4	7	7	6
Ferrite	C_4AF	12	10	9	7
Ternesite	$C_5S_2\check{S}$	34		3	3
Aluminate	C_3A-cu		2	4	4
Srebrodolskite	C_2F	2	3		3
Periclase	MgO	2	2	1	1

Ορυκτολογικές φάσεις		B.5.20.60	B.6.25.60	B.7.30.60	B.8.15.30	B.9.15.60
Anhydrite	C \check{S} - CaSO $_4$	10	20	14	5	4
Gehlenite	C $_2$ AS	2	0	2	0	0
Potassium Calcium Sulphate	C $_2$ K $_2$ S $_3$	1	0	2	1	1
alpha - Belite	α -C $_2$ S	0	0	8	0	0
beta - Belite	β -C $_2$ S	20	50	42	13	11
gamma - Belite	γ -C $_2$ S	0	0	0	0	0
Ye'elimite - orthorhombic	C $_4$ A $_3$ S \check{O}	8	8	9	10	10
Ye'elimite - cubic	C $_4$ A $_3$ S $\check{C}u$	4	7	5	4	4
Ferrite	C $_4$ AF	12	12	13	12	12
Ternesite	C $_5$ S $_2$ S \check{S}	39	2	2	52	55
Srebrodolskite	C $_2$ F	2	0	0	0	0
Periclase	MgO	2	2	2	2	2
<i>sum</i>		100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

Ορυκτολογικές φάσεις		B.10.20.30	B.11.20.30	B.12.20.30
Anhydrite	C \check{S} - CaSO $_4$	2	1	1
Gehlenite	C $_2$ AS	0	1	0
Potassium Calcium Sulphate	C $_2$ K $_2$ S $_3$	0	0	1
alpha - Belite	α -C $_2$ S	3	0	7
beta - Belite	β -C $_2$ S	40	59	55
gamma - Belite	γ -C $_2$ S	0	0	0
Ye'elimite - orthorhombic	C $_4$ A $_3$ S \check{O}	20	13	11
Ye'elimite - cubic	C $_4$ A $_3$ S $\check{C}u$	0	0	2
Ferrite	C $_4$ AF	26	23	19
Ternesite	C $_5$ S $_2$ S \check{S}	8	2	3
Periclase	MgO	1	1	1
<i>sum</i>		100,00	100,00	100,00

I. Χρόνος έψησης

B1 vs B5: Τα δύο αυτά δοκίμια ψήθηκαν στους 1200°C αλλάζοντας τον χρόνο παραμονής τους μέσα στο φούρνο και ψύχθηκαν ταχέως με ρεύμα αέρα μέχρι τη θερμοκρασία δωματίου. Το B1 ψήθηκε για 30 λεπτά ενώ το B5 για 60. Από τις προκύπτουσες μετρήσεις δεν παρατηρείται μεγάλη αλλαγή στα ποσοστά των φάσεων. Αυξάνεται ελαφρώς ο τερνεσίτης από 34% σε 39% ενώ ταυτόχρονα μειώνεται ο βελίτης από 24% σε 20%. Ο γελιμίτης παραμένει σχεδόν σταθερός.

B2 vs B6: Τα δύο αυτά δοκίμια ψήθηκαν στους 1250°C αλλάζοντας τον χρόνο παραμονής τους μέσα στο φούρνο και ψύχθηκαν ταχέως με ρεύμα αέρα μέχρι τη θερμοκρασία δωματίου. Το B2 ψήθηκε για 30 λεπτά ενώ το B6 για 60. Από τις μετρήσεις που λήφθηκαν παρατηρείται σχεδόν μηδενικό ποσοστό τερνεσίτη 0% για τα 30 λεπτά και μόλις 2% για τα 60 λεπτά. Το ποσοστό του βελίτη διατηρείται στο 50% και του γελεμίτη στο 13-15%.

B3 vs B7: Τα δύο αυτά δοκίμια ψήθηκαν στους 1300°C αλλάζοντας τον χρόνο παραμονής τους μέσα στο φούρνο και ψύχθηκαν ταχέως με ρεύμα αέρα μέχρι τη θερμοκρασία δωματίου. Το B3 ψήθηκε για 30 λεπτά ενώ το B7 για 60. Και σε αυτή την περίπτωση παρατηρούμε την ίδια συμπεριφορά όπως τα παραπάνω δείγματα B2 και B6.

B4: Το δοκίμιο αυτό ψήθηκε στους 1350°C για 30 λεπτά και ψύχθηκε ταχέως με ρεύμα αέρα μέχρι θερμοκρασία δωματίου. Παρουσιάζει παρόμοια συμπεριφορά με το B3. Για αυτό και δεν πραγματοποιήθηκε περαιτέρω έψηση για 60 λεπτά

B8 vs B9: Τα δύο αυτά δοκίμια ψήθηκαν στους 1150°C αλλάζοντας τον χρόνο παραμονής τους μέσα στο φούρνο και ψύχθηκαν ταχέως με ρεύμα αέρα μέχρι τη θερμοκρασία δωματίου. Το A8 αφέθηκε για 30 λεπτά ενώ το A9 για 60. Πάλι δεν παρατηρείται κάποια μεγάλη αλλαγή μεταξύ των δυο αυτών δοκιμίων, ωστόσο το ποσοστό του τερνεσίτη αυξάνεται στα 52-55% ενώ του γελεμίτη στα 11-13%. Το ποσοστό του γελεμίτη συνεχίζει να κυμαίνεται κοντά στο 14%. Γενικά, οι συνθήκες αυτές ήταν ευνοϊκές και απαιτούν περαιτέρω διερεύνηση, ωστόσο περιοριστήκαμε στη μελέτη κυρίως του κλίνκερ A λόγω της απουσίας του βωξίτη.

II. Θερμοκρασία έψησης

Συγκρίνοντας τα δοκίμια συναρτήσει της θερμοκρασίας έψησης τους παρατηρούμε ότι στις χαμηλότερες θερμοκρασίες 1150 και 1200°C ένα ικανοποιητικό ποσοστό τερνεσίτη ο οποίος ωστόσο μετά αυτές τις θερμοκρασίες διασπάται σχεδόν πλήρως δίνοντας φυσικά βελίτη, το ποσοστό του οποίου φτάνει το 50%. Παράλληλα, αξίζει να σημειωθεί ότι το ποσοστό της φάσης του γελεμίτη δεν παρουσιάζει μεγάλες αυξομειώσεις καθώς αυξάνεται η θερμοκρασία. Γενικά, η συμπεριφορά της φαρίνας αυτής όσον αφορά τη δοκιμή εψησιμότητας δεν παρουσίασε μεγάλες διαφοροποιήσεις με την φαρίνα Α για αυτό και όπως βλέπουμε δόθηκε περαιτέρω έμφαση στη φαρίνα Α, για την οποία παρήχθησαν και δοκίμια μεγαλύτερης κλίμακας ώστε να αποφευχθεί η χρήση του βωξίτη.

6.2.3 Κλίνκερ R

Ορυκτολογικές φάσεις		R.0,5.20.30
Anhydrite	CŠ - CaSO ₄	3
Potassium Calcium Sulphate	C ₂ K ₂ Š ₃	1
alpha - Belite	α-C ₂ S	8
beta - Belite	β-C ₂ S	33
gamma - Belite	γ-C ₂ S	0
Ye'elimite - orthorhombic	C ₄ A ₃ Š-o	7
Ye'elimite - cubic	C ₄ A ₃ Š-cu	8
Brownmillerite		0
Ferrite	C ₄ AF	4
Ternesite	C ₅ S ₂ Š	31
Aluminate	C ₃ A-o	0
Periclase	MgO	0
Maghemite	γ-Fe ₂ O ₃	4
<i>sum</i>		<i>100,00</i>

Ορυκτολογικές φάσεις		R.1,0.20.30
Anhydrite	C \check{S} - CaSO ₄	2
Gehlenite	C ₂ AS	9
Potassium Calcium Sulphate	C ₂ K ₂ S \check{S} ₃	1
alpha - Belite	α -C ₂ S	2
beta - Belite	β -C ₂ S	14
gamma - Belite	γ -C ₂ S	0
Ye'elimite - orthorhombic	C ₄ A ₃ S \check{S} -o	6
Ye'elimite - cubic	C ₄ A ₃ S \check{S} -cu	7
Brownmillerite		0
Ferrite	C ₄ AF	3
Ternesite	C ₅ S ₂ S \check{S}	49
Aluminate	C ₃ A-o	0
Periclase	MgO	0
Maghemite	γ -Fe ₂ O ₃	5
<i>sum</i>		<i>100,00</i>

Ορυκτολογικές φάσεις		R.2,0.20.30
Anhydrite	C \check{S} - CaSO ₄	1
Gehlenite	C ₂ AS	5
alpha - Belite	α -C ₂ S	0
beta - Belite	β -C ₂ S	50
gamma - Belite	γ -C ₂ S	0
Ye'elimite - orthorhombic	C ₄ A ₃ S \check{S} -o	8
Ye'elimite - cubic	C ₄ A ₃ S \check{S} -cu	8
Brownmillerite		0
Ferrite	C ₄ AF	4
Ternesite	C ₅ S ₂ S \check{S}	10
Aluminate	C ₃ A-cu	7
Aluminate	C ₃ A-o	0
Periclase	MgO	0
Lime		
Maghemite	γ -Fe ₂ O ₃	5
<i>sum</i>		<i>100,00</i>

Στη φαρίνα αυτή, τα δοκίμια ψήθηκαν μόνο στους 1200°C και μόνο για 30 λεπτά αφενός διότι είδαμε ότι δεν παρατηρείται μεγάλη αλλαγή στα δείγματα αφήνοντας τα περισσότερο χρόνο στο φούρνο έψησης και αφετέρου διότι η θερμοκρασία αυτή είναι εκείνη που δίνει έναν ικανοποιητικό συνδυασμό των ποσοστών των φάσεων του τερνεσίτη και του βελίτη.

Οι φαρίνες αυτές, έχουν στόχο τον σχηματισμό φάσεων γελιμίτη/τερνεσίτη με αναλογία 0.5, 1 και 2. Συγκρίνοντας λοιπόν τα αποτελέσματα βλέπουμε ότι το δείγμα R0.5 ανταποκρίνεται στη θεωρητική προσέγγιση που κάναμε δίνοντας ποσοστό γελιμίτη 15% και τερνεσίτη 31%. Επίσης, και το R2.0 φαίνεται να δίνει ικανοποιητικά αποτελέσματα, όχι ιδανικά, καθώς το ποσοστό του γελιμίτη ανέρχεται στα 16% ενώ του τερνεσίτη στο 10%. Αντίθετα το R1.0, φαίνεται να παρουσιάζει τελείως διαφορετικά αποτελέσματα από τα προβλεπόμενα καθώς τα ποσοστά των φάσεων γελιμίτη και τερνεσίτη είναι 13% και 49% αντίστοιχα. Τα αποτελέσματα αυτά μας οδηγούν στο συμπέρασμα ότι η φαρίνα αυτή χρήζει περισσότερης διερεύνησης καθώς πρέπει να ελεγχθούν και άλλες θερμοκρασίες καθώς και διαφορετικοί ρυθμοί ψύξης.

6.3 Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM)

6.3.1 Προετοιμασία δειγμάτων

Η μελέτη της μικροδομής του δείγματος έγινε με το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο τύπου Quanta Inspect εξοπλισμένο με ανιχνευτές οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων (BSE) και στοιχειακής ανάλυσης (EDS) της ίδιας εταιρείας. Η απόσταση από τον φακό (working distance) ήταν 10 mm ενώ η διαφορά δυναμικού (accelerating voltage) 25 kV. Η ανάλυση πραγματοποιήθηκε στο Ινστιτούτο Επιστήμης Υλικών του Εθνικού Κέντρου Έρευνας Φυσικών Επιστημών Δημόκριτος.



Εικόνα 6.2: Διάταξη SEM

Προκειμένου να υπάρξει αλληλεπίδραση των δοκιμίων με την δέσμη ηλεκτρονίων αλλά και να ληφθεί μια λεπτομερής απεικόνιση της μικροδομής απαιτούνταν προετοιμασία των δειγμάτων. Αρχικά, έγινε εγκιβωτισμός μικρού τμήματος κάθε μελετώμενου δοκιμίου κάνοντας χρήση ενός συστήματος ρητίνης/σκλυρηντή με αναλογία 25/3. Το σύστημα αφέθηκε να σκληρυνθεί για 24 h σε θερμοκρασία δωματίου.



Εικόνα 6.3: Εγκιβωτισμός δοκιμίων

Στη συνέχεια, ακολούθησε λείανση/στίλβωση των δοκιμίων χρησιμοποιώντας γυαλόχαρτα διαφορετικής κοκκομετρίας, συγκεκριμένα 220, 280, 400, 600, 800, 1200, 2500 μμ. Τα γυαλόχαρτα τοποθετούνται σε ειδικό περιστρεφόμενο δίσκο πάνω από τον οποίο εφάπτονται σε ειδικές υποδοχές στήριξης τα δείγματα. Ο δίσκος περιστρέφεται για 2 λεπτά περίπου για το εκάστοτε γυαλόχαρτο ενώ παράλληλα στην όλη διάταξη απορρίπτεται σχεδόν στάγδην υγρό λιπαντικό DP-LUBRICAN TBLUE. Για κάθε γυαλόχαρτο η διαδικασία σταματά και τα δείγματα ελέγχονται σε οπτικό μικροσκόπιο.



Εικόνα 6.4: Λείανση/στίλβωση και οπτική μικροσκοπία των δοκιμίων

Μετά το πέρας της λείανσης, προκειμένου η επιφάνεια να καταστεί αγωγίμη γίνεται εξάχνωση σε κενό ενός αγωγίμου υλικού -που στην περίπτωση αυτή είναι άνθρακας- από μία διάταξη βολταϊκού τόξου. Το πάχος της επικάλυψης με άνθρακα δεν ξεπερνά τα 30 nm ώστε να εξασφαλίζεται η ιδανική αγωγιμότητα χωρίς να επηρεάζεται η ευαισθησία του οργάνου. Η επανθράκωση έγινε με BALZERS εξάχνωτή κενού. Δεν χρησιμοποιήθηκε χρυσός καθώς οι κορυφές απορρόφησης του είναι πολύ κοντά με αυτές του θείου και μπορεί να αλληλεπικαλύπτονταν.



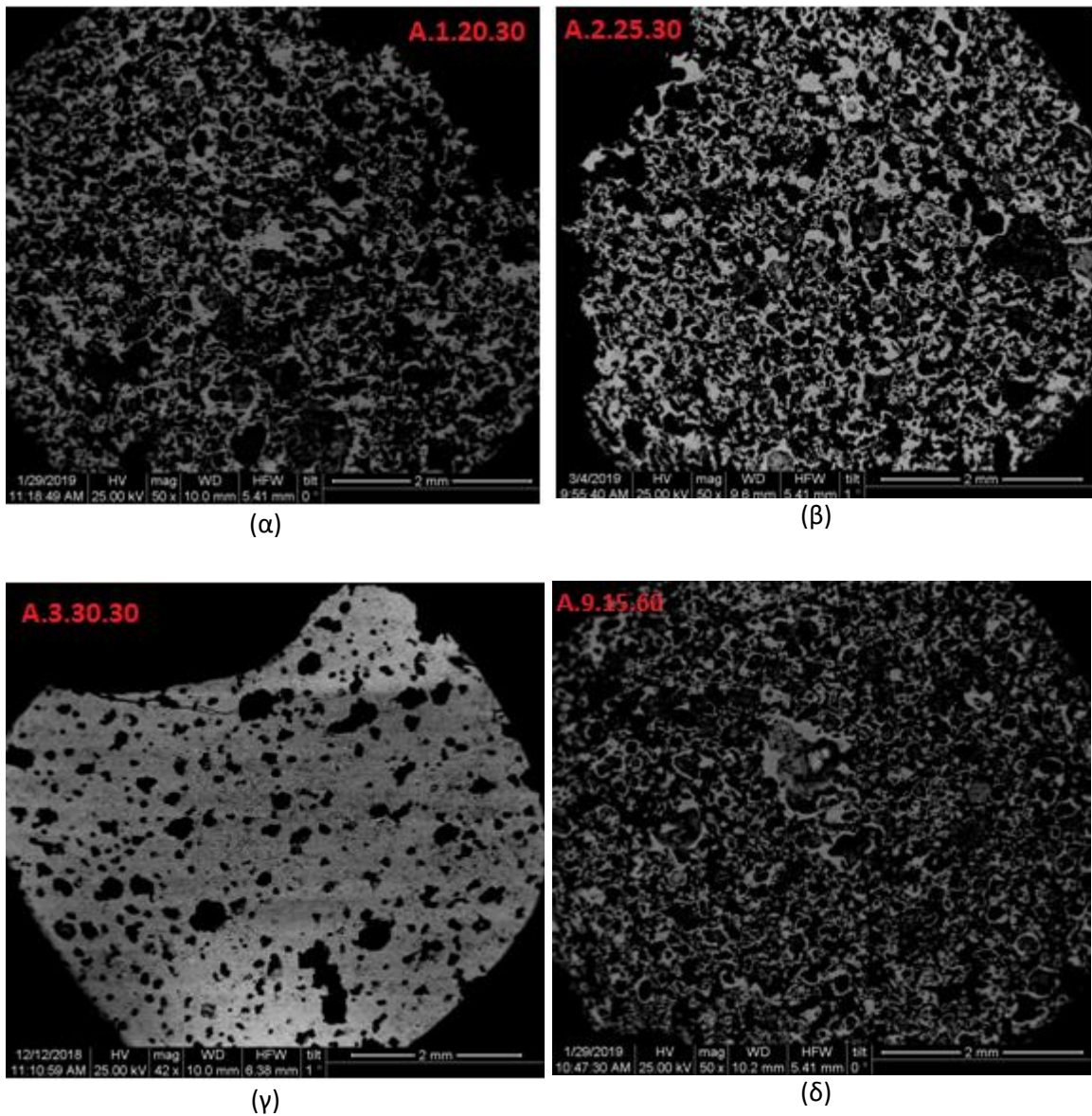
Εικόνα 6.5: Εξαχνωτής κενού

Μετά την ολοκλήρωση της προετοιμασίας των δοκιμίων, ακολουθεί η λήψη των εικόνων SEM. Μετά την τοποθέτηση του δείγματος στο εσωτερικό του SEM, ο κύλινδρος κλείνεται ερμητικά και τίθεται σε λειτουργία ένας απορροφητήρας (αντλία κενού), ούτως ώστε να δημιουργηθεί κενό αέρος στο εσωτερικό του. Όταν το δείγμα βρίσκεται σε συνθήκες κενού, ξεκινά η θέρμανση του νήματος βολφραμίου για την παραγωγή της ηλεκτρονιακής δέσμης. Για τη σωστή λειτουργία του μικροσκοπίου, η τάση του νήματος πρέπει να έχει την τιμή στην οποία αντιστοιχεί η μέγιστη - και άρα σταθερή - ροή ηλεκτρονίων. Αυτό είναι αναγκαίο, αφού τυχόν αυξομειώσεις στην τάση του ρεύματος επηρεάζουν αρνητικά το χρόνο ζωής του νήματος. Στη συνέχεια τίθεται σε λειτουργία η οθόνη του SEM και κατ' επέκταση οι ανιχνευτικές διατάξεις και το σύστημα σάρωσης. Σε μικρό χρονικό διάστημα το είδωλο του δείγματος προβάλλεται στην οθόνη. Το SEM, συνδεδεμένο με ηλεκτρονικό υπολογιστή, παρέχει τη δυνατότητα επεξεργασίας της εικόνας που λαμβάνεται από την εξέταση του δείγματος. Η σημαντικότερη όμως ικανότητα αυτού του μικροσκοπίου είναι η αναγνώριση των 60 χημικών στοιχείων που αποτελούν το δείγμα, η εύρεση της αναλογίας τους σε κάθε περιοχή αυτού, καθώς και η απεικόνισή τους σε μορφή ιστογράμματος.

6.3.2 Αποτελέσματα ηλεκτρονική μικροσκοπίας σάρωσης

Τα δοκίμια που μελετήθηκαν αφορούν το κλίνκερ Α και συγκρίνονται ως προς i) τη θερμοκρασία έψησης αλλά και ii) τον ρυθμό ψύξης που ακολούθηθηκε.

i. Θερμοκρασία έψησης



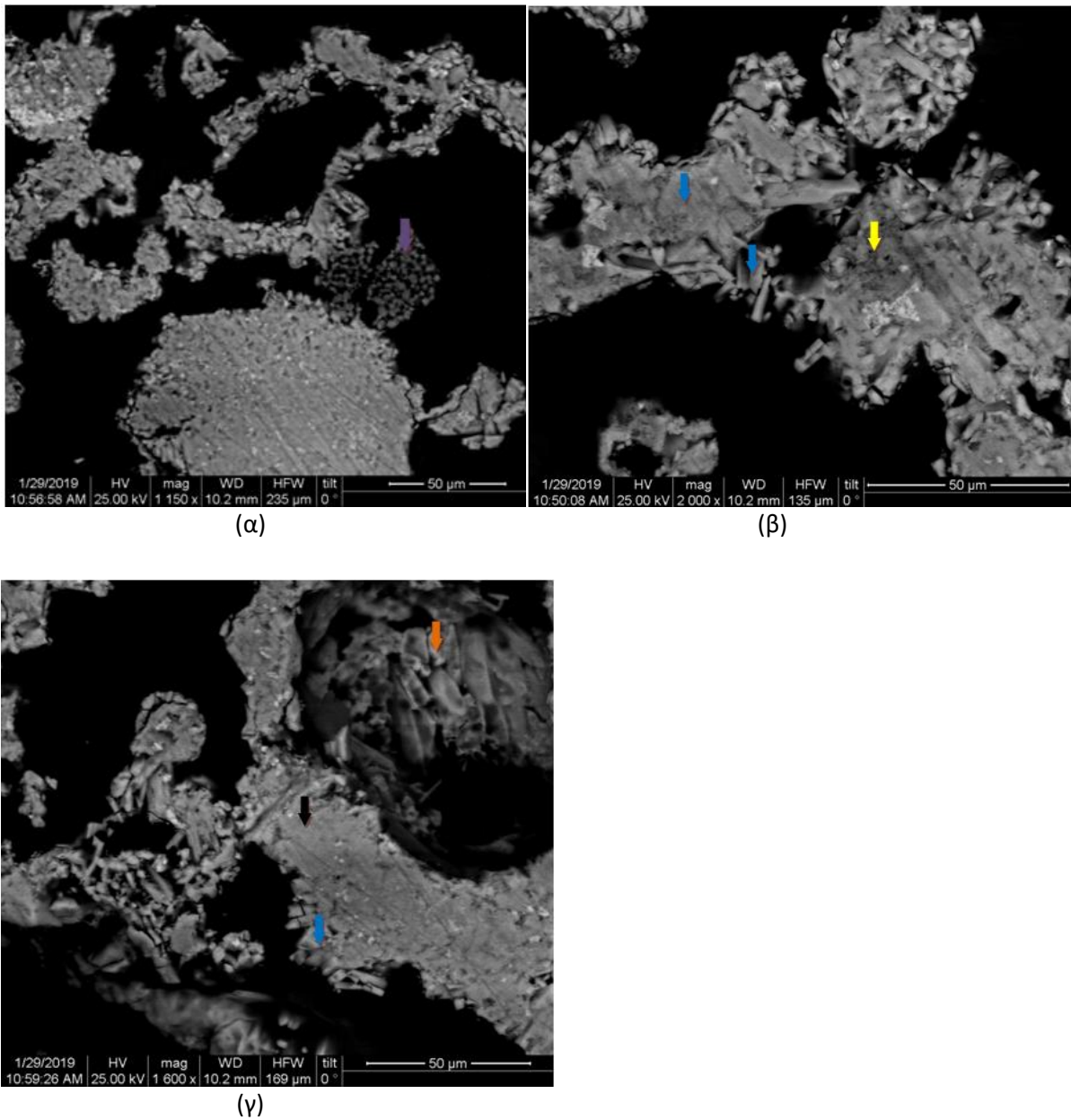
Εικόνα 6.6: Συσχετισμός πορώδους με θερμοκρασία έψησης (αργός ρυθμός ψύξης) για το κλίνκερ Α. (α): Έψηση στους 1200 °C (β): Έψηση στους 1250 °C (γ): Έψηση στους 1300 °C (δ) Έψηση στους 1150 °C

Αναλύοντας τις παραπάνω εικόνες, συσχετίζοντας το πορώδες του κλίνκερ Α με την εκάστοτε θερμοκρασία (1150, 1200, 1250, 1300 °C), παρατηρείται εμφανής μείωση

του πορώδους καθώς αυξάνεται η θερμοκρασία. Στις εικόνες α,β,δ βλέπουμε πιο κρυσταλλικές δομές των ορυκτολογικών φάσεων, ενώ στην εικόνα γ όπου έχουμε και τη μεγαλύτερη θερμοκρασία αυτή η τάση κρυστάλλωσης εκλείπει και τη θέση την λαμβάνει μια πιο συμπαγής δομή

Παρακάτω, αναλύονται οι υπάρχουσες ορυκτολογικές φάσεις για κάθε θερμοκρασία που μελετήθηκε.

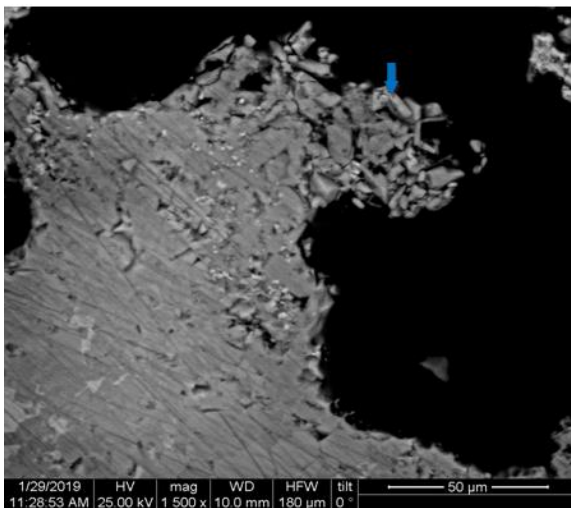
A.9.15.60



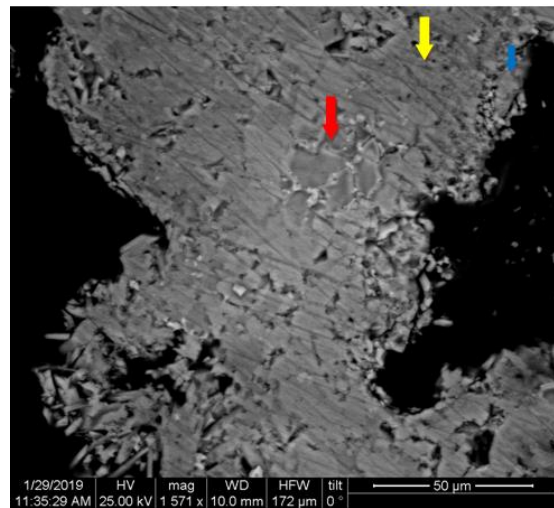
Εικόνα 6.7: Μελέτη μορφολογίας μικροδομής του δείγματος A.9.15.60 σε διαφορετικές περιοχές

Στην εικόνα αυτή μελετάται η μικροδομή του κλίνκερ Α μετά από έψηση στους 1150 °C με αργό ρυθμό ψύξης. Όπως φαίνεται από τις απεικονίσεις το δείγμα εμφανίζει κρυσταλλικές δομές και χαρακτηρίζεται από περιοχές πλούσιες σε τερνεσίτη (μπλε βέλος). Συγκρίνοντας τις εικόνες μεταξύ τους, φαίνεται ότι ο τερνεσίτης δεν παρουσιάζει μια σταθερή μορφολογία. Απεικονίζεται και με τη μορφή ραβδοειδών πλακών στα όρια των κόκκων αλλά και με μια πιο συμπαγής και δομή πιο κεντρικά των κόκκων. Στην απεικόνιση (α) οι μαύρες φουσκάλες που φαίνονται είναι φουσκάλες Mgενώ στην απεικόνιση γ με πορτοκαλί βέλος παρουσιάζεται κόκκος Ca. Στη περιοχή κοντά στον κόκκο ασβεστίου υπάρχει ένα συνονθύλευμα στοιχείων Ca, Si, S, Al (μαύρο βέλος). Στην απεικόνιση β βρέθηκε και η φάση του γελιμίτη (κίτρινο βέλος) ο οποίος φαίνεται να έχει μια πορώδη συμπαγή μορφολογία ενώ ο βελίτης δεν παρατηρήθηκε σε κανένα σημείο. Όλα τα παραπάνω συνηγορούν στο γεγονός ότι η θερμοκρασία αυτή για τον συγκεκριμένο ρυθμό ψύξης δεν επαρκεί ώστε να αντιδράσουν όλα τα στοιχεία και για να σχηματιστούν οι επιθυμητές ορυκτολογικές φάσεις.

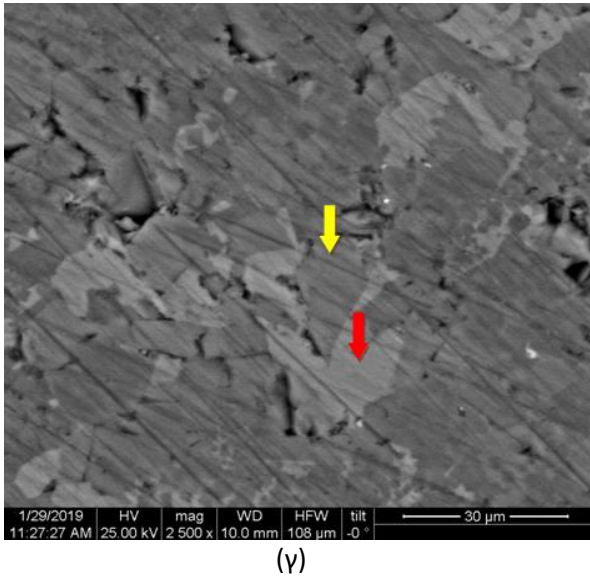
A.1.20.30



(α)



(β)

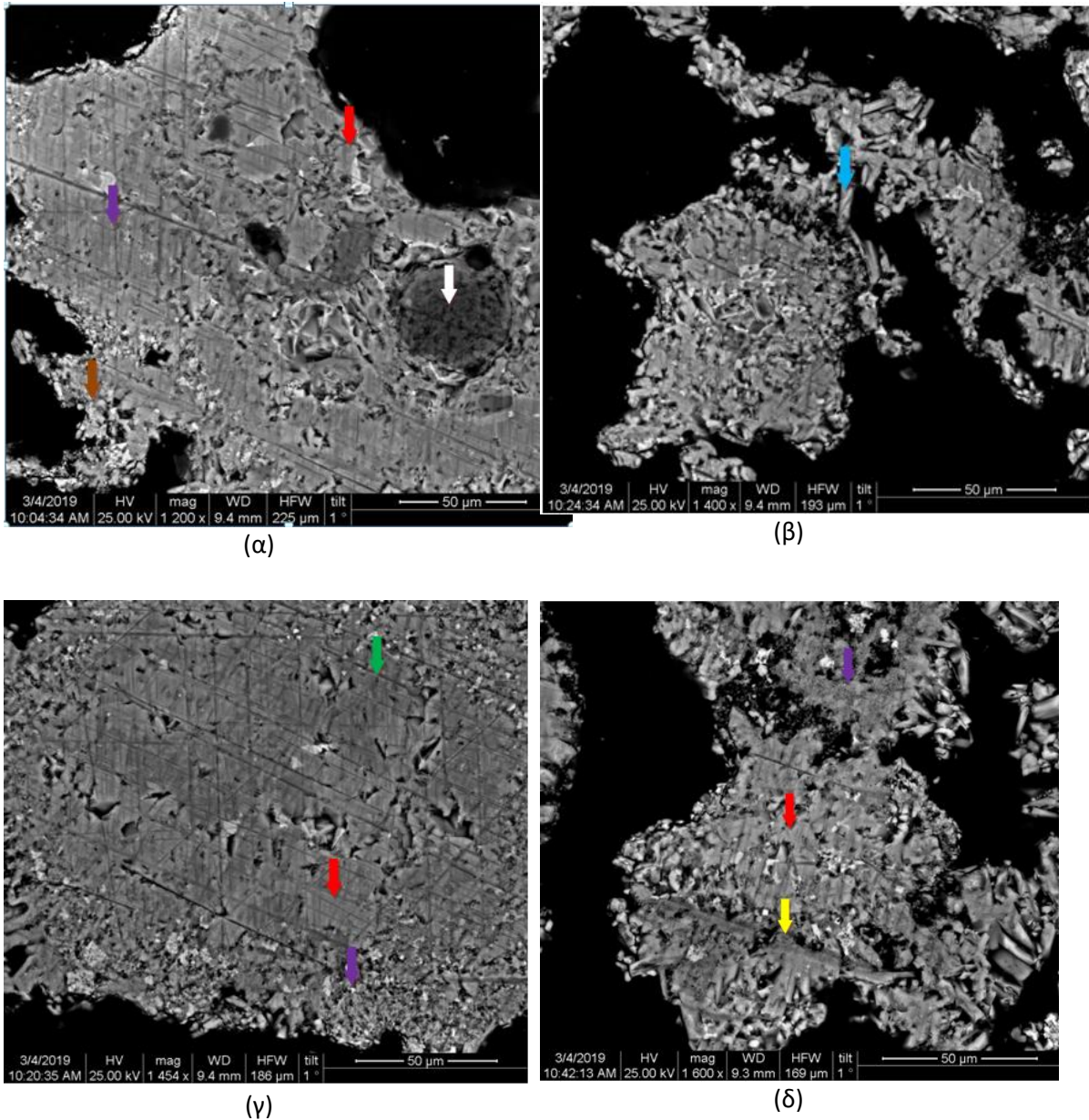


(γ)

Εικόνα 6.8: Μελέτη μορφολογίας μικροδομής του δείγματος A.1.20.30 σε διαφορετικές περιοχές

Στην εικόνα αυτή μελετάται η μικροδομή του κλίνκερ A μετά από έψηση στους 1200 °C με αργό ρυθμό ψύξης. Όπως φαίνεται από τις απεικονίσεις το δείγμα εμφανίζει πιο κρυσταλλικές φάσεις εξωτερικά των κόκκων ενώ στο εσωτερικό αυτών παρατηρούνται πιο συμπαγής δομές. Και σε αυτό το δείγμα η παρουσία του τερνεσίτη ήταν μεγάλη και πάλι με το μεγαλύτερο ποσοστό να βρίσκεται στο εξωτερικό των κόκκων ωστόσο εμφανιζόταν κυρίως στη μορφή ραβδοειδών πλακών όπως συναντάται κατά κύριο λόγο και βιβλιογραφικά [50]. Παράλληλα, σε αυτή τη θερμοκρασία, παρατηρήθηκε ξανά με πορώδη συμπαγή δομή ο γελιμίτης (κίτρινο βέλος) πιο εσωτερικά των κόκκων ενώ στο κέντρο των τελευταίων δημιουργήθηκαν σφαιρικές πιο ανοιχτόχρωμες δομές βελίτη (κόκκινο βέλος). Σε κανένα σημείο δεν παρατηρήθηκε κόκκος κάποιου μη αντιδρών στοιχείου επομένως η θερμοκρασία αυτή φαίνεται να ευνοεί περισσότερο όλους τους σχηματισμούς.

A.2.25.30



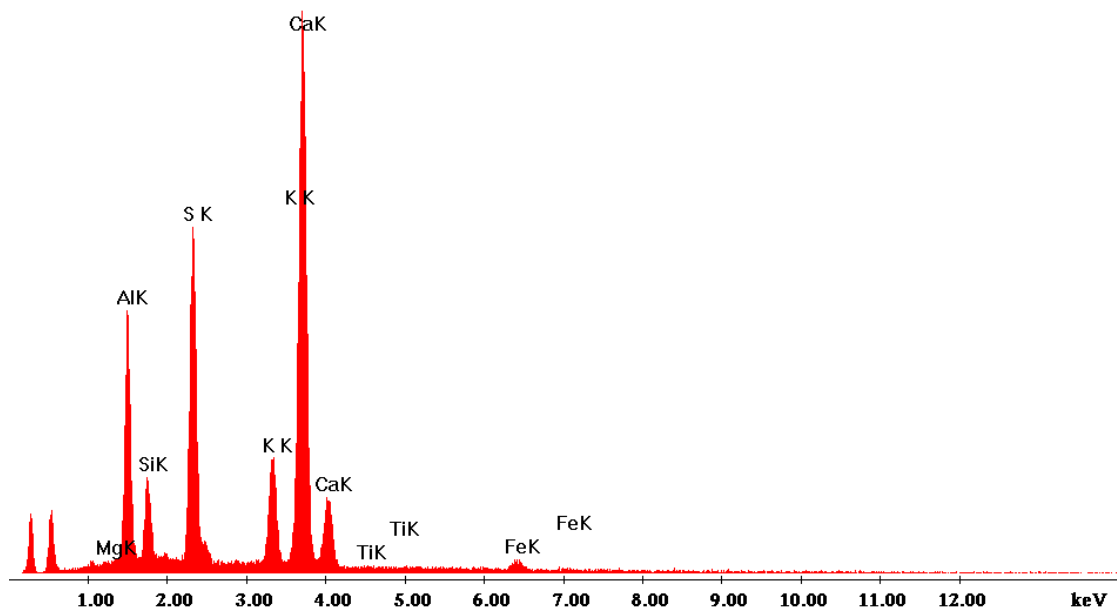
Εικόνα 6.9: Μελέτη μορφολογίας μικροδομής του δείγματος A.2.25.30 σε διαφορετικές περιοχές

Στην εικόνα αυτή μελετάται η μικροδομή του κλίνκερ Α μετά από έψηση στους 1250°C με αργό ρυθμό ψύξης. Όπως φαίνεται από τις απεικονίσεις πρόκειται για ένα δείγμα με πιο ολοκληρωμένες κρυσταλλικές δομές. Και σε αυτό το δείγμα ο τερνεσίτης συναντάται με την μορφή ραβδοειδών πλακών (μπλε βέλος) και ο γελμίτης ως μια πιο σκούρα γκρι συμπαγή δομή (κίτρινο βέλος). Αντίθετα, παρατηρείται ότι ο βελίτης χάνει το σφαιρικό του σχήμα και συναντάται σαν μια συμπαγής ανοιχτόχρωμη περιοχή κυρίως στο κέντρο των κόκκων (κόκκινο βέλος). Χαρακτηριστικό του δείγματος αυτού

είναι ότι σε όλη σχεδόν την έκταση του εμφανίζονται περιοχές οι οποίες περιέχουν ένα συνονθύλευμα στοιχείων Al, Si, Mg, Ca, Fe (μώβ βέλος) στο οποίο προστίθεται και το στοιχείου του θείου (S) όσο πιο εξωτερικά του κόκκου κινούμαστε (καφέ βέλος). Στην εικόνα 6.10 παρατίθεται η στοιχειακή ανάλυση της συγκεκριμένης περιοχής. Γενικά το θείο είναι ευκίνητο γι αυτό ίσως το συναντάμε πιο πολύ προς το εξωτερικό των κόκκων.

C:\Archive\users\Karatasios_03\2018_Tsimas\2018_Anna\A22530a2_image13 ai

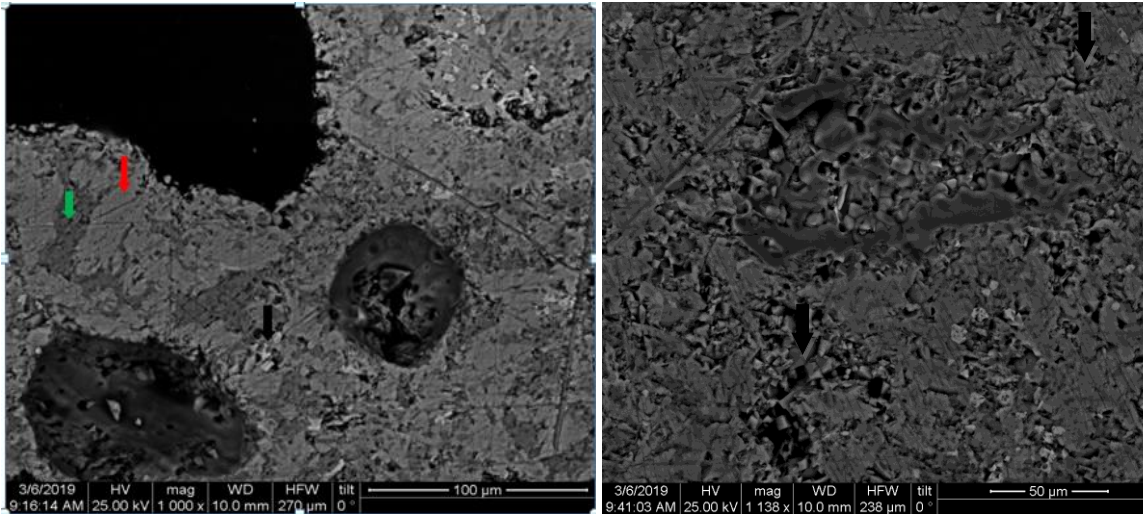
Label A:



Εικόνα 6.10: EDAX περιοχής με το καφέ βέλος

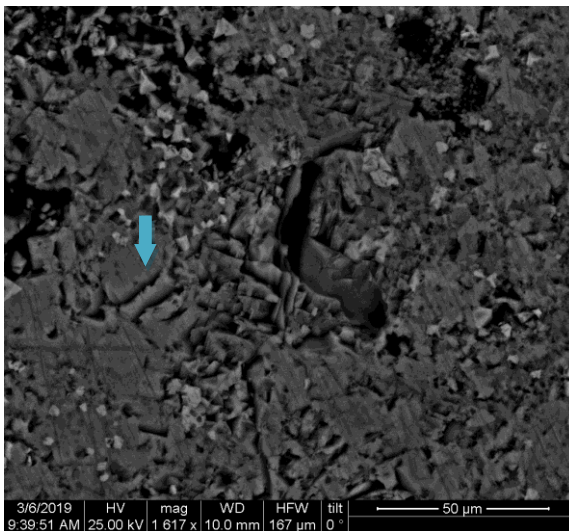
Επιπλέον, στο παρόν δείγμα φαίνεται να εμφανίζεται ένας κόκκος πυριτίου (λευκό βέλος) το οποίο ίσως να μην πρόλαβε να αντιδράσει ή να έχει αρχίσει να αποσυντίθεται. Τέλος, παρατηρείται και με περιοχή πλούσια σε Ca,Al, Siη οποία μπορεί να απεικονίζει τον γκελενιτή (Gehlenite) (πράσινο βέλος).

A.3.30.30



(α)

(β)



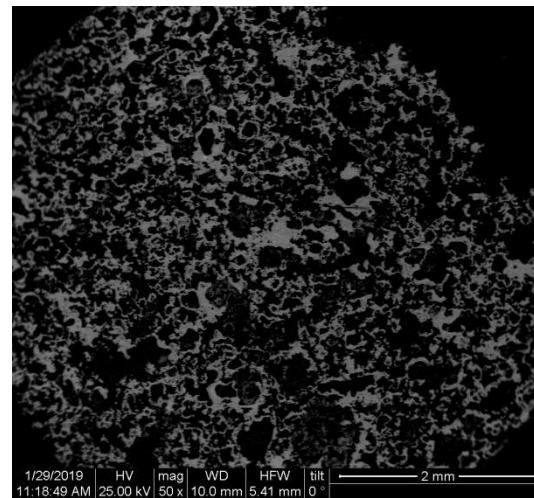
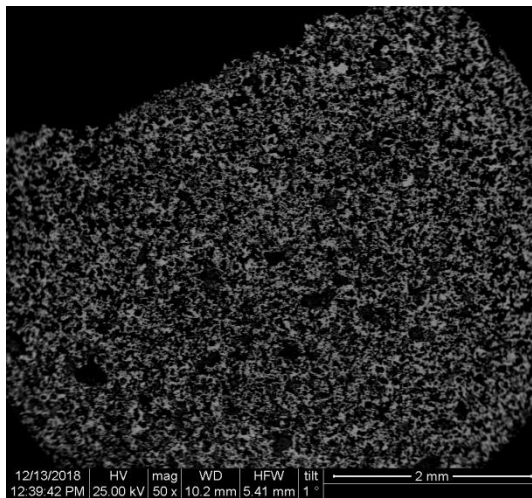
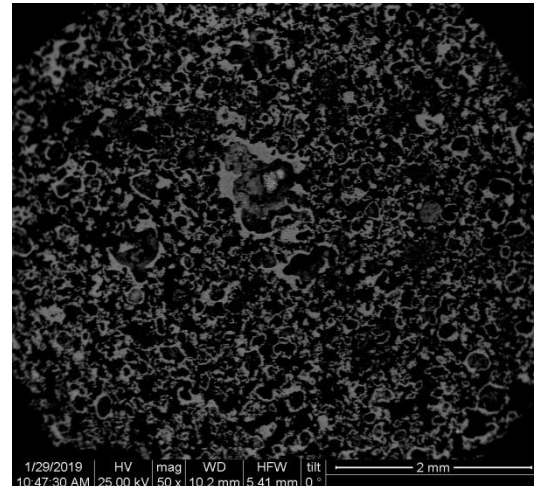
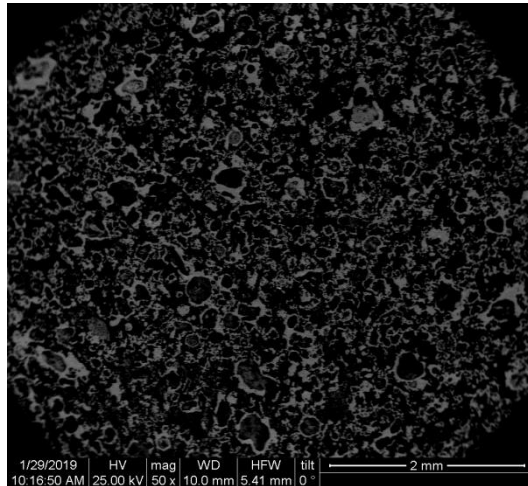
(γ)

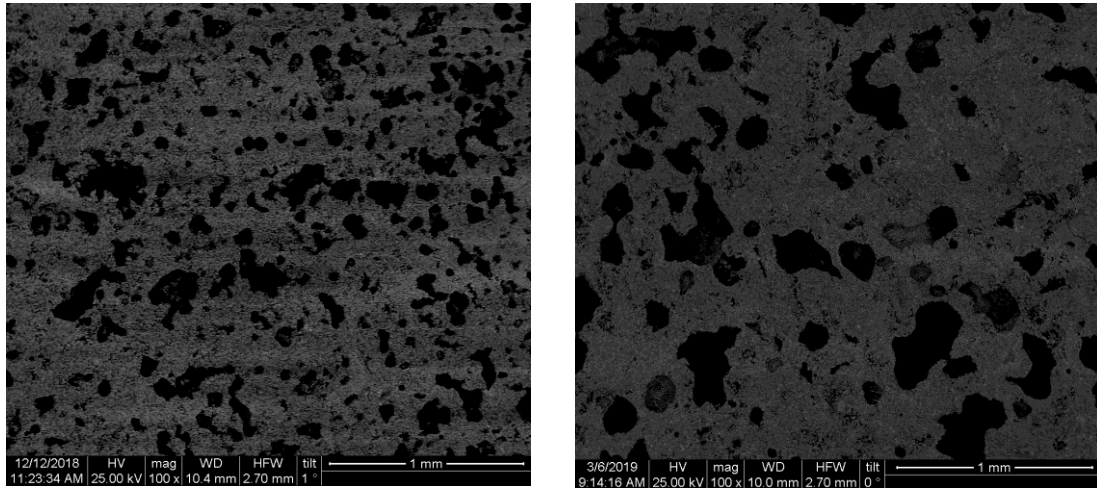
Εικόνα 6.11: Μελέτη μορφολογίας μικροδομής του δείγματος A.3.30.30 σε διαφορετικές περιοχές

Στην εικόνα αυτή μελετάται η μικροδομή του κλίνκερ Α μετά από έψηση στους 1300°C με αργό ρυθμό ψύξης. Όπως φαίνεται και από τις απεικονίσεις υπάρχει έντονη η παρουσία της γύψου σε αυτή τη θερμοκρασία (πράσινο βέλος), αλλά και του βελίτη (κόκκινο βέλος). Ο τερνεσίτης δεν υπάρχει σε μεγάλο ποσοστό, όπως φάνηκε και από τα XRD, ωστόσο ανιχνεύτηκε στην εικόνα (γ) (μπλε βέλος) με μια ακονόνιστου σχήματος δομή. Χαρακτηριστικό του δείγματος ήταν επίσης και η ύπαρξη περιοχών που περιέχουν ένα συνονθύλευμα στοιχείων Ca, Si, Al, Fe, Mg (μαύρο βέλος).

ii. Ρυθμός ψύξης

Στο σημείο αυτό, συγκρίνεται το πορώδες των δειγμάτων στις θερμοκρασίες 1150, 1200, 1300°C για γρήγορο (αριστερή στήλη) και αργό (δεξιά στήλη) ρυθμό ψύξης.

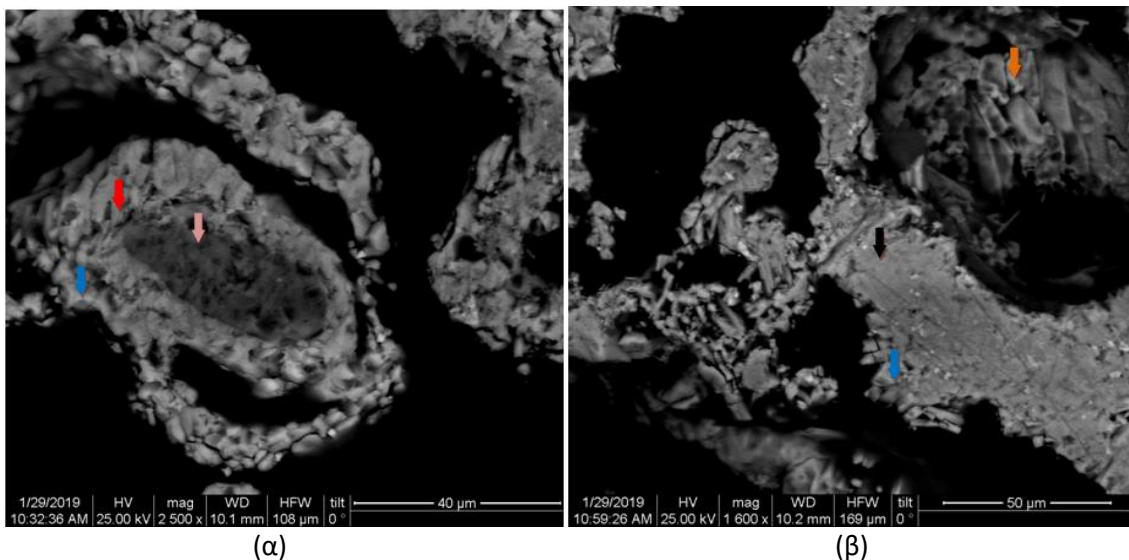




Εικόνα 6.12: Σύγκριση πορώδους με τον ρυθμό ψύξης. Αριστερή στήλη γρήγορος ρυθμός ψύξης και δεξιά στήλη αργός ρυθμός ψύξης για θερμοκρασίες 1150, 1200 και 1300°C αντίστοιχα η κάθε σειρά.

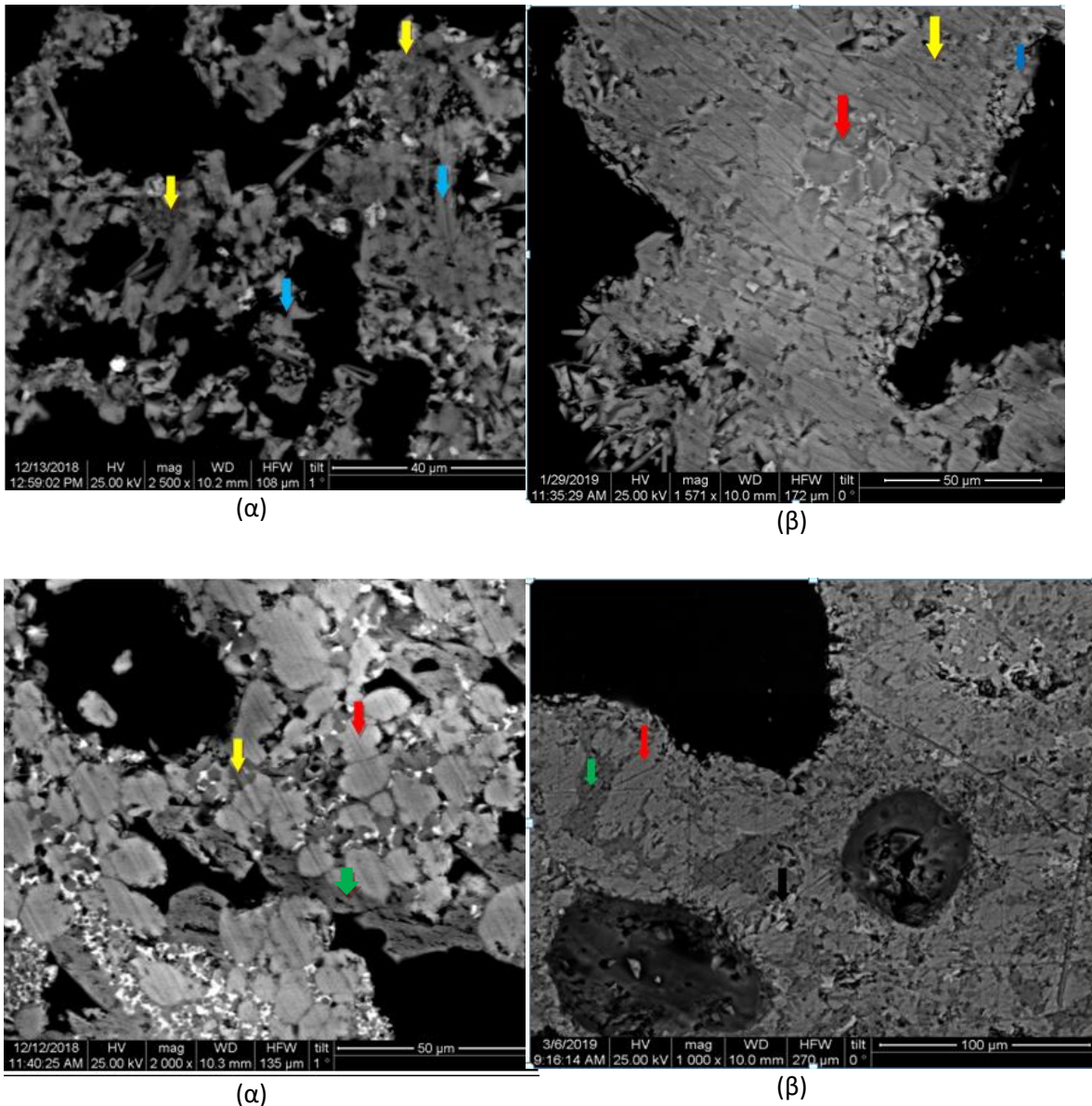
Σε όλες τις θερμοκρασίες παρατηρείται, έστω και μικρή, μείωση του πορώδους ακολουθώντας έναν πιο αργό ρυθμό ψύξης.

Όσον αφορά τη σύγκριση των δοκιμίων ως προς τον σχηματισμό των ορυκτολογικών φάσεων συναρτήσει του ρυθμού ψύξης, αριστερά της εικόνας παρατίθενται οι γρήγοροι ρυθμοί ψύξης για 1150, 1200 και 1300°C αντίστοιχα ενώ αριστερά οι αργοί ρυθμοί ψύξης για τις ίδιες θερμοκρασίες.



(α)

(β)



Εικόνα 6.13: Συσχέτιση σχηματισμού των ορυκτολογικών φάσεων συναρτήσει του ρυθμού ψύξης. Αριστερή στήλη γρήγορος ρυθμός ψύξης και δεξιά στήλη αργός ρυθμός ψύξης για θερμοκρασίες 1150, 1200 και 1300 °C αντίστοιχα η κάθε σειρά.

Στους 1150°C παρατηρείται ότι με πιο αργό ρυθμό ψύξης λαμβάνεται μια πιο ολοκληρωμένη κρυσταλλική δομή και δίνεται ο απαραίτητος χρόνος στον τερνεσίτη να σχηματιστεί πιο επιμήκεις (ραβδοειδής) πλάκες (μπλε βέλος). Ωστόσο, ο σχηματισμός της φάσης του βελίτη (κόκκινο βέλος) φαίνεται να μην ευνοείται με την παραμονή του δοκιμίου στον φούρνο καθώς παρουσιάζεται ένα συνονθύλευμα στοιχείων Ca, Si, S, Al (μαύρο βέλος). Και στις δυο περιπτώσεις συναντώνται μη αντιδρώντα στοιχεία, στον γρήγορο ρυθμό ψύξης το Si (ροζ βέλος) ενώ στον αργό το Ca (πορτοκαλί βέλος).

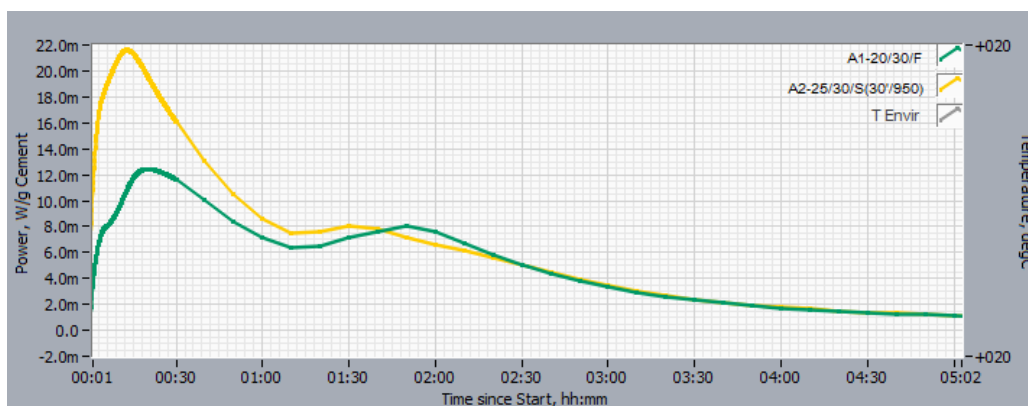
Στους 1200°C παρατηρείται ότι με τον πιο αργό ρυθμό ψύξης υπάρχει μια πιο ομοιόμορφη κατανομή των ορυκτολογικών φάσεων στην έκταση των κόκκων. Δηλαδή, στο εξωτερικό βλέπουμε τερνεσίτη (μπλε βέλος), πιο μέσα γελιμίτη (κίτρινο βέλος) ενώ κεντρικά βελίτη (κόκκινο βέλος) ο οποίος μάλιστα αποκτά και ένα πιο σφαιρικό σχήμα.

Στους 1300°C παρατηρείται ότι ο βελίτης φαίνεται πάλι να χάνει το σφαιρικό του σχήμα ακολουθώντας έναν πιο αργό ρυθμό ψύξης (κόκκινο βέλος). Η παρουσία της γύψου είναι έντονη και στις δυο περιπτώσεις (γκρί σκούρα ιώδη περιοχή, πράσινο βέλος) όπως και περιοχές πλούσιες σε Fe (λευκά σημεία). Στον πιο αργό ρυθμό (δεξιά στήλη) παρατηρείται και ένα συνονθύλευμα στοιχείων Mg, Fe, Al, Ca(μαύρο βέλος) κάτι το οποίο δεν ανιχνεύθηκε με τον γρήγορο ρυθμό ψύξης.

6.4 Ισόθερμη θερμοδομετρία

Προκειμένου να μελετηθεί η υδραυλικότητα των σχηματιζόμενων κλίνκερ, αυτά εξετάστηκαν με τη μέθοδο της ισόθερμου θερμοδομετρίας στους 20°C κάνοντας χρήση θερμοδόμετρου CALMETRIXI-CAL 2000.

Η ενυδάτωση των κλίνκερ αποκαλύπτει τρεις εξώθερμες κορυφές κατά τις πρώτες 2 ώρες της ενυδάτωσης προσδιορίζοντας τη διαβροχή του κλίνκερ και την πρώιμη ανάπτυξη ετρινγκίτη μέσω της διαλυτοποίησης του γελιμίτη και του ανυδρίτη, σύμφωνα με την αντίδραση (5.5). Οι εξώθερμες κορυφές του κλίνκερ A2 που σχηματίστηκε στους 1250°C ακολουθώντας το σύνθετο προφίλ κλινκεροποίησης, παρουσιάζονται σημαντικά πιο έντονες σε σχέση με αυτές του κλίνκερ A1 που ψήθηκε στους 1200°C και ψύχθηκε γρήγορα. Ωστόσο, λόγω της πολύ μικρής ποσότητας δείγματος, μελετήθηκε μόνο η πρώιμη ενυδάτωση των κλίνκερ.



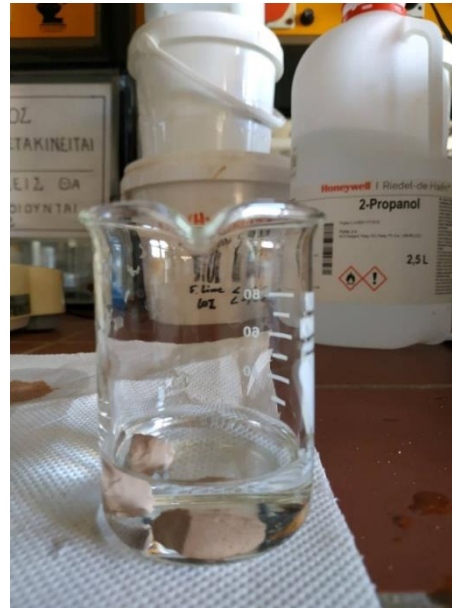
Εικόνα 6.14: Καμπύλη θερμότητας ενυδατωμένων κλίνκερ τις πρώτες ώρες ενυδάτωσης

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7: ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΠΡΟΙΟΝΤΩΝ ΕΝΥΔΑΤΩΣΗΣ

Στο σημείο αυτό, επιλέχθηκαν από το κλίνκερ Α δυο δείγματα σε διαφορετικές θερμοκρασίες και ρυθμούς ψύξης τα οποία και ενυδατώθηκαν προκειμένου να μελετηθούν τα προϊόντα ενυδάτωσης της ως προς την χημική σύσταση αλλά και τη μορφολογία τους μετά από διακοπή 1,3,7 και 28 η μερών. Τα δείγματα που επιλέχθηκαν ήταν το Α.1.20.30 F (ταχεία ψύξη) και το Α.2.25.30 S(950/30) (αργή ψύξη στους 950 °C σε 30 λεπτά) τα οποία χαρακτηρίστηκαν με XRD και SEM.

7.1 Διαδικασία ενυδάτωσης

Η διαδικασία που ακολουθήθηκε για την ενυδάτωση των δοκιμίων ήταν η εξής: Για κάθε δοκίμιο αρχικά ζυγίστηκαν 10 g λειοτριβημένου κλίνκερ (με λεπτότητα Blaine 4200-4500cm²/g) και προστέθηκαν σε αυτό 0.5 mLνερού βρύσης (λόγος N/T=0.5). Στη συνέχεια, το μίγμα ανακατεύθηκε καλά ώστε να μην υπάρχουν συσσωματώματα και μεταφέρθηκε σε μεμβράνη και τυλίχθηκε αεροστεγώς. Μετά το πέρας του εκάστοτε επιθυμητού χρόνου πραγματοποιούταν διακοπή ενυδάτωσης. Πιο συγκεκριμένα, το δοκίμιο λειοτριβήθηκε παρουσία επαρκούς ποσότητας ισοπροπανόλης και παρέμενε σε αυτή για διάστημα 45 λεπτών. Κατόπιν, γινόταν διήθηση αυτού σε κενό και το παραμένον ίζημα μεταφερόταν σε διαιθυλαιθέρα και παρέμενε σε αυτόν για 10 λεπτά. Έπειτα, γινόταν ξανά διήθηση με κενό και το πλέον παραμένον ίζημα μεταφερόταν στο πυριατήριο στους 40°C για 30 λεπτά. Τέλος, το προϊόν φυλασσόταν αεροστεγώς μέσα στον ξηραντήρα. Η ίδια διαδικασία ακολουθήθηκε και για κομμάτια δείγματος τα οποία δεν λειοτριβήθηκαν (επομένως δεν απαιτούνταν και διήθηση) με σκοπό να μελετηθούν με ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM). Η λειοτριβημένη ποσότητα μελετήθηκε με περίθλαση ακτινών X (XRD). Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στις παρακάτω ενότητες.



Εικόνα 7.1: Διαδικασία διακοπής ενυδάτωσης

7.2 Σχηματισμός ένυδρων φάσεων κατά την ενυδάτωση 1, 3, 7 και 28 ημερών

Στον πίνακα 7.1 παρουσιάζεται ο βαθμός κατανάλωσης των ενεργών φάσεων του κλίνκερ και οι ενυδατωμένες φάσεις που σχηματίστηκαν. Παρατηρείται η άμεση κατανάλωση του γελιμίτη και του ανυδρίτη, ήδη από τις πρώτες 24 ώρες ενυδάτωσης, προς σχηματισμό ετρινγκίτη σύμφωνα με την αντίδραση (5.5).

Πίνακας 7.1: Βαθμός κατανάλωσης των ενεργών φάσεων των κλίνκερ A.1.20.30 F και A.2.25.30 S(30'/950°C) και οι ενυδατωμένες φάσεις που σχηματίστηκαν

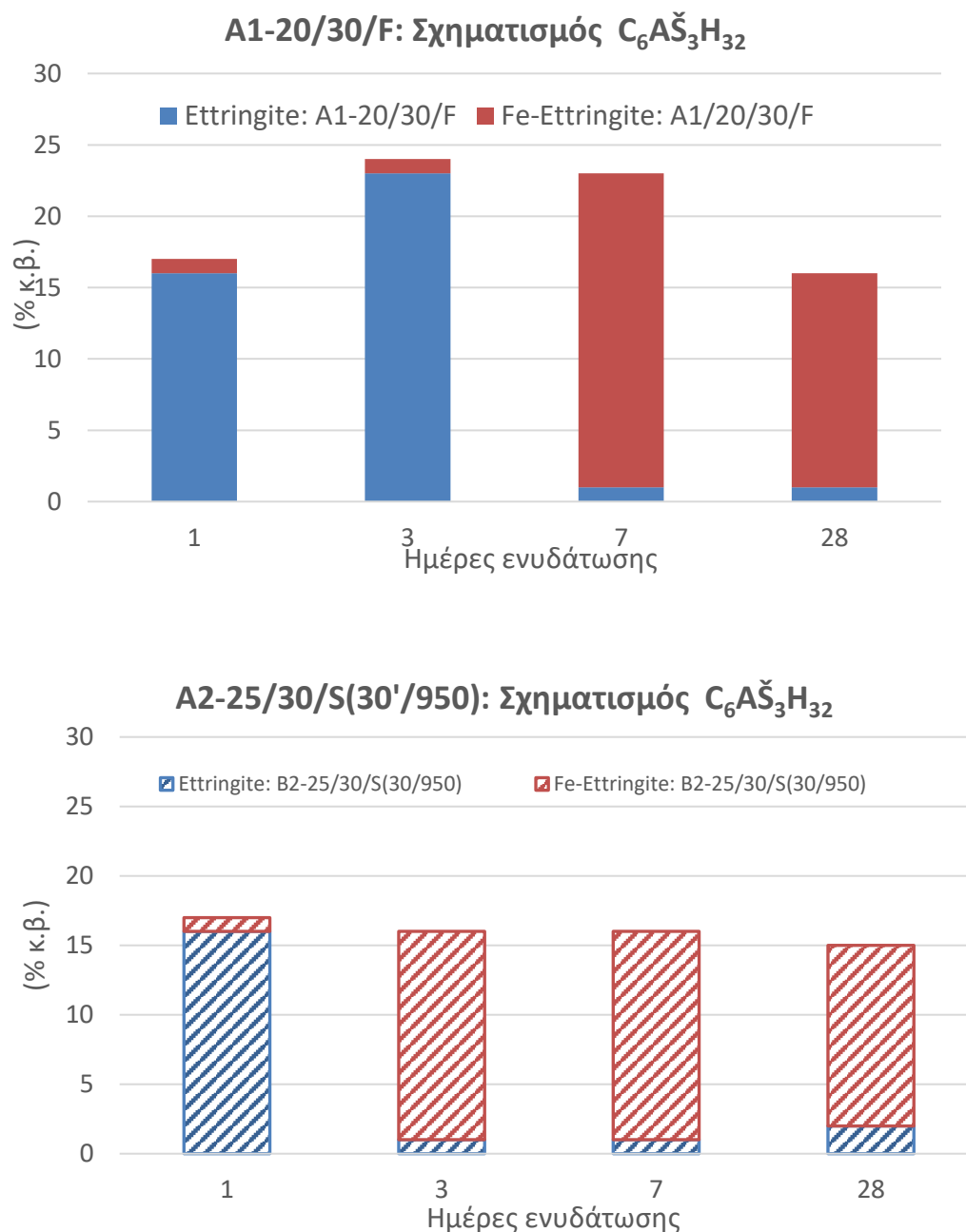
	A1-20/30/F				A2-25/30/S(30'/950)			
	1-ημ.	3-ημ.	7-ημ.	28-ημ.	1-ημ.	3-ημ.	7-ημ.	28-ημ.
Βαθμός κατανάλωσης (%)								
$\sum C_4A_3\check{S}$	100	100	100	100	100	100	100	100
$\sum C_2S$	43	38	27	53	39	39	44	44
$C\check{S}$	100	100	100	100	100	100	100	100
$C_5S_2\check{S}$	48	32	30	56	57	61	63	63
Σχηματισμός ενυδατωμένων φάσεων (%)								
Etringite	16	23	1	1	16	1	1	2
Fe-Etringite	1	1	22	15	1	15	15	13
AF _m	-	-	-	-	-	-	-	-
C ₂ ASH ₈	-	-	-	-	-	-	-	-
Tobermorite	1	1	-	-	1	-	-	-
Katoite	1	2	-	3	1	1	1	1
Άμορφο	37	17	22	45	46	50	51	54

Η εμφάνιση του Κατοΐτη στις σχηματιζόμενες φάσεις μαρτυρά την παράλληλη πραγματοποίηση των παρακάτω αντιδράσεων, σε συνδυασμό με την ενυδάτωση του τερνεσίτη:



όπου στην προκειμένη περίπτωση ο Strätlingite(C₂ASH₈) παράγεται από την ενυδάτωση του τερνεσίτη παρουσία AH₃.

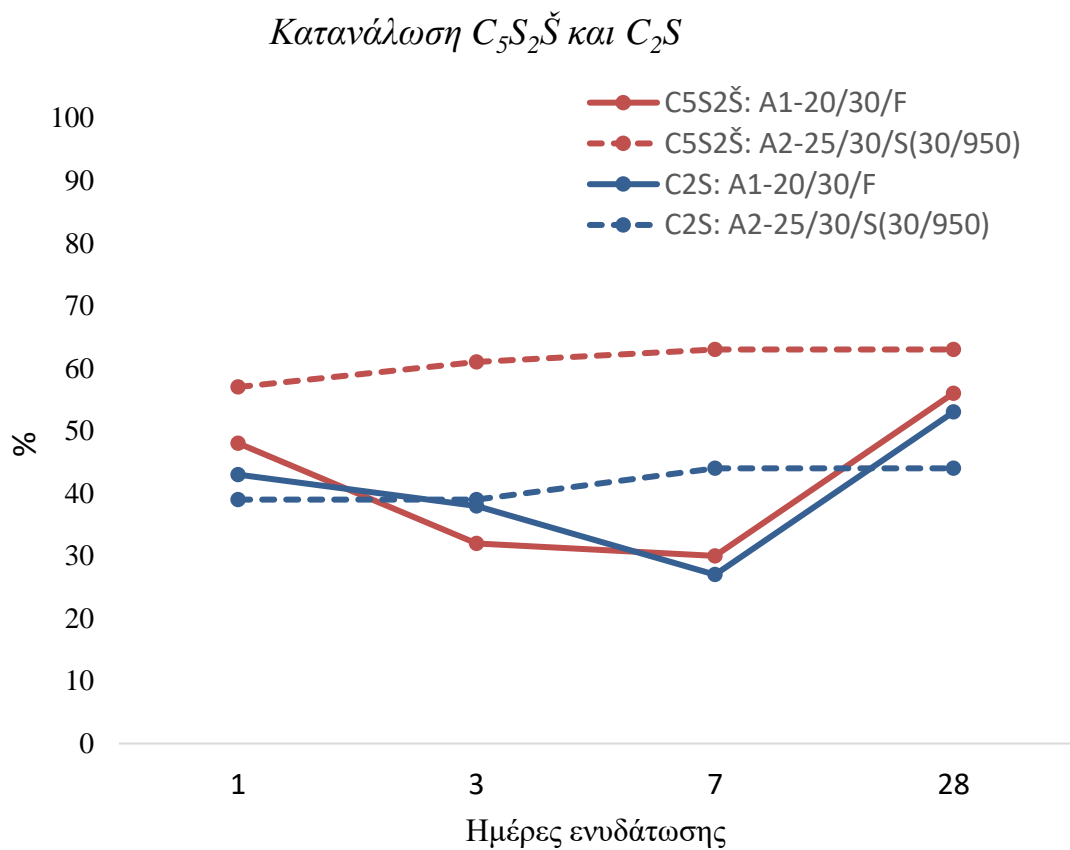
Ο ετρινγκίτης μετά τις πρώτες ώρες ενυδάτωσης φαίνεται να μετασχηματίζεται σε Fe-ετρινγκίτη (διάγραμμα 7.1)



Διάγραμμα 7.1: μετασχηματισμός εντριγκίτη σε Fe-εντριγκίτη

Όπως φαίνεται και στο παρακάτω διάγραμμα (7.2), ο τερνεσίτης, σε αντίθεση με αναφορές προηγούμενων ερευνών σύμφωνα με τις οποίες είναι υδραυλικά ανενεργός, παρουσιάζει δραστηριότητα η οποία αυξάνεται με την εφαρμογή του σύνθετου σεναρίου κλινκεροποίησης [59-61]. Αποδεικνύεται επίσης ότι στα τερνεσιτικά-βελιτικά-θειοαργυρικά κλίνκερ ο τερνεσίτης παρουσιάζει μεγαλύτερη δραστηριότητα έναντι του βελίτη, σε συμφωνία με προηγούμενες έρευνες. Παρατηρείται ωστόσο, παράλληλη

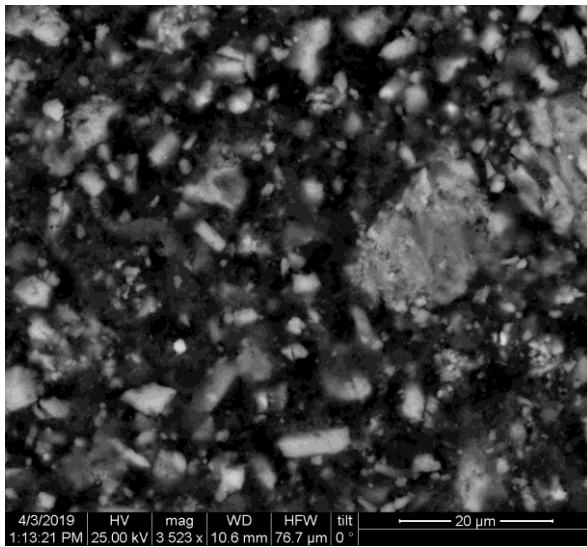
ενεργοποίηση και των δύο αυτών φάσεων κάτι που έρχεται σε αντίθεση με προηγούμενες μελέτες που ήθελαν τον τερνεσίτη να μπλοκάρει την ενεργοποίηση του βελίτη, λόγω του υπερκορεσμού του διαλύματος των πόρων σε Si κατά τη διαλυτοποίηση του τερνεσίτη [62]. Στα προϊόντα ενυδάτωσης δεν ανιχνεύτηκαν AF_m φάσεις, είναι όμως πολύ πιθανό αυτές να βρίσκονται μεταξύ των ενυδατωμένων άμορφων φάσεων.



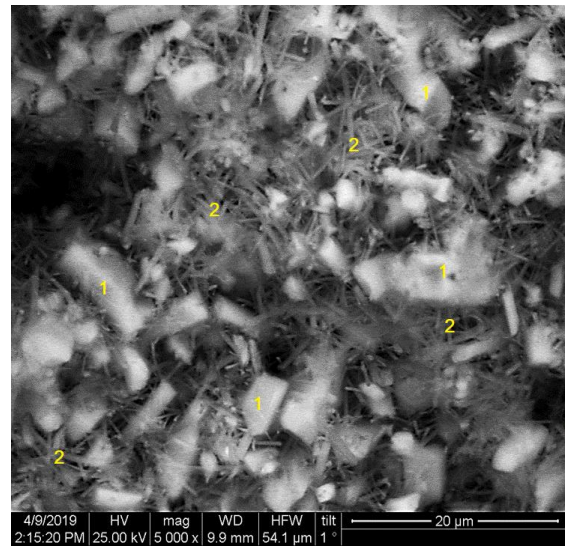
Διάγραμμα 7.2: Βαθμός κατανάλωσης $C_5S_2\check{S}$ / C_2S κατά τη διάρκεια της ενυδάτωσης

7.3 Μελέτη μικροδομής κατά την ενυδάτωση 1, 3, 7 και 28 ημερών

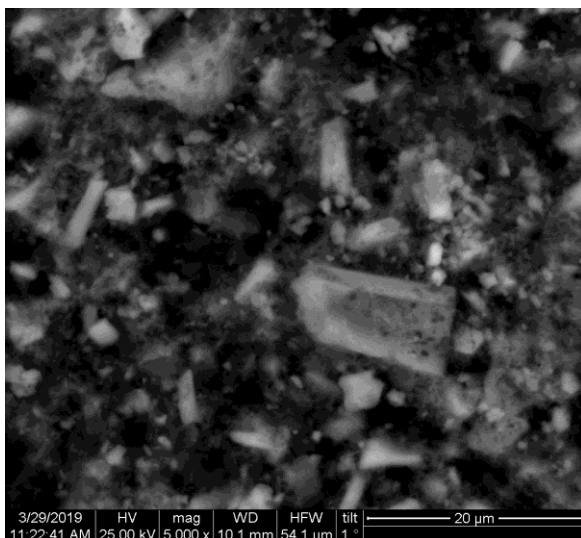
Κατά την πρώτη ημέρα ενυδάτωσης, συναντώνται μεγάλα μη-ενυδατωμένα τμήματα, κυρίως πολυγωνικοί κρύσταλλοι $C_5S_2\tilde{S}$ (περιοχές 1). Εμφανίζονται λεπτοί ινώδεις σχηματισμοί ένυδρων κρυσταλλικών φάσεων (περιοχές 2) ενώ παρατηρούνται μεγάλα κενά μεταξύ των μη-ενυδατωμένων τμημάτων (γκρι ανοιχτές περιοχές) και των σχηματιζόμενων προϊόντων ενυδάτωσης (ινώδεις περιοχές). Οι δεξιές εικόνες αποτελούν απεικονίσεις από επιφάνεια θραύσης ώστε να λαμβάνονται πιο ξεκάθαρες μικροδομές.



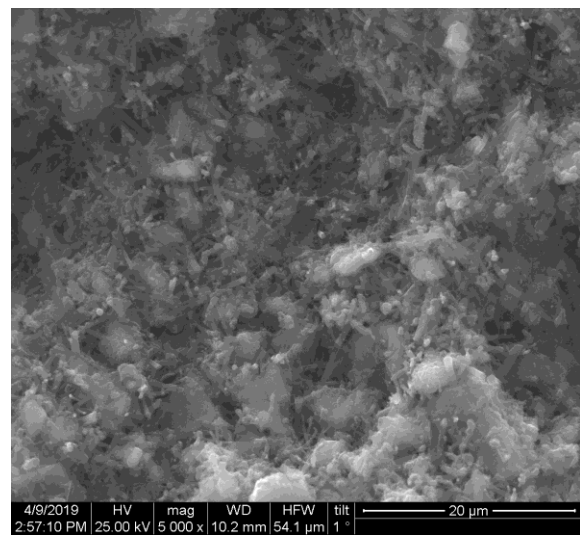
1 ημέρα



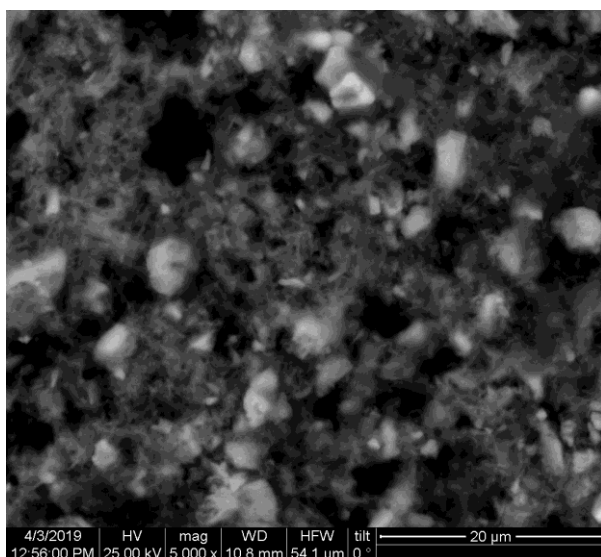
1 ημέρα



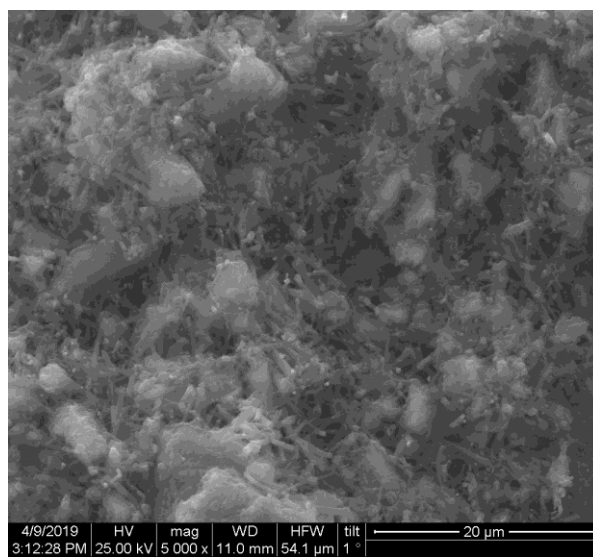
3 ημέρες



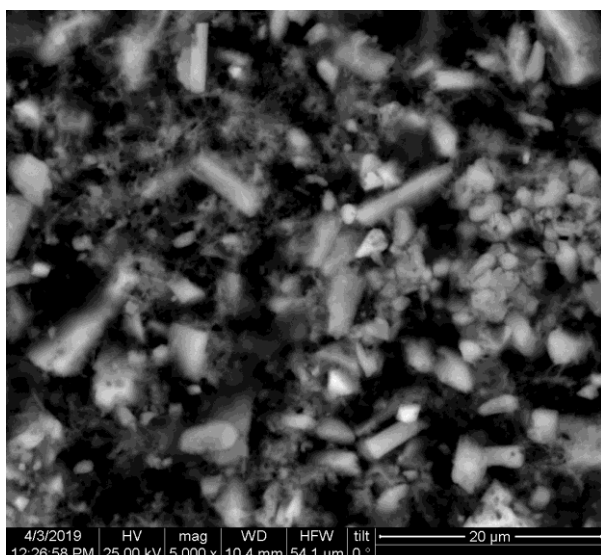
3 ημέρες



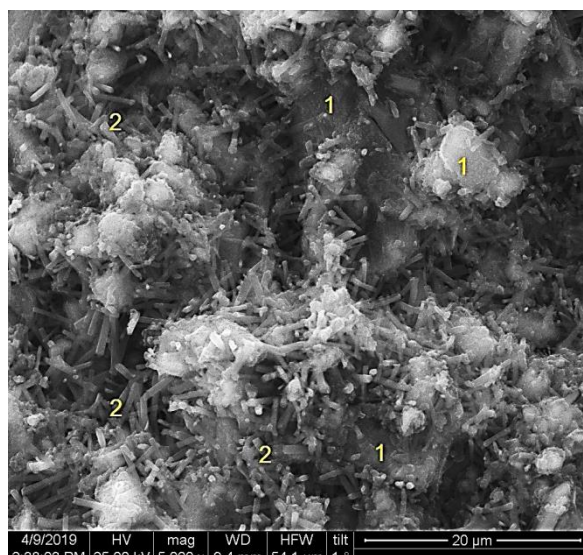
7 ημέρες



7 ημέρες



28 ημέρες

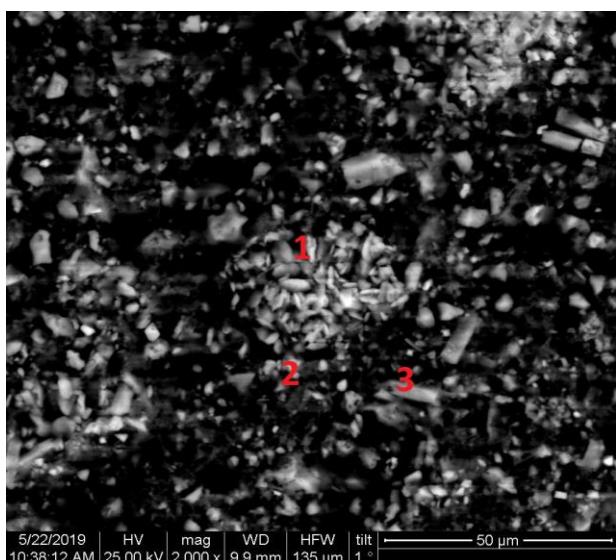


28 ημέρες

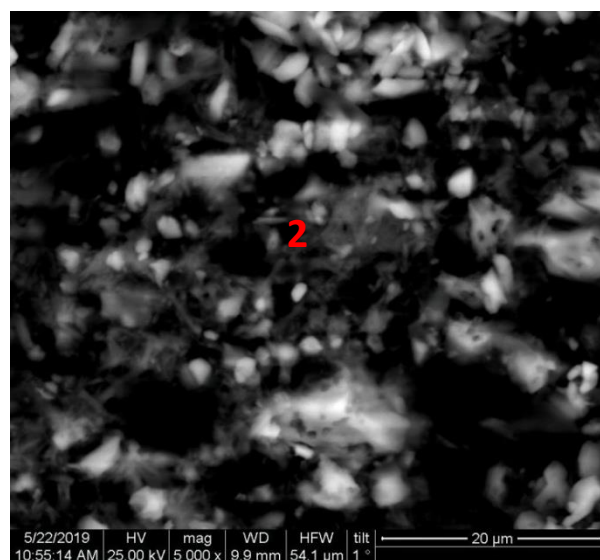
Εικόνα 7.2: Ενυδατωμένα δείγματα A.1.20.30 γρήγορη ψύξη για 1,3,7 και 28 ημέρες

Με το πέρας των ημερών, παρατηρείται σημαντικά πιο πυκνή δομή σε σχέση με τις πρώτες ημέρες ενυδάτωσης. Στις 28 ημέρες, υπάρχουν έντονα σχηματισμένοι ινώδεις κρύσταλλοι ετρινγκίτη σε όλη την έκταση του εξεταζόμενου δείγματος (περιοχές 2) ενώ παράλληλα παρατηρούνται ακόμα κάποιες μη-ενυδατωμένες περιοχές. Κυρίαρχα πολυγωνικοί κρύσταλλοι $C_5S_2\tilde{D}$ (περιοχές 1)

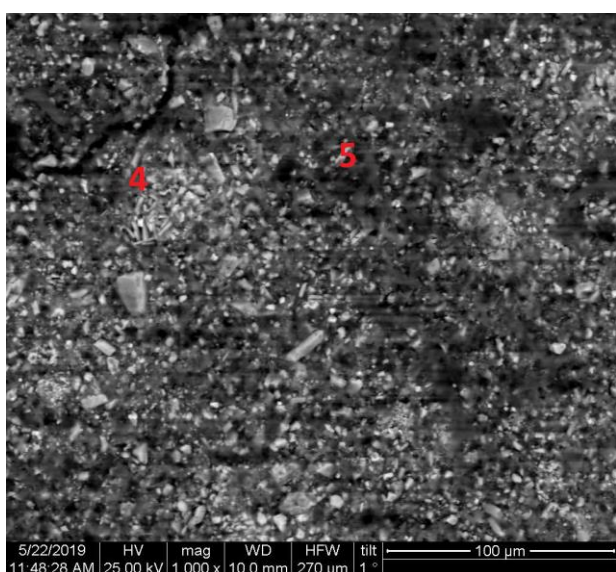
Στις παρακάτω εικόνες απεικονίζεται η μικροδομή του δείγματος A.2.25.30 S μετά από ενυδάτωση 1,7 και 28 ημερών. Στην πρώτη ημέρα διακρίνονται οι περιοχές 1,2, και 3 οι οποίες αντιστοιχούν σε περιοχές βελίτη, ενυδατωμένων φάσεων και τερνεσίτη αντίστοιχα. Παρατηρείται ότι η περιοχή του βελίτη περιλαμβάνει κρυστάλλους με το χαρακτηριστικό ωοειδές σχήμα αυτού ενώ η περιοχή του τερνεσίτη περιλαμβάνει πιο επιμήκεις κρυστάλλους. Η περιοχή 2 παρουσιάζει μια πιο ινώδη μορφολογία (needles) η οποία φαίνεται καλύτερα στη δεξιά απεικόνιση όπου έχει γίνει ζουμ της περιοχής.



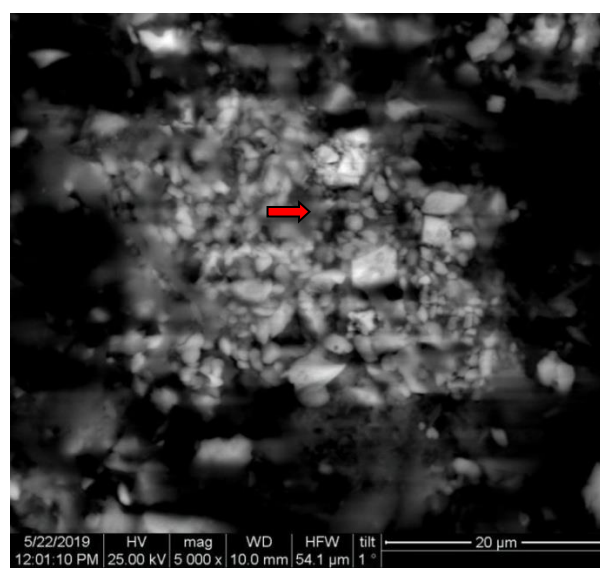
1 ημέρα



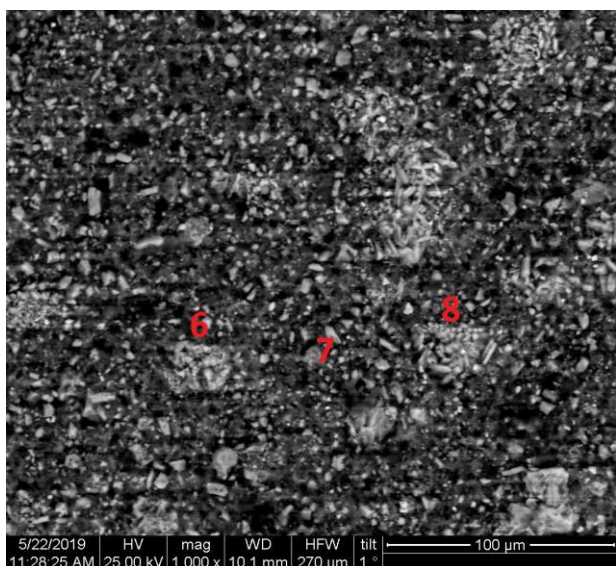
1 ημέρα



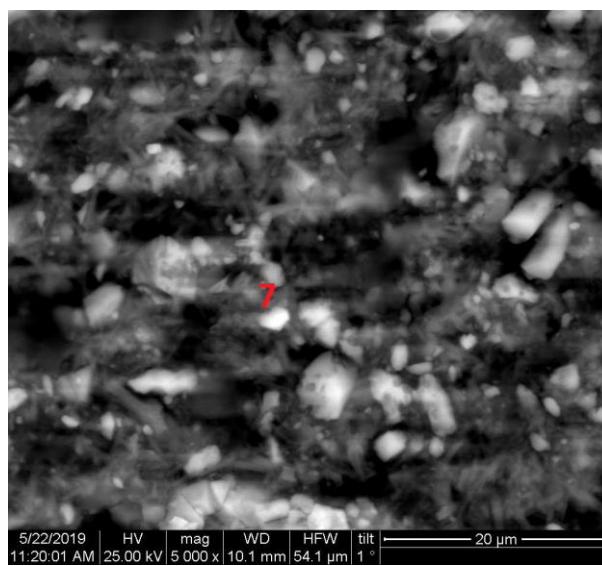
7 ημέρες



7 ημέρες



28 ημέρες



28 ημέρες

Μετά από τις 7 ημέρες ενυδάτωσης, διακρίνεται μια πιο πυκνή δομή με περισσότερες κρυσταλλικές φάσεις. Στην περιοχή 4 διακρίνεται μια περιοχή η οποία συγκεντρώνει αρκετούς καλοσηματισμένους επιμήκεις κρυστάλλους μη αντιδρών τερνεσίτη ενώ η περιοχή 5 αντιστοιχεί σε ενυδατωμένες φάσεις με αυτή τη χαρακτηριστική ινώδη μορφολογία (needles). Στη δεξιά απεικόνιση, σε διαφορετικό σημείο του δείγματος εντοπίζονται σφαιρικοί/ωοειδείς κρύσταλλοι μη αντιδρών βελίτη.

Στις 28 ημέρες, παρατηρείται ακόμη πιο πυκνή δομή. Η περιοχή 6 αντιστοιχεί σε κρυστάλλους μη αντιδρών βελίτη ενώ η περιοχή 8 σε κρυστάλλους μη αντιδρών τερνεσίτη. Η περιοχή 7, αντιστοιχεί σε ενυδατωμένες φάσεις. Χαρακτηριστική ινώδη μορφολογίας της περιοχής αυτής φαίνεται πιο ξεκάθαρα στη δεξιά απεικόνιση όπου έχει γίνει ζουμ. Συγκρίνοντας τη με την περιοχή 2 για 1 ημέρα ενυδάτωση φαίνεται ότι έχουμε πιο έντονα σχηματιζόμενους ινώδεις κρυστάλλους σε όλη την έκταση του εξεταζόμενου δείγματος, οι οποίοι σύμφωνα και με την παραπάνω ανάλυση XRD αντιπροσωπεύουν τον ετρινγκίτη.

Συγκρίνοντας το δείγμα αυτό με το A.1.20.30 F στο οποίο ακολουθείται ένα στάδιο κλινκεροποίησης, παρατηρούνται καθόλη τη διάρκεια ενυδάτωσης περιοχές βελίτη οι οποίες δεν ήταν ορατές στο πρώτο δείγμα.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8: ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Η παρούσα εργασία εστιάστηκε στην αξιολόγηση της επίδρασης διαφορετικών μεθόδων κλινκεροποίησης στη σύσταση και τις ιδιότητες τερνεσιτικών-βελιτικών-θειοαργλικών κλίνκερ με παράλληλη αξιοποίηση ελληνικών βιομηχανικών παραπροϊόντων ως πρώτες ύλες. Μελετήθηκε ένα εύρος θερμοκρασιών έψησης 1150-1300°C για δύο διαφορετικούς χρόνους έψησης 30 και 60 λεπτά (ρυθμός θέρμανσης 15 °C/min). Παράλληλα εξετάστηκαν και δυο διαφορετικοί ρυθμοί ψύξης:

- i. Γρήγορος (F): Έξοδος από τον κλίβανο και επιβολή ρεύματος αέρος έως τους 25°C
- ii. Αργός [S (950°C/30min)]: Εντός κλιβάνου αργή ψύξη έως τους 950°C διάρκειας 30min και εν συνεχεία έξοδος από τον κλίβανο και γρήγορη ψύξη έως τους 25°C με επιβολή ρεύματος αέρος.

Παράλληλα, ενυδατώθηκαν δυο δείγματα με υψηλό ποσοστό τερνεσίτη, τα οποία ψήθηκαν σε διαφορετικές θερμοκρασίες για ίσους χρόνους και ακολουθήθηκαν διαφορετικοί ρυθμοί ψύξης. Τα δείγματα αυτά ήταν τα A.1.20.30 F και A.2.25.30 S (950°C /30min). Παρακάτω, συνοψίζονται τα συμπεράσματα που προέκυψαν από αυτή τη μελέτη.

- Διαφαίνεται η προοπτική της χρήσης βιομηχανικών παραπροϊόντων ως πρώτες ύλες στην παραγωγή θειοαργλικών κλίνκερ
- Η μέθοδος κλινκεροποίησης επηρεάζει άμεσα το σχηματισμό του $C_5S_2\check{S}$, τη μικροδομή και τη δραστηκότητα του κλίνκερ
- Η παραγωγή ενός T-B-CSA είναι εφικτή μέσω κλινκεροποίησης ενός σταδίου, όμως ένα σύνθετο προφίλ έψησης ενισχύει τη δραστηκότητα του $C_5S_2\check{S}$ και συνολικά του κλίνκερ, τουλάχιστον κατά το πρώιμο στάδιο ενυδάτωσης
- $OC_5S_2\check{S}$ αποτελεί υδραυλικά ενεργή ορυκτολογική φάση εντός θειοαργλικών συστημάτων και μάλιστα φαίνεται να παρουσιάζει μεγαλύτερη δραστηκότητα έναντι του C_2S .

Πιο συγκεκριμένα, για την επίδραση των παραγόντων κλινκεροποίησης στην ορυκτολογία προκύπτει ότι:

- Υπάρχει δυνατότητα παραγωγής υψηλών ποσοστών $C_5S_2\checkmark$ με κλινκεροποίηση ενός σταδίου
- Η κλινκεροποίηση 2-σταδίων επέτρεψε το σχηματισμό υψηλότερων ποσοστών ή και τον επανασχηματισμό του $C_5S_2\checkmark$, σε κάποιες περιπτώσεις ($1250^\circ C$)
- Η εφαρμογή ταχείας ψύξης αποτρέπει το σχηματισμό $\gamma-C_2S$
- Η αύξηση της θερμοκρασίας ($1300^\circ C$) σε συνδυασμό με ταχεία ψύξη ευνοούν το σχηματισμό $C_4A_3\checkmark$ -ο έναντι του $C_4A_3\checkmark$ -cu

ενώ για την επίδραση των παραγόντων κλινκεροποίησης στην μικροδομή :

- Παρατηρήθηκε μείωση πορώδους με αύξηση της θερμοκρασίας και με αύξηση του χρόνου έψησης.
- Η κλινκεροποίηση 2-σταδίων ευνόησε την περισσότερο ομοιόμορφη κατανομή κρυσταλλικών φάσεων.
- Η μικροδομή του βελίτη δεν ήταν ευδιάκριτη με την κλινκεροποίηση 1 σταδίου.

Σε μελλοντική έρευνα επιδιώκονται οι παρακάτω στόχοι:

- ✓ Μελέτη των μηχανικών αντοχών και της ανθεκτικότητας των υπό εξέταση κλίνκερ
- ✓ Βελτιστοποίηση των ιδιοτήτων των σχηματιζόμενων κλίνκερ μέσω εναλλακτικών μιγμάτων πρώτων υλών
- ✓ Αναζήτηση ιδανικής σχέσης μεταξύ των ενεργών ορυκτολογικών φάσεων ($C_4A_3\checkmark$ / $C_5S_2\checkmark$)
- ✓ Αξιολόγηση του περιβαλλοντικού αποτυπώματος του τελικού παραγόμενου κλίνκερ

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] C. Shi, A.F. Jiménez, A. Palomo, (2011), ‘‘ New cements for the 21st century: The pursuit of an alternative to Portland cement’’ , *Cement and Concrete Research*, **41**(7), pp 750-763
- [2] Y. Wei, Y. Li, M. Wu, Y. Li, (2018), ‘‘The Decomposition of Total-Factor CO2 Emission Efficiency of 97 Contracting Countries in Paris Agreement’’, *Energy Economics*, pp 1-33
- [3] R. Maddalena, J. J .Roberts, A. Hamilton, (2018), ‘‘Can Portland cement be replaced by low-carbon alternative materials? A study on the thermal properties and carbon emissions of innovative cements’’, *Journal of Cleaner Production.*, **186**, pp 933-942
- [4] D.A. Salas, A.D. Ramirez, C.R. Rodríguez, D.M. Petroche, A.J. Boero, J. Duque-Rivera, (2016), ‘‘Environmental impacts, life cycle assessment and potential improvement measures for cement production: a literature review’’, *J. Clean. Pro.*, **113**, pp114-122
- [5] Ι. Βασιλειάδης, (2018), ‘‘ Εκπομπές ρύπων και αέριων του θερμοκηπίου στην ατμόσφαιρα από τη βιομηχανία παράγωγης τσιμέντου και τεχνολογίες ελέγχου αυτών’’, *Ελληνικό ανοικτό πανεπιστήμιο*, pp107-108
- [6] J.S. Damtoft, J. Lukasik, D. Herfort, D. Sorrentino, E.M. Gartner, (2008), ‘‘Sustainable development and climate change initiatives’’, *Cement and Concrete Research*, **38** (2), pp 115-127
- [7] Σ. Τσίμας, (2018), ‘‘ Εκφάνσεις αιεφορίας σε τσιμέντο και σκυρόδεμα με ορίζοντα το 2050’’ 18^ο Συνέδριο Σκυροδέματος, Αθήνα
- [8] M.B. Ali, R. Saidur, M.S. Hossain, (2011), ‘‘A review on emission analysis in cement industries’’, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **15** (5), pp 2252-2261

- [9] S. Tsimas, G. Vardaka, M. Zervaki, (2008), “The preselection of high calcium fly ashes as the first step for their further evaluation”, *1st EuroCoalAsh Conference, Warsaw, Poland*, pp 249-256
- [10] K.T. Kaddatz, M.G. Rasul, Azad Rahman, (2013), “Alternative fuels for use in cement kilns: process impact modelling”, *Procedia Engineering*, **56**, pp 413 – 420
- [11] P. Van den Heede, N. De Belie, (2012), “ Environmental impact and life cycle assessment (LCA) of traditional and ‘green’ concretes: Literature review and theoretical calculations”, *Cement & Concrete Composites*, **34**, pp 431–442
- [12] S. Supino, O. Malandrino, M. Testa, D. Sica, (2016), “Sustainability in the EU cement industry: the Italian and German experiences”, *Journal of Cleaner Production*, **112** (1), pp 430-442
- [13] M. Schneider, M. Romer, M. Tschudin, H. Bolio, (2011), “Sustainable cement production—present and future”, *Cement and Concrete Research*, **41** (7), pp 642-650
- [14] M. Georgiopoulou, G. Lyberatos, (2018), “Life cycle assessment of the use of alternative fuels in cement kilns: A case study”, *Journal of Environmental Management*, **216**, pp 224-234
- [15] U.S Environmental Protection Agency, (2018), “Trends in beneficial use of alternative fuels and raw materials”
- [16] A.A Usón, A.M. López-Sabirón, G. Ferreira, E.L. Sastresa, (2013), “ Uses of alternative fuels and raw materials in the cement industry as sustainable waste management option”, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **23**, pp 242-260
- [17] A. Rahman, M.G. Rasul, M.M.K. Khan, S. Sharma, (2015), “Recent development on the uses of alternative fuels in cement manufacturing process”, *Fuel*, **145**, pp 84-99
- [18] E. Ghafari, D. Feys, K. Khayat, (2016), “Feasibility of using natural SCMs in concrete for infrastructure applications”, *Construction and Building Materials*, **127**, pp 724-732
- [19] S.K Antiohos, E. Gioka, M. Zervaki, D. Fragoulis, S. Tsimas, (2014), "Cements incorporating Semi Dry Absorption (SDA) product; Opportunities and bottlenecks", *4th International Conference EuroCoal Ash*, pp 57-69

- [20] W. Dienemann, D. Schmitt, F. Bullerjahn, M. Ben Haha, (2013), "Belite-Calciumsulfo aluminate-Ternesite (BCT) – A new low-carbon clinker technology", *Cement International*, **11**,pp 2-10
- [21] Y.H Huang, Y.L Chang, T. Fleiter, (2016), ‘ ‘ A critical analysis of energy efficiency improvement potentials in Taiwan's cement industry’’, *Energy Policy*,**96**,pp 14-26
- [22] N.A.Madloul, R.Saidur, M.S.Hossain,N.A.Rahim, (2011), ‘ ‘A critical review on energy use and savings in the cement industries’’, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **15 (4)**, pp 2042-2060
- [23] H.O. Njoku, O.R. Bafuwa, C.A. Mgbemene, O.V. Ekechukwu, (2017), ‘ ‘Benchmarking energy utilization in cement manufacturing processes in Nigeria and estimation of savings opportunities’’, *Clean Technologies and Environmental Policy*, **19 (6)**, pp 1639-1653
- [24] S.Fellaou,T.Bounahmidi,(2017), ‘ ‘Evaluation of energy efficiency opportunities of a typical Moroccan cement plant: Part I. Energy analysis’’, *Applied Thermal Engineering*, **115**, pp1161-1172
- [25] B. Lin ,Z. Zhang, F. Ge, (2017), ‘ ‘Energy Conservation in China’s Cement Industry’’, *Sustainability*, **9(4)**, pp 1-17
- [26] O. Altun, (2018), ‘ ‘Energy and cement quality optimization of a cement grinding circuit’’, *Advanced Powder Technology*, **29 (7)**, pp 1713-1723
- [27] Κ. Γ. Τσακαλάκης, Τεχνολογία Παραγωγής Τσιμέντου και Σκυροδέματος
- [28]<http://www.ypeka.gr/LinkClick.aspx?fileticket=6KdVAurZvqs%3D&tabid=804&language=el-GR>
- [29] T. Millar, (2017), ‘ ‘Carbon Capture & Storage in the Cement Industry’’, *International Institute for Industrial Environmental Economics*, pp 5-10
- [30] O. Araújo, J. de Medeiros, (2017), ‘ ‘Carbon capture and storage technologies: present scenario and drivers of innovation’’, *Current Opinion In Chemical Engineering*, **17**, pp 22-34
- [31] <https://www.desmogblog.com/2017/06/28/breaking-southern-co-officially-yanks-plug-kemper-clean-coal-power-plant-warns-it-may-recognize-loss-3-4-billion>
- [32] <http://www.ccsassociation.org/what-is-ccs/>

- [33] <https://www.ctc-n.org/technologies/co2-storage-technologies>
- [34] E. Gartner, T. Sui, (2018), “Alternative cement clinkers”, *Cement and Concrete Research*, **114**, pp 27-39
- [35] UN Environment, K.L. Scrivener, V.M. John, E.M. Gartner, (2018), “Eco-efficient cements: Potentially economically viable solutions for a low-CO₂ cement-based materials industry”, *Cement and Concrete Research*, **114**, pp 2-26
- [36] T. Sui, L. Fan, Z. Wen, (2015), “Properties of belite-rich Portland cement and concrete in China”, *J. Civ. Engineering and Architecture*, **4**, pp. 384-392
- [37] T. Sui, J. Li, X. Peng, W. Li, Z. Wen, J. Wang, L. Fan (2006), “A Comparison of HBC and MHC Massive Concrete for Three Gorges Project in China”, *Proceedings of Conference on Measuring, Monitoring and Modelling Concrete Properties*, pp. 341-346
- [38] V. Atakan, S. Sahu, S. Quinn, X. Hu, N. DeCristofaro, (2014), “Why CO₂ matters—advances in a new class of cement”, *ZKG Int.*, **67**, pp. 60-63
- [39] S.A. Walling, J.L. Provis, (2016), “Magnesia-based cements: a journey of 150 years, and cements for the future?”, *Chem. Rev.*, **116** (7), pp. 4170-4204
- [40] E.M. Gartner, D.E. Macphee, (2011), “A physico-chemical basis for novel cementitious binders”, *Cem. Concr. Res.*, **41**, pp. 736-748
- [41] N. Vlasopoulos, C.R. Cheeseman, (2009), World Patent Application WO2009156740
- [42] E. Gartner, H. Hirao, (2015), “A review of alternative approaches to the reduction of CO₂ emissions associated with the manufacture of the binder phase in concrete”, *Cem. Concr. Res.*, **78**, pp. 126-142
- [43] E. Gartner, (2017), “What are BYF cements, and how do they differ from CSA cements?”, *The Future of Cement, 200 years after Louis Vicat, UNESCO, Paris*
- [44] J.D. Zea-Garcia, I. Santacruz, M.A.G. Aranda, A.G. Dela Torre, (2019), “Alite-belite-ye'elime cements: Effect of dopants on the clinker phase composition and properties”, *Cement and Concrete Research*, **115**, pp 192-202
- [45] L. Barcelo, J. Kline, G. Walenta, E. Gartner, (2014), “Cement and carbon emissions”, *Mater. Struct.*, **47**, pp. 1055-1065
- [46] T. Hanein, M.S. Imbabi, F.P. Glasser, M.N. Bannerman, (2016), “Lowering the carbon footprint and energy consumption of cement production: a novel Calcium sulfoaluminate cement production process”, *1st International Conference on Grand Challenges in Construction Materials, Los Angeles*

[47] V. Morin, P. Termkhajornkit, B. Huet, G. Pham, (2017), “Impact of quantity of anhydrite, water to binder ratio, fineness on kinetics and phase assemblage of belite-ye'elimate-ferrite cement”, *Cement and Concrete Research*, **99**, pp 8-17

[48] E. Gartner, H.Hirao, (2015), “A review of alternative approaches to the reduction of CO₂ emissions associated with the manufacture of the binder phase in concrete”, *Cement and Concrete Research*, **78 (A)**, pp 126-142

[49] M. B Haha, F. Bullerjahn, M. Zajac, (2015), “On the Reactivity of Ternesite”, X IVICCC, Pekin

[50] S. Skalamprinos, G. Jenb, I. Galana, M. Whittakerb, A. Elhowerisa, F. Glassera, (2018), “The synthesis and hydration of ternesite, Ca₅(SiO₄)₂SO₄”, *Cement and Concrete Research*, **113**, pp 27-40

[51] F. Bullerjahn, D. Schmitt, M.B Haha, (2014), “Effect of raw mix design and of clinkering process on the formation and mineralogical composition of (ternesite) belite calcium sulphoaluminate ferrite clinker”, *Cement and Concrete Research*, **59**, pp 87-95

[52] M. Montes, E. Pato, P.M. Carmona-Quiroga, M.T. Blanco-Varela, (2018), “Can calcium aluminates activate ternesite hydration?”, *Cement and Concrete Research*, **103**, pp 204-215

[53] T. Haneina, I. Galanb, F.P. Glasserb, S. Skalamprinos, A. Elhowerisb, M.S. Imbabia, M.N. Bannerman, (2017), “Stability of ternesite and the production at scale of ternesite-based clinkers”, *Cement and Concrete Research*, **98**, pp 91-100

[54] <https://ocw.aoc.ntua.gr/modules/document/file.php/CHEMENG114/Cement%20and%20Concrete.pdf>

[55] Σ. Τσίμας, Π. Μέρκος, Ν. Πέτσας, Α. Χρήστου, (2018), “Ελληνικά ccps και δυνατότητες ποιοτικής αναβάθμισης τους με στόχο την αύξηση των χρήσεων τους στον κατασκευαστικό τομέα”, , *6th International Conference on I&H Waste Management, Crete*

[56] Γ. Τζουβαλάς, Ε. Χανιωτάκης, Ν. Δερματάς, Γ. Ράντης, Σ. Τσίμας, (2005), “Δυνατότητες υποκατάστασης γύψου από βιομηχανικά παραπροϊόντα”, *Πρακτικά 1ου Πανελληνίου Συνεδρίου για την Αξιοποίηση των Βιομηχανικών Παραπροϊόντων στη Δόμηση*

[57] http://www.oryktosploutos.net/2011/01/blog-post_2346.html

[58] D. Adolfsson, (2006), Licentiate thesis, Luleå University of Technology, Dept. of Chem. Eng. and Geosc.

[59] M. Marroccoli, F. Montagnaro, M.L. Pace, A. Telesca, G.L. Valenti, (2010), PTSE, Ischia, Italy.

[60] M. Marroccoli, M.L. Pace, A. Telesca, G.L. Valenti, (2010), 2nd ICSCMT, Ancona, Italy.

[61] S. Skalamprinos, I. Galan, T. Hanein, F. Glasser, (2018), ‘Enthalpy of formation of ye’elinite and ternesite’ *J. Therm. Anal. Calorim.* , 131, pp. 2345-2359.

[62] F. Bullerjahn, M. Zajac, M.B. Haha ,(2015), ‘CSA raw mix design: effect on clinker formation and reactivity’ *Materials and Structures*, 48 , pp. 3895-3911.