



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΔΙΑΤΜΗΜΑΤΙΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ
ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ (Δ.Π.Μ.Σ.)

"ΕΠΙΣΤΗΜΗ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΥΛΙΚΩΝ"

**ΜΕΛΕΤΗ ΥΔΡΑΥΛΙΚΩΝ ΙΔΙΟΤΗΤΩΝ
ΘΕΙΟ-ΑΡΓΙΛΙΚΩΝ ΤΣΙΜΕΝΤΩΝ -
ΤΕΡΝΕΣΙΤΙΚΩΝ ΚΛΙΝΚΕΡ ΑΠΟ
ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΑ ΠΑΡΑΠΡΟΙΟΝΤΑ**

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΑΡΕΤΗΣ ΧΑΡΙΤΟΥ

Διπλωματούχος Μηχανολόγος Μηχανικός Παν. Πατρών

ΕΠΙΒΛΕΨΗ:

Ε. ΜΠΑΔΟΓΙΑΝΝΗΣ

Επικ. Καθηγητής Ε.Μ.Π.

ΑΘΗΝΑ, Οκτώβριος 2019



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΔΙΑΤΜΗΜΑΤΙΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ
ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ (Δ.Π.Μ.Σ.)

"ΕΠΙΣΤΗΜΗ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΥΛΙΚΩΝ"

**ΜΕΛΕΤΗ ΥΔΡΑΥΛΙΚΩΝ ΙΔΙΟΤΗΤΩΝ
ΘΕΙΟ-ΑΡΓΙΛΙΚΩΝ ΤΣΙΜΕΝΤΩΝ -
ΤΕΡΝΕΣΙΤΙΚΩΝ ΚΛΙΝΚΕΡ ΑΠΟ
ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΑ ΠΑΡΑΠΡΟΙΟΝΤΑ**

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΑΡΕΤΗΣ ΧΑΡΙΤΟΥ

Διπλωματούχος Μηχανολόγος Μηχανικός Παν. Πατρών

ΤΡΙΜΕΛΗΣ ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ:

Ε. ΜΠΑΔΟΓΙΑΝΝΗΣ, Επικ. Καθηγητής Ε.Μ.Π.

Σ. ΤΣΙΜΑΣ, Ομότιμος Καθηγητής Ε.Μ.Π.

Κ. ΤΣΑΚΑΛΑΚΗΣ, Καθηγητής Ε.Μ.Π.

ΑΘΗΝΑ, Οκτώβριος 2019

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η παρούσα μεταπτυχιακή εργασία διεξήχθη στο Εργαστήριο Ανόργανης και Αναλυτικής Χημείας της Σχολής Χημικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου. Στόχος της παρούσας εργασίας ήταν η δημιουργία, με πρώτες ύλες βιομηχανικά παραπροϊόντα, ενός τσιμέντου με κύρια ορυκτολογική φάση τον τερνεσίτη. Φαίνεται πως ο τερνεσίτης έχει τέτοια χαμηλή θερμοκρασία έψησης και τέτοιες υδραυλικές ιδιότητες, που τον καθιστούν σοβαρό υποψήφιο για την δημιουργία τερνεσιτικών τσιμέντων. Ενώ θεωρούταν ανενεργός, σε ορισμένες περιπτώσεις φαίνεται ότι είναι πιο δραστικός και από τον βελίτη. Σχηματίζεται μεταξύ των 900-1200°C, αρκετά χαμηλότερα από το τσιμέντο Portland. Αυτό και μόνο μειώνει τα επίπεδα εκπομπών CO₂ κατά την παραγωγική διαδικασία του κλίνκερ. Επίσης, θα αποδεχθεί ότι λόγω της σύνθεσης του ο τερνεσίτης, μπορεί να δημιουργηθεί και από ελληνικά βιομηχανικά παραπροϊόντα, τα οποία, ανάλογα με την προέλευση τους, χαρακτηρίζονται για την υψηλή περιεκτικότητά τους σε θείο (S) και πυρίτιο (Si).

Από τα παραπάνω προσπαθήσαμε να βρούμε ένα κλίνκερ (εν συνεχεία ένα νέο τσιμέντο), που κατά την δημιουργία του (πρώτες ύλες, συνθήκες έψησης, αντοχές) θα έχει χαμηλές εκπομπές CO₂. Επειδή, αυτές οι εκπομπές καυσαερίων, προέρχονται από την τσιμεντοβιομηχανία, μεγάλος όγκος παραγωγής και μεγάλες δυσμενείς περιβαλλοντικές επιπτώσεις είναι επιτακτική η ανάγκη για μείωση αυτών. Έτσι, λοιπόν, στα πλαίσια μιας αειφόρου αντιμετώπισης, ερευνώνται εναλλακτικές προτάσεις, οι οποίες θα μπορούσαν να συμβάλλουν στη μείωση των εκπομπών αυτών. Μελετώντας λοιπόν την 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, δοκιμάζονται οι αντοχές τους στις 4, 7 και 28 ημέρες αυτών που εκτιμήθηκε ότι ανταποκρίνονται καλύτερα στις προσδοκίες της συγκεκριμένης έρευνας που πραγματοποιήθηκε στα πλαίσια αυτής της εργασίας. Επιπλέον, εξήχθησαν βασικά συμπεράσματα καθώς και προτάσεις για μελλοντική έρευνα.

Πίνακας περιεχομένων

ΠΡΟΛΟΓΟΣ.....	1
ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ.....	3
ΠΕΡΙΛΗΨΗ.....	5
ABSTRACT	7
A: ΘΕΩΡΗΤΙΚΟΜΕΡΟΣ.....	9
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1ο : «Γενικά περί τσιμέντων».....	10
1.2.1 Τσιμέντο- κλίνκερ.....	15
1.3 Διαδικασία παραγωγής τσιμέντου (με έμφαση στην έψηση)	22
1.4 Διαδικασία ενυδάτωσης τσιμέντου (με έμφαση στις αντοχές)	30
1.4.1 Η ενυδάτωση των φάσεων του κλίνκερ	31
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2 ^ο : Βιομηχανικά Παραπροϊόντα.....	42
2.2.1 Κατάταξη Ιπταμένων Τεφρών	45
2.2.2 Προτάσεις για αξιοποίηση.....	46
2.2.3 Η συμβολή της πραγματοποιηθείσας έρευνας στην αξιοποίηση της Ι.Τ. Μεγαλόπολης	49
2.3 FGD (FlueGasDesulphurisation)Γύψος αποθείωσης φωσφόρου.....	51
Κεφάλαιο 3ο: «Εναλλακτικά τσιμέντα».....	53
Κεφάλαιο 4ο: «Τσιμέντο και αειφορία ^{62,63}	79
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5ο: Τοποθέτηση του προβλήματος.....	84
B: ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ.....	89
Κεφάλαιο 6ο: «Χρησιμοποιηθείσες ύλες και χαρακτηρισμός».....	90
6.1 Εισαγωγή.....	90
6.2 Φασματοσκοπία Φθορισμού Ακτινών Χ (XRF) & Περίθλασης Ακτινών Χ (XRD)..	93
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7ο: «Δημιουργία φαρίνας για συνθήκες τερνεσίτη (συνθήκες έψησης)	101
Πίνακας 7.6: Συστάσεις φαρινών (για τα δοκίμια του πίνακα 7.5).....	123
Εικόνα 7.12: Κλίνκερ από φαρίνα Α (Α1.20.30) σε μορφή παστίλιας	124
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8ο: «Ενυδάτωση τερνεσιτικών τσιμέντων-χαρακτηριστικά προϊόντα ενυδάτωσης »	156
Κεφάλαιο 9 ^ο : «Αντοχές ενυδατωμένων τερνεσιτικών τσιμέντων».....	167
Κεφάλαιο 10 ^ο : «Αποτελέσματα – Συμπεράσματα»	170
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....	176
ΕΛΛΗΝΙΚΗ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	176
ΞΕΝΗ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	179
ΠΗΓΕΣ ΑΠΟ ΤΟ ΔΙΑΔΙΚΤΥΟ	186

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Θα ήθελα να εκφράσω τις θερμές μου ευχαριστίες στους ανθρώπους εκείνους, που χωρίς την συμβολή τους και την συμπαράσταση τους η υλοποίηση της παρούσας μεταπτυχιακής εργασίας θα ήταν σχεδόν αδύνατη.

Αρχικά, ευχαριστώ τον Επίκουρο Καθηγητή και επιβλέποντα της διπλωματικής μου εργασίας **κο Ευστράτιο Μπαδογιάννη** για την εμπιστοσύνη του και για την καθοδήγηση που μου παρείχε καθ' όλη τη διάρκεια εκπόνησης της εργασίας μου. Θα ήθελα να εκφράσω την εκ των προτέρων εκτίμηση μου στα υπόλοιπα μέλη της εξεταστικής επιτροπής της μεταπτυχιακής μου εργασίας, τον Ομότιμο **Καθηγητή του ΕΜΠ Σταμάτη Τσίμα** στον τομέα της Τεχνολογίας των Ανόργανων Υλικών για την πολύτιμη βοήθεια του και την παραχώρηση του εργαστηρίου Ανόργανης και Αναλυτικής Χημείας, όπου έλαβαν χώρα τα πειράματα της παρούσας μεταπτυχιακής.

Τον Καθηγητή **κο Κωνσταντίνο Τσακαλάκη** του τμήματος; «Μηχανική Προπαρασκευή Μεταλλευμάτων Βιομηχανικών Ορυκτών και Πετρωμάτων και Εμπλουτισμός Μεταλλευμάτων και Βιομηχανικών Ορυκτών» Σχολή Μηχ. Μεταλλείων – Μεταλλουργών Ε.Μ.Π. για τις χρήσιμες υποδείξεις και τις εύστοχες παρατηρήσεις τους. Χάρης στο δικό του εργαστήριο ήταν εφικτή η προετοιμασία (λειοτριβήση ασβεστόλιθου και βωξίτη στην επιθυμητή κοκκομετρία) των πρώτων υλών που χρησιμοποιήθηκαν για την παρασκευή των κλίνκερ, καθώς και για την λειοτριβήση αυτών. Επίσης, τον **Καθηγητή κο Γιώργο Αναστασάκη** με γνωστικό αντικείμενο: «Εμπλουτισμός Μεταλλευμάτων και Βιομηχανικών Ορυκτών με έμφαση στην επίπλευση και άλλες φυσικοχημικές διεργασίες» Σχολή Μηχ. Μεταλλείων – Μεταλλουργών Ε.Μ.Π. και τον **κο Ηλία Σαμμά** Ειδικό Τεχνικό Εργαστηριακό Προσωπικό στον Τομέα Μεταλλουργίας και Τεχνολογίας Υλικών Εργαστήριο Εμπλουτισμού των Μεταλλευμάτων για την πολύτιμη βοήθειά τους στον χειρισμό των διαφόρων μηχανημάτων του παραπάνω εργαστηρίου, αλλά κυρίως για την διαθεσιμότητα τους και την ευχάριστη συνεργασία τους.

Ιδιαίτερως, ευχαριστώ, τον υποψήφιο διδάκτορα **Νικόλαο Σταυρουλάκη** για την υπομονή του και την θέληση του να μου παρέχει άπλετη βοήθεια σε όλα τα στάδια εκπόνησης της εργασίας μου, που χωρίς αυτήν δεν θα ήταν ίδια.

Θα ήθελα να πω ένα μεγάλο ευχαριστώ στον **κ.Ιωάννη Καρατάσιο**, ερευνητή του Ινστιτούτου Νανοεπιστήμης και Νανοτεχνολογίας του Ε.Κ.Ε.Φ.Ε. «Δημόκριτος», για την αναντικατάστατη συμβολή του, κυρίως στον τομέα της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας αλλά και για τις πολύτιμες συμβουλές του, που ευχαρίστως μου έδωσε.

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

Η συνεργασία, η προσφορά και η καλή διάθεση των παρακάτω ανθρώπων:

Αλεξάνδρα Καραμπέρι, Εργαστηριακό Διδακτικό Προσωπικό (ΕΔΙΠ), Σχολή Χημικών Μηχανικών Ε.Μ.Π. Τομέας Χημικών Επιστημών,

Δρ, Δημήτρης Κιούπης: Ερευνητής στο Εργαστήριο Ανόργανης και Αναλυτικής Χημείας Σχολή Χημικών Μηχανικών

Δρ. Αγγελική Σκαροπούλου, Ερευνήτρια στο Εργαστήριο Ανόργανης και Αναλυτικής Χημείας Σχολή Χημικών Μηχανικών

Και **Παπαδημητρίου Άννα**, μεταπτυχιακή φοιτήτρια που έπαιξε καθοριστικό ρόλο στην υλοποίηση αυτής της εργασίας. Τους ευχαριστώ όλους πολύ για αυτό.

Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τον ομότιμο καθηγητή μου, **κο Γεώργιο Παπανικολάου**, του Πανεπιστημίου Πατρών της Πολυτεχνικής Σχολής του Τμήματος Μηχανολόγων Μηχανικών και Αεροναυπηγών, για τα καλά του λόγια και για την εμπιστοσύνη που μου έδειξε.

Επίσης, θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τον **κο Μπαρτσακούλια Νικόλαο**, Ηλεκτρολόγο Μηχανικό της Πολυτεχνικής Σχολής του Πανεπιστημίου Πατρών και διαχειριστή της εταιρείας “ΕΛ.ΤΕ.ΜΕ. Ε.Π.Ε“ , ” ΕΛΛΗΝΙΚΗ ΕΤΑΙΡΕΙΑ ΜΕΛΕΤΩΝ Ε.Π.Ε.” αρχικά για την άψογη πρώτη συνεργασία μας (2000) και την στήριξη του μετά από τόσα χρόνια.

Ανακεφαλαιώνοντας, ευχαριστώ **την οικογένεια μου** (τον σύζυγο μου και τις δύο κόρες μου) για την υπομονή τους και την υποστήριξη τους, καθώς και τους γονείς μου, την αδερφή μου και τον αδερφό μου. Τους ευγνωμονώ για την στήριξη τους στις επιτυχίες μου αλλά και στις αποτυχίες μου. Μου έδωσαν την δύναμη να συνεχίσω την προσπάθεια.

Αθήνα, Οκτώβριος 2019

Χαρίτου Αρετή

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στη βιομηχανία τσιμέντου, η έψηση αποτελεί την κρισιμότερη διεργασία κατά την παραγωγική διαδικασία. Αφενός καθορίζει σε πολύ μεγάλο βαθμό την ποιότητα του τελικού προϊόντος, αφετέρου αποτελεί το περισσότερο ενεργειοβόρο στάδιο της όλης διαδικασίας. Συνεπώς, η έψηση ως διεργασία, επικεντρώνει όλες εκείνες τις προσπάθειες που έχουν γίνει για εξοικονόμηση ενέργειας, τόσο με βελτιώσεις στον τεχνολογικό εξοπλισμό και την αριστοποίηση του σχεδιασμού της γραμμής παραγωγής, όσο και σε επίπεδο εξοικονόμησης πρώτων υλών ή αξιοποίησης εναλλακτικών υλικών, κινήσεις που προφανώς δεν πρέπει να αποβαίνουν εις βάρος της ποιότητας του παραγόμενου προϊόντος, δηλαδή του κλίνκερ.

Η σύγχρονη τάση, τόσο σε τεχνολογικό όσο και σε ερευνητικό επίπεδο εστιάζει στην εξεύρεση και μελέτη κατάλληλων υλικών, τα οποία θα βελτιώνουν την εψησιμότητα του μίγματος των πρώτων υλών. Αυτό θα πρέπει να αντανακλάται είτε με ελάττωση των ενεργειακών απαιτήσεων ανά kg παραγόμενου προϊόντος είτε με μείωση της θερμοκρασίας κλινκεροποίησης. Τέτοια υλικά που δυνητικά είναι υποψήφια να αξιοποιηθούν σε βιομηχανική κλίμακα ως πρόσθετα στο μίγμα των πρώτων υλών ή ως πρώτες ύλες, είναι πιθανόν να αναζητηθούν στην κατηγορία των λεγόμενων δευτερογενών υλικών (π.χ. βιομηχανικά παραπροϊόντα ή ορυκτά). Αυτή η πιθανότητα θα τροφοδοτούσε την ολοένα αυξανόμενη σήμερα απαίτηση της βιομηχανίας τσιμέντου για αναζήτηση εναλλακτικών πρώτων υλών, χωρίς επιβάρυνση της ποιότητας του τελικού προϊόντος, σε συνδυασμό με τα οφέλη της ταυτόχρονης ικανοποίησης των παρακάτω στόχων:

- Μείωση των ενεργειακών απαιτήσεων για τη λειτουργία της μονάδας και εξοικονόμηση ενέργειας, με ταυτόχρονη μείωση του κόστους λειτουργίας.
- Μείωση στην κατανάλωση καυσίμων.
- Μείωση στη φθορά του τεχνολογικού εξοπλισμού και εξασφάλιση συνθηκών ομαλότερης και οικονομικότερης λειτουργίας, κυρίως της περιστροφικής καμίνου.
- Μείωση των εκπομπών των αερίων και στερεών ρύπων άρα περιβαλλοντικά φιλικότερη λειτουργία της εγκατάστασης.
- Καλύτερη και ευκολότερη εναρμόνιση της βιομηχανικής μονάδας παραγωγής τσιμέντου - κλίνκερ με την συνεχώς αυστηρότερη περιβαλλοντική νομοθεσία.
- Τέλος, τα οικονομικά οφέλη από τη δυνατότητα εκμετάλλευσης, από την τσιμεντοβιομηχανία, επιλεγμένων βιομηχανικών παραπροϊόντων, θα οδηγήσει στη μείωση των προβλημάτων από τη διάθεσή τους στο περιβάλλον.

Την τελευταία δεκαετία οι ερευνητικές προσπάθειες προς την κατεύθυνση αυτή οδήγησαν σε μεμονωμένα και επί το πλείστον αντιφατικά συμπεράσματα, κυρίως διότι χαρακτηρίζονται από τη μελέτη ενός μεγάλου αριθμού υλικών, μεταξύ τους ασύνδετων, εντός των πλαισίων ικανοποίησης τρεχουσών κατά περίπτωση αναγκών. Είναι ενδεχόμενο να αναζητηθούν πρώτες ύλες ή πρόσθετα στην κατηγορία των δευτερογενών υλικών, όπως είναι τα βιομηχανικά παραπροϊόντα.

Στην παρούσα εργασία εξετάστηκε η δυνατότητα αξιοποίησης ελληνικών βιομηχανικών παραπροϊόντων στην παραγωγή ενός θειο-αργιλικού κλίνκερ με κυρίαρχη ορυκτολογική φάση τον τερνεσίτη. Για το σκοπό αυτό χρησιμοποιήθηκαν μίγματα με Ιπτάμενη Τέφρα και Γύψου αποθείωσης (FGD), προερχόμενα από τον ΑΗΣ Μεγαλόπολης, μαζί με ασβεστόλιθο από το εργοστάσιο της εταιρείας τσιμέντων TITAN A.E.. Εφαρμόστηκαν διαφορετικά σενάρια κλινκεροποίησης, για συγκεκριμένα μείγματα φαρινών και μελετήθηκε η επίδραση των βασικών παραμέτρων κλινκεροποίησης (θερμοκρασία έψησης, χρόνος έψησης και ρυθμός ψύξης) στη σύσταση, καθώς και οι υδραυλικές ιδιότητες των κλίνκερ που προέκυψαν. Προς τούτο, κατασκευάστηκαν δοκίμια (μπάλες των 50 γραμμαρίων) που ψήθηκαν με διάφορα προφίλ κλινκεροποίησης, που στόχο είχαν την παραγωγή τερνεσίτη στο τελικό προϊόν. Πράγματι, σε μερικές περιπτώσεις το ποσοστό τερνεσίτη στα παραγόμενα κλίνκερ έφτανε το 60%. Στα κλίνκερ, αυτά έγινε έλεγχος της ελευθέρα άσβεστου (CaO), X.R.D. (XRy Fluorescencespectroscopy), ITC (Isothermal Titration Calorimetry), και S.E.M. (Scanning Electron Microscopy). Οι διαδικασίες που ακολουθήθηκαν καθώς και τα αποτελέσματα-συμπεράσματα παρατίθενται στο πειραματικό μέρος της εργασίας.

Λέξεις κλειδιά: κλίνκερ, βιομηχανικά παραπροϊόντα, αειφορία, περιβάλλον

ABSTRACT

In the cement industry, baking is the most critical process in the production process. On the one hand, it determines the quality of the finished product to a large extent, and on the other hand, it is the most energy-intensive step of the whole process. Consequently, baking as a process, focuses all those efforts to save energy, both with improvements in technological equipment and optimization of production line design, as well as in terms of raw materials savings or the utilization of alternative materials, movements that are obviously not must be at the expense of the quality of the product produced, that is, the clinker.

The current trend, at both technological and research level, focuses on finding and studying suitable materials that will improve the visibility of the raw material mix. This should be reflected either by lowering energy requirements per kg of product produced or by lowering the clinker temperature. so-called secondary materials (eg industrial by-products or minerals). This possibility would fuel the cement industry's ever-increasing demand for alternative raw materials, without detriment to the quality of the finished product, combined with the benefits of simultaneously meeting the following objectives:

- Reduce energy requirements for unit operation and save energy while reducing operating costs.
- Reduction in fuel consumption.
- Reduction in wear and tear on technological equipment and ensuring smoother and more efficient operating conditions, especially for the rotary kiln.
- Reduction of gaseous and solid emissions therefore environmentally friendly operation of the plant.
- Better and easier harmonization of the cement-clinker plant with ever-tightening environmental legislation.
- Finally, the economic benefits of using cement from selected industrial by-products will reduce the problems of disposal to the environment.

In the last decade, research efforts in this direction have led to isolated and largely contradictory conclusions, mainly because they are characterized by the study of a large number of materials that are not interconnected within the context of current needs. Raw

materials or additives in the category of secondary materials such as industrial by-products may be searched.

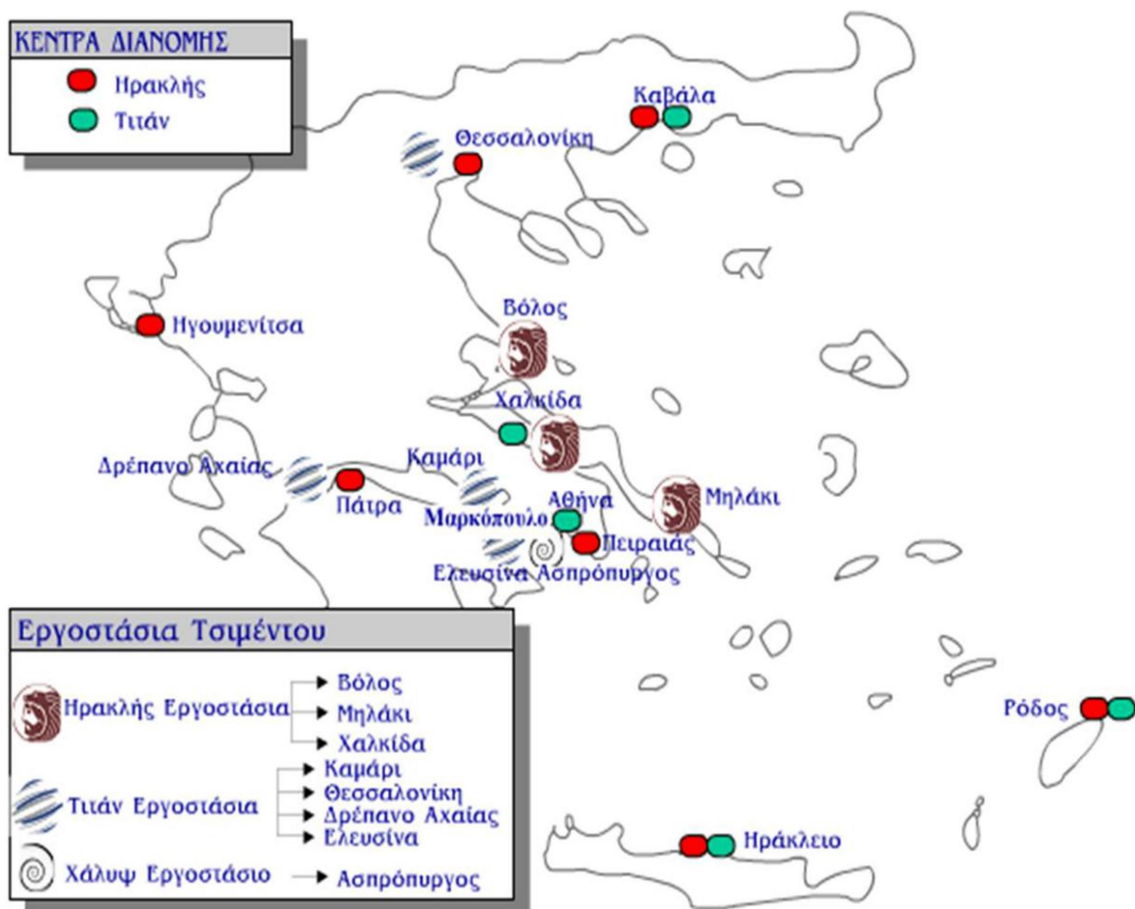
The present study examined the feasibility of utilizing industrial by-products in the production of a thio-aluminate clinker with a dominant mineralogical phase of turnerite. For this purpose, mixtures of Fly Ash and Desulphur Plaster (FGD), derived from AE Megalopolis, together with limestone Different clinkerization scenarios were applied, for specific mixtures of lanterns, and the effect of the basic clinkerization parameters (baking temperature, baking time and cooling rate) on the composition, as well as the hydraulic properties were studied. have emerged. To this end, specimens (50 gram balls) were baked with various clinker profiles, which were intended to produce turnerite in the final product. In fact, in some cases the turner rate in clinkers produced was as high as 60%. In clinkers, these were checked by free lime (CaO), X.R.D. (XRay Fluorescencespectroscopy), ITC (IsothermalTitrationCalorimetry). and S.E.M. (Scaning Electron Microscopy). The procedures followed and the results-conclusions are set out in the experimental part of the work.

Keywords: clinker, industrial by-products, sustainability, environment

Α: ΘΕΩΡΗΤΙΚΟΜΕΡΟΣ

Εικόνα 1.1. Κατανομή ελληνικών εργοστασίων παραγωγής τσιμέντου.

Ελληνική τσιμεντοβιομηχανία -**Παρούσα κατάσταση**, διαθέσιμο στο: <http://www.orykta.gr/ekmetalleusi-emprouloutismos/metallourgikes-diergasies/81-elliniki-tsimentobiomihania>



Οκτώ (-8-) στην Ελλάδα και δέκα (-10-) της εταιρείας TITAN Α.Ε. στο εξωτερικό

1. ΤΙΤΑΝ τέσσερα (-4-) στην Ελλάδα (Καμάρι Βοιωτίας 1, Ελευσίνα 1, Θεσσαλονίκη 1, Δρέπανο Αχαΐας 1) + δέκα (-10-) στο εξωτερικό (U.S.A. 2, Αίγυπτος 2, Τουρκία 1, Βουλγαρία 1, Σερβία 1, Αλβανία 1, Σκόπια 1, Κόσοβο 1)
2. ΑΓΕΤ «ΗΡΑΚΛΗΣ» (LafargeGroup) στην Ελλάδα (Βόλος 1, Μηλάκι Αλιβερίου 1, Χαλκίδα 1 σε διακοπή λειτουργίας)
3. Τσιμέντα «ΧΑΛΥΨ» (ItalcementiGroup) στην Ελλάδα (Ασπρόπυργος 1).

Στο Σχήμα 1 (χάρτης), δίνονται οι θέσεις των ελληνικών τσιμεντοβιομηχανιών και των κέντρων μεταφοράς και διανομής τσιμέντου για την εξυπηρέτηση των μονάδων παραγωγής σκυροδέματος και των άλλων επιχειρήσεων του κλάδου.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1ο : «Γενικά περί τσιμέντων»

1.1 Εισαγωγή – Ιστορική Αναδρομή

Η ανάγκη του ανθρώπου να κατασκευάσει κτήρια μέσα στα οποία θα διαβιώνει, με ασφάλεια, ώθησε στην χρησιμοποίηση ανθεκτικότερων υλικών κατασκευής αυτών (σε σχέση με παλιότερα) . Τα δομικά υλικά που χρησιμοποιούνταν ήταν, κυρίως, λίθοι, οι οποίοι έπρεπε να συνδεθούν κατάλληλα, ώστε οι κατασκευές να είναι στιβαρές και ανθεκτικές.

Το τσιμέντο^{**} εντοπίζεται για πρώτη φορά στις οικοδομές των αρχαίων Αιγυπτίων (περίπου το 3000 π. Χ.) και στα Ρωμαϊκά χρόνια. Κατά την Ρωμαϊκή Περίοδο, αναφέρονται έργα που κατασκευάστηκαν χρησιμοποιώντας μίγμα ασβέστη και ηφαιστειακής τέρας (από το χωριό Pozzuoli, κοντά στον Βεζούβιο), όπως είναι το Κολοσσαίο, η Αππία Οδός κ.α.. Το Ελληνικό σκυρόδεμα (τσιμέντο και αδρανή) είναι ηλικίας 3000 χρόνων. Τότε, επίσης, χρησιμοποίησαν, ως συνδετικό υλικό, ένα μίγμα θηραϊκής γης (φυσική ποζολάνη^{*}) και ασβέστου. Ο όρος τσιμέντο (cement) χρησιμοποιήθηκε πρώτη φορά από τους Ρωμαίους και στις αρχές του Μεσαίωνα. Έτσι, χαρακτηρίζαν υλικά με συνδετικές ιδιότητες , όπως κονιάματα ή μίγματα ασβέστου, ποζολάνης, νερού κ.α., που χρησιμοποιούσαν για να σταθεροποιήσουν τους λίθους στις κατασκευές τους. Με άλλα λόγια, η κονία που αποκτά συνδετικές ιδιότητες, λόγω της ύπαρξης του νερού ονομάζεται υδραυλικό τσιμέντο (hydraulic cement). Η εφεύρεση του τσιμέντου(σύγχρονου τσιμέντου τύπου «πόρτλαντ»^{***}) άλλαξε ριζικά τον κλασικό τρόπο οικοδόμησης. Η αίτηση για το δίπλωμα ευρεσιτεχνίας (πατέντα) αυτού του νέου υλικού κατατέθηκε από τον εφευρέτη του, τον Άγγλο Joseph Aspdin, πριν από 194 χρόνια, στις 21 Οκτωβρίου 1824 και, στη συνέχεια, του οπλισμένου σκυροδέματος (μπετόν αρμέ) το 1877 από τον Γάλλο Joseph Monier.

Μετά από απουσία αρκετών αιώνων¹, το τσιμέντο εμφανίζεται ξανά στο προσκήνιο στις αρχές του 19^{ου} αιώνα και από τότε μέχρι σήμερα, κυριαρχεί στην οικιστική ανάπτυξη, ενσωματώνοντας καινοτομίες υψηλής τεχνολογίας. Γενικά, τον 19^ο αιώνα έλαβαν χώρα οι σημαντικότερες ανακαλύψεις, όσον αφορά το τσιμέντο. Ενδεικτικά αναφέρουμε την ανακάλυψη του “Romancement”, το 1800 από τον Parker με θέρμανση μέχρι την θερμοκρασία υαλοποίησης και το 1845, όπου ο Jonson πρότεινε ακριβέστερες αναλογίες και καταλληλότερες θερμοκρασίες για τις πρώτες ύλες και την έψηση αντίστοιχα. Επίσης, το 1850 ιδρύεται στην Γαλλία το πρώτο εργοστάσιο τσιμέντου, το 1855 Γερμανία , το 1875 στην Αμερική και το 1902 στην Ελλάδα. Όσον αφορά, τον 20^ο αιώνα, οι εξελίξεις ήταν ραγδαίες, τόσο στις μεθόδους παρασκευής του τσιμέντου, όσο και στην χρησιμοποίησή

Δύο σημαντικές ανακαλύψεις σηματοδότησαν τις αρχές του 20ου αιώνα:

- η παραγωγή του λευκού τσιμέντου, στο οποίο χρησιμοποιείται καολίνη αντί του αργίλου. Αυτό το τσιμέντο προσφέρει την ίδια αντοχή με ένα αντίστοιχο φαιό τσιμέντο, αλλά έχει καλύτερα αισθητικά χαρακτηριστικά,
- η ανακάλυψη του Ciment Fondu που πραγματοποιήθηκε το 1908 από τον Jules Bied, διευθυντή του ερευνητικού εργαστηρίου της Lafarge Holcim. Αυτό το τσιμέντο που παρασκευάζεται από ασβεστόλιθο και βωξίτη είναι ανθεκτικό στις ακραίες περιβαλλοντικές συνθήκες και τις υψηλές θερμοκρασίες. Επιπλέον είναι πολύ ευπροσάρμοστο και μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως συνδετικό υλικό υψηλών επιδόσεων σε ευρεία γκάμα εφαρμογών.

Επιπλέον, πρέπει να αναφέρουμε ότι υπάρχουν οι κανονισμοί που διέπουν όλα τα στάδια παραγωγής του τσιμέντου, από τις πρώτες ύλες μέχρι το τελικό προϊόν, καθώς και τα προϊόντα του. Στη χώρα μας, ακολουθούνταν το Π.Δ. του 1980. Από τις αρχές του 2002 ισχύουν τα σχετικά Ευρωπαϊκά πρότυπα EN: EN 197-1 για το τσιμέντο και το EN 206-1 για το σκυρόδεμα. Στις μέρες μας, η έρευνα σε τομείς του τσιμέντου και του σκυροδέματος είναι καλπάζουσα. Σε παγκόσμιο επίπεδο, ιδιαίτερη προσοχή δίνεται στην προσθήκη βιομηχανικών παραπροϊόντων σε διάφορους τύπους τσιμέντου. Επιπλέον, σημαντική είναι η ταυτοποίηση και αποκατάσταση των υλικών, που χρησιμοποιήθηκαν, κυρίως, σε ιστορικά κτίσματα και στην προτυποποίηση του τσιμέντου και του σκυροδέματος. Αυτό φαίνεται και από το γεγονός ότι πραγματοποιούνται περίπου 500 σχετικά συνέδρια το χρόνο, παγκοσμίως.

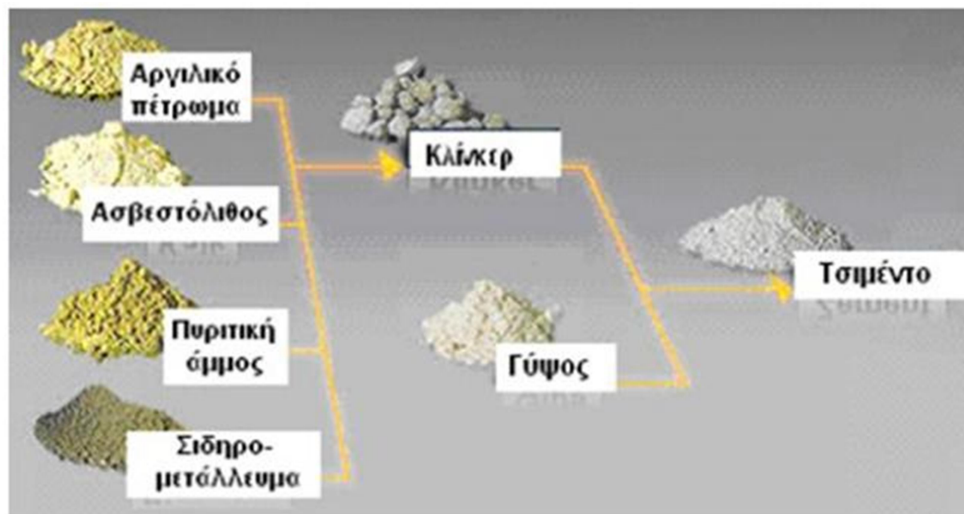
*Η φυσική ποζολάνη είναι βιομηχανικό ορυκτό ηφαιστειακής προέλευσης (ηφαιστειακοί τόφφοι) και περιέχει υψηλό ποσοστό ενεργού διοξειδίου του πυριτίου αλλά και οξείδιο του αργιλίου - αλουμίνα.

****Τσιμέντο** είναι η συνδετική σκόνη, προ της ανάμιξης με νερό, χωρίς άλλα αδρανή πρόσθετα, όπως άμμος και χαλίκι. **Σκυρόδεμα** είναι το μείγμα τσιμέντου με ποσότητα από άλλα αδρανή πρόσθετα.

- 1 ΤΣΙΜΑΣ Σ. (Καθ. ΕΜΠ) και ΤΣΙΒΙΛΗΣ Σ. (Αν. Καθ. ΕΜΠ), (2004), *Επιστήμη και Τεχνολογία Τσιμέντου*, Αθήνα, Εκδόσεις ΕΜΠ
- 2 *** πήρε το όνομά του από ένα είδος ασβεστόλιθου που υπάρχει στο νησί Πόρτλαντ της Μεγάλης Βρετανίας. Έπειτα από διαδοχικές βελτιώσεις, τα συστατικά, η αναλογία τους και η μέθοδος παραγωγής αυτού του είδους τσιμέντου οριστικοποιήθηκαν το 1886 και είναι ίδια ακριβώς μέχρι σήμερα.

1.2 Πρώτες ύλες

Οι πρώτες ύλες (πετρώματα, μεταλλεύματα), το προϊόν (κλίνκερ, clinker) και οι προσθήκες (γύψος) στην παραγωγή τσιμέντου φαίνονται σχηματικά στην Εικόνα 1.2.



Εικόνα1.2: Πρώτες ύλες, ενδιάμεσα προϊόντα, προσθήκες και τελικό προϊόν στη διεργασία παραγωγής τσιμέντου.

Ελληνική τσιμεντοβιομηχανία-Παρούσα κατάσταση, διαθέσιμο στο:

http://www.orykta.gr/images/ΕΛΛΗΝΙΚΗ_ΤΣΙΜΕΝΤΟΒΟΜΗΧΑΝΙΑ_/8.jpg

Για την παραγωγή του κλίνκερ τσιμέντου η σημαντικότερη πρώτη ύλη είναι τα ασβεστολιθικά πετρώματα. Αυτά εξορύσσονται, επιφανειακά, σε λατομεία (Εικόνα 1.3) κοντά στην τσιμεντοβιομηχανία. Σε ποσοστό περίπου 80%, από τους 1.60-1.65 τόνους των πρώτων υλών, που απαιτούνται για την παραγωγή 1 τόνου κλίνκερ, είναι ασβεστολιθικό υλικό. Είναι προφανής η αναγκαιότητα γειτνίασης της θέσης εξόρυξης ασβεστολιθικών πετρωμάτων και της μονάδας παραγωγής κλίνκερ τσιμέντου. Επιπλέον, η μεγάλη δυναμικότητα (1.5-2.0 εκατ. τόνοι) των συνήθων τσιμεντοβιομηχανιών, καθιστά σαφές ότι η απαιτούμενη ετησίως ποσότητα των ασβεστολιθικών πετρωμάτων μιας τσιμεντοβιομηχανίας ανέρχεται σε 2.2-3.3 εκατ. τόνους ασβεστόλιθου.



Εικόνα 1.3: Λατομείο εξόρυξης

Ελληνική τσιμεντοβιομηχανία-Παρούσα κατάσταση, διαθέσιμο στο:
http://www.orykta.gr/images/ΕΛΛΗΝΙΚΗ_ΤΣΙΜΕΝΤΟΒΟΜΗΧΑΝΙΑ_/7.jpg

Όπως έχουμε ήδη αναφέρει το σκυροδέμα (concrete ή beton) είναι σήμερα το συνηθέστερο δομικό υλικό για τις κατασκευές κτιρίων και έργων κοινής ωφέλειας. Το τσιμέντο σε ανάμειξη με το νερό (τσιμεντόπαστα) είναι το συνδετικό υλικό των ασβεστολιθικών κυρίως αδρανών, που χρησιμοποιείται στην παραγωγή του σκυροδέματος. Υπάρχουν πολλών ειδών (τύποι) τσιμέντα, με συνηθέστερο αυτό που καλείται κοινό τσιμέντο Portland (OPC, Ordinary Portland Cement). Το κοινό τσιμέντο είναι ένα γκρίζο λεπτόκοκκο υλικό (πούδρα), που προκύπτει από τη λειοτρίβηση του κλίνκερ τσιμέντου. Ο λόγος τιμή (αξία) προς βάρος είναι πολύ μικρός για το τσιμέντο, γεγονός που, το κάνει να είναι πολύ ακριβό για μεταφορά σε μεγάλες αποστάσεις. Οι πρώτες ύλες επίσης για την παραγωγή του τσιμέντου είναι ακόμη χαμηλότερης αξίας. Έτσι, για την ελαχιστοποίηση του κόστους μεταφοράς των πρώτων υλών (θραυσμένος ασβεστόλιθος, αργιλικά πετρώματα, χαλαζιακά πετρώματα, σιδηρομετάλλευμα, βωξίτης) οι μονάδες παραγωγής τσιμέντου χωροθετούνται πολύ κοντά στις πηγές πρώτων υλών. Η μεγαλύτερη ποσότητα του παραγόμενου τσιμέντου, για τους παραπάνω λόγους, πρέπει να διατίθεται σε περιοχές και μονάδες παραγωγής σκυροδέματος πολύ κοντά στα εργοστάσια παραγωγής του.

Τα αργιλικά και τα χαλαζιακά πετρώματα, το σιδηρομετάλλευμα, ο ασβεστόλιθος και ο βωξίτης θεωρούνται Βιομηχανικά ορυκτά. Είναι υλικά τα οποία εξορύσσονται για την εμπορική τους αξία. Δεν είναι καύσιμα («ορυκτά καύσιμα») ούτε πρώτες ύλες για μέταλλα. Κυρίως, χρησιμοποιούνται στη φυσική τους μορφή, ή μετά από εμπλουτισμό, είτε σαν πρώτες ύλες είτε σαν πρόσθετα σε μεγάλη ποικιλία εφαρμογών. Συνήθως, τα βιομηχανικά

ορυκτά είναι μίγματα ορυκτών και σπάνια είναι καθαρά ορυκτά. Σύμφωνα με τα άρθρα 1 και 2 του Ν. 669/77: βιομηχανικά υλικά είναι τα ορυκτά, όπως ο καολίνης, ο μπεντονίτης, η κιμωλία, ο γύψος, ο περλίτης, η κίσσηρις, η θηραϊκή, γη, ο χαλαζίας, η χαλαζιακή άμμος, οι άργιλοι και οι μάργες πλινθοποιίας, κεραμοποιίας, τσιμεντοβιομηχανίας, ως και εν γένει τα αργιλικά και μαργαϊκά πετρώματα που χρησιμοποιούνται στην τσιμεντοβιομηχανία(«Π. Γ. Τζεφέρης: *Πύλη για τον Ελληνικό Ορυκτό Πλούτο: Ποιά είναι τα λατομικά ορυκτά;*»)

Τα λατομεία βιομηχανικών ορυκτών, τόσο η αδειοδότησή τους («Χορήγηση αδειών εκμεταλλεύσεως λατομείων βιομηχανικών ορυκτών και μαρμάρων (Ν.669/77, άρθρο 4)»), όσο και η λειτουργία τους, διέπονται από ειδικό νομοθετικό καθεστώς, ανάλογο με εκείνο των λατομείων μαρμάρων («Λατομική/Μεταλλευτική Νομοθεσία», «Νομοθεσία ασφάλειας και υγείας της εργασίας», «Η νομοθεσία για την περιβαλλοντική αδειοδότηση και λειτουργία των εξορυκτικών δραστηριοτήτων».)

Η Ελλάδα παράγει σημαντικές ποσότητες και είδη βιομηχανικών ορυκτών, ορισμένων με μεγάλα αποθεμάτων και ύψη παραγωγής που κατέχουν υψηλότερη θέση στη παγκόσμια κατάταξη (Π. Γ. Τζεφέρης. «Η Εξορυκτική/Μεταλλουργική δραστηριότητα στην Ελλάδα. Στατιστικά Δεδομένα 2007-2008, 2008-2009, 2009-2010, 2010--2011». Περιοδικό Ορυκτός Πλούτος/Mineral wealth, τεύχη 153/2009, 156/2010, 162/2010, 165/2012).Ενδεικτικά αναφέρεται ότι η Ελλάδα, σε παγκόσμια κλίμακα, είναι η μοναδική χώρα παραγωγής χουντίτη-υδρομαγνησίτη, πρώτη χώρα παραγωγής περλίτη, δεύτερη χώρα παραγωγής κίσσηρις (ελαφρόπετρας) και μπεντονίτη, καθώς και πρώτη στην εξαγωγή προϊόντων λευκόλιθου/μαγνησίτη στην ΕΕ («Ελληνική Εξορυκτική Βιομηχανία. Διεθνές Περιβάλλον. Φυσιογνωμία-Προοπτικές (ΥΠΕΚΑ, www.latomet.gr)». Όλα τα παραπάνω ορυκτά είναι μοναδικά σε ποιότητα, με ευρεία χρήση σε πολλές βιομηχανικές εφαρμογές («Βιομηχανικά ορυκτά: ο απολογισμός του 2013-2014»). Πολλά από τα ελληνικά βιομηχανικά ορυκτά αξιοποιούνται σε καινοτόμες εφαρμογές, εξειδικευμένες χρήσεις με υψηλή προστιθέμενη αξία και ακόμη έχουν περιβαλλοντικό προσανατολισμό δηλ. χρησιμοποιούνται με σκοπό την προστασία του περιβάλλοντος (πχ. ατταπουλγίτης, αμφιβολίτης, ολιβινίτης, μπεντονίτης, περλίτης, ζεόλιθος, διατομίτης, ελαφρόπετρα, ανθρακικό ασβέστιο, βιομηχανικοί άργιλοι ειδικών χρήσεων κλπ),(«Πέτρου Τζεφέρη: Στατιστικά για τον Ορυκτό Πλούτο»).



Εικόνα 1.4: ελληνικά βιομηχανικά ορυκτά

1.2.1 Τσιμέντο- κλίνκερ

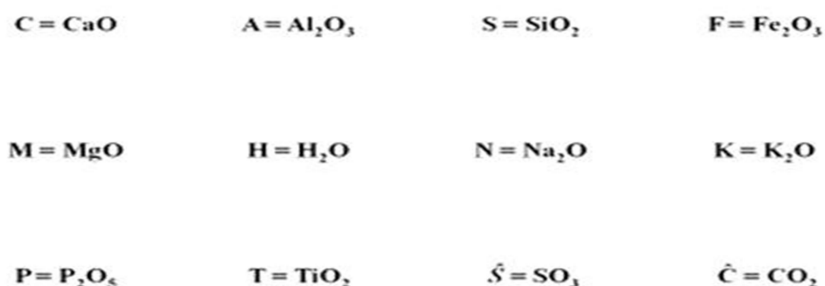
Τσιμέντο είναι μία υδραυλική κονία, δηλαδή ένα λεπτό αλεσμένο ανόργανο υλικό, το οποίο όταν αναμειχθεί με νερό σχηματίζει μία πάστα που λόγω των αντιδράσεων ενυδάτωσης πήζει και σκληρύνεται έχοντας έκτοτε την ικανότητα να διατηρεί τις αντοχές της και τη σταθερότητα της ακόμα και κάτω από το νερό. Λόγω της σημαντικής εξάπλωσης της και των τεράστιων καταναλισκόμενων ποσοτήτων, η σημαντικότερη υδραυλική κονία είναι το τσιμέντο Portland. Ως τσιμέντο Portland (OPC) ορίζεται το προϊόν που προκύπτει μετά από έψηση σε θερμοκρασία κλινκεροποίησης (1380-1420°C) ενός πλήρως ομογενοποιημένου μίγματος που αποτελείται από περίπου 75% ασβεστολιθικά υλικά και 25%αργιλοπυριτικά υλικά και συνάλεση του προκύπτοντος προϊόντος που καλείται κλίνκερ με την κατάλληλη ποσότητα γύψου.

Η σύσταση του τσιμέντου Portland, με βάση και το πρότυπο EN 197-1 μπορεί να περιλάβει ένα ή περισσότερα από τα ακόλουθα συστατικά:

- ❖ Κύρια συστατικά:
 - Κλίνκερ τσιμέντου Portland
 - Σκωρία υψικαμίνων
 - Ποζολάνες
 - Ιπτάμενες τέφρες
 - Ασβεστόλιθος

- ❖ Δευτερεύοντα συστατικά
- ❖ Θεικό ασβέστιο
- ❖ Πρόσθετα

Τα κύρια ορυκτολογικά συστατικά του κλίνκερ είναι το πυριτικό τριασβέστιο - C_3S και το πυριτικό διασβέστιο - C_2S στα οποία αποτελούν τα 2/3 της μάζας του, άλλα και το αργιλικό τριασβέστιο - C_3A και το αργιλο-σιδηρικό-τετρασβέστιο - C_4AF . .Επειδή οι ενώσεις (συνήθως οξειδία) που απαρτίζουν το κλίνκερ είναι πολλές και πολύπλοκες, για την καλύτερη αναγραφή των αντιδράσεων κλινκεροποίησης αλλά και την καλύτερη εξήγηση των φαινομένων ενυδάτωσης, έχει διεθνώς επικρατήσει η χρήση των παρακάτω συντημήσεων¹:



Εικόνα 1.5: Οξειδία στην φάση του κλίνκερ¹

Οι ασβεστοπυριτικές ενώσεις αποτελούν τα κύρια συστατικά του τσιμέντου Πόρτλαντ¹ (Portland) και πρέπει να εξασφαλίζουν CaO^* και SiO_2^{**} στις κατάλληλες μορφές και αναλογίες. Συνήθως, χρησιμοποιείται ο ασβεστόλιθος ή η κιμωλία με μεγάλη περιεκτικότητα σε CaO και διάφοροι άργιλοι με μεγάλη περιεκτικότητα σε SiO_2 . Εάν το Al_2O_3 και το Fe_2O_3 δεν βρίσκονται σε ικανοποιητικά ποσοστά στις δύο πρώτες ύλες χρησιμοποιούνται διορθωτικά υλικά, όπως βωξίτες ή αποφρύγματα σιδηροπυρίτη, κ.α. που διορθώνουν τις αναλογίες μεταξύ των κυρίων οξειδίων.

*Το **οξειδίο του ασβεστίου (CaO)**, ή αλλιώς μη εσβεσμένη άσβεστος ή **quicklime** ή **burnt lime** στα αγγλικά, είναι ένα λευκό, καυστικό, αλκαλικό, κρυσταλλικό στερεό σε θερμοκρασία δωματίου. Ο όρος ασβέστης (αγγλικά lime) υπονοεί ασβέστιο που περιέχει ανόργανα υλικά, στα οποία επικρατούν ανθρακικά, οξειδία και υδροξείδια του ασβεστίου, πυρίτιο, μαγνήσιο, αργίλιο και σίδηρος. Αντίθετα, ο αγγλικός όρος *quicklime* (οξειδίο του ασβεστίου) εφαρμόζεται ειδικά στη μοναδική χημική ένωση οξειδίο του ασβεστίου. Το οξειδίο του ασβεστίου που επιβιώνει της επεξεργασίας χωρίς να αντιδράσει με δομικά υλικά όπως το τσιμέντο λέγεται **free lime (ελεύθερο οξειδίο του ασβεστίου)**. Το οξειδίο του ασβεστίου (quicklime) είναι σχετικά φτηνό· αυτό και το χημικό παράγωγο(υδροξείδιο του ασβεστίου), του οποίου το οξειδίο του ασβεστίου είναι ο ανυδρίτης βάσης) είναι σημαντικά χημικά προϊόντα.

** Το **διοξειδίο του πυριτίου**^{5,6}(*silicon dioxide* ή *silica* (πυρίτιο) ή *silicic acid anhydride*) (ανυδρίτης πυριτικού οξέος) είναι η δυαδική ανόργανη ένωση με μοριακό τύπο SiO_2 . Είναι ένα οξειδίο το οποίο αποτελεί το «πυριτιούχο ανάλογο» του διοξειδίου του άνθρακα(CO_2). Συνήθως βρίσκεται στη φύση ως χαλαζία και σε διάφορους ζωντανούς οργανισμούς. Το διοξειδίο του πυριτίου είναι το κύριο συστατικό της άμμου. Είναι μία από τις πιο σύνθετες και πιο άφθονες οικογένειες υλικών, που υπάρχει ως συστατικό σε πολλά ορυκτά και σε συνθετικά προϊόντα. Αξιοσημείωτα παραδείγματα περιλαμβάνουν τον τεττηγμένο χαλαζία (fused quartz), το σμιζόν διοξειδίο του πυριτίου (fumed silica), γέλη διοξειδίου του πυριτίου και αεροπηκτώματα. Χρησιμοποιείται σε δομικά υλικά, στην μικροηλεκτρονική (ως ηλεκτρικός μονωτής) και ως συστατικό σε τροφικές και φαρμακευτικές βιομηχανίες.

Στον παρακάτω πίνακα¹ παρατίθεται η χημική σύσταση διαφόρων ασβεστόλιθων και μαργών.

Συστατικό %	Ασβεστ. 1	Ασβεστ. 2	Ασβεστ. 3	Ασβεστ. 4	Μάργα 1	Μάργα 2	Μάργα 3
SiO ₂	0.61	6.75	4.91	0.1	27.98	33.2	21.32
Al ₂ O ₃	0.15	0.71	1.28	0.16	10.87	8.22	4.14
Fe ₂ O ₃	0.17	1.47	0.66	0.02	3.08	4.9	1.64
CaO	53.36	49.8	51.55	49.51	31.12	27.3	39.32
MgO	1.47	1.48	0.63	4.99	1.95	1.02	0.75
K ₂ O	0.02	Ίχνη	Ίχνη	0.01	0.2	0.12	0.06
Na ₂ O	0	Ίχνη	Ίχνη	0.01	0.33	0.18	0.06
SO ₃		1.1	0.21		0.7	0.37	
Α.Π.	43.54	39.65	40.76	44.35	24.68	24.59	39.62

Χημική σύσταση διαφόρων ασβεστόλιθων και μαργών

Πίνακας 1.1: Χημική σύσταση διαφόρων ασβεστόλιθων

Γενικά, το τσιμέντο¹, είναι υδραυλικό συνδετικό ανόργανο υλικό σε σκόνη, που σε ανάμειξη με νερό σχηματίζει παχύρρευστο μείγμα. Το μείγμα αυτό σταδιακά στερεοποιείται μέσω εξώθερμων αντιδράσεων και διεργασιών ενυδάτωσης. Ο όρος τσιμέντο αναφέρεται στη συνδετική σκόνη, συνήθως προ της ανάμειξης με νερό, χωρίς άλλα αδρανή πρόσθετα όπως άμμος και χαλίκι. Ενώ το σκυρόδεμα αναφέρεται στο μείγμα τσιμέντου με ποσότητα από άλλα αδρανή υλικά. Η χημική αντίδραση του τσιμέντου με το νερό (ενυδάτωση τσιμέντου) παράγει προϊόντα που έχουν χαρακτηριστικά πήξης και σκλήρυνσης. Η κύρια χρήση του τσιμέντου είναι στην αντίδραση μεταξύ αυτού και του νερού. Έχει αποδειχθεί πειραματικά ότι όσο περισσότερο τσιμέντο (μέχρι κάποιο όριο βέβαια) περιέχεται στην μονάδα όγκου του σκυροδέματος, εφόσον και οι λοιποί παράγοντες (ποιότητα και κοκκομετρική σύνθεση των αδρανών, ποσότητα νερού, μέθοδος διάστρωσης και συμπύκνωσης, κλπ.) παραμένουν σταθεροί, τόσο μεγαλύτερη αντοχή εμφανίζει το σκυρόδεμα. Φυσικά, η αύξηση αυτής της αντοχής δεν είναι απεριόριστη, αλλά σταματά στην αντοχή του λιγότερο ανθεκτικού υλικού του σκυροδέματος.

Ταξινόμηση τσιμέντων

Α) Με βάση την χημική σύνθεση^{1,7,8,9}

Ανάλογα με τη σύνθεση τους, το βαθμό άλεσης και τα πρόσθετα υλικά, τα τσιμέντα κατατάσσονται σε διάφορους τύπους και κατηγορίες αντοχών. Σύμφωνα με το Ευρωπαϊκό Πρότυπο EN 197-1 «Τσιμέντο –Μέρος 1: Σύνθεση, προδιαγραφές και κριτήρια συμμόρφωσης για τα κοινά τσιμέντα», η Ελληνική έκδοση του οποίου είναι το ΕΛΟΤ EN 197-1, τα τσιμέντα χωρίζονται στους εξής τύπους:

Από άποψη σύνθεσης σε:

- **Τύπος I (Τσιμέντο Portland)** Χαρακτηρίζονται τα τσιμέντα που προέρχονται από την άλεση του κλίνκερ με προσθήκη γύψου 2-3% και filler<3% κ.β.
- **Τύπος II (Τσιμέντο Portland με ποζολάνες)** Χαρακτηρίζονται τα τσιμέντα που περιέχουν ποζολάνες. Το αδιάλυτο υπόλειμμα ανέρχεται σε ποσοστό 20% κ.β.
- **Τύπος III (Ποζολανικά τσιμέντα Portland)** Περιέχουν ποζολάνη σε ποσοστό μεγαλύτερο από εκείνα του τύπου II. Το αδιάλυτο υπόλειμμα ανέρχεται σε ποσοστό 20-40%. Παρουσιάζουν χαμηλότερη θερμότητα ενυδάτωσης, και ενδείκνυνται σε ογκώδη έργα(πχ. υπερχειλιστές ΔΕΗ, φράγματα κλπ)
- **Τύπος IV (SR) (Τσιμέντο Portland ανθεκτικό στα θειικά άλατα)** Δεν περιέχουν ποζολάνες αλλά το αργλικό τριασβέστιο (Ca_3A) πρέπει να είναι μικρότερο του 3,5% και η περιεκτικότητα σε τριοξείδιο του θείου (SO_3) να μην υπερβαίνει το 2,5%. Χρησιμοποιείται στην παρασκευή σκυροδέματος για κατασκευές που βρίσκονται σε πολύ διαβρωτικό περιβάλλον (πχ. Μονάδες βιολογικού καθαρισμού , σωλήνες αποχέτευσης).
- **Τύπος V (Σύνθετο Τσιμέντο)**

Κατηγορίες με βάση την ανάπτυξη αντοχών^{1,7,8,9}

Από άποψη αντοχής στις εξής κατηγορίες:

- Κατηγορία 35 (με αντοχή σε θλίψη 28ημερών από 25-45 Μpa)
- Κατηγορία 45 (με αντοχή σε θλίψη 28ημερών από 35-55 Μpa)
- Κατηγορία 55 (με αντοχή σε θλίψη 28ημερών άνω των 45 Μpa)

Κατηγορία Αντοχής	Αντοχή στη θλίψη ΜPa				Αρχικός χρόνος πήξης	Διόγκωση (Διαστολή)
	Αρχική αντοχή		Τυπική αντοχή			
	2 ημέρες	7 ημέρες	28 ημέρες			
32,5 N	-	≥ 16.0	≥ 32,5	≤ 52,5	≥ 75	≤ 10
32,5 R	≥ 10.0	-				
42,5 N	≥ 10.0	-	≥ 42,5	≤ 62,5	≥ 60	
42,5 R	≥ 20.0	-				
52,5 N	≥ 20.0	-	≥ 52,5	-	≥ 45	
52,5 R	≥ 30.0	-				

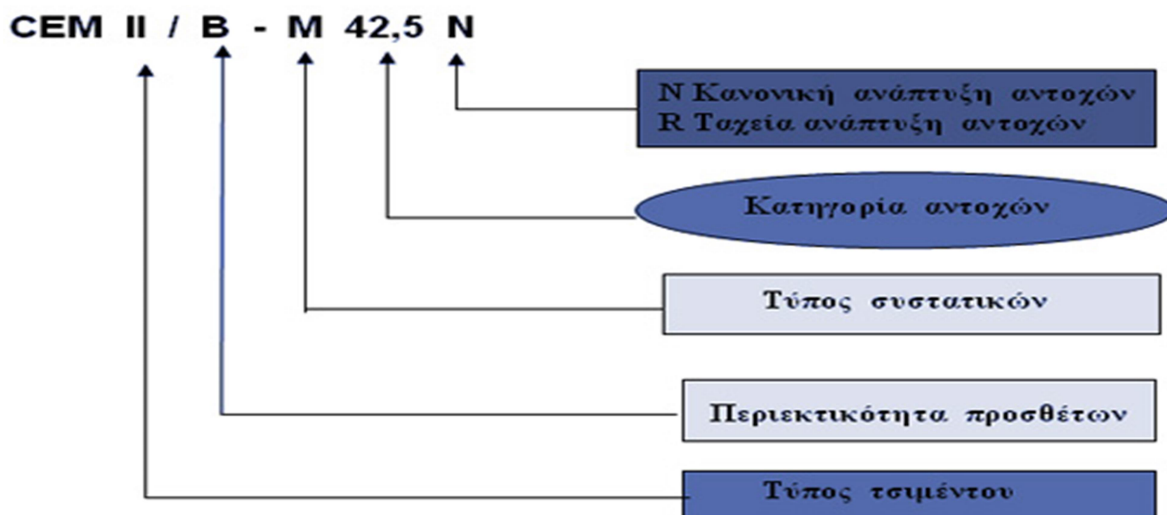
Πίνακας 1.2: Απαιτήσεις μηχανικές και φυσικές οριζόμενες ως χαρακτηριστικές τιμές

Η συμμόρφωση των τσιμεντών ως προς τα όρια αντοχών είναι στατιστική και περιγράφεται στο πρότυπο. Ο συμβολισμός των διαφόρων τσιμεντών, σύμφωνα με το πρότυπο ΕΛΟΤ EN 197-1, καθορίζεται από (<http://www.hcia.gr/el/cement-concrete/cement/codes-standards/>):

- τον κύριο τύπο τσιμέντου,
- το ποσοστό κλίνκερ (clinker), που περιέχεται σε αυτό
- τον τύπο του δεύτερου κύριου συστατικού,
- την κατηγορία αντοχής,
- το επίπεδο της πρώιμης αντοχής

όπως παραστατικά φαίνεται στο Σχήμα 1.1.

Σχήμα 1.1: Ονοματολογία Τσιμέντων ΕΛΟΤ EN 197-1



Σύμφωνα με την Ευρωπαϊκή Οδηγία 305/2011 και του Συμβουλίου της 9^{ης} Μαρτίου 2011, τα τσιμέντα που χρησιμοποιούνται και υπάρχουν, σε όλα τα κράτη μέλη της Ε.Ε. πρέπει να είναι πιστοποιημένα, να φέρουν σήμανση CE και να είναι σύμφωνα με τα ισχύοντα Ευρωπαϊκά Πρότυπα, EN 197-1: Τσιμέντο Μέρος - 1: «Σύνθεση, προδιαγραφές και κριτήρια συμμόρφωσης για κοινά τσιμέντα» και EN 197-2: Τσιμέντο Μέρος - 2: «Αξιολόγηση συμμόρφωσης» Στη χώρα μας ισχύουν τα αντίστοιχα Ελληνικά Πρότυπα ΕΛΟΤ EN 197-1 και ΕΛΟΤ EN 197-2.

Ανακεφαλαιώνοντας, το πρότυπο EN 197-1 προδιαγράφει σε γενική μορφή τους εξής τύπους τσιμέντου :

ΤΥΠΟΣ	ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ
CEM I	Τσιμέντο Πόρτλαντ
CEM II	Σύνθετο Τσιμέντο Πόρτλαντ
CEM III	Σκωριοτσιμέντο
CEM IV	Ποζολανικό Τσιμέντο
CEM V	Σύνθετο Τσιμέντο

Πίνακας 1.3: Βασικοί τύποι τσιμέντου

Το τσιμέντο, βάσει της παραπάνω Οδηγίας, πρέπει να πληροί ορισμένες ελάχιστες απαιτήσεις, όσον αφορά τις ιδιότητές του και τη σταθερότητα παραγωγής του. Στην σύνταξη των εν λόγω προτύπων συμπεριελήφθησαν και κωδικοποιήθηκαν όλα τα κοινής αποδοχής και ευρείας χρήσης τσιμέντα, που παράγονται στις χώρες μέλη, με αποτέλεσμα τη δημιουργία κοινής ορολογίας για όλους τους μελετητές - χρήστες - κατασκευαστές δομικών

έργων της ΕΕ. Η ποιότητα του τσιμέντου πιστοποιείται στο αυστηρότερο επίπεδο αξιολόγησης συμμόρφωσης, με εξωτερική δειγματοληψία, από ανεξάρτητο αναγνωρισμένο φορέα πιστοποίησης. Για την παραγωγή του τσιμέντου χρησιμοποιούνται πρώτες ύλες αλλά και υλικά υποκατάστασης (ποζολάνη, ιπτάμενη τέφρα - πυριτική ή ασβεστολιθική, σκωρία υψικαμίνου κλπ.) που απαντούν σε κάθε χώρα. Με βάση τη διαθεσιμότητα των υλικών αλλά και τις απαιτήσεις των εφαρμογών, δημιουργήθηκαν οι διάφοροι τύποι τσιμέντων που παράγονται παγκοσμίως, όπως καθαρό ή αμιγές τσιμέντο, τσιμέντο με ποζολάνη, ιπτάμενη τέφρα, σκωρία υψικαμίνου, ασβεστόλιθο, πυριτική παιπάλη κλπ., τα οποία περιλαμβάνονται στο πρότυπο (Πίνακας 1.4). Θεωρητικά οι τύποι των τσιμέντων θα ήταν 27. Οι παραγόμενοι όμως τύποι στην Ελλάδα είναι λιγότεροι γιατί είτε δεν είναι όλοι οι συνδυασμοί πρακτικά εφικτοί, είτε δεν είναι απαραίτητοι στην πράξη. Μέχρι σήμερα, δεν είχαν συμπεριληφθεί τσιμέντα ανθεκτικά στα θεικά (για τα οποία παρέμενε σε ισχύ το ΠΔ 244/80). Αυτά προστέθηκαν στην τελευταία αναθεώρηση του Προτύπου του 2011 σε 7 συνολικά τύπους.

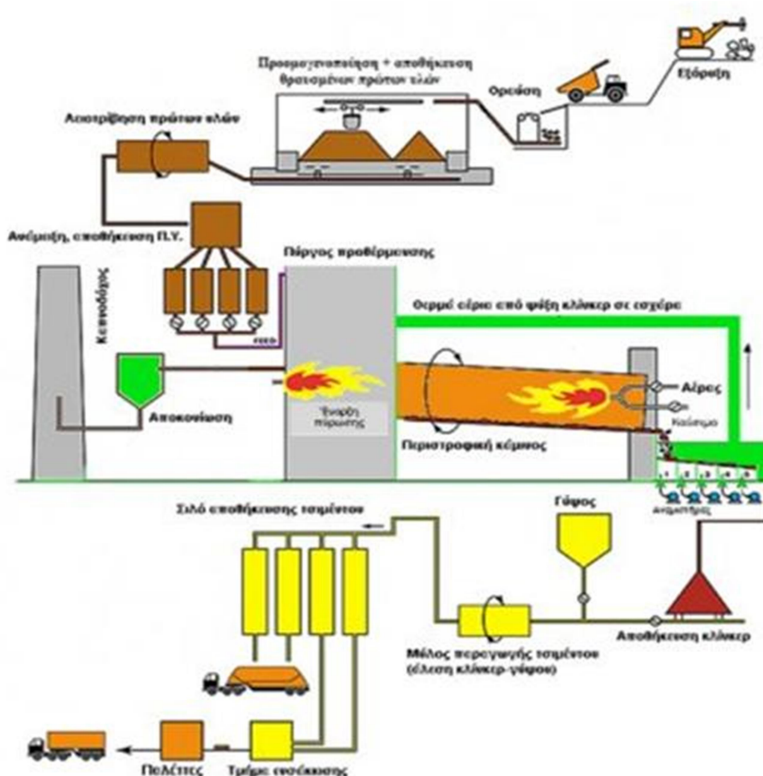
Κύριοι τύποι	Ονομασία των 27 προϊόντων (τύποι κοινών τσιμέντων)		Σύνθεση (επι της % κατά μάζα) ^{α)}										Δευτερεύοντα συστατικά					
			Κύρια συστατικά															
			Κλίνκερ Κ	Σκωρία υψικαμίνου S	Πυριτική παιπάλη ^{β)} D	Ποζολάνη Φυσική Q	Φυσική ψημένη Q	Ιπτάμενες τέφρες Πυριτική V	Ασβεστούχος W	Ψημένος σχιστόλιθος T	Ασβεστόλιθος L	LL						
CEM I	Τσιμέντο Πόρτλαντ	CEM I	95-100	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0-5	
	Τσιμέντο Πόρτλαντ με Σκωρία Υψικαμίνου	CEM II/A-S CEM II/B-S	80-94 65-79	6-20 21-35	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0-5	
CEM II	Τσιμέντο Πόρτλαντ με πυριτική παιπάλη	CEM II/A-D	90-94	—	6-10	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0-5	
	Τσιμέντο Πόρτλαντ με ποζολάνη	CEM II/A-F	80-94	—	—	6-20	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0-5
		CEM II/B-F	65-79	—	—	21-35	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0-5
		CEM II/A-Q	80-94	—	—	—	6-20	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0-5
		CEM II/B-Q	65-79	—	—	—	21-35	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0-5
	Τσιμέντο Πόρτλαντ με ιπτάμενη τέφρα	CEM II/A-V	80-94	—	—	—	—	—	6-20	—	—	—	—	—	—	—	—	0-5
		CEM II/B-V	65-79	—	—	—	—	—	21-35	—	—	—	—	—	—	—	—	0-5
		CEM II/A-W	80-94	—	—	—	—	—	—	6-20	—	—	—	—	—	—	—	0-5
		CEM II/B-W	65-79	—	—	—	—	—	—	21-35	—	—	—	—	—	—	—	0-5
	Τσιμέντο Πόρτλαντ με ψημένο σχιστόλιθο	CEM II/A-T	80-94	—	—	—	—	—	—	—	6-20	—	—	—	—	—	—	0-5
		CEM II/B-T	65-79	—	—	—	—	—	—	—	21-35	—	—	—	—	—	—	0-5
	Τσιμέντο Πόρτλαντ με ασβεστόλιθο	CEM II/A-L	80-94	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	6-20	—	—	—	0-5
		CEM II/B-L	65-79	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	21-35	—	—	—	0-5
		CEM II/A-L-L	80-94	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	6-20	—	—	0-5
		CEM II/B-L-L	65-79	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	21-35	—	—	0-5
	Τσιμέντο Πόρτλαντ-σύνθετο ^{γ)}	CEM II/A-M	80-94	<-----6-20----->										0-5				
CEM II/B-M		65-79	<-----21-35----->										0-5					
CEM III	Σκωριοτσιμέντο	CEM III/A	35-64	36-65	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0-5	
		CEM III/B	20-34	66-80	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0-5	
		CEM III/C	5-19	81-95	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0-5	
CEM IV	Ποζολανικό τσιμέντο ^{γ)}	CEM IV/A	65-89	—	<-----11-35----->					—	—	—	—	—	—	0-5		
		CEM IV/B	45-64	—	<-----36-55----->					—	—	—	—	—	—	0-5		
CEM V	Σύνθετο τσιμέντο ^{γ)}	CEM V/A	40-64	18-30	—	<-----18-30----->					—	—	—	—	—	0-5		
		CEM V/B	20-39	31-50	—	<-----31-50----->					—	—	—	—	—	0-5		

α) Οι τιμές του πίνακα αναφέρονται στο σύνολο των κερών και δευτερευόντων συστατικών
β) Το ποσοστό της πυριτικής παιπάλης περιορίζεται στο 10%
γ) Στα τσιμέντα Πόρτλαντ-σύνθετα CEM II/A-M και CEM II/B-M, στα ποζολανικά τσιμέντα CEM IV/A και CEM IV/B και στα σύνθετα τσιμέντα CEM V/A και CEM V/B τα κύρια συστατικά δέξι του κλίνκερ πρέπει να δηλώνονται στην ονομασία του τσιμέντου (για παράδειγμα βλέπε κεφάλαιο 8).

Πίνακας 1.4: Αναλυτικός πίνακας των τύπων τσιμέντου* που κυκλοφορούν στην Ευρωπαϊκή Ένωση και στις χώρες που ακολουθούν τα πρότυπα CEN

1.3 Διαδικασία παραγωγής τσιμέντου (με έμφαση στην έψηση)

Η διαδικασία παραγωγής τσιμέντου απεικονίζεται στο παρακάτω διάγραμμα ροής (<http://ikee.lib.auth.gr/record/125844/files/GRI-2011-6265.pdf>):



Εικόνα 1.5.: Διάγραμμα ροής παραγωγικής διαδικασίας τσιμέντου.

Ελληνική τσιμεντοβιομηχανία-Παρούσα κατάσταση ,διαθέσιμο στο:
http://www.orykta.gr/images/ΕΛΛΗΝΙΚΗ_ΤΣΙΜΕΝΤΟΒΟΜΗΧΑΝΙΑ_/9.jpg

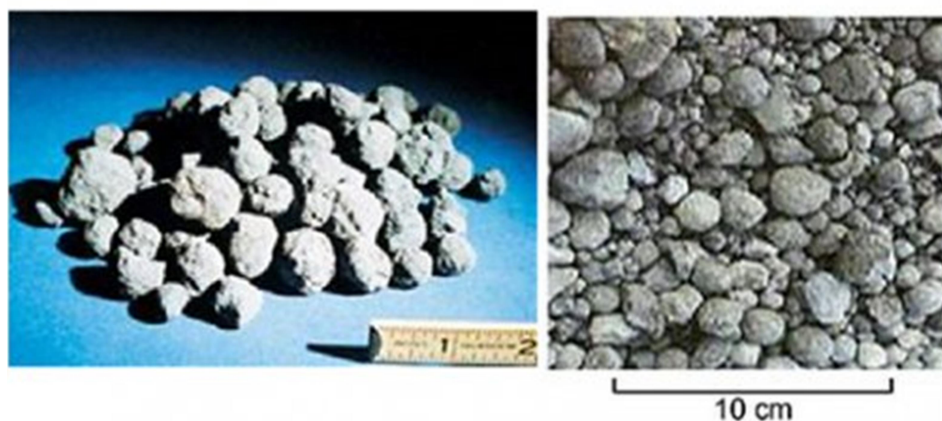
Το μείγμα των κύριων πρώτων υλών (θραυσμένος ασβεστόλιθος, αργιλικά πετρώματα) προ-ομογενοποιούνται σε κατάλληλη αναλογία μεταξύ τους σε σωρούς (επιμήκεις ή κυκλικούς) και κατόπιν αναμειγνύονται σε κατάλληλη αναλογία με τις διορθωτικές ύλες (χαλαζιακά πετρώματα, σιδηρομετάλλευμα, βωξίτης, κ.α.) και λειοτριβούνται στο μύλο «φαρίνας». Το λειοτριβημένο μείγμα πρώτων υλών («φαρίνα») ομογενοποιείται σε silo και κατόπιν τροφοδοτείται σε περιστροφική κάμινος (rotary kiln) και υποβάλλεται σε πυρομεταλλουργική κατεργασία. Στην περιστροφική κάμινος (Εικόνα 1.6), η «φαρίνα», με χρήση καυσίμων (φυσικό αέριο, μαζούτ, petcoke, γαιάνθρακες ή και εναλλακτικά καύσιμα), πυρώνονται σε πολύ υψηλές θερμοκρασίες, συνήθως, 1400-1453°C. Έτσι, με φυσικοχημικές διεργασίες, και

με τη βοήθεια της περιστροφής της καμίνου μετατρέπονται σε ένα υλικό γκριζοπράσινου χρώματος. Τα τεμάχια του προϊόντος έχουν σφαιροειδή μορφή διαμέτρου 10-25 mm (Εικόνα 1.7), το οποίο ονομάζεται κλίνκερ τσιμέντου.



Εικόνα 1.6 Περιστροφική κάμιнос κλίνκερ τσιμεντοβιομηχανίας

Μετά την παραγωγή του κλίνκερ στην περιστροφική κάμινο, αυτό ψύχεται και κατόπιν αναμειγνύεται με 5% περίπου κατά βάρος γύψο. Κατόπιν, το μίγμα κλίνκερ-γύψου αλέθεται σε ειδικούς μύλους μέχρι πολύ μικρό μέγεθος κόκκων (μικρότερο από 90 μm). Αυτό αποτελεί το τσιμέντο. Στη συνέχεια, αποθηκεύεται σε silo και κατόπιν συσκευάζεται σε χάρτινα σακιά ή μεταφέρεται και πωλείται χύμα με ειδικά φορτηγά ή με πλοία που έχουν στεγανές δεξαμενές για προστασία από την υγρασία, η οποία προσβάλλει το τσιμέντο και καταστρέφει ιδιότητές του.



Εικόνα 1.7: Σφαιρίδια (pellets) μεγέθους 15-25 mm του κλίνκερ τσιμέντου (προϊόν της διεργασίας πυροσυσσώματωσης στην περιστροφική κάμινο).

Μία από τις βασικότερες διεργασίες της παραγωγικής διαδικασίας του τσιμέντου είναι αυτή της έψησης¹. Καθορίζει σε πολύ μεγάλο βαθμό την ποιότητα του τελικού προϊόντος, Κατά την διάρκεια αυτής πραγματοποιούνται οι αντιδράσεις αυτές που οδηγούν στον μετασχηματισμό των πρώτων υλών, από ασβεστόλιθο και άργιλο, στα διπλά και τριπλά οξειδία, που αποτελούν τις διάφορες ορυκτολογικές φάσεις του κλίνκερ. Δεδομένο του ότι τα μίγματα των πρώτων υλών ποτέ δεν είναι τα ίδια ακριβώς, και επιπλέον κάθε περιστροφική κάμινος (Π.Κ.), ως ο καθιερωμένος τύπος αντιδραστήρα για την έψηση του τσιμέντου, έχει τις ιδιαιτερότητες της. Οι τελευταίες επηρεάζουν, σε μεγάλο βαθμό, τις αντιδράσεις που συμβαίνουν μέσα στην Π.Κ.. Περαιτέρω, πρέπει να ληφθούν υπόψη οι διάφορες τεχνολογίες, όσον αφορά τις μεθοδολογίες έψησης, οι διάφοροι χρησιμοποιούμενοι τύποι προθερμαντήρων, ψυγείων και καυσίμων. Όλα τα παραπάνω, μαζί με το γεγονός ότι το περισσότερο ενεργειοβόρο τμήμα της διαδικασίας παραγωγής τσιμέντου είναι η έψηση οδηγούν, μοιραία, σε κρίσιμες και σοβαρές προσπάθειες εξοικονόμησης ενέργειας. Βέβαια, αυτές δεν πρέπει να γίνονται εις βάρος της ποιότητας του παραγόμενου προϊόντος, δηλαδή του κλίνκερ.

Θα πρέπει η έψηση να αντιμετωπιστεί συνολικά μέσω:

- της τεχνολογίας έψησης (συστήματα έψησης, τύποι των Π.Κ., καύσιμα, πυρότουβλα),
- της τεχνολογίας ψύξης, που πάντα αντιμετωπίζεται μαζί με την έψηση και τέλος
- μέσω της χημείας της έψησης (βασικές αντιδράσεις σχηματισμού).

Από τα παραπάνω είναι φανερό ότι για την διαδικασία της έψησης της βιομηχανίας τσιμέντου η ικανοποίηση των παρακάτω στόχων (πίνακας 1.5)¹ είναι επιτακτική.

Στόχος	Δευτερεύουσες συνθήκες
SK → min (Κόστος παραγωγής)	1. Εξασφάλιση ποιότητας προϊόντος 2. Εξασφάλιση ονομαστικής παραγωγής Π.Κ.
Mm → max (Μεγιστοποίηση παραγωγής)	1. Εξασφάλιση ποιότητας προϊόντος 2. Σεβασμός προκαθορισμένης τιμής για το κόστος παραγωγής 3. Οριοθέτηση φθορών εγκατάστασης 4. Ελαχιστοποίηση ρύπανσης του περιβάλλοντος
q → min (Κατανάλωση ενέργειας)	1. Εξασφάλιση ποιότητας προϊόντος 2. Καθορισμένα όρια εξόδων εγκατάστασης 3. Ελαχιστοποίηση ρύπανσης του περιβάλλοντος
Am → σταθερή (ποιότητα προϊόντος)	1. Οριοθέτηση της κατανάλωσης ενέργειας 2. Ελαχιστοποίηση ρύπανσης του περιβάλλοντος 3. Εξασφάλιση ονομαστικής παραγωγής Π.Κ

Πίνακας 1.5: Βασικοί στόχοι και δευτερεύουσες συνθήκες κατά την διεργασία της έψησης

Οι φυσικοχημικοί μετασχηματισμοί που συμβαίνουν κατά την διαδικασία της έψησης διακρίνονται σε 6 θερμοκρασιακές περιοχές, που αντιστοιχούν στις αντίστοιχες ζώνες της Π.Κ. (Πίνακας 1.6)¹:

Θερμοκρασία (°C)	Μετασχηματισμοί
500-600	Αφυδάτωση και διάσπαση αργίλων, σχηματισμός μετακαολίνη ($2\text{SiO}_2\text{Al}_2\text{O}_3$)
600-700	Διάσπαση του MgCO_3 προς MgO και CO_2
700-800	Διάσπαση του CaCO_3 προς CaO και CO_2
800-900	Σχηματισμός του C_2S
900-950	Μεταβολή των άμορφων SiO_2 , Al_2O_3 σε κρυσταλλικά
900-1000	Αρχή σχηματισμού $5\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$ και του $2\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ που διασπάται στους 1000°C
1100-1200	Σχηματισμός του C_3A και του C_3AF
1260-1300	Πρώτη εμφάνιση υγρής φάσης
1300-1450	Σχηματισμός του C_3S με παράλληλη μείωση του ελεύθερου ασβεστίου (CaO)

Πίνακας 1.6¹: Θερμοκρασιακές περιοχές και αντίστοιχες δράσεις κατά την έψηση του κλίνκερ
Μετασχηματισμοί κατά την έψηση του μίγματος των πρώτων υλών

Ο στόχος της έψησης είναι η εξασφάλιση των απαραίτητων θερμικών συνθηκών για την πραγματοποίηση των αντιδράσεων που φαίνονται στον πίνακα 1.7, τόσο σε στερεή όσο και σε υγρή κατάσταση. Αυτές οι αντιδράσεις τελικά οδηγούν στην δημιουργία των τεσσάρων κύριων ορυκτολογικών φάσεων του κλίνκερ. Αυτές είναι τα παρακάτω οξείδια: CaO , SiO_2 , Al_2O_3 και Fe_2O_3 σε ποσοστό 95% στη μάζα του κλίνκερ. Τα δευτερεύοντα συστατικά του κλίνκερ είναι κυρίως τα παρακάτω: MgO , SO_3 , K_2O , Na_2O , Cl^- , P_2O_5 , Cr_2O_3 , TiO_2 .

Στον πίνακα 1.7 φαίνονται οι κύριες ορυκτολογικές φάσεις του κλίνκερ:

Τύπος	Συντημήσεις	Ονοματολογία αμιγούς φάσης	Ονοματολογία των φάσεων του κλίνκερ
3CaOSiO_2	C_3S	Πυριτικό τριασβέστιο	Αλίτης
2CaOSiO_2	C_2S	Πυριτικό διασβέστιο	Βελίτης
$3\text{CaOAl}_2\text{O}_2$	C_3A	Αργιλικό τριασβέστιο	Αργιλική φάση
$2\text{CaO} \cdot \text{pAl}_2\text{O}_3 \cdot (1-\text{p})\text{Fe}_2\text{O}_3$	C_4AF	Σιδηρο-αργιλικό ασβέστιο	Σιδηρο-αργιλική φάση ή φάση του φερριτή

Πίνακας 1.7: Οι κύριες ορυκτολογικές φάσεις του κλίνκερ

Σημαντική είναι η ικανότητα για έψηση του μίγματος των πρώτων υλών ή αλλιώς η εψησιμότητα, ιδιαίτερα για την βιομηχανία τσιμέντου¹. Ο συνήθης τρόπος μέτρησης αυτής είναι μέσω του προσδιορισμού της ελευθέρως ασβέστου ($f\text{CaO}$). Με άλλα λόγια, μετράμε το

fCaO που δεν ενώνεται σε κάποια φάση του κλίνκερ, μετά από την έψηση του μίγματος των πρώτων υλών για ορισμένο χρόνο και ορισμένη θερμοκρασία. Για θερμοκρασίες άνω των 1300 °C η εψησιμότητα ελαττώνεται όσο αυξάνεται η ελευθέρα άσβεστος. Το μέγιστο όριο της η ελευθέρας άσβεστου είναι το 2%. Επηρεάζεται από πολλούς παράγοντες. Ενδεικτικά αναφέρουμε, από την ορυκτολογική σύσταση και την χημική σύνθεση του μίγματος πρώτων υλών, κοκκομετρική διαβάθμιση του μίγματος και την θερμική κατεργασία αυτού. Επιπλέον, εξαρτάται από της συνθήκες σχηματισμού της υγρής φάσης, την ποιότητα του κλίνκερ, την τέφρα καυσίμου και την ατμόσφαιρα καυσίμου.

Οι διεργασίες¹²(τα στάδια) της έψησης που λαμβάνουν χώρα κατά την έψηση των τσιμέντων είναι:

α) Ξήρανση.

Το πρώτο στάδιο της έψησης της φαρίνας (λεπτοαλεσμένο μίγμα α' υλών) είναι η απομάκρυνση του μηχανικά κατακρατούμενου νερού η οποία ολοκληρώνεται σε θερμοκρασία 200°C. Στην περίπτωση χρήσης της ξηράς μεθόδου έψησης η υγρασία της φαρίνας, που τροφοδοτείται στον κλίβανο, είναι περίπου 0.5% ενώ στην υγρά και ημι-υγρά μέθοδο, τα ποσοστά της υγρασίας είναι πολύ μεγαλύτερα.

β) Αφυδάτωση των αργίλων.

Η αφυδάτωση των αργίλων γίνεται σε δύο στάδια. Μεταξύ 100 και 400 °C, οι άργιλοι χάνουν το προσροφημένο νερό. Σε αυτό περιλαμβάνεται και το ενδο-στρωματικό νερό. Σε υψηλότερες θερμοκρασίες, και ανάλογα με το είδος των αργίλων, μεταξύ 400 και 750 °C, χάνουν και το χημικά δεσμευμένο νερό (κρυσταλλικό νερό).

Σαν παράδειγμα αναφέρουμε την αφυδάτωση του καολινίτη:



Καολινίτης, Μετακαολινίτης

Σε θερμοκρασία μέχρι και 900 °C, διασπάται πλέον ο μετακαολινίτης, σε ένα δραστικό μείγμα οξειδίων σύμφωνα με την αντίδραση:



γ) Διάσπαση των ανθρακικών.

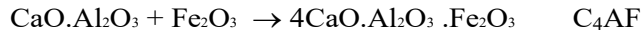
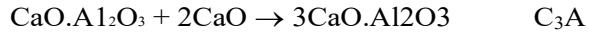
Το CaCO_3 που περιέχεται σε ποσοστό 74-79% στη φαρίνα, διασπάται θεωρητικά σε θερμοκρασία πάνω από 896 °C σύμφωνα με την αντίδραση:



Η ενθαλπία της αντίδρασης αυτής, είναι $Q = 1660 \text{ KJ/kg}$. Η θερμοκρασία (896 οC) ισχύει στην περίπτωση του καθαρού ασβεστίτη. Η παρουσία διαφόρων προσμίξεων, όπως συμβαίνει στην περίπτωση της φαρίνας, κατεβάζει τη θερμοκρασία διάσπασης σε χαμηλότερα επίπεδα. Στην πράξη η διάσπαση αρχίζει από τους 500°C. Το παραγόμενο σε χαμηλές θερμοκρασίες CaO καταναλώνεται άμεσα από αντιδράσεις με το SiO_2 , Al_2O_3 και Fe_2O_3 . και τα προϊόντα των αντιδράσεων αυτών είναι CA , C12A7 , CS και C2S . Γι' αυτό το λόγο το ποσοστό της παραγόμενης ελευθέρως ασβέστου είναι, σε θερμοκρασία κάτω των 800°C, χαμηλό, κάτω από 2%, ενώ σε υψηλότερες θερμοκρασίες ανεβαίνει μέχρι και 20%. Η θερμική διάσπαση του MgCO_3 , η οποία δεν παίζει σοβαρό ρόλο κατά την παραγωγή του κλίνκερ λόγω του μικρού ποσοστού που περιέχεται στη φαρίνα, γίνεται σε χαμηλότερες θερμοκρασίες.

δ) Αντιδράσεις στη στερεά φάση.

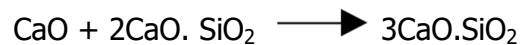
Πριν εμφανισθεί υγρή φάση πραγματοποιούνται αντιδράσεις μόνο στην στερεή φάση. Τέτοιες αντιδράσεις, όπως προαναφέραμε, κατά τα αρχικά στάδια της έψησης του κλίνκερ, σε θερμοκρασία 550-600°C, είναι η διάσπαση του CaCO_3 και η αφυδάτωση των αργίλων. Μετα τον σχηματισμό τους τα προϊόντα της διάσπασης του CaCO_3 και της αφυδάτωσης των αργίλων, αντιδρούν μεταξύ τους και σχηματίζουν φτωχές σε ασβέστιο ενώσεις, όπως π.χ. C_3A και C_2S . Ο σχηματισμός των ενώσεων C_3A και C_4AF που υπάρχουν στο κλίνκερ, πραγματοποιείται στους 800°C.



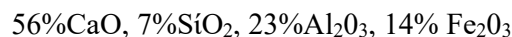
Οι αντιδράσεις σε στερεά φάση εξελίσσονται πολύ αργά και μπορεί να επιταχυνθούν με λεπτότερη άλεση των α' υλών.

ε) Αντιδράσεις παρουσία υγρής φάσης (επίτηξη).

Σε θερμοκρασία 1260-1310°C εμφανίζεται η υγρή φάση και παράλληλα αρχίζουν να εμφανίζονται τα φαινόμενα της επίτηξης. Το ποσοστό της υγρής φάσης αυξάνει με την αύξηση της θερμοκρασίας και φτάνει το μέγιστο στους 1450 °C. Σ' αυτήν την θερμοκρασία η υγρή φάση είναι το 20-30% του συνολικού μίγματος, ανάλογα με τη χημική σύνθεση του μίγματος. Με αύξηση του πυριτικού δείκτη έχουμε ελάττωση της υγρής φάσης. Αυτές οι υψηλές θερμοκρασίες επιτρέπουν το σχηματισμό του πυριτικού τριασβεστίου C₃S, που είναι και το κύριο συστατικό του κλίνκερ. Στην αρχή της επίτηξης και σε χαμηλότερες θερμοκρασίες έχουμε μεγάλες ποσότητες ελευθέρως ασβέστου CaO και πυριτικού διασβεστίου C₂S. Με την εμφάνιση της υγρής φάσης, η ελευθέρως ασβέστος και το C₂S, διαλύονται σε αυτήν, και συνεπώς με την επιτάχυνση της διάχυσης των αντιδρώντων μερών στην υγρή φάση σχηματίζονται οι κρύσταλλοι του C₃S, σύμφωνα με την παρακάτω αντίδραση :



Η διευκόλυνση (επιτάχυνση του σχηματισμού) αυτής της αντίδρασης είναι η σημαντικότερη συμβολή της υγρής φάσης στις «ωφέλιμες» αντιδράσεις. Εκτός από αυτό η υγρή φάση διευκολύνει και την αντίδραση μεταξύ κόκκων πυριτικού οξειδίου και ασβεστίου μεγαλύτερων διαστάσεων. Τα σχηματιζόμενα C₃S και το C₂S βρίσκονται μέσα στην υγρή φάση, σε στερεά μορφή. Σε θερμοκρασίες πάνω από 1400°C, η υγρή φάση περιέχει το σύνολο του Al₂O₃ και Fe₂O₃. Μιά τυπική σύνθεση της υγρής φάσης (1400o C) είναι:



Στις θερμοκρασίες αυτές (κατά την επίτηξη), έχουμε κατάσταση ισορροπίας.

Το ιξώδες της υγρής φάσης μειώνεται με τη μείωση του αργλικού δείκτη (Al_2O_3/Fe_2O_3) δηλ. με την σχετική αύξηση του Fe_2O_3 . Επίσης στο ιξώδες της υγρής φάσης επιδρούν και οι διάφορες προσμίξεις (αλκάλια, SO_3 κ.α.).

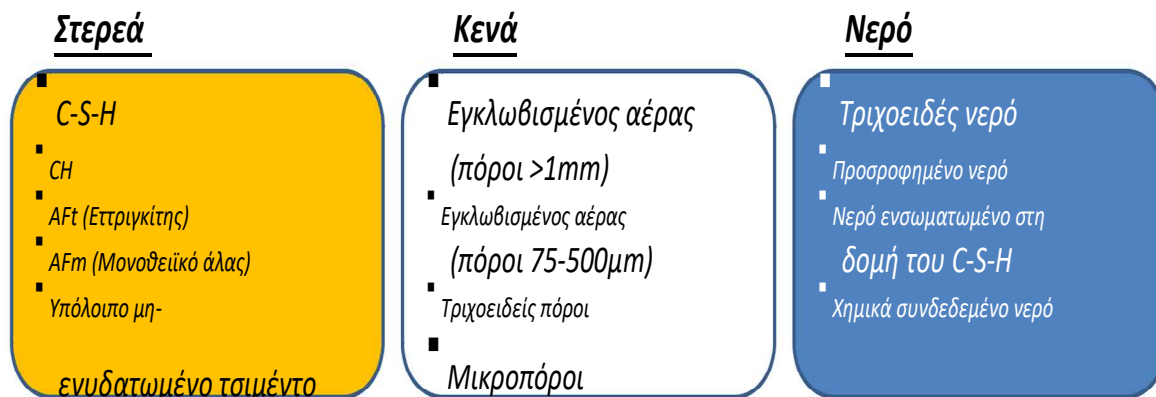
Επιτάχυνση των αντιδράσεων σε αυτό το στάδιο, είναι δυνατό να έχουμε, με αύξηση του ποσοστού της υγρής φάσης, μείωση του ιξώδους της και μείωση του μεγέθους των κόκκων των α' υλών, ειδικά των πυριτικών.

στ) Αντιδράσεις κατά την ψύξη του κλίνκερ

Αν η ταχύτητα ψύξης του κλίνκερ είναι μικρή, τότε ορισμένα προϊόντα αντιδράσεων της κατάστασης ισορροπίας στη θερμοκρασία επίτηξης θα διασπαστούν, προσαρμοζόμενα σταδιακά στην κατάσταση ισορροπίας του εκάστοτε θερμοκρασιακού επιπέδου. Το σπουδαιότερο συστατικό του κλίνκερ, που είναι το C_3S , θα διασπασθεί στην προκειμένη περίπτωση πάλι σε C_2S και CaO με αποτέλεσμα τη μείωση των αναμενόμενων αντοχών του τσιμέντου. Με μια γρήγορη ψύξη, έχουμε απότομη πήξη της υγρής φάσης. Σε αντίθεση, με τις πλούσιες σε πυριτικά υγρές φάσεις, οι οποίες στερεοποιούνται σε υαλώδη υφή (άμορφη), η υγρή φάση του κλίνκερ, που είναι πλούσια σε ασβέστιο, αργίλιο και σίδηρο, είναι σχετικά καλά κρυσταλλωμένη. Το παραγόμενο κλίνκερ λοιπόν αποτελεί «παγωμένη» μορφή της κατάστασης ισορροπίας σε θερμοκρασία επίτηξης.

1.4 Διαδικασία ενυδάτωσης τσιμέντου (με έμφαση στις αντοχές)

Λέγοντας ενυδάτωση του τσιμέντου, εννοούμε το σύνολο των αλλαγών που πραγματοποιούνται όταν άνυδρο τσιμέντο ή κάποιο από τα συστατικά του αναμιγνύεται με νερό. Η διαδικασία της ενυδάτωσης του τσιμέντου είναι μια διαδικασία πολύπλοκη και όχι απλώς μετατροπή άνυδρων ενώσεων στις αντίστοιχες ενυδατωμένες. Περιλαμβάνει ένα σύνολο χημικών και φυσικό-μηχανικών μεταβολών που έχουν ως αποτέλεσμα την πήξη και την ανάπτυξη αντοχών του συστήματος τσιμέντο-νερό. Η μερική ενυδάτωση μπορεί να προκληθεί και από μεγάλη υγρασία του χώρου. Για την πλήρη ενυδάτωση απαιτείται ανάμιξη του τσιμέντου με ικανή-κατάλληλη ποσότητα νερού. Ο λόγος νερού προς τσιμέντο (water/cement, w/c) καθορίζει την ρεολογία* του μίγματος, την πορεία της ενυδάτωσης και τις ιδιότητες του ενυδατωμένου υλικού. Ο λόγος w/c κυμαίνεται συνήθως από 0.3 έως 0.6 ($0.3 \leq w/c \leq 0.6$). Το παραπάνω μίγμα καλείται πάστα τσιμέντου που όσο προχωράει η διαδικασία της ενυδάτωσης πήζει και σκληραίνει. Η πήξη δηλώνει την σταδιακή απώλεια της πλαστικότητας της πάστας, χωρίς την ανάπτυξη αξιόλογων αντοχών και ολοκληρώνεται τις πρώτες ώρες μετά την ανάμιξη τσιμέντου- νερού. Το επόμενο στάδιο είναι η σκλήρυνση που περιλαμβάνει την αύξηση της σκληρότητας και την ανάπτυξη των μηχανικών αντοχών. Η ενυδάτωση του τσιμέντου είναι εξώθερμη αντίδραση και ξεκινάει αμέσως μετά την επαφή νερού – τσιμέντου και παράλληλα εκλύεται θερμότητα. Η ενυδατωμένη πάστα αποτελείται από: (Σχήμα 1.2)



Σχήμα 1.2: συστατικά ενυδατωμένης πάστας

* Η **Ρεολογία**, (reology), αποτελεί ιδιαίτερο επιστημονικό κλάδο της Μηχανικής με κύριο αντικείμενο έρευνας και μελέτης τη ροή της ύλης, κυρίως σε υγρή κατάσταση, καθώς επίσης και τη συμπεριφορά των «μαλακών στερεών» ή στερεών υπό συνθήκες πλαστικής ροής που παρουσιάζουν ελαστικές παραμορφώσεις σε εφαρμοζόμενη δύναμη, όπως π.χ. οι λάσπες, το υγρό μπετό, τα εναωρήματα, οι μπιγιές, οι σάλτσες, το αίμα, κ.λπ.

Η πορεία της διαδικασίας της ενυδάτωσης επηρεάζεται από μια σειρά παραγόντων με κυριότερους τους παρακάτω:

- η σύσταση των φάσεων του τσιμέντου και η παρουσία ξένων ιόντων στο πλέγμα των φάσεων,
- η λεπτότητα του τσιμέντου (η ειδική επιφάνεια) και η κατανομή του μεγέθους των κόκκων,
- ο λόγος νερού προς τσιμέντο,
- η θερμοκρασία διατήρησης των δοκιμών νερού-τσιμέντου,
- η παρουσία προσθέτων, δηλαδή χημικών ενώσεων που εισάγονται στο τσιμέντο σε μικρά ποσοστά και επηρεάζουν τον ρυθμό ενυδάτωσης και τις ιδιότητες της πάστας,
- η παρουσία άλλων κύριων συστατικών στο τσιμέντο, π.χ. ιπτάμενη τέρα, σκωρία, κ.α..

1.4.1 Η ενυδάτωση των φάσεων του κλίνκερ

Το βασικό συστατικό του τσιμέντου, όπως έχουμε αναφέρει, είναι το κλίνκερ και μια τυπική χημική ανάλυσή του αναγράφεται στον Πίνακα 1.9. Το κλίνκερ είναι το προϊόν έψησης στους 1260-1450°C των ορυκτών πρώτων υλών, όπως περιγράφηκε στις προηγούμενες παραγράφους.

Οι σημαντικότερες φάσεις του κλίνκερ και η περίπου κατά βάρος ποσοστιαία τους περιεκτικότητα είναι:

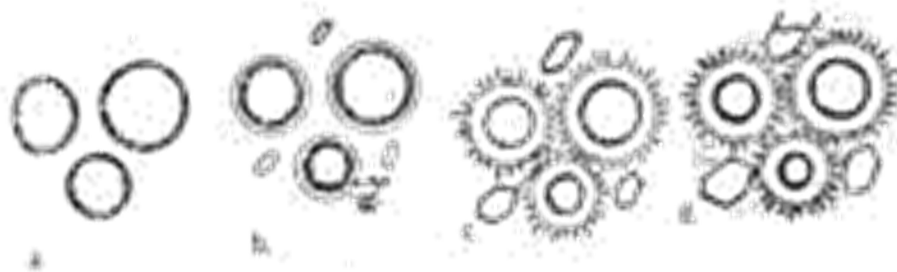
1. <i>ALIT</i>	(Πυριτικό τριασβέστιο)	$3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$	ή C_3S ,	54%
2. <i>BELIT</i>	(Πυριτικό διασβέστιο)	$2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$	ή C_2S ,	17%
3. <i>CELITI</i>	(Αργιλικό τριασβέστιο)	$3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$	ή C_3A ,	19%
4. <i>CELIT II</i>	(Αργιλοσιδηρικό τετρασβέστιο)	$4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$	ή C_4AF	9%

Πίνακας 1.9: Οι φάσεις του κλίνκερ

Ο υπολογισμός της ακριβούς ποσοστιαίας αναλογίας των συστατικών μπορεί να γίνει προσεγγιστικά από την χημική σύσταση του κλίνκερ με τις σχέσεις του Bogue¹⁴.

1. $C_3S (\%) = 4,07CaO - 7,60 SiO_2 - 6,72 Al_2O_3 - 1,43 Fe_2O_3$
2. $C_2S (\%) = -3,07CaO + 8,60 SiO_2 + 5,07 Al_2O_3 + 1,08 Fe_2O_3$
3. $C_3A (\%) = 6,65 Al_2O_3 - 1,69 Fe_2O_3$
4. $C_4AF (\%) = 3,04 Fe_2O_3$

Οι πυκνότητες των ενώσεων αυτών είναι: $C_3S = 3,15$, $C_2S = 3,28$, $C_3A = 3,03$, $C_4AF = 3,77$ (gr/cm³).¹⁵ Η αναλογία των παραπάνω ενώσεων ρυθμίζει την ταχύτητα της χημικής αντίδρασης (ενυδάτωσης) του τσιμέντου με το νερό. Εδώ πρέπει να πούμε ότι, η ανάπτυξη των αντοχών προέρχεται, κυρίως, από τις ασβεστοπυριτικές ενώσεις C_3S και C_2S και ιδίως από το C_3S , του οποίου η περιεκτικότητα πρέπει να είναι όσο το δυνατόν ψηλότερη. Από τις υπόλοιπες ενώσεις η νο 3. παίζει κάποιο ρόλο ενώ η νο4. δεν συνεισφέρει καθόλου στην ανάπτυξη των αντοχών.



Εικόνα 1.8 – Σχηματική παράσταση ενυδάτωσης κόκκων τσιμέντου. ^{16,17}

- a. Αρχικό στάδιο
- b. Λανθάνουσα περίοδος
- c. Ανάπτυξη κρυστάλλων C-S-H
- d. Τελική μορφή

Το πυριτικό τριασβέστιο¹ είναι το κυριότερο συστατικό του κλίνκερ και αυτό που καθορίζει σε μεγάλο βαθμό την πορεία της πήξης και της σκλήρυνσης. Δεν έχει σταθερή σύσταση και δραστηριότητα σε όλα τα τσιμέντα, καθώς κατά τον σχηματισμό του ενσωματώνει στο πλέγμα του και άλλα ιόντα, δίνοντας ένα στερεό διάλυμα που ονομάζεται αλίτης. Το προϊόν της ενυδάτωσης σε θερμοκρασία περιβάλλοντος είναι μια άμορφη φάση, το ένυδρο πυριτικό ασβέστιο ο σχηματισμός του οποίου μπορεί να αποδοθεί ως εξής:



Το υδροξείδιο του ασβεστίου $Ca(OH)_2$ είναι υπεύθυνο για την αλκαλικότητα του πολτού ($pH=12.5$) και συνεπώς την προστασία που αυτή προσφέρει στον σιδηροπλισμό του σκυροδέματος. Το C_3S προσδίδει στο τσιμέντο πρώιμες και μακροχρόνιες αντοχές.

Η αντίδραση του C_3A με τη γύψο προς σχηματισμό εντριγγίτη είναι σημαντική, γιατί μας διασφαλίζει ότι η ενυδάτωση του τσιμέντου γίνεται ομαλά. Για τον μηχανισμό της ενυδάτωσης του C_3A γνωρίζουμε ότι:

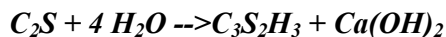
Το C_3A όταν έρχεται σε επαφή με το H_2O διαλύεται ανομοιόμορφα, αφήνοντας την επιφάνεια πλούσια σε Al , το οποίο ανιχνεύεται στο σχηματιζόμενο gel ²⁰.

Τα ιόντα του Ca^{+2} χημορροφούνται στην επιφάνεια παράγοντας θετικά φορτισμένα σωματίδια, που έχουν σαν αποτέλεσμα την μείωση του ρυθμού ενυδάτωσης με αποτέλεσμα την μείωση της διάλυσης του C_3A .

Τα ιόντα SO_4^{2-} απορροφούνται από τα θετικά φορτισμένα σωματίδια του C_3A ¹⁹ και συμμετέχουν στην περαιτέρω μείωση του ρυθμού ενυδάτωσης.

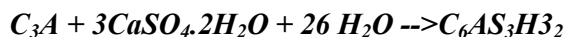
Η αρχική ενυδάτωση του C_4AF κατά την παρουσία γύψου και $Ca(OH)_2$ επιβραδύνεται ακόμα πιο πολύ από ότι του C_3A . Η διαδικασία ενυδάτωσης είναι όμοια μ' αυτή του C_3A , έτσι πρώτα σχηματίζεται ο εντριγγίτης και μετά η γύψος μετατρέπεται ποσοτικά σε ενυδατωμένα μονοθεικά παράγωγα.

Η δραστηριότητα του πυριτικού διασβεστίου είναι μικρότερη σε σχέση με αυτή του πυριτικού τριασβεστίου, ενώ από τις υπάρχουσες μορφές του η $\beta-C_2S$, που καλείται βελίτης, είναι η πλέον σημαντική. Η μορφή αυτή είναι μετασταθής σε όλες τις θερμοκρασίες αλλά με την είσοδο ξένων ιόντων στο πλέγμα επιτυγχάνεται σταθεροποίηση της σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Η ενυδάτωση του πυριτικού διασβεστίου μπορεί να αποδοθεί ως εξής:

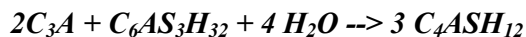


Τα προϊόντα ενυδάτωσης είναι παρόμοια με αυτά του πυριτικού τριασβεστίου με μόνη διαφορά τα μικρότερα ποσοστά υδροξειδίου του ασβεστίου $Ca(OH)_2$. Το C_2S προσδίδει στο τσιμέντο μακροχρόνιες αντοχές.

Η αντίδραση του αργλικού τριασβεστίου με το νερό θα ήταν ταχύτερη και θα προκαλούσε γρήγορο πήξιμο όλου του τσιμέντου, όμως λόγω της γύψου που υπάρχει στο τσιμέντο ενυδατώνεται διαφορετικά από το καθαρό συστατικό. Η αντίδραση του αργλικού τριασβεστίου με τη γύψο δίνει βελονοειδείς κρυστάλλους ενός ένυδρου θειϊκού αργλικού τριασβεστίου που ονομάζεται εντριγγίτης.

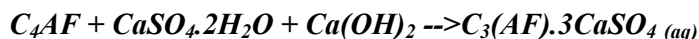


Η επιβραδυντική επίδραση της γύψου αποδίδεται στο σχηματισμό μιας στοιβάδας εντριγγίτη πάνω στην επιφάνεια των κόκκων του αργλικού τριασβεστίου, η οποία καθυστερεί την ενυδάτωσή του, με αποτέλεσμα το πήξιμο του τσιμέντου να εξαρτάται κύρια από την ενυδάτωση του πυριτικού τριασβεστίου. Όταν καταναλωθεί η γύψος πραγματοποιείται η αντίδραση του C_3A με τον εντριγγίτη και παράγεται μονοθειϊκό ενυδατωμένο άλας ενώ παράλληλα επιτυγχάνεται αύξηση του ρυθμού της ενυδάτωσης.



Σε θερμοκρασία περιβάλλοντος η ενυδάτωση του αργλικού τριασβεστίου μπορεί να ολοκληρωθεί μετά από διάστημα αρκετών μηνών. Το C_3A προσδίδει στο τσιμέντο πρώιμες αντοχές.

Η ενυδάτωση της φάσης του φερρίτη επιβραδύνεται σημαντικά παρουσία γύψου και παριστάνεται κατά προσέγγιση με την αντίδραση:



Το στερεό διάλυμα που προέκυψε με την εξάντληση των θεικών μετατρέπεται σε $C_3(AF) \cdot CaSO_4 (aq)$ και $C_3(AF) \cdot Ca(SO_4(OH)_2) (aq)$. Γενικότερα με την προσθήκη νερού στο τσιμέντο τα συστατικά του ενυδατώνονται κυρίως προς ένυδρο πυριτικό ασβέστιο (CSHgel) και υδροξείδιο του ασβεστίου $Ca(OH)_2$, με τα υπόλοιπα προϊόντα να είναι αργλικά και φερρίτες. [<http://www.hcia.gr/el/cement-concrete/cement/technology/>].

Γενικά, μπορούμε να πούμε ότι η πορεία της ενυδάτωσης επηρεάζεται από πολλούς παράγοντες, οι κυριότεροι εκ των οποίων είναι:

Χρόνος

Η ταχύτητα ενυδάτωσης αρχικά είναι μέγιστη και βαθμιαία μειώνεται με το χρόνο, ώσπου να σταματήσει εντελώς.

Σύσταση τσιμέντου

Στα πρώτα στάδια η ταχύτητα ενυδάτωσης είναι μεγαλύτερη σε τσιμέντα πλούσια σε C_3S και C_3A , ενώ αργότερα η ενυδάτωση πραγματοποιείται με ίσες ταχύτητες.

Λεπτότητα

Ο τελικός βαθμός ενυδάτωσης δεν επηρεάζεται, όμως στα πρώτα στάδια αυξάνεται με την λεπτότητα.

Λόγος N/T

Αρχικά δεν επηρεάζει την ταχύτητα ενυδάτωσης, αλλά όσο μικρότερος είναι ο λόγος N/T τόσο πιο σύντομα αρχίζει να ελαττώνεται. Άρα, ο τελικός βαθμός ενυδάτωσης μειώνεται με τη μείωση του λόγου N/T.

Θερμοκρασία

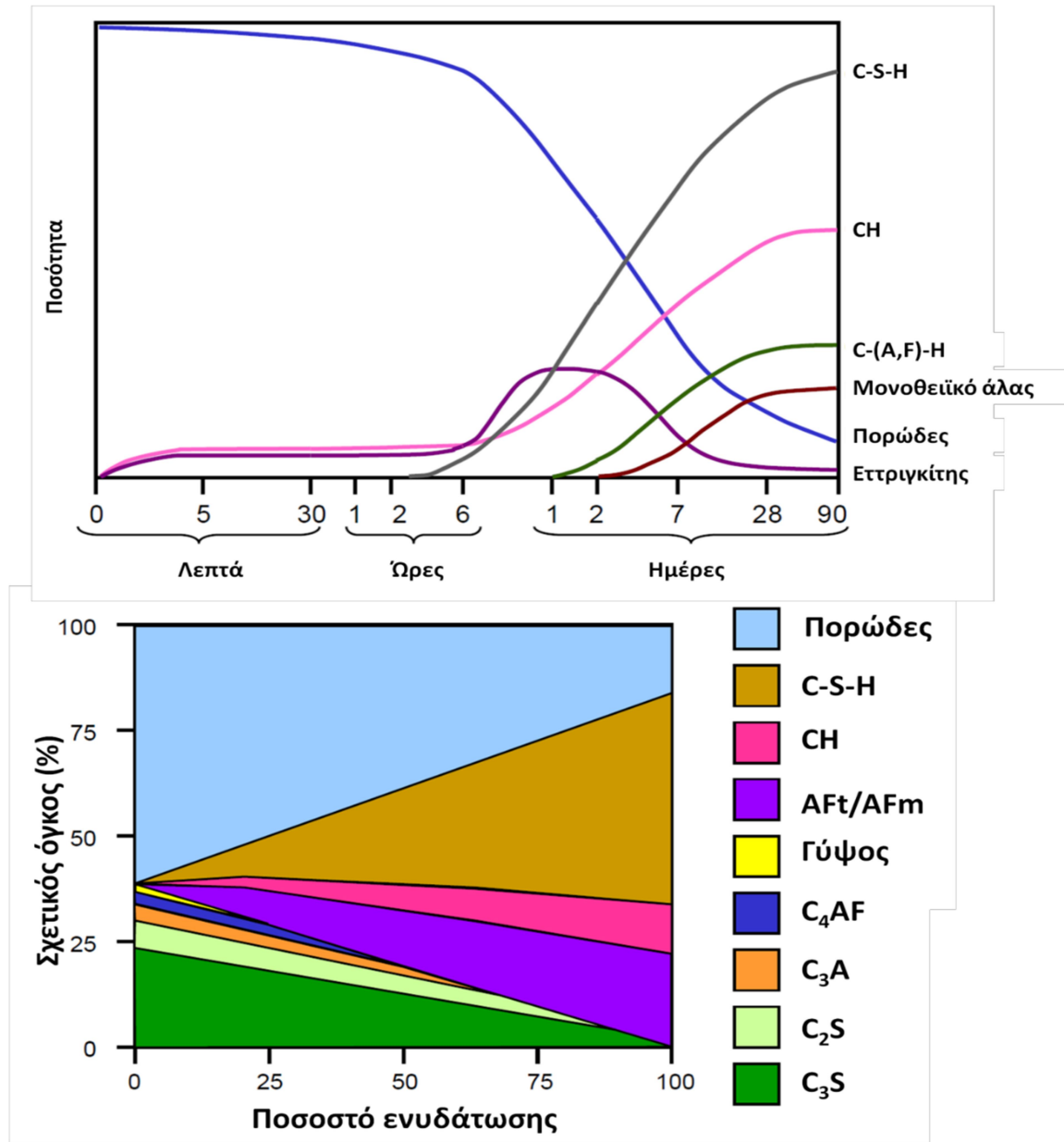
Η ταχύτητα ενυδάτωσης αρχικά αυξάνει με τη θερμοκρασία του τσιμέντο-πολτού, χωρίς όμως να επηρεάζεται ο τελικός βαθμός ενυδάτωσης.

Πρόσμικτα

Υπάρχουν υλικά που επιβραδύνουν την ενυδάτωση (σάκχαρα, λιγνοσουλφονικό οξύ κ.α.), και άλλα, που την επιταχύνουν (χλωριούχο ασβέστιο κ.α.).

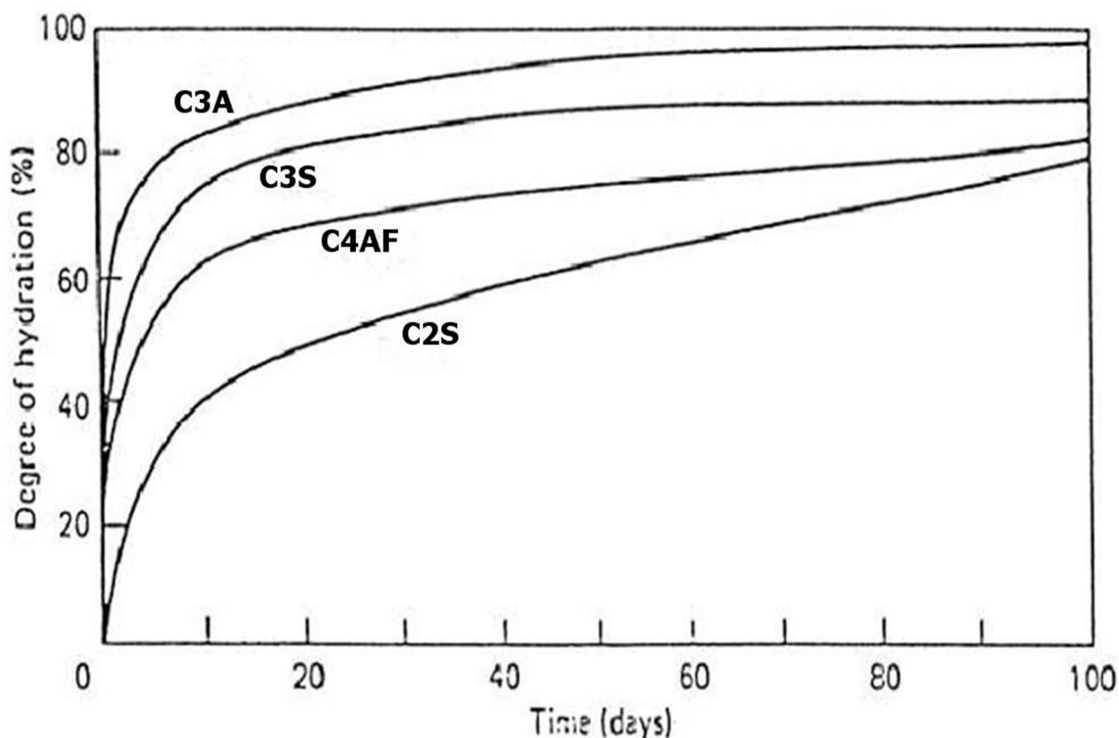
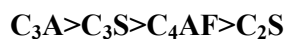
Τα προϊόντα ενυδάτωσης φαίνονται στην Εικόνα 1.9 και οι ταχύτητες ενυδάτωσης των ενώσεων του τσιμέντου έχουν την ακόλουθη κατάταξη(Εικόνα 1.10):





Εικόνα 1.9: Προϊόντα ενυδάτωσης²²

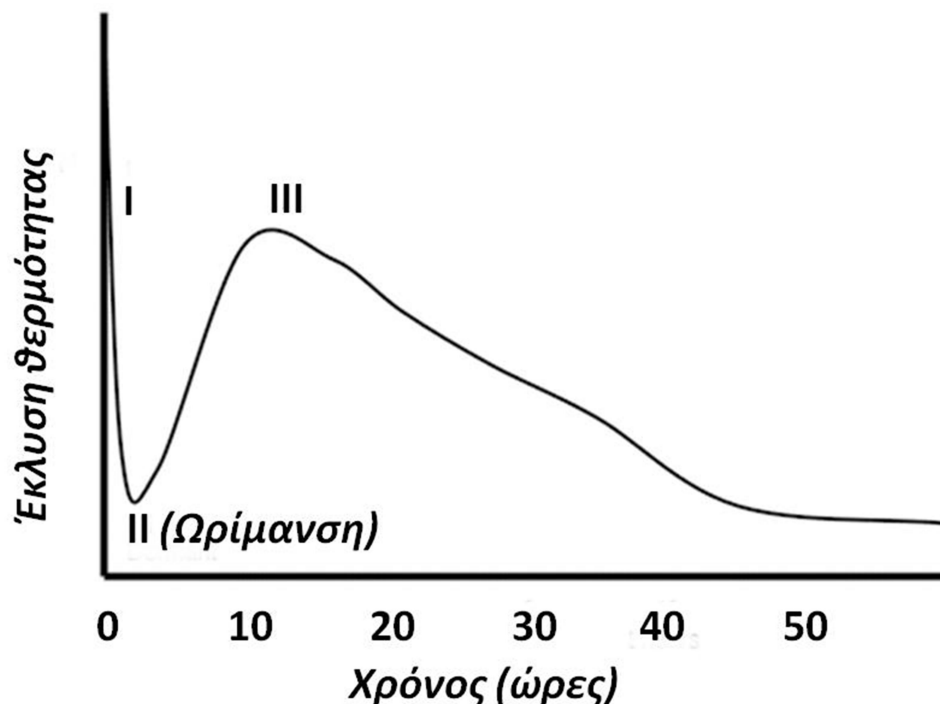
Οι ταχύτητες ενυδάτωσης των ενώσεων του τσιμέντου έχουν την ακόλουθη κατάταξη:



Εικόνα 1.10: Ταχύτητες ενυδάτωσης ενώσεων τσιμέντου²²

ΑΡΧΙΚΗ ΠΕΡΙΟΔΟΣ – ΕΝΥΔΑΤΩΣΗ C₃A

- Οι κόκκοι του άνυδρου τσιμέντου αποτελούνται από διάφορες φάσεις (π.χ. C₃S, C₂S, C₃A, C₄AF).
- Με την προσθήκη νερού, οι θειϊκές φάσεις του κλίνκερ και ο γύψος (C \check{S} H₂) διαλύονται, παράγοντας ένα αλκαλικό, πλούσιο σε θειϊκά, διάλυμα.
- Στη συνέχεια, το αργιλικό τριασβέστιο C₃A των κόκκων αντιδρά με το διάλυμα και δημιουργεί στην επιφάνεια των κόκκων μια πλούσια σε αργιλικά γέλη (gel), που συμβολίζεται ως C-A- \check{S} -H, ενώ πυρηνοποιούνται στην επιφάνεια της γέλης και στο διάλυμα οι στερεές φάσεις τύπου AFt με την μορφή μικρού μήκους κρυσταλλικών ράβδων²³ (~250nm μήκος – 100nm πάχος).



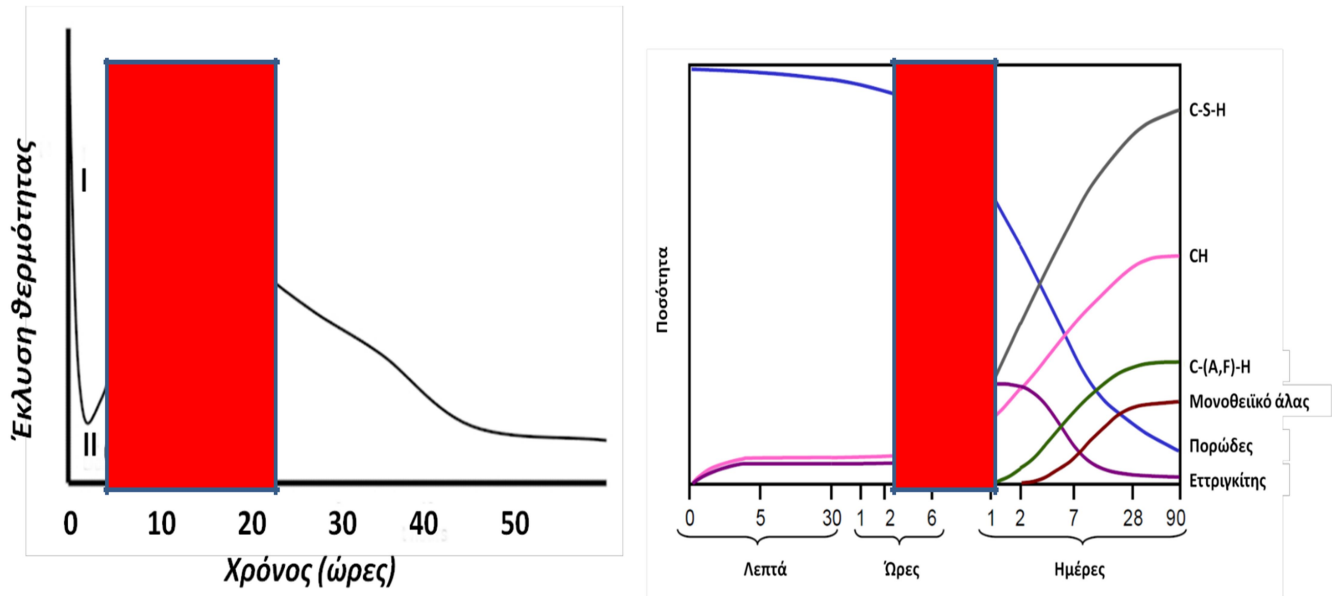
Εικόνα 1.11: Γράφημα διαδικασίας ενυδάτωσης ενόσεων τσιμέντου²³

Ο ρόλος της γύψου

Ελλείψει γύψου, η ενυδάτωση του C_3A είναι ταχύτατη, εκλύοντας ταυτόχρονα, σημαντικότερες ποσότητες θερμότητας. Αυτό οδηγεί στην δημιουργία ένυδρων ασβεστο-αργιλικών ενόσεων, που προκαλούν ανεπιθύμητη και ακαριαία πήξη της τσιμεντιτικής πάστας.

ΜΕΣΗ ΠΕΡΙΟΔΟΣ – ΔΗΜΙΟΥΡΓΙΑ C-S-H

Η περίοδος αυτή ξεκινάει περίπου στις 3 ώρες και τελειώνει περίπου στις 24 ώρες, και αντιδρά το 30% περίπου του τσιμέντου. Συμπίπτει με σημαντική έκλυση θερμότητας και χαρακτηρίζεται από τον ταχύ σχηματισμό C-S-H και κρυστάλλων CH (Εικόνα 1.12).



Εικόνα 1.12: Μέση περίοδος – δημιουργία C-S-H

Το κύριο προϊόν της ενυδάτωσης του τσιμέντου είναι μια σχεδόν άμορφη - ελάχιστα κρυσταλλική - ένυδρη ασβεστοπυριτική ένωση (C-S-H) σε μορφή γέλης, με λόγο Ca/Si που κυμαίνεται από 1,2 έως 2,1, με μέση τιμή περίπου 1,7, και η οποία είναι προϊόν ενυδάτωσης των φάσεων C3S και C2S του τσιμέντου.

Ένα παράδειγμα της διαδικασίας ενυδάτωσης αποτελεί η συνολική ενυδάτωση των τσιμέντων Portland.

Αναλυτικότερα:

α. Κοινά Portland

Παρόλο που η συμπεριφορά της ενυδάτωσης του τσιμέντου σχετίζεται με αυτήν του κάθε συστατικού του, πρέπει να αποδεχθούμε ότι ουσιαστικά ο σχηματισμός του C-S-H είναι αυτός που περιγράφει την ανάπτυξη των αντοχών στο τσιμέντο. Επομένως, η διαδικασία σχηματισμού του πρέπει να χρησιμοποιηθεί για να περιγράψει ποσοτικά τα φαινόμενα.

β. Ποζολανικά τσιμέντα Portland

Σύμφωνα με την ωσμωτική θεωρία η ενυδάτωση των τσιμέντων παρουσία ποζολανών και η σκλήρυνσή τους εξελίσσεται σε παραλληλία με το καθαρό τσιμέντο –συστημάτων αντιδράσεων. Αρχικά, αντιδρούν τα συστατικά του τσιμέντου που προέρχονται από το

κλίνκερ, παράγοντας ως παραπροϊόν. υδροξείδιο του ασβεστίου (Ca(OH)_2). Στη συνέχεια, έχουμε ενεργοποίηση των ποζολανών από το παραγόμενο Ca(OH)_2 .

Ο μηχανισμός ενεργοποίησης συνίσταται στην διαλυτοποίηση των Al_2O_3 και SiO_2 , που περιέχονται στα ποζολανικά υλικά σε αλκαλικό περιβάλλον και την αντίδραση τους, στην συνέχεια, με τα ιόντα ασβεστίου, όπου τα τελικά προϊόντα είναι ενυδατωμένες άσβεστο-αργλικές και άσβεστο-πυριτικές ενώσεις. Τα προϊόντα της σκλήρυνσης των ποζολανικών τσιμέντων είναι ανάλογα με αυτά των καθαρών τσιμέντων PORTLAND²¹. Οι σχηματιζόμενες ασβεστοπυριτικές ενώσεις έχουν εν γένει χαμηλότερη τιμή του λόγου Ca/Si.

Ενώ είναι προφανές, ότι το ενυδατωμένο τσιμέντο Portland, είναι ένα εξαιρετικά. πολύπλοκο σύστημα. μπορούμε να δεχθούμε ότι σε γενικές γραμμές ισχύουν τα παρακάτω συμπεράσματα (συσχετισμός αντοχών-βαθμού ενυδάτωσης):

- Η θεωρητική προσέγγιση που δέχεται ότι τα ωσμωτικά φαινόμενα έχουν τον βασικό ρόλο στην ενυδάτωση και ανάπτυξη των αντοχών είναι αυτή που περιγράφει πληρέστερα τα φαινόμενα.
- Η διασπορά των οξειδίων στους κόκκους του κλίνκερ είναι κατά κανόνα ομοιογενής διότι οι διαφοροποιήσεις που εμφανίζονται κατά την διάρκεια της έψησης, ομαλοποιούνται από την θραύση και την προωθημένη άλεση του τσιμέντου.
- Οι κόκκοι των υδραυλικών κονιών ανεξάρτητα με το μέγεθός τους παρουσιάζουν ομοιογενή συμπεριφορά όταν ενυδατώνονται και η διαφοροποίηση στην φυσικοχημική συμπεριφορά των επί μέρους οξειδίων εμφανίζεται όταν αυτά ενυδατωθούν και περάσουν στην υδατική φάση.
- Η ενυδάτωση του C_3S (και δευτερευόντως του C_2S) είναι αυτή που κατ'εξοχήν περιγράφει ποσοτικά την ανάπτυξη των αντοχών των υδραυλικών κονιών.
- Η λήξη του πρώτου σταδίου της ενυδάτωσης ολοκληρώνεται με τον σχηματισμό της ασβεστο-πυριτικής μεμβράνης του κόκκου η οποία προκαλεί απότομη μείωση της αρχικά πολύ υψηλής συγκέντρωσης των Ca^{+2} του διαλύματος.
- Τα ευκίνητα ιόντα κατά τη διάρκεια της ενυδάτωσης είναι κατ'εξοχήν τα Ca^{+2} , τα οποία διαχέονται στο διάλυμα, ως αποτέλεσμα της αρχικής γρήγορης ενυδάτωσης της επιφανείας και στην συνέχεια της υδρόλυσης των C_3S , C_2S , C_3A και C_4AF , που βρίσκονται εντός των κόκκων.
- Η συγκέντρωση των Ca^{+2} στο υδατικό διάλυμα στο δευτεροστάδιο παραμένει σταθερή και εκφράζει την δυναμική ισορροπία Ca^{+2} ενυδατωμένα και Ca^{+2} διαλελυμένα.

- Η συνεχιζόμενη ενυδάτωση στο εσωτερικό των κόκκων οδηγεί σε σχηματισμό πολυμερισμένων πυριτικών, τα οποία δεν παρουσιάζουν κινητικότητα εκτός των κόκκων και ασκούν εσωτερική ωσμωτική πίεση στο κέλυφος.
- Στο τρίτο στάδιο, ο ρυθμός σχηματισμού των C-S-H στην επιφάνεια των κόκκων (θραύση κελύφους και κρυστάλλωση) ελέγχεται κυρίως από τη συγκέντρωση των Ca^{+2} (βαθμός υπερκορεσμού) του διαλύματος εφ' όσον τα μακρομόρια του SiO_2 και το H_2O αφθονούν (παρουσιάζουν υψηλές συγκεντρώσεις) στα σημεία (οπές έκχυσης του πολύ πυριτίου) σχηματισμού του C-S-H.
- Τα ιόντα Ca^{+2} τα οποία ευρίσκονται στο διάλυμα, την στιγμή έναρξης του σταδίου κρυστάλλωσης του C-S-H του κάθε κόκκου, προέρχονται από το σύνολο των κόκκων του τσιμέντου και συγκεκριμένα από το σύνολο του ενυδατωμένου όγκου της τσιμεντοκονίας.

Άρα, η ουσιαστική παράμετρος που μπορεί να συσχετισθεί με τις αναμενόμενες αντοχές είναι ο ενυδατωμένος όγκος της υδραυλικής κονίας, η χρονική μεταβολή του οποίου ρυθμίζεται από την διάχυση των ιόντων μέσω της μεμβράνης. Συνεπώς, γνωρίζοντας τον ενυδατωμένο όγκο της τσιμεντοκονίας από τον οποίο εξαρτάται η παροχή των ιόντων Ca^{+2} στο διάλυμα, μπορούμε να κάνουμε μία σχετικά ακριβή εκτίμηση των αναμενόμενων αντοχών.

Για τον υπολογισμό της ενυδατωμένης ποσότητας (όγκου) της τσιμεντοκονίας απαραίτητη είναι η γνώση της κοκκομετρικής σύστασης του κλίνκερ και το βάθος διείσδυσης του H_2O (της ενυδάτωσης) συναρτήσει του χρόνου.

Τα παραπάνω συμπεράσματα, που προκύπτουν από την θεωρία των ωσμωτικών φαινομένων, δείχνουν μια άμεση σχέση μεταξύ του βαθμού ενυδάτωσης (ενυδατωμένου όγκου) των υδραυλικών κονιών και των αποκτώμενων αντοχών. Για την πειραματική επιβεβαίωση είναι απαραίτητο να είναι γνωστή η κοκκομετρία των υλικών καθώς και ο ρυθμός ενυδάτωσης των κόκκων και οι αντίστοιχες αποκτώμενες αντοχές των δοκιμίων.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2^ο: Βιομηχανικά Παραπροϊόντα

2.1 Γενική θεώρηση

Δεδομένου ότι οι φυσικοί πόροι ολοένα και περισσότερο σπανίζουν, πρέπει να ληφθούν τα κατάλληλα μέτρα για να διευκολυνθεί η κατάσταση. Η χρησιμοποίηση ορισμένων εναλλακτικών αποβλήτων, όπως ο γύψος αποθείωσης φωσφόρου, καπνού, αποσκληρυντικού, διοξειδίου του άνθρακα και καυσαερίων (FGD), είναι ένας από τους πολλά υποσχόμενους τρόπους. (Suárezetal., 2016).

Τα τελευταία 50-60 χρόνια η ενεργειακή πολιτική της χώρας μας επικεντρώνεται στην παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας από την ξηρή καύση των λιγνιτών. Αυτό σημαίνει ότι η ενεργειακή εξάρτηση της χώρας από το πετρέλαιο μειώνεται στο ελάχιστο²⁴. Το αποτέλεσμα είναι η καύση όλο και μεγαλύτερων ποσοτήτων λιγνίτη που, εξορυσσονται ,κυρίως, σε δύο περιοχές της χώρας μας.

Στο λεκανοπέδιο της Δυτικής Μακεδονίας, δηλαδή στις μονάδες Αμυνταίου, Φλωρίνης, Καρδιάς και Πτολεμαΐδας. Η ηλεκτροπαραγωγή από την καύση του λιγνίτη σε αυτές τις μονάδες, καλύπτει το 65% των ενεργειακών αναγκών της χώρας.

Στην λεκάνη της Μεγαλόπολης, στην κεντρική Πελοπόννησο, για την παραγωγή ενέργειας αξιοποιείται ένας από τους φτωχότερους λιγνίτες παγκοσμίως (με θερμογόνο δύναμη 900-1000 kcal). Αυτός ο λιγνίτης περιέχει μεγάλο ποσοστό ακαύστων, ώστε οριακά μόνο να θεωρείται «λιγνίτης» και συχνά αποκαλείται «Αρκαδική γη». Η ηλεκτροπαραγωγή από την καύση του «λιγνίτη» Μεγαλόπολης καλύπτει το 14% των αναγκών της χώρας μας²⁴. Η καύση του λιγνίτη συνοδεύεται από την παραγωγή παραπροϊόντων, των οποίων η σύσταση και οι ποσότητες παρουσιάζουν μεγάλες διακυμάνσεις εξαιτίας των διαφορών στα γεωλογικά στρώματα που βρίσκεται ο εκάστοτε εξορυσσόμενες λιγνίτης.

Τα παραπροϊόντα αυτά είναι αέρια, όπως: Εκπεμπόμενο CO₂ και SO₃ και στερεά όπως: Τέφρα πυθμένα (Bottom slag) και Ιπτάμενη τέφρα (Fly ash), η οποία παράγεται σε μεγάλες ποσότητες και αποτελεί το κύριο παραπροϊόν των ενεργειακών σταθμών²⁵.

Οι συνεχώς αυξανόμενες ενεργειακές ανάγκες οι οποίες οδηγούν αφ' ενός μεν σε μεγαλύτερες καταναλώσεις καυσίμου, αφ' ετέρου σε αξιοποίηση όλο και φτωχότερων κοιτασμάτων, έχουν σαν αποτέλεσμα την δυσανάλογη αύξηση αυτών των παραπροϊόντων. Στην χώρα μας, η παραγωγή τέφρας πυθμένα ανέρχεται σε 1* 10⁶ τον/έτος, ενώ η συνολική παραγωγή της ιπτάμενης τέφρας έχει

ξεπεράσει τους 13*10⁶ τον/έτος. Από αυτήν την ποσότητα οι 9,5*10⁶ τον/έτος παράγονται στις μονάδες της Μακεδονίας και οι 3,5*10⁶ τον/έτος στις μονάδες της Μεγαλόπολης.

2.2 Ιπτάμενες Τέφρες, V, W (κατά EN 197-1)

Το πρότυπο EN 197-1 προβλέπει την χρήση δύο διαφορετικών¹ τύπων ιπτάμενων τεφρών:

- Τις αργιλοπυριτικές (V), που προέρχονται από την καύση ανθρακικών ή γαιανθράκων πλούσιων σε οργανικό μέρος οι οποίες έχουν ποζολανικές ιδιότητες και
- Τις ασβεστοπυριτικές (W), προερχόμενες από την καύση κατώτερης γεωλογικής περιόδου ανθράκων και λιγνιτών και οι οποίες έχουν και υδραυλικές ιδιότητες που αποδίδονται στο CaO.

Όλες οι τέφρες που θα χρησιμοποιηθούν, ως συστατικά του τσιμέντου, πρέπει να ληφθούν με ηλεκτροστατικά ή μηχανικά φίλτρα, τα οποία συλλέγουν την παρασυρόμενη από τα καυσαέρια σκόνη από τις διατάξεις καύσης του κονιοποιημένου καυσίμου. Δεν πρέπει να χρησιμοποιείται τέφρα που συλλέγεται με οποιονδήποτε άλλο τρόπο. Οι προδιαγραφές κατά EN450 για την τέφρα στο σκυρόδεμα προδιαγράφουν την μέγιστη απώλεια πύρωσης στο 5% και επιτρέπουν την χρήση τεφρών με υπόλοιπο στο κόσκινο των 45μm έως 40%. Ειδικότερα, για την πυριτική ιπτάμενη τέφρα (Siliceous flyash, V), το EN197 ορίζει ότι πρέπει να αποτελείται κυρίως, από δραστικό SiO₂ και Al₂O₃, καθώς και μικρότερα ποσοστά από Fe₂O₃ και άλλα οξείδια.

Η ιπτάμενη τέφρα αποτελεί το κύριο σε ποσότητα βιομηχανικό παραπροϊόν. Είναι ένα στερεό και κονιώδες υλικό, το οποίο παράγεται κατά την καύση των κονιοποιημένων στερεών καυσίμων (λιθάνθρακες, λιγνίτες, τύρφη) στους λέβητες των θερμοηλεκτρικών σταθμών (ΘΗΣ). Στη συνέχεια, συμπαρασύρεται από το ρεύμα των καυσαερίων και συλλέγεται στις εγκαταστάσεις αποκονίωσης (ηλεκτροστατικά φίλτρα). Ο διαρκώς αυξανόμενος ρυθμός της χρησιμοποίησης στερεών καυσίμων για την κάλυψη των ενεργειακών αναγκών, στην χώρα μας και σε παγκόσμια κλίμακα, έχει σαν αποτέλεσμα να αυξάνονται παντού οι ποσότητες της παραγόμενης ιπτάμενης τέφρας (Πίνακας 2.1)^{28,29}

<i>Χώρα</i>	<i>Έτος</i>	<i>Ποσότητα σε εκατ. τόννους</i>	<i>Αξιοποίηση (%)</i>
<i>Βουλγαρία</i>	<i>1998</i>	<i>6,5</i>	<i>8,0</i>
<i>Γερμανία</i>	<i>1999</i>	<i>34,0</i>	<i>35,0</i>
<i>Αυστραλία</i>	<i>2000</i>	<i>8,4</i>	<i>14,0</i>
<i>Μεγ. Βρετανία</i>	<i>2000</i>	<i>11,0</i>	<i>25,0</i>
<i>Γαλλία</i>	<i>1998</i>	<i>6,2</i>	<i>44,5</i>
<i>Πολωνία</i>	<i>1997</i>	<i>17,0</i>	<i>35,0</i>
<i>(Κ. Α. Κ.)</i>	<i>1998</i>	<i>85,0</i>	<i>8,0</i>
<i>Τσεχοσλοβακία</i>	<i>1997</i>	<i>19,0</i>	<i>17,0</i>
<i>Ελλάς</i>	<i>2001</i>	<i>13,0</i>	<i>15,0</i>
<i>Η. Π. Α.</i>	<i>1999</i>	<i>65,2</i>	<i>20,0</i>

Πίνακας 2.1 : Ποσότητες των παραγόμενων και αξιοποιούμενων τεφρών σε διάφορες χώρες

Εκτιμάται ότι σε παγκόσμια κλίμακα αξιοποιείται μόνο το 20% περίπου της παραγόμενης τέφρας. Ο προσανατολισμός που δίνεται στην τεχνική της ξηρής καύσης-έναντι της καύσης Ι.Τ.. έχει σαν αποτέλεσμα εκτός από την ποσοτική αύξηση της παραγόμενης ιπτάμενης τέφρας και την ποιοτική της μεταβολή. Λόγω των χαμηλότερων θερμοκρασιών που επικρατούν στον φλογοθάλαμο αυξάνεται ο αριθμός των χονδρόκοκκων και ακανόνιστου σχήματος σωματιδίων έναντι των λεπτόκοκκων και σφαιρικών.

Επίσης, αυξάνεται (συνήθως) και το ποσοστό της κρυσταλλικής φάσης (χαλαζίας (SiO₂) και μουλίτης (3Al₂O₃.2SiO₂)) που περιέχεται στα σωματίδια. Ακόμα λόγω της ατελέστερης διάσπασης στην τεχνολογία της ξηρής καύσης μπορεί να αυξηθεί το ποσοστό του άκαυστου υπολείμματος και το πορώδες των κόκκων της ιπτάμενης τέφρας.⁴⁰

Οι παραπάνω μεταβολές επιδρούν τόσο στις χημικές ιδιότητες (ποζολανικότητα) όσο και στις φυσικές ιδιότητες (λεπτότητα, δομή) των ιπτάμενων τεφρών. Οι ιδιότητες αυτές χαρακτηρίζουν την «ποιότητα» των ιπτάμενων τεφρών.

Αυτές οι επιδράσεις στην ποιότητα γίνονται σημαντικές όταν αυτές οι τέφρες εξετάζονται στα πλαίσια της αξιοποίησής τους στα δομικά υλικά, γιατί επιδρούν στις αποκτώμενες τεχνολογικές ιδιότητες των παραγόμενων υλικών. Έτσι διαμορφώθηκε μια κατάταξη των ιπταμένων τεφρών (καθώς και μιά σειρά από βασικά κριτήρια καταλληλότητας) σχετικά με τις ιδιότητες τους, σε συνάρτηση με τις προβλεπόμενες εφαρμογές.³⁵

2.2.1 Κατάταξη Ιπτάμενων Τεφρών

Διάκριση σε όξινες (*LowLime, Μεγαλόπολη*) και βασικές (*HighLime, Δυτ. Μακεδονία*)

Η βασική διάκριση των Ι.Τ. αφορά την χημική σύστασή τους η οποία εξαρτάται από το είδος του χρησιμοποιούμενου καυσίμου και από την ορυκτολογική σύσταση των γαιωδών προσμίξεων που συνοδεύουν το καύσιμο στην εξόρυξη.

Γενικά, οι συγκεντρώσεις των οξειδίων που αποτελούν τις τέφρες μετά την καύση του περιεχόμενου άνθρακα και την διάσπαση των ανθρακικών του στερεού καυσίμου παρουσιάζονται αισθητά αυξημένες στο υλικό (Ι.Τ.) από τις αρχικές (στον εξορυσσόμενο λιγνίτη) λόγω συμπύκνωσης (εμπλουτισμού).

Αυτό οδήγησε και σε προτάσεις για την αξιοποίηση αρκετών ιπτάμενων τεφρών σαν Α΄ ύλη για την ανάκτηση ιχνοστοιχείων (κυρίως Ge και Ga). Μια εικόνα της σύστασης (κύρια συστατικά) της ελληνικής ιπτάμενης τέφρας φαίνεται στον Πίνακα 2.2³³

Χώρα	Απολλειες Πύρωσης	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	K ₂ O	Na ₂ O
Ελλάς	2,0 -5,0	25-50	15-20	5 - 8	10-35	2 - 3	1,5-8	1,0-2,0	0,5 - 0,8

Πίνακας 2.2: Χημική σύσταση (%κ.β.) ελληνικής ιπτάμενης τέφρας

Η βασικότερη διάκριση λόγω της χημικής σύστασης είναι αυτή που προκύπτει από την τιμή του λόγου CaO/SiO_2 που κατατάσσει τις τέφρες σε δύο μεγάλες κατηγορίες:

- Τέφρες βασικές ή υψηλής ασβέστου (HA) ή Calcareous fly ashes
- Τέφρες όξινες ή χαμηλής ασβέστου (LA) ή Siliceous fly ashes

Τέφρες που χαρακτηρίζονται βασικές, έχουν συντελεστή $CaO/SiO_2 \geq 1$, ενώ τέφρες με $CaO/SiO_2 < 0.3$ χαρακτηρίζονται ως όξινες. Σε κάθε χώρα, ανάλογα με την περιοχή προέλευσης του στερεού καυσίμου, παράγεται βασική (30 – 40% CaO) ή όξινη τέφρα (2 – 15% CaO).

Στην χώρα μας, στους ενεργειακούς σταθμούς της Δυτικής Μακεδονίας παράγονται κατά κανόνα βασικές τέφρες ($CaO/SiO_2 = 0.86-1.40$), ενώ στους σταθμούς της Μεγαλόπολης όξινες ($CaO/SiO_2 = 0.25-0.38$). (Πίνακας 2.3²⁷)

Οξείδια	Κλίνκερ Τσιμέντου Portland (%)	Ιπτάμενη Τέφρα Μεγαλόπολης (%)	Ιπτάμενη Τέφρα Πτολεμαΐδας (%)
<i>SiO₂</i>	22,5	40 – 45	25 – 35
<i>Al₂O₃</i>	5,5	15 – 20	15 – 20
<i>Fe₂O₃</i>	2,5	7 – 8	5 – 7
<i>CaO</i>	66	12 – 15 (ελεσθ. 0)	30 – 35 (ελ. 10 – 15)
<i>MgO</i>	1,35	2	3
<i>SO₂</i>	0,6	1,5 – 2,5	4 – 8
<i>K₂O</i>	0,75	1,5 – 2,0	1,0
<i>Na₂O</i>	0,40	0,5	0,6 – 0,8
<i>TiO₂</i>	0,25	0,8	0,5
<i>Απώλεια πάρωσης</i>	0,15	2	5
<i>Αδιαλ. υπόλειμμα</i>	0,10	45	20

Πίνακας 2.3. Χημική σύσταση του τσιμέντου Portland και των Ιπτάμενων Τεφρών της Μεγαλόπολης και Πτολεμαΐδας.

2.2.2 Προτάσεις για αξιοποίηση

Σε όλες τις χώρες, που χρησιμοποιούν μεγάλες ποσότητες άνθρακα για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας (ιδιαίτερα στις βιομηχανικά ανεπτυγμένες), έχουν καταβληθεί έντονες προσπάθειες για την αξιοποίηση της παραγόμενης ιπτάμενης τέφρας (Ι.Τ.). Αυτό οφείλεται, αφενός μεν στην αύξηση του κόστους απόρριψης και στην έλλειψη κατάλληλων επιφανειών απόθεσης, αφετέρου δε στο οικονομικό και περιβαλλοντικό όφελος, που προκύπτει από την χρησιμοποίησή της. ^[32,35,41,36] Παρά τις προσπάθειες αυτές, όμως, και παρά την συνεχώς αυξανόμενη πίεση, το πρόβλημα της συνολικής απορρόφησης της Ι.Τ., δεν έχει λυθεί. ^{37,39, 38}

Σε αντίθεση με την Ι.Τ., τα παραπροϊόντα θερμικών διεργασιών, που παράγονται σε υψηλότερες θερμοκρασίες, όπως π.χ. σκωρίες υψικαμίνων, το πρόβλημα θεωρείται λυμένο και αυτό οφείλεται στον υψηλό δείκτη ομοιομορφίας αυτών των υλικών. (πλήρης τήξη του υλικού, σταθερή χημική

σύνθεσης, υαλώδης υφή). Έτσι το ποσοστό της αξιοποιούμενης ιπτάμενης τέφρας δεν ξεπερνά το 20% της παγκοσμίως παραγόμενης.

Σχετικά με τις τεχνολογικές εφαρμογές της αξιοποιούμενης σήμερα Ι.Τ. το μεγαλύτερο ποσοστό της απορροφάται στον κατασκευαστικό τομέα και ιδιαίτερα όπως αναγράφεται και στον Πίνακα 2.4 ³⁵ στις εξής περιοχές :

- Ως προσθήκη στο μπετόν σαν αδρανές,
- Στις τσιμεντοβιομηχανίες, σαν πρόσθετο υλικό του τσιμέντου,
- Στην οδοποιία σαν υλικό επίστρωσης

Χώρα	Ποσότητα τέφρας	Ποσότητα Ιπτ. τέφρας	Αξιοποιούμενη Ιπταμ. τέφρα	Στά προϊόντα μπετόν	Στην τσιμεντοβιομηχανία	Στην οδοποιία
<i>Ι.Π.Α.</i>	<i>65,2</i>	<i>50</i>	<i>10</i>	<i>3,9</i>	<i>0,8</i>	<i>2,8</i>
<i>Βρετανία</i>	<i>11</i>	<i>10</i>	<i>2,5</i>	<i>1,0</i>	<i><< 0,1</i>	<i>0,7</i>
<i>Άλλια</i>	<i>6,2</i>	<i>4,2</i>	<i>2,0</i>	<i><< 0,1</i>	<i>1,2</i>	<i>0,4</i>
<i>αναδάς</i>	<i>3,2</i>	<i>1,1</i>	<i>0,3</i>	<i>0,2</i>	<i>-</i>	<i>-</i>
<i>γμανία</i>	<i>34</i>	<i>16,6</i>	<i>5,8</i>	<i>2,8</i>	<i>0,8</i>	<i>0,5</i>

Πίνακας 2.4: Ποσά παραγόμενης τέφρας και περιοχές αξιοποίησής της σε διάφορες χώρες (οι ποσότητες σε 106 t)

Εκτός από τις προαναφερθείσες υπάρχει και ένα πλήθος άλλων εφαρμογών όπου η ιπτάμενη τέφρα χρησιμοποιείται ή θα μπορούσε με επιτυχία να χρησιμοποιηθεί. Οι κυριότερες από αυτές [34,35,36,37,38] είναι:

- Στην σταθεροποίηση και στεγανοποίηση εδαφών
- Σαν υλικό πλήρωσης κενών σε διάφορα έργα:
- Σαν υδραυλικό συνδετικό υλικό σε μίγμα με CaO
- Στην κατασκευή ελαφροβαρών τσιμεντόλιθων και αδρανών
- Στο αεριομπετόν και ασφαλτομπετόν
- Στην κεραμική και πλινθοποιία
- Στην γεωργία και εξουδετέρωση όξινων εδαφών Στην εξυγίανση βιομηχανικών αποβλήτων
- Στην ανάκτηση ιχνοστοιχείων
- Στη χημεία για προσροφητικές και καταλυτικές δράσεις

- Στη βιομηχανία πλαστικών (υλικό πλήρωσης PVC, πολυστυρολίου και αφρωδών υλικών)
- Στη βιομηχανία χρωμάτων
- Στην κατασκευή κυλινδρούμενου σκυροδέματος Στην απορρύπανση
- Στον εμπλουτισμό εδαφών σε ιχνοστοιχεία

Από τα παραπάνω είναι φανερό ότι, έχει διαπιστωθεί μεγάλο εύρος τεχνικών δυνατοτήτων αξιοποίησης της ιπτάμενης τέφρας, και έτσι σήμερα οι ερευνητικές προσπάθειες στρέφονται περισσότερο προς την αξιοποίηση των ήδη γνωστών και λιγότερο στην εξεύρεση νέων εφαρμογών.

Στην Ελλάδα²², οι ποσότητες της ιπτάμενης τέφρας που παράγονται ετησίως εκτιμώνται γύρω στους 12 εκατομμύρια τόνους, το μεγαλύτερο ποσοστό των οποίων παράγεται από τη ΔΕΗ και συγκεκριμένα από τους ατμοηλεκτρικούς σταθμούς της επιχείρησης σε Κοζάνη, Πτολεμαΐδα και Μεγαλόπολη. Ειδικότερα, το 80% της παραγόμενης ελληνικής τέφρας προέρχεται από την περιοχή μεταξύ Κοζάνης και Πτολεμαΐδας, ενώ το 20% από την περιοχή της Μεγαλόπολης. Από την παραγόμενη αυτή ποσότητα μόνο το 10% αξιοποιείται στην Ελλάδα. Στην Ευρώπη το ποσοστό εκμετάλλευσης 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 ευρωπαϊκές ιπτάμενες τέφρες. Οι προσπάθειες για την αξιοποίηση των ελληνικών ιπτάμενων τεφρών και των δύο πεδίων ξεκίνησαν την δεκαετία του '70 . Οι ερευνητικές προσπάθειες από τότε μέχρι σήμερα σε μεγάλο βαθμό αφορούν την αξιοποίηση των ιπτάμενων τεφρών των ενεργειακών σταθμών της Δυτικής Μακεδονίας η ποσότητα των οποίων ανήλθε σε 9.5*106 τόνους ετησίως (2001).

Οι προτάσεις για την αξιοποίηση της ιπτάμενης τέφρας Πτολεμαΐδας αφορούν στη χρησιμοποίηση της ως υδραυλικό υλικό σε πρόσμιξη με κλίνκερ τσιμέντου εφ' όσον έχει λόγο $CaO / SiO_2 \geq 1$ και συνεπώς παρουσιάζει υδραυλικές ιδιότητες .

Επίσης χρησιμοποιήθηκε (1995-1997) σαν κυλινδρούμενο σκυρόδεμα στην κατασκευή από τη Δ.Ε.Η. του φράγματος της Πλατανόβρυσης (Δράμα)³⁸

Αξίζει να σημειωθεί ότι έχουν ανακοινωθεί προτάσεις χωρίς να έχουν ακόμα εφαρμοστεί οι

οποίες αφορούν στην αξιοποίηση της ιπτάμενης τέφρας Πτολεμαΐδας ως:

- Υλικό εμποτισμού εδαφών
- Υλικό οδοστρωσίας
- Υλικό εξυγίανσης υδατικών βιομηχανικών αποβλήτων.

2.2.3 Η συμβολή της πραγματοποιηθείσης έρευνας στην αξιοποίηση της Ι.Τ. Μεγαλόπολης.

Η μακροχρόνια έρευνα που διεξάγεται προσπαθεί να καλύψει το κενό μεταξύ της αποτύπωσης της ποσότητας και της ποιότητας της Ι.Τ. και της αξιοποίησης της, σε συνεργασία με τη Δ.Ε.Η., τις βιομηχανίες τσιμέντων (TITAN, ΑΓΕΤ) και τα ερευνητικά εργαστήρια στην Ελλάδα και στο εξωτερικό.

Στόχος της μακράς αυτής ενασχόλησης πέρα από την αποτύπωση της εικόνας του παραγομένου υλικού, η έρευνα – μελέτη των επιπτώσεων που παρουσιάζει η χρησιμοποίηση των στερεών καταλοίπων (όξινης ιπτάμενης τέφρας,) των μονάδων του ενεργειακού σταθμού Μεγαλόπολης στις υδραυλικές κονίες, ώστε να καταλήξουμε σε ολοκληρωμένη πρόταση για παραγωγή νέων δομικών υλικών με χαμηλό κόστος και με βελτιωμένες τεχνολογικές ιδιότητες.

Τα επιδιωκόμενα οφέλη αυτών των εφαρμογών είναι:

- Η μείωση του κόστους παραγωγής στις βιομηχανίες δομικών υλικών,
- Το οικονομικό όφελος για την εθνική ενεργειακή βιομηχανία από την αξιοποίηση παραπροϊόντων.,
- Η εξοικονόμηση πόρων από την υποκατάσταση εξορυσσόμενων Α' υλών και
- Η προστασία του περιβάλλοντος από την μη απόρριψη μέρους της Ι.Τ..

Ιδιαίτερα σημαντικό θεωρείται το γεγονός ότι στα πλαίσια αυτής της έρευνας εφαρμόστηκε, αρχικά πειραματικά, η χρήση της ιπτάμενης τέφρας Μεγαλόπολης σαν πρόσθετο έως και 18% στο τσιμέντο Portland από την τσιμεντοβιομηχανία TITAN. Τα πολύ καλά πειραματικά και βιομηχανικά αποτελέσματα αυτής της έρευνας είχαν σαν αποτέλεσμα την από το 1982 μέχρι σήμερα συνεχή παραγωγή ενός νέου προϊόντος, του τσιμέντου Portland Ελληνικού τύπου.

Αυτή η χρήση της όξινης Ι.Τ. Μεγαλόπολης. (σε ποσοστό 15% της συνολικά παραγόμενης) αποτελεί την μοναδική μέχρι και σήμερα μαζική αξιοποίηση των παραπροϊόντων της λιγνιτικής καύσης του ενεργειακού σταθμού Μεγαλόπολης.

Τα πλεονεκτήματα^{22,75} που προκύπτουν από την χρήση της ιπτάμενης τέφρας είναι:

- 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

Επιπλέον, η συνεχιζόμενη έρευνα περιλαμβάνει και άλλους τομείς πιθανής αξιοποίησης των αερίων και στερεών καταλοίπων του ενεργειακού κέντρου Μεγαλόπολης, που δεν αναφέρονται όλοι στην παρούσα εργασία, όπως :

- αποθείωση και παρασκευή γύψου (F,G.D.)
- παραγωγή αδρανών,
- υλικά οδόστρωσης και
- υλικά εξυγίανσης υδατικών αποβλήτων.

Τελικός στόχος παραμένει η ποσοτική απορρόφηση των παραπροϊόντων του ενεργειακού κέντρου Μεγαλόπολης.

2.3 FGD (Flue Gas Desulphurisation; προϊόν αποθείωσης)

Το FGD (Flue Gas Desulphurisation) είναι γύψος ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), που προέρχεται από τη δέσμευση^{26,27}, 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 FGD μέθοδοι 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 ΑΗΣ Β της Μεγαλόπολης με το FGD που παράγεται στον ίδιο σταθμό, επιτυγχάνοντας την ασφαλή τους απόθεση. Η ετήσια παραγωγή FGD ανέρχεται περίπου σε 800.000 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 όλη η παραγόμενη ποσότητα FGD, προς το παρόν παραμένει αναξιόποιγη και αποτίθεται στο περιβάλλον σε συγκεκριμένα πεδία απόθεσης κοντά στα εργοστάσια της ΔΕΗ, προκαλώντας τόσο περιβαλλοντικό όσο και οικονομικό κόστος [26,27].

Ακόμη και η απόπλυση στοιχείων από γύψο FGD γίνεται μια μεγάλη ανησυχία τόσο σε σενάρια ευεργετικής χρήσης όσο και σε σενάρια διάθεσης αποβλήτων. Καθώς παράγονται μεγάλες ποσότητες γύψου FGD κάθε μέρα, οι ευεργετικές εφαρμογές που χρησιμοποιούν υψηλό ρυθμό γύψου FGD θα είναι μια κατάλληλη προσέγγιση για τη διαχείριση αποβλήτων (Koralegedaraetal., 2017).

Λόγω της αφθονίας του, του μεγέθους των σωματιδίων, των χημικών και φυσικών ιδιοτήτων και της υψηλής καθαρότητας, η εφαρμογή του γύψου FGD σε μαζικά δομικά υλικά είναι σίγουρα μία από τις πιο ελπιδοφόρες οδούς ανακύκλωσης για ανάκτηση SO_2 και επαναχρησιμοποίηση των υπολειμματικών στερεών αποβλήτων (Chandaraet αι. 2009). Για παράδειγμα, μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως υποκατάστατο του παραδοσιακού φυσικού γύψου στο τσιμέντο Πόρτλαντ (Chandaraetal., 2009) ή πρώτες ύλες για τη συνένωση κλίνκερ CSA (Maetal., 2013, Telesca κ.ά., 2013, Wang κ.ά. , 2013), αλλά η χρήση του γύψου FGD για τη μετέπειτα διαδικασία ανάμιξης του τσιμέντου CSA σπάνια διερευνήθηκε μέχρι σήμερα (Ioannouetal., 2014). Συνεπώς, με όλο και

μεγαλύτερο ενδιαφέρον για καθαρότερη παραγωγή, είναι πολύ σημαντικό να διερευνηθεί η δυνατότητα επαναχρησιμοποίησης γύψου FGD για οικολογική παρασκευή τσιμέντου.

Κεφάλαιο 3ο: «Εναλλακτικά τσιμέντα»

3.1 Εισαγωγή

Η διαδικασία έψησης του κλίνκερ είναι ιδανική για την εκμετάλλευση βιομηχανικών παραπροϊόντων από διάφορες παραγωγικές διαδικασίες, εξοικονομώντας έμμεσα φυσικές πρώτες ύλες. Αυτά τα παραπροϊόντα μπορούν να χρησιμοποιηθούν, συνδυαστικά με τις παραδοσιακές πρώτες ύλες, ως δευτερογενείς πρώτες ύλες ή δευτερογενή καύσιμα. Με τέτοιο τρόπο ώστε να πληρούν ταυτόχρονα τις προδιαγραφές για την ποιότητα του κλίνκερ αλλά και την προστασία του περιβάλλοντος (μειωμένες εκπομπές ρύπων, αποφυγή δημιουργίας περαιτέρω αποβλήτων) και τους όρους ασφαλείας για τη λειτουργία της βιομηχανικής μονάδας.

Παρόλα αυτά, τα αναγκαία μέτρα που πρέπει να ληφθούν για τη διαφύλαξη της ποιότητας μπορεί να περιορίσουν τα οικονομικά οφέλη μιας τέτοιας προσπάθειας. Η διεθνής πρακτική υποδεικνύει ότι αναλόγως του είδους αλλά και των αποθεμάτων των εκάστοτε δευτερογενών πρώτων υλών, επιπρόσθετες προϋποθέσεις πρέπει να επιβάλλονται κάθε φορά. Η πιθανή ύπαρξη δευτερευόντων στοιχείων, κυρίως βαρέων μετάλλων, τα οποία παρουσιάζουν και διαφορετική πτητικότητα εντός της καμίνου, πρέπει να λαμβάνονται σοβαρά υπόψη. Η πιθανότητα χρήσης αυτών μπορεί να αυξηθεί αν ικανοποιούν τις απαιτήσεις της παραγωγικής διαδικασίας του κλίνκερ και της ποιότητας αυτού.

Όπως έχουμε αναφέρει παραπάνω, η εξάντληση των φυσικών πηγών πρώτων υλών υψηλής καθαρότητας και η επείγουσα ανάγκη για διατήρησή τους, έκανε επιτακτική την αναζήτηση τρόπων και μέσων για τη χρήση υλικών χαμηλής καθαρότητας, κυρίως βιομηχανικών αποβλήτων και παραπροϊόντων αλλά και δευτερογενών καυσίμων. Παραδείγματα τέτοιων υλικών αποτελούν η χρήση ιλύων πλούσιων σε άσβεστο και ανθρακικά άλατα, προερχόμενες από τη βιομηχανία χαρτιού, ζάχαρης και λιπασμάτων, Ca(OH)_2 από μονάδες παραγωγής ακετυλενίου, σκωριών προερχομένων από τη βιομηχανία παραγωγής σιδήρου και χάλυβα, ερυθράς ιλύος από μονάδες παραγωγής αλουμινίου, ιπτάμενων τεφρών από θερμοηλεκτρικούς σταθμούς παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας βασισμένες στην καύση άνθρακα κ.α..

Μια ειδικότερη ομαδοποίηση των υλικών αυτών, σύμφωνα με τη διεθνή βιβλιογραφία, θα μπορούσε να περιλαμβάνει τις εξής κατηγορίες εναλλακτικών πρώτων υλών για την παραγωγή κλίνκερ:

- **Υποκατάστατα ασβεστούχων πρώτων υλών**

Ασβεστόλιθοι χαμηλής ποιότητας (Marginal Limestones), Σκόνη καμίνου τσιμεντοβιομηχανιών (Cement Kiln Dust), Λάσπη ανθρακικών (Carbonate Sludge), Ασβεστόχα απορρίμματα καρβιδίων (Calcium Carbide Waste)

- **Υποκατάστατα πυριτιούχων πρώτων υλών**

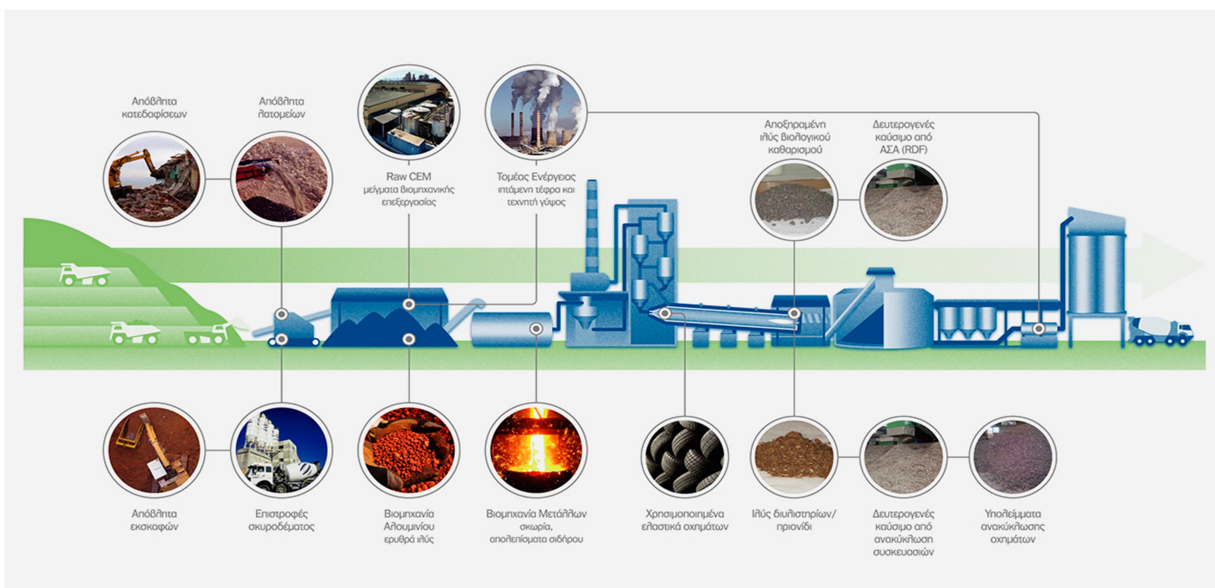
Άμμος χυτηρίου (Foundry Sand), Άμμος έκπλυσης (Sand Washings), Τέφρα φλοιού ρυζιού (Rice Husk Ash), Φλοιός ρυζιού (Paddy Husk), Απόβλητα και στείρα προερχόμενα από την εκμετάλλευση και επεξεργασία ορυκτών και μεταλλευμάτων (Ore Rejects and Mineral Tailings).

- **Υποκατάστατα αργιλόχων πρώτων υλών**

Υπολείμματα καταλυτών (Catalyst Fines), Τέφρα πυθμένα (Bottom Ash), Λιμνάζουσα τέφρα (Ponded Ash), Απορρίμματα διεργασιών παραγωγής λιγνίτη (Coal Processing Wastes), Ερυθρά ιλύς (Red Mud), Βασάλτης (Basalt Rock).

- **Υποκατάστατα με συνδυαστική δράση αναλόγως της χημικής τους σύστασης**

Ιπτάμενες Τέφρες (Fly Ashes), Μεταλλουργικές σκωρίες (Mineral Slags), Σκωρίες υψικαμίνων (Blast Furnace Slag), Μίγματα σκωριών υψικαμίνων και σκωριών μεταλλακτών (Blast Furnace Slag and Converter Slag Mixtures), Μίγματα σκωρίας υψικαμίνου από την παραγωγική διαδικασία διαφόρων μετάλλων (π.χ. Βαρίου-Μαγγανίου) (Blast Furnace Slag Mixtures), Φωσφορούχες σκωρίες καμίνων (Phosphorus Furnace Slag), Βιτουμενιούχοι σχιστόλιθοι (Oil Shales).



Εικόνα 3.1 Χρήση εναλλακτικών πρώτων υλών και καυσίμων. Πηγή Τιτάν Α.Ε.

3.2 Εναλλακτικά τσιμέντα

Εξαιτίας της συνεχούς 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:

- I. Κλίνκερ υψηλής δραστηριότητας βελίτη τσιμέντου Portland (RBPC)
- II. Ανθρακωμένα κλίνκερ πυριτικού ασβεστίου (CCSC)
- III. Οξειδία μαγνησίου που προέρχονται από πυριτικά μαγνησίου (MOMS)
- IV. Κλίνκερ Belite-Ye'elimite-Ferrite (BYF)
- V. Κλίνκερ Belite-Ye'elimite-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 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 ⁴²

Οι υπόλοιπες προσπάθειες (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 θειο-αργιλικού-ασβεστίου (CSA), η οποία είχε αναπτυχθεί κυρίως στην Κίνα στις αρχές της δεκαετίας του 1970. Η έννοια του CCSC είναι γνωστή στους ακαδημαϊκούς κύκλους, αλλά μόλις τώρα ξεκίνησε να αναπτύσσεται σε ένα σχετικά μικρή βιομηχανική κλίμακα, 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 μέχρι τώρα, αλλά, λόγω της θεωρητικής δυνατότητάς της να μειώσει σημαντικά τις εκπομπές CO₂, εάν αναπτυχθεί μια επαρκώς ενεργειακά αποδοτική διαδικασία παραγωγής, θα επεκταθεί και βιομηχανικά. ⁴²

3.3 Κλίνκερ υψηλής δραστηριότητας βελίτη τσιμέντου Portland (RBPC)

Τα RBPC ανήκουν στην ίδια οικογένεια με το OPC όσον αφορά την ορυκτολογία κλίνκερ, δηλαδή ανήκουν στο σύστημα C2S-C3S-C3A-C4AF. 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 C3S απαιτεί σαφώς περισσότερη ενέργεια και εκπέμπει περισσότερο RM-CO₂ (Raw-Materialsderived) από το C2S. Η παραγωγή RBPC συνεπώς οδηγεί σε χαμηλότερη ειδική κατανάλωση ενέργειας και εκπομπές CO₂ και έχει επίσης το πρόσθετο πρακτικό πλεονέκτημα ότι απαιτεί λιγότερο ασβέστιο υψηλής ποιότητας (χαμηλής πυριτίας) ως πρώτη ύλη⁴³.

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°C, που είναι περίπου 100°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% SO₃ 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 αλίτη⁴².

Τα τσιμέντα RBPC παρουσιάζουν, συνήθως, παρόμοιους χρόνους πήξης, χαμηλότερες απαιτήσεις νερού, καλύτερη συμβατότητα με τους περισσότερους μειωτές νερού (κυρίως λόγω χαμηλότερων περιεκτικότητας σε C3A), χαμηλότερη ανάπτυξη θερμότητας και αύξηση της πρώιμης αντοχής, αλλά μεγαλύτερη μεταγενέστερη ηλικιακή αντοχή και χαμηλότερη συρρίκνωση σε σύγκριση με τα OPCs. Έχει, επίσης, βρεθεί ότι έχουν καλύτερη ανθεκτικότητα σε θειικά και χλωρίδια για το RPBC, 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 σύγκριση της απόδοσης των τσιμέντων, γενικά, γίνεται σε τυπικές δοκιμές, σε σταθερή θερμοκρασία (20°C σύμφωνα με τα κινεζικά και τα ευρωπαϊκά πρότυπα).

Αλλά, σε πραγματικές εφαρμογές, η θερμοκρασία του σκυροδέματος μπορεί να μεταβάλλεται 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 θερμότητα ενυδάτωσης, η οποία οφείλεται κυρίως στο γεγονός ότι η θερμότητα 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 ισοδύναμη 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 ενθλάκωση 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 κλίματα⁴⁴.

Η πρώτη επιτυχημένη χρήση του RBPC στην Κίνα, αφορούσε την τρίτη φάση του Three Gorges Hydropower Project (TGP). Αυτό 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)⁴⁵.

3.4 Ανθρακωμένα 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,

σηματίζοντας 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 (carbon ation hardenin gprocess) 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 (CaSiO_3 , CS), μπορούν να ενανθρακώνονται πολύ γρήγορα σε σχέση καθαρό αέριο CO_2 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 συνδετικά 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 κάποιον κόστος κεφαλαίου. Υπάρχουν επίσης μη αμελητέες λειτουργικές δαπάνες, επειδή, αν και συνήθως δεν απαιτείται θέρμανση εξαιτίας της εξώθερμης αντίδρασης ενανθράκωσης, η απομάκρυνση υδρατμών (με συμύκνωση) από την πλούσια σε κυκλοφορία ατμόσφαιρα CO_2 απαιτεί ψύξη⁴⁶.

Τα σημαντικότερα πλεονεκτήματα της τεχνολογίας των CCSC είναι τα παρακάτω:

- Οι χαμηλές εκπομπές CO_2 της διαδικασίας παραγωγής τσιμέντου λόγω της χαμηλής περιεκτικότητας σε ασβέστιο του κλίνκερ, γεγονός που οδηγεί σε εκπομπές CO_2 κατά κανόνα περίπου 30% χαμηλότερες από ό, τι για την παραγωγή OPC.
- Η απορρόφηση μιας μεγάλης πρόσθετης ποσότητας CO_2 κατά τη διάρκεια της σκλήρυνσης (ισοδύναμη ουσιαστικά με το σύνολο του RM-CO_2 που απελευθερώνεται από την πύρωση του ανθρακικού ασβεστίου στην τροφοδοσία καμίνου CCSC).
- 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.

- 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 ,σαφώς, αυστηροί περιορισμοί στην εφαρμογή του CCSC. Είναι κατάλληλο, κυρίως, για την κατασκευή προκατασκευασμένων αντικειμένων που δεν πρέπει να έχουν πολύ μεγάλη εγκάρσια διατομή, ώστε να επιτρέπει 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 θεικών⁴⁶

3.5 Οξείδια μαγνησίου που προέρχονται από πυριτικά μαγνησίου(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 (MgCO₃) αλλά πρέπει να σημειωθεί ότι αυτή η διαδικασία απελευθερώνει μεγάλο μέρος του CO₂ διότι ο καθαρός μαγνησίτης περιλαμβάνει περίπου 52% RM-CO₂κατά βάρος, ο οποίος απελευθερώνεται μαζί με το CO₂ 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 περιβάλλοντα⁴⁷.

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) διανεμόνται 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.IP από τη Novacem αγοράστηκε από μια αυστραλιανή εταιρεία, Calix, έτσι ώστε τα δεδομένα της Novacem δεν είναι επί του παρόντος ανοικτά για δημόσια έλεγχο⁴⁸⁻⁴⁹.

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)⁵⁰.

3.6 Κλίνκερ Belite-Ye'elimite-Ferrite (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, C₄A₃S) - αυτή είναι η κύρια φάση των κλίνκερ CSA.

Η Ferrite (αλουμίνιο-φερρίτη του ασβεστίου, καμερλερυρίτη, C₄AF) - 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 OPC⁵¹.

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" (C5S2Š) (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 περίπτωση⁵².

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, CaCO₃) 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 CO₂ τους. Πολύ πάνω από το ήμισυ του CO₂ που εκπέμπεται από τις καμίνους OPC είναι το RM-CO₂ 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-CO₂ 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 ασβεστόλιθου⁵³.

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 άλλη άποψη, 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 E.E. 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 ατμόσφαιρα⁵⁴.

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 προσμείξεων. 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 ⁵⁵.

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 εντριγκίτη 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 Portland⁵⁶.

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 αντιδραστική και η BCT⁵⁷, η οποία χρησιμοποιεί την περίσσεια θεικού άλατος στο κλίνκερ με τη μορφή τερνεσίτη ($2C_2S \cdot CS$), μια φάση διαφορετική από την βελίτη, η οποία μπορεί να θεωρηθεί στο πλαίσιο αυτό ως ένα είδος βελίτη που ενσωματώνει περίσσεια θεικού 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. Όμως, 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 ΕΕ⁵¹.

3.7 Κλίνκερ Belite-Ye'elimité-Ternesite (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 βελίτη⁵⁷.

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 τερνεσίτου μπορεί επίσης να στοχεύει στη συνένωση των ανεπιθύμητων οξειδίων του θείου που προκύπτουν από την καύση φθηνότερων «ξινών» 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 $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-SO}_3$ ⁵⁸. Τα ανόργανα άλατα που υπάρχουν στο κλίνκερ περιλαμβάνουν τα C4A3Š, C2S, C12A7, CA, CS και C4AF, αν και τα αργιλικά υπερτερούν. Ο τερνεσίτης, C5S2Š, ο οποίος επίσης βρίσκεται μέσα σε αυτό το σύστημα, είναι μια φάση συμβατή με γελιμίτη (C4A3Š) και βελίτη (C2S). Βρίσκεται κυρίως στην κρούστα που καλύπτει τις περιοχές των τσιμεντοκαμίνων Portland όπου η θερμοκρασία δεν είναι υψηλότερη από 1250°C και ως μειωμένη συνιστώσα σε 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°C και έπειτα ψύχεται με σταδιακή μείωση της θερμοκρασίας στους 800°C. Πέραν των πρόσφατων θερμοδυναμικών προβλέψεων και της εμπειρικής παρατήρησης, εάν ελέγχεται η ατμόσφαιρα (μερική πίεση SO₂ και O₂) και η θερμοκρασία, τα κλίνκερ σουλφοαλουμινικού αργιλίου και τερνεσίτου μπορούν να παραχθούν εύκολα σε μια διαδικασία ενός σταδίου σε θερμοκρασίες άνω των 1200°C⁵⁹.

Αν και ο τερνεσίτης θεωρείται παραδοσιακά ως υδραυλικά ανενεργός και δεν έχει τεχνολογικό ενδιαφέρον, πρόσφατες μελέτες έχουν δείξει ότι ενεργοποιείται από άμορφο AH₃. Ενυδατώνει, τότε, με την παρουσία τους, αποδίδοντας ettringite 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. Ο Strätlingite μπορεί επίσης να σχηματίζεται με ή αντί της C-S-H. Η διαλυτότητα του άμορφου υδροξειδίου του αργιλίου σε νερό στους 25°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 $CaO-Al_2O_3-SiO_2-Fe_2O_3-CaSO_4$ ⁶⁰.

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, $Ca_5(SiO_4)_2SO_4$. 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 ($Ca_5(PO_4)_2SiO_4$). Ωστόσο, στα πυριτοκαρβοξυλικά, πυριτικές και φωσφορικές ομάδες κατανομούνται τυχαία και στους δύο τύπους τετραεδρικών θέσεων. Άλλοι χημικοί εκπρόσωποι περιλαμβάνουν κάδμιο υποκατεστημένο με ασβέστιο, GeO_4 με SiO_4 και, με την κατάλληλη αντιστάθμιση σθένους, έχει παρατηρηθεί επίσης νάτριο 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 οξειδωση του διοξειδίου του θείου προς το τριοξείδιο του θείου SO₃ και η μεταφορά του SO₃ από την ατμόσφαιρα του καμίνου προς τη στερεή φάση είναι απαραίτητες σε αυτές τις περιπτώσεις για την παροχή του απαραίτητου θείου για το σχηματισμό τερνεσίτη⁶¹.

Η κρυσταλλική δομή ταυτοποιήθηκε αρχικά το 1960 ,από τους Sundious και Peterson στα τοιχώματα κλιβάνων τσιμέντου, ενώ αργότερα το 1972 ο Pryce αναγνώρισε τον τερνεσίτη σε αποθέσεις στα τοιχώματα κλίβανου ασβέστη στην περιοχή κοντά στη φλόγα όπου η θερμοκρασία ήταν ~1100°C⁸²

Γενικά στοιχεία για τον τερνεσίτη

Φυσικές ιδιότητες τερνεσίτη

Τύπος :Ca₅(SiO₄)₂(SO₄)

Χρώμα: απαλό μπλε, καφέ, ανοιχτό πράσινο, άχρωμος

Σκληρότητα:4½ - 5 on Mohs scale

Κρυσταλλική δομή: Ορθορομβική

Ονοματολογία: Από τον συλλέκτη Bernd Ternes του Mayen, Γερμανία, ο οποίος βρήκετο ορυκτό και έδωσε δείγματα αυτού για μελέτη. Ο κος Ternes ήταν ειδικός για τα ορυκτά στην περιοχή Eifel της Γερμανίας.

Οπτικά στοιχεία του τερνεσίτη

Type: Biaxial (-)

RI values: $n_{\alpha} = 1.630$ $n_{\beta} = 1.637$ $n_{\gamma} = 1.640$

Max Birefringence: $\delta = 0.010$

Χημικά στοιχεία του τερνεσίτη

Formula: $\text{Ca}_5(\text{SiO}_4)_2(\text{SO}_4)$

Στοιχεία καταχωρημένα: Ca, O, S, Si

Κρυσταλλική δομή του τερνεσίτη

Κρυσταλλογραφικό σύστημα: Ορθορομβική, Class (H-M):*mmm (2/m 2/m 2/m)* – διπυραμικός, Space Group:*Pnma*, Παράμετροι πλέγματος: $a = 6.863 \text{ \AA}$, $b = 15.387 \text{ \AA}$, $c = 10.181 \text{ \AA}$, Ratio: $a:b:c = 0.446 : 1 : 0.662$ Unit Cell V: $1,075.12 \text{ \AA}^3$ (Calculated from Unit Cell)

Γενικά, δεν αποτελεί κίνδυνο για την υγεία του ανθρώπου.

Σχετικά ορυκτά

9.AH.05 Imoriite-(Y)	$\text{Y}_2[\text{SiO}_4][\text{CO}_3]$	Tric.
9.AH.10 Tundrite-(Ce)	$\text{Na}_2\text{Ce}_2\text{Ti}(\text{SiO}_4)(\text{CO}_3)_2\text{O}_2$	Tric. 1 : <i>P1</i>
9.AH.10 Tundrite-(Nd)	$\text{Na}_2(\text{Nd,Ce})_2\text{Ti}(\text{SiO}_4)(\text{CO}_3)_2\text{O}_2$	
9.AH.15 Spurrite	$\text{Ca}_5(\text{SiO}_4)_2(\text{CO}_3)$	Mon.
9.AH.25 Britholite-(Ce)	$(\text{Ce,Ca})_5(\text{SiO}_4)_3\text{OH}$	Hex. <i>6/m : P6₃/m</i>
9.AH.25 Britholite-(Y)	$(\text{Y,Ca})_5(\text{SiO}_4)_3\text{OH}$	Hex. <i>6/m : P6₃/m</i>
9.AH.25 Chlorellestadite	$\text{Ca}_5(\text{SiO}_4)_{1.5}(\text{SO}_4)_{1.5}\text{Cl}$	Hex. <i>6/m : P6₃/m</i>
9.AH.25 Fluorbritholite-(Ce)	$(\text{Ce,Ca})_5(\text{SiO}_4)_3\text{F}$	Hex. <i>6/m : P6₃/m</i>
9.AH.25 Fluorellestadite	$\text{Ca}_5(\text{SiO}_4)_{1.5}(\text{SO}_4)_{1.5}\text{F}$	Hex.
9.AH.25 Hydroxyllestadite	$\text{Ca}_5(\text{SiO}_4)_{1.5}(\text{SO}_4)_{1.5}(\text{OH})$	Hex. <i>6/mmm (6/m 2/m 2/m) : P6₃/mcm</i>
9.AH.25 Mattheddleite	$\text{Pb}_5(\text{SiO}_4)_{1.5}(\text{SO}_4)_{1.5}(\text{Cl,OH})$	Hex. <i>6/m : P6₃/m</i>
9.AH.25 Tritomite-(Ce)	$\text{Ce}_5(\text{SiO}_4, \text{BO}_4)_3(\text{OH, O})$	
9.AH.25 Tritomite-(Y)	$\text{Y}_5(\text{SiO}_4, \text{BO}_4)_3(\text{O, OH, F})$	
9.AH.25 Fluorcalciobritholite	$(\text{Ca,REE})_5(\text{SiO}_4, \text{PO}_4)_3\text{F}$	Hex. <i>6/m : P6₃/m</i>
9.AH.25 Fluorbritholite-(Y)	$(\text{Y,Ca})_5(\text{SiO}_4)_3\text{F}$	Hex. <i>6/m : P6₃/m</i>

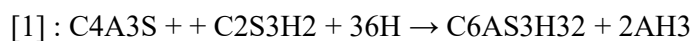
References for Ternesite: Reference List: Irran, E. (1995): Ternesit, $\text{Ca}_5(\text{SiO}_4)_2\text{SO}_4$, ein neues Mineral vom Bellerberg. Diplomarbeit, Universität Wien, Formal-

3.7 Θείο αργιλικά τσιμέντα (CSA)

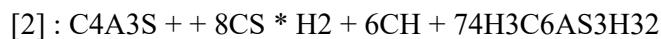
(Ταχεία αντοχή με χαμηλό αποτύπωμα άνθρακα)

Τα τσιμέντα σουλφοαλουμινικού ασβεστίου αναπτύχθηκαν ουσιαστικά στην Κίνα τη δεκαετία του 1970. Σχεδιάστηκαν από την Ακαδημία Οικοδομικών Υλικών της Κίνας (*Building Materials Academy CBMA*). Προορίζονταν για την κατασκευή αυτοτροφοδοτούμενων σκυροδέματος λόγω των ιδιοτήτων διόγκωσης τους. Αποτελούν γνωστές εναλλακτικές λύσεις έναντι του OPC. Τα σουλφοαλουμινικά τσιμέντα περιέχουν ως κύριο συστατικό τις φάσεις τους (C_2S), το θειικό αργιλιοειδές ή τετρα-ασβέστιο (C_4A_3S) και το γύψο (CS^-H_2) ως κύριοι συστατικοί τους (Chatterjee 2002). Όταν το τσιμέντο CSA ενυδατώνεται, σχηματίζεται ettringite ($C_6A S^- 3H_32$) σύμφωνα με τις ακόλουθες αντιδράσεις (Odler, 2000):

Απουσία υδροξειδίου του ασβεστίου:



Παρουσία υδροξειδίου του ασβεστίου:



Είναι γνωστό ότι η μικροδομή του εντριγκίτη εξαρτάται έντονα από την παρουσία ασβέστου (Mehta, 1973). Ο εντριγγίτης που παράγεται από την αντίδραση στην εξ. [2] είναι επεκτατική και αυτή η ιδιότητα εκμεταλλεύεται σε ειδικές εφαρμογές όπως το ανθεκτικό στη συστολή και το αυτοσκληρυντικό τσιμέντο (Su et al., 1992). Εντριγγίτης που σχηματίζεται απουσία ασβέστου από την αντίδραση στην εξ. [1] είναι μη επεκτατικός και παράγει υψηλή πρώιμη αντοχή σε τσιμεντοειδή συστήματα (Beretka et al., 1997).

Είναι μια κλάση ειδικών τσιμέντων που περιλαμβάνονται στην οικογένεια των τσιμέντων ταχείας πήξης. Το τσιμέντο ταχείας πήξης χρησιμοποιείται σε πολλές εφαρμογές, όπως γέφυρες γεφυρών, διαδρόμους αεροδρομίων, διαστρωμάτωση δρόμων, πεζοδρόμια κλπ., όπου απαιτείται, δηλαδή, ταχεία ανάπτυξη αντοχής. Επιπρόσθετα, τσιμέντα CSA χρησιμοποιούνται μερικές φορές σε σκυρόδεμα αντισταθμιζόμενη από συρρίκνωση με ανάμειξη με τσιμέντο Portland και για ελεγχόμενα υλικά χαμηλής αντοχής (CLSM), που χρησιμοποιούνται για το σκάψιμο στην οπίσθια πλήρωση των τάφρων.

Πλεονεκτήματα των τσιμέντων CSA:

- **Ταχεία αύξηση δύναμης**

Το κύριο πλεονέκτημα των τσιμέντων CSA είναι ότι το σκυρόδεμα που κατασκευάζεται με CSA αντί τσιμέντου Portland συχνά επιτυγχάνει θλιπτικές αντοχές άνω των 5000 psi (351.55 Kg/cm²) σε 24 ώρες. Είναι δυνατό να επιτευχθεί αντοχή 28 ημερών σε 24 ώρες. Αυτός είναι ο κύριος λόγος που χρησιμοποιούνται σε ορισμένες εφαρμογές, αντί για το συνηθισμένο τσιμέντο* Portland (OPC). Το γρήγορο κέρδος αντοχής είναι ζωτικής σημασίας σε περιπτώσεις, όπου ένας διάδρομος αεροδρομίου, μια επισκευή γέφυρας ή ένας αυτοκινητόδρομος που έχει υποστεί ζημιά πρέπει να επαναλειτουργήσουν σε πολύ μικρό χρονικό διάστημα.

*Το τριπυριτικό ασβέστιο (C₃S) είναι η ένωση που ευθύνεται για την πρόωρη αύξηση της αντοχής στο τσιμέντο Portland. Η άλλη ένωση, το δισιλικό ασβέστιο (C₂S), σχηματίζεται πιο αργά και είναι υπεύθυνο για την μακροχρόνια αντοχή. Το C₃S αποτελεί περίπου το 50-60% της σύνθεσης τσιμέντου Portland, ενώ το C₂S παράγει ένα μικρότερο κλάσμα OPC, γενικά γύρω στο 18-20%.

- **Αποτύπωμα χαμηλού άνθρακα**

Ένα άλλο βασικό πλεονέκτημα είναι ότι τα κλίνκερ CSA έχουν θερμοκρασία έψησης περίπου 1250 °C (2250 °F). Τα κλίνκερ Portland (OPC), αντίστοιχα, έχουν θερμοκρασία έψησης περίπου 1500 °C (2700 °F). Από μόνο του αυτό το γεγονός τα συγκαταλέγει στα σημαντικά πιο πράσινα τσιμέντα. Το κλίνκερ CSA που προκύπτει είναι μαλακότερο από το κλίνκερ OPC, άρα απαιτείται λιγότερη ενέργεια για την άλεση του.

Η βιομηχανία τσιμέντου αντιπροσωπεύει ένα μικρό αλλά σημαντικό ποσοστό των συνολικών παγκόσμιων εκπομπών διοξειδίου του άνθρακα. Η χημική μετατροπή ασβεστόλιθου σε οξείδιο του ασβεστίου αποκαλύπτει την εγγενή παραγωγή διοξειδίου του άνθρακα. Για κάθε 1000 kg τριπυριτικού ασβεστίου (C₃S) που παράγεται από ασβεστόλιθο, προκύπτουν 579 kg CO₂ που εκλύεται αποκλειστικά από τη χημική αντίδραση, ανεξάρτητα από τη χρησιμοποιούμενη διαδικασία ή την απόδοση καυσίμου. (*Green Cities Competition. "Green Cement: Finding a solution for a sustainable cement industry", Department of Civil and Environmental Engineering, University of California at Berkeley. April 22th, 2007. John Anderson*).

Όπως προκύπτει από την ανάλυση των πηγών εκπομπής CO₂, η χημική μετατροπή του ασβεστόλιθου σε οξείδιο του ασβεστίου συμβάλλει στο 48% περίπου των εκπομπών CO₂ που παράγονται στην παραγωγή συνηθισμένου τσιμέντου Portland. Η καύση ορυκτών καυσίμων για την επίτευξη των υψηλών θερμοκρασιών καμίνου αντιπροσωπεύει επιπλέον το 42%. Τελικά, το 90% των εκπομπών CO₂ συνδέεται άμεσα με τη χημική μετατροπή του ασβεστόλιθου σε τσιμέντο.

Αντίθετα, η παραγωγή 1000 kg CSA έχει ως αποτέλεσμα την έκλυση μόνο 216 kg CO₂, μείωση περίπου 62% σε σχέση με το OPC. Αυτή η μείωση είναι πολύ μεγαλύτερη από αυτή που επιτυγχάνεται με τη χρησιμοποίηση ποζολάνης, που παράγεται από βιομηχανικά απόβλητα, ως αντικατάσταση του OPC, όπως η ιπτάμενη τέφρα και η σκωρία υψικαμίνου, τα οποία χρησιμοποιούνται συχνά για να αντικαταστήσουν μόνο περίπου το 10% έως 30% του τσιμεντοπολτού. Το σκυρόδεμα που κατασκευάζεται με 100% CSA είναι 2 έως 6 φορές πιο πράσινο από το OPC, το οποίο είχε σημαντική ποσότητα τσιμέντου που αντικαταστάθηκε με ποζολάνες, τις λεγόμενες «πράσινες» ποζολάνες (ιπτάμενη τέφρα και σκωρία).

Στην πραγματικότητα, τα τσιμέντα CSA είχαν τις χαμηλότερες εκπομπές άνθρακα από εννέα εναλλακτικά τσιμέντα, όπως αυτά με μαγνησία (τσιμέντα Sorel), με μετά πυριτικό νάτριο (ύαλο γυαλί) και τσιμέντα αργιλικού ασβεστίου.

- **Χαμηλότερη αλκαλικότητα**

Τα κύρια συστατικά του τσιμέντου CSA φαίνονται στον παρακάτω πίνακα:

C4A3S	Ettringite	Anhydrous calcium sulfoaluminate	4CaO·3Al ₂ O ₃ ·CaSO ₄
C2S	Belite	Dicalcium silicate	2CaO·SiO ₂
Di-hydrate	Gypsum	Gypsum calcium sulfate	CaSO ₄ ·2H ₂ O

Το τσιμέντο CSA δεν σχηματίζει κανένα ελεύθερο ασβέστη, όπως το τσιμέντο Portland. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα χαμηλότερη περιεκτικότητα σε αλκάλια. Το pH του CSA βρίσκεται στα 10.5-11 ενώ το Portland έχει pH 13 (είναι 100 έως 300 φορές περισσότερο αλκαλικό από το τσιμέντο CSA). Έτσι, η αντίδραση αλκαλίου-πυριτίου μειώνεται καθιστώντας το κατάλληλο προϊόν για να συνδυαστεί με ίνες γυαλιού και υποκατάστατα άμμου (γυαλί). Το τσιμέντο CSA δεν λειτουργεί ή δεν συνεργάζεται σχεδόν καθόλου με την ποζολάνη, όπως ο καπνός, η ιπτάμενη τέφρα, η μετακαολίνη κλπ. Αυτές οι προσθήκες θα είχαν αρνητικό αποτέλεσμα, επειδή δεν υπάρχει ελεύθερος ασβέστης. Η χαμηλή αλκαλικότητα ελαχιστοποιεί φυσικά την πιθανότητα αντίδρασης αδρανών

αλκαλίων. Αυτό είναι σημαντικό όταν χρησιμοποιείται γυαλί στο σκυρόδεμα και το σκυρόδεμα εκτίθεται σε υγρασία.

- **Χαμηλή Συρρίκνωση**

Τα τσιμέντα CSA ενισχύονται, γρηγορότερα από το OPC και παρουσιάζουν πολύ χαμηλά χαρακτηριστικά συρρίκνωσης. Αυτό οφείλεται σε δύο λόγους. Ο πρώτος είναι ότι το CSA απαιτεί περίπου 50% περισσότερο νερό από το τσιμέντο Portland για σωστή ενυδάτωση. Η ελάχιστη συνιστώμενη αναλογία νερού προς τσιμέντο (w / c) είναι 0,55, ενώ με OPC είναι περίπου 0.4. Το μεγαλύτερο μέρος του νερού ανάμιξης καταναλώνεται για ενυδάτωση με αποτέλεσμα λιγότερη περίσσεια νερού να είναι διαθέσιμη για να προκαλέσει προβλήματα συρρίκνωσης. Ο δεύτερος λόγος είναι ότι το πολύ γρήγορο κέρδος δύναμης μπορεί να αποτρέψει τις ρωγμές συρρίκνωσης. Αυτό συμβαίνει διότι η αντοχή του σκυροδέματος αυξάνεται ταχύτερα από ό, τι οι τάσεις συρρίκνωσης του σκυροδέματος. Ωστόσο, εάν χρησιμοποιούνται λόγοι w / c κάτω από 0,35, μπορεί να συμβεί σημαντική συρρίκνωση. Έτσι μπορεί να δημιουργηθούν μεγάλες ρωγμές και αποχρωματισμός. Τα τσιμέντα CSA έχουν αυστηρή ελάχιστη απαίτηση νερού που δεν πρέπει να αγνοηθεί.

- **Συντομότερο χρόνο ωρίμανσης**

Η ωρίμανση με CSA είναι σημαντική. Οι διάρκειες υγρής ωρίμανσης, συχνά, μετριοούνται σε ώρες,, όχι ημέρες ή εβδομάδες. Η βέλτιστη ενυδάτωση και η σταθερότητα της πλάκας επιτυγχάνονται όταν το σκυρόδεμα CSA διατηρείται υγρό για τουλάχιστον 3 έως 4 ώρες μετά τη χύτευση. Κατά την αρχική φάση ενυδάτωσης, το σκυρόδεμα απαιτεί υγρασία και η ταχεία αντίδραση παράγει σημαντική θερμότητα. Αν δεν υπάρχει επαρκής υγρασία κατά τη διάρκεια της ωρίμανσης, είναι δυνατή η δημιουργία ρωγμών και κυρτών. Όταν η υγρασία παρέχεται μέσω της λιπάνσεως ή της επανειλημμένης διαβροχής κατά τις πρώτες λίγες ώρες, διατηρείται και εξασφαλίζεται η μακροχρόνια σταθερότητα και αντοχή.

- **Άμεση αντικατάσταση τσιμέντου Portland**

Θα μπορούσαμε να πούμε ότι τα τσιμέντα CSA μπορούν και πρέπει να χρησιμοποιηθούν άμεσα, ως 100% αντικαταστάτες του τσιμέντου Portland. Επειδή η CSA δεν αντιδρά με τις ποζολάνες, δεν χρειάζονται καθόλου για την επίτευξη υψηλών αντοχών. Αυτό απλοποιεί τον σχεδιασμό του μείγματος της φαρίνας και στην συνέχεια του κλίνκερ. Το μόνο που χρειάζεται είναι η αντικατάσταση του 100% του τσιμεντοειδούς υλικού στον τρέχοντα σχεδιασμό του μείγματος,

εξαλείφοντας τις ποζολάνες. Η χρήση ποζολάνης με τσιμέντα CSA μπορεί να αποδυναμώσει το σκυρόδεμα, οπότε είναι καλύτερο να μην τα χρησιμοποιήσετε καθόλου.

Οι υπέρ-πλαστικοποιητές, ειδικά τα πολυκαρβοξυλικά και οι τροποποιητές ιξώδους, λειτουργούν το ίδιο καλά με τα CSA τσιμέντα, όπως και με το τσιμέντο Portland. Άλλες προσμίξεις όπως, τα πυριτικά υγρά ή οι παράγοντες επισημάνσεως, δεν είναι απαραίτητα, δεν θα λειτουργούν ή δεν είναι συμβατά με τσιμέντα CSA. Οι συμβατικοί επιβραδυντές τσιμέντου δεν είναι συμβατοί. Μόνο ειδικά πρόσθετα επιβράδυνσης με βάση το κιτρικό οξύ για τσιμέντα CSA θα λειτουργήσουν.

- **Προβληματισμοί χρώματος**

Το τσιμέντο CSA διατίθεται μόνο σε ανοιχτόχρωμο χρώμα. Το λευκό δεν είναι διαθέσιμο. Είναι συμβατά με χρωστικές ουσίες από σκυρόδεμα και μπορούν να βαφούν και να λεκιαστούν με οξύ ακριβώς όπως τα τσιμέντα Portland. Τα διακοσμητικά συσσωματώματα, το μέταλλο και το γυαλί είναι όλα συμβατά, έτσι ώστε να είναι δυνατή η τοποθέτηση ειδικών ειδών και η εκτεθειμένη εμφάνιση.

- **Κόστος**

Ενώ το γρήγορο κέρδος αντοχής, η υψηλή "πράσινη" αξία και η χαμηλή συρρίκνωση είναι πολύτιμα στοιχεία, τέτοια υψηλή απόδοση έρχεται σε ακριβή τιμή. Κατά μέσο όρο, ένα σακί 40 Kg λευκό CSA μπορεί να κοστίσει πάνω από δύο φορές περισσότερο από ένα σακί 9443 Kg λευκό τσιμέντο Portland. Κάνοντας, όμως, σκυρόδεμα που κερδίζει αντοχή πολύ γρήγορα, είναι άσκοπο, εάν η όλη διαδικασία παραγωγής δεν είναι βελτιστοποιημένη.

Τέλος, τα τσιμέντα CSA είναι πολύ πιο ευαίσθητα στη θερμοκρασία, στις w / c αναλογίες, στις αντικαταστάσεις ποζολάνης και άλλα. Τα πάντα συμβαίνουν ταχύτερα, οπότε αν είναι ζεστό και δεν χρησιμοποιείτε το σωστό επιβραδυντή, το μεγαλύτερο μέρος του σκυροδέματος που μόλις δημιουργήθηκε θα μπορούσε να γίνει μια συμπαγής μάζα μόλις τοποθετηθεί. Στις καλοκαιρινές θερμοκρασίες, (πάνω από 27-30 ° C), το μη επιβραδυνόμενο σκυρόδεμα CSA που κατασκευάζεται με ένα w / c 0,35 μπορεί να πήξει σε μόλις 5 λεπτά. Με το σωστό επιβραδυντή μπορεί να παραταθεί σε 15 με 20 λεπτά του χρόνου εργασίας, με λίγα λεπτά πριν από τη ρύθμιση. Ενώ αυτό φαίνεται πολύ σύντομο σε σύγκριση με το σκυρόδεμα με βάση το OPC, η χρήση του CSA απαιτεί μια καλά οργανωμένη διαδικασία ανάμιξης, καθαρισμού και χύτευσης. Μας αναγκάζει να γίνουμε αποδοτικοί και οργανωμένοι.

Αυτά τα κλασικά σουλφο-αλουμινικά τσιμέντα ασβεστίου που βασίζονται σε ουδέτερο (C_4A_3S) με μικρότερες ποσότητες C_2S και C_4AF , θα πρέπει να παράγουν χαμηλότερες εκπομπές CO_2 σε σχέση με τις πρώτες ύλες από το OPC. Στην πραγματικότητα, δεδομένου ότι η θερμική ενέργεια χρησιμοποιείται κυρίως για την πύρωση ασβεστόλιθου, η μείωση της περιεκτικότητας σε ασβεστόλιθο στην τροφοδοσία κλιβάνου δημιουργεί παρόμοια μείωση της ενέργειας που απαιτείται για την ψύξη. Επομένως, η σύνθεση της CSA επιτρέπει μια παραγωγική διαδικασία που μπορεί να θεωρηθεί περισσότερο «φιλική προς το περιβάλλον» από αυτή της OPC, διότι:

- μειώνεται η ποσότητα ασβεστόλιθου στις πρώτες ύλες του κλιβάνου, με αποτέλεσμα να μειώνονται τόσο οι εκπομπές διοξειδίου του άνθρακα όσο και οι εκπομπές διοξειδίου του άνθρακα που προέρχονται από πρώτες ύλες.
- οι μέγιστες θερμοκρασίες σύνθεσης είναι τουλάχιστον $100^\circ C$ χαμηλότερες από τις απαιτούμενες ($1.400-1.500^\circ C$) για OPC.
- Το κλίνκερ είναι ευκολότερο να αλέθεται (δηλ. απαιτείται λιγότερη ενέργεια για την άλεση) (Glasser and Zhang, 2001).
- τα βιομηχανικά απόβλητα και τα δευτερογενή προϊόντα μπορούν να επαναχρησιμοποιηθούν ευκολότερα ως πρώτες ύλες (Ambroise and Pera, 2008, Zhang et al., 1999).

Επομένως, τα τσιμέντα CSA λαμβάνουν αυξημένη προσοχή (Gartner, 2004). Σε σύγκριση με το alite, το οποίο απελευθερώνει $0,578 g CO_2$ ανά g της φάσης τσιμεντοποίησης όταν κατασκευάζεται από ασβεστίτη και σίλικα, το κλίνκερ σουλφοαλουμινικού ασβεστίου απελευθερώνει μόλις $0,216 g CO_2$ ανά g φάσης τσιμέντου, όταν κατασκευάζεται από ασβεστόλιθο, αλουμίνα και ανυδρίτη. Ωστόσο, η παραγωγή της παρέμεινε σταθερή σε περίπου 1,2-1,3 εκατομμύρια τόνους από το 2004 στην Κίνα (Diao, 2008). Ένας από τους κύριους λόγους είναι ότι απαιτείται μεγαλύτερη ποσότητα αλουμινίου στην πρώτη ύλη για την παραγωγή του CSA, γεγονός που καθιστά πιο δαπανηρή την παραγωγή του από το OPC και συνεπώς το έχει περιορίσει σε διάφορες εφαρμογές «εξειδικευμένων» που χρησιμοποιούν ειδικές ιδιότητες όπως ταχεία σκλήρυνση ή αυτοσκληρυνόμενη (ανάλογα με τη σύνθεση του τσιμέντου).

Πρόσφατα, η Lafarge ανέπτυξε μια ενδιαφέρουσα προσέγγιση (Li και Gartner, 2006). Το κλίνκερ που προτείνεται από τη Lafarge και είναι καταχωρημένο ως Aerther® είναι πλουσιότερο σε σύγκριση με το κλασικό CSA, που επιτρέπει τη χρήση λιγότερο δαπανηρών πρώτων υλών. Αποτελείται από ένα συνδυασμό διαφόρων γνωστών χημικών αντιδράσεων τσιμεντοειδών

συστημάτων, και γενικά οδηγεί σε πολύ διαφορετική αντιδραστικότητα από το τσιμέντο Portland. Διαθέσιμες πληροφορίες σχετικά με αυτό το θέμα υπάρχουν στο Gartner (2011), Sharp et al. (2010), Wang (2010) και Morin et al. (2011). Την πρώτη ημέρα, η ανάπτυξη της αντοχής προέρχεται από το σχηματισμό εντριγγίτη ($C_6A \cdot SO_3 \cdot 3H_2O$) και άμορφου υδροξειδίου του αργιλίου (AH_3) από την αντίδραση του γελιμίτη (C_4A_3S) με τον ανυδρίτη (C_5) παρουσία νερού. Μόλις εξαντληθεί ο ανυδρίτης, η περαιτέρω αντίδραση του γελιμίτη αποδίδει μονοσουλφοαλουμινικό εστέρα ($C_4A_5H_{12}$) και AH_3 . Είναι ενδιαφέρον ότι ο βελίτης φαίνεται να αντιδρά με την AH_3 για να δώσει στραγγίτη ($C_2AS \cdot H_8$), η οποία συμβαίνει μέχρι περίπου 14 ημέρες. Μέχρι στιγμής, δεν σχηματίζονται C-S-H ή CH, έτσι ώστε τα κύρια ένυδρα να διαφέρουν πολύ από τα συστήματα τσιμέντου Portland. Μετά από αυτό, η περαιτέρω αντίδραση του belite αποδίδει C-S-H και CH. Υποστηρίζεται ότι παρά τις διάφορες αυτές μεταβολές στη συναρμολόγηση στερεάς φάσης, δεν σημειώνονται επιζήμιες αλλαγές διαστάσεων. Επιπλέον, η δοκιμή αυτού του τσιμέντου αποτελεί πλέον αντικείμενο ενός σχεδίου της ΕΕ που θα περιλαμβάνει δοκιμές παραγωγής πλήρους κλίμακας (www.aether-cement.eu/). Το υλικό αυτό υποστηρίζεται ότι παρέχει παρόμοιες επιδόσεις με το τσιμέντο Portland, αλλά συνδέεται με μείωση των εκπομπών CO_2 κατά 20-30%.

Κεφάλαιο 4ο: « Τσιμέντο και αειφορία ^{62,63}

Ο χώρος των δομικών υλικών και ειδικότερα αυτός των Κονιών, Κονιαμάτων και Σκυροδέματος (ΚΚΣ) συμβάλλει πολλαπλώς στην αειφορία των κατασκευών και γενικότερα στην προστασία του περιβάλλοντος. Στη διαδικασία παραγωγής τσιμέντου και σκυροδέματος έχουν εργαστηριακά μελετηθεί και στην πράξη επιτυχώς εφαρμοστεί πολλαπλές παρεμβάσεις με κοινή συνισταμένη τη συμβολή στην αειφορία των ΚΚΣ, Με ορίζοντα το 2050 και υπό το πρίσμα της κυκλικής οικονομίας, στην ανακοίνωση, εκτός από τα ιδιαίτερος μελετημένα και επιτυχώς εφαρμοσμένες περιβαλλοντικές λύσεις, συζητούνται περαιτέρω τεχνολογικά ορθές και συνάμα οικολογικές παρεμβάσεις. Σε αυτές συγκαταλέγονται: η συνεπεξεργασία πάσης φύσεως αποβλήτων με τις πρώτες ύλες, η ανάπτυξη ειδικών τσιμέντων και σκυροδεμάτων μειωμένων ενεργειακά απαιτήσεων, η αξιοποίηση των προϊόντων από κατεδαφίσεις, η χρησιμοποίηση εναλλακτικών καυσίμων και η ελαχιστοποίηση του επιστρεφόμενου απορριπτόμενου έτοιμου σκυροδέματος.

Είναι γνωστό ότι η βιομηχανία τσιμέντου έχει σημαντική συμμετοχή στις εκπομπές CO₂ αντιπροσωπεύοντας περίπου το 5-6% της παγκόσμιας ανθρωπογενούς παραγωγής CO₂, παράλληλα όμως, έχει πολλαπλή και ουσιαστική συμβολή στις αναληφθείσες, εδώ και 25 χρόνια, προσπάθειες μείωσης του. Επιπροσθέτως, τα συμβατικά κτίρια από σκυρόδεμα κατά τη διάρκεια της ζωής τους είναι υπεύθυνα για το 18% της ενέργειας που καταναλώνεται παγκοσμίως και, μένοντας στην Ευρώπη, το ποσοστό αυτό μπορεί να φθάσει και το 35%. (Cembureau 2014)⁶⁵. Και στον τομέα όμως αυτό, με τις προσπάθειες που έχουν αναληφθεί την τελευταία 15ετία για έξυπνα σχεδιασμένο σύγχρονο σκυρόδεμα, τα κτίρια στο σύνολό τους μπορούν να χρησιμοποιήσουν κατά 75% λιγότερη ενέργεια. Ειδικά για το σκυρόδεμα ενδιαφέρον έχει η διαπίστωση ότι παγκοσμίως παράγονται ανά έτος 3 τόνοι /άτομο, ποσότητα που είναι διπλάσια από όλα τα άλλα γνωστά δομικά υλικά μαζί (Cembureau 2016)⁶⁶.

Η εστίαση, με στόχο την αειφορία, των ερευνητικών προσπαθειών των ασχολουμένων στο χώρο θα πρέπει να συνεκτιμήσει ότι αναμένεται: i) έως το 2050 αύξηση του παγκόσμιου πληθυσμού από 7 σε 9,3 δισεκατομμύρια. την ίδια στιγμή που εκτιμάται ότι ο αστικός πληθυσμός θα αυξηθεί από 3,6 δις. σε περισσότερο από 6 δις. το 2050 και ii) αύξηση των ενεργειακών απαιτήσεων κατά 80% λόγω 4πλασιασμού της παγκόσμιας οικονομίας. Τα ως άνω στοιχεία ενέχουν βεβαίως το ρίσκο της πρόβλεψης καθόσον δεν μπορούν με ακρίβεια να εκτιμηθούν τα οικονομικά δεδομένα 30 χρόνια μετά, όπως 30 χρόνια πριν δεν μπορούσε να

προβλεφθεί η γιγάντωση της οικονομίας της Κίνας και η πρωταγωνιστική διείσδυση της στην παγκόσμια αγορά.

Όσον αφορά την βιομηχανία τσιμέντου για η περιβαλλοντική επιβάρυνση και ταυτόχρονα οι προσπάθειες για αποφυγή της επιβάρυνσης στο πλαίσιο μιας αειφόρου αντιμετώπισης από αυτήν εστιάζεται:

- στις εκπομπές CO₂,
- στην απαιτούμενη ενέργεια για την παραγωγική διαδικασία και
- στην μεγάλη κατανάλωση φυσικών πόρων, που αποτελούν τις πρώτες ύλες για την παραγωγή.

Πιο συγκεκριμένα, οι εκπομπές CO₂ οφείλονται, τόσο στην αναπόφευκτη διάσπαση του ασβεστόλιθου όσο και στην καύση του καυσίμου στις Περιτροφικές Καμίνους (ΠΚ). Η ενέργεια, που απαιτείται είναι απαραίτητη, κυρίως, ως θερμική για την επίτευξη των θερμοκρασιών (>1400°C) κλινκεροποίησης αλλά και ως ηλεκτρική για την άλεση του τελικού προϊόντος. Τέλος, ο ασβεστόλιθος κυρίως και τα άλλα αργιλοπυριτικά συστατικά δίδουν τις πρώτες ύλες για τη σύνθεση των απαραίτητων ορυκτολογικών συστατικών του κλίνκερ. Στην κατηγορία αυτή βεβαίως περιλαμβάνονται και οι ορυκτοί άνθρακες που χρησιμοποιούνται για την καύση. Οι τρεις αυτές συνιστώσες είναι αλληλένδετες έχοντας 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 πρέπει να μειώσουν εκ των πραγμάτων τις εκπομπές CO₂ και, κατά συνέπεια δικαιολογείται η εστίαση σε αυτές (Gartner, 2002)⁶⁶.

Άμεση συνέπεια των προηγούμενων 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. Αντιθέτως αυτό υπήρξε συνδυασμός ενός μίγματος μεθοδολογιών και επενδύσεων οι οποίες μεταξύ άλλων περιλαμβάνουν:

- Αντικατάσταση των παλαιότερων περιστροφικών καμίνων υγρής μεθόδου με αντίστοιχους ξηρής μεθόδου οι οποίες είναι πολύ περισσότερο ενεργειακά αποδοτικές. Σήμερα, πάνω από το 90% του κλίνκερ που παράγεται στην Ευρώπη βασίζεται σε καμίνους αυτής της μεθόδου (Cembureau, 2014)⁶⁷.

- Αντικατάσταση μέρους του κλίνκερ με υλικά με ποζολανικές ή λανθάνουσες υδραυλικές ιδιότητες, όπως αλεσμένες φυσικές ποζολάνες (Φτίκος, 1977)⁶⁸, δραστικά βιομηχανικά παραπροϊόντα (πχ ιπτάμενες τέφρες) (Parayianni, 1987⁶⁹, Mehta, 1998), λεπτώς αλεσμένο ασβεστολιθικό υλικό (Tennisetal, 2011⁷², Tsvilisetal, 2000⁷¹) και άλλα.
- Βελτίωση των τεχνολογιών άλεσης με αποτέλεσμα αποδοτικότερη χρήση της προσφερόμενης ηλεκτρικής ενέργειας.
- Χρήση μεγαλύτερων ποσοτήτων εναλλακτικών καυσίμων (επταπλάσια αύξηση από το 1990), που συνίσταται στη χρήση είτε αποβλήτων είτε βιομάζας.
- Αξιοποίηση της κατανάλωσης θερμικής ενέργειας, μέσω εγκατάστασης συστημάτων ελαχιστοποίησης των απωλειών θερμότητας. (Βελτιστοποίηση μονώσεων ΠΚ, παράλληλα με αξιοποίηση του θερμικού περιεχομένου των απαερίων και κλίνκερ).
- Εκσυγχρονισμό των υφιστάμενων εγκαταστάσεων με την εγκατάσταση τελευταίας τεχνολογίας συστημάτων αυτομάτου ελέγχου της διαδικασίας
- Χρήση ευρείας γκάμας απορριμμάτων και αποβλήτων αντί του ασβεστόλιθου αλλά και άλλων φυσικών υλικών που χρησιμοποιούνται ως πρώτες ύλες, φορείς CaO στην παρασκευή κλίνκερ
- Με τη συνδυαστική χρήση όλων αυτών των μεθοδολογιών και με την επιπρόσθετη παρατήρηση ότι για τις δύο πρώτες ενέργειες, ήδη πριν από το 1990 είχαν ξεκινήσει οι πρώτες ερευνητικές προσπάθειες και επιτυχείς εφαρμογές, καταγράφεται στην Ευρώπη τα τελευταία 25 χρόνια μια μείωση των εκπομπών CO₂ κατά 32% περίπου (από τους 170Mt στους 113Mt). Η μείωση αυτή κατανέμεται: i) στη βελτίωση της αποδοτικότητας των ΠΚ, παράλληλα με την εισαγωγή νέων τύπων καυσίμων (34 MtCO₂), ii) στην υποκατάσταση μέρους του κλίνκερ με νέα υλικά και στη διαρκή έρευνα για δημιουργία νέων τύπων τσιμέντου που καταγράφονται πλέον στα EN (11 MtCO₂), iii) στη μείωση των εκπομπών από τη διάσπαση του ασβεστόλιθου λόγω της χρησιμοποίησης εναλλακτικών φορέων CaO (10 MtCO₂) και iv) διάφορες άλλες ενέργειες (2 MtCO₂).

Επιπλέον, το σκυρόδεμα είναι ένα ιδιαίτερα αξιόπιστο υλικό με ευρύτατο φάσμα εφαρμογών ακόμα και εκτός του αμιγούς κατασκευαστικού τομέα, που το καθιστούν ως το τρίτο μετά τον αέρα και το νερό, βασικό στοιχείο της σύγχρονης ζωής και κοινωνίας. Είναι βεβαίως γνωστό ότι εκτός από την κλασσική χρήση του στον φέροντα οπλισμό πάσης φύσεως κτιρίων,

χρησιμοποιείται ευρέως σε μοντέρνες αρχιτεκτονικές δομές, σε τοιχία, πεζοδρόμια, γέφυρες, δρόμους, παρκινγκ, φράγματα, δεξαμενές, σωλήνες, σκάλες, ακόμη και σε πλοία.

Για να εκτιμηθεί το περιβαλλοντικό αποτύπωμα οποιουδήποτε κατασκευαστικού υλικού είναι απαραίτητο να συνυπολογισθούν όλες οι φάσεις της ζωής του, από την παραγωγή μέχρι την κατεδάφιση και την ανακύκλωση. Η παραγωγή είναι μια περιβαλλοντικά σημαντική διεργασία και αποσπά την μεγαλύτερη προσοχή. Αλλά και η κατασκευή ενός έργου είναι επίσης σημαντική, αφού απαιτεί ενέργεια και παράγει κάποια απόβλητα. Παρόλο το γεγονός ότι το σκυρόδεμα αποτελείται κατά 80% από σκύρα εν τούτοις οι συνολικοί ρύποι εξαιτίας των σκύρων είναι μόλις 3% των συνολικών ρύπων και ενέργειας που απαιτείται για την παραγωγή ενός κυβικού μέτρου σκυροδέματος. Το βασικό περιβαλλοντικό φορτίο καθορίζεται από το τσιμέντο και επομένως οι προσπάθειες που αναφέρθηκαν προηγουμένως και που στόχευαν την αειφορία στο χώρο της παραγωγής τσιμέντου αντανακλώνται άμεσα στο χώρο του σκυροδέματος (Papadakis et al, 2003)⁷³. Εκτός από το τσιμέντο και τη χρησιμοποίηση στα σκυροδέματα τσιμέντων υψηλής επιτελεστικότητας, η χρησιμοποίηση τοπικών αδρανών (άρα μείωση του κόστους μεταφοράς), η αριστοποίηση της προσθήκης προσμίκτων) και της σύστασης του σκυροδέματος αλλά και η σωστή χρησιμοποίηση των προσθέτων που προβλέπονται στο EN 206-1, (Parayianni, 1992)⁷⁴ είναι ενέργειες που ήδη ακολουθούνται και έχουν συμβάλει στη μείωση του αποτυπώματος.

Για τα επόμενα τριάντα χρόνια και με στόχο πάντοτε την αειφορία, δεν αναμένονται νέες επαναστατικές λύσεις αλλά εντατικοποίηση της έρευνας σε τεχνικές και μεθοδολογίες που ήδη περιγράφηκαν. Αν επιχειρηθεί να ομαδοποιηθούν οι εναλλακτικές μεθοδολογίες σε ένα οδικό χάρτη, διακρίνονται δέσμες παράλληλων δράσεων για το τσιμέντο και το σκυρόδεμα, οι οποίες χωριστά αλλά και συνδυαστικά μπορούν να συμβάλουν στη μείωση των εκπομπών από την παραγωγή τόσο τσιμέντου, όσο και σκυροδέματος. Άμεσα συνδεδεμένος είναι και ο κατασκευαστικός τομέας, πού, όπως αναφέρθηκε, θα επωμισθεί το βάρος δημιουργίας μεγάλου όγκου κατασκευών που θα καλύψουν τις αυξημένες κοινωνικές ανάγκες.

Το τριπλό όφελος (μοντέλο win/win/win)

Ανακεφαλαιώνοντας, με βάση μια βιώσιμη ανάπτυξη θα πρέπει ισότιμα να αντιμετωπίζονται και να κερδίζουν τρεις βασικοί πυλώνες όπως είναι η Κοινωνία, η Οικολογία και η Βιομηχανία. Στη βιομηχανία τσιμέντου το μοντέλο Win/win/win, με τη χρήση αποβλήτων και

παραπροϊόντων, συνεχώς κερδίζει έδαφος στο πλαίσιο μιας ολιστικής αντιμετώπισης. Ο τομέας τσιμέντου βοηθά άλλες βιομηχανίες ή δήμους να διαθέσουν τα απόβλητά τους και, με τη σειρά του αποκτά πρόσβαση σε οικονομικά αποδοτικές πηγές καυσίμων ή σε πρώτες ύλες. Επιπλέον, η συν-επεξεργασία μειώνει την εξάρτηση από τα ορυκτά καύσιμα, μειώνει την υπερ-λατόμευση και εμποδίζει τα απόβλητα να καταλήγουν σε χώρους υγειονομικής ταφής. Επίσης, έχει άμεσο αντίκτυπο στη μείωση των εκπομπών CO₂, καθώς μειώνει την ποσότητα των φυσικών πρώτων υλών, υλικών που απαιτούνται για την παραγωγή κλίνκερ. Παράμετρο σε όλα αυτά για την τελική απόφαση αποτελεί το πιθανό κόστος μεταφοράς, στοιχείο που πολλές φορές αποτρέπει την υλοποίηση μιας, κατά τα άλλα, ιδιαίτερα έξυπνης ιδέας.

Επιπλέον, μερικές επιλεγμένες τεχνικές θα μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν για τη μείωση των εκπομπών CO₂ από τη διαδικασία παραγωγής τσιμέντου, όπως είναι:

- η χρήση της περίσσειας θερμότητας ως εναλλακτική πηγή ενέργειας.
- η εφαρμογή τεχνολογιών δέσμωσης και αποθήκευσης CO₂.
- η απομάκρυνση CO₂ με ενίσχυση της βιολογικής απορροφητικής ικανότητας στα δάση και εδάφη, η χρήση αναμεμειγμένου τσιμέντου με μείωση του λόγου κλίνκερ / τσιμέντου.
- η αύξηση της χρήσης ανανεώσιμων πηγών ενέργειας ή πυρηνικής ενέργειας.
- η παρασκευή ακατέργαστου μίγματος με μη ανθρακούχο ασβέστιο.
- η χρήση εναλλακτικών πρώτων υλών που περιέχουν ανθρακικά (ιπτάμενη τέφρα, σκωρία, γύψος, ανυδρίτης και φθορίτης).
- η χρήση εναλλακτικών καυσίμων

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5ο: Τοποθέτηση του προβλήματος

Η επικείμενη αύξηση του παγκόσμιου πληθυσμού και της οικονομικής ανάπτυξης θα δημιουργήσει πρόσθετη πίεση στους ήδη περιορισμένους πόρους και θα απαιτήσει συνεχείς προσπάθειες για μετριασμό των επιπτώσεων της κλιματικής αλλαγής. Το τσιμέντο, ως βασικό συστατικό του σκυροδέματος, θα διαδραματίσει πολύ σημαντικό ρόλο στη διαχείριση των πόρων και στην παροχή λύσεων για την αντιμετώπιση του αυξημένου πληθυσμού και της αστικοποίησης, με πιθανούς μοχλούς όπως:

- Καινοτόμα κτίρια για την παροχή ενεργειακά αποδοτικών λύσεων στέγασης ή χώρων εργασίας που θα διπλασιαστούν ως πλατφόρμες για την παραγωγή ανανεώσιμης ενέργειας.
- Νέες λύσεις μεταφοράς για την ελαχιστοποίηση των περιβαλλοντικών τους επιπτώσεων και συμφόρησης.
- Κατακόρυφα κτίρια για τη μείωση του χώρου που απαιτείται για την στέγαση 9 δισ. ατόμων.
- Μεγάλα έργα που βοηθούν στην καταγραφή της δύναμης του ανέμου, της παλίρροιας και του ήλιου.
- Υποδομές που θα μας βοηθήσουν να προστατευτούμε από την άνοδο των επιπέδων της θάλασσας.

Το σκυρόδεμα θα είναι το κύριο υλικό επιλογής για τις περισσότερες από αυτές τις λύσεις.

Οπότε, η υιοθέτηση μιας κεντρικής πολιτικής για Αειφόρο Βιομηχανική Ανάπτυξη, με σεβασμό στο περιβάλλον, πρέπει να στοχεύει στην εξοικονόμηση πρώτων υλών. Έτσι, επικαιροποιείται το ζήτημα της αξιοποίησης των παραπροϊόντων των βιομηχανικών διεργασιών. Τελικά, αποτελεί ζήτημα πρωταρχικής σημασίας. Για το λόγο αυτό, σκοπός της παρούσας εργασίας είναι η παραγωγή κλίνκερ και τελικά σκυροδέματος (που να ανταποκρίνεται στα δεδομένα κυρίως, των αντοχών, του τσιμέντου Portland (OPC) κατά τα διεθνή πρότυπα) από κλίνκερ με βασική ορυκτολογική φάση τον τερνεσίτη, χρησιμοποιώντας βιομηχανικά παραπροϊόντα. 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 έγνησης (περίπου 1200 έως 1300°C), οι εκπομπές CO₂

του κλίνκερ είναι περίπου 30% χαμηλότερες από ό, τι από το κλασσικό συνηθισμένο κλίνκερ τσιμέντου Portland (OPC).

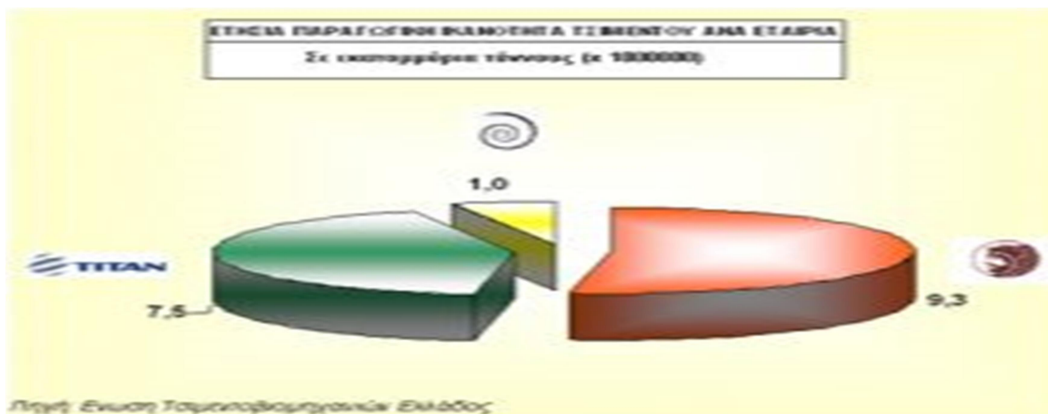
Τα βιομηχανικά παραπροϊόντα που χρησιμοποιήθηκαν επιλέχθηκαν με γνώμονα το απόθεμα που διαθέτει η χώρα μας. Έτσι, χρησιμοποιήθηκαν ιπτάμενη τέφρα (IT) και γύψος από αποθείωση απαερίων (FGD) από την Μεγαλόπολη, ως παραπροϊόντα του εργοστασίου παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας (ΔΕΗ). Η παρούσα εργασία, καθώς και αυτή με τίτλο: «ΜΕΛΕΤΗ ΣΥΝΘΕΣΗΣ ΤΕΡΝΕΣΙΤΗ ΑΠΟ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΑ ΠΑΡΑΠΡΟΪΟΝΤΑ αποτελέσαν μέρη διδακτορικής εργασίας. Έτσι λοιπόν, παρήχθησαν 3 βασικές φαρίνες στοχευόμενες σε συγκεκριμένα ποσοστά επιθυμητών ορυκτολογικών φάσεων, με ή χωρίς παρουσία βωξίτη. Στη συνέχεια μελετήθηκαν κλίνκερ από τις 2 παραγόμενες φαρίνες, τα οποία ψήθηκαν σε διαφορετικές συνθήκες. Ο χαρακτηρισμός των δοκιμίων πραγματοποιήθηκε με διάφορες τεχνικές όπως XRD (X Ray Diffraction spectroscopy), XRF (X Ray Fluorescence spectroscopy), SEM (Scanning Electron Microscopy), ITC (Isothermal Titration Calorimetry). Πραγματοποιήθηκε και χημική ανάλυση fCaO προκειμένου να προσδιοριστούν τα επίπεδα εκπομπών CO₂ των δοκιμίων. Τελικό στάδιο της παρούσας μεταπτυχιακής εργασίας αποτελεί η παρασκευή (εργαστηριακά) δοκιμίων σκυροδεμάτος με προσθήκη γύψου 5% και 10% σε δύο επιλεγμένα κλίνκερ και οι δοκιμές των αντοχών τους (για 1,3,7 και 28 ημέρες) σε θλίψη σύμφωνα με τα πρότυπα. Τα αποτελέσματα αυτά θα είναι ενδεικτικά για το αν αυτά τα νέα σκυροδέματα, που περιέχουν βιομηχανικά παραπροϊόντα, μπορούν να είναι ανταγωνιστικά και να αποτελέσουν το έναυσμα για εξειδικευμένη μελέτη σε επόμενες εργασίες.

Η βιομηχανία παραγωγής τσιμέντου, ως παράγοντας μεγάλων εκπομπών CO₂ επιβάλλεται να βρει τρόπους ουσιαστικής μείωσης των εκπομπών αυτών στην παραγωγή τσιμέντου. Επιπλέον, ο αντίκτυπός τους δεν περιορίζεται στη μείωση των εκπομπών CO₂, αλλά μπορεί επίσης να οδηγήσει σε σημαντική μείωση των άλλων εκπομπών αερίων του θερμοκηπίου, καθώς και στην ενέργεια και τη χρήση των φυσικών πόρων. Είναι βέβαιο ότι ένας συνδυασμός παράλληλων διαδρομών θα οδηγήσει σε μια βιώσιμη βιομηχανία τσιμέντου στην Ευρώπη αλλά και σε ολόκληρο τον κόσμο.

Στην Ελλάδα, είναι ίσως η σπουδαιότερη βιομηχανική δραστηριότητα με μεγάλες εξαγωγικές δυνατότητες και πολύ μεγάλη συμβολή στην εθνική οικονομία. Είναι η παλαιότερη ελληνική βιομηχανική δραστηριότητα, η οποία ξεκίνησε στις αρχές του 20ου αιώνα, το 1902 το πρώτο εργοστάσιο παραγωγής τσιμέντου στην Ελευσίνα της εταιρείας TITAN A.E. ενώ το 1911 ιδρύθηκε η εταιρεία Αγέτ –Ηρακλής πλέον μέλος της Lafarge Holcim. Το μεγάλο της πλεονέκτημα είναι η αφθονία στην Ελλάδα ασβεστολιθικού υλικού που είναι η κυριότερη πρώτη ύλη στην παραγωγή

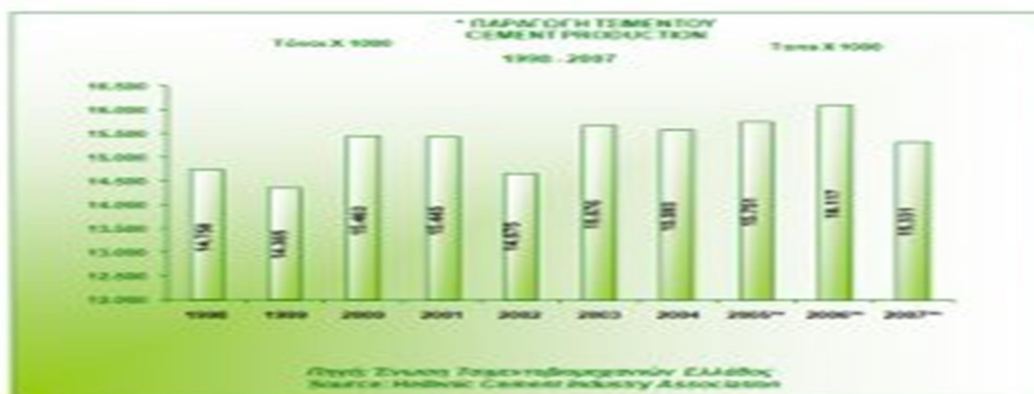
τσιμέντου και αδρανών υλικών. Έχει άμεση σχέση με την παραγωγή σκυροδέματος που είναι το κυριότερο δομικό υλικό στην Ελλάδα, η οποία εμφανίζει μεγάλη σεισμικότητα και έχει ανάγκη από ανθεκτικές κατασκευές σε κατοικίες και σε έργα κοινής ωφέλειας (δημόσια κτίρια, έργα υποδομής κλπ.).

Μέχρι την έναρξη της οικονομικής κρίσης, ο κλάδος (τσιμεντοβιομηχανία, παραγωγή σκυροδέματος και οικοδομική δραστηριότητα) ήταν ο δυναμικότερος στην ελληνική οικονομία με μεγάλο αριθμό απασχολούμενων. Παρόλα αυτά, η τσιμεντοβιομηχανία ακόμη και σήμερα διατηρεί τη δυναμική της, λόγω της εξωστρέφειας και της διεθνούς παρουσίας των εταιρειών που δραστηριοποιούνται στην παραγωγή τσιμέντου. Η ετήσια παραγωγική δυναμικότητα των ελληνικών εργοστασίων παραγωγής τσιμέντου ανέρχεται σε 16 εκατ. τόνους περίπου (Σχήμα 5.1).



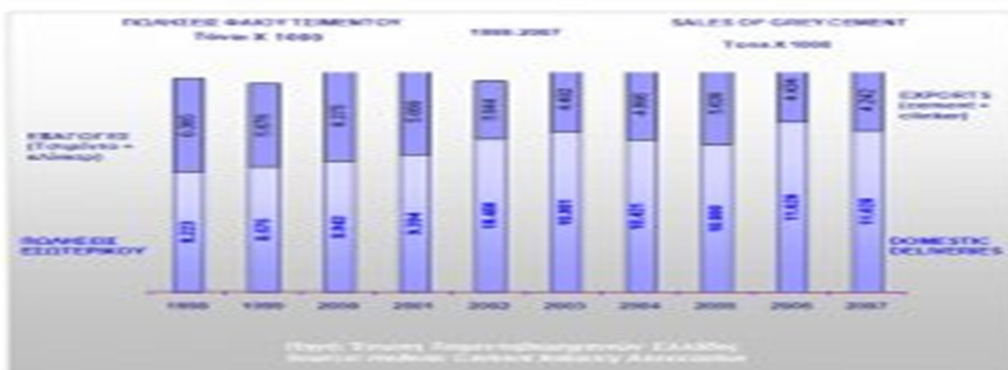
Σχήμα 5.1 . Ετήσια παραγωγική ικανότητα ελληνικής τσιμεντοβιομηχανίας.

Η ετήσια παραγωγή της ελληνικής τσιμεντοβιομηχανίας ανήλθε το 2007 σε 15.3 εκατ. τόνους τσιμέντου (Σχήμα 5.2), ενώ η εξέλιξη πωλήσεων φαίνεται στο Σχήμα 5.3. Το 35 % περίπου της παραγωγής εξάγεται σε χώρες της Ευρωπαϊκής Ένωσης, στις Η.Π.Α. και τις χώρες της Μ. Ανατολής και της Αφρικής, ενώ το 65 % διατίθεται στην ελληνική αγορά.



Σχήμα 5.2.: Ετήσια (2007) ελληνική παραγωγή τσιμέντου: 15.331.000 τόνους περίπου.

Από το διατιθέμενο τσιμέντο στην ελληνική αγορά (Ι.Ο.Β.Ε, Ινστιτούτο Οικονομικών και Βιομηχανικών Ερευνών), ποσοστό 70% διατίθεται χύμα και το 30% ενσакκισμένο. Το 80% του διατιθέμενου «χύμα» τσιμέντου στην ελληνική αγορά απορροφάται από τις εταιρείες παραγωγής έτοιμου σκυροδέματος και κονιαμάτων, το 12-15% από τις κατασκευαστικές εταιρείες και το 5-8% από τις μονάδες παραγωγής προϊόντων τσιμέντου.



Σχήμα 5.3.: Εξέλιξη πωλήσεων του παραγόμενου τσιμέντου στην Ελλάδα.

Στο (Σχήμα 5.4 φαίνονται οι πρώτες ύλες, τα προϊόντα και τα πεδία εφαρμογής της των προϊόντων της βιομηχανίας τσιμέντου και σκυροδέματος.



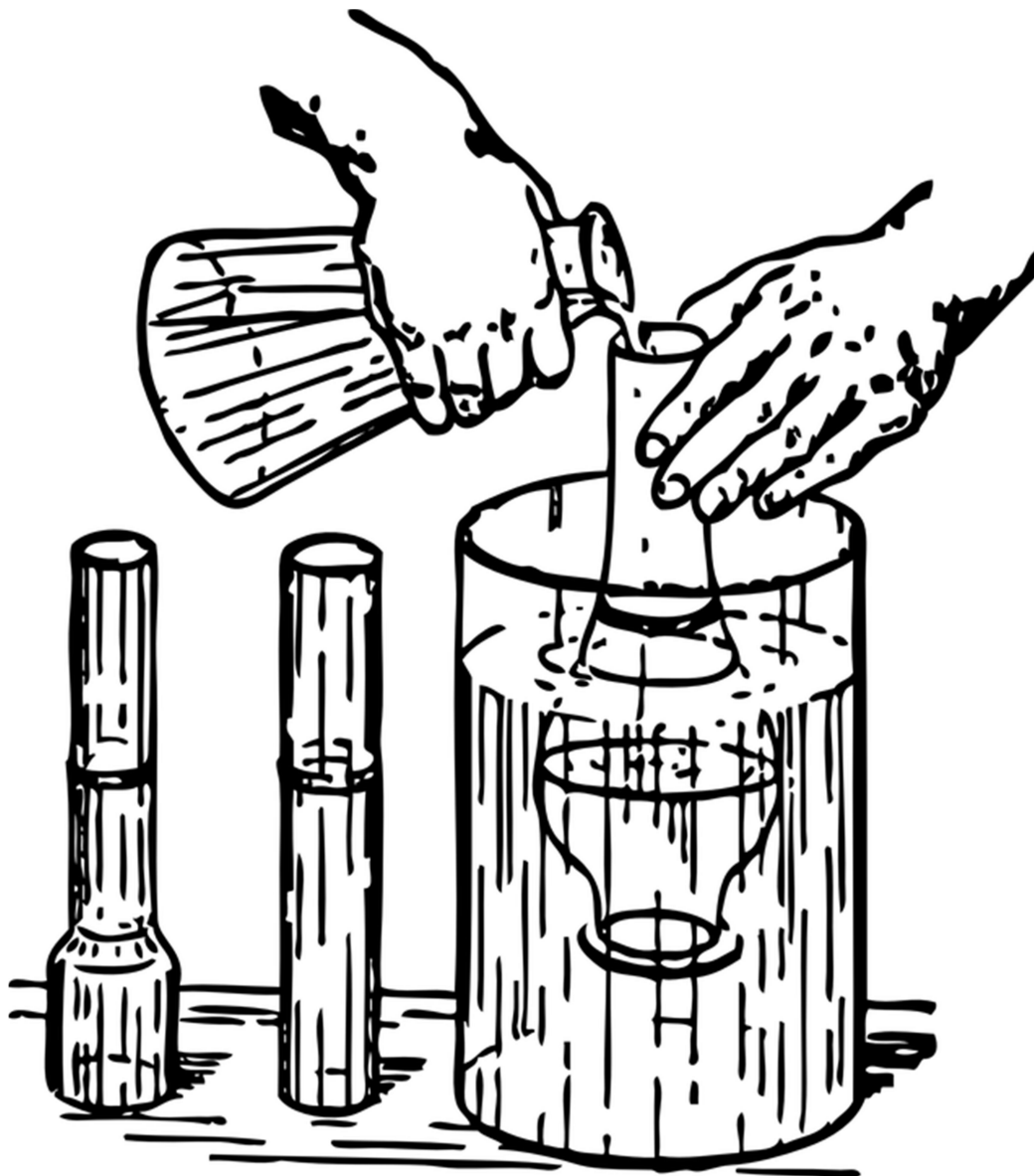
Σχήμα 5.4: Πρώτες ύλες και προϊόντα (πεδία εφαρμογής) της βιομηχανίας τσιμέντου και σκυροδέματος.

Επίσης, η ενεργειακή αξιοποίηση των αποβλήτων στην τσιμεντοβιομηχανία αποτελεί τη βέλτιστη περιβαλλοντικά λύση δεδομένου ότι:

- Λειτουργεί συμπληρωματικά στην ανακύκλωση
- Συνεισφέρει στην κυκλική οικονομία
- Παράγει μηδενικά απόβλητα
- Καταστρέφει όλες τις οργανικές ενώσεις
- Οδηγεί σε μείωση της ταφής αποβλήτων
- Συμβάλλει στην αποφυγή αποτέφρωσης
- Οδηγεί σε μείωση των εκπομπών αερίων του θερμοκηπίου
- Εξοικονομεί μη ανανεώσιμους φυσικούς πόρους
- Ενισχύει την ανταγωνιστικότητα της βιομηχανίας
- Ενισχύει την τοπική οικονομία

Περίπου 20% του συνόλου των αναλωθέντων καυσίμων στην παραγωγή κλίνκερ το 2017 προήλθε από εναλλακτικά καύσιμα, ενώ το 2,5% του συνόλου των αναλωθέντων πρώτων υλών προήλθε από εναλλακτικές πρώτες ύλες.

Β: ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ



Κεφάλαιο 6ο: «Χρησιμοποιηθείσες ύλες και χαρακτηρισμός»

6.1 Εισαγωγή

Στα πλαίσια μιας κεντρικής πολιτικής για Αειφόρο Βιομηχανική Ανάπτυξη που σέβεται το περιβάλλον και τον άνθρωπο και στοχεύει στην εξοικονόμηση πρώτων υλών, το θέμα της αξιοποίησης των παραπροϊόντων των βιομηχανικών διεργασιών είναι πρωταρχικής σημασίας. Για αυτό λοιπόν, ο σκοπός αυτής της εργασίας είναι η παραγωγή ενός τσιμέντου, από ένα κλίνκερ με βασική την ορυκτολογική φάση του τερνεσίτη, κάνοντας χρήση βιομηχανικών παραπροϊόντων. Ο τερνεσίτης 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).

Η επιλογή των βιομηχανικών παραπροϊόντων ως πρώτες ύλες έγινε, ουσιαστικά, βάσει του αποθέματος που διαθέτει η χώρα μας. Επιπλέον, έγινε με γνώμονα την περιεκτικότητα τους σε CaO, SiO₂, Al₂O₃, και SO₃. Για το λόγο αυτό επιλέχθηκε ο ασβεστόλιθος ως πηγή CaO, η Ιπτάμενη τέφρα ως πηγή SiO₂ και Al₂O₃, και ο γύψος FGD ως πηγή SO₃ η ιπτάμενη τέφρα {(IT) και γύψος από αποθείωση αερίων (FGD) Μεγαλόπολης, ως παραπροϊόντα του εργοστασίου παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας (ΔΕΗ)} και προστέθηκε ασβεστόλιθος από το Καμάρι Βοιωτίας (τσιμεντοβιομηχανία Τιτάν). Αυτά ήταν τα βασικά συστατικά που χρησιμοποιήθηκαν για την δημιουργία των κλίνκερ και κατ' επέκταση των τσιμέντων.

Το FGD (Flue Gas Desulphurisation) είναι γύψος (CaSO₄ · 2H₂O, διυδρίτης θεικού ασβεστίου που προέρχεται από τη δέσμευση, με ασβεστόλιθο του μεγαλύτερου μέρους των εκπομπών SO₂ (>95%) στο περιβάλλον). Έτσι εξασφαλίζεται η προστασία του περιβάλλοντος από εκπομπές SO₂ 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 θείο(S). Η ΔΕΗ στις προσπάθειές της για ένα καθαρότερο περιβάλλον, έχει μελετήσει και εφαρμόσει ένα σύστημα συναπόθεσης της Ιπτάμενης Τέφρας του ΑΗΣ Β 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, με τα περιεχόμενα στερεά να 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 όλη η παραγόμενη ποσότητα FGD, προς το παρόν παραμένει αναξιοποίητη και αποτίθεται στο περιβάλλον σε συγκεκριμένα πεδία απόθεσης κοντά στα εργοστάσια της ΔΕΗ, προκαλώντας τόσο περιβαλλοντικό όσο και οικονομικό κόστος⁷⁶.

Το βιομηχανικό παραπροϊόν που χρησιμοποιήθηκε σε αυτήν την εργασία, ως πηγή θεικών, ήταν το FGD Μεγαλόπολης, το οποίο προμηθευτήκαμε σε υγρή μορφή. Για να το χρησιμοποιήσουμε έπρεπε να το ξηράνουμε σε πυριαντήριο στους 40ο C για 2 με 3 μέρες, ώστε να απομακρυνθεί όλη η υγρασία που περιείχε.

Στη συνέχεια, παρατίθενται ο χαρακτηρισμός αυτών με φασματοσκοπία φθορισμού και περίθλασης ακτινών X (XRF, XRD) και θερμό-βαρυμετρική ανάλυση (TG).

Από προηγούμενη εργασία, της οποίας η παρούσα αποτελεί συνέχεια αυτής και οι δύο μαζί αποτελούν μέρος του ίδιου διδακτορικού, προέκυψε η φαρίνα που δημιουργήσαμε τα δύο τερνεσιτικά κλίνκερ (με δύο διαφορετικές συνθήκες έψησης και δύο διαφορετικούς τρόπους ψύξης) και τελικά τα δύο θείο αργιλικά τσιμέντα με προσθήκη γύψου 5% και 10%.

Ο χαρακτηρισμός των προβλεπόμενων δοκιμίων πραγματοποιήθηκε με διάφορες τεχνικές, όπως είναι: XRD, XRF, SEM. Επιπλέον, μέτρηση της ειδικής επιφάνειας (blaine) του τελικού προϊόντος, μέτρηση ειδικού βάρους και χημική ανάλυση της ελευθέρως fCaO, προκειμένου να προσδιοριστούν τα επίπεδα εκπομπών CO₂ των δοκιμίων. Το τελικό στάδιο της παρούσας μεταπτυχιακής αποτέλεσε η μέτρηση του ρυθμού ενυδάτωσης των δοκιμίων χωρίς γύψο (κλίνκερ) και με προσθήκη 5% και 10% γύψο για τις 4, 7 και 28 ημέρες καθώς και οι δοκιμές αντοχών σε θλίψη για τις 4, 7 και 28 ημέρες. Τα αποτελέσματα έδωσαν σαφείς ενδείξεις για το αν αυτά τα νέα κλίνκερ και τα τσιμέντα που προκύπτουν από αυτά μπορούν να είναι ανταγωνιστικά.

Όλες οι χρησιμοποιηθείσες πρώτες ύλες στην παρούσα εργασία αλέστηκαν (κυρίως ο ασβεστόλιθος, εικόνα 6.1) μέχρι η κοκκομετρία τους να είναι μικρότερη των 90 μm (κοσκινίστηκαν με κόσκινο των 90 μm, (εικόνα 6.2). Η ανάλυση αυτού ως προς την χημική του σύσταση πραγματοποιήθηκε με τη χρήση φθορισμόμετρίας ακτινών X και ο προσδιορισμός της ορυκτολογικής τους σύσταση με περιθλασιομετρία ακτινών X. Επιπλέον, πραγματοποιήθηκε Θερμοστατική ανάλυση (TG) όλων των πρώτων υλών.



Εικόνα 6.1: μύλος λειοτριβηση πρώτων υλών



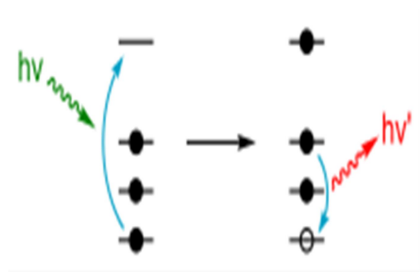
Εικόνα 6.2: κόσκινο των 90 μm

6.2 Φασματοσκοπία Φθορισμού Ακτινών X (XRF) & Περίθλασης Ακτινών X (XRD).

6.2.1 Φασματοσκοπία Φθορισμού Ακτινών X (XRF)

Γενικά, η τεχνική του Φθορισμού των Ακτινών X (X-Ray Fluorescence) είναι μια καθιερωμένη αναλυτική τεχνική που χρησιμοποιείται σήμερα σε ένα ευρύ φάσμα διεπιστημονικών εφαρμογών. Είναι μια μη καταστρεπτική αναλυτική τεχνική που χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό της στοιχειακής σύνθεσης των υλικών. Οι αναλυτές XRF προσδιορίζουν τη χημεία ενός δείγματος μετρώντας τη φθορίζουσα (ή δευτερεύουσα) ακτινογραφία που εκπέμπεται από ένα δείγμα όταν διεγείρεται από μια πρωτεύουσα πηγή ακτινών X. Τα ιδιαίτερα χαρακτηριστικά της τεχνικής XRF είναι ο ταυτόχρονος και γρήγορος προσδιορισμός στοιχείων από όλον σχεδόν τον περιοδικό πίνακα ($Z=14-92$), αλλά και η μεγάλη ευαισθησία στην ανάλυση με ανιχνευτικά όρια, που κυμαίνονται συνήθως στην περιοχή των $\mu\text{g/g}$ (ppm). Ως χαρακτηριστικές εφαρμογές της μεθόδου θα μπορούσαν να αναφερθούν ο προσδιορισμός της σύστασης μεταλλικών κραμάτων αλλά και λεπτών υμενίων με τεχνολογικές εφαρμογές, ιχνοστοιχείων σε περιβαλλοντικά δείγματα (έδαφος, αερολύματα που έχουν εναποτεθεί σε φίλτρα), καθώς επίσης και η μη καταστροφική ανάλυση αρχαιολογικών αντικειμένων και έργων τέχνης.

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

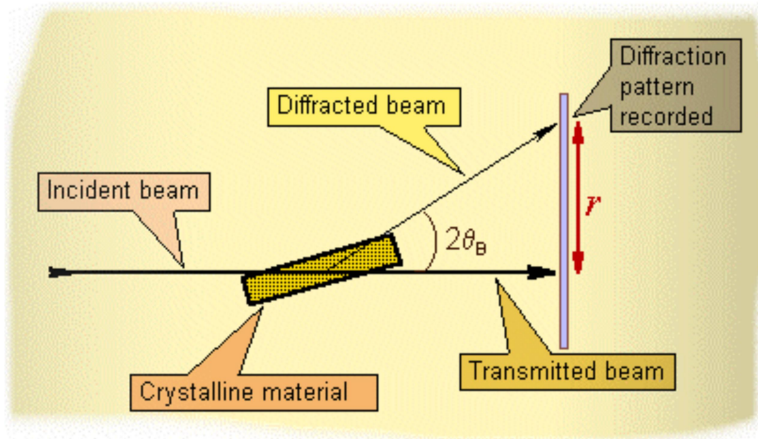


Εικόνα 6.3: Αρχή λειτουργίας τεχνικής μέτρησης XRF

6.2.2 Περίθλαση των Ακτινών-X (XRD)

Η Περίθλαση των Ακτινών-X (XRD) από δείγματα σε μορφή σκόνης, επιτρέπει τον προσδιορισμό της δομής και της σύστασης του δείγματος, το οποίο μπορεί να περιέχει περισσότερες από μία κρυσταλλικές ενώσεις (φάσεις). Μπορούν να μελετηθούν στερεά οιασδήποτε χημικής φύσης, όπως απλές και σύνθετες χημικές ενώσεις, κράματα μετάλλων και ορυκτά, οργανικά μόρια και άλλα.

Η ορυκτολογική σύσταση προσδιορίστηκε με τη μέθοδο περιθλασιμετρίας ακτίνων-X χρησιμοποιώντας ένα μηχάνημα Bruker D-8 Advance σε διαμόρφωση θ - 2θ 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 (Al_2O_3) ως πρότυπο και χρήση του λογισμικού Autoquanv.2.80.



Εικόνα 6.4: Αρχή λειτουργίας XRD

Ασβεστόλιθος (ΤΙΤΑΝ)			
Χημική Ανάλυση (%)		Ορυκτολογική ανάλυση (%)	
SiO₂	2,59	CaCO ₃	95
Al₂O₃	1,51	CaMg(CO ₃) ₂	4
Fe₂O₃	0,47	(Quartz) SiO ₂	1
SO₃	-		
CaO	51,16		
MgO	1,03		
K₂O	0,08		
Na₂O			
A.Π.	42,82		
SUM	99,66		

Πίνακας 6.1: Χημική και ορυκτολογική ανάλυση ασβεστόλιθου

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		

Πίνακας 6.2 : Χημική και ορυκτολογική ανάλυση βωξίτη

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	15
		/ (Na;K)(Si ₃ Al)O ₈	
		(Maghemite) Fe ₂ O ₃	3
		(Quartz) SiO ₂	16
A.Π.	1,45		
SUM	99,21		

Πίνακας 6.3: Χημική και ορυκτολογική ανάλυση ιπτάμενης τέφρας

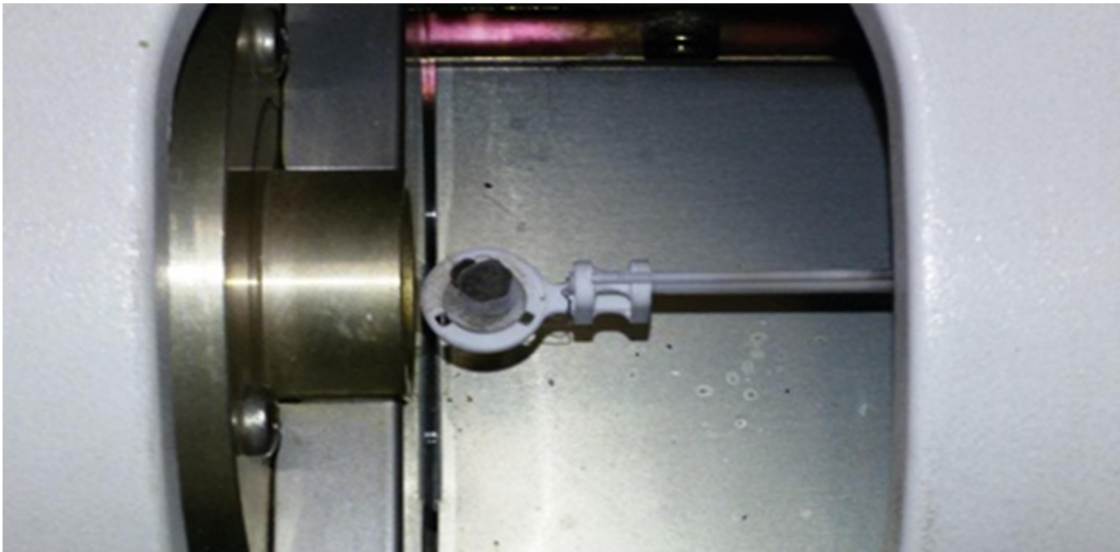
Η ιπτάμενη τέφρα Μεγαλόπολης ικανοποιεί τους περιορισμούς που αφορούν και την περιεκτικότητα σε θειικά (< 3.5 %) και μπορεί να καταταγεί στα ποζολανικά υλικά. Παρουσιάζει ποζολανικότητα παρόμοια με αυτή των φυσικών ποζολανών, που χρησιμοποιούνται στην τσιμεντοβιομηχανία..

FGD (Μεγαλόπολης)			
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	-		
Α.Π.	4,94		
SUM	96,35		

Πίνακας 6.4: Χημική και ορυκτολογική ανάλυση FGD

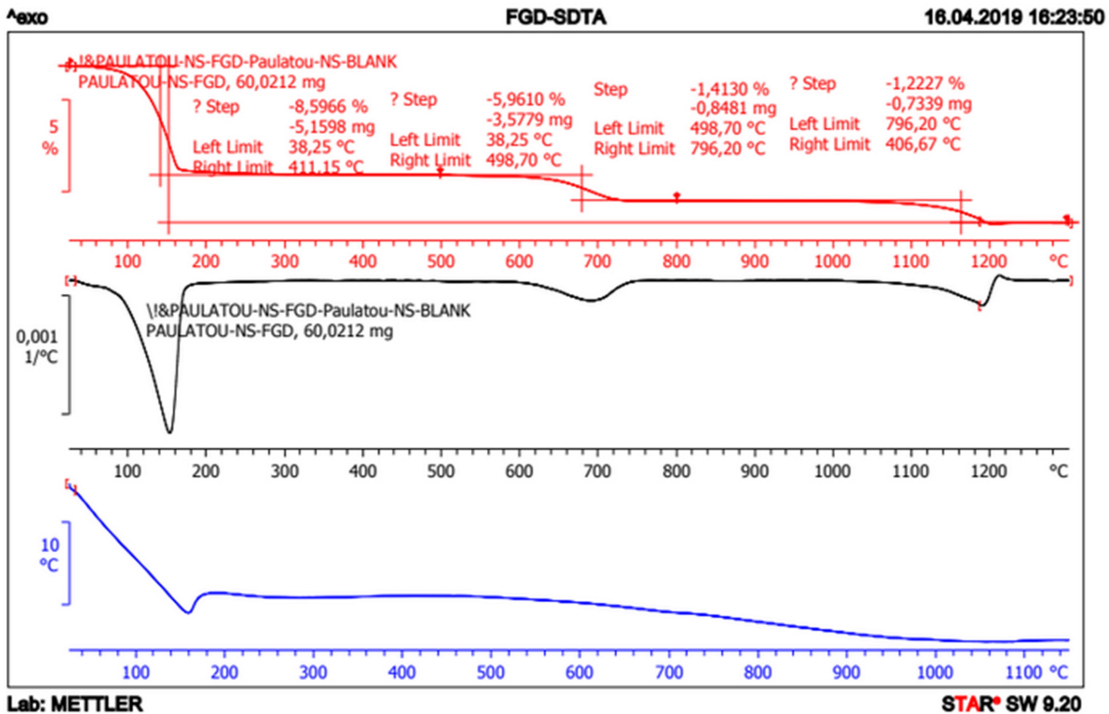
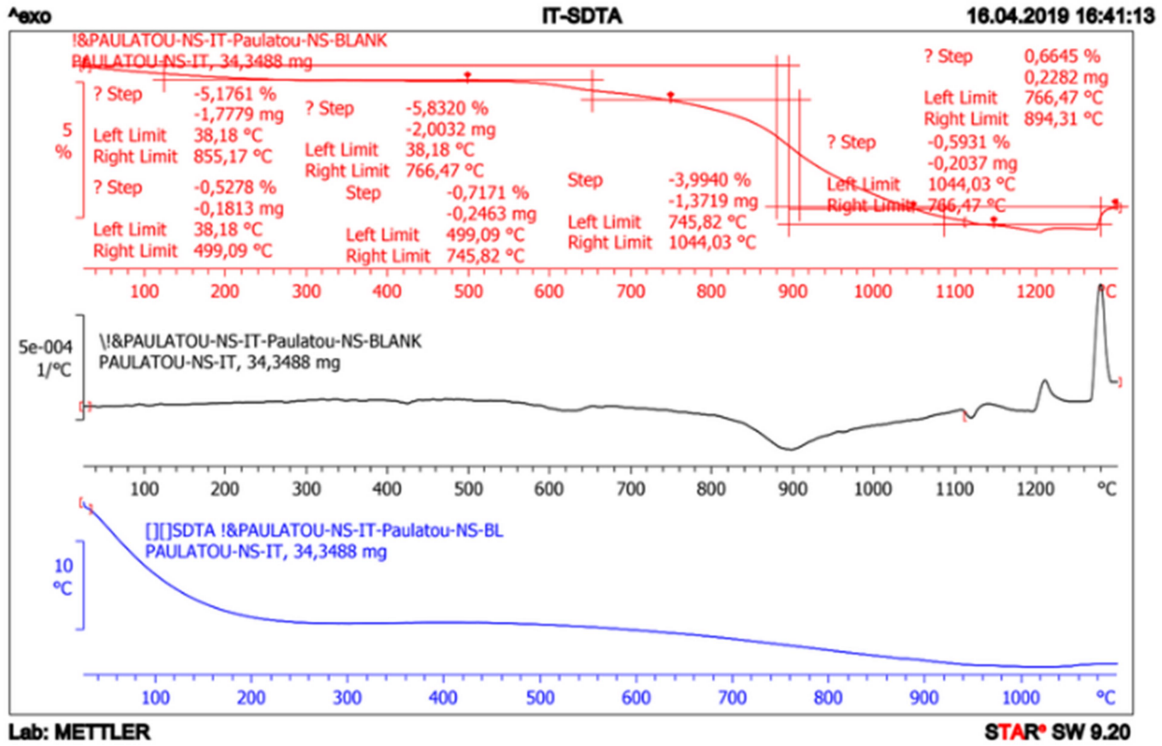
6.2.3 Θερμοβαρυτική Ανάλυση (TG)

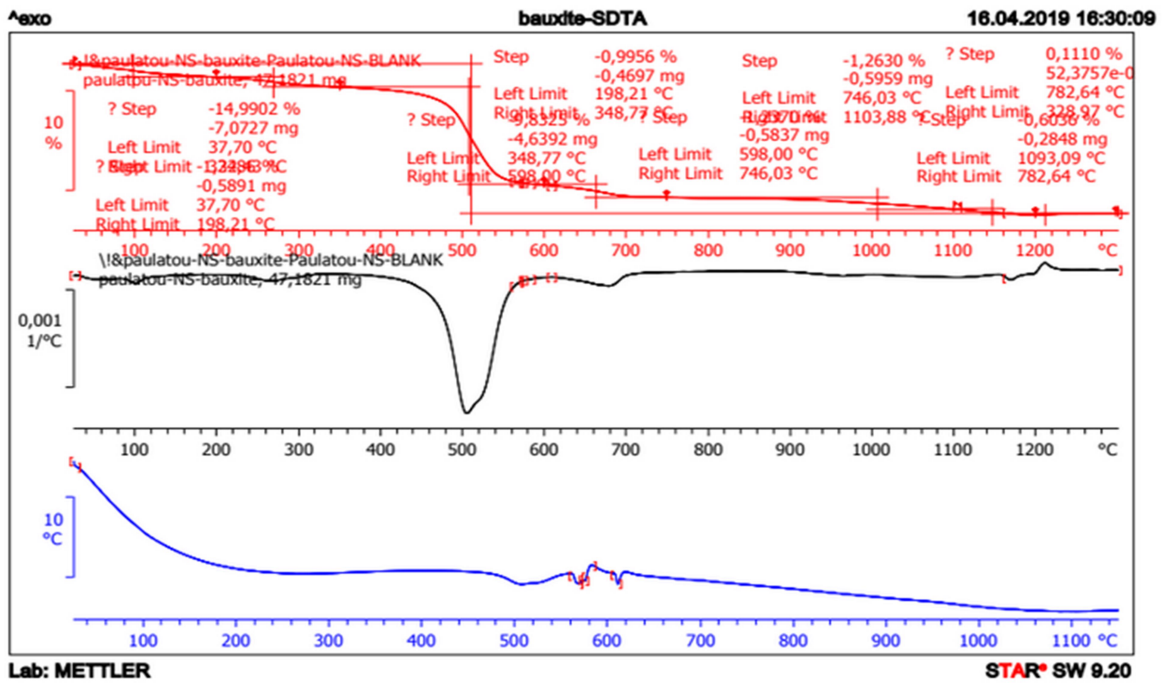
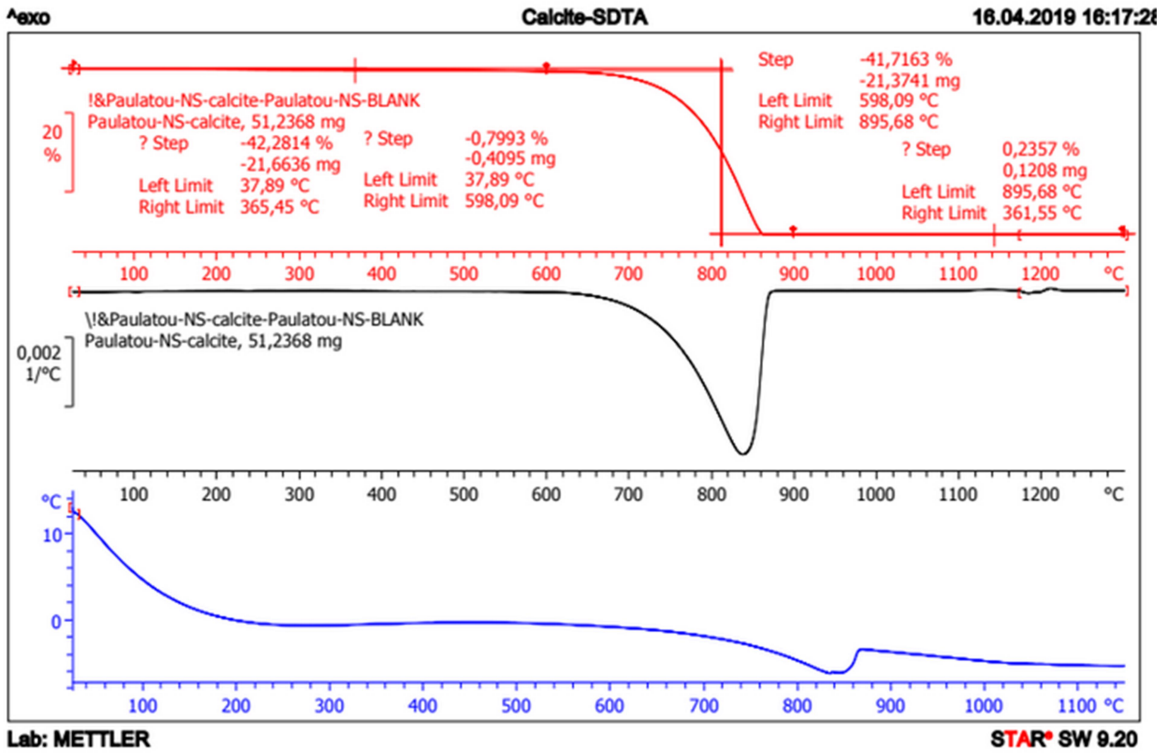
Η Θερμοστατική ανάλυση (TG) είναι η μέτρηση της μάζας ενός δείγματος καθώς αυξάνεται η θερμοκρασία σε ελεγχόμενο περιβάλλον. Αυτή η μέθοδος είναι χρήσιμη για να καθορίσει την καθαρότητα, το νερό, τον άνθρακα και την οργανική περιεκτικότητα του υλικού και για την μελέτη της αντίδρασης της διάσπασης. Οι μετρήσεις των υλικών χρησιμοποιούνται πρωταρχικά για να καθορίσουν την σύνθεση των υλικών και να προβλέψουν την θερμική σταθερότητα σε θερμοκρασίες έως και 1000 °C. Αυτή η τεχνική μπορεί να χαρακτηρίσει υλικά τα οποία παρουσιάζουν απώλεια ή ωφέλεια βάρους λόγω της διάσπασης, οξείδωσης ή της αφυδάτωσης.



Εικόνα 6.5: Συσκευή Θερμοστατικής ανάλυσης (TG)

Παρακάτω φαίνεται η θερμοστατική ανάλυση των πρώτων υλών που χρησιμοποιήθηκαν για την παρασκευή όλων των φαρινών και τελικά των τερνεσιτικών κλίνκερ και τσιμέντων.



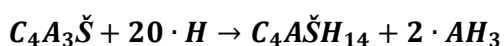
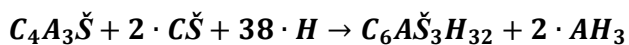


ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7ο: «Δημιουργία φαρίνας για συνθήκες τερνεσίτη (συνθήκες έψησης)

Τα κλίνκερ σουλφοαλουμινικού ασβεστίου, που περιέχουν ($\text{Ca}_4\text{Al}_6\text{O}_{12}(\text{SO}_4)$) και τον τερνεσίτη ($\text{Ca}_5(\text{SiO}_4)_2\text{SO}_4$), διερευνώνται ευρέως, ως συστατικά του σουλφοαλουμινικού ασβεστίου κλίνκερ τσιμέντου. Τα τσιμέντα αυτά μπορεί να αποτελέσουν τους αντικαταστάτες χαμηλής ενέργειας για το τσιμέντο Portland. Υποθετικά, θερμοδυναμικά δεδομένα για τον γελιμίτη και τον τερνεσίτη (για την ενθαλπία του σχηματισμού τους) έχουν προσδιοριστεί πειραματικά χρησιμοποιώντας διάφορους συνδυασμούς τεχνικών, όπως ισοθερμική αγωγιμότητα θερμιδομετρία, διάθλαση σκόνης ακτινών X και θερμο-βαρυμετρική ανάλυση. Οι ενθαλπίες του σχηματισμού του γελιμίτη και του τερνεσίτη στους 25°C προσδιορίστηκαν ως -8523 και -5993 kJ mol^{-1} , αντίστοιχα⁷⁷.

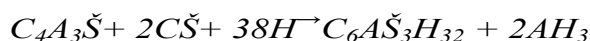
Η διαδικασία που ακολουθήθηκε, επιγραμματικά, είναι: Οι πρώτες ύλες ξηράνθηκαν και λειοτριβήθηκαν χωριστά προκειμένου να είναι 100% διερχόμενες από κόσκινο 90 μm . Για κάθε μίγμα πρώτων υλών (φαρίνα) τα υλικά ζυγίστηκαν χωριστά και ομογενοποιήθηκαν με ξηρή ανάδευση για 60' σε κυλιόμενο κεραμικό μύλο μέσα στον οποίο είχαν προστεθεί σφαίρες από κορούνδιο. Η ολοκλήρωση της διαδικασίας ομογενοποίησης ελέγχθηκε μέσω απώλειας πύρωσης από 3 διαφορετικά σημεία του δοχείου.

Η στοχευόμενη σύσταση του κλίνκερ επιλέχθηκε με γνώμονα τους γελιμίτη ($\text{C}_4\text{A}_3\check{\text{S}}$) και τερνεσίτη 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 σύμφωνα με τις παρακάτω αντιδράσεις^{88,89]}:



Αναλυτικά η διαδικασία παρουσιάζεται παρακάτω και στο κεφάλαιο 7.

Συνεχίζοντας την διερεύνηση για το ποιες φαρίνες θα χρησιμοποιήσουμε και πώς για να φτιάξουμε τερνεσιτικά κλίνκερ αναφέρουμε τα παρακάτω: από την προηγούμενη εργασία επιλέχθηκε η φαρίνα Α (χωρίς βωξίτη). Οι κωδικοί 1-9 αναφέρονται στα δοκίμια που παρασκευάστηκαν από αυτήν. (βλέπε πίνακα 7.1 και 7.2 αντίστοιχα). Επιπλέον, για τη φαρίνα R, που περιέχει βωξίτη (μελέτη λόγου γελεμίτη/τερνεσίτη) οι κωδικοί 0.5, 1 και 2 αναφέρονται στο σχηματισμό του αντίστοιχου λόγου γελεμίτη/τερνεσίτη. Ο λόγος αυτός είναι ιδιαίτερα σημαντικός καθώς η ενυδάτωση του γελεμίτη, σύμφωνα με την παρακάτω αντίδραση :



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. Περαιτέρω, εξετάστηκαν τέσσερις άλλες φαρίνες, οι Δ, Ε, ΣΤ και Ζ και ως προς την σύσταση και ως προς το προφίλ έψησης και ψύξης, κυρίως για το αν και πόσο σχηματίζονται γελεμίτης και τερνεσίτης.

Στόχος των ερευνών αυτής της εργασίας ήταν να επιλεγεί το ή τα μείγματα φαρίνας που θα ανταποκρινόταν καλύτερα στις προσδοκίες μας. Αναλυτικότερα, με την έψηση αυτής σε θερμοκρασία αρκετά μικρότερη των 1453 βαθμών κελσίου, αναμένεται να δημιουργηθεί κλίνκερ με αρκετά μεγάλο ποσοστό τερνεσίτη και γελεμίτη (30-45%).

Στη συνέχεια, προχωρήσαμε στην παραγωγή τερνεσιτικών κλίνκερ τα οποία και ενυδατώσαμε. Ελέγξαμε την ενυδάτωσή τους στις μία, τρεις και είκοσι οκτώ ημέρες. Έπειτα, προχωρήσαμε στην έψηση δοκιμίων από τις επιλεγμένες φαρίνες (αρχικά σε μικρή κλίμακα και μετά σε μεγαλύτερη κλίμακα από τα δείγματα που είχαν καλύτερα αποτελέσματα), ώστε να παράξουμε ικανές και αρκετές ποσότητες από δύο τύπους κλίνκερ. Προχωρήσαμε στην παραγωγή δοκιμίων τερνεσιτικών

τσιμέντων, με την προθήκη γύψου, τα οποία δοκιμάσαμε τις αντοχές τους σε θλίψη μετά από τέσσερις, επτά και είκοσι οκτώ ημέρες.

Έτσι, λοιπόν, δημιουργήσαμε 2 διαφορετικές συνθέσεις φαρινών, με τις οποίες στοχεύσαμε στην δημιουργία διαφορετικών αναλογιών ορυκτολογικών φάσεων στο κλίνκερ (χωρίς και με βωξίτη).. Οι αναλογίες των χρησιμοποιούμενων πρώτων υλών για ένα σύστημα $C-S-A-F-S$ προέκυψαν από τις ακόλουθες συναρτήσεις Bogue:

$$\%C_4AF = 3.04 \times (\%Fe_2O_3) \quad (1)$$

$$\%C_2S = 2.87 \times (\%SiO_2) \quad (2)$$

$$C_4A_3S = 1.99 \times (\%Al_2O_3) - 1.27 \times (\%Fe_2O_3) \quad (3)$$

$$\%CS = 1.70 \times (\%SO_3) - 0.44 \times (\%Al_2O_3) + 0.29 \times (\%Fe_2O_3) \quad (4)$$

Από τις 2 φαρίνες επιλέξαμε την Α (η σύσταση και τα χαρακτηριστικά φαίνονται στην παρακάτω ενότητα), από την οποία παράξαμε δύο τύπους κλίνκερ με συγκεκριμένες συνθήκες κλινκεροποίησης.

7.1 Φαρίνα Α

Μέσω των εξισώσεων Bogue τα ποσοστά των πρώτων υλών, που απαιτούνται, ώστε να προκύψουν οι επιθυμητές ορυκτολογικές φάσεις στο κλίνκερ φαίνονται στον παρακάτω πίνακα (πίνακας 7.1). Όπως προαναφέραμε, η φαρίνα Α δεν περιέχει βωξίτη.

Μίγμα φαρίνας Α (Α1-Α9)			Ζητούμενα στο κλίνκερ*		
Ασβεστόλιθος	47,93	%	C ₄ A ₃ Š	19	%
I.T.	31,15	%	C ₂ S	16	%
FGD	20,92	%	CŠ	5	%
Βωξίτης	-	%	C ₅ S ₂ Š	60	%

*C₄A₃Š: Γελεμίτης C₂S: Βελίτης CŠ:Ανυδρίτης C₅S₂Š: Τερνεσίτης

Πίνακας 7.1: Επιθυμητές ορυκτολογικές φάσεις στο κλίνκερ Α και τα ποσοστά των πρώτων υλών

Προκειμένου να προσεγγίσουμε, όσο το δυνατόν καλύτερα, τα ζητούμενα ποσοστά των ορυκτολογικών φάσεων στο κλίνκερ, ιδιαίτερα αυτό του τερνεσίτη (κυρίαρχη φάση σε αυτά), προετοιμάσαμε δοκίμια, τα οποία ψήθηκαν σε διαφορετικές θερμοκρασίες, για 30 και 60 λεπτά και διαφορετικές συνθήκες ψύξης. Το εύρος θερμοκρασιών έψησης αυτών επιλέχθηκε βάση των ορίων σχηματισμού και αποσύνθεσης του τερνεσίτη. Αναλυτικότερα, ο τερνεσίτης αρχίζει να συντίθεται λίγο μετά τους 950^oC και διασπάται λίγο μετά τους 1200^oC, δημιουργώντας βελίτη και ανυδρίτη. Οι θερμοκρασίες έψησης που επιλέχθηκαν ήταν: 1200^o C και 1250^o C, με ρυθμό θέρμανσης της τάξης 15^o C/min και ρυθμός ψύξης γρήγορο με ρεύμα αέρα και αργό παραμένοντας στον φούρνο μέχρι σε μισή ώρα να φτάσει στους 950^oC και μετά ψύξη με ρεύμα αέρα.

Πρωτίστως, έγινε η προετοιμασία της φαρίνας ζυγίζοντας ανάλογα με την ποσότητα των δοκιμίων που έπρεπε να παραχθεί και ανάλογα με το ποσοστό του κάθε στοιχείου από τις απαιτούμενες πρώτες ύλες (ασβεστόλιθο, ιπτάμενη τέφρα, FGD,) που έπρεπε να υπάρχουν στο μείγμα της φαρίνας. σε ζυγό ακριβείας. Στη συνέχεια, μεταφερόταν σε πορσελάνινο μύλο στον οποίο τοποθετούνταν 20 σφαιρικές μπάλες κορουνδίου (Al₂O₃) διαφόρων συνεχόμενων διαμέτρων. Το σύστημα τοποθετούνταν σε περιστρεφόμενους κυλίνδρους για ανάδευση για 1 h.



Εικόνα 7.1: περιστρεφόμενος κύλινδρος ανάδευσης- μπάλες κορουντίου

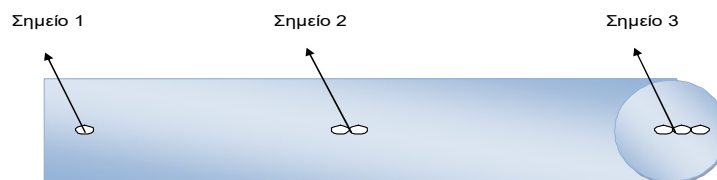
Μετά το τέλος της κάθε ανάδευσης, προκειμένου να ελεγχθεί η ομοιογένεια της παραγόμενης φαρίνας, πραγματοποιούνταν απώλεια πύρωσης, η διαδικασία της οποίας φαίνεται παρακάτω.

Η απώλεια πύρωσης πραγματοποιήθηκε στους $950 \text{ }^{\circ}\text{C} \pm 25 \text{ }^{\circ}\text{C}$ για μία ώρα σε φούρνο του εργαστηρίου υψηλών θερμοκρασιών (εικόνα 7.2) . Δηλαδή, από τρία διαφορετικά σημεία μέσα στο μύλο (πίσω μέρος, κέντρο και εμπρόςτιο μέρος) λήφθηκε περίπου 1 g που τοποθετήθηκε σε

πορσελάνινες κάψες. Οι τελευταίες τοποθετήθηκαν σε φούρνο, στους 950 °C, για 1h και στη συνέχεια ζυγίστηκαν για να καταγραφεί η απώλεια βάρους (εικόνα 7. 3)



Εικόνα 7. 2: φούρνος υψηλών θερμοκρασιών



Εικόνα 7. 3: διαδικασία λήψεις δειγμάτων για διεξαγωγή απώλειας πύρωσης

Αφού η φαρίνα ήταν έτοιμη, χρησιμοποιήθηκαν οι κατάλληλες ποσότητες για την παρασκευή δοκιμών, ήτοι: 3 g φαρίνας και 15% νερού για την παρασκευή μιας παστίλιας και 50 g φαρίνας και 30 % νερού για την παρασκευή μιας μπάλας. Όλες οι ζυγίσεις έγιναν σε ζυγό ακριβείας (εικόνα 7.4).



Εικόνα 7.4: Ζυγός ακριβείας

Οι αρχικές ποσότητες των πρώτων υλών ήταν:

Ποσότητες υλικών (πριν το σπάσιμο και το κοσκίνισμα):

- Ασβεστόλιθος: από τροφοδοσία του TITAN A.E., ποσότητα 5Kg
- Ιπτάμενη τέφρα (Ι.Τ.): από Εργοστάσιο Δ.Ε.Η. Μεγαλόπολης, ποσότητα 3Kg
- Γύψος F.G.D. (96% καθαρότητα): από Εργοστάσιο Δ.Ε.Η. Μεγαλόπολης, ποσότητα 2Kg
- Βωξίτης, ποσότητα 2Kg

Τελικές ποσότητες υλικών (μετά το σπάσιμο και το κοσκίνισμα):

- Ασβεστόλιθος: από τροφοδοσία του TITAN A.E., ποσότητα 4159,24gr ή 4.15924Kg
- Ιπτάμενη τέφρα (Ι.Τ.): από Εργοστάσιο Δ.Ε.Η. Μεγαλόπολης, ποσότητα 2699,72 gr ή 2.699Kg
- Γύψος F.G.D. (96% καθαρότητα): από Εργοστάσιο Δ.Ε.Η. Μεγαλόπολης, ποσότητα 1338,22 gr ή 1.33822Kg
- Βωξίτης, ποσότητα 1722,10 gr ή 1.7221Kg

Τελική κοκκομετρία όλων των παραπάνω: <90 mm.

Στη συνέχεια, για την παρασκευή παστίλιας, το μίγμα της φαρίνας ανακατεύεται με 15% νερό, έως ότου ομογενοποιούνται. Κατόπιν, τοποθετούνται σε ειδικό κυλινδρικό μεταλλικό καλούπι (εικόνα 7.5) το οποίο έπειτα μεταφερόταν σε ειδική πρέσα (Εικόνα 7.6).



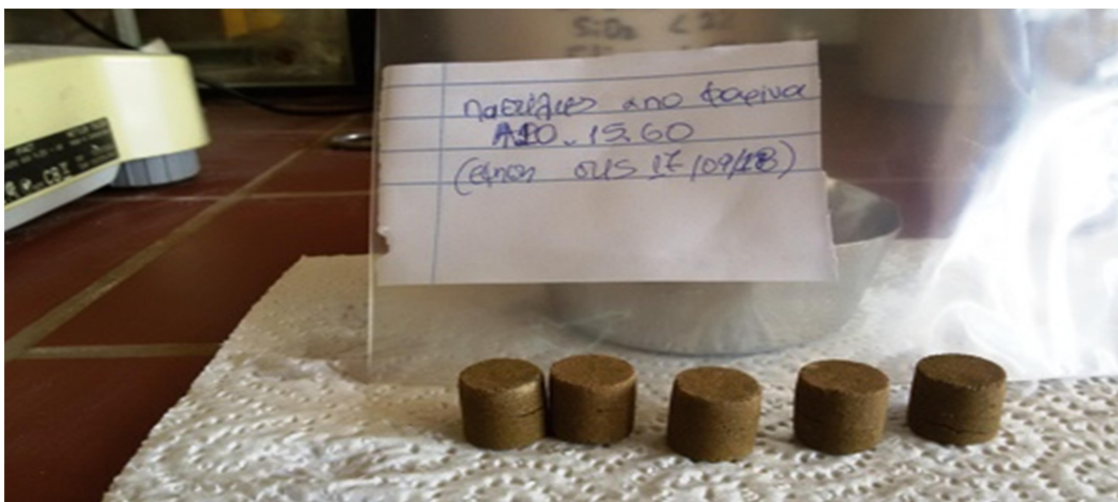
Εικόνα 7.5: Μεταλλικό κυλινδρικό καλούπι



Εικόνα 7.6: Πρέσα

Η πίεση που εφαρμόστηκε έφτανε τον 1.5 τόνο και διατηρούνταν για 2 λεπτά. Έπειτα, με τη βοήθεια της πρέσας (Εικόνα 7.6) το δοκίμιο ξεκαλουπώνεται και τοποθετούνται σε πυρίμαχο μπολ, το

οποίο έμεινε στο πυριαντήριο για 1 ώρα, ώστε να απομακρυνθεί όλη η υγρασία πριν την έψηση αυτού.



Εικόνα 7.7: δοκίμια σε μορφή παστίλιας



Εικόνα 7.8: Πυριαντήριο 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 (fast) και με αργή ψύξη μέσα στον φούρνο, δηλαδή παραμονή στον φούρνο για μισή ώρα μέχρι να φτάσει η θερμοκρασία στους 950 ° C και μετά εφαρμόστηκε στα δοκίμια ταχεία ψύξη με ρεύμα αέρα (slow, αργός ρυθμός ψύξης).



Εικόνα 7.9: Φούρνος υψηλών θερμοκρασιών

Τα ψημένα δοκίμια φυλάσσονταν σε ξηραντήρα.



Εικόνα 7.10: Ξηραντήρας

Λιαδικασία απώλειας πύρωσης φαρίνας

- απώλεια πύρωσης φαρίνας Α βάρους 2,5 κιλών:

A) (02/11/18) σύσταση φαρίνας:

C₄A₃S: 958.57 gr , I.T.: 623.13 gr, F.G.D.: 418. 48 gr,

Τα αποτελέσματα της απώλειας πύρωσης είναι:

Σημείο 1: 0.88γρ., Σημείο 2: 0.80γρ., Σημείο 3: 0.80γρ.

- απώλεια πύρωσης φαρίνας Α βάρους 1 Kg:

B) (20/11/18)σύσταση φαρίνας:

C₄A₃S: 459.52gr, I.T.: 312.73 gr, F.G.D.: 228.19 gr, Total: 1000.44gr

Τα αποτελέσματα της απώλειας πύρωσης είναι:

Σημείο 1: 0.22γρ., Σημείο 2: 0.20γρ., Σημείο 3: 0.21γρ.

- απώλεια πύρωσης φαρίνας Α βάρους 1/2 Kg:

Γ) σύσταση φαρίνας (26/11/18):

C₄A₃S: 240.52gr, I.T.: 157 gr, F.G.D.: 106 gr, Total: 503gr

Τα αποτελέσματα της απώλειας πύρωσης είναι:

Σημείο 1: 0.24γρ., Σημείο 2: 0.25γρ., Σημείο 3: 0.27γρ.

Συνολική ποσότητα φαρίνας Α: 2503.15 gr

Τελικά, παρασκευάστηκε κλίνκερ από φαρίνα Α(9.15.60) ποσότητας ίση με 1560γρ.(λειοτριβημένη).

Τα αποτελέσματα από το XRD για την φαρίνα Α (για λόγο G/T=0.3), συγκεκριμένα για τα δοκίμια Α9.15.60, δηλαδή έψηση των μπαλών στους 1150 °C για μία ώρα, έξοδος από τον φούρνο και ψύξη των δοκιμίων με ρεύμα αέρα μέχρι την θερμοκρασία περιβάλλοντος (πίνακας 7.1) έδειξαν ότι παράγεται τερνεσίτης σε ποσοστό 60%. Ακολούθησαν 5 ακόμα εψήσεις με τα ίδια χαρακτηριστικά δοκιμίων και προφίλ εψήσεων και ψύξεων για τον έλεγχο της επαναληψιμότητας (Πίνακας 7.2).

Ορυκτολογικές φάσεις		A.9.15.60	A.9.15.60-1 (repeatability)	A.9.15.60-2 (repeatability)	A.9.15.60-3 (repeatability)	A.9.15.60-4 (repeatability)	A.9.15.60-5 (repeatability)	A.9.15.60-F	A.9.15.60-S(950) ταχεία ψύξη εντός φούρνου	A.9.15.60-S(30/950)	A.9.15.60 (από δείγμα 1500g)
Anhydrite	C \bar{S} - CaSO $_4$	4	7	6	8	6	6	2	2	7	4
Arcanite	K $_2$ SO $_4$										
Langbeinite	K $_2$ Mg $_6$ (SO $_4$) $_3$										
Gehlenite	C $_2$ AS	3	5	5	4	5	5	4	3	5	3
Potassium Calcium Sulphate	C $_2$ K $_2$ S $_3$	2	1	2	1	1	2	2	3	4	2
alpha - Belite	α -C $_2$ S		3	5	5	4	5	5	2	1	
beta - Belite	β -C $_2$ S	11	8	9	9	8	8	12	6	7	11
gamma - Belite	γ -C $_2$ S									1	
Alite	C $_3$ S (M1)										
Alite	C $_3$ S (M3)										
Ye'elimite - orthorhombic	C $_4$ A $_3$ S $_2$ -o	6	5	6	6	6	5	6	6	5	6
Ye'elimite - cubic	C $_4$ A $_3$ S $_2$ -cu	6	5	5	5	5	6	7	7	6	6
Brownmillerite											
Ferrite	C $_4$ AF	2	7	2	5	4	4	4	3	2	2
Temesite	C $_3$ S $_2$ S \bar{S}	60	57	56	54	58	55	54	63	57	60

Πίνακας 7.2: Αποτελέσματα XRD δοκιμών κλίνκερ της φαρίνας Α (επαναληψιμότητα).

Από τον παραπάνω πίνακα, βλέπουμε ότι η σύνθεση γελεμίτη και τερνεσίτη ήταν κοντά το 60% για την γρήγορη και 57% για την αργή για τον τερνεσίτη και γύρω στο 6% για τον γελεμίτη. Επίσης, το ποσοστό του ανυδρίτη ήταν, για την αργή ψύξη στο 7% και από 6-8% για την γρήγορη.

Με άλλα λόγια, τα ζητούμενα στο κλίνκερ, για ίδιες συνθήκες έψησης και ψύξης, παρουσιάζουν πολύ καλή επαναληψιμότητα στην σύνθεση μεγάλου ποσοστό τερνεσίτη και γελεμίτη.

ΦΑΡΙΝΑ Α1-Α9			Ζητούμενα στο κλίνκερ		
Ασβεστ.	47.93	%	C_4A_3S	19	%
I.T.	31.15	%	C_2S	16	%
FGD	20.92	%	C_3S	5	%
Βωξίτης	-	%	$C_5S_2\checkmark$	60	%

Πίνακας 7.3 :Ζητούμενα στην φαρίνα – κλίνκερ Α

Στη συνέχεια, παρασκευάστηκε επιπλέον ένα κιλό φαρίνας Α, ώστε να δοκιμαστούν καινούργια σενάρια έψησης και ψύξης, συνεπώς καινούργια κλίνκερ (βλέπε κεφάλαιο 8). Σε αυτά τα προϊόντα έγιναν XRD και SEM, ώστε να διαπιστωθεί το ποσοστό τερνεσίτη που δημιουργήθηκε, καθώς και άλλα στοιχεία.

Παρασκευή επιπλέον κιλού φαρίνας Α

- απώλεια πύρωσης φαρίνας Α βάρους 1/2 Kg (05/12/18):

σύσταση φαρίνας

C4 A3 S: 239.67gr, I.T.: 157.5 gr, F.G.D.: 104.94 gr, Total: 502.11gr

Τα αποτελέσματα της απώλειας πύρωσης είναι:

Σημείο 1: 0.81gr., **Σημείο 2:** 0.83gr., **Σημείο 3:** 0.82gr.

- απώλεια πύρωσης φαρίνας Α βάρους 1/2 Kg (19/12/18):

σύσταση φαρίνας

C4 A3 S: 479.3 gr, I.T.: 311.5 gr, F.G.D.: 209.2 gr, Total: 1000gr

Τα αποτελέσματα της απώλειας πύρωσης είναι:

Σημείο 1: 0.24gr., **Σημείο 2:** 0.26gr., **Σημείο 3:** 0.25gr.

- απώλεια πύρωσης φαρίνας Α βάρους 3 Kg (26/03/19 και 16/04/19):

σύσταση φαρίνας Α (για την δημιουργία και την έψηση δοκιμίων A1.20.30. fast)

C4 A3 S: 1438.11 gr, I.T.: 934.5.5 gr, F.G.D.: 628.27 gr, Total: 3000.88gr

Τα αποτελέσματα της απώλειας πύρωσης είναι:

A) για το 1^ο 1.5 Kg (26/03/19):

Σημείο 1: 0.24γρ., **Σημείο 2:** 0.25γρ., **Σημείο 3:** 0.24γρ. (1 Kg κυλινδρικό δοχείο) και

Σημείο 1: 0.23γρ., **Σημείο 2:** 0.22γρ., **Σημείο 3:** 0.22γρ. (0.5 Kg κυλινδρικό δοχείο)

B) για το 2^ο 1.5 Kg (16/04/19):

Σημείο 1: 0.24γρ., **Σημείο 2:** 0.23γρ., **Σημείο 3:** 0.24γρ. (1 Kg κυλινδρικό δοχείο) και

Σημείο 1: 0.23γρ., **Σημείο 2:** 0.21γρ., **Σημείο 3:** 0.22γρ. (0.5 Kg κυλινδρικό δοχείο)

- **απώλεια πύρωσης φαρίνας Α βάρους 3 Kg (19/04/19 και 22/04/19):**

σύσταση φαρίνας Α (για την δημιουργία και την έψηση δοκιμίων A2.25.30. slow)

C4 A3 S: 1438.11 gr, I.T.: 934.5.5 gr, F.G.D.: 628.27 gr, Total: 3000.88gr

Τα αποτελέσματα της απώλειας πύρωσης είναι:

A) για το 1^ο 1.5 Kg (19/04/19):

Σημείο 1: 0.23γρ., **Σημείο 2:** 0.22γρ., **Σημείο 3:** 0.22γρ. (1 Kg κυλινδρικό δοχείο) και

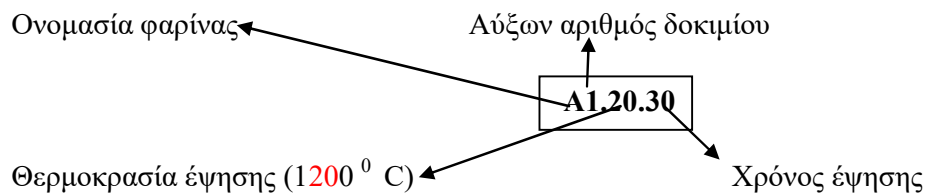
Σημείο 1: 0.23γρ., **Σημείο 2:** 0.26γρ., **Σημείο 3:** 0.24γρ. (0.5 Kg κυλινδρικό δοχείο)

B) για το 2^ο 1.5 Kg (22/04/19):

Σημείο 1: 0.28γρ., **Σημείο 2:** 0.28 γρ., **Σημείο 3:** 0.26γρ. (1 Kg κυλινδρικό δοχείο) και

Σημείο 1: 0.27γρ., **Σημείο 2:** 0.25γρ., **Σημείο 3:** 0.24γρ. (0.5 Kg κυλινδρικό δοχείο)

Η κωδικοποίηση – ονοματολογία των δοκιμών φαίνεται στη παρακάτω εικόνα.



Εικόνα 7.11: Ονοματολογία δοκιμών

Για την φαρίνα Α παρήχθησαν τα ακόλουθα (9) δοκίμια, παστίλιες και μπάλες (πίνακες 7.2, 7.3, 7.4):

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

Πίνακας 7.3: Δοκίμια φαρίνας Α

ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΤΙΚΟΣ ΠΙΝΑΚΑΣ ΕΨΗΣΕΩΝ ΔΟΚΙΜΙΩΝ						
ΗΜΕΡ.ΕΨΗΣΗΣ	ΑΡΙΘΜΟΣ ΦΑΡΙΝΑΣ			ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΕΨΗΣΗΣ	ΠΟΣΟΤΗΤΑ ΔΟΚΙΜΙΩΝ	fCaO
	A.10.15.60					
17-Sep				(έψηση στους 1150 °C για μία ώρα, κλείνω τον φούρνο και τις αφήνω στο φούρνο μέχρι τη θερμοκρασία των 850°C) και μετα απότομη ψύξη (e-mail από 10-9-18)	5 παστίλιες	0.89779%
	Π.Ξ	Π.Ε	Μ.Ε			
1η παστίλια	3.23gr	3.11gr	2.31gr			
2η παστίλια	3.23gr	3.11gr	2.31gr			
3η παστίλια	3.21gr	3.13gr	2.37gr			
4η παστίλια	3.30gr	3.10gr	2.37gr			
5η παστίλια	3.29gr	3.13gr	2.31gr			
23-Oct	A.9.25.60				4 παστίλιες	0.6155%
1η παστίλια	3.21gr	3.16gr	2.28gr	έψηση στους 1250 °C για μία ώρα, κλείνω τον φούρνο και τις αφήνω στο φούρνο μέχρι τη θερμοκρασία των 1000°C) και μετα απότομη ψύξη (e-mail από 15-10-18)		
2η παστίλια	3.18gr	3.06gr	2.24gr			
3η παστίλια	3.37gr	3.07gr	2.31gr			
4η παστίλια	3.18gr	3.14gr	2.22gr			
24-Oct	A.9.30.60				4 παστίλιες	
1η παστίλια	3.47gr	3.16gr	2.28gr	έψηση στους 1300 °C για μία ώρα, κλείνω τον φούρνο και τις αφήνω στο φούρνο μέχρι τη θερμοκρασία των 1000°C) και μετα απότομη ψύξη (e-mail από 15-10-18)		
2η παστίλια	3.38gr	3.07gr	2.24gr			
3η παστίλια	3.38gr	3.06gr	2.31gr			
4η παστίλια	3.40gr	3.08gr	2.22gr			

Π.Ξ.: ΠΡΟ ΞΗΡΑΝΣΗΣ Π.Ε.: ΠΡΟ ΕΨΗΣΗΣ Μ.Ε.: ΜΕΤΑ ΕΨΗΣΗΣ

Πίνακας 7.4: Δοκίμια φαρίνας Α-παστίλιες

Στη συνέχεια, τα δοκίμια που παρασκευάστηκαν ήταν σφαιρικά, δηλαδή μπάλες των 30 γρ. ή των 50 γρ. η καθεμία και ψήθηκαν με διάφορα προφίλ έψησης και ψύχθηκαν με διάφορα προφίλ ψύξης (πίνακας 7.5). Παρασκευάσαμε επίσης, κάποια δοκίμια από την φαρίνα Β, που περιέχει βωξίτη, και συγκρίναμε τα αποτελέσματα (XRD) με δοκίμια από την Α φαρίνα (Πίνακας 7.4)

• **1st μπάλα από Φαρίνα: 1BL.A.20.30**
Έψηση στους 1200 °C με βήμα 15° C για μισή ώρα
 xrd τον Σεπτέμβρη (d1-5-7-18).

• **05/07/18: 2nd μπάλα από Φαρίνα: 2BL.A.20.30**
Έψηση στους 1200 °C με βήμα 15° C για μισή ώρα
 xrd τον Σεπτέμβρη (d2-6-7-18).

• **05/07/18: μπάλα από παλιά Φαρίνα: BL.B.20.30**
Έψηση στους 1200 °C με βήμα 15° C για μισή ώρα
 xrd τον Σεπτέμβρη (dB-farina).

Πίνακας 7.4: Πρώτα δοκίμια μπαλών φαρίνα Α και Β

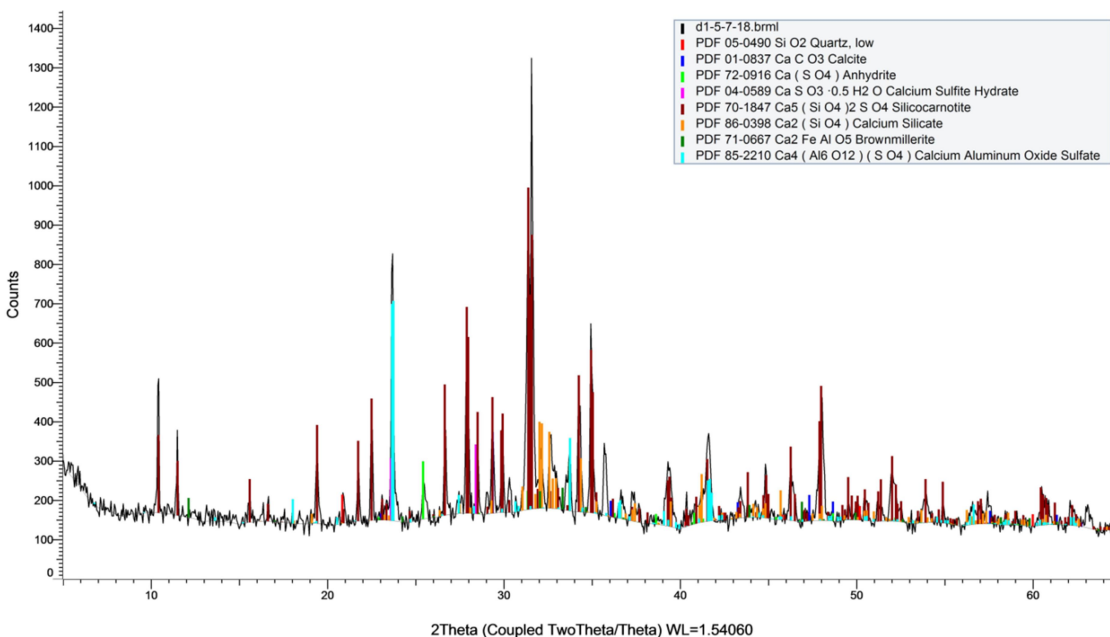
Αναλυτικότερα:

- Μπάλα από τις 05/07/18 (1st ball) με τις εξής αναλογίες και ratio G/T=0.3: (Εικόνα 7.12)
 - Ασβεστόλιθος: 47,78% x 50 gr = 23,89 gr
 - Ι.Τ. Μεγαλόπολης 30,45 % x 50 gr = 15,225 gr
 - F.G.D. Μεγαλόπολης 21,27 % x 50 gr = 10,635 gr
 - Αποσταγμένο νερό: 30% x 50 gr = 15 ml(Επιπλέον νερό 1, 63 ml)



Εικόνα 7.12: Μπάλα από τις 05/07/18 με ratio G/T=0.3

Πριν την ξήρανση ζύγιζε 63,68 gr. Μετά την ξήρανση ζύγιζε 48,34 gr ($\Delta gr=15,34$ gr). Παρακάτω ακολουθεί το αντίστοιχο διάγραμμα XRD.



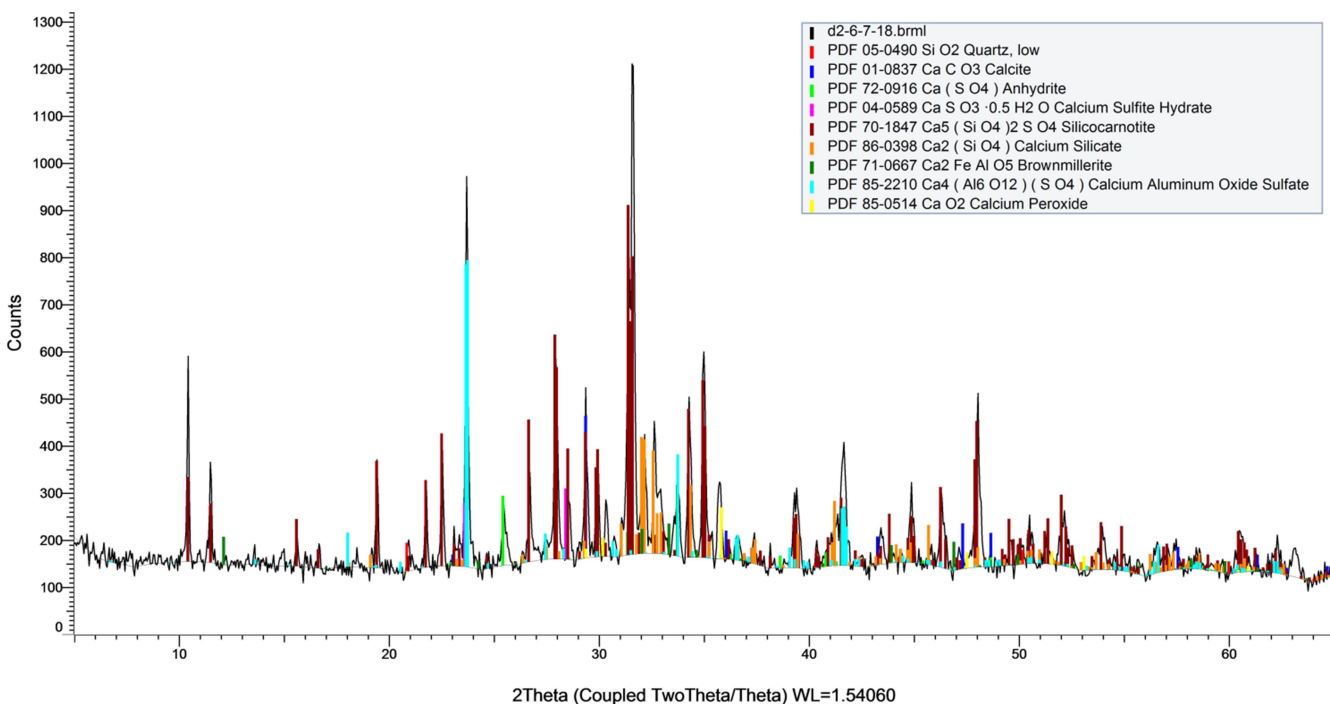
Σχήμα 7.1: A1-20-30 : d1-5-7-18

- μπάλα από τις (06/07/18, 2nd ball) με τις εξής αναλογίες (ratio G/T=0.3)(Εικόνα 7.13)
 - Ασβεστόλιθος: 47,78% x 50 gr = 23,89 gr
 - Ι.Τ. Μεγαλόπολης 30,45 % x 50 gr = 15,225 gr
 - F.G.D. Μεγαλόπολης 21,27 % x 50 gr = 10,635 gr
 - Απεσταγμένο νερό: 30% x 50 gr = 15 ml(Επιπλέον νερό 1, 66ml)



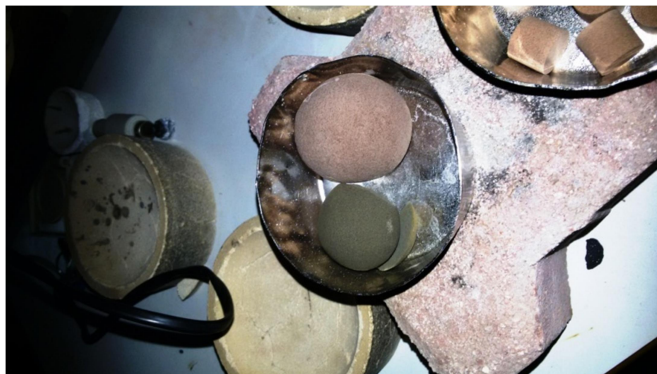
Εικόνα 7.13: Μπάλα από τις 05/07/18 με ratio G/T=0.3

Πριν την ξήρανση ζύγιζε 63,54 gr, μετά ζύγιζε 47,54 gr. Μετά την έψηση ζύγιζε 36,33 gr. Παρακάτω ακολουθεί το αντίστοιχο διάγραμμα XRD.



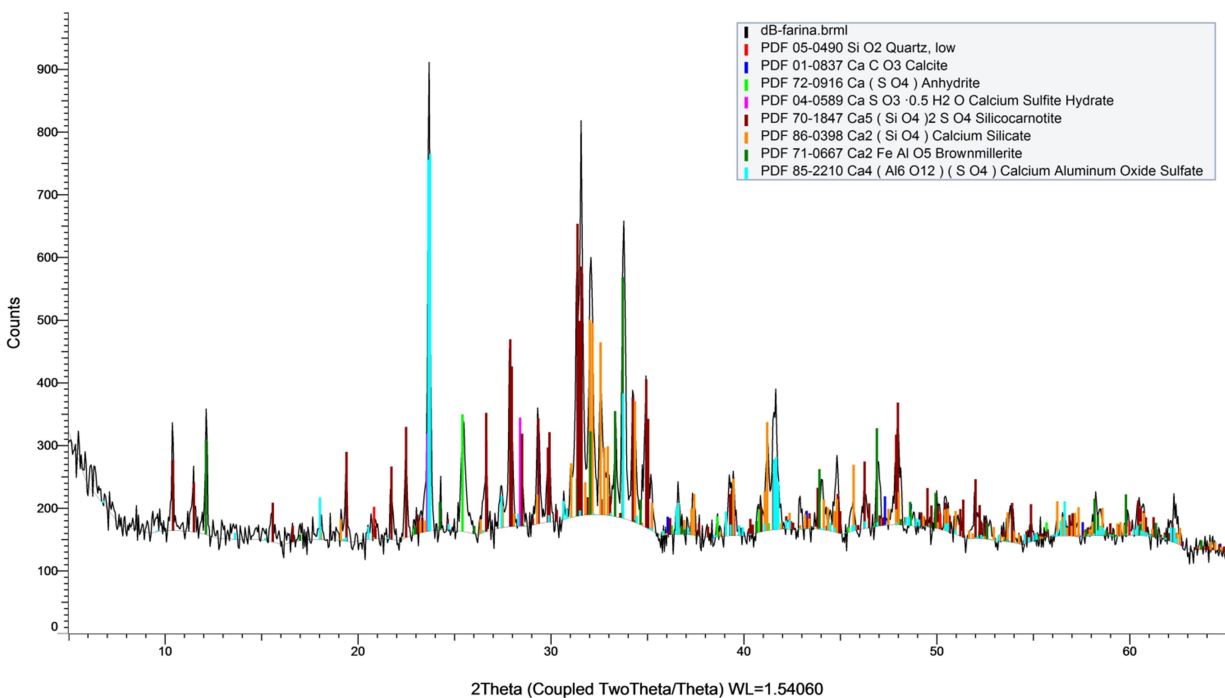
Σχήμα 7.2: A2-20-30 : d2-6-7-18

- μπάλα από φαρίνα με τις εξής αναλογίες (ratio G/T=0.3):
 - Φαρίνα Β = 30 gr
 - Απεσταγμένο νερό: 30% x 30 gr = 9 ml



Εικόνα 7.14: μπάλα από φαρίνα Β με (ratio G/T=0.3)

Πριν την ξήρανση ζύγιζε 28,84 gr, μετά, ζύγιζε 47,54 gr. Μετά την έμνηση ζύγιζε 21,63 gr. Παρακάτω ακολουθεί το αντίστοιχο διάγραμμα XRD.



Σχήμα 7.3: B-20-30 : dB-farina (clinker)

ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΤΙΚΟΣ ΠΙΝΑΚΑΣ ΕΨΗΣΕΩΝ ΔΟΚΙΜΙΩΝ						
ΗΜΕΡ.ΕΨΗΣΗΣ	ΑΡΙΘΜΟΣ ΦΑΡΙΝΑΣ			ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΕΨΗΣΗΣ	ΠΟΣΟΤΗΤΑ ΔΟΚΙΜΙΩΝ	fCaO
	Π.Ξ.	Π.Ε.	Μ.Ε.			
17-Sep	66.8gr	50.84gr	37.27gr	A9.15.60.fast / P8 (έψηση στους 1150 °C	ΜΙΑ ΜΠΑΛΑ	1,0120%
21-Sep				A9.15.60.fast / P8 (έψηση στους 1150 °C	ΤΡΕΙΣ ΜΠΑΛΕΣ	0,6236%
			34.51gr			
25-Sep	67.18gr	61.17gr	35.73gr	A9.15.60.fast	ΤΡΕΙΣ ΜΠΑΛΕΣ	0,4524%
	70.37gr	64.75gr	38.41gr	P8 (έψηση στους 1150 °C για μία ώρα		
	62.98gr	56.16gr	34.51gr			
27-Sep	70.27gr	64.76gr	36.84gr	A9.15.60.fast	ΤΡΕΙΣ ΜΠΑΛΕΣ	0,0591%
	73.07gr	70.00gr	38.28gr	P8 (έψηση στους 1150 °C για μία ώρα		
	70.86gr	65.29gr	36.42gr			
16-Oct	70.75gr	66.69gr	37.50gr	A9.15.60.fast	ΤΡΕΙΣ ΜΠΑΛΕΣ	0,337%
	61.91gr	57.49gr	35.57gr	P8 (έψηση στους 1150 °C για μία ώρα		
	64.37gr	60.78gr	36.98gr			
17-Oct	56.54gr	48.82gr	38.17gr	A9.15.60.fast	ΤΡΕΙΣ ΜΠΑΛΕΣ	0,4926%
	50.09gr	48.71gr	38.05gr	P8 (έψηση στους 1150 °C για μία ώρα		
	64.85gr	40.69gr	31.58gr			
25-Oct	64.34gr	59.80gr	37.89gr	P8 (έψηση στους 1150 °C για μία ώρα	ΤΡΕΙΣ ΜΠΑΛΕΣ	0,5592%
	62.77gr	55.25gr	35.62gr			
	70.08gr	57.50gr	37.40gr			
δοκίμα μετά την απώλεια πύρωσης φαρίνας A9.15.60 2 κλών (02/11/18)						
8-Nov	63.84gr	52.80gr	37.97	A9.15.60.fast	ΤΡΕΙΣ ΜΠΑΛΕΣ	0.111%
	63.97gr	51.94gr	37.46	P8 (έψηση στους 1150 °C για μία ώρα		
	61.74gr	49.04gr	35.68			
total			110.600			
9-Nov	62.84gr	57.10gr	37.35	A9.15.60.fast	ΤΡΕΙΣ ΜΠΑΛΕΣ	
	61.28gr	55.30gr	37.42	P8 (έψηση στους 1150 °C για μία ώρα		
	67.55gr	62.00gr	40.26			
total			115.100			
12-Nov	60.43gr	54.05gr	34.07	A9.15.60.fast		111665.000%
	63.86gr	58.64gr	37.99	P8 (έψηση στους 1150 °C για μία ώρα		
	59.63gr	55.25gr	35.12			
total			107.180			
13-Nov	62.16gr	57.18gr	32.55	P8 (έψηση στους 1150 °C για μία ώρα	ΤΡΕΙΣ ΜΠΑΛΕΣ	
	65.31gr	61.10gr	37.46			
	54.40gr	49.36	38.95			
total			108.960			
19-Nov	60.21gr	48.35gr	34.37	A9.15.60.fast		0.497%
	62.51gr	53.66gr	37.56	P8 (έψηση στους 1150 °C για μία ώρα		
	63.90gr	54.71gr	38.14			
total			110.070			
11/20/2018 5η επιτυχής απώλεια πύρωσης 1 κίλου φαρίνας A9.15.60						
21-Nov	64.10gr	56.97gr	34.28	A9.15.60.fast	ΤΡΕΙΣ ΜΠΑΛΕΣ	0.497%
πρωί	63.20gr	56.86gr	37.71	P8 (έψηση στους 1150 °C για μία ώρα		
	60.50gr	52.02gr	38.53			
total			110.520			
21-Nov	62.04gr	56.68gr	38.70	P8 (έψηση στους 1150 °C για μία ώρα από τους 128 °C		1.220%

11/20/2018 5η επιτυχής απώλεια πύρωσης 1 κιλου φαρίνας A9.15.60								
21-Nov	64.10gr	56.97gr	34.28	A9.15.60.fast			ΤΡΕΙΣ ΜΠΑΛΕΣ	0.497%
πρωί	63.20gr	56.86gr	37.71	P8 (έψηση στους 1150 °C για μία ώρα				
	60.50gr	52.02gr	38.53					
total			110.520					
21-Nov	62.04gr	56.68gr	38.79	P7 (έψηση στους 1150 °C για μία ώρα από τους 128 C			1.220%	
απόγευμα	65.77gr	60.13gr	36.93	A9.15.60.fast			ΤΡΕΙΣ ΜΠΑΛΕΣ	
P7 (128 C - 1150 C)	64.84gr	59.52gr	38.14					
total			113.860					
22-Nov	64.38gr	61.68gr	36.71	A9.15.60.fast			ΤΡΕΙΣ ΜΠΑΛΕΣ	1.610%
	65.00gr	58.45gr	38.96	P8 (έψηση στους 1150 °C για μία ώρα				
	64.36gr	61.56gr	38.4					
total			114.070					
23-Nov	62.74gr	57.84gr	38.75	A9.15.60.fast			ΤΡΕΙΣ ΜΠΑΛΕΣ	1.670%
	64.18gr	57.68gr	38.72	P8 (έψηση στους 1150 °C για μία ώρα				
	64.20gr	57.31gr	38.54					
total			116.010					
11/26/2018 6η επιτυχής απώλεια πύρωσης μισού κιλου φαρίνας A9.15.60								
26-Nov	65.07gr	59.55gr	38.93	A9.15.60.fast			ΤΡΕΙΣ ΜΠΑΛΕΣ	1.870%
	62.94gr	59.80gr	38.73	P8 (έψηση στους 1150 °C για μία ώρα				
	64.41gr	58.07gr	38.14					
total			115.800					
27-Nov	64.25gr	59.35gr	39.29	P8 (έψηση στους 1150 °C για μία ώρα			ΤΡΕΙΣ ΜΠΑΛΕΣ	0.770%
	64.75gr	59.29gr	29.42					
	51.89gr	43.72gr	39.07					
total			107.780					
29-Nov	64.03gr	55.70gr	38.69	A9.15.60.fast			ΤΡΕΙΣ ΜΠΑΛΕΣ	0.441%
	64.05gr	58.85gr	37.72	P8 (έψηση στους 1150 °C για μία ώρα				
	64.5gr	58.99gr	38.38					
total			114.790					
30-Nov	63.91gr	60.40gr	38.5	A9.15.60.fast			ΤΡΕΙΣ ΜΠΑΛΕΣ	1.980%
	64.06gr	59.08gr	36.84	P8 (έψηση στους 1150 °C για μία ώρα				
	63.51gr	55.52gr	38.12					
total			113.460					
3-Dec	63.62gr	59.03gr	38.1	A9.15.60.fast			ΤΡΕΙΣ ΜΠΑΛΕΣ	0.1385%
	63.52gr	56.84gr	38.11	P8 (έψηση στους 1150 °C για μία ώρα				
	65.55gr	60.57gr	37.2					
total			113.410					

Πίνακας 7.5: Δοκίμια μπαλών κλίνκερ από φαρίνα A

05/12/18 επιτυχής απώλεια πύρωσης 1/2 Kg φαρίνας A9.15.60							
4-Dec	63.39gr	50.48gr	37.41	A9.15.60.fast		ΔΥΟ ΜΠΑΛΕΣ	0.3814%
	28.12gr	21.30gr	16.64	P8 (έψηση στους 1150 °C για μία ώρα			
total			54.050				
total			1625.660	Μετά την λειοτρίβηση έχω: 1591.37gr. Τελικά έχω:1560gr.			0.448%
14-Dec	64.23gr	55.24gr	37.50	(έψηση στους 1150 °C για μία ώρα και εβγαλα τις 2 μπάλες έφτασε στους 950 °C σε 5 λεπτά			
	64.10gr	55.35gr	38.03				
	64.76gr	55.72gr	38.23	(έψηση στους 1150 °C για μία ώρα και σε μισή ώρα έφτασε στους 950 °C			
			113.760				
18-Dec	65.72gr	48.86gr	38.06	(έψηση στους 1250 °C για μισή ώρα και σε μισή ώρα έφτασε στους 950 °C (A9.12.30_181218)			
	64.98gr	47.60gr	36.94				
	63.45gr	49.14gr	38.21			ΤΡΕΙΣ ΜΠΑΛΕΣ	
			113.210				
12/19/2018 6η επιτυχής απώλεια πύρωσης ενός κιλου φαρίνας A9							
19-Dec	64.72gr	48.92gr	36.73	(έψηση στους 1250 °C για μια ώρα και σε μισή ώρα έφτασε στους 950 °C και (A9.125.60_argh)			
	65.60gr	48.56gr	37.60				
	47.66gr	37.41gr	34.04				
			108.370	ΤΡΕΙΣ ΜΠΑΛΕΣ			
20-Dec	64.53gr	47.73gr	37.83	(έψηση στους 1300 °C για μισή ώρα και σε μισή ώρα έφτασε στους 950 °C (A9.13.30_agrh)		0.888%	
	66.38gr	49.37gr	36.91				
	65.35gr	48.70gr	38.21				
			112.950	ΤΡΕΙΣ ΜΠΑΛΕΣ			
11-Jan	64.26gr	60.66gr		έψηση στους 1150 °C για μια ώρα και σε μισή ώρα έφτασε στους 950 °C (A9.15.60_100119_ και -1)			
	65.21gr	61.14gr				έψηση στους 1150 °C για μια ώρα και γρήγορη ψύξη (A9.15.60_fast)	
	64.23gr	49.50gr	38.54	έψηση στους 1200 °C για μισή ώρα και σε μισή ώρα έφτασε στους 950 °C (A9.12.30_agrh και -1)			
14-Jan	64.37gr	53.17gr	37.54	έψηση στους 1200 °C για μια ώρα και σε μισή ώρα έφτασε στους 950 °C (A9.12.60_agrh και -1)			
νέα φαρίνα(από e-mai (10/01/19)	64.62gr	49.64gr	38.24	έψηση στους 1200 °C για μια ώρα και σε μισή ώρα έφτασε στους 950 °C (newF.12.60_agrh και -1)			
7-Feb	63.68gr	48.63gr	37.12	(A9.15.60_fast)			
	62.90gr	49.34gr	38.53	έψηση στους 1150 °C για μια ώρα και γρήγορη ψύξη			
	65.13gr	49.09gr	38.46				
total			114.11				

2/7/2019	9η επιτυχής απώλεια πύρωσης μισού κιλού φαρίνας A9.15.60						
11-Feb	64.86 gr	49.20gr	38.18	P8 (έψηση στους 1150 °C για μία ώρα (fast))			
	64.31gr	49.50gr	37.96				
	65,07gr	49.09gr	37.82				
			113.96				
21-Feb	64.33gr	49.61gr	38.24	P8 (έψηση στους 1150 °C για μία ώρα (fast))			
	64.27gr	49.41gr	38.12				
	63.87gr	49.48gr	37.88				
			114.24				
25-Feb	64.51gr	47.96gr	36.56	P8 (έψηση στους 1150 °C για μία ώρα (fast))			
	64.02gr	47.85gr	34.87				
	60.68gr	49.81gr	33.78				
			105.21				
26-Feb	61.35gr	51.23gr	37.55	P8 (έψηση στους 1150 °C για μία ώρα (fast))			
	63.33gr	51.12gr	33.45				
	62.28gr	46.72gr	37.75				
			108.75				
		Total:	557.07gr από φαρίνα A9.15.60				

Πίνακας 7.5: Δοκίμια μπαλών κλίνκερ από φαρίνα A

Μίγμα φαρίνας (BL).A.		Ζητούμενα στο κλίνκερ	
Ασβεστ.	47.93%	C ₄ A ₃ Ŝ	19%
I.T.	31.15%	C ₂ S	16%
FGD	20.92%	CŜ	5%
Βωξίτης	-	C ₅ S ₂ Ŝ	60%

Μίγμα φαρίνας (BL).B.		Ζητούμενα στο κλίνκερ	
Ασβεστ.	52.77%	C ₄ A ₃ Ŝ	20%
I.T.	21.48%	C ₂ S	12%
FGD	20.56%	C ₄ AF	14%
Βωξίτης	5.19%	CŜ	7%
		C ₅ S ₂ Ŝ	47%

Πίνακας 7.6: Συστάσεις φαρινών (για τα δοκίμια του πίνακα 7.5)



Εικόνα 7.12: Κλίνκερ από φαρίνα Α (Α1.20.30) σε μορφή παστίλιας

Αναλυτικότερα, οι μπάλες ψήθηκαν στους 1200°C για 30 min και μετά εφαρμόστηκε ταχεία ψύξη με ρεύμα αέρα μέχρι η θερμοκρασία των δοκιμίων φτάσει την θερμοκρασία περιβάλλοντος.

7.2 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, είχαμε τα καλύτερα αποτελέσματα.

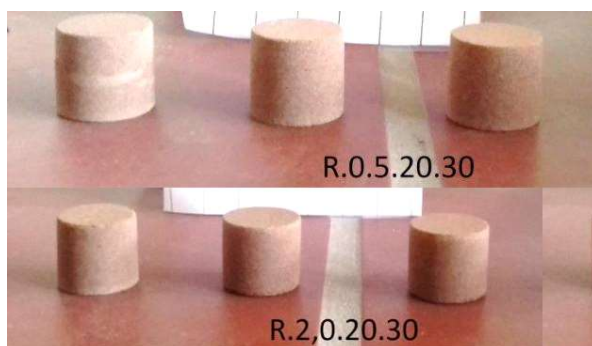
Μίγμα φαρίνας R.0,5		Ζητούμενα στο κλίνκερ*	
Ασβεστόλιθος	50.66%	C ₄ A ₃ S̄	20%
I.T.	32,56%	C ₂ S	35%
FGD	16,78%	CŠ	5%
Βωξίτης	-	C ₅ S ₂ S̄	40%

Μίγμα φαρίνας R.1,0		Ζητούμενα στο κλίνκερ*	
Ασβεστ.	46,45%	C ₄ A ₃ S̄	25%
I.T.	28,60%	C ₂ S	45%
FGD	20,47%	CŠ	5%
Βωξίτης	4,48%	C ₅ S ₂ S̄	25%

Μίγμα φαρίνας R.2,0		Ζητούμενα στο κλίνκερ*	
Ασβεστ.	51,78%	C ₄ A ₃ S̄	30%
I.T.	29,33%	C ₂ S	50%
FGD	11,94%	CŠ	5%
Βωξίτης	6,96%	C ₅ S ₂ S̄	15%

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

Πίνακας 7.7: Επιθυμητές ορυκτολογικές φάσεις στο κλίνκερ R και τα ποσοστά των πρώτων υλών



Εικόνα 7.13: Δοκίμια ψημένα στους 1200 °C για 30 min α) με λόγο Γ/Τ=0,5 β) με λόγο Γ/Τ=2,0

Στις παραπάνω εικόνες, απεικονίζονται ενδεικτικά κάποια από τα δείγματα της φαρίνας R με λόγο Γ/Τ=0,5 και Γ/Τ=2,0. Η θερμοκρασία έψησης και ο χρόνος έψησης παρέμειναν ίδια (1200 °C για 30 min) γι αυτό και δεν παρατηρείται κάποια σημαντική αλλαγή στα δοκίμια.

Από την φαρίνα A, τελικά, δημιουργήθηκαν δύο ειδών δοκίμια και επομένως, δύο ειδών κλίνκερ. Αναλυτικότερα, από τα πρώτα 3 κιλά της φαρίνας A παρασκευάστηκαν μπάλες των 50 gr η κάθε μία, με προσθήκη απιονισμένου νερού 15 gr στην κάθε μία μπάλα, ώστε είχαμε μετά την έψηση όλων των δοκιμίων, λειοτριβημένη ποσότητα κλίνκερ ίση με 2016.9 Kg (για τα δοκίμια A1.20.30. fast). Αντίστοιχα, για τα δοκίμια A2.25.30. slow είχαμε λειοτριβημένη ποσότητα κλίνκερ ίση με 2183.37 Kg.

Παρακάτω παρουσιάζονται τα αποτελέσματα από αναλύσεις και τεχνικές που πραγματοποιήθηκαν προκειμένου να γίνει ο χαρακτηρισμός των προϊόντων ενυδάτωσης που προέκυψαν. Τα κλίνκερ , καθώς και τα τσιμέντα, χαρακτηρίστηκαν με XRD, SEM, fCaO.

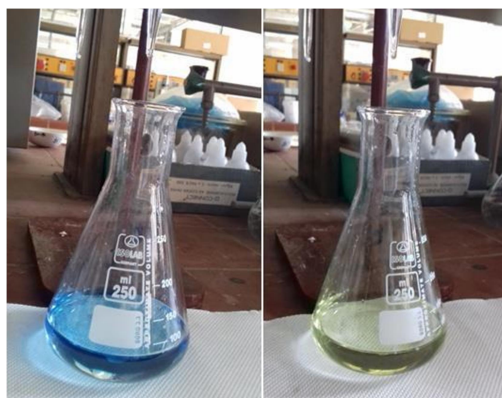
7.3 Χαρακτηρισμός προϊόντων έψησης

7.3.1 Προσδιορισμός ελευθέρας άσβεστου (fCaO)

Τα δείγματα λειοτριβονται 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:

$$\%f\text{CaO} \leq 2\%$$

Όπου: V είναι ο όγκος του διαλύματος HCl που καταναλώθηκε και m η μάζα του δείγματος.



Εικόνα 7.14: Διήθημα πριν και μετά την προσθήκη HCl 0.1 N

A/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.9.15.60	0,5009	0,40	0,22

Πίνακας 7.8: Ποσοστό ελευθέρας ασβέστου δειγμάτων του κλίνκερ A

Παρατηρώντας τις μετρήσεις ελευθέρως άσβεστου (%fCaO) (πίνακας 7.5) για το κλίνκερ Α, βλέπουμε ότι, καθώς η ότι σε γενικές γραμμές συμβαίνει και με τα δείγματα μας. Οι αποκλίσεις που υπάρχουν, πιθανώς οφείλονται στο ότι όλα τα δείγματα λειοτριβήθηκαν σε ίδιους χρόνους, χωρίς να έχουν την ίδια σκληρότητα, καθώς αυξάνοντας τη θερμοκρασία παρατηρήσαμε ότι αυξανόταν και η σκληρότητα του δείγματος, με αποτέλεσμα να μην είχαν την ίδια κοκκομετρία τα δείγματα.

Επιπλέον, παρατηρήσαμε ότι οι τιμές της ελευθέρως άσβεστου για τα δείγματα που παρέμειναν για 60 λεπτά στον φούρνο, είναι συνολικά 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%.

Από τις μετρήσεις ελευθέρως άσβεστου (%fCaO) για το κλίνκερ Β από φαρίνα R βλέπουμε ότι καθώς η θερμοκρασία αυξάνεται, το ποσοστό της ελευθέρως άσβεστου σε αυτή τη φαρίνα μειώνεται σε μεγαλύτερο βαθμό. Μετά τους 1200^oC τόσο για τα 30 όσο και για τα 60 λεπτά παραμονής είναι σχεδόν μηδενικό. Διαφορά παρατηρείται μόνο στους 1150^oC, που βλέπουμε το ποσοστό της ελευθέρως άσβεστου να μειώνεται κατά 50% για τα 60 λεπτά παραμονής.

A/a	Μάζα	Όγκος δ/τος	%fCaO	%
δείγματος	δείγματος	HCl 0.1N	(w/w)	fCaO
	(g)	(mL)		(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 συγκεκριμένα αυτή στους 1200^oC. Τα δείγματα διαφοροποιούνται ως προς τον λόγο γελιμίτη/τερνεσίτη. Παρατηρήσαμε ότι για λόγο 0,5 και 1 οι μετρήσεις ελευθέρως άσβεστου (%fCaO) είναι κοντά 0,40% , ενώ για λόγο ίσο με 2 το ποσοστό αυτό πέφτει στο 0,28%.

Τα ίδια δείγματα εξετάστηκαν και από τον όμιλο TITAN, όπου το ποσοστό της ελευθέρως άσβεστου, φαίνεται να μην επηρεάζεται από τον λόγο γελιμίτη/τερνεσίτη καθώς και στις τρεις περιπτώσεις, είναι κοντά στο 0,50%.

7.3.2 Περίθλαση ακτινών X (XRD)

Για την ανάλυση των ορυκτολογικών φάσεων των δοκιμών 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

Οι μεταβολές στη σύνθεση φάσης ποσοτικοποιήθηκαν με ανάλυση Rietveld, τα αποτελέσματα της οποίας φαίνονται στον παρακάτω πίνακα. Τα δείγματα (A.1.20.30 A.2.25.30) συγκρίνονται ως προς τρεις παράγοντες κλινκεροποίησης.

Αυτοί είναι: **A)** Χρόνος έψησης, **B)** Θερμοκρασία έψησης και **Γ)** Ρυθμός ψύξης που ακολούθησε.

Ορυκτολογικές φάσεις	A.1.20.30	A.2.25.30	A.3.30.30	A.4.35.30
Anhydrite $\text{C}\check{\text{S}} - \text{CaSO}_4$	4	12	12	13
Gehlenite C_2AS	1	1		
Potassium Calcium Sulphate $\text{C}_2\text{K}_2\check{\text{S}}_3$	4	4	5	6
alpha - Belite $\alpha\text{-C}_2\text{S}$			26	20
beta - Belite $\beta\text{-C}_2\text{S}$	19	41	21	26
gamma - Belite $\gamma\text{-C}_2\text{S}$				
Ye'elimite - orthorhombic $\text{C}_4\text{A}_3\check{\text{S}}\text{-o}$	5	5	11	10
Ye'elimite - cubic $\text{C}_4\text{A}_3\check{\text{S}}\text{-cu}$	8	9	10	10
Ferrite C_4AF	4	6	2	1
Ternesite $\text{C}_5\text{S}_2\check{\text{S}}$	47	15	7	8

Maghemite $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	4	4	1	1	
<i>sum</i>	<i>100,00</i>	<i>100,00</i>	<i>100,00</i>	<i>100,00</i>	<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 $\text{C}\check{\text{S}} - \text{CaSO}_4$	4	10	5	4	4
Gehlenite C_2AS	1	0	2	3	3
Potassium $\text{C}_2\text{K}_2\check{\text{S}}_3$	4	3	6	3	2
Calcium Sulphate					
alpha - Belite $\alpha\text{-C}_2\text{S}$	0	1	32	3	0
beta - Belite $\beta\text{-C}_2\text{S}$	19	57	30	14	11
gamma - Belite $\gamma\text{-C}_2\text{S}$	0	0	0	0	0
Ye'elimitite - orthorhombic $\text{C}_4\text{A}_3\check{\text{S}}\text{-o}$	5	5	9	6	6
Ye'elimitite - cubic $\text{C}_4\text{A}_3\check{\text{S}}\text{-cu}$	9	9	8	7	6
Ferrite C_4AF	4	4	2	2	2
Ternesite $\text{C}_5\text{S}_2\check{\text{S}}$	47	4	0	53	60
Aluminate $\text{C}_3\text{A-cu}$	3	1	5	0	0
Periclase MgO	0	1	0	0	0
Maghemite $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	4	3	1	4	4

sum 100,00 100,00 100,00 100,00 100,00

A) Χρόνος έψησης

Τα δοκίμια **A1 και A5** ψήθηκαν στους 1200°C και διέφερε μόνο ο χρόνος έψησης τους μέσα στο φούρνο (30' και 60' αντίστοιχα). Έπειτα, ψύχθηκαν ταχέως με ρεύμα αέρα μέχρι τη θερμοκρασία δωματίου. Από τις μετρήσεις που έγιναν δεν παρατηρήθηκε κάποια σημαντική αλλαγή στα ποσοστά των φάσεων.

Τα δοκίμια **A2 και A6** ψήθηκαν στους 1250°C και διέφερε μόνο ο χρόνος παραμονής τους μέσα στο φούρνο (30' και 60' αντίστοιχα). Έπειτα, ψύχθηκαν ταχέως με ρεύμα αέρα μέχρι τη θερμοκρασία δωματίου. 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.

B) Θερμοκρασία έψησης

Συγκρίνοντας τα δοκίμια συναρτήσει της θερμοκρασίας έψησης παρατηρούμε ότι στην θερμοκρασία των 1200°C λαμβάνεται ένα ικανοποιητικό ποσοστό τερνεσίτη, ενώ όσο αυξάνεται η θερμοκρασία ο τερνεσίτης διασπάται. Όπως έχουμε ήδη αναφέρει το θερμοκρασιακό εύρος σύνθεσης του κυμαίνεται από 950°C μέχρι λίγο πάνω από τους 1200°C. Όσον αφορά τη φάση του βελίτη, όπως αναμενόταν, παρατηρείται μειωμένο ποσοστό στους 1200°C, όπου έχουμε αυξημένη σύνθεση τερνεσίτη, περίπου 17-19%. Στις υψηλότερες θερμοκρασίες, όπου ο τερνεσίτης διασπάται, το ποσοστό του βελίτη φτάνει μέχρι και 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. Η ορθορομβική δομή του γελεμίτη, στην οποία φαίνεται να είναι λίγο πιο δραστικός δεν σχηματίζεται στους 1200°C.

Γ) Ρυθμός ψύξης

Στο σημείο αυτό συγκρίνονται κάποια από τα δοκίμια ως προς 2 διαφορετικούς ρυθμούς ψύξης. Συγκεκριμένα, με **F** δηλώνεται 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. Η διαδικασία ψύξης **S** δηλαδή, παραμονή στο σβηστό φούρνο μέχρι τους 950°C και στη συνέχεια ταχεία ψύξη με ρεύμα αέρα μέχρι την θερμοκρασία

περιβάλλοντος έδωσε σημαντικά αποτελέσματα αλλά η διαδικασία ψύξης S (30'/950) είχε καλύτερα..

Ορυκτολογικές φάσεις	A.1.20.30- A.1.20.30- A.1.20.30-		
	F	S	S(30'/950)
Anhydrite CŠ - CaSO ₄	4	3	5
Gehlenite C ₂ AS	1	3	5
Potassium Calcium			
Sulphate C ₂ K ₂ Š 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 Š-o	5	3	6
Ye'elimite - cubic C ₄ A ₃ Š-cu	8	8	6
Ferrite C ₄ AF	4	2	0
Ternesite C ₅ S ₂ Š	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>

Όσο πιο αργός ρυθμός ψύξης ακολουθείται, βλέπουμε ότι στους 1200 °C για 30 λεπτά, έχουμε αύξηση του τερνεσίτη, μέχρι και 10 %,. Παράλληλα, παρατηρείται σημαντική μείωση του βελίτη με

τον τρίτο ρυθμό ψύξης, ενώ το ποσοστό του γελιμίτη παραμένει σχεδόν σταθερό περίπου 10% σε όλες τις περιπτώσεις. Αξιοσημείωτο είναι το ποσοστό του ανυδρίτη.

Ορυκτολογικές φάσεις	A.2.25.30- F	A.2.25.30- S(30'/950)
Anhydrite $C\check{S} - CaSO_4$	12	10
Gehlenite C_2AS	1	4
Potassium Calcium Sulphate $C_2K_2\check{S}_3$	4	3
alpha - Belite $\alpha-C_2S$	0	1
beta - Belite $\beta-C_2S$	41	15
gamma - Belite $\gamma-C_2S$	0	1
Ye'elimitite - orthorhombic $C_4A_3\check{S}-o$	5	5
Ye'elimitite - cubic $C_4A_3\check{S}-cu$	9	7
Ferrite C_4AF	6	1
Ternesite $C_5S_2\check{S}$	15	44
Aluminate C_3A-cu	4	4
Maghemite $\gamma-Fe_2O_3$	4	4
<i>sum</i>	<i>100,00</i>	<i>100,00</i>

Στους 1250°C για 30 λεπτά, ακολουθώντας τον 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 αναμενόμενο, μειώνεται από 41% σε 17% και το ποσοστό του γελιμίτη παραμένει σταθερό.

Ορυκτολογικές φάσεις	A.5.20.60-F	A.5.20.60-S	A.5.20.60-S(30'/950)
Anhydrite $C\check{S} - CaSO_4$	4	2	3
Gehlenite C_2AS	1	2	5
Potassium Calcium Sulphate $C_2K_2\check{S}_3$	4	2	3
alpha - Belite $\alpha-C_2S$	0	4	5
beta - Belite $\beta-C_2S$	19	11	23
gamma - Belite $\gamma-C_2S$	0	2	3
Ye'elimite - orthorhombic $C_4A_3\check{S}-o$	5	5	4
Ye'elimite - cubic $C_4A_3\check{S}-cu$	9	9	7
Ferrite C_4AF	4	4	1
Ternesite $C_5S_2\check{S}$	47	53	41
Aluminate C_3A-cu	3	0	0
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 1200°C για 60 λεπτά, ενώ αναμένεται αύξηση του τερνεσίτη ακολουθώντας πιο αργούς ρυθμούς ψύξης φαίνεται ότι με την μεγαλύτερη παραμονή στο φούρνο του δοκιμίου μέχρι τους

950°C, ο 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 γελιμίτη της τάξης του 3%. Επίσης, αξιοσημείωτο είναι το ποσοστό του ανυδρίτη.

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_2AS	0	0	5
Potassium Calcium Sulphate $C_2K_2\check{S}_3$	3	1	3
alpha - Belite $\alpha-C_2S$	1	7	1
beta - Belite $\beta-C_2S$	57	43	20
gamma - Belite $\gamma-C_2S$	0	0	3
Ye'elimitite - orthorhombic $C_4A_3\check{S}-o$	5	5	4
Ye'elimitite - cubic $C_4A_3\check{S}-cu$	9	8	8
Ferrite C_4AF	4	1	3
Ternesite $C_5S_2\check{S}$	4	18	37
Aluminate C_3A-cu	1	0	4
Periclase MgO	1	1	0
Maghemite $\gamma-Fe_2O_3$	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.

Παρατηρήθηκε ότι η αύξηση της θερμοκρασίας συνέβαλε στη μείωση του πορώδους του κλίνκερ και την περισσότερο ομοιόμορφη κατανομή των κρυσταλλικών σχηματισμών σε αυτό. Η αργή ψύξη επίσης, βοήθησε στη διατήρηση της ομοιόμορφης κατανομής των σχηματισμών αυτών μέσα στη δομή των κλίνκερ. Κατά την αργή ψύξη ο τερνεσίτης σχηματίζει επιμήκεις ραβδόμορφους κρυστάλλους. Από την ανάλυση SEM/EDS που έγινε στα κλίνκερ σε προηγούμενη εργασία, βρέθηκε περιοχή μεγάλου κόκκου χαλαζία με σχηματισμούς βελίτη στη διεπιφάνεια και σχηματισμούς κυρίως τερνεσίτη στην εξωτερική στοιβάδα. Αυτό μαρτυρά ότι η παρουσία χαλαζία (πολύ κοινή κρυσταλλική φάση στην περίπτωση των χαμηλής ποιότητας πρώτων υλών) ενισχύει το σχηματισμό βελίτη, ως πρόδρομη φάση, ακολουθούμενου από το σχηματισμό τερνεσίτη, το οποίο έρχεται σε συμφωνία με τα ευρήματα προηγούμενων μελετών⁸⁶.

Ο τερνεσίτης, παρουσιάζει δραστηριότητα η οποία αυξάνεται με την εφαρμογή του σύνθετου σεναρίου κλινκεροποίησης. Αποδεικνύεται επίσης ότι στα τερνεσιτικά-βελιτικά-θειοαργιλικά κλίνκερ ο τερνεσίτης παρουσιάζει μεγαλύτερη δραστηριότητα έναντι του βελίτη, σε συμφωνία με προηγούμενες έρευνες⁸⁷. 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^[18]. Στα προϊόντα ενυδάτωσης δεν ανιχνεύτηκαν AF_m φάσεις, είναι όμως πολύ πιθανό αυτές να βρίσκονται μεταξύ των ενυδατωμένων άμορφων φάσεων.

7.3.3 Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM)

Προετοιμασία δειγμάτων

Η μελέτη της μικρό δομής του κάθε 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 7.15: Διάταξη SEM

Προκειμένου να υπάρξει αλληλεπίδραση των δοκιμίων με την δέσμη ηλεκτρονίων αλλά και να ληφθεί μια λεπτομερής απεικόνιση της μικρο δομής έγινε 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 7.16: Εγκιβωτισμός δοκιμίων

Στη συνέχεια, πραγματοποιήθηκε λείανση / στίλβωση των δοκιμίων χρησιμοποιώντας γυαλόχαρτα διαφορετικής κοκκομετρίας, ειδικότερα 220,280,400,600,800,1200,2500 μm . 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 7.17: Λείανση/στίλβωση και οπτική μικροσκοπία των δοκιμίων

Μετά το πέρας της λείανσης, προκειμένου η επιφάνεια του δοκιμίου να καταστεί αγωγή γίνεται εξάχνωση σε κενό ενός αγωγίμου υλικού -που στην περίπτωση αυτή ήταν ο άνθρακας-από μία διάταξη βολταϊκού τόξου. Το πάχος της επικάλυψης με άνθρακα δεν ξεπερνά τα 30 nm έτσι 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 7.18: 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.

7.4 Αποτελέσματα ηλεκτρονική μικροσκοπίας σάρωσης

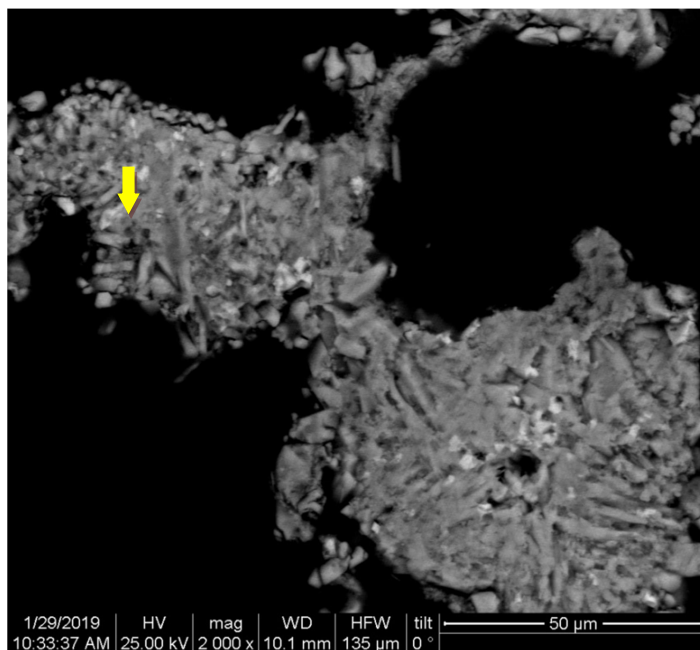
Τα δοκίμια που μελετήθηκαν αφορούν το κλίνκερ από φαρίνα Α και συγκρίνονται ως προς τη θερμοκρασία έψησης, ως προς τον ρυθμό ψύξης που ακολουθήθηκε αλλά και ως προς την διάρκεια έψησης.

Αναλυτικότερα:

ΔΕΙΓΜΑ: A.9.15.60 (γρήγορη ψύξη)

- Μεγέθυνση 2000x

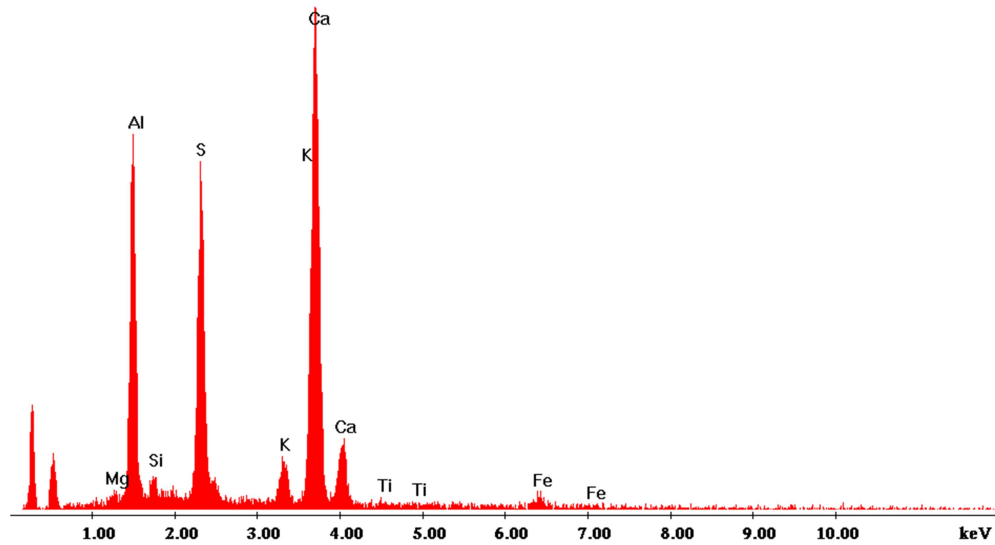
Η γκρι σκούρα περιοχή είναι ο γελεμίτης (κίτρινο βέλος). Υπάρχει και ανάμικτη περιοχή τερνεσίτη-γελεμίτη. Φαίνεται ότι το υλικό είναι πολύ πορώδες.



Εικόνα 7.19: Μελέτη μορφολογίας μικροδομής του δείγματος A.9.15.60 σε διαφορετικές περιοχές (γρήγορη ψύξη)

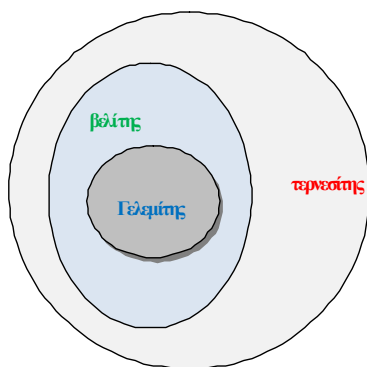
C:\Archive\users\Karatasios_03\2018_Tsimas\2018_AnnatA91560_image05_Yee

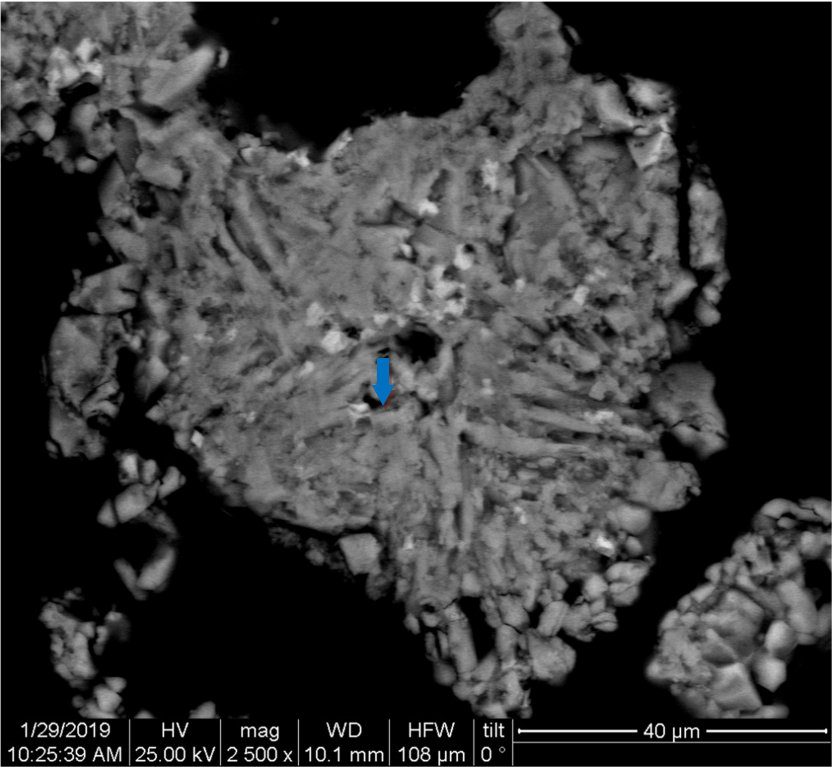
Label A: anch32 a4 4000x



- **Μεγέθυνση 2500x**

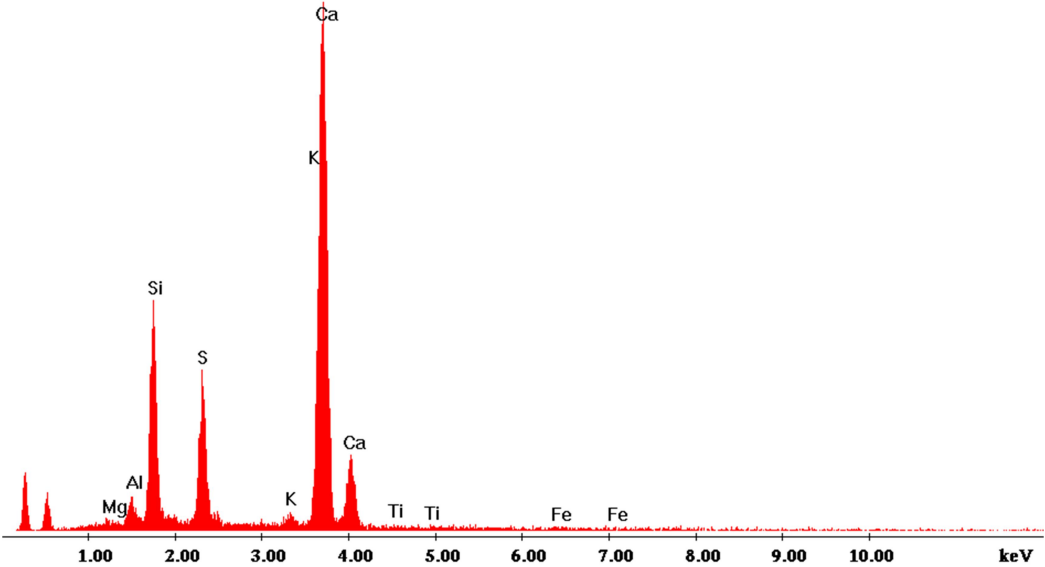
Οι επιμήκης κρύσταλλοι είναι τερνεσίτης Γενικά, σε όλο το δείγμα είναι ανάμεικτος ο τερνεσίτης με τον γελεμίτη. Στην διεπιφάνεια αυτών υπάρχει Si με Ca που δηλώνει την ύπαρξη βελίτη. Είναι πιο συμπαγής η δομή χωρίς θείο (S) εσωτερικά, κυρίως προς τα έξω. (βλέπε κόκκο πυριτίου).





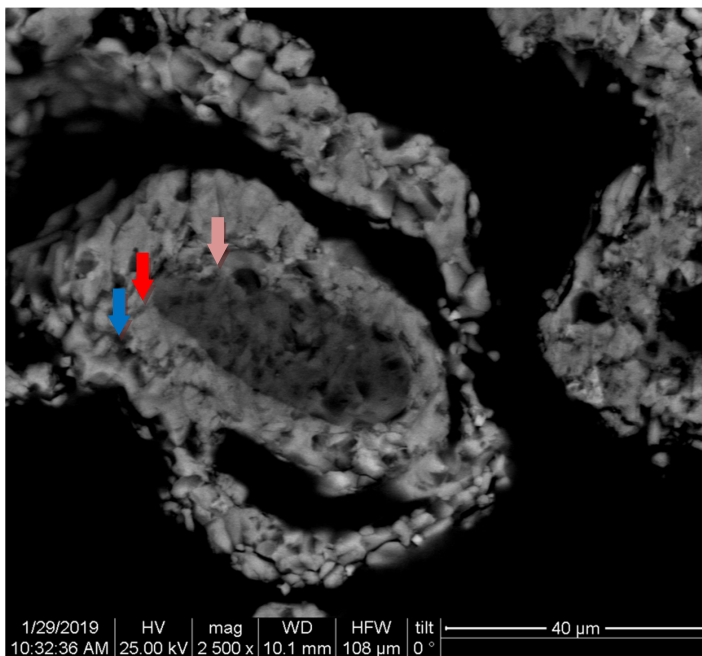
C:\Archivelusers\Karatasios_03\2018_Tsimas\2018_Annal\A91560_image04_Ter

Label A: anch32 a4 4000x

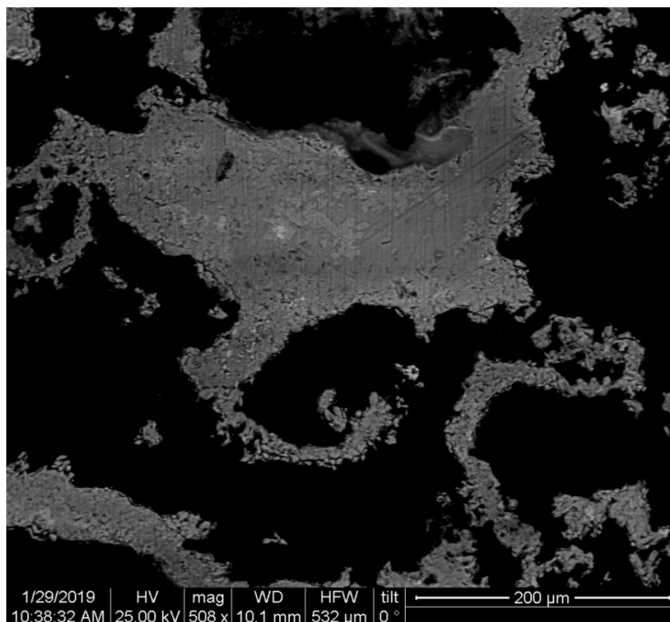


- **Μεγέθυνση 2500x (σε άλλο σημείο)**

Αυτό που φαίνεται είναι κόκκος πυριτίου (ροζ βέλος). Στη διεπιφάνεια υπάρχει βελίτης (κόκκινο βέλος) και πιο έξω τερνεσίτης (μπλε βέλος).

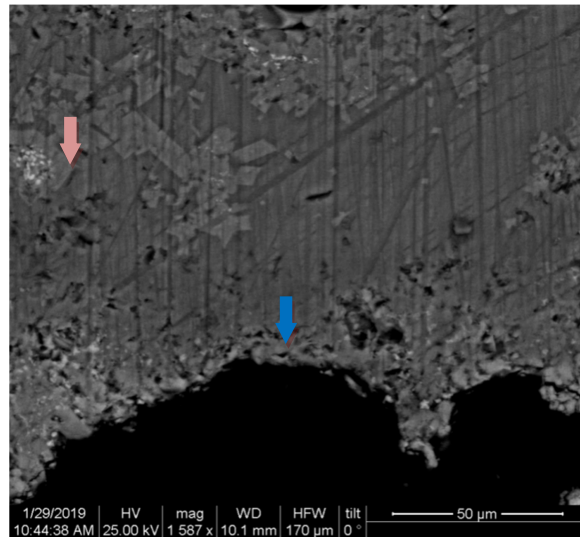


- **Μεγέθυνση 508**



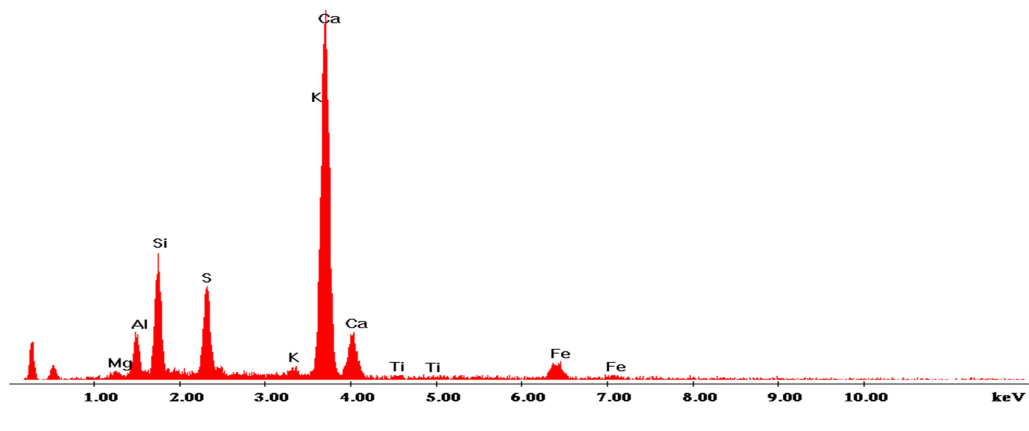
- **Μεγέθυνση 1587x(μεγέθυνση της παραπάνω εικόνας)**

Εξωτερικά υπάρχει ο τερνεσίτης (μπλε βέλος). Εσωτερικά υπάρχει Ca, Si, Al, ενώ δε βλέπουμε καθόλου S (ροζ βέλος). Το S αντιδρά από έξω προς τα μέσα και έρχεται από αλλού



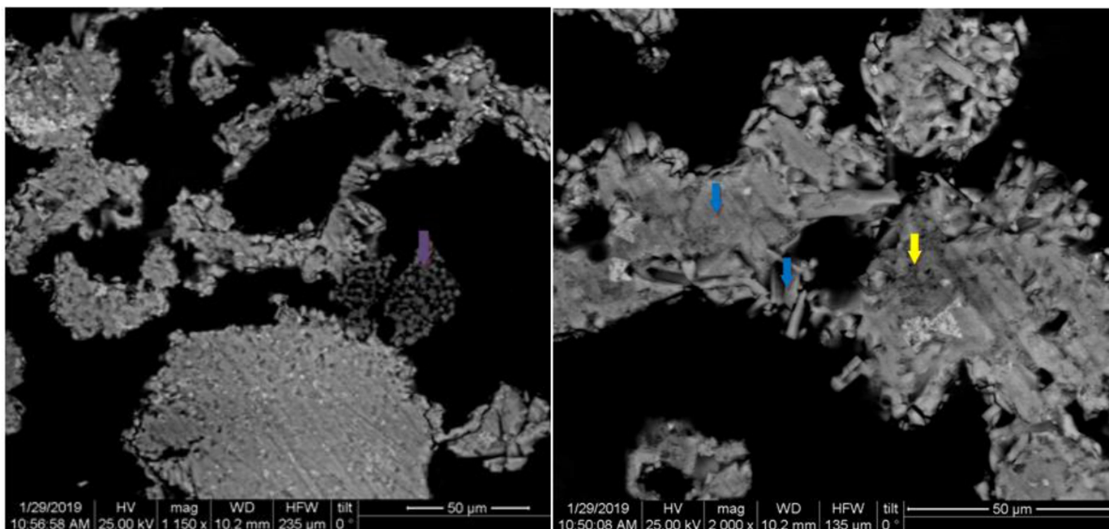
C:\Archive\users\Karatasios_03\2018_Tsimas\2018_Anna\A91560_image10_ext

Label A: anch32 a4 4000x



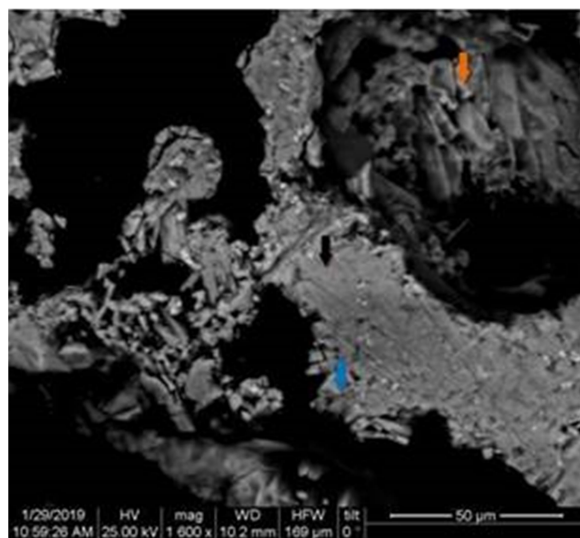
Γενικά, σε αυτό το δείγμα παρατηρήθηκαν αρκετές περιοχές με Si και τερνεσίτη.

ΔΕΙΓΜΑ: A.9.15.60 (αργή ψύξη)



(i)

(ii)



(iii)

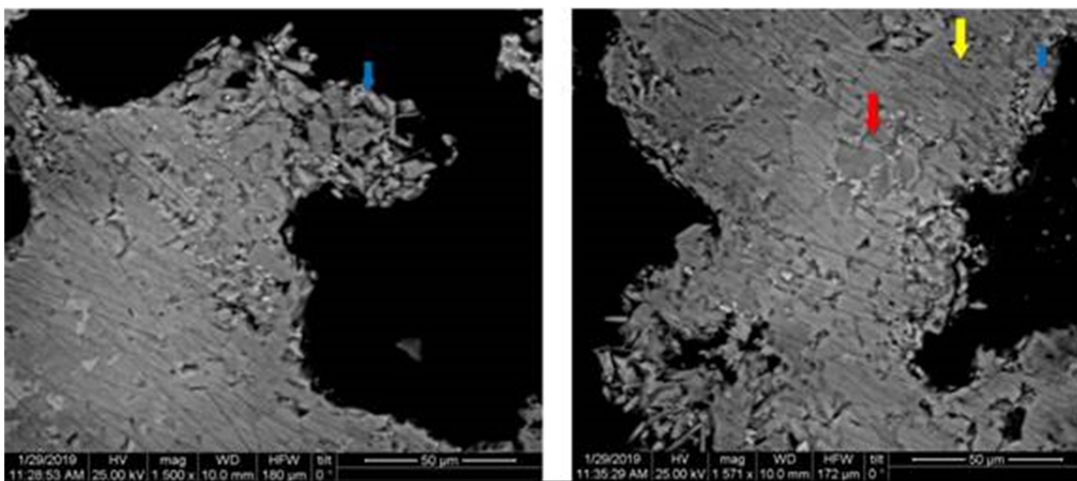
Εικόνα 7.20: Μελέτη μορφολογίας μικροδομής του δείγματος A.9.15.60 σε διαφορετικές περιοχές

Στην παραπάνω εικόνα φαίνεται η μικροδομή του κλίνκερ από φαρίνα Α μετά από έψηση στους 1150 °C για μία ώρα και με αργό ρυθμό ψύξης. Φαίνεται, λοιπόν, ότι έχει το ίδιο πορώδες με το αντίστοιχο δείγμα με γρήγορη ψύξη και ότι 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 με τη μορφή ραβδοειδών πλακών στα όρια των κόκκων αλλά και με μια πιο συμπαγής δομή πιο κεντρικά των κόκκων. Στην απεικόνιση (i) οι μαύρες φουσκάλες που φαίνονται είναι φουσκάλες Mg ενώ στην απεικόνιση (iii) με πορτοκαλί βέλος παρουσιάζεται κόκκος Ca. Στη περιοχή κοντά στον κόκκο ασβεστίου υπάρχει ένα συνονθύλευμα στοιχείων Ca, Si, S, Al (μαύρο βέλος). Στην απεικόνιση (ii) βρέθηκε και η φάση του γελιμίτη (κίτρινο βέλος) ο οποίος φαίνεται να έχει μια πορώδη συμπαγή μορφολογία. Ο βελίτης, από την άλλη, δεν φάνηκε σε κανένα σημείο.

Όλα τα παραπάνω συνηγορούν στο γεγονός ότι η θερμοκρασία των 1150 °C (για διάρκεια έψησης μισή και μία ώρα), για τον αργό ρυθμό ψύξης, δεν επαρκεί. Με άλλα λόγια, δεν αντιδρούν όλα τα στοιχεία, ώστε να σχηματιστούν οι επιθυμητές ορυκτολογικές φάσεις στο κλίνκερ.

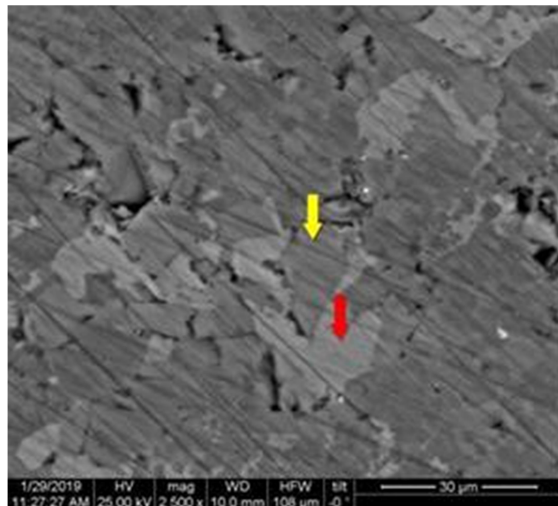
Για αυτό το λόγο έγιναν εψήσεις στους 1200 ο C και 1250 ο C με αργό και γρήγορο ρυθμό ψύξης, τα αποτελέσματα των οποίων φαίνονται παρακάτω.

ΔΕΙΓΜΑ: A.1.20.30 (αργή ψύξη)



(i)

(ii)



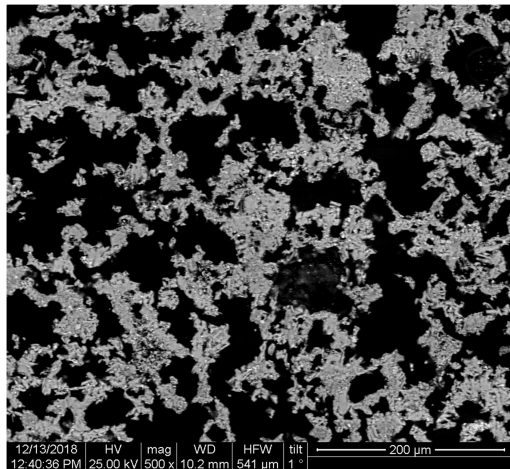
(iii)

Εικόνα 7.21: Μελέτη μορφολογίας μικροδομής του δείγματος A.1.20.30 σε διαφορετικές περιοχές

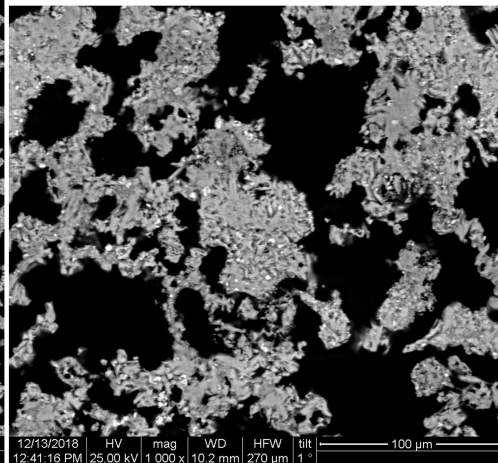
Στην παραπάνω εικόνα μελετάται η μικροδομή του κλίνκερ από φαρίνα Α μετά από έψηση στους 1200 °C με αργό ρυθμό ψύξης. Όπως διαπιστώνεται, το δείγμα φαίνεται ότι έχει πιο κρυσταλλικές δομές-φάσεις εξωτερικά των κόκκων. Στο εσωτερικό των κόκκων παρατηρούνται πιο συμπαγής δομές. Το ποσοστό του τερνεσίτη ήταν μεγάλο, με το μεγαλύτερο μέρος του να βρίσκεται στο εξωτερικό των κόκκων. Εμφανιζόταν, κυρίως στη μορφή ραβδοειδών πλακών, όπως συναντάται κατά κύριο λόγο και βιβλιογραφικά⁵⁸. 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 αντιδρώντος στοιχείου, επομένως η θερμοκρασία αυτή φαίνεται να ευνοεί περισσότερο όλους τους σχηματισμούς.

ΔΕΙΓΜΑ: A.1.20.30 (γρήγορη ψύξη)

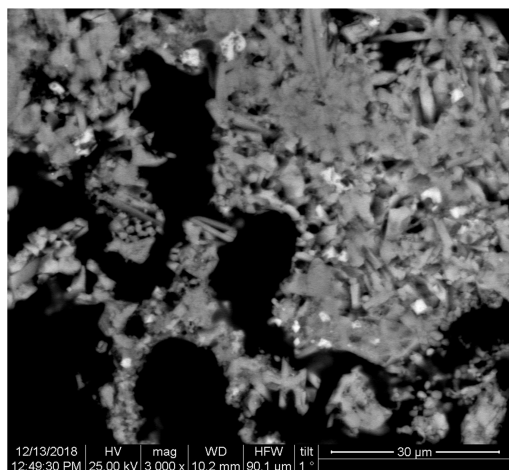
Χαρακτηριστικές εικόνες του δείγματος.



Μεγέθυνση 500x



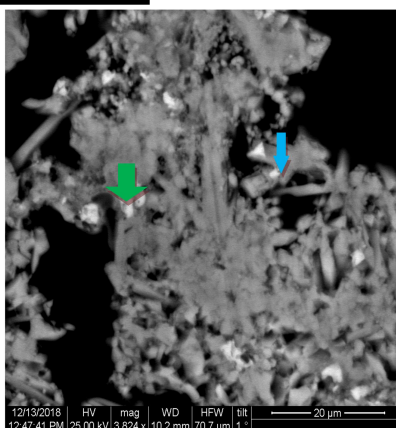
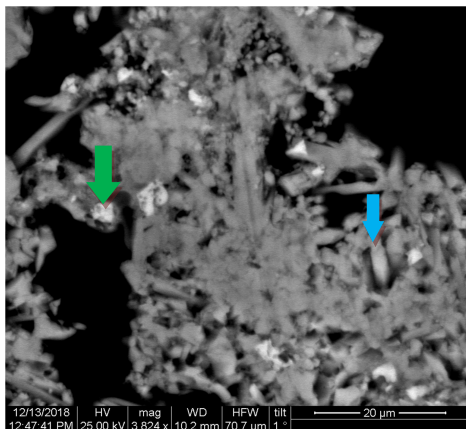
Μεγέθυνση 1000x



Μεγέθυνση 3000x

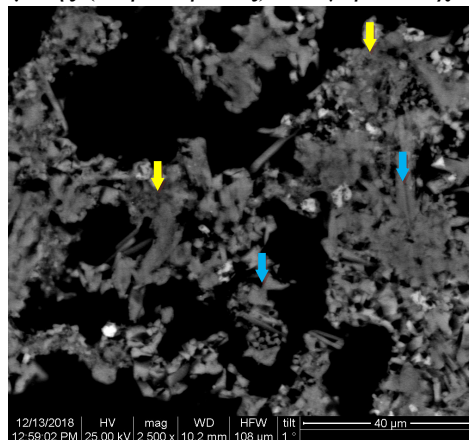
Μεγέθυνση 3824x

Οι λευκές περιοχές είναι περιοχές πλούσιες σε Fe στις οποίες υπάρχουν πάντα περιοχές από Mg (πράσινο βέλος). Οι επιμήκης πλάκες είναι τερνεσίτης.



Μεγέθυνση 2500x

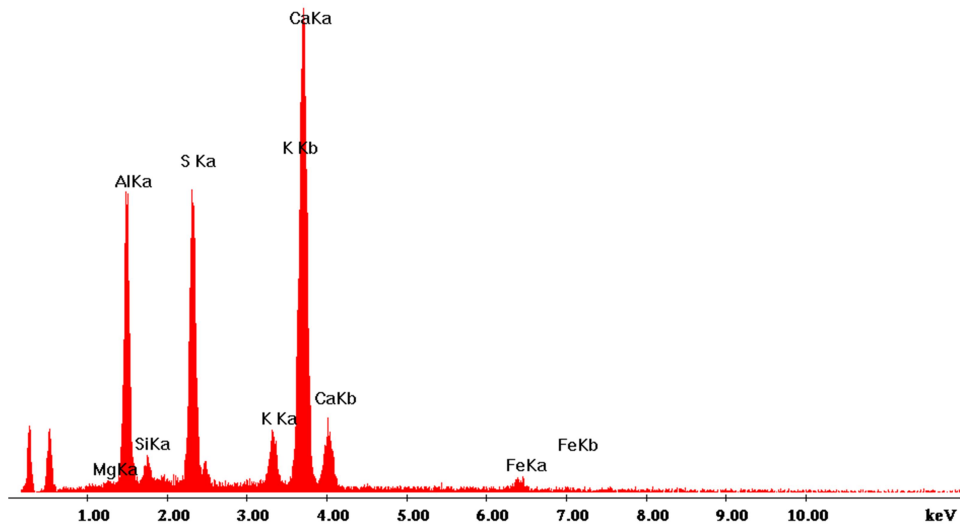
Η γκρι σκούρα θολή επιφάνεια είναι ο γελεμίτης (κίτρινο βέλος) Το γκρι ανοιχτό είναι ο



τερνεσίτης (μπλε ανοιχτό βέλος).

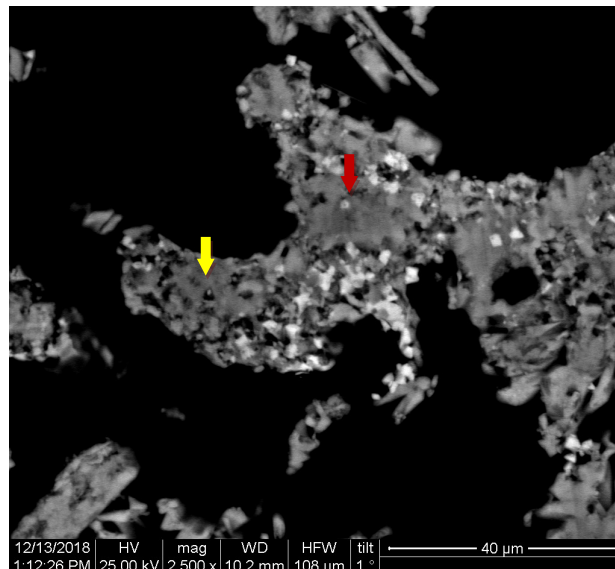
C:\Archivelusers\Karatasio_03\2018_Tsimas\2018_AnnalA12030g_image07_Ye

Label A: ch16_85_glaze



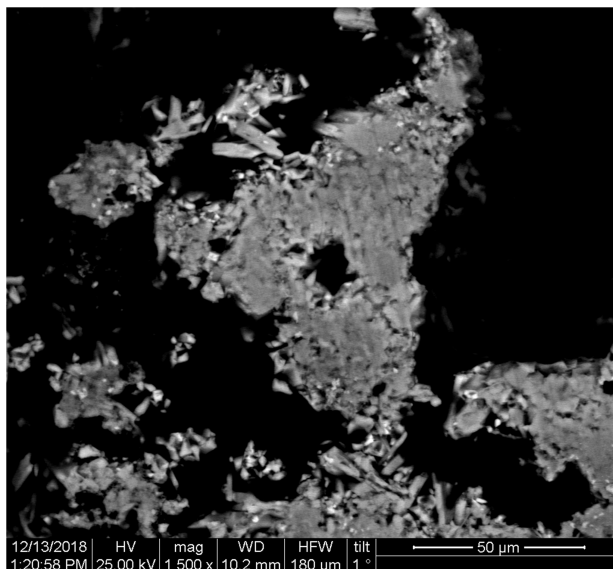
Μεγέθυνση 2500x(σε περιοχή που είχε αρκετό σίδηρο)

Η σκούρα θολή περιοχή είναι Βελίτης (κόκκινο βέλος) και ο γελεμίτης είναι στην γκρι περιοχή (κίτρινο βέλος). Γενικά, ο σίδηρος (λευκή περιοχή) επικάθεται πάνω στον τερνεσίτη άρα, θα μπορούσαμε να πούμε ότι αυτή η είναι περιοχή πλούσια σε τερνεσίτη επίσης.



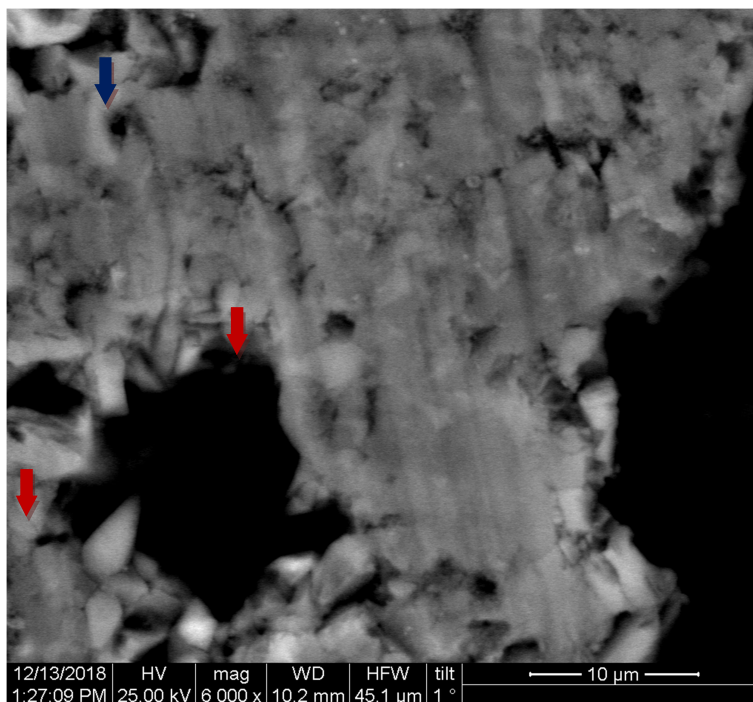
Μεγέθυνση 1500x

Περιοχή πολύ πλούσια σε τερνεσίτη



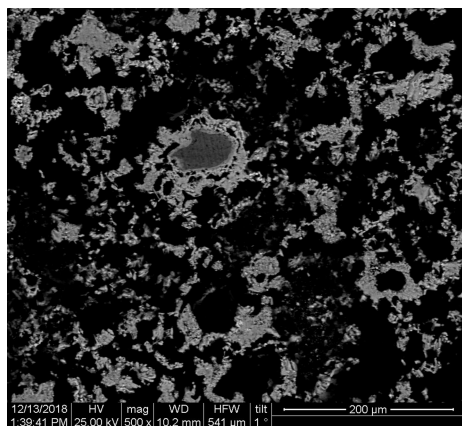
Μεγέθυνση 6000x

Εδώ φαίνεται ο σχηματισμός βελίτη (κόκκινο βέλος).

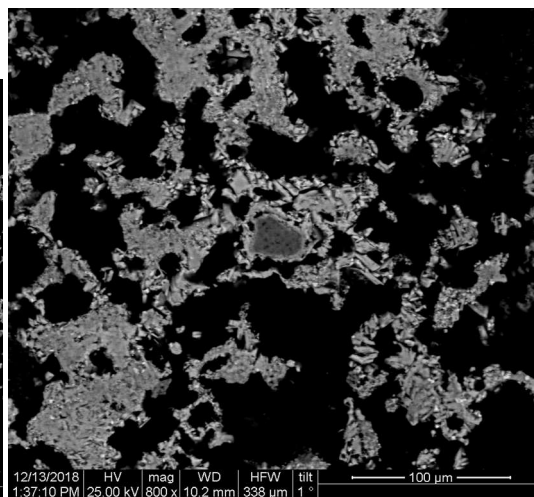


ΠΕΡΙΟΧΗ ΜΕ ΚΟΚΚΟ ΠΥΡΙΤΙΟΥ

Μεγέθυνση 500x

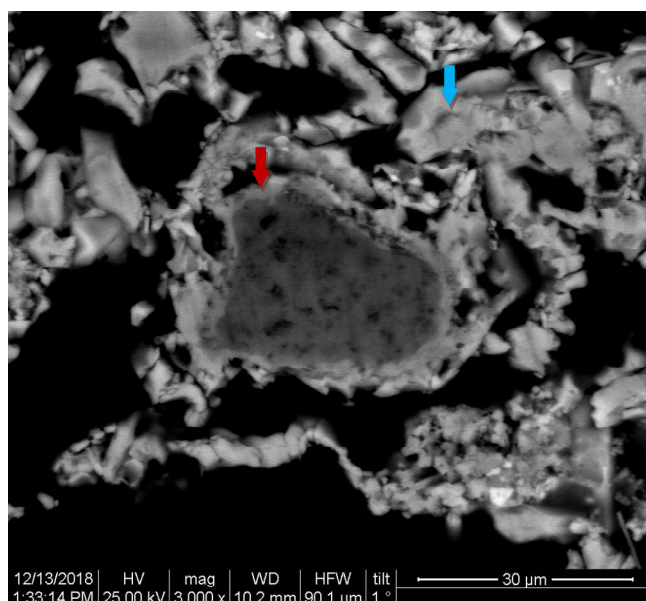


Μεγέθυνση 800x



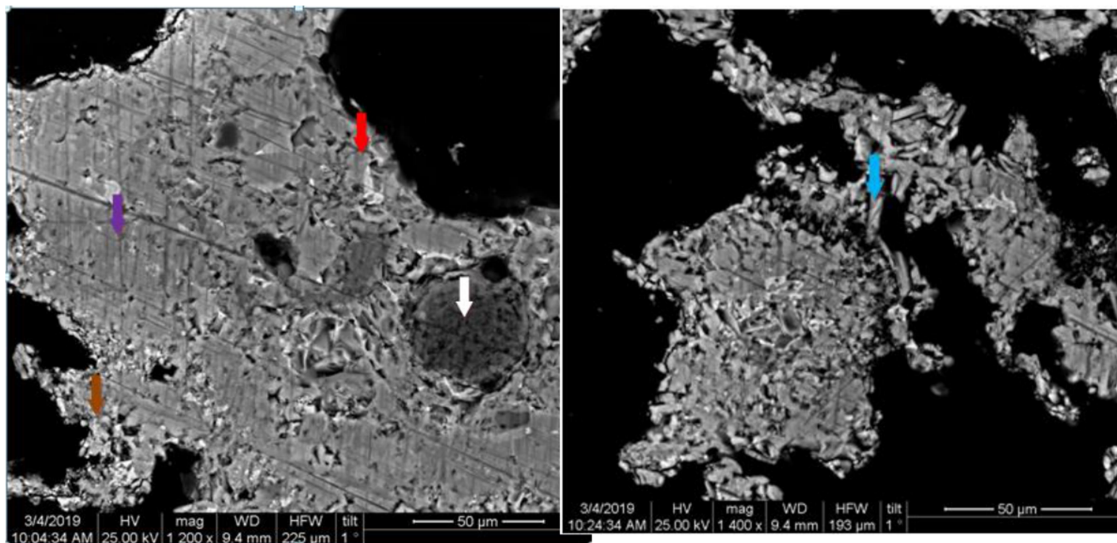
Μεγέθυνση 3000x

Στον κόκκο πυριτίου και στη διεπιφάνεια σχηματίζεται βελίτης (κόκκινο βέλος) ενώ στη γύρω περιοχή υπάρχει τερνεσίτης (μπλε ανοιχτό βέλος)



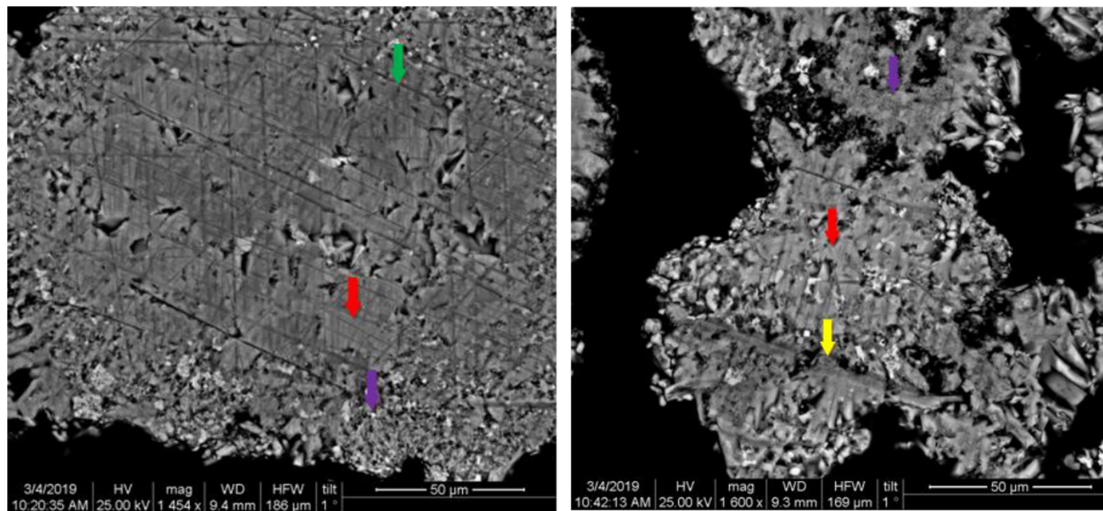
Με λίγα λόγια, σε αυτό το δείγμα όπου και να εξετάζαμε ήταν πλούσιο σε τερνεσίτη.

ΔΕΙΓΜΑ: Α.2.25.30 (αργή ψύξη)



(i)

(ii)



(iii)

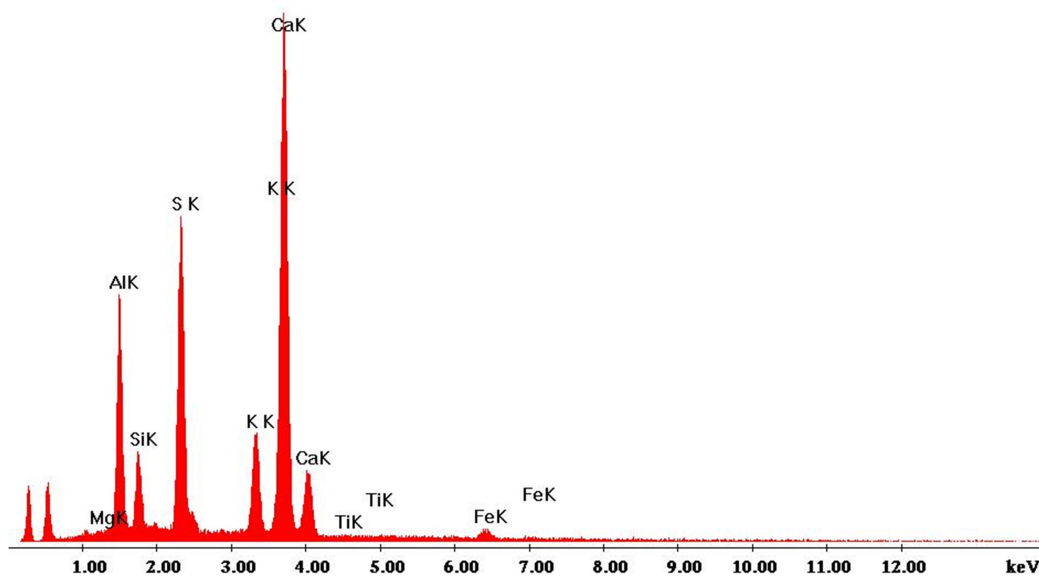
(iv)

Εικόνα 7.22: Μελέτη μορφολογίας μικροδομής του δείγματος Α.2.25.30 σε διαφορετικές περιοχές

Στην εικόνα αυτή μελετάται η μικροδομή του κλίνκερ από φαρίνα Α μετά από έψηση στους 1250⁰C με αργό ρυθμό ψύξης. Όπως φαίνεται στις απεικονίσεις πρόκειται για ένα δείγμα με πιο καλοσχηματισμένες και ολοκληρωμένες κρυσταλλικές δομές. Σε αυτό το δείγμα, επίσης, ο τερνεσίτης εμφανίζεται 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 αυτού του δείγματος είναι ότι σε όλη σχεδόν την έκταση του εμφανίζονται περιοχές, οι οποίες περιέχουν ένα συνονθύλευμα στοιχείων Al, Si, Mg, Ca, Fe (μωβ βέλος). Σε αυτό προστίθεται και το στοιχείο του θείου (S), όσο πιο εξωτερικά του κόκκου κινούμαστε (καφέ βέλος). Στην εικόνα 7.23 φαίνεται η στοιχειακή ανάλυση της συγκεκριμένης περιοχής. Γενικά, επειδή το θείο είναι ευκίνητο για αυτό ίσως το συναντάμε πιο πολύ προς το εξωτερικό των κόκκων.

C:\Archive\users\Karatasios_03\2018_Tsimas\2018_AnnatA22530a2_image13 ai

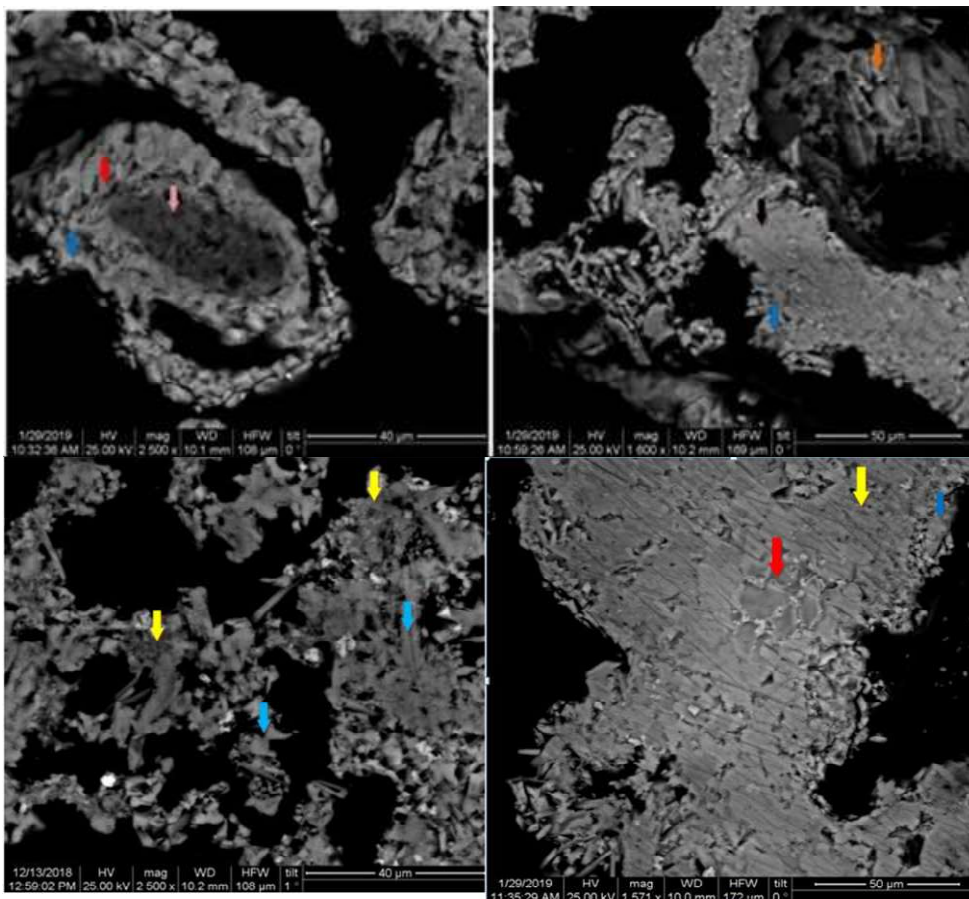
Label A:



Εικόνα 7.23: EDAX περιοχής με το καφέ βέλος

Επιπλέον, και εδώ φαίνεται να εμφανίζεται ένας κόκκος πυριτίου (λευκό βέλος), το οποίο ίσως να μην πρόλαβε να αντιδράσει ή μόλις να είχε αρχίσει να αποσυντίθεται. Τέλος, παρατηρείται και με

περιοχή πλούσια σε Ca,Al, Si, η οποία μπορεί να απεικονίζει τον γκελενιτή (Gehlenite) (πράσινο βέλος).



Εικόνα 7.24: 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 1250 °C αντίστοιχα η κάθε σειρά

Ανακεφαλαιώνοντας, όλα τα παραπάνω δείγματα βλέπουμε ότι το πορώδες του κλίνκερ στη φαρίνα Α μειώνεται, εμφανώς καθώς αυξάνεται η θερμοκρασία έψησης και ο ρυθμός ψύξης είναι αργός. Επιπλέον, οι σχηματισμοί των ορυκτολογικών φάσεων των στοιχείων (κυρίως του τερνεσίτη και του γελεμίτη) είναι πιο ευδιάκριτοι. Επιπλέον, δίνεται ο απαραίτητος χρόνος στον τερνεσίτη να σχηματίσει επιμήκεις, ραβδοειδής πλάκες. Αντίθετα, ο σχηματισμός του βελίτη φαίνεται ότι δεν ευνοείται με την διαδικασία της αργής ψύξης και δημιουργείται ένα συνονθύλευμα στοιχείων (Ca, Si, S, Al). Και στον γρήγορο ρυθμό ψύξης και στον αργό, συναντάμε μη αντιδρώντα στοιχεία, όπως το Si στον γρήγορο ρυθμό και το Ca στον αργό.

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. Ωστόσο, ο σχηματισμός της φάσης του βελίτη φαίνεται να μην ευνοείται με την παραμονή του δοκιμίου στον φούρνο καθώς παρουσιάζεται ένα συνονθύλευμα στοιχείων Ca, Si, S, Al. Και στις δυο περιπτώσεις συναντώνται μη αντιδρώντα στοιχεία, στον γρήγορο ρυθμό ψύξης το Si ενώ στον αργό το Ca

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 πιο μέσα γελιμίτη ενώ κεντρικά βελίτη ο οποίος μάλιστα αποκτά και ένα πιο σφαιρικό σχήμα.

Στους 1250°C με αργό ρυθμό ψύξης παρατηρούμε ότι η μικροδομή του κλίνκερ από φαρίνα Α έχει πιο καλοσχηματισμένες και ολοκληρωμένες κρυσταλλικές δομές. Επίσης, ο τερνεσίτης εμφανίζεται με την μορφή ραβδοειδών πλακών και ο γελιμίτης ως μια πιο σκούρα γκρι συμπαγή δομή. Παρατηρείται ότι ο βελίτης χάνει το σφαιρικό του σχήμα και συναντάται σαν μια συμπαγής ανοιχτόχρωμη περιοχή κυρίως στο κέντρο των κόκκων. Χαρακτηριστικό αυτού του δείγματος είναι ότι σε όλη σχεδόν την έκταση του εμφανίζονται περιοχές, οι οποίες περιέχουν ένα συνονθύλευμα στοιχείων Al, Si, Mg, Ca, Fe (μωβ βέλος). Σε αυτό προστίθεται και το στοιχείου του θείου (S), στα εξωτερικά όρια του κόκκου.

Λαμβάνοντας υπόψη όλα τα παραπάνω παρασκευάσαμε δύο (2) κλίνκερ σε μεγαλύτερες ποσότητες, όπως αναφέρθηκε παραπάνω ώστε να είναι δυνατή η καλύτερη κατανόηση των παραμέτρων κλινκεροποίησης των Τερνεσιτικών Θειο-αργιλικών τσιμέντων. Επιπλέον, μελετήθηκαν οι αντοχές σε θλίψη για 3, 7, 28 ημέρες, όπως φαίνεται στις ακόλουθε ενότητες.

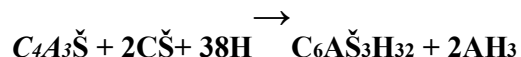
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8ο: «Ενυδάτωση τερνεσιτικών τσιμέντων-χαρακτηριστικά προϊόντα ενυδάτωσης»

8.1 Ισόθερμη θερμοδομετρία

Από τα παραγόμενα κλίνκερ επιλέχθηκαν το A1-20/30/F και το A2-25/30/S(30'/950), προκειμένου να μελετηθεί η συμπεριφορά τους σε ενυδάτωση. Τα κλίνκερ αυτά προσεγγίζουν ικανοποιητικά τη θεωρητικά (κατά Bogue) ζητούμενη ορυκτολογική σύσταση, ενώ έχουν παραχθεί με διαφορετική μέθοδο κλινκεροποίησης. Τα συγκεκριμένα κλίνκερ λειοτριβήθηκαν σε μύλο bond σε λεπτότητα Blaine $4500 \pm 100 \text{ cm}^2/\text{g}$. Μέρος από τα κλίνκερ ενυδατώθηκε με λόγο ν/τ 0,4 προκειμένου να μελετηθούν, μέσω XRD, τα προϊόντα ενυδάτωσης πραγματοποιώντας διακοπή της ενυδάτωσης με τη μέθοδο εναλλαγής διαλυτών μετά από διαστήματα 1, 3, 7 και 28 ημερών.

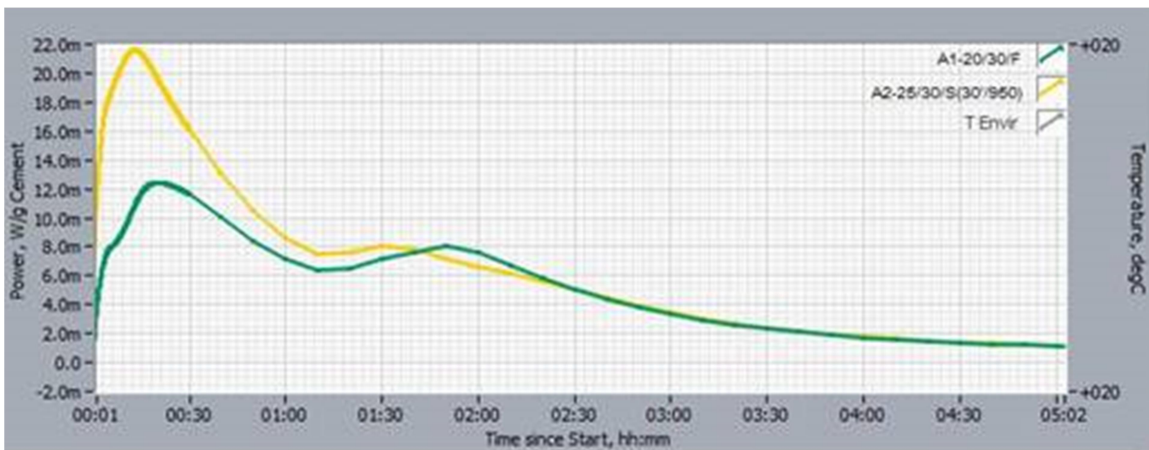
Προκειμένου να μελετηθεί η υδραυλικότητα των σχηματιζόμενων κλίνκερ και στην συνέχεια των τσιμέντων που προέκυψαν με προσθήκη γύψου 5% και 10%, από αυτά εξετάστηκαν με τη μέθοδο της ισόθερμου θερμοδομετρίας, στους 20°C κάνοντας χρήση θερμοδόμετρου CALMETRIXI-CAL 2000.

Η ενυδάτωση των κλίνκερ αποκαλύπτει τρεις εξώθερμες κορυφές κατά τις πρώτες 2 ώρες της ενυδάτωσης προσδιορίζοντας τη διαβροχή του κλίνκερ και την πρώιμη ανάπτυξη εντρινγκίτη μέσω της διαλυτοποίησης του γελιμίτη και του ανυδρίτη, σύμφωνα με την αντίδραση:



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 (εικόνα 8.1).. Ωστόσο, λόγω της πολύ μικρής ποσότητας δείγματος, μελετήθηκε μόνο η πρώιμη ενυδάτωση των κλίνκερ.

Όπως έχει ήδη αναφερθεί, επιλέχθηκαν από το κλίνκερ από φαρίνα A 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 ημερών. Τα δείγματα που επιλέχθηκαν ήταν το A.1.20.30 F (ταχεία ψύξη) και το A.2.25.30 S(950/30) (αργή ψύξη στους 950°C σε 30 λεπτά) τα οποία χαρακτηρίστηκαν με XRD και SEM.



Εικόνα 8.1: Καμπύλη θερμότητας ενυδατωμένων κλίνκερ τις πρώτες ώρες ενυδάτωσης

Στον πίνακα 8.1 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: $C_4A_3\bar{S} + 2C\bar{S} + 38H^+ C_6A_5\bar{S}H_3_2 + 2AH_3$

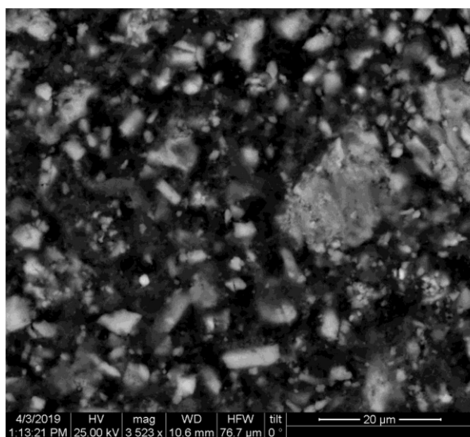
	A1-20/30/F				A2-25/30/S(30'/950)			
	1-ημ.	3-ημ.	7-ημ.	28-ημ.	1-ημ.	3-ημ.	7-ημ.	28-ημ.
Βαθμός κατανάλωσης (%)								
$\Sigma C_4A_3\bar{S}$	100	100	100	100	100	100	100	100
$\Sigma C_2\bar{S}$	43	38	27	53	39	39	44	44
C \bar{S}	100	100	100	100	100	100	100	100
$C_5S_2\bar{S}$	48	32	30	56	57	61	63	63
Σχηματισμός ενυδατωμένων φάσεων (%)								
Ettringite	16	23	1	1	16	1	1	2
Fe-Ettringite	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

Πίνακας 8.1: 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

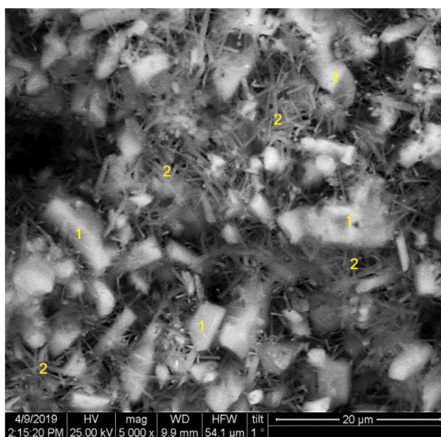
Ο τερνεσίτης, είναι υδραυλικά ανενεργός, παρουσιάζει δραστικότητα, η οποία αυξάνεται με την εφαρμογή του σύνθετου σεναρίου κλινκεροποίησης^{77,78}. Αποδεικνύεται, επίσης, ότι στα

τερνεσιτικά-βελιτικά-θειο αργιλικά κλίνκερ, ο τερνεσίτης παρουσιάζει μεγαλύτερη δραστικότητα έναντι του βελίτη. Παρατηρείται παράλληλη ενεργοποίηση και των δύο αυτών φάσεων ενώ προηγούμενες έρευνες ήθελαν τον τερνεσίτη να μπλοκάρει την ενεργοποίηση του βελίτη, λόγω του υπερκορεσμού του διαλύματος των πόρων σε Si κατά τη διαλυτοποίηση του τερνεσίτη⁷⁹ Στα προϊόντα ενυδάτωσης δεν ανιχνεύτηκαν AFm φάσεις, είναι όμως πιθανό αυτές να βρίσκονται μεταξύ των ενυδατωμένων άμορφων φάσεων.

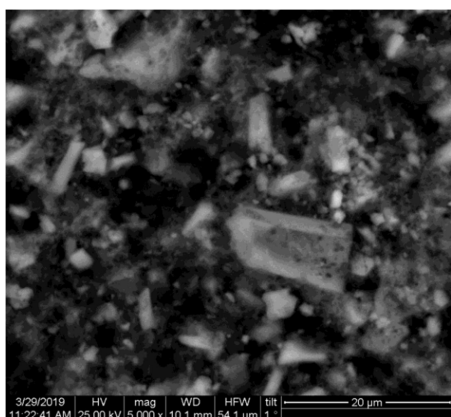
Γενικά, και για τα δύο δείγματα και για τις μέρες ενυδάτωσης έχουμε να παρατηρήσουμε ότι τα μεν ενυδατωμένα δείγματα A.1.20.30 γρήγορη ψύξη για 1,3,7 και 28 ημέρες από την πρώτη ημέρα ενυδάτωσης, δημιουργήθηκαν μεγάλα μη-ενυδατωμένα τμήματα (πολυγωνικοί κρύσταλλοι C₅S₂Š). Εμφάνιστηκαν λεπτοί ινώδεις κρύσταλλοι ενώ παρατηρήθηκαν μεγάλα κενά μεταξύ των μη-ενυδατωμένων τμημάτων (γκρι ανοιχτές περιοχές) και των σχηματιζόμενων ινώδεις περιοχών.



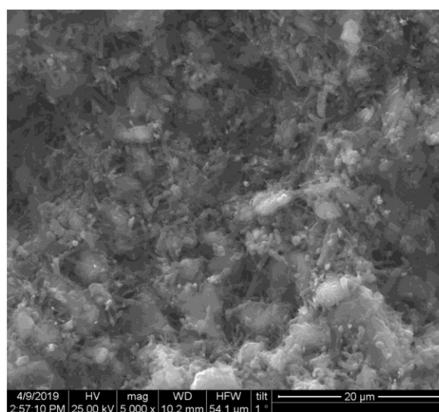
1 ημέρα



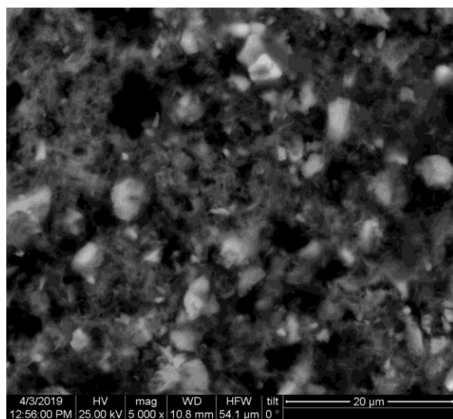
1 ημέρα



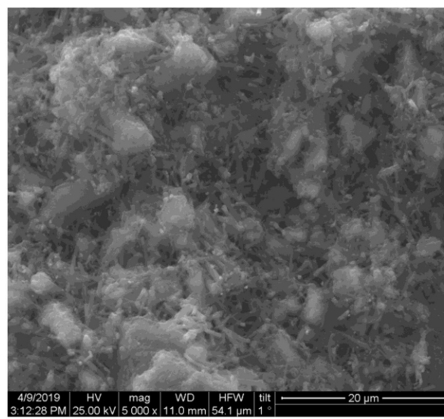
3 ημέρες



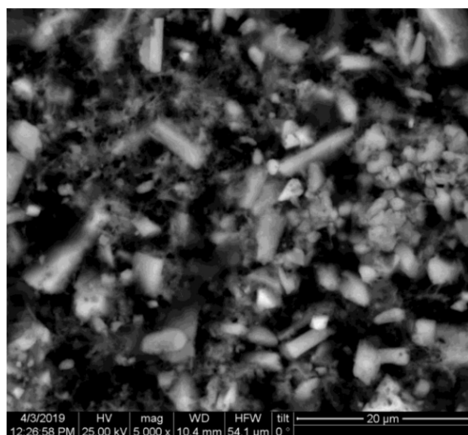
3 ημέρες



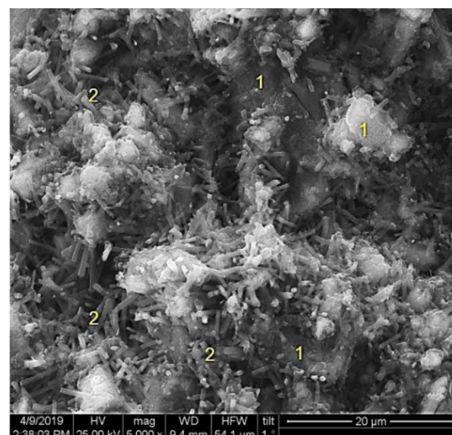
7 ημέρες



7 ημέρες



28 ημέρες

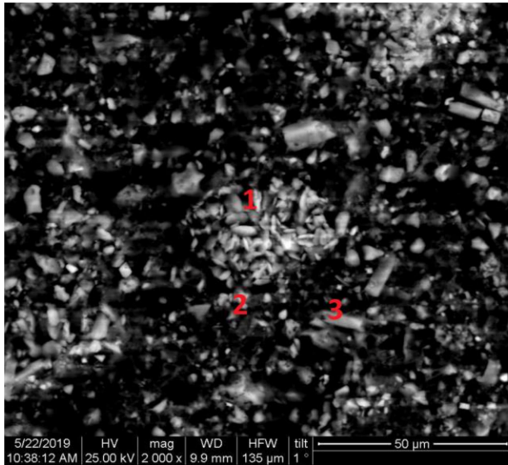


28 ημέρες

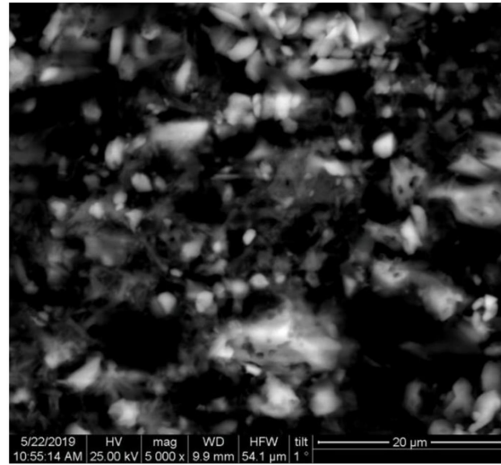
Εικόνα 8.3: Ενυδατωμένα δείγματα Α.1.20.30 γρήγορη ψύξη για 1,3,7 και 28 ημέρες

Στις 3, 7 και κυρίως στις 28 ημέρες, υπάρχουν έντονα σχηματισμένοι ινώδεις κρύσταλλοι ετρινγκίτη σε όλη την έκταση του δείγματος ενώ παράλληλα παρατηρούνται και κάποιες μη-ενυδατωμένες περιοχές.

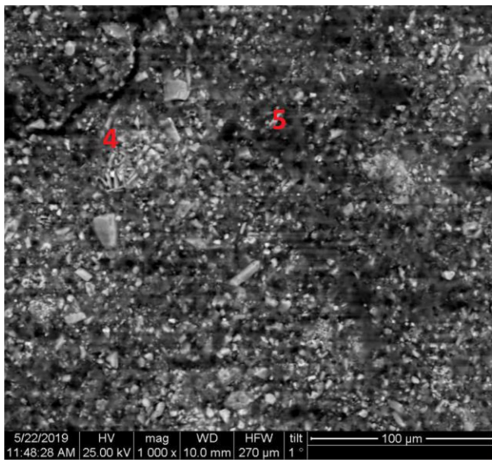
Στα ενυδατωμένα δείγματα Α.2.25.30 αργή ψύξη για 1,3,7 και 28 ημέρες παρατηρήθηκε την πρώτη ημέρα περιοχές με βελίτη, ενυδατωμένων φάσεων και τερνεσίτη.



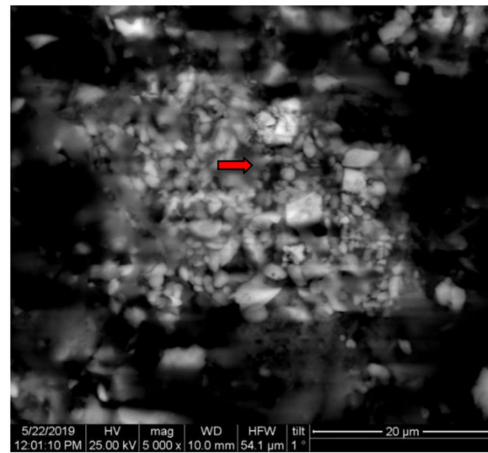
1 ημέρα



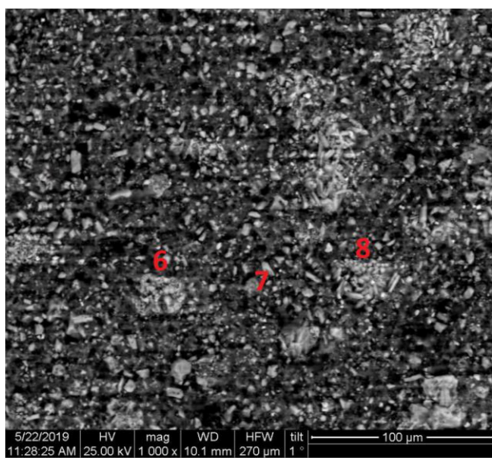
1 ημέρα



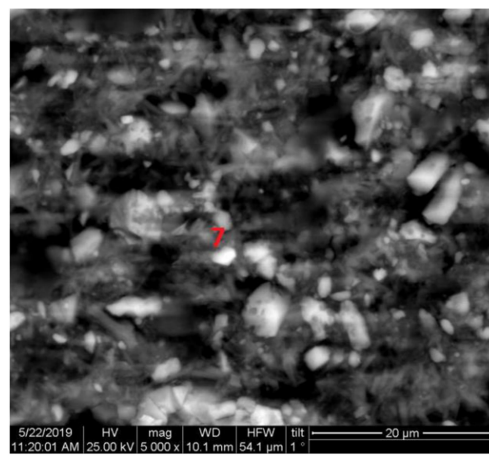
7 ημέρες



7 ημέρες



28 ημέρες



28 ημέρες

Στις 7 ημέρες παρατηρήθηκε πιο πυκνή δομή με περισσότερες κρυσταλλικές φάσεις. Και τέλος στις 28 ημέρες, παρατηρήθηκε πιο πυκνή δομή με έντονα σχηματιζόμενοι ινώδεις κρύσταλλοι σε όλη την περιοχή του εξεταζόμενου δείγματος, οι οποίοι από την ανάλυση XRD αντιπροσωπεύουν τον ετρινγκίτη. Συγκρίνοντας το δείγμα αυτό με το A.1.20.30 F στο οποίο ακολουθείται ένα στάδιο κλινκεροποίησης, παρατηρούνται καθ' όλη τη διάρκεια ενυδάτωσης περιοχές βελίτη οι οποίες δεν ήταν ορατές στο πρώτο δείγμα.

8.2 Αντοχές κλίνκερ και τσιμέντων από φαρίνα Α – Ισόθερμη θερμιδομετρία

Στη συνέχεια, κάναμε θερμιδομερία στα δύο αυτά κλίνκερ που παράξαμε σε ποσότητα 2 κιλών από το καθένα. Αναλυτικότερα, από τα πρώτα 3 κιλά της φαρίνας Α παρασκευάστηκαν 2016.9 Kg, λειοτριβημένη ποσότητα κλίνκερ A1.20.30. fast και αντίστοιχα ποσότητα 2183.37 Kg, κλίνκερ A2.25.30 slow. Η λειοτρίβηση των παραπάνω δειγμάτων έγινε πρώτα σε σπαστήρα για να έχουμε μικρότερα κομμάτια και μετά σε σφαιρόμυλο στις 2500 στροφές για 25 λεπτά, ώστε να έχουμε πέρασμα από κόσκινο Airpne 0.45 μm σε ποσοστό 33% και blaine 4500 (εικόνα 8.1).

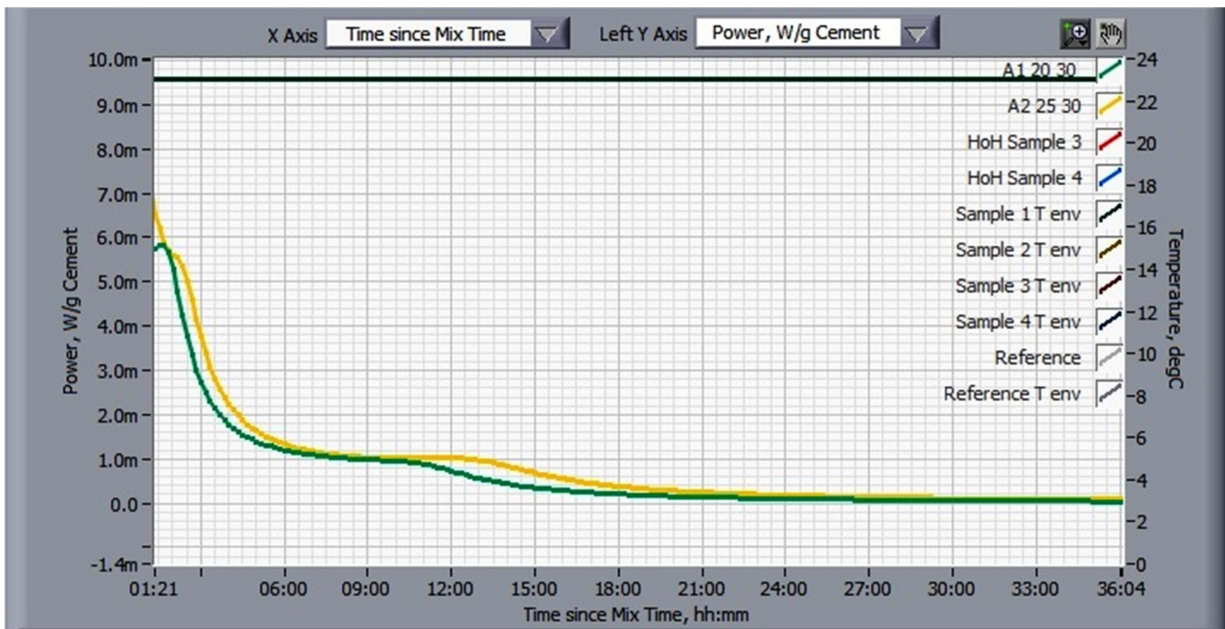
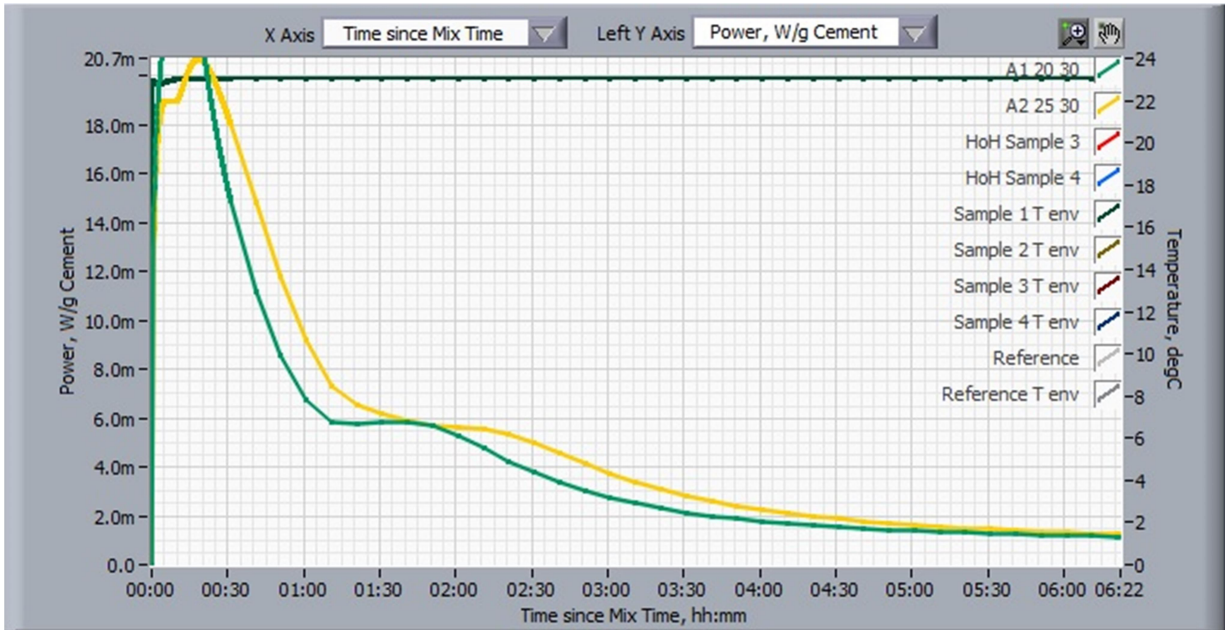


Σπαστήρας

Σφαιρόμυλος

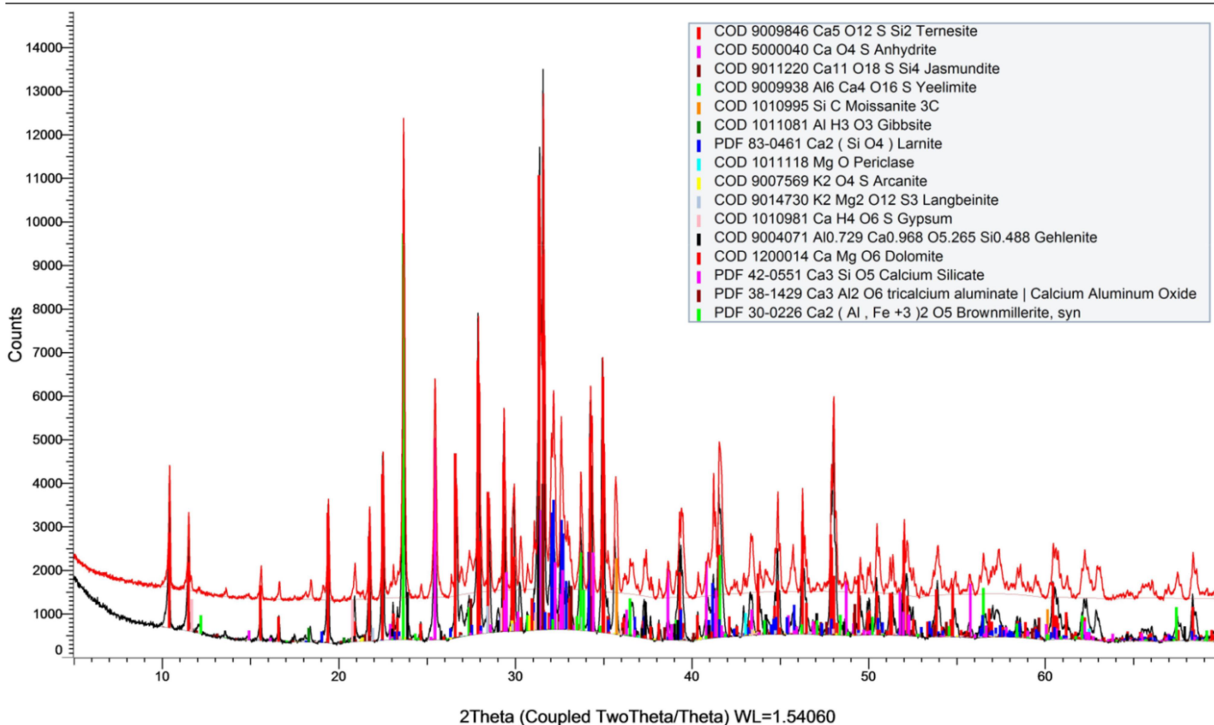
Εικόνα 8.1: Σπαστήρας και Σφαιρόμυλος Bond

Επιπλέον, οι ισοθερμικές καμπύλες για τα δύο κλίνκερ φαίνονται στα παρακάτω διαγράμματα.



Εικόνα 8.2: Καμπύλη θερμότητας ενυδατωμένων κλίνκερ και με μεγέθυνση τις πρώτες έξι ώρες

CLINKER A1-A2

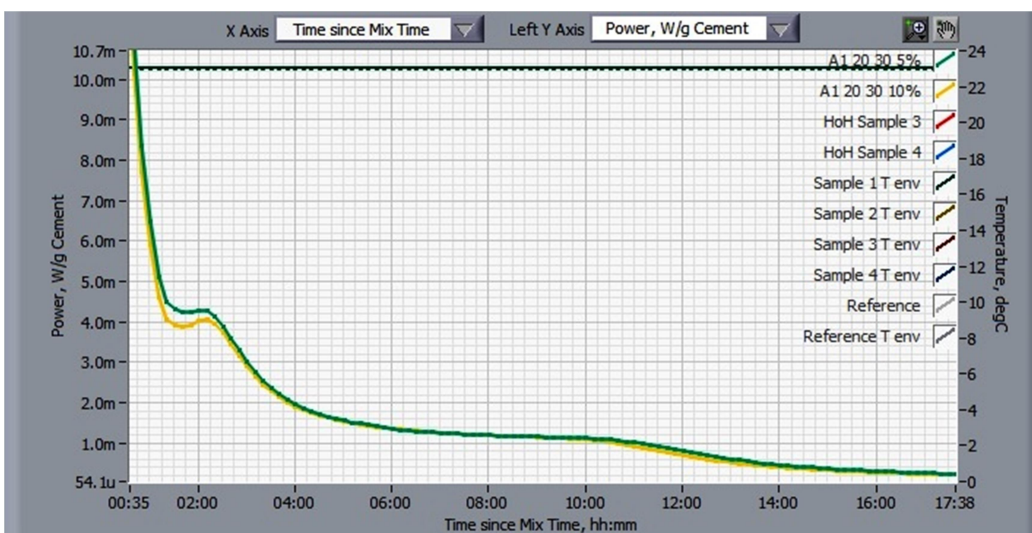
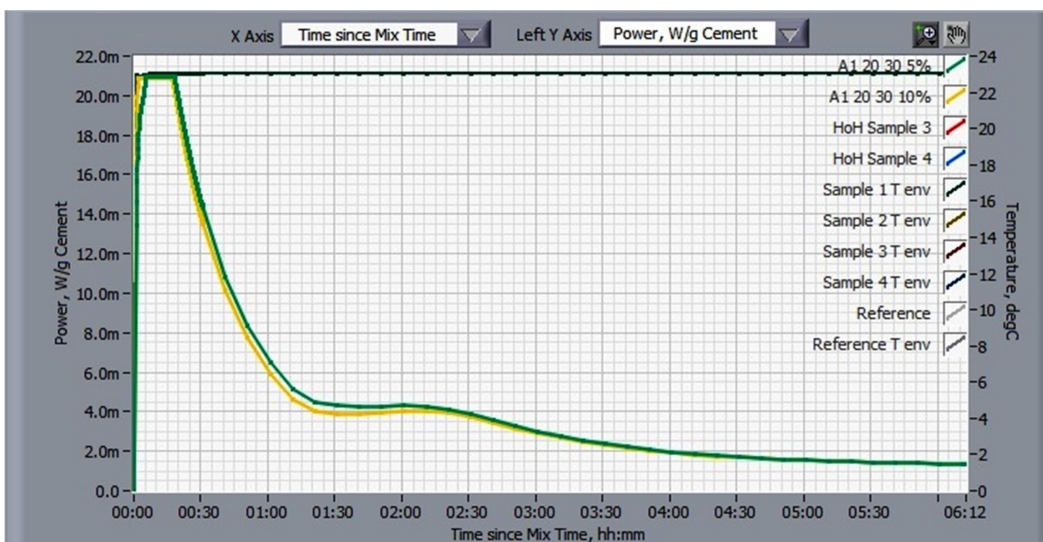


	CLINKER A1	CLINKER A2
Phase Name	Wt% Rietveld	Wt% Rietveld
C3S <M1>	0.5	0.7
C3S <M3> HKL	0.8	0.7
C2S alpha´H	0.1	0.6
C2S_beta	12.0	20.8
C3A_cubic	0.5	0.6
C3A_orthorhombic	0.1	0.2
C4AF	1.3	0.4
Periclase	1.2	0.8
Arcanite	0.5	0.5
Langbeinite	3.2	3.2
Ca4Al6O12SO4	12.6	13.5
Gypsum	1.3	1.7
Anhydrite	4.5	6.8
C2AS Gehlenite	4.5	1.1
Sulfatespurrite	53.4	42.1
SiC 3C	1.0	1.1
SiC 6H	0.9	1.1
Dolomite	0.0	2.3
Gibbsite	0.7	1.1
Jasmundite	1.0	0.6
SUM	100.0	100.0

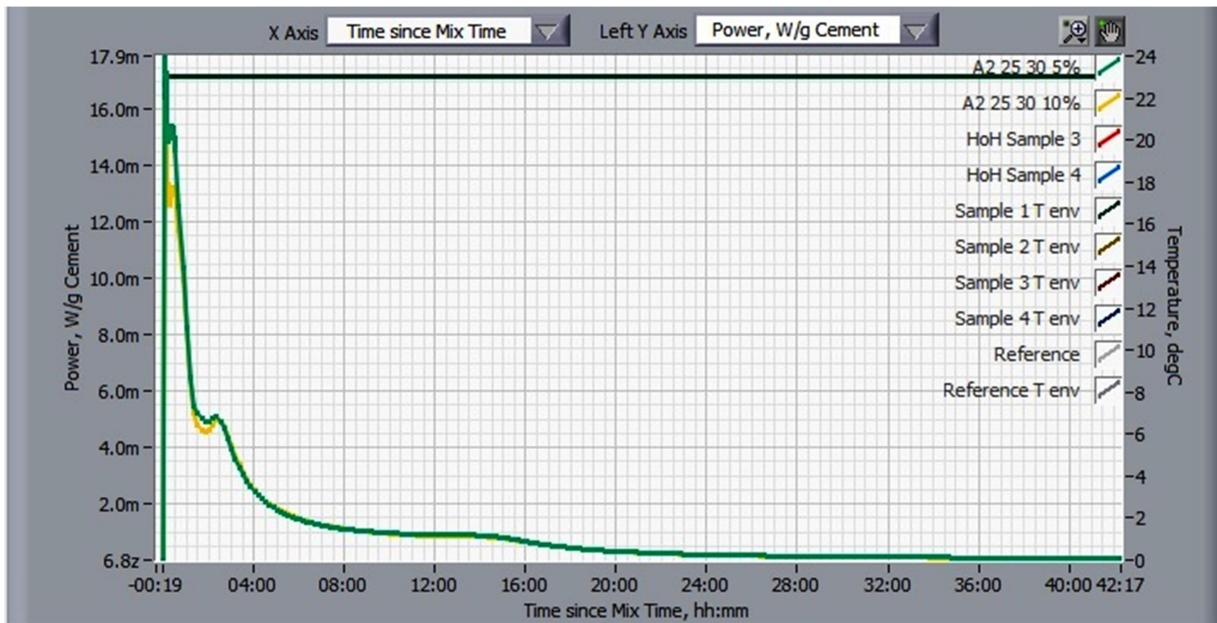
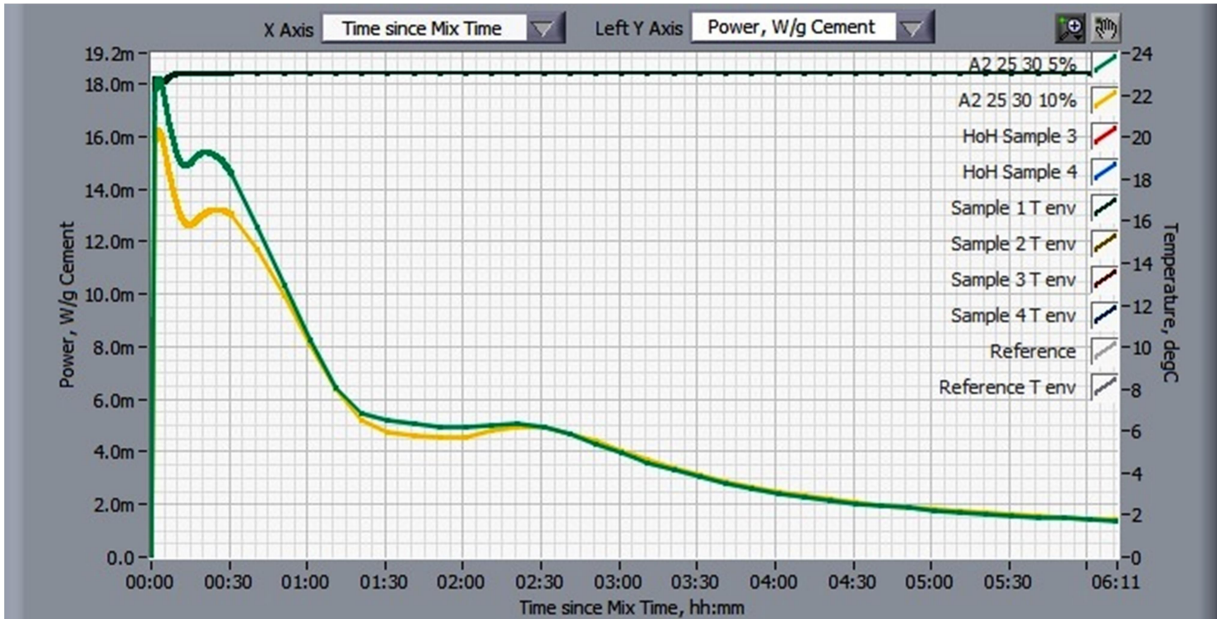
Εικόνα 8.3: XRD των ενυδατωμένων κλίνκερ A1 και A2

Βλέπουμε ότι στο A2 έχουμε μεγαλύτερο ποσοστό ανυδρίτη και βελίτη από ότι στο A1. Επίσης, δημιουργείται μία φάση ισορροπίας, στο σύστημα⁸⁰ Ca₄Al₆O₁₂SO₄ - Ca₂SiO₄ - CaSO₄ - H₂O,

που αφορά την ενυδάτωση του σουλφοαλουμινικού τσιμέντου ασβεστίου. Αφορά, δηλαδή, τους θερμοδυναμικούς υπολογισμούς των σταθερών συνθέσεων ενυδρίτη σε τσιμέντα σουλφοαλουμινικού ασβεστίου, που περιέχουν διαφορετικές ποσότητες γελεμίτη, θεικού ασβεστίου και βελίτη. Στο A2 βρίσκεται σε μεγαλύτερο ποσοστό. Επιπλέον, ελλείπει γύψου, η ενυδάτωση του C_3A είναι ταχύτατη, εκλύοντας ταυτόχρονα, σημαντικότερες ποσότητες θερμότητας, Αυτό οδηγεί στην δημιουργία ένυδρων ασβεστο-αργιλικών ενώσεων, που προκαλούν ανεπιθύμητη και ακαριαία πήξη της τσιμεντιτικής πάστας. Επιπλέον, κάναμε θερμοδομερία και στα δύο τσιμέντα που προέκυψαν με προσθήκη γύψου 5% και 10% . Τα αντίστοιχα διαγράμματα είναι:



Εικόνα 8.4: Καμπύλη θερμοτήτας ενυδατωμένων τσιμέντου A1.20.30 με 5% και 10% γύψο και με μεγέθυνση τις πρώτες έξι ώρες



Εικόνα 8.5: Καμπύλη θερμότητας ενυδατωμένων τσιμέντου A2.25.30 με 5% και 10% γύψο και με μεγέθυνση τις πρώτες έξι ώρες

Από τα παραπάνω βλέπουμε ότι στην αρχή ο ρυθμός ενυδάτωσης είναι γρήγορος με ταυτόχρονη μεγάλη έκλυση θερμότητας (και στα κλίνκερ και στα τσιμέντα με προσθήκη γύψου 5% και 10%). Βέβαια, στα δείγματα των τσιμέντων βλέπουμε μία μείωση του ρυθμού ενυδάτωσης και μάλιστα απότομη. Η αντίδραση του C_3A με την γύψο είναι σημαντική γιατί δημιουργεί εντριγκίτη, που διασφαλίζει την ομαλή ενυδάτωση του τσιμέντου. Τα τσιμέντα από κλίνκερ A1 φαίνεται να έχουν ομαλότερη ενυδάτωση από αυτά του A2

Επίσης, η πορεία της ενυδάτωσης επηρεάζεται από τη σύσταση των φάσεων του τσιμέντου και η παρουσία ξένων ιόντων στο πλέγμα των φάσεων, που είναι πιθανό να συμβαίνει, καθώς στις πρώτες ύλες, στην Ι.Τ. και στο FGD, μπορεί να υπάρχουν τέτοια ιόντα τα οποία δεν ανιχνεύθηκαν. Επίσης, το βασικό πρόβλημα στην χρήση του FGD παραμένει το υψηλό ποσοστό υγρασίας του που κυμαίνεται συνήθως από 40 έως 50%, που βέβαια για να το χρησιμοποιήσουμε το αφήναμε στο πυραντήριο στους 40 βαθμούς κελσίου για 3-4 ημέρες, όπως προαναφέραμε.

Κεφάλαιο 9^ο: «Αντοχές τερνεσιτικών τσιμεντών»

9.1 Διαδικασία παρασκευής δοκιμίων

Σε αυτό το κεφάλαιο θα αναφερθούμε στις δοκιμές αντοχής σε θλίψη (κατά ΕΛΟΤ EN 196-1) των δοκιμίων που παρασκευάσαμε από τα δύο τερνεσιτικά τσιμέντα. Η διαδικασία παρασκευής των δοκιμίων για τις δοκιμές των αντοχών έχει ως εξής:

Αρχικά, τοποθετούμε στο μηχάνημα ανάδευσης (εικόνα 9.1) 450 γραμμάρια από το κλίνκερ, 225 γρ νερό και την γύψο μαζί με 1350 ±5 γραμμάρια πρότυπη γαλλική άμμο. Η δοσολογία και για τα δύο κλίνκερ (A1,A2) είναι:

- 450γρ γραμμάρια δοκιμίου που αποτελείται από: 450 x 5 %=22.5 γύψο, δηλαδή 447.5 γρ κλίνκερ και 22.5 γρ γύψο μαζί με 225 γρ νερό πόσιμο (δηλαδή $w/c=1/2$)
- 450γρ γραμμάρια δοκιμίου που αποτελείται από: 450 x 10 %=45 γρ. γύψο, δηλαδή 405 γρ κλίνκερ και 45 γρ γύψο μαζί με 225 γρ νερό πόσιμο (δηλαδή $w/c=1/2$)



Εικόνα 9.1: μηχάνημα ανάμιξης υλικών και πρότυπη άμμος για την παρασκευή των δοκιμίων

Πρώτα τοποθετούμε το μίγμα κλίνκερ και γύψου βάρους 450 γρ. μαζί με το νερό (225 γρ.) και αναδεύουμε για 30 δευτερόλεπτα. Συνεχίζουμε την ανάδευση, ρίχνουμε την πρότυπη άμμο και συνεχίζουμε για ακόμα 60 δευτερόλεπτα. Στα 90 δευτερόλεπτα σταματάμε τον αναδευτήρα για 1.5 δευτερόλεπτο, καθαρίζουμε τα πλαϊνά του δοχείου και συνεχίζουμε την ανάδευση για 60 δευτερόλεπτα. Η συνολική διαδικασία διαρκεί 4 λεπτά.

Στη συνέχεια μοιράζεται το μείγμα σε τρία χαλύβδινα καλούπια (εικόνα 9.2) και για να τοποθετηθεί καλύτερα το μίγμα στα καλούπια τα χτυπάμε δύο φορές από ένα λεπτό την φορά και αφαιρούμε τις περίσσειες. Αμέσως μετά τα τοποθετούμε στο θάλαμο ψύξης (εικόνα 9.3), όπου παραμένουν για 3, 7 και 28 ημέρες, μέχρι να γίνουν οι δοκιμές αντοχών σε θλίψη.

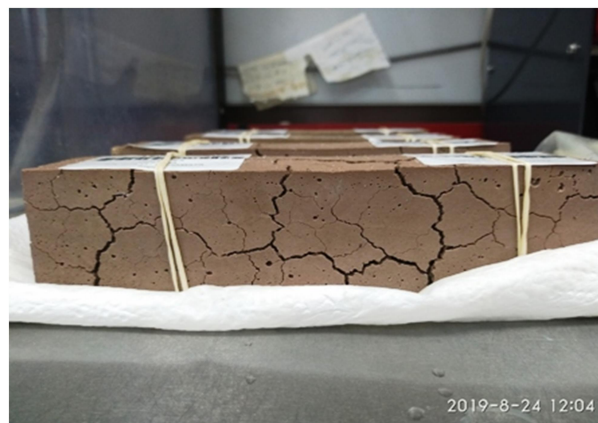


Εικόνα 9.2: χαλύβδινα καλούπια



Εικόνα 9.3: θάλαμος ψύξης

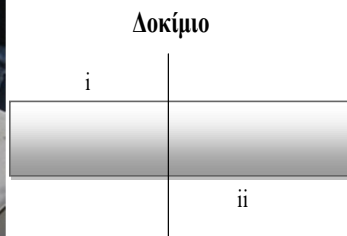
Η τελική μορφή των δοκιμίων είναι η εξής (εικόνα 9.4):



Εικόνα 9.4: δοκίμια

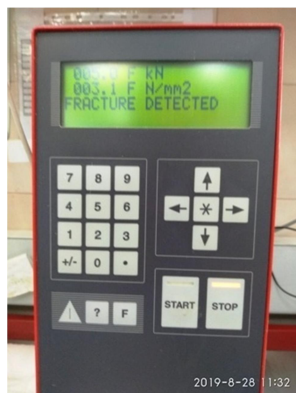
9.2 Διαδικασία της δοκιμής αντοχής σε θλίψη

Σε κάθε δοκιμή αντοχής το κάθε δοκίμιο το κόβαμε στην μέση (εικόνα 9.5) ασκώντας πίεση εκεί για να δημιουργήσουμε επιφάνεια θραύσης (σύμφωνα με το πρότυπο ΕΛΟΤ EN 196-1 Μέθοδοι δοκιμών τσιμέντου - Μέρος 1 : Προσδιορισμός αντοχών).



Εικόνα 9.5: πρέσα κοπής δοκιμίων

Τα δύο κομμάτια από το κάθε δοκίμιο τοποθετούνταν στην ειδική πρέσα για την δοκιμή της αντοχής σε θλίψη. Το φορτίο (η δύναμη) που ασκούνταν στο δοκίμιο καταγραφόταν στο καταγραφικό (εικόνα 9.6).



Εικόνα 9.6: καταγραφικό πρέσας

Τα δοκίμια μετά την ολοκλήρωση της δοκιμασίας ήταν κάπως έτσι:



Εικόνα 9.7: Τα δοκίμια μετά την δοκιμή.

Οι τιμές για τις αντοχές που πήραμε για όλα τα δοκίμια φαίνονται στον παρακάτω πίνακα (πίνακας 9.1).

Είδος δοκιμίου	Ονομασία	Αντοχές (Μρα)	
		1η μέρα	3η μέρα
ΚΛΙΝΚΕΡ A1.20.30.fast	A1.20.30.fast	1η μέρα	3.68
		2η μέρα	2.56
		7η μέρα	3
ΚΛΙΝΚΕΡ A2.25.30.slow	A2.25.30.slow	1η μέρα	4.31
		2η μέρα	4.32
		7η μέρα	0
ΤΣΙΜΕΝΤΟ A2.25.30.slow με 5% γύψο	A2+5%	3η μέρα	0-0
		7η μέρα	0-0
		28η μέρα	0-0
ΤΣΙΜΕΝΤΟ A2.25.30.slow με10% γύψο	A2+10%	3η μέρα	0-0
		7η μέρα	0-0
		28η μέρα	0-0
ΤΣΣΙΜΕΝΤΟ A1.20.30.fast	A1+5%	3η μέρα	0-0
		7η μέρα	0-1.78
		28η μέρα	0-3.34
ΤΣΣΙΜΕΝΤΟ A1.20.30.fast	A1+10%	3η μέρα	0-0
		7η μέρα	0-2.21
		28η μέρα	0-4.56

Πίνακας 9.1 Αντοχές δοκιμίων

Γενικά, παρατηρήσαμε ότι τα δοκίμια παρουσίασαν μεγάλη διόγκωση από την αρχή και δεν είχαν συνοχή (διαλύοντουσαν πολύ εύκολα). Αυτό συνέβη και στα ενυδατωμένα κλίνκερ, κυρίως στο A2. Γενικά είχαν την τάση να γίνονται σκόνη

Κεφάλαιο 10^ο: «Αποτελέσματα – Συμπεράσματα»

Σκοπός της παρούσας εργασίας ήταν η μελέτη της δυνατότητας παραγωγής τερνεσιτικών-βελιτικών-θειοαργιλικών τσιμέντων αξιοποιώντας παράλληλα βιομηχανικά παραπροϊόντα. Επιπλέον, οι ιδιότητες αυτών των τσιμέντων καθώς και πως επιδρούν οι διαφορετικές διεργασίες κλινκεροποίησης σε αυτά.

Τα συμπεράσματα που προέκυψαν από όλη αυτή την μελέτη παρατίθενται παρακάτω:

Όσον αφορά τα κλίνκερ παρατηρείται, μέσω των S.E.M. που πραγματοποιήθηκαν, εμφανής μείωση του πορώδους, καθώς αυξάνεται η θερμοκρασία έψησης. Αυτό σημαίνει ότι, όσο πιο μικρό είναι το πορώδες, τόσο πιο μεγάλη θα είναι η αντοχή του κλίνκερ και κατ' επέκταση του τσιμέντου που δημιουργείται από αυτό.

Επιπλέον, κυρίως, στην θερμοκρασία των 1200 °C είδαμε περισσότερες κρυσταλλικές δομές των ορυκτολογικών φάσεων, πιο συμπαγής δομές και περιοχές πλούσιες σε τερνεσίτη. Σε κανένα σημείο δεν παρατηρήθηκε κάποιο μη αντιδρών στοιχείο, οπότε μπορεί να πει κανείς ότι αυτή η θερμοκρασία έψησης μάλλον ευνοεί όλους τους σχηματισμούς.

Επίσης, στους 1250 °C έχουμε περισσότερες κρυσταλλικές δομές, περιοχές πλούσιες σε τερνεσίτη και περιοχές με γελεμίτη. Υπάρχουν και περιοχές με διάφορα στοιχεία, όπως Al, Si, Mg, Ca, Fe και S.

Όσον αφορά τον σχηματισμό των ορυκτολογικών φάσεων, σε σχέση με τον ρυθμό ψύξης, παρατηρήθηκε ότι ο αργός ρυθμός είναι καλύτερος, έναντι του γρήγορου, διότι σχηματίζονται καλύτερες και πιο σταθερές δομές (κρυσταλλικές) των επιθυμητών ορυκτολογικών φάσεων.

Με άλλα λόγια, η μέθοδος κλινκεροποίησης επηρεάζει άμεσα το σχηματισμό του $C_5S_2\check{S}$, τη μικροδομή και τη δραστηριότητα του κλίνκερ και φυσικά κατ' επέκταση του παραγόμενου τσιμέντου από αυτό. Αυτό ενισχύει την προοπτική της χρήσης βιομηχανικών παραπροϊόντων ως πρώτες ύλες στην παραγωγή θειοαργιλικών κλίνκερ.

Επιπλέον, η παραγωγή ενός T-B-CSA είναι εφικτή μέσω κλινκεροποίησης ενός σταδίου, όμως ένα σύνθετο προφίλ έψησης ενισχύει τη δραστηριότητα του $C_5S_2\check{S}$ και συνολικά το κλίνκερ, τουλάχιστον κατά το πρώιμο στάδιο ενυδάτωσης. Ο τερνεσίτης ($C_5S_2\check{S}$) αποτελεί υδραυλικά ενεργή ορυκτολογική φάση εντός θειοαργιλικών συστημάτων και μάλιστα φαίνεται να παρουσιάζει

μεγαλύτερη δραστικότητα έναντι του βελίτη (C_2S). Υπάρχει δυνατότητα παραγωγής υψηλών ποσοστών $C_3S_2\check{S}$ με κλινκεροποίηση ενός σταδίου. Όμως, η κλινκεροποίηση δύο-σταδίων επέτρεψε το σχηματισμό υψηλότερων ποσοστών ή/ και τον επανασχηματισμό του $C_5S_2\check{S}$, όπως στην έψηση στους $1250^\circ C$. Επιπλέον, η εφαρμογή ταχείας ψύξης αποτρέπει το σχηματισμό $\gamma-C_2S$.

Συμπεράσματα για την πορεία ενυδάτωσης

Πρώιμη ενυδάτωση

Η πρώιμη ενυδάτωση των κλίνκερ αποκαλύπτει τρεις εξώθερμες κορυφές κατά τις πρώτες 2 ώρες της ενυδάτωσης. Η πρώτη κορυφή αποδίδεται στη διαλυτοποίηση-ενυδάτωση του κλίνκερ, η δεύτερη κορυφή στην αντίδραση του γελιμίτη με τον ανυδρίτη προς σχηματισμό εντριγκίτη, ενώ η τρίτη κορυφή πιθανότατα δηλώνει την ενυδάτωση περίσσειας ποσότητας γελιμίτη μετά την κατανάλωση της διαθέσιμης ποσότητας του ανυδρίτη. Ιδιαίτερα, στο κλίνκερ A1 η τρίτη κορυφή εμφανίζεται, σαφώς, ισχυρότερη σε σχέση με την αντίστοιχη του κλίνκερ A2, καθώς στο κλίνκερ A2 η ποσότητα του διαθέσιμου ανυδρίτη υπολείπεται σημαντικά της στοιχειομετρικά απαιτούμενης για την πλήρη ενυδάτωση του διαθέσιμου γελιμίτη.

Παραπάνω παρουσιάζεται η συνολική εκλυόμενη θερμότητα από την ενυδάτωση των κλίνκερ A1 και A2, χωρίς προσθήκη γύψου. Το κλίνκερ A2 παρουσίασε αυξημένη συνολική εκλυόμενη θερμότητα ($\sim 180J/g$) σε σχέση με το κλίνκερ A1 ($140J/g$). Κατά την προσθήκη γύψου, το κλίνκερ A1 παρουσίασε τη μέγιστη συνολική εκλυόμενη θερμότητα για ποσοστό προσθήκης 5% που αποτελεί ένδειξη του βέλτιστου ρυθμού ενυδάτωσης για το εξεταζόμενο διάστημα. Η προσθήκη 5% γύψου αύξησε τη συνολική εκλυόμενη θερμότητα στα $150J/g$, ενώ περαιτέρω προσθήκη γύψου (10%) επέφερε μείωση κατά $5J/g$. Η ενυδάτωση του κλίνκερ A2 με προσθήκη 5% και 10% γύψου σε καμία περίπτωση δε συνεισέφερε θετικά στο ρυθμό ενυδάτωσης του κλίνκερ αφού και στις δύο περιπτώσεις οδήγησε σε μείωση της συνολικά εκλυόμενης θερμότητας. Τα παραπάνω αποτυπώνονται στις εικόνες 8.2, 8.4 και 8.5.

Όλα τα δοκίμια που παρασκευάστηκαν παρουσίασαν έντονη διόγκωση ήδη από την πρώτη ημέρα ωρίμανσης με αποτέλεσμα να μη μπορεί να αξιολογηθεί η αντοχή τους σε θλίψη. Η συμπεριφορά τους αυτή μπορεί να δικαιολογηθεί λόγω της υψηλής τιμής του μοριακού λόγου $C\check{S}/C_4A_3\check{S}$ των δύο κλίνκερ. Ο λόγος αυτός «M» εκφράζει τη διαστασιολογική σταθερότητα του θειοαργλικού κλίνκερ κατά την ενυδάτωση. Οι τυπικές τιμές του μοριακού λόγου “M” για θειοαργλικά κλίνκερ με

ιδιότητες ταχείας πήξης και ξήρανσης, κυμαίνονται μεταξύ 0 και 1,5. Μοριακοί λόγοι $M > 1,5$ χρησιμοποιούνται για την παραγωγή διογκούμενων και self-stressing θειοαργλικών τσιμέντων^[26-29]. Συγκεκριμένα για το κλίνκερ A1 ο λόγος έχει τιμή $M=1,61$ και για το κλίνκερ A2 είναι $M=3,50$. Το κλίνκερ A2, επαληθεύοντας τα προηγούμενα, παρουσίασε σημαντικά πιο έντονη διόγκωση σε σχέση με το A1. Στην εικόνα 9.4 φαίνονται διογκωμένα δοκίμια τσιμέντου από κλίνκερ A1 και A2 με προσθήκη γύψου 5% και 10 %.

Ανακεφαλαιώνοντας, 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. Ο σχηματισμός τερνεσίτη βρέθηκε να συνδέεται άμεσα με τη μέθοδο κλινκεροποίησης, καθώς και η δομή και η δραστηριότητα του τελικού κλίνκερ. Τα κλίνκερ που παράγονται μέσω σύνθετου προφίλ έψησης, υιοθετώντας μια διαδικασία αργής ψύξης ως δεύτερο στάδιο κλινκεροποίησης, παρουσιάζουν πιο ομοιόμορφη κρυσταλλική δομή και αυξημένη δραστηριότητα κατά τις πρώτες τουλάχιστον ώρες ενυδάτωσης. Φαίνεται επίσης, ότι ο τερνεσίτης αποτελεί μια δραστική φάση όταν ενυδατώνεται εντός ενός θειοαργλικού συστήματος με αυξημένη δραστηριότητα έναντι του βελίτη.

Όσον αφορά τις αντοχές, γενικά, παρατηρήσαμε ότι τα δοκίμια παρουσίασαν μεγάλη διόγκωση από την αρχή και δεν είχαν συνοχή (διαλυόντουσαν πολύ εύκολα). Αυτό συνέβη και στα ενυδατωμένα κλίνκερ, κυρίως στο A2. Γενικά είχαν την τάση να γίνονται σκόνη(εικόνα 9.7). .

Δε μπορούν να εξαχθούν συμπεράσματα ως προς τις μηχανικές αντοχές των σχηματιζόμενων κλίνκερ και τσιμέντων λόγω της έντονης διόγκωσης και αποσάθρωσης που παρουσίασαν.

Από όλα τα παραπάνω, είναι φανερό ότι πρέπει να συνεχιστεί η μελέτη των μηχανικών αντοχών και της ανθεκτικότητας των υπό εξέταση κλίνκερ. Επιπλέον, πρέπει να εξεταστεί η βελτιστοποίηση των ιδιοτήτων των σχηματιζόμενων κλίνκερ μέσω εναλλακτικών μιγμάτων πρώτων υλών. Θα πρέπει να βρεθεί ο ιδανικός λόγος ($C_4A_3\check{S} / C_5S_2\check{S}$) των ενεργών ορυκτολογικών φάσεων.

Απαιτείται εκτίμηση του περιβαλλοντικού αποτυπώματος του τελικού παραγόμενου κλίνκερ και τελικά τσιμέντου, που έχει παραχθεί από βιομηχανικά παραπροϊόντα.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

ΕΛΛΗΝΙΚΗ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. **ΤΣΙΜΑΣ Σ. (Καθ. ΕΜΠ) και ΤΣΙΒΙΑΗΣ Σ. (Αν. Καθ. ΕΜΠ), (2004)**, «Επιστήμη και Τεχνολογία Τσιμέντου», Αθήνα 2004, Εκδόσεις ΕΜΠ
2. **Π. Γ. Τζεφέρης.**, Δ/ντης Ορυκτών Πρώτων Υλών Υπ. Περιβάλλοντος και Ενέργειας (Υπ. Εν). Διδάσκων στον Δημοκρίτειο Πανεπιστήμιο Θράκης (ΔΠΘ). Ιδιοκτήτης και διαχειριστής των ιστοσελίδων: www.oryktosploutos.net, elladitsamas.blogspot.gr : «Η Εξορυκτική/Μεταλλουργική δραστηριότητα στην Ελλάδα. Στατιστικά Δεδομένα 2007-2008, 2008-2009, 2009-2010, 2010--2011». *Περιοδικό Ορυκτός Πλούτος/Mineralwealth, τύχη 153/2009, 156/2010, 162/2010, 165/2012.*
- 3.**Π. Γ. Τζεφέρης**, Δ/ντης Ορυκτών Πρώτων Υλών Υπ. Περιβάλλοντος και Ενέργειας (Υπ. Εν). Διδάσκων στον Δημοκρίτειο Πανεπιστήμιο Θράκης (ΔΠΘ). Ιδιοκτήτης και διαχειριστής των ιστοσελίδων: www.oryktosploutos.net, elladitsamas.blogspot.gr: «Βιομηχανικά ορυκτά: ο απολογισμός του 2013-2014».
- 4.**Π. Γ. Τζεφέρης**, Δ/ντης Ορυκτών Πρώτων Υλών Υπ. Περιβάλλοντος και Ενέργειας (Υπ. Εν). Διδάσκων στον Δημοκρίτειο Πανεπιστήμιο Θράκης (ΔΠΘ). Ιδιοκτήτης και διαχειριστής των ιστοσελίδων: www.oryktosploutos.net, elladitsamas.blogspot.gr: «Στατιστικά για τον Ορυκτό Πλούτο».
7. **Τριανταφύλλου, Αθανάσιος (2013)**. Δομικά Υλικά. Πάτρα: Πάτρα 2013 - 10η έκδοση
8. **ΥΠΕΧΩΔΕ**: Τεχνικές παραγωγής - Νέες τεχνικές
10. **N. Koukouzas, Ch.Vasilatos and I. Glarakis** "Mixture of Lignite Fly Ash in Concrete: Physical and Mineralogical Characterization – Case Study from Ptolemais, Northern Greece". In World of Coal Ash (WOCA) Conference, Lexington, Kentucky, USA, April 11-15, 2005
11. **Vasilatos Ch., Barlas K., Stamatakis M.G. and Tsivilis S.** "Wolframite-Stibnite mineral assemblages from Rizana Lachanas, Macedonia, Greece and their possible use as flux agent in the manufacturing of clinker" in the Bulletin of the Geological Society of Greece, Vol. XXXIV/3, pp. 827-834 (in greek with english abstract)

12. Τσακαλάκης Κ.Γ., "Τεχνολογία Παραγωγής Τσιμέντου και Σκυροδέματος", Ε.Μ. Πολυτεχνείο, Αθήνα 2010

13. Νικολόπουλος Π., Γαλανούλης Ε., "Ανόργανα Συνδετικά Υλικά», Βιβλίο Εκδόσεων Πανεπιστημίου Πατρών.

22. Καθ. Α. Μοροπούλου, ΕΔΙΠ Κ. Λαμπρόπουλος: Δομικά Υλικά: «Τσιμέντο και Σκυρόδεμα», 9^ο εξάμηνο Χημικών Μηχανικών ΕΜΠ

24. Sakkas G., Technical Chamber of Greece, Kakaras E., National Technical University of Athens, Georgoulis L., Kavouridis K., Public Power Generation.2002: "Electrical power generation in Greece, the role of lignite near future"

25. Ifantides, Logothetis A., Nikolaides E., and Paschalides Γ., "Utilization of Dry Lignite as a supportive fuel of the Ptolemais Unit IV Thermal Power Plant", Internal Report NNC/N-ALC, May, 1996.

26. Tzouvalas G., Tsimas S., Papageorgiou A., 2003, FGD gypsum – A promising industrial by-product for the greek cement industry, Proceedings of International Symposium: Celebrating Concrete / Role of cement science in sustainable development, Dundee, 301-310.

27. Tzouvalas G., Rantis G., Tsimas S., 2004, Alternative calcium sulfate bearing materials as cement retarders. Part II: FGD gypsum, Cement and Concrete Research, vol 34, 2119-2125.

36. Καλός Γ. «Χρήσεις της ιπτάμενης τέφρας στις κατασκευές». Πρακτικά, Δημερίδα Πτολεμαΐδας, 15-16 Απριλίου 1983, ΔΕΗ.

37. Μπαράκος Α., Νικολόπουλος Π., Παπαμαντέλλος ., «Η αξιοποίηση της ιπτάμενης τέφρας στην Ελλάδα», VGB – Sondertagung, Griechenland 1984, Athen, 28-30 Mai 1984.

38. Πρακτικά Δημερίδας. «Χρήση της Ιπτάμενης τέφρας στις κατασκευές». Κεντρο τεχνολογίας και εφαρμογών στερεών καυσίμων. ΔΕΗ, Κοζάνη, 1997

41. Λιάτης Β. «Εισηγητική ανασκόπηση για την αξιοποίηση της ιπτάμενης τέφρας». Πρακτικά, Δημερίδα Πτολεμαΐδας 15-16 Απριλίου 1983, ΔΕΗ.

- 49. N. Vlasopoulos, C.R. Cheeseman, (2009),** WorldPatentApplicationWO2009156740
- 58. S. Skalamprinos, G. Jenb, I. Galana, M. Whittakerb, A. Elhowerisa, F. Glassera, (2018),** “The synthesis and hydration of ternesite, $\text{Ca}_5(\text{SiO}_4)_2\text{SO}_4$ ”, Cement and Concrete Research, 113, pp 27-40,
- 62. Antiohos S., Tsimas S.** "Investigating the Role of Reactive Silica in the Hydration Mechanisms of High-Calcium Fly Ash/Cement Systems", Cement and Concrete Composites 27, (2005), 171-181
- 63. Antiohos S. K., Gioka E., Zervaki M., Fragoulis D. Tsimas S.** "Cements incorporating Semi Dry Absorption (SDA) product; Opportunities and bottlenecks". 4th International Conference EuroCoalAsh 2014, Munich Germany, (2014), 57-69
- 68. Φτίκος, X.** "Μελέτη της δράσεως της θηραϊκής γης κατά την ενυδάτωση τσιμέντων μετ' αυτής". Διδ. Διατριβή ΕΜΠ, Αθήνα (1977)
- 69. Papayianni, J.** "An investigation of the pozzolanicity and hydraulic reactivity of a high-lime fly ash", Magazine of Concrete Research, London, Vol. 39, No 138. (1987)
- 71. Tsvivilis, S., Batis, G., Chaniotakis, E., Grigoriadis G., Theodossis, D.,** “Properties and behavior of limestone cement, concrete and mortar”, Cem. Concr. Res, Vol.30, 10 (2000) 1679-1683
- 73. Papadakis, V.G., Tsimas S.,** “Supplementary Cementing Materials in Construction for Economic and Environmental Benefits" IACT Journal Vol 1 N1, (2003), 51-60.
- 74. Papayianni I.,** "Concrete with high calcium Fly Ash", Proc. of CANMET/ACI, Athens (1992)
- 75. Σ. Τσίμας, Π. Μέρκος, Ν. Πέτσας, Α. Χρήστου, (2018),** “Ελληνικά ceps και δυνατότητες ποιοτικής αναβάθμισης τους με στόχο την αύξηση των χρήσεων τους στον κατασκευαστικό τομέα”, , 6th international Conference on I&H Waste Management, Crete
- 76. 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

ΞΕΝΗ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

5. **Iler, R. K. (1979).***The Chemistry of Silica*. Plenum Press. [ISBN0-471-02404-X](#).
6. **Eur. J. Protistol.** **51** «Checklist, diversity and distribution of testate amoebae in Chile». (5): 409–24. 2015. [doi:10.1016/j.ejop.2015.07.001](#). [PMID26340665](#)
9. The Portland Cement Association
14. **Diamond S. Proc. Conf. Hydraulic Cement Pastes: Their Structure and Properties, Sheffield UK. 1976, p. 2** Cement Concr. Assoc., Wexham Springs, UK (1976).
15. **Chromy St.**, “Die Beziehung zwischen der mineralogischen und der chemischen Zusammensetzung von Portlandklinkern und die Vorhersage der Zementfestigkeit”, ZKG 8 (1983) 458.
16. **Bleszynski R.F. and Thomas M.D.A.**, “Microstructural Studies of Alkali-Silica Reaction in Fly Ash Concrete Immersed in Alkaline Solutions” *Advanced Cement Based Materials* 1998, 7, 66-78, 1998 Elsevier Science Ltd.
17. **Lea F.M.**: “The Chemistry of Cement and Concrete”, 3rd Edition.
18. **Jennings H.M. and Pratt P.L.**, 7th ICCI, Paris, Communication II, II-141 (1980)
19. **Schwiete H.E., Ludwig U. and Jäger P.**, **Symp.** «Structures of Portland Cement Paste and Concrete,» 44th Annual Mtg. On H.R.B. (1965), Special Report No. 90, 353 (1966).
20. **Menetrier D., Jawed I. and Skalny J.**, *Cem. Concr, Res.* 10 (5) 697 (1980).
21. **Powers T.C., Steinour H.H., J. Amer. Concr. Inst.**, 1955, 26, 785-811

- 23. H.F.W. Taylor**, «The Chemistry of Cements», Academic Press, London (1964)
- 28. Iyer R.S., Scott J.A.**, “Power station fly ash – a review of value-added utilization outside of the construction industry”, Resources, Conservation and Recycling 31 (2001) 217-228.
- 29. Loehr T., Leithner R., Stamatelopoulos G., Gerdes R.**, Nachrechnung und Optimierung eines 325 MW, “Braunkohleblockes mit dem Energiebilanzprogramm ENBIPRO”, VDI Berichte, Nr. 1252, p. 123-131, 1996.
- 30. Iyer R.S., Scott J.A.**, “Power station fly ash – a review of value-added utilization outside of the construction industry”, Resources, Conservation and Recycling 31 (2001) 217-228.
- 31. Loehr T., Leithner R., Stamatelopoulos G., Gerdes R.**, Nachrechnung und Optimierung eines 325 MW, “Braunkohleblockes mit dem Energiebilanzprogramm ENBIPRO”, VDI Berichte, Nr. 1252, p. 123-131, 1996.
- 32.** “Möglichkeiten der Verstärkten Verwertung von Rückständen aus Kraftwerksfeuerungen”
VGB Technisch – wissenschaftliche Berichte “Wärmekraft-werke”. VGB – TW – 205 – 1982.
- 33. Kovacs R.**, “Verwertung von Flugaschen in der Zementindustrie, Teil I: Mengen, Eigenschaften, Technologie”, TIZ – Fachberichte 106 9 (1982) 658.
- 34.** “Möglichkeiten der Verstärkten Verwertung von Rückständen aus Kraftwerksfeuerungen”
VGB Technisch – wissenschaftliche Berichte “Wärmekraft-werke”. VGB – TW – 205 – 1982.
- 35. McCarthy M.J., Dhir R.K.**, “Towards maximizing the use of fly ash as a binder” Fuel 78 (1999) 121-132.

- 39. Mörtel H.** “Einsatzmöglichkeiten für Flugaschen“, cfi / Ber. DKG 60 (1983) 136.
- 40. Richartz W.**, “Zusammensetzung und Eigenschaften von Flugaschen” Zement – Kal – Gips 2 (1984) 62
- 42.E. Gartner,T. Sui, (2018)**, “Alternative cement clinkers”, Cement and ConcreteResearch, 114, pp 27-39
- 43. UN Environment, K.L. Scrivenera, V.M.Johnb, E.M.Gartner, (2018)**, “Eco-efficientcements:Potentialeconomically viable olutionsforalow-CO2 cement-basedmaterialsindustry”, CementandConcreteResearch, 114, pp 2-26
- 44. 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
- 45. 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
- 46. V. Atakan, S. Sahu, S. Quinn, X. Hu, N. DeCristofaro,(2014)**,“WhyCO2 matters— advances in a new class of cement”, ZKG Int., 67 , pp. 60-63
- 47. 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
- 48. E.M. Gartner, D.E. Macphee, (2011)**, “A physico-chemical basis for novel cementitious binders”, Cem. Concr. Res., 41, pp. 736-748

50. 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

51. 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

52. J.D. Zea-Garcia, I. Santacruz, M.A.G. Aranda, A.G.Dela Torre, (2019), “Alite-belite-ye'elimites cements: Effect of dopants on the clinker phase composition and properties”, *Cement and Concrete Research*, 115, pp 192-202

53. L. Barcelo, J. Kline, G. Walenta, E. Gartner, (2014), “Cement and carbon emissions”, *Mater. Struct.*, 47, pp. 1055-1065

54. 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

55. 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'elimites-ferrite cement”, *Cement and Concrete Research*, 99, pp 8-17

- 56. 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,
- 57. M. B Haha, F. Bullerjahn, M. Zajac, (2015),** “On the Reactivity of Ternesite”, X IVICCC,
Pekin,
- 59. 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
- 60. 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
- 61. 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
- 64. (Koralegedaraetal., 2017),** “Evaluating the constituent leaching from flue gas desulfurization gypsum (FGDG) under different leaching conditions, its geochemical interactions with main soil constituents and identifying potential beneficial applications”
- 65. Chandaraet αϊ. 2009** “Differential toxicity of cadmium to mustard (*Brassica juncea* L.) genotypes under higher metal levels”
- 66. Cembureau,** "The role of cement in the 2050 low carbon economy", (2014)

- 67. Cembureau** "Cement concrete and the circular economy", (2016)
- 70. Mehta, P.K.** "Role of pozzolanic and cementitious materials in sustainable development of the concrete industry", 6th CANMET/ACI, Malhotra V.M. (ed), I, (1998), 1-20
- 72. Tennis, P.D., Thomas, MDA., WeissW.J.** "State-of-the-art report on use of limestone in cements at levels of up to 15%, PCA R7D SN3148, (2011)
- 77. Skalamprinos, Solon; Galan, Isabel; Hanein, Theodore; Glasser, Fredrik P.:** «Enthalpy of formation of ye'elimite and ternesite.», : In: Journal of thermal analysis and calorimetry, Vol. 131, No. 3, 2018.
- 78. Marroccoli, F. Montagnaro, M.L. Pace, A. Telesca, G.L. Valenti, (2010),** PTSE, Ischia, Italy.
- 79. 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.
- 80. Frank Winnefeld, Barbara Lothenbach**Published 2016 : DOI:10.21809/rilemtechlett.2016.5
- 81. Tony Oates (2007), «Lime and Limestone»,** Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry (7th έκδοση), Wiley, σελ. 1–32, doi:10.1002/14356007.a15_317, ISBN 3527306730
- 82.E. Irran, E. Tillmanns, G. Hentschel,** "Ternesite, $\text{Ca}_5(\text{SiO}_4)_2\text{SO}_4$, a new mineral from the Ettrin gerBellerberg/Eifel, Germany", *Mineralogy and Petrology* 60, pp. 121-132, 1997.
- 83. T. Hanein, M.S. Imbabi, F.P. Glasser, M.N. Bannerman,** "Lowering the carbon footprint and energy consumption of cement production: a novel calcium sulfoaluminate cement production process", Proceedings of the 1st International Conference on Grand Challenges in Construction Materials, Los Angeles, USA, 2016.

- 84. W. Dienemann, D. Schmitt, F. Bullerjahn**, “Belite-Calciumsulfoaluminate-Ternesite (BCT) - A new low-carbon clinker Technology”, *Cement International* 11, pp. 100–109, 2013.
- 85. T. Hanein, I. Galan, F.P. Glasser, S. Skalamprinos, A. Elhoweris, M.S. Imbabi, M.N. Bannerman**, “Stability of ternesite and the production at scale of ternesite-based clinkers”, *Cement and Concrete Research* 98, pp. 91–100, 2017.
- 86. M.B. Haha, F. Bullerjahn, M. Zajac**, “On the reactivity of ternesite” 14th ICCO, Beijing, 2015.
- 87. F. Bullerjahn, M. Zajac, M.B. Haha**, “CSA raw mix design: effect on clinker formation and reactivity”, *Materials and Structures* 48, pp. 3895–3911, 2015, doi: 10.1617/s11527-014-0451-z.
- 88. 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
- 89. U.S Environmental Protection Agency**, (2018), “Trends in beneficial use of alternative fuels and raw materials”

ΠΗΓΕΣ ΑΠΟ ΤΟ ΔΙΑΔΙΚΤΥΟ

-<http://www.oryktosploutos.net/2010/03/nom-h.html#.VJz8Pχana>, Π. Γ. Τζεφέρης, Δ/ντης Ορυκτών Πρώτων Υλών Υπ. Περιβάλλοντος και Ενέργειας (Υπ. Εν). Διδάσκων στον Δημοκρίτειο Πανεπιστήμιο Θράκης (ΔΠΘ). Ιδιοκτήτης και διαχειριστής των ιστοσελίδων: - www.oryktosploutos.net, elladitsamas.blogspot.gr

-www.latomet.gr, «Ελληνική Εξορυκτική Βιομηχανία. Διεθνές Περιβάλλον. Φυσιογνωμία- Προοπτικές (ΥΠΕΚΑ)

- "free lime". DictionaryOfConstruction.com.

- <https://el.wikipedia.org/wiki>

-(<https://www.lafarge.gr/tsimento>)

-(<http://www.hcia.gr/el/cement-concrete/cement/technology/>

-<https://concretecountertopinstitute.com/free-training/csa-cements-in-concrete-countertops-rapid-strength-with-a-low-carbon-footprint/>

- <https://www.sciencedirect.com/topics/engineering/calcium-sulfoaluminate>

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

-<https://www.lafarge.gr/enallaktika-kaysima-protos-ules>

-<https://www.theconcreteinitiative.eu/newsroom/latests-news/106-cembureau-quartely-economic-report-now-available-q4-2014> –

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

ΧΑΡΙΤΟΥ ΑΡΕΤΗ

Διεύθυνση Μόνιμης Κατοικίας

Πλαταιών 15, Βριλήσσια

Αθήνα

Τηλ.: 210-6856161/6987-573473

Αριθμός Τηλεομοιότυπου: 210 – 6856161

Email: acharitou@gmail.com

Ατομικά Στοιχεία

Επάγγελμα: Μηχανολόγος Μηχανικός

Ημερομηνία Γεννήσεως: 25-5-1973

Τόπος Γέννησης: Αθήνα

Υπηκοότητα: Ελληνική

Οικογενειακή Κατάσταση: Έγγαμη

Σπουδές

Δίπλωμα Μεταπτυχιακών Σπουδών από το Επιστημονικό Διατμηματικό Μεταπτυχιακό Πρόγραμμα του Ε.Μ.Π.: «Επιστήμη και Τεχνολογία Υλικών», του ακαδημαϊκού έτους 2017-2018, το οποίο συντονίζεται από την Σχολή Χημικών Μηχανικών, με επιστημονικό αντικείμενο κεραμικά υλικά και τίτλο διπλωματικής εργασίας: «ΜΕΛΕΤΗ ΥΔΡΑΥΛΙΚΩΝ ΙΔΙΟΤΗΤΩΝ ΘΕΙΟ-ΑΡΓΙΛΙΚΩΝ ΤΣΙΜΕΝΤΩΝ-ΤΕΡΝΕΣΙΤΙΚΩΝ ΚΛΙΝΚΕΡ ΑΠΟ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΑ ΠΑΡΑΠΡΟΙΟΝΤΑ».

**Πανεπιστήμιο Πατρών Πολυτεχνική Σχολή Τμήμα Μηχανολόγων Μηχανικών Και Αεροναυπηγών.
Έτος Αποφοίτησης: 1999**

Επαγγελματική Προϋπηρεσία

- ♦ **Ενεργειακός Επιθεωρητής Υ.Π.Ε.Κ .Α 2010 – 2012**
Ελεύθερος επαγγελματίας
- ♦ **Απρίλιος 2008 – Αύγουστος 2010**
- ♦ **Ι. ΠΑΠΑΓΡΗΓΟΡΑΚΗΣ και ΣΥΝΕΡΓΑΤΕΣ ΕΠΕ (Τεχνική Εταιρία Ιδιωτικών Μελετών).**
(Χρόνος απασχόλησης 29 μήνες)

Μελέτες ιδιωτικών έργων, κτιριακά, κυρίως πολυτελείς ιδιωτικές κατοικίες Στα πλαίσια αυτών των έργων ασχολήθηκα με όλες τις ηλεκτρομηχανολογικές εγκαταστάσεις (και κολυμβητικές δεξαμενές), στην φάση εφαρμογής.

Ενδεικτικά ασχολήθηκα με κατοικίες στην Φιλοθέη, στην Εκάλη, στο Κολωνάκι, στην Βαρυμπόμπη, στις Σπέτσες κ. α..

♦ **Ιούνιος 2004 – Ιανουάριος 2005**
Π. Γ. ΚΑΜΑΡΙΝΟΣ- ΣΥΜΒΟΥΛΟΙ ΜΗΧΑΝΙΚΟΙ Ε.Π.Ε. (χρόνος απασχόλησης 8 μήνες)

Μελέτες ιδιωτικών έργων, κτιριακά, κυρίως πολυτελείς ιδιωτικές κατοικίες Στα πλαίσια αυτών των έργων ασχολήθηκα με όλες τις ηλεκτρομηχανολογικές εγκαταστάσεις (και κολυμβητικές δεξαμενές), στην φάση εφαρμογής. Ενδεικτικά ασχολήθηκα με κατοικίες στην Σέριφο, κ.α.

♦ **Οκτώβριος 2001 – Μάιος 2004**
Τ.Ε.Α.Μ. Μ.Η (Τεχνική Εταιρία Μελετών 5ης τάξης , (χρόνος απασχόλησης 32 μήνες)

Ηλεκτρομηχανολογικές Μελέτες Δημοσίων Και Ιδιωτικών Έργων,

Όπως:

- Κτήριο Γραφείων Επιτροπής 2004 (Πρώην Μουταλάσκη),
- Κτήριο Γραφείων Τεχνικής Ελληνικής Εταιρείας Βόλου (Τ.Ε.Β.)
- Υποκαταστήματα Της Εθνικής Τράπεζας Της Ελλάδος Στον Βόλο, Στην Κηφισιά, Στην Λάρισα.
- Κτήριο Γραφείων Της Furlis A.E.
- Ολυμπιακό Κέντρο Κανό-Σλάλομ Στο Ελληνικό(Δημόσιο Έργο) .
- Προαστιακοί Σταθμοί Του ΟΣΕ Στη Μαγούλα, Στα Άνω Λιόσια Και Στο Ζεφύρι (Δημόσιο Έργο).
- Πανεπιστήμιο Πατρών – Σχολή Μηχανικών Η/Υ(Δημόσιο Έργο)
- Κέντρο Υγείας Αστικού Τύπου Στο Περιστέρι Αττικής(Δημόσιο Έργο)
- Μελέτη Ενεργητικής πυροπροστασίας των υπόγειων χώρων στάθμευσης στο νοσοκομείο Παίδων και στην οδό Ριζάρη, Και Άλλα Έργα .

Στα παραπάνω έργα έχω ασχοληθεί με μελέτες υδραυλικών, μελέτες κολυμβητικών δεξαμενών , πυροπροστασίας (ενεργητική και παθητική), μηχανικά μέσα ανύψωσης (ανελκυστήρες, αναβατόρια) και ηλεκτρολογικές μελέτες (φωτισμός, κίνηση).

◆ **Φεβρουάριος 2000 ÷ Οκτώβριος 2001**
ΕΛ.Τ.Ε.ΜΕ. Ε.Π.Ε. (Ελληνική Τεχνική Εταιρία Μελετών, Εταιρία Περιορισμένης Ευθύνης 5ης τάξης). (Χρόνος Απασχόλησης 21 Μήνες)

Ηλεκτρομηχανολογικές Μελέτες Δημοσίων Και Ιδιωτικών Έργων,

Όπως:

- Cargo Office Building Of The New Airport In Spata (Δημόσιο Έργο),
- Νομική Βιβλιοθήκη (Δημόσιο Έργο),
- Ιατρικό Κέντρο Αθηνών Στο Κεφαλάρι,
- Μελέτη Ξενοδοχειακών Εγκαταστάσεων Στο Ρέθυμνο Και Στα Χανιά Της Κρήτης, Στη Χαλκιδική Και Στη Νήσο Κω (και επίβλεψη) Της Εταιρείας GRECOTEL.
- Μελέτη " Νέου Κτηρίου Διοίκησης – Πολιτιστικού & Αθλητικού Κέντρου Ιδιοκτησίας Εκπαιδευτήρια Δούκα Α.Ε. "
- Ανασύνταξη Μελέτης Πυροπροστασίας Του Εργοστασίου ΦΑΓΕ Α.Ε. Στη Μεταμόρφωση Αττικής, και Άλλα Έργα

Στα παραπάνω έργα έχω ασχοληθεί με μελέτες υδραυλικών, μελέτες κολυμβητικών δεξαμενών, πυροπροστασίας (ενεργητική και παθητική), μηχανικά μέσα ανύψωσης (ανελκυστήρες, αναβατόρια) και ηλεκτρολογικές μελέτες (φωτισμός, κίνηση).

◆ **Ιούνιος 1999 ÷ Ιανουάριος 2000**
Intratech Ltd, Εταιρία Περιορισμένης Ευθύνης, Μεταφοράς Καινοτομικής Τεχνολογίας. Σύμβουλος Μηχανικός. (Χρόνος Απασχόλησης 8 Μήνες)

- Εγκατάσταση Τρισδιάστατου Τεχνομετρικού Συστήματος Και Παρελκομένων, Ελεγχόμενο Μέσω Ηλεκτρονικών Υπολογιστών Στο Τμήμα Ποιοτικού Ελέγχου Της Ολυμπικ Τουλ Ελλάς Αβεε (Εκπόνηση Ειδικών Μελετών, Εργασίες Υποδομής, Εκπαίδευση Χρήσης Και Προγραμματισμού, Εγκατάσταση Τεχνομετρικού Και Διακρίβωση, Εγκατάσταση Παρελκομένων Τεχνομετρικού Και Διακρίβωση, Κατασκευή Ιδιοσκευών Και Δοκιμών Μέτρησης, Πιλοτική Λειτουργία Και Ενσωμάτωση Στη Γραμμή Παραγωγής).
- Μελέτη, Ανάπτυξη Και Εφαρμογή Πληροφοριακού Συστήματος Διαχείρισης Τεχνικών Εγγράφων (Edms) Σε Υβριδική Μορφή (Raster, Vector & Text Documents) Της Ολυμπικ Τουλ Ελλάς Αβεε (Καταγραφή Και Ανάλυση Της Υφιστάμενης Κατάστασης, Σχεδιασμός Του Συστήματος, Ανάπτυξη Λογισμικού, Εγκατάσταση Και Παραμετροποίηση, Εκπαίδευση Χρηστών Και Πιλοτική Λειτουργία).

Επίσης, έχω επιβλέψει τα παραπάνω έργα για συνολικό διάστημα οκτώ μηνών.

Ξένες Γλώσσες

Αγγλικά (Άριστη γνώση, Certificate of PROFICIENCY in English), Γαλλικά (Λίγα)

Δεξιότητες- Εμπειρία Στη Χρήση Η/Υ

Άριστη Χρήση Λειτουργικών Συστημάτων Windows (Win3.1, Win95, Win 97 & Windows Xp)

Πολύ καλή Χρήση Εφαρμογών Ms Office (Excel, Word, PowerPoint, Κ.Λ.Π.).

Απλή χρήση Autocad R14-2002, Autocad 2008 , 2010

Σεμινάρια

- Παρακολούθηση Προγράμματος Κατάρτισης Ανέργων Με Τίτλο: " Αξιοποίηση Αποτελεσμάτων Έρευνας Και Εισαγωγή Της Καινοτομίας Στις Επιχειρήσεις", Με Φορέα Υλοποίησης Την Ελληνική Εταιρία Τοπικής Ανάπτυξης Και Αυτοδιοίκησης (Ε.Ε.Τ.Α.Α. Α.Ε). Έλαβε Χώρα Το Έτος 1999 Και Η Διάρκεια Του Ήταν 200 Ώρες. Οι 160 Ώρες Ήταν Θεωρία Και Οι 40 Ώρες Πρακτική Άσκηση.
- Παρακολούθηση Σεμιναρίου-Εκπαιδευτικής Ημερίδας Με Θέμα: " Ups –Ασφάλεια Στην Τροφοδοσία Μόνο Μέσα Από Την Σωστή Μελέτη, Εγκατάσταση & Λειτουργία ", Που Πραγματοποιήθηκε Στην Αθήνα Στις 5 Ιουνίου 2002.
- Παρακολούθηση Σεμιναρίου Με Θέμα: " Γειώσεις " , Που Πραγματοποιήθηκε Στην Αθήνα Στις 5 Οκτωβρίου 2002 Από Την Εταιρεία ΕΛΕΜΚΟ.
- Παρακολούθηση Σεμιναρίου Με Θέμα: " Αντικεραυνική Προστασία – Πρότυπα " , Που Πραγματοποιήθηκε Στην Αθήνα Στις 6 Οκτωβρίου 2002 Από Την Εταιρεία ΕΛΕΜΚΟ
- Παρακολούθηση Διαλέξεων Με Θέμα Την Πυροπροστασία (Ενεργητική Και Παθητική), Που Πραγματοποιήθηκαν Στο ΕΒΕΑ Τον Μάρτιο Και Τον Απρίλιο Του 2003.
- Παρακολούθηση Σεμιναρίου Με Θέμα: " Αντικεραυνική Προστασία – Πρότυπα Κρουστικές υπερτάσεις " , Που Πραγματοποιήθηκε Στην Αθήνα Στις 5 Μαΐου 2005 Από Την Εταιρεία ΕΛΕΜΚΟ
- Τεχνικό Σεμινάριο της ASHRAE για την προστασία των κτηρίων από τον θόρυβο των Η/Μ εγκαταστάσεων, και Τεχνικό Σεμινάριο επίσης, της ASHRAE για την Ενεργειακή Αναβάθμιση Υφιστάμενων Κτηρίων. Τα δύο σεμινάρια πραγματοποιήθηκαν στο ξενοδοχείο Lydra Marriot τον Σεπτέμβρη και τον Νοέμβρη του 2009.

Προπτυχιακή Επαγγελματική Προϋπηρεσία:

- Ναυπηγεία Ελευσίνας Α.Ε.: Πρακτική Άσκηση
Τομέας: Τμήμα Μελετών - Κατασκευών Χρονική Περίοδος: Ιούλιος - Αύγουστος 1992

Ναυπηγεία Ελευσίνας Α.Ε.: Πρακτική Άσκηση

Τομέας: Τμήμα Της Παραγωγής – Σωληνουργείο Χρονική Περίοδος: Ιούλιος - Αύγουστος 1994

- Ελληνικά Διυλιστήρια Ασπροπύργου Α.Ε. (Ε.Λ.Δ.Α.):
Πρακτική Άσκηση Τομέας: Μελετών – Κατασκευών Χρονική Περίοδος: Μάρτιος Έως Και Μάιος 1997

Εργασίες - Ερευνητική Εμπειρία:

Διπλωματική Εργασία:

" Υποβάθμιση Της Αντοχής Πολύστρωτων Πλακών Λόγω Κρούσης Χαμηλής Ενέργειας".

Σπουδαστική Εργασία:

"Κατανομή Τάσεων Σε Κάμψη Πολύστρωτων Πλακών Με Χρήση Ηλεκτρονικού Κώδικα ".

Εκπόνηση Εργασίας Με Θέμα: "Κατασκευή Κιβωτίου Καθέτου Σταθερού ".

(Τεχνολογία Συνθέτων Υλικών)

Εκπόνηση Εργασίας Με Θέμα: " Εύρεση Βέλτιστης Διάταξης Στρώσεων Πολυστρώτου Πλακός Για Συγκεκριμένη Φόρτιση Και Εύρεση Βέλτιστης Δομής Τύπου (Sandwich Για Την Ίδια Φόρτιση. Σύγκριση Μεταξύ Των Δύο Κατασκευαστικών Δομών, Όσον Αφορά Το Βάρος".

(Σχεδιασμός Με Σύνθετα Υλικά)