



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ

Τομέας Ι: Χημικών Επιστημών
Εργαστήριο Ανόργανης και Αναλυτικής Χημείας

Διπλωματική Εργασία

**Πειραματική και υπολογιστική μελέτη
φυσικοχημικών ιδιοτήτων
μπελιτικών θειοαλουμινικών τσιμέντων**



Χατζημιχαήλ Βασιλική

Επιβλέπουσα Καθηγήτρια: Μπεάζη - Κατσιώτη Μαργαρίτα

Αθήνα, Ιούνιος 2019

Ευχαριστίες

Η παρούσα διπλωματική εργασία εκπονήθηκε στα πλαίσια του προγράμματος σπουδών του τμήματος της Σχολής των Χημικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου, σε συνεργασία με το Ινστιτούτο Νανοεπιστήμης και Νανοτεχνολογίας του Εθνικού Κέντρου Έρευνας Φυσικών Επιστημών «Δημόκριτος» και την τσιμεντοβιομηχανία TITAN Α.Ε.

Επιβλέπουσα καθηγήτρια ήταν η καθηγήτρια κα. Μαργαρίτα Μπεάζη-Κατσιώτη, την οποία θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά, τόσο για την εμπιστοσύνη που μου έδειξε αναθέτοντάς μου το θέμα της συγκεκριμένης εργασίας, αλλά και για την άψογη συνεργασία της, τη συνεχή καθοδήγησή της και το ενδιαφέρον που υπέδειξε καθ' όλη την πορεία της παρούσας διπλωματικής.

Στη συνέχεια, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον Δρ. Μάριο Κατσιώτη και τους συναδέλφους του, μέλη της τεχνολογικής διεύθυνσης του ομίλου TITAN, οι οποίοι συνεισέφεραν στην ολοκλήρωση της παρούσας εργασίας διαθέτοντας χρόνο, επιστημονική γνώση και καθοδήγηση.

Επιπλέον, θα ήθελα να εκφράσω τις ευχαριστίες μου στο Εθνικό Κέντρο Έρευνας Φυσικών Επιστημών «Δημόκριτος» και συγκεκριμένα στο εργαστήριο Αρχαιολογικών και Δομικών Υλικών του Ινστιτούτου Νανοεπιστήμης και Νανοτεχνολογίας, όπου εκπονήθηκε το μεγαλύτερο μέρος της διπλωματικής μου εργασίας. Επίσης, ευχαριστώ τη μεταδιδακτορική ερευνήτρια Δήμητρα Κουμπούρη για την στήριξή της και το ενδιαφέρον που έδειξε για την ολοκλήρωση της παρούσας εργασίας.

Τέλος, επιθυμώ να ευχαριστήσω όλους τους ανθρώπους που μου έχουν σταθεί σε όλα τα χρόνια των σπουδών μου, αλλά και κατά την εκπόνηση της διπλωματικής μου εργασίας, οι οποίοι είναι όλα τα αγαπημένα μου πρόσωπα, οι φίλοι μου, η οικογένειά μου και κυρίως οι γονείς μου, οι οποίοι με στηρίζουν ανιδιοτελώς και είναι αυτοί που μου παρείχαν τη δυνατότητα να σπουδάσω και να ακολουθήσω τα όνειρά μου.

Βίκυ Χατζημιχαήλ

Περίληψη

Η παραγωγή τσιμέντου είναι μία από τις πιο ενεργοβόρες διεργασίες, η οποία συμβάλλει στην εκπομπή σημαντικών ποσοτήτων αερίων του θερμοκηπίου. Οι βιομηχανίες τσιμέντου, με την παραγωγή του κοινού τσιμέντου Portland (Ordinary Portland Cement - OPC), συμμετέχουν σε ποσοστό 5-8% στις συνολικές ανθρωπογενείς εκπομπές CO₂ στο περιβάλλον, λόγω: α) της διάσπασης του ανθρακικού ασβεστίου, βασική αντίδραση που λαμβάνει χώρα κατά την παραγωγή τσιμέντου, και β) της χρήσης καυσίμων για την παραγωγή της απαιτούμενης ενέργειας. Τα μπελιτικά θειοαλουμινικά τσιμέντα (Belite Calcium Sulfo-Aluminate - BCSA) έχουν τη δυνατότητα να ελαττώσουν σημαντικά το περιβαλλοντικό και ενεργειακό αποτύπωμα που προκαλείται από την παραγωγή τσιμέντου με παράλληλα ισοδύναμες ή βελτιωμένες ιδιότητες σε σύγκριση με το OPC. Στην παρούσα εργασία πραγματοποιήθηκε παραγωγή μπελιτικού θειοαλουμινικού τσιμέντου σε διαφορετικές συνθήκες έψησης και μελετήθηκε η ανάπτυξη της ορυκτολογικής του σύστασης. Επίσης, προσομοιώθηκε υπολογιστικά η ενυδάτωσή του με βάση το θερμοδυναμικό μοντέλο του προγράμματος GEMS και πραγματοποιήθηκε τεστ αντοχών 28 ημερών.

Για την παραγωγή του κλίνκερ χρησιμοποιήθηκαν βιομηχανικές πρώτες ύλες, συγκεκριμένα ασβεστόλιθος, σχιστόλιθος, βωξίτης και γύψος. Ο σχεδιασμός του μίγματος των πρώτων υλών για τον σχηματισμό των απαιτούμενων ορυκτολογικών φάσεων έγινε χρήση των τροποποιημένων εξισώσεων του Bogue, που αφορούν στο σύστημα CaO – SiO₂ – Al₂O₃ – Fe₂O₃ – SO₃. Ακολούθησε έψηση του μίγματος πρώτων υλών σε τέσσερις διαφορετικές θερμοκρασίες 1270°, 1300°, 1320° και 1340°C. Ο προσδιορισμός της ορυκτολογίας των παραγόμενων κλίνκερ πραγματοποιήθηκε με ημιποσοτική ορυκτολογική ανάλυση με τη μέθοδο Rietveld, με τη χρήση του λογισμικού TOPAS® (Bruker-AXS). Βάσει της ορυκτολογικής ανάλυσης και του λογισμικού πακέτου GEMS (Gibbs Energy Minimization Software) πραγματοποιήθηκε υπολογιστική προσομοίωση της επίδρασης προσθήκης γύψου και ανυδρίτη, ενώ παράλληλα προσομοιώθηκε και μελετήθηκε η διαφορετική αναλογία νερού/τσιμέντου στην ανάπτυξη των προϊόντων ενυδάτωσης των παραγόμενων τσιμέντων. Τέλος, πραγματοποιήθηκε εργαστηριακή σύνθεση τσιμέντων τα οποία συγκρίθηκαν με τα αποτελέσματα της προσομοίωσης βάσει των αντοχών που ανέπτυξαν.

Abstract

Cement production is one of the most energy-intensive processes, which contributes to the emission of significant quantities of greenhouse gases. The cement industry, during the production of Ordinary Portland Cement (OPC) accounts for 5-8% of the total anthropogenic CO₂ emissions to the environment due to: a) decomposition of calcium carbonate, which is one of the most dominant reactions that takes place during cement production, and b) the consumption of fuel to produce the required energy. Belite Calcium Sulfo-Aluminate (BCSA) cements have the potential to significantly reduce the environmental and energy footprint caused by the cement production, while having equivalent or better properties in comparison to OPC. In the present work Belite Calcium Sulfo-Aluminate cement was produced in different clinkering temperatures. The development of the mineralogical composition was analyzed and the hydration properties were studied based on the thermodynamic model of the GEMS program. Moreover, the strength development of the produced cement was studied performing a 28-day strength test.

Industrial raw materials, namely limestone, shale, bauxite and gypsum, were used to produce the clinker. The mixture of raw materials for the formation of the required mineral phases was designed using the modified Bogue equations, concerning the CaO – SiO₂ – Al₂O₃ – Fe₂O₃ – SO₃ system. The mixture of raw materials was baked at four different temperatures, 1270, 1300, 1320 and 1340°C. The specification of the mineralogy of the produced clinker was performed by semi-quantitative mineral analysis using the Rietveld method and the TOPAS[®] software (Bruker-AXS). The effect of gypsum and anhydrite addition on the hydration of cement was carried out using a simulation based on the mineralogical analysis and the GEMS (Gibbs Energy Minimization Software) software. Also, the development of the hydrated products was studied for different water / cement ratios. Finally, laboratory compositions of different cements were carried out and were compared to the results of the simulation, based on their strength development.

Περιεχόμενα

Μέρος Α – Θεωρητικό Υπόβαθρο

1. Γενικό Θεωρητικό.....	13
1.1. Το τσιμέντο - Ορισμός και ιστορικά στοιχεία	13
1.2. Τυπικοί Συμβολισμοί.....	14
1.3. Βασικοί τύποι τσιμέντου	15
1.4. Χαρακτηριστικά και ιδιότητες του τσιμέντου	17
1.5. Παραγωγική διαδικασία τσιμέντου	18
1.5.1. Εξόρυξη πρώτων υλών	18
1.5.2. Δημιουργία μίγματος πρώτων υλών (φαρίνα)	19
1.5.3. Έψηση φαρίνας	19
1.5.4. Άλεση τσιμέντου.....	20
1.6. Τσιμέντο Portland (OPC).....	21
1.6.1. Γενικά στοιχεία – Παγκόσμια και εγχώρια παραγωγή	21
1.1.1. Περιβαλλοντικές επιπτώσεις από την παραγωγή OPC.....	22
1.1.2. Πρώτες ύλες και Ορυκτολογία	23
1.1.3. Εναλλακτικοί τύποι τσιμέντων	24
2. Ειδικό Θεωρητικό - Μπελιτικά θειοαλουμινικά (BCSA) τσιμέντα	25
2.1. Γενικά στοιχεία.....	25
2.3. Μηχανικές Ιδιότητες και Περιβαλλοντικό αποτύπωμα	27
2.4. Παραγωγή BCSA (φαρίνα, κλίνκερ, τσιμέντο).....	28
2.5. Ενυδάτωση BCSA.....	30
2.5.1. Θεωρία της ενυδάτωσης.....	30
2.5.2. Αντιδράσεις και προϊόντα ενυδάτωσης.....	31
Τοποθέτηση Προβλήματος	38

Μέρος Β – Πειραματικό Μέρος

3. Σχεδιασμός μίγματος Α' υλών	39
4. Έψηση – Παραγωγή κλίνκερ	41
5. Άλεση κλίνκερ.....	42
6. Χαρακτηρισμός Κλίνκερ - Ποιοτική και Ημιποσοτική ανάλυση (XRD/QXRD, μέθοδος Rietveld).....	44
7. Υπολογιστική προσομοίωση	46

7.1.	Το λογισμικό GEMS – Τι είναι και τι μελετά.....	46
7.2.	Δεδομένα εισαγωγής - Επιλογή παραμέτρων προσομοίωσης.....	47
7.3.	Γενικά αποτελέσματα υπολογιστικής προσομοίωσης.....	48
7.4.	Σύγκριση αναλογίας νερού/τσιμέντου	52
7.5.	Προϊόντα ενυδάτωσης	55
8.	Σύνθεση τσιμέντου – Τεστ αντοχών.....	67
Μέρος Γ – Συμπεράσματα		
9.	Συμπεράσματα	75
10.	Μελλοντική Εργασία	79
	Βιβλιογραφία	80
	Παράρτημα.....	83

Κατάλογος Εικόνων

Εικόνα 1 – Παραγωγική διαδικασία τσιμέντου ^[6]	18
Εικόνα 2 –Κατανομή του ποσοστού των εκπομπών CO ₂ στη διαδικασία παραγωγής του ΟΡC. ^[12]	23
Εικόνα 3 - Ενυδάτωση ΒCSA τσιμέντου.....	31
Εικόνα 4 - Αύξηση της υδραυλικής ικανότητας του μπελίτη ανάλογα με την δομή στην οποία βρίσκεται. ^[36]	34
Εικόνα 5 – (α) Πρώτες ύλες, (β) Μίγμα πρώτων υλών (φαρίνα), (γ) Πέλετ φαρίνας, (δ) Ξηρά πέλετ.....	40
Εικόνα 6 - (α) Το κλίνκερ τη στιγμή που ολοκληρώνεται η διαδικασία της έψησης, (β) ψύξης του κλίνκερ (γ,δ) το τελικό προϊόν της έψησης (κλίνκερ), πριν την άλεση.	41
Εικόνα 7 – Τα τέσσερα διαφορετικά κλίνκερ που παράχθηκαν με την έψηση στους 1270, 1300, 1320 και 1340°C μετά την διαδικασία της άλεσης.	43
Εικόνα 8 – (α) Ανάμιξη του κλίνκερ με τη γύψο, (β) ομογενοποίηση του μίγματος γύψου-κλίνκερ, (γ) ανάμιξη των αδρανών (άμμου) με το τσιμέντο και το νερό, (δ) μήτρα διαστάσεων 2x2x2cm ³ για σύνθεση δοκιμίων.	68
Εικόνα 9 – Σύνθεση τσιμέντου που παράχθηκε στους (α) 1270, (β) 1300, (γ) 1320 και (δ) 1340°C και με προσθήκη βιομηχανικής γύψου σε ποσοστό 20%.	69
Εικόνα 10 – Δοκίμια τσιμέντου που παράχθηκε στους (α) 1270, (β) 1300, (γ) 1320 και (δ) 1340°C και με προσθήκη βιομηχανικής γύψου σε ποσοστό 20% αφού έχουν περάσει τρεις ημέρες ενυδάτωσης.	69
Εικόνα 11 – Συσκευή θλίψης INSTRON.....	70

Κατάλογος Πινάκων

Πίνακας 1 – Συντομεύσεις οξειδίων	14
Πίνακας 2 - Κύριες φάσεις του τσιμέντου, συντόμευση και χημικός τύπος.	14
Πίνακας 3 - Βασικοί τύποι τσιμέντου ^[3]	15
Πίνακας 4 – Τύποι τσιμέντου σύμφωνα με το ευρωπαϊκό πρότυπο EN 197-1 ^[2]	16
Πίνακας 5 – Μηχανικές και φυσικές απαιτήσεις για το τσιμέντο σύμφωνα με το πρότυπο EN 197-1 ^[2]	17
Πίνακας 6 – Οι κυριότεροι μετασχηματισμοί που λαμβάνουν χώρα κατά την διαδικασία έψησης του OPC και το θερμοκρασιακό εύρος στο οποίο συμβαίνουν ^[9]	20
Πίνακας 7 – Οι κύριες ορυκτολογικές φάσεις του OPC και τα ποσοστά στα οποία βρίσκονται στη φαρίνα.	23
Πίνακας 8 – Οι κυριότεροι τύποι τσιμέντου, τα συστατικά του κλίνκερ τους και οι βασικές ιδιότητές τους. ^[2]	24
Πίνακας 9 - Άνυδρες και ένυδρες φάσεις του BCSA, συντόμευση και χημικός τύπος.....	26
Πίνακας 10 – Κύριες αντιδράσεις σχηματισμού που συμβαίνουν κατά την έψηση του BCSA κλίνκερ και το θερμοκρασιακό εύρος στο οποίο λαμβάνουν χώρα. ^[26]	29
Πίνακας 11 - Η περιεκτικότητα των κύριων οξειδίων στις πρώτες ύλες και η περιεκτικότητα του μίγματος των πρώτων υλών, σύμφωνα με τις τροποποιημένες εξισώσεις του Bogue...	39
Πίνακας 12 - Εκτιμώμενες ορυκτολογικές φάσεις στο κλίνκερ βάσει των τροποποιημένων εξισώσεων του Bogue και ημιποσοτική ανάλυση ορυκτολογικών φάσεων των κλίνκερ για τις τέσσερις θερμοκρασίες έψησης, % κ.β.....	45
Πίνακας 13 – Συγκεντρωτικός πίνακας όλων των συστημάτων που μελετήθηκαν	47
Πίνακας 14 - Ημιποσοτική ανάλυση της σύστασης γύψου βιομηχανικής προέλευσης.	67
Πίνακας 15 – Ποσοστό πρόσμιξης γύψου, ανυδρίτη και δολομίτη στο τσιμέντο για διαφορετικά ποσοστά υποκατάστασης.....	67
Πίνακας 16 – Συγκεντρωτικός πίνακας των 12 συνθέσεων που πραγματοποιήθηκαν.....	68

Κατάλογος Διαγραμμάτων

Διάγραμμα 1 - Παγκόσμια κατανομή της παραγωγής OPC ^[12]	21
Διάγραμμα 2 - Ετήσια ελληνική παραγωγή τσιμέντου για το 2007. ^[3]	22
Διάγραμμα 3 - Κατανομή μεγέθους σωματιδίων	42
Διάγραμμα 4 - Κατανομή μεγέθους σωματιδίων	43
Διάγραμμα 5 - Διαγράμματα XRD των παραγόμενων κλίνκερ σε θερμοκρασία 1270°C, 1300°C, 1320°C και 1340°C και διάρκεια έψησης 30 min (Y: C ₄ A ₃ S̄, B: C ₂ S, FER: C ₄ AF, T1: CaTiO ₃ , T2: Ca ₃ Fe ₂ TiO ₈ , G: C ₂ AS, AL: C ₃ A, Anh: C ₂ S̄, M: C ₁₂ A ₇).	44
Διάγραμμα 6 - Περίσσεια νερού (gr) ανάλογα με την w/c και την θερμοκρασία έψησης του κλίνκερ, συγκριτικά με την προσθήκη γύψου (α) και ανυδρίτη (β).	52
Διάγραμμα 7 - Διαγραμματική απεικόνιση της περιεκτικότητας του τσιμέντου σε AFm στις τέσσερις θερμοκρασίες έψησης (α) για ποσοστό προσθήκης γύψου 0-30% κ.β. και για αναλογία νερού/τσιμέντου 0.5 και (β) για ποσοστό προσθήκης ανυδρίτη 0-30% κ.β. και για αναλογία νερού/τσιμέντου 0.6.	55
Διάγραμμα 8 - Διαγραμματική απεικόνιση της περιεκτικότητας του τσιμέντου σε AFt στις τέσσερις θερμοκρασίες έψησης (α) για ποσοστό προσθήκης γύψου 0-30% κ.β. και για αναλογία νερού/τσιμέντου 0.5 και (β) για ποσοστό προσθήκης ανυδρίτη 0-30% κ.β. και για αναλογία νερού/τσιμέντου 0.6.	57
Διάγραμμα 9 - Συγκριτική απεικόνιση της περιεκτικότητας του τσιμέντου σε AFt και AFm στις τέσσερις θερμοκρασίες έψησης (α) για ποσοστό προσθήκης γύψου 0-30% κ.β. και για αναλογία νερού/τσιμέντου 0.5 και (β) για ποσοστό προσθήκης ανυδρίτη 0-30% κ.β. και για αναλογία νερού/τσιμέντου 0.6.	59
Διάγραμμα 10 - Διαγραμματική απεικόνιση της περιεκτικότητας του τσιμέντου σε C-S-H στις τέσσερις θερμοκρασίες έψησης (α) για ποσοστό προσθήκης γύψου 0-30% κ.β. και για αναλογία νερού/τσιμέντου 0.5 και (β) για ποσοστό προσθήκης ανυδρίτη 0-30% κ.β. και για αναλογία νερού/τσιμέντου 0.6.	60
Διάγραμμα 11 - Διαγραμματική απεικόνιση της περιεκτικότητας του τσιμέντου σε C ₂ AS στις τέσσερις θερμοκρασίες έψησης (α) για ποσοστό προσθήκης γύψου 0-30% κ.β. και για αναλογία νερού/τσιμέντου 0.5 και (β) για ποσοστό προσθήκης ανυδρίτη 0-30% κ.β. και για αναλογία νερού/τσιμέντου 0.6.	62
Διάγραμμα 12 - Συγκριτική απεικόνιση της περιεκτικότητας του τσιμέντου σε C ₂ AS και C-S-H στις τέσσερις θερμοκρασίες έψησης (α) για ποσοστό προσθήκης γύψου 0-30% κ.β. και για αναλογία νερού/τσιμέντου 0.5 και (β) για ποσοστό προσθήκης ανυδρίτη 0-30% κ.β. και για αναλογία νερού/τσιμέντου 0.6.	64
Διάγραμμα 13 - Διαγραμματική απεικόνιση της μεταβολής του όγκου του τσιμέντου στις τέσσερις θερμοκρασίες έψησης (α) για ποσοστό προσθήκης γύψου 0-30% κ.β. και για αναλογία νερού/τσιμέντου 0.5 και (β) για ποσοστό προσθήκης ανυδρίτη 0-30% κ.β. και για αναλογία νερού/τσιμέντου 0.6.	65
Διάγραμμα 14 - Ανάπτυξη αντοχών των τεσσάρων τσιμέντων με μηδενική προσθήκη βιομηχανικής γύψου.	71
Διάγραμμα 15 - Ανάπτυξη αντοχών των τεσσάρων τσιμέντων με προσθήκη 20% βιομηχανικής γύψου.	72
Διάγραμμα 16 - Ανάπτυξη αντοχών των τεσσάρων τσιμέντων με προσθήκη 30% βιομηχανικής γύψου.	73

Μέρος Α - Θεωρητικό Υπόβαθρο

1. Γενικό Θεωρητικό

1.1. Το τσιμέντο - Ορισμός και ιστορικά στοιχεία

Το τσιμέντο είναι ένα ανόργανο υλικό σε μορφή σκόνης το οποίο κατά την ανάμιξή του με νερό πήζει και αποκτά υδραυλικές ιδιότητες. Το προϊόν αυτό χρησιμοποιείται ως συνδετικό υλικό και αποτελεί το βασικό συστατικό του σκυροδέματος. Το τσιμέντο υπάρχει στη φύση τουλάχιστον 12 εκατομμύρια χρόνια. Το πρώτο τσιμέντο που χρησιμοποιήθηκε από τον άνθρωπο ήταν ένα φυσικό προϊόν που παρήχθη κατά τις γεωλογικές μεταβολές της γης.^[1] Η αρχαιότερη κατασκευή από σκυρόδεμα έχει βρεθεί στο Ισραήλ, αποτελείται από μίγμα ασβέστη με πέτρες και χρονολογείται το 7000 πΧ. Στους Ρωμαϊκούς και Μεσαιωνικούς χρόνους ως τσιμέντα χαρακτηρίζονταν υλικά όπως κονιάματα, άσβεστοι και ποζολάνες τα οποία χρησιμοποιούνταν για τη σύνδεση λίθων στις κατασκευές.^[2]

Το 1796 ο James Parker θερμαίνει ασβεστόλιθο με πρόσμιξη αργίλου. Το προϊόν αυτό αποτέλεσε ένα φυσικό υδραυλικό τσιμέντο το οποίο ονομάστηκε τσιμέντο Parker, ή Ρωμαϊκό τσιμέντο.^[4]

Το τσιμέντο Portland (Ordinary Portland Cement - OPC), που χρησιμοποιείται σήμερα, ανακαλύφθηκε το 1824 από τον Joseph Aspdin.^[1,2] Από το 1836 και ύστερα ξεκινούν συστηματικοί έλεγχοι των αντοχών του τσιμέντου και αρχίζουν να χτίζονται τσιμεντένιες κατασκευές, όπως γέφυρες, δρόμοι και κτίρια. Στα μέσα του 20^{ου} αιώνα εκδόθηκε ο πρώτος κανονισμός που αφορά στο οπλισμένο σκυρόδεμα και μετά το 2000 η Ευρωπαϊκή Ένωση εισήγαγε το πρότυπο ΕΛΟΤ EN 206-1, ένα πρότυπο σκυροδέματος το οποίο ακολουθείται αυστηρά από τις χώρες της Ευρώπης μέχρι σήμερα. Το σχετικό πρότυπο για το τσιμέντο είναι το EN 197-1, το οποίο η Ελλάδα ακολουθεί αυστηρά από το 2002.

1.2. Τυπικοί Συμβολισμοί

Τα οξείδια που συμπεριλαμβάνονται στο τσιμέντο είναι πολλά και οι αντιδράσεις που συμβαίνουν κατά τη διαδικασία της έψησης και της ενυδάτωσης του τσιμέντου (που θα αναλυθούν εκτενώς στην πορεία της παρούσας εργασίας) είναι πολύπλοκες. Για το λόγο, αυτό έχει επικρατήσει η χρήση συντομεύσεων για τα οξείδια που συμπεριλαμβάνονται στο τσιμέντο, οι οποίες παρατίθενται στον Πίνακα 1:

Πίνακας 1 – Συντομεύσεις οξειδίων

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

Χρήσει των συντομεύσεων για το οξείδια μπορούν να γραφούν όλες οι άνυδρες και ένυδρες φάσεις του τσιμέντου. Στον Πίνακα 2 παρατίθενται ορισμένες από τις κυριότερες ενώσεις που θα αναφερθούν στη συνέχεια μαζί με τον χημικό τους τύπο και τη σύντημσή του.^[2]

Πίνακας 2 - Κύριες φάσεις του τσιμέντου, συντόμηση και χημικός τύπος.

Κύριες Φάσεις	Συντόμηση	Χημικό Τύπος
Πυριτικό τριασβέστιο (Αλίτης)	C ₃ S	3CaO·SiO ₂
Πυριτικό διασβέστιο (Μπελίτης)	C ₂ S	2CaO·SiO ₂
Αργλικό τριασβέστιο	C ₃ A	3CaO·Al ₂ O ₃
Σιδηροαργλικό τετρασβέστιο (Φερρίτης)	C ₄ AF	4CaO·Al ₂ O ₃ ·Fe ₂ O ₃
Γκελενίτης	C ₂ AS	2CaO·Al ₂ O ₃ ·SiO ₂
Γύψος	CŜ ₂ H	Ca·SO ₄ ·2H ₂ O

1.3. Βασικοί τύποι τσιμέντου

Το πρότυπο EN 197-1 προβλέπει την παραγωγή πέντε συγκεκριμένων τύπων τσιμέντου. Αυτοί είναι το τσιμέντο Portland, το σύνθετο τσιμέντο Portland, το Σκωριοτσιμέντο, το Ποζολανικό τσιμέντο και το Σύνθετο τσιμέντο, με τις αντίστοιχες ονομασίες που αναγράφονται στον Πίνακα 3:

Πίνακας 3 - Βασικοί τύποι τσιμέντου ^[3]

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

Οι πέντε αυτοί βασικοί τύποι τσιμέντων διαιρούνται σε υποκατηγορίες, οι οποίες παρατίθενται στον Πίνακα 4 και επίσης καλύπτονται από το Ευρωπαϊκό πρότυπο.

Στην Ελλάδα τα τσιμέντα που παράγονται είναι τα CEM I, CEM II/A-M, CEM II/B-M, CEM II/A-L και CEM IV/B.

Πίνακας 4 – Τύποι τσιμέντου σύμφωνα με το ευρωπαϊκό πρότυπο EN 197-1 [2]

Τύπος	Ονομασία	Κύρια Συστατικά									Δευτερεύοντα Συστατικά	
		K	S	D	P	Q	V	W	T	L		
Τσιμέντα Portland*												
CEM I	I	95-100	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0-5
Σύνθετα Τσιμέντα Portland												
CEM II	II/A-S	80-94	6-20	-	-	-	-	-	-	-	-	0-5
	II/B-S	65-79	21-35	-	-	-	-	-	-	-	-	0-5
	II/A-D	90-94	-	6-10	-	-	-	-	-	-	-	0-5
	II/A-P	80-90	-	-	6-20	-	-	-	-	-	-	0-5
	II/B-P	65-79	-	-	21-35	-	-	-	-	-	-	0-5
	II/A-Q	80-94	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0-5
	II/B-Q	65-79	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0-5
	II/A-V	80-94	-	-	-	-	6-20	-	-	-	-	0-5
	II/B-V	65-79	-	-	-	-	21-35	-	-	-	-	0-5
	II/A-W	80-94	-	-	-	-	-	6-20	-	-	-	0-5
	II/B-W	65-79	-	-	-	-	-	21-35	-	-	-	0-5
	II/A-T	80-94	-	-	-	-	-	-	6-20	-	-	0-5
	II/B-T	65-79	-	-	-	-	-	-	21-35	-	-	0-5
	II/A-L	80-94	-	-	-	-	-	-	-	6-20	-	0-5
	II/B-L	65-79	-	-	-	-	-	-	-	21-35	-	0-5
II/A-M	80-94	6-20									0-5	
II/B-M	65-79	21-35									0-5	
Σκωριοσιμέντα												
CEM III	II/A	35-64	36-65	-	-	-	-	-	-	-	-	0-5
	II/B	20-34	66-80	-	-	-	-	-	-	-	-	0-5
	II/C	5-19	81-95	-	-	-	-	-	-	-	-	0-5
Ποζολανικά Τσιμέντα												
CEM IV	IV/A	65-89	-	11-35				-	-	-	0-5	
	IV/B	45-64	-	36-55				-	-	-	0-5	
Σύνθετα Τσιμέντα												
CEM V	V/A	40-64	18-30	-	16-30				-	-	0-5	
	V/B	20-39	31-50	-	31-50				-	-	0-5	
K: Clinker, S: Σκωρία Υψικαμίνων, P Q: Ποζολανικά Υλικά, V W: Ιπτάμενες Τέφρες, T: Burnt Shale, L: Ασβεστόλιθος, D: Πυριτική Παυάλη (Silica), Δευτερεύοντα συστατικά: (Γύψος)												

1.4. Χαρακτηριστικά και ιδιότητες του τσιμέντου

Όπως προαναφέρθηκε, το τσιμέντο αποτελεί ένα υδραυλικό συνδετικό υλικό που χρησιμοποιείται για να συνδέει μεταξύ τους χαλίκια, άμμο και άλλα αδρανή υλικά.^[2] Η πήξη και η σκλήρυνση του σκυροδέματος συμβαίνει μόνο όταν το τσιμέντο αναμιχθεί με νερό, πρόσθετα και αδρανή. Οι χημικές αντιδράσεις που συμβαίνουν κατά την ανάμιξη αυτή αποτελούν το φαινόμενο της ενυδάτωσης του τσιμέντου, το οποίο είναι ιδιαίτερα σημαντικό και πολύπλοκο και θα αναλυθεί διεξοδικά στην πορεία.

Αφού το τσιμέντο πήξει αναπτύσσει μηχανικές ιδιότητες. Βάσει του προτύπου EN 196-1 ελέγχονται οι πρώιμες θλιπτικές αντοχές του τσιμέντου, στις 2 ή στις 7 ημέρες από την παραγωγή του, και οι ύστερες αντοχές του, στις 28 ημέρες. Όσον αφορά τις φυσικές ιδιότητες του τσιμέντου, ο έλεγχος αφορά στην αρχή του χρόνου πήξης και στην αύξηση του όγκου του τσιμέντου.

Οι μηχανικές και φυσικές απαιτήσεις του τσιμέντου σύμφωνα με το πρότυπο EN 197-1 συνοψίζονται στον Πίνακα 5:

Πίνακας 5 – Μηχανικές και φυσικές απαιτήσεις για το τσιμέντο σύμφωνα με το πρότυπο EN 197-1^[2]

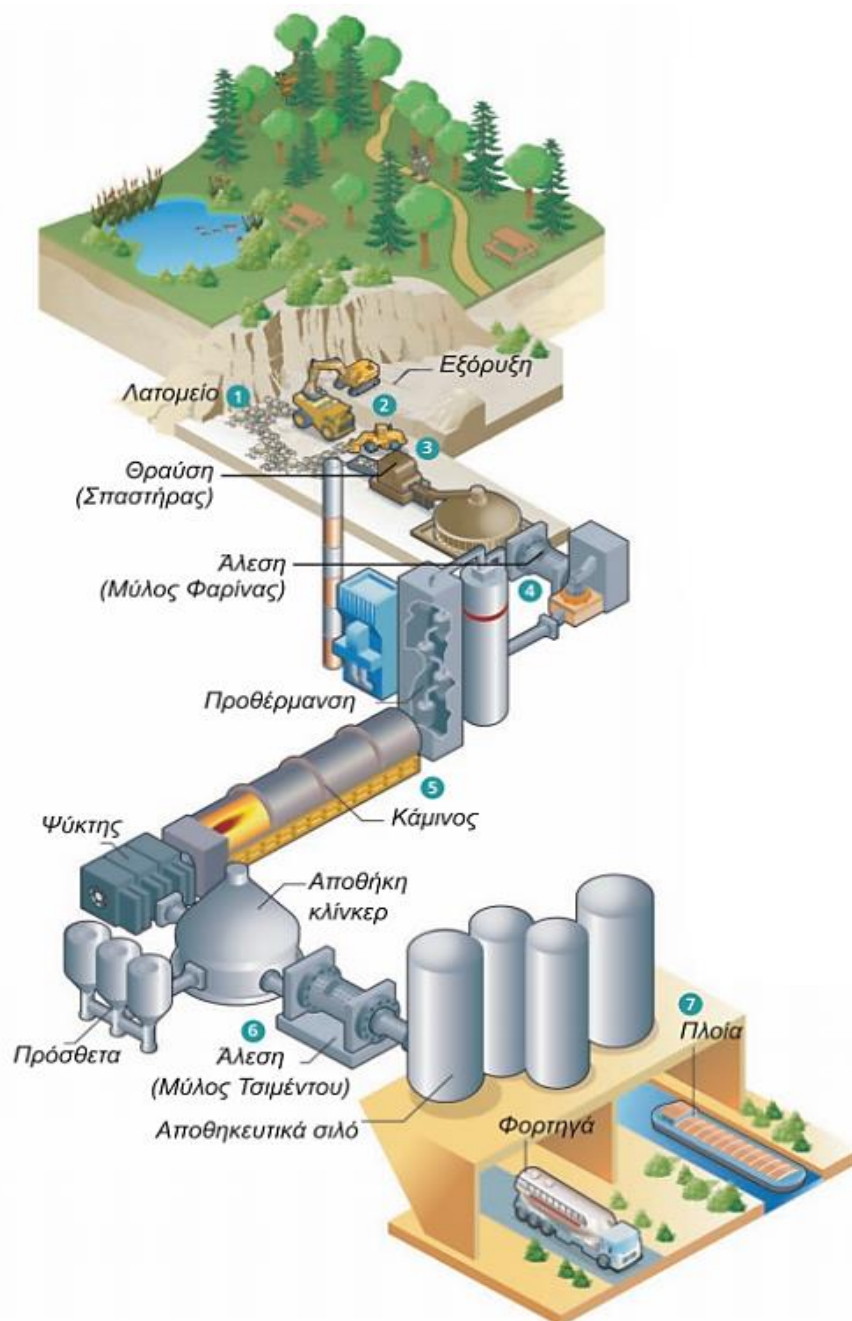
Κατηγορία Αντοχών (Ονομαστική)	Αντοχή σε θλίψη (Mpa)			Αρχή πήξης (min)	Διόγκωση (mm)
	2 ημ.	7 ημ.	28 ημ.		
32,5N	-	≥16	32,5-52,5	≥75	≤10
32,5R	≥10	-	32,5-52,5		
42,5N	≥10	-	42,5-62,5	≥60	
42,5R	≥20	-	42,5-62,5		
52,5N	≥20	-	≥52,5	≥45	
52,5R	≥30	-	≥52,5		

N: κανονική (normal), R: γρήγορη (rapid) ανάπτυξη αντοχών 2 ή 7 ημέρες

Διακρίνονται τρεις κατηγορίες τσιμέντων, ως προς την αντοχή τους: το κοινό τσιμέντο, το τσιμέντο υψηλής αντοχής ή γρήγορης αναπτύξεως της αντοχής και το τσιμέντο, ειδικής παραγγελίας, υψηλής αντοχής.^[5]

1.5. Παραγωγική διαδικασία τσιμέντου

Η παραγωγή του τσιμέντου αποτελείται από τέσσερα κύρια στάδια, τα οποία είναι η εξόρυξη των πρώτων υλών, η δημιουργία του μίγματος των πρώτων υλών (φαρίνας), η έψηση της φαρίνας και η άλεση του τσιμέντου, όπως απεικονίζονται στην Εικόνα 1.



Εικόνα 1 – Παραγωγική διαδικασία τσιμέντου^[6]

1.5.1. Εξόρυξη πρώτων υλών

Οι πρώτες ύλες του τσιμέντου εξορύσσονται από λατομεία και είναι κυρίως ασβεστολιθικά και αργιλοπυριτικά πετρώματα. Τα λατομεία βρίσκονται σε περιοχές όπου το έδαφος είναι πλούσιο σε υλικά όπως είναι ο ασβεστόλιθος και η άργιλος,

τα οποία περιέχουν οξείδια απαραίτητα για την παραγωγή του τσιμέντου.^[2] Ημισκληρά και σκληρά υλικά, όπως είναι ο ασβεστόλιθος, εξορύσσονται χρήσει εκρηκτικών υλικών, ενώ πιο μαλακά υλικά, όπως η άργιλος, εξορύσσονται με τη βοήθεια εκσκαπτικών μηχανημάτων.^[7]

1.5.2. Δημιουργία μίγματος πρώτων υλών (φαρίνα)

Οι εξορυσσόμενες πρώτες ύλες οδηγούνται σε θραύση και άλεση, προς το σχηματισμό του μίγματος της φαρίνας. Η σύσταση των πρώτων υλών στη φαρίνα σχεδιάζεται με τέτοιο τρόπο, έτσι ώστε μετά την ολοκλήρωση της διαδικασίας της παραγωγής, το τσιμέντο να έχει συγκεκριμένη ορυκτολογία. Για το σχεδιασμό χρησιμοποιούνται οι τύποι του Bogue, οι οποίοι συνδέουν την επιθυμητή ορυκτολογική σύσταση του τσιμέντου με την περιεκτικότητα των βασικών οξειδίων (C, S, A, F) στο μίγμα των πρώτων υλών.^[2] Είναι αναμενόμενο η επιθυμητή σύσταση να μην μπορεί να επιτευχθεί αποκλειστικά από τα υλικά του λατομείου. Στις περιπτώσεις αυτές τα εργοστάσια προμηθεύονται αργιλικά, πυριτικά ή φερριτικά υλικά ως διορθωτικές πρώτες ύλες.^[2,8]

Εκτός από τη σύσταση της φαρίνας, εξίσου σημαντική είναι και η κοκκομετρία του μίγματος. Στόχος είναι το μίγμα να αλεστεί μέχρι να αποτελείται από κόκκους διαμέτρου μικρότερης των 200μm.^[8] Η διαδικασία ελάττωσης του μεγέθους γίνεται με ειδικούς θραυστήρες, η επιλογή του οποίου εξαρτάται από παράγοντες, όπως είναι η φύση και το μέγεθος του υλικού προς θραύση, ο επιθυμητός ρυθμός και το μέγεθος της παραγωγής, η υγρασία του υλικού και η κατανάλωση ενέργειας. Τα πιο συνηθισμένα είδη είναι οι θραυστήρες με κυλίνδρους, με σιαγόνες με σφυριά και οι στρομβικοί θραυστήρες.

1.5.3. Έψηση φαρίνας

Η διαδικασία της έψησης είναι μια από τις κυριότερες διεργασίες στην παραγωγή του τσιμέντου, καθώς καθορίζει σε μεγάλο βαθμό την ποιότητα και τα χαρακτηριστικά του τελικού προϊόντος. Η έψηση λαμβάνει χώρα σε υψικάμινο σε υψηλές θερμοκρασίες και συγκεκριμένα για το τσιμέντο Portland φτάνει έως τους 1400-1450°C. Οι κυριότεροι μετασχηματισμοί που λαμβάνουν χώρα κατά την έψηση του OPC είναι οι εξής (Πίνακας 6):

Πίνακας 6 – Οι κυριότεροι μετασχηματισμοί που λαμβάνουν χώρα κατά την διαδικασία έψησης του OPC και το θερμοκρασιακό εύρος στο οποίο συμβαίνουν ^[9]

Μετασχηματισμός	Θερμοκρασία (°C)
Απομάκρυνση ελεύθερου νερού	100
Απομάκρυνση χημικά δεσμευμένου νερού	450-900
Αφυδάτωση και διάσπαση αργίλων, σχηματισμός μετακαολινίτη	500-600
$MgCO_3 \rightarrow MgO + CaO$	600-700
$CaCO_3 \rightarrow CaO + CO_2$	700-800
Σχηματισμός C_2S	800-900
Μεταβολή των άμορφων SiO_2, Al_2O_3 σε κρυσταλλικά	900-950
Αρχή σχηματισμού C_3A και C_2AS που διασπάται στους $1000^\circ C$	900-1000
Σχηματισμός C_3A και C_4AF	1100-1200
Πρώτη εμφάνιση υγρής φάσης	1260-1300
Σχηματισμός C_3S	1300-1450

Μέχρι τους $800^\circ C$ οι αντιδράσεις που συμβαίνουν αφορούν στην αφυδάτωση του συστήματος και στη διάσπαση ενώσεων, όπως το $MgCO_3$ και το $CaCO_3$. Οι αντιδράσεις σχηματισμού συμβαίνουν μετά τους $800^\circ C$, όπου παρατηρείται ο σχηματισμός του μπελίτη και στη συνέχεια του αργλικού τριασβεστίου, του φερρίτη και τέλος του αλίτη. Μέχρι τους $1200^\circ C$ οι αντιδράσεις συμβαίνουν σε στερεή κατάσταση, ενώ μετά του $1260^\circ C$ εμφανίζεται τήγμα. Το προϊόν που παραλαμβάνεται από την έψηση ονομάζεται κλίνκερ και είναι το βασικό συστατικό του τσιμέντου.

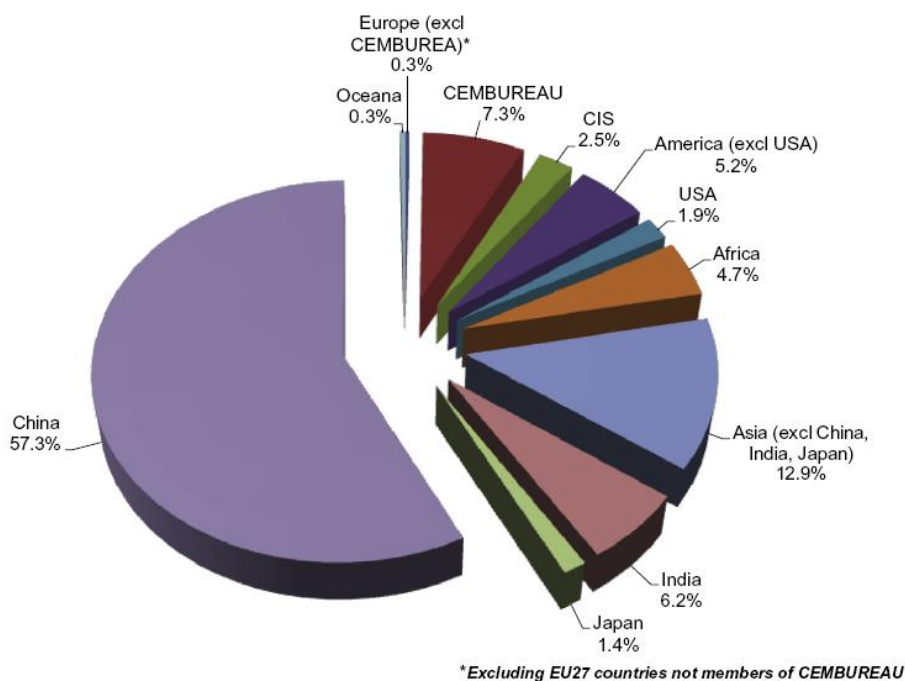
1.5.4. Άλεση τσιμέντου

Το κλίνκερ αφού ψυχθεί σε θερμοκρασία περιβάλλοντος αλέθεται προς σχηματισμό λεπτόκοκκης σκόνης. Ο εξοπλισμός που χρησιμοποιείται είναι όμοιος με αυτόν της άλεσης των πρώτων υλών αλλά η ενέργεια που καταναλώνεται είναι τρεις φορές μεγαλύτερη, καθώς το κλίνκερ απαιτεί πολύ μικρότερη κοκκομετρία ($> \mu m$). ^[10] Η σκόνη που παράγεται συναλέθεται με γύψο σε ποσοστό ~5%, ή άλλα πρόσθετα, όπως είναι οι ποζολάνες και η ιπτάμενη τέφρα. Το μίγμα που προκύπτει αποτελεί το τελικό προϊόν, δηλαδή το τσιμέντο. Η διαδικασία της άλεσης είναι ιδιαίτερα σημαντική καθώς η κοκκομετρία έχει άμεση σχέση με την ενυδάτωση του τσιμέντου και συνεπώς με την ποιότητα του τελικού προϊόντος.

1.6. Τσιμέντο Portland (OPC)

1.6.1. Γενικά στοιχεία – Παγκόσμια και εγχώρια παραγωγή

Το τσιμέντο Portland είναι το πιο διαδεδομένο δομικό υλικό σήμερα και η κατανάλωσή του αυξάνεται συνεχώς με την πάροδο των χρόνων. Το 2016 σημειώθηκε παραγωγή 3 Bt τσιμέντου Portland και μέχρι το 2050 αναμένεται να παράγονται περισσότεροι από 4 Bt τσιμέντου ετησίως. ^[11] Η χώρα στην οποία σημειώνεται η μεγαλύτερη παραγωγή τσιμέντου Portland είναι η Κίνα. Στο Διάγραμμα 1 φαίνεται πιο αναλυτικά η παγκόσμια κατανομή της παραγωγής OPC που καταγράφηκε το 2012.



Διάγραμμα 1 - Παγκόσμια κατανομή της παραγωγής OPC ^[12]

Στην Ελλάδα σήμερα λειτουργούν 7 εργοστάσια τσιμέντου, 4 ΤΙΤΑΝ, 2 ΑΓΕΤ «ΗΡΑΚΛΗΣ» (Lafarge Group) και 1 Τσιμέντα «ΧΑΛΥΨ» (Italcementi Group). Η παραγωγική ικανότητα της ελληνικής τσιμεντοβιομηχανίας ανέρχεται στους 17,8Mt/y. Η παραγωγή τσιμέντου που σημειώθηκε στην Ελλάδα στη δεκαετία 1998-2007 ήταν περίπου 15 εκ. τόνοι και απεικονίζεται στο Διάγραμμα 2:



Διάγραμμα 2 - Ετήσια ελληνική παραγωγή τσιμέντου για το 2007.^[3]

1.1.1. Περιβαλλοντικές επιπτώσεις από την παραγωγή OPC

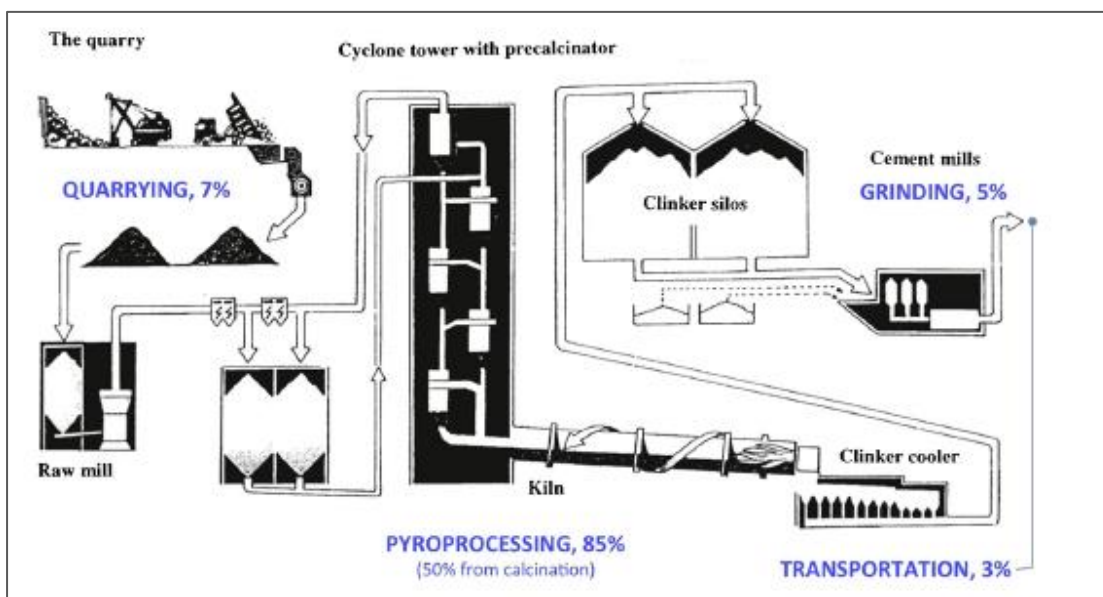
Η παραγωγή του OPC παρουσιάζει δύο βασικά μειονεκτήματα, την εκπομπή σημαντικών ποσοτήτων διοξειδίου του άνθρακα, που ανέρχεται στο 5-8% των συνολικών ανθρωπογενών εκπομπών, και την υψηλή ενεργειακή απαίτηση που συνεπάγεται υψηλή κατανάλωση καυσίμων.

Οι εκπομπές CO₂ κατά την παραγωγή του OPC οφείλονται σε ποικίλους παράγοντες. Κυριότερος παράγοντας, ο οποίος ευθύνεται περίπου για το 50% του εκπεμπόμενου CO₂,^[12] είναι η διάσπαση του ανθρακικού ασβεστίου (CaCO₃) κατά την έψηση, σύμφωνα με την αντίδραση (1).



Η κύρια ορυκτολογική φάση είναι ο αλίτης, κύριο οξείδιο του οποίου είναι το CaO, πηγή του οποίου είναι ο ασβεστόλιθος, δηλαδή το CaCO₃. Δεδομένου ότι το OPC περιέχει C₃S σε ποσοστά έως και 75%, έχει βρεθεί ότι το 50% του CO₂ που εκπέμπεται κατά την παραγωγική διαδικασία του τσιμέντου οφείλεται στην ασβεστοποίηση. Πιο συγκεκριμένα, κατά την παραγωγή 1t κλίνκερ εκπέμπονται περίπου 750 kg CO₂, εκ των οποίων τα 540 kg αποδίδονται στη διάσπαση του CaCO₃.^[14] Επιπρόσθετα, η κατανάλωση ορυκτών καυσίμων για την λειτουργία των κλιβάνων στις απαιτούμενες θερμοκρασίες (1350-1450°C) ευθύνεται για ένα ακόμη μεγάλο ποσοστό του εκπεμπόμενου CO₂ (~40%). Οι υπόλοιπες εκπομπές CO₂ οφείλονται σε δευτερογενείς παράγοντες, όπως είναι οι εκπομπές καυσαερίων κατά τη μετακίνηση των πρώτων υλών ή του τελικού προϊόντος.^[12]

Εκτός από τις εκπομπές διοξειδίου του άνθρακα, η παραγωγή του τσιμέντου Portland πραγματοποιείται, όπως προαναφέρθηκε, με έψηση στους 1350-1450°C. Οι θερμοκρασίες αυτές είναι αρκετά υψηλές το οποίο συνεπάγεται ότι απαιτείται μεγάλη ενεργειακή κατανάλωση για να επιτευχθούν. Τέλος, ένα ακόμα σημαντικό ποσοστό της ενέργειας καταναλώνεται κατά την άλεση του τελικού προϊόντος (κλίνκερ). Στην Εικόνα 2 απεικονίζεται η διαδικασία παραγωγής του τσιμέντου, σε συνδυασμό με το ποσοστό του συνολικού CO₂ που εκπέμπεται σε κάθε επιμέρους διαδικασία της παραγωγής.



Εικόνα 2 –Κατανομή του ποσοστού των εκπομπών CO₂ στη διαδικασία παραγωγής του OPC.^[12]

1.1.2. Πρώτες ύλες και Ορυκτολογία

Το τσιμέντο Portland περιέχει οξείδια του ασβεστίου, του πυριτίου, του αργιλίου και του σιδήρου. Οι συνηθέστερες πρώτες ύλες για το OPC είναι ο ασβεστόλιθος, ο σχιστόλιθος, ο βωξίτης και η ερυθρά ιλύς, κύριες πηγές για CaO, SiO, Al₂O₃ και Fe₂O₃, αντίστοιχα.

Το OPC αποτελείται από τέσσερις ορυκτολογικές φάσεις. Αυτές είναι ο αλίτης, ο μπελίτης, το αργιλικό τριασβέστιο και το σιδηραργιλικό τετρασβέστιο και βρίσκονται στη φαρίνα στα ποσοστά που φαίνονται στον Πίνακα 7:

Πίνακας 7 – Οι κύριες ορυκτολογικές φάσεις του OPC και τα ποσοστά στα οποία βρίσκονται στη φαρίνα.

Ορυκτολογική Φάση	Ποσοστό (%)
C ₃ S	45-75
C ₂ S	7-32
C ₃ A	0-13
C ₄ AF	0-18

Οι τιμές αυτές προκύπτουν μετά από εφαρμογή των εξισώσεων του Bogue για την επίτευξη της επιθυμητής σύστασης του κλίνκερ. (εξ. 1-4)

$$\%C_4AF=3.0432 \%Fe_2O_3 \quad (1)$$

$$\%C_3A=2.6504 \%Al_2O_3 - 1.6920 \%Fe_2O_3 \quad (2)$$

$$\%C_3S= 4.0710 \%CaO - 7.6024 \%SiO_2 - 1.4297 \%Fe_2O_3 -6.7187 \%Al_2O_3 \quad (3)$$

$$\%C_2S=8.6024 \%SiO_2 + 1.0785\% Fe_2O_3 + 5.0683 \%Al_2O_3 -3.0710 \%CaO \quad (4)$$

1.1.3. Εναλλακτικοί τύποι τσιμέντων

Οι εκτιμήσεις για τις ποσότητες OPC που θα παραχθούν τις επόμενες δεκαετίες, καθιστούν πρόκληση για τον ερευνητικό τομέα να αναπτύξει εναλλακτικούς τύπους τσιμέντου, πιο φιλικούς προς το περιβάλλον. Η πιο ενεργειοβόρα διαδικασία της παραγωγής του OPC και συγχρόνως η διαδικασία που ευθύνεται για τις υψηλές εκπομπές CO₂ είναι η έψηση, επομένως οι προσπάθειες έχουν επικεντρωθεί στην μείωση του CaCO₃ στις πρώτες ύλες, χρησιμοποιώντας πρώτες ύλες που περιέχουν CaO αντί του CaCO₃, και στην μείωση της θερμοκρασίας έψησης.^[2] Τα κυριότερα τσιμέντα χαμηλών ενεργειακών απαιτήσεων είναι τα Μπελιτικά, τα Μπελιτικά Θειοαλουμινικά τα Μπελιτικά Σιδηροθειικά και τα Αλινιτικά. Βασικό χαρακτηριστικό αυτών των τύπων τσιμέντου είναι η μείωση του αλίτη στο κλίνκερ, ο οποίος ευθύνεται για τις μεγαλύτερες ποσότητες CaCO₃ στο τσιμέντο Portland. Στον Πίνακα 8 παρατίθενται τα κυριότερα συστατικά του κλίνκερ του κάθε τσιμέντου και οι ιδιότητές τους.

Πίνακας 8 – Οι κυριότεροι τύποι τσιμέντου, τα συστατικά του κλίνκερ τους και οι βασικές ιδιότητές τους.^[2]

Τύπος τσιμέντου	Συστατικά κλίνκερ	Ιδιότητες
Μπελιτικά (Belite cement)	$\alpha'-C_2S, C_3S, C_3A$	Μικρότερες αρχικές αντοχές και μεγαλύτερες τελικές αντοχές από τα τυπικά τσιμέντα Portland
Μπελιτικά Θειοαλουμινικά (Belite-sulfoaluminate cement)	$\beta-C_2S, C_4A_3\bar{S}$ ή $CA, C_{12}A_7, C\bar{S}$	Υψηλές αρχικές αντοχές, τάση διόγκωσης, μικροί χρόνοι πήξης και καλή χημική ανθεκτικότητα
Μπελιτικά Σιδηροθειικά (Belite-sulfoferritecement)	$\beta-C_2S, C_4A,$ $C_4A_3\bar{S}, C\bar{S}$	Μικροί χρόνοι πήξης, υψηλές αρχικές αντοχές
Αλινιτικά (Alinite cement)	$C_2MS_6A-CaCl_2$ $C_{11}A_7-CaCl_2$	Περιεκτικότητα σε Cl ⁻ έως 2.5%, υψηλή υδραυλικότητα, διάβρωση χαλύβων

Η έρευνα έχει στραφεί κυρίως στα Μπελιτικά Θειοαλουμινικά τσιμέντα (Belite Calcium SulfoAluminate Cements, BCSA), τα οποία δύνανται να ελαττώσουν σημαντικά το περιβαλλοντικό και ενεργειακό πρόβλημα.

2. Ειδικό Θεωρητικό - Μπελιτικά θειοαλουμινικά (BCSA) τσιμέντα

2.1. Γενικά στοιχεία

Στοιχεία από τα μέσα του 19ου αιώνα αποδεικνύουν πως αρκετοί ερευνητές είχαν από τότε ανακαλύψει την αξία του αργιλίου στο τσιμέντο (alumina-rich calcium aluminates had excellent cementing properties) και το πρώτο τσιμέντο που περιείχε ασβεστόλιθο και βωξίτη παρασκευάστηκε το 1888. Τα αργιλικά τσιμέντα (CA cements) πρωτοεμφανίστηκαν στη Γαλλία το 1914, ως μια εναλλακτική λύση για το τσιμέντο Portland.^[15]

Τη δεκαετία του '50 ο καθηγητής Alexander Klein ξεκίνησε την έρευνα για τα θειοαλουμινικά (Calsium SulfoAluminate – CSA) τσιμέντα. Τα θειοαλουμινικά τσιμέντα παράγονται και χρησιμοποιούνται σε μεγάλη κλίμακα στην Κίνα από το 1970. Κύρια ορυκτολογική φάση των CSA είναι ο γελεμίτης, ο οποίος εναλλακτικά ονομάζεται συστατικό Klein, λαμβάνοντας την ονομασία αυτή από τον Alexander Klein. Τα μπελιτικά θειοαλουμινικά τσιμέντα (Belite Calsium SulfoAluminate Cements - BCSA cements) ανακαλύφθηκαν μετά το 1970. Η έρευνα για τα BCSA βασίστηκε σε μεγάλο βαθμό στο έργο του Alexander Klein για τα θειοαλουμινικά τσιμέντα. Στις ΗΠΑ τα τελευταία 30 χρόνια έχουν παρασκευαστεί περισσότερο από 2 εκατομμύρια κυβικοί τόνοι (2 million metric tons) BCSA τσιμέντου για την κατασκευή και την επισκευή δρόμων και πεζοδρομίων.^[16,17] Στην Ευρώπη η παραγωγή τους περιορίζεται σημαντικά από τη νομοθεσία, καθώς δεν υπάρχουν πρότυπα σε ισχύ για τους συγκεκριμένους τύπους τσιμέντων.^[18] Σε συνδυασμό με τους περιορισμούς που θέτουν οι νόμοι πολλών χωρών, τα BCSA έχουν μεγαλύτερο κόστος, λόγω της αυξημένης παρουσίας του βωξίτη στις πρώτες ύλες. Έχουν όμως ιδιότητες διαφορετικές από του OPC οι οποίες σε πολλές περιπτώσεις καθιστούν το BCSA καταλληλότερο υλικό. Τέτοιες ιδιότητες είναι η γρήγορη ανάπτυξη των αντοχών τους, οι αντοχές τους σε υψηλές θερμοκρασίες και οι αντοχές τους σε δυσχερείς συνθήκες ύπαρξης χημικών και άλλων καταστρεπτικών ουσιών.^[19] Οι κύριοι, όμως, λόγοι της έρευνας που αφορά στα BCSA σχετίζεται με τη δυνατότητά τους να μειώσουν σημαντικά το περιβαλλοντικό πρόβλημα που προκύπτει από την παραγωγή του OPC.

2.2. Ονοματολογία και συμβολισμοί φάσεων BCSA τσιμέντων

Οι άνυδρες και ένυδρες φάσεις των BCSA τσιμέντων δύνανται να γραφούν σύμφωνα με τους συμβολισμούς που έχουν επικρατήσει για τα οξείδια, όπως αυτοί αναφέρθηκαν στην παράγραφο 1.2. Στον Πίνακα 9 παρατίθενται όλες οι ενώσεις που θα αναφερθούν στην πορεία της παρούσας εργασίας, μαζί με τον χημικό τους τύπο και τη συντόμευση από την οποία χαρακτηρίζονται.

Πίνακας 9 - Άνυδρες και ένυδρες φάσεις του BCSA, συντόμευση και χημικός τύπος

Άνυδρες και ένυδρες φάσεις του BCSA	Συντόμευση	Χημικό Τύπος
Πυριτικό τριασβέστιο (Αλίτης)	C ₃ S	3CaO·SiO ₂
Πυριτικό διασβέστιο (Μπελίτης)	C ₂ S	2CaO·SiO ₂
Αργλικό τριασβέστιο	C ₃ A	3CaO·Al ₂ O ₃
Σιδηροαργλικό τετρασβέστιο (Φερρίτης)	C ₄ AF	4CaO·Al ₂ O ₃ ·Fe ₂ O ₃
Ανυδρίτης	C\$	Ca·SO ₄
Γύψος	C\$ ₂ H	Ca·SO ₄ ·2H ₂ O
Ημι-υδρίτης	C\$H _{0,5}	Ca·SO ₄ ·1/2H ₂ O
Ανθρακικό ασβέστιο	C\$	CaO·CO ₂
Γελεμίτης	C ₄ A ₃ \$	Ca ₄ Al ₆ (SO ₄)O ₁₂
Υδροξείδιο του ασβεστίου (Πορτλαντίτης)	CH	CaO·H ₂ O
Ένυδρο πυριτικό ασβέστιο	C-S-H	3CaO·2SiO ₂ ·8H ₂ O
Ετρινγκίτης	C ₆ A\$ ₃ H ₃₂	6CaO·Al ₂ O ₃ ·3SO ₃ ·32H ₂ O
Μονοθεϊκό άλας	C ₄ A\$H ₁₂	4CaO·Al ₂ O ₃ ·SO ₃ ·12H ₂ O
Γκελενίτης	C ₂ AS	2CaO·Al ₂ O ₃ ·SiO ₂
Στρατλινγκίτης	C ₂ ASH ₈	2CaO·Al ₂ O ₃ ·SiO ₂ ·8H ₂ O
Υδροξείδιο του αλουμινίου (Γκιμπσίτης)	AH ₃	Al(OH) ₃
Ενυδατωμένο αργλικό ασβέστιο	CAH ₁₀	CaO·Al ₂ O ₃ ·10H ₂ O
Νερό	H	H ₂ O

2.3. Μηχανικές Ιδιότητες και Περιβαλλοντικό αποτύπωμα

Τα BCSA είναι τσιμέντα φιλικότερα προς το περιβάλλον σε σχέση με το OPC.^[16] Η ανάπτυξη των πρώιμων αντοχών των BCSA αποδίδεται στην γρήγορη ενυδάτωση του γελεμίτη ($C_4A_3\bar{S}$) προς σχηματισμό ετρινγκίτη $C_6A\bar{S}_3H_{32}$ (AFt), ενώ οι ύστερες αντοχές τους οφείλονται στην πιο αργή ενυδάτωση του C_2S προς σχηματισμό C-S-H.^[20-23] Οι μικρότερες ενεργειακές απαιτήσεις και οι μειωμένες εκπομπές CO_2 των BCSA μπορούν να προβλεφτούν από την ορυκτολογία τους. Οι κύριες ορυκτολογικές φάσεις των BCSA τσιμέντων είναι ο μπελίτης, ο γελεμίτης και ο φερρίτης. Η ορυκτολογία των BCSA τσιμέντων έχει σαν αποτέλεσμα την μειωμένη απαίτηση σε $CaCO_3$ καθώς και την μείωση της θερμοκρασίας παραγωγής τους στους $\sim 1250^\circ C$ από τους $\sim 1450^\circ C$ που απαιτούνται για το OPC. Η δραστική μείωση στην θερμοκρασία έψησης μειώνει σημαντικά την καταναλισκόμενη ενέργεια κατά την έψηση και οφείλεται στην μείωση του αλίτη στο κλίνκερ, ο οποίος απαιτεί θερμοκρασίες μεγαλύτερες των $1300^\circ C$ για το σχηματισμό του. Η ελάττωση του εκπεμπόμενου CO_2 αποδίδεται στη μείωση του ασβεστόλιθου από τις πρώτες ύλες, άρα και του $CaCO_3$, η οποία επίσης οφείλεται στην ελάττωση του αλίτη στο κλίνκερ. Η μείωση του ασβεστόλιθου συνεπάγεται την μείωση της ποσότητας $CaCO_3$ που διασπάται προς διοξείδιο του άνθρακα.^[20] Αξίζει, επίσης, να σημειωθεί ότι το κλίνκερ των BCSA είναι πιο εύθρυπτο από το κλίνκερ του OPC, απαιτώντας τελικά λιγότερη ενέργεια κατά την άλεσή του.

2.4. Παραγωγή BCSA (φαρίνα, κλίνκερ, τσιμέντο)

Τα στάδια παραγωγής των μπελιτικών θειοαλουμινικών τσιμέντων δεν διαφέρουν από αυτά του OPC. Οι διαφορές παρατηρούνται στις πρώτες ύλες και στην θερμοκρασία έψησης, όπως επίσης και στην ορυκτολογική σύσταση του κλίνκερ. Τα κύρια οξείδια των BCSA τσιμέντων είναι το οξείδιο του ασβεστίου (CaO), το οξείδιο του πυριτίου (SiO₂), το οξείδιο του αργιλίου (Al₂O₃), το οξείδιο του σιδήρου (III) (Fe₂O₃) και το τριοξείδιο του θείου (SO₃). Παραλαμβάνονται από αργιλοπυριτικά υλικά, ασβεστόλιθο, βωξίτη, γύψο και άλλες πρώτες ύλες πλούσιες σε αυτά τα οξείδια.^[24]

Ο σχεδιασμός του μίγματος των πρώτων υλών για τα BCSA τσιμέντα πραγματοποιείται χρήσει των τροποποιημένων εξισώσεων του Bogue:

$$\%C_4AF=3,043 (\%Fe_2O_3) \quad (1)$$

$$\%C_4A_3\hat{S}=1,995 (\%Al_2O_3)-1,273 (\%Fe_2O_3) \quad (2)$$

$$\%C_2S=2,867 (\%SiO_2) \quad (3)$$

$$\%C\hat{S}=1,700 (\%SO_3)-0,445 (\%Al_2O_3)+0,284 (\%Fe_2O_3) \quad (4)$$

$$\%C=1,000 (\%CaO)-1,867(\%SiO_2)-1,054(\%Fe_2O_3)-0,550(\%Al_2O_3)-0,700(\%SO_3) \quad (5)$$

Η ορυκτολογική σύσταση των BCSA τσιμέντων αποτελείται κυρίως από γελεμίτη σε ποσοστό 30-70% κ.β. και μπελίτη σε ποσοστό 30-50% κ.β. Στο κλίνκερ των BCSA υπάρχουν επίσης ασβεσταργλικές φάσεις, όπως είναι το αργλικό τριασβέστιο (C₃A), ο φερρίτης (C₄AF) και ο γκελενίτης (C₂AS) και γύψος στη μορφή C \hat{S} H₂, στην άνυδρη (C \hat{S}) ή στην ημιυδρική μορφή της (C \hat{S} H_{1/2}).^[25]

Η έψηση του BCSA κλίνκερ λαμβάνει χώρα στη θερμοκρασιακή περιοχή 1250-1300°C. Οι αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα κατά την έψηση προς το σχηματισμό των επιθυμητών ορυκτολογικών φάσεων παρατίθενται στον Πίνακα 10:

Πίνακας 10 – Κύριες αντιδράσεις σχηματισμού που συμβαίνουν κατά την έψηση του ΒCSA κλίνκερ και το θερμοκρασιακό εύρος στο οποίο λαμβάνουν χώρα.^[26]

Αντίδραση Σχηματισμού	Θερμοκρασία (°C)
$\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2$	900
$2\text{CaO} + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{AS}$	900-950
$3\text{CaO} + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{CaSO}_4 \rightarrow \text{C}_4\text{A}_3\hat{\text{S}}$	950-1000
$3\text{CaO} + 3\text{C}_2\text{AS} + \text{CaSO}_4 \rightarrow \text{C}_4\text{A}_3\hat{\text{S}} + 3\text{C}_2\text{S}$	1050-1150
$2\text{CaO} + \text{SiO}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{S}$	1050-1150
$3\text{CaO} + \text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{C}_3\text{A}$	900-1000
$4\text{CaO} + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{C}_4\text{AF}$	1100-1200
$2\text{C}_2\text{S} + \text{CaSO}_4 \rightarrow 2\text{C}_2\text{S}.\hat{\text{C}}\hat{\text{S}}$	1150-1250
$2\text{C}_2\text{S}.\hat{\text{C}}\hat{\text{S}} \rightarrow 2\text{C}_2\text{S} + \hat{\text{C}}\hat{\text{S}}$	1300°C

Παράλληλα με αυτές τις αντιδράσεις συμβαίνουν και άλλοι μετασχηματισμοί, όμοιοι με αυτούς που συμβαίνουν στο OPC, όπως είναι η απομάκρυνση του νερού και η μεταβολή των άμορφων SiO_2 , Al_2O_3 σε κρυσταλλικά.

Η διαδικασία παραγωγής του ΒCSA τσιμέντου ολοκληρώνεται αφού το κλίνκερ του συναλεσθεί με ποσότητα ανυδρίτη, ημιυδρίτη ή γύψο, δηλαδή $\text{C}\hat{\text{S}}\text{H}_x$, $x=0, 0.5$ ή 2 . Όπως θα αναλυθεί στη συνέχεια, η προσθήκη των $\text{C}\hat{\text{S}}\text{H}_x$ στο ΒCSA τσιμέντο είναι βασικός παράγοντας της ενυδάτωσής του.

2.5. Ενυδάτωση BCSA

2.5.1. Θεωρία της ενυδάτωσης

Η **ενυδάτωση** του τσιμέντου αποτελεί την χημική αντίδραση των δεσμών της σκόνης του τσιμέντου με το νερό. Τα συστατικά του τσιμέντου μόλις αναμιχθούν με το νερό μετατρέπονται σε μια παχύρρευστη πολτώδη μάζα, που ονομάζεται τσιμεντοκονία. Οι χημικές αντιδράσεις που συμβαίνουν κατά τη διαδικασία της ενυδάτωσης είναι περίπλοκες και διαρκούν χρόνια.^[5] Στις 28 ημέρες ενυδάτωσης οι αντιδράσεις έχουν προχωρήσει σε μεγάλο βαθμό και το τσιμέντο έχει πήξει. Το πορώδες έχει μειωθεί σημαντικά και το μεγαλύτερο μέρος του έχει καταλειφθεί από προϊόντα ενυδάτωσης.^[27] Ως αποτέλεσμα μετά τις 28 ημέρες ενυδάτωσης το τσιμέντο έχει αναπτύξει πολύ υψηλές αντοχές που θεωρείται ότι φτάνουν το 99% των αντοχών που μπορεί να πετύχει.

Είναι προφανές ότι η διαδικασία ενυδάτωσης του τσιμέντου είναι εξίσου σημαντική με την διαδικασία παραγωγής του, καθώς επηρεάζει άμεσα τις ιδιότητες του τελικού προϊόντος.^[28] Αποτελεί μια πολυπαραγοντική διαδικασία που εξαρτάται από ποικίλους παράγοντες και παραμέτρους. Τα προϊόντα της ενυδάτωσης των BCSA τσιμέντων επηρεάζονται από παράγοντες όπως είναι η **παρουσία επιπλέον \hat{S} στο σύστημα ενυδάτωσης, η πηγή προέλευσης των \hat{S} και η δραστηριότητά τους**. Τα $C\hat{S}H_x$ προστίθενται συνήθως στο κλίνκερ του BCSA τσιμέντου ως **συμπληρωματική πηγή \hat{S}** σε ποσοστό 10-25% κ.β. για βελτίωση του χρόνου πήξης, της ανάπτυξης των αντοχών και τα σταθεροποίηση του τελικού όγκου του τσιμέντου.^[25] Επιπλέον η ενυδάτωση επηρεάζεται από την **ορυκτολογική σύσταση** του τσιμέντου, την **ύπαρξη δευτερογενών φάσεων** στο τσιμέντο, και την **αναλογία νερού/τσιμέντου (w/c)**.^[28-32] Η **αναλογία νερού/τσιμέντου** είναι ένας πολύ κρίσιμος παράγοντας της διαδικασίας της ενυδάτωσης. Το νερό πρέπει να βρίσκεται σε τέτοια αναλογία με το τσιμέντο ώστε να είναι δυνατή η πλήρης ενυδάτωσή του, χωρίς να υπάρχει μεγάλη περίσσεια μετά τις 28 ημέρες ενυδάτωσης. Παράλληλα, το μίγμα που δημιουργείται κατά την ανάμιξη του νερού με το τσιμέντο πρέπει να είναι ομογενοποιημένο και εύκολα διαχειρίσιμο, ώστε να μπορεί να χρησιμοποιηθεί στις κατασκευές.^[18] Η αναλογία νερού/τσιμέντου που απαιτείται για πλήρη ενυδάτωση των φάσεων του BCSA είναι μεγαλύτερη από αυτή του OPC. Η απαίτησή του σε νερό εξαρτάται από την περιεκτικότητά του σε $C\hat{S}H_x$ και SiO_2 .^[25]

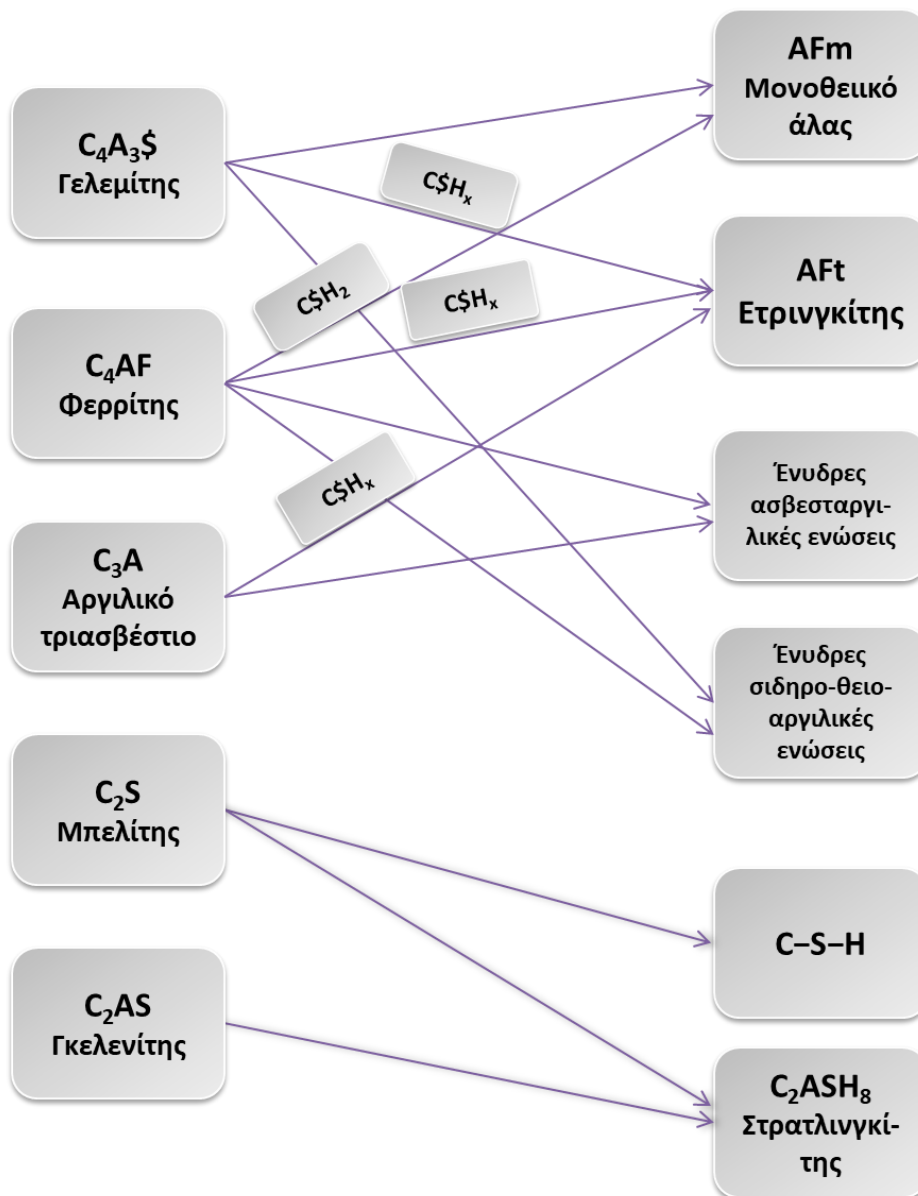
Στη συνέχεια θα γίνει εκτενής ανάλυση σε σχέση με την ενυδάτωση των κύριων ορυκτολογικών φάσεων των BCSA τσιμέντων ($C_4A_3\hat{S}$ και C_2S) και των αντοχών που προσδίδουν τα προϊόντα της ενυδάτωσης τους. Παράλληλα θα αναφερθούν οι δευτερεύουσες φάσεις των BCSA, C_3A , C_4AF και C_2AS , και οι αντιδράσεις ενυδάτωσης τους.

2.5.2. Αντιδράσεις και προϊόντα ενυδάτωσης

Στην Εικόνα 3 γίνεται μια σύνοψη της ενυδάτωσης του BCSA τσιμέντου, η οποία προκύπτει από τις αντιδράσεις ενυδάτωσης που θα αναλυθούν στην πορεία.

Άνυδρο Κλίνκερ

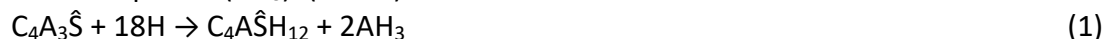
Προϊόντα Ενυδάτωσης



Εικόνα 3 - Ενυδάτωση BCSA τσιμέντου

Γελεμίτης (C₄A₃Ŝ)

Ο γελεμίτης είναι η ένωση που χαρακτηρίζει τα BCSA τσιμέντα και περιέχεται σε αυτά σε μεγάλα ποσοστά (έως και 70%). Τα προϊόντα της αντίδρασης του γελεμίτη, παρουσία μόνο νερού, είναι το μονοθειικό άλας (monosulfate) και το υδροξείδιο του αλουμινίου (AH₃). (αντ. 1) ^[25]



Το μονοθειικό άλας είναι η πιο συνηθισμένη φάση του AFm που συναντάται στο τσιμέντο. Παίρνει το όνομά του από την ύπαρξη ενός μόνο μορίου CaSO₄ στη δομή του (C₄A₃ŜH₁₂, ή αλλιώς C₃A·CaSO₄·12H₂O). Άλλες μορφές του AFm που μπορεί να συναντήσουμε στο τσιμέντο είναι τα (hemicarbonat, monocarbonat, monosulfat, Friedel's salt, hydrogarnet and siliceous hydrogarnet) ^[32]

Στη συνέχεια της παρούσας εργασίας το μονοθειικό άλας θα αναφέρεται ως AFm.

Το AFm δεν προσφέρει αντοχές στο τσιμέντο. Τα τσιμέντα με αυξημένη περιεκτικότητα σε AFm παρουσιάζουν πιο αργή ανάπτυξη των αντοχών τους και χαμηλή, τελικά, θλιπτική αντοχή. ^[31] Ο σχηματισμός του AFm αποφεύγεται όταν η ενυδάτωση του γελεμίτη συμβαίνει παρουσία θεικών. (αντ. 2) ^[25]



Στην περίπτωση αυτή εκτός από AH₃ σχηματίζεται και ετρινγκίτης (AFt). Ο ετρινγκίτης είναι η πιο χαρακτηριστική φάση ενυδάτωσης των BCSA τσιμέντων. Η αντίδραση σχηματισμού του είναι γρήγορη και για το λόγο αυτό το μεγαλύτερο ποσοστό του AFt σχηματίζεται πρώιμα. Ο ετρινγκίτης για να σχηματιστεί καταναλώνει ένα μεγάλο ποσοστό του νερού που υπάρχει στο σύστημα ενυδάτωσης. ^[33] Το AFt προσδίδει καλύτερη δομή στο τσιμέντο και υψηλές πρώιμες αντοχές στο τελικό προϊόν. ^[34] Η ταχύτερη ενυδάτωση του γελεμίτη επιτυγχάνεται παρουσία γύψου, έναντι του ανυδρίτη, λόγω της μεγαλύτερης διαλυτότητας του γύψου. Στην περίπτωση αυτή, στις πρώτες 8 ώρες της ενυδάτωσης έχει σχηματιστεί μεγαλύτερο ποσοστό AFt και το μεγαλύτερο μέρος του γελεμίτη έχει ενυδατωθεί. ^[25,35]

Μια ακόμα αντίδραση ενυδάτωσης του C₄A₃Ŝ η οποία οδηγεί στο σχηματισμό AFt είναι η αντίδραση 3:



Στην αντίδραση αυτή συμμετέχει και το CH, προϊόν άλλων αντιδράσεων που λαμβάνουν χώρα κατά την ενυδάτωση.

Ο γελεμίτης στο μεγαλύτερο ποσοστό του καταναλώνεται τις πρώτες 48 ώρες της ενυδάτωσης, προς παραγωγή AFt ή AFm, ανεξάρτητα από την ύπαρξη στο σύστημα γύψου ή ανυδρίτη (ή την απουσία αυτών). Η ενυδάτωση του γελεμίτη είναι, όπως προαναφέρθηκε, μια ταχύρυθμη, αρχικά, αντίδραση, που αποκτά σταδιακά πιο χαμηλό ρυθμό, μέχρι τις 48 ώρες ενυδάτωσης, όπου το σύστημα φτάνει σχεδόν σε ισορροπία. ^[11]

Μπελίτης (C₂S)

Ο μπελίτης, όπως προαναφέρθηκε, περιέχεται στο κλίνκερ σε ποσοστό 30-50% κ.β. Οι αντιδράσεις ενυδάτωσης του μπελίτη εξελίσσονται με αργό ρυθμό και μέχρι τις 48 ώρες ενυδάτωσης ο μπελίτης συμμετέχει ανεπαίσθητα στη διαδικασία της ενυδάτωσης.^[11] Ως αποτέλεσμα τα προϊόντα σχηματισμού του μπελίτη ορίζουν τις ύστερες αντοχές του τσιμέντου.^[36]

Βασικό προϊόν της ενυδάτωσης του μπελίτη είναι το C-S-H gel, το οποίο σχηματίζεται σύμφωνα με την γενική αντίδραση 4:

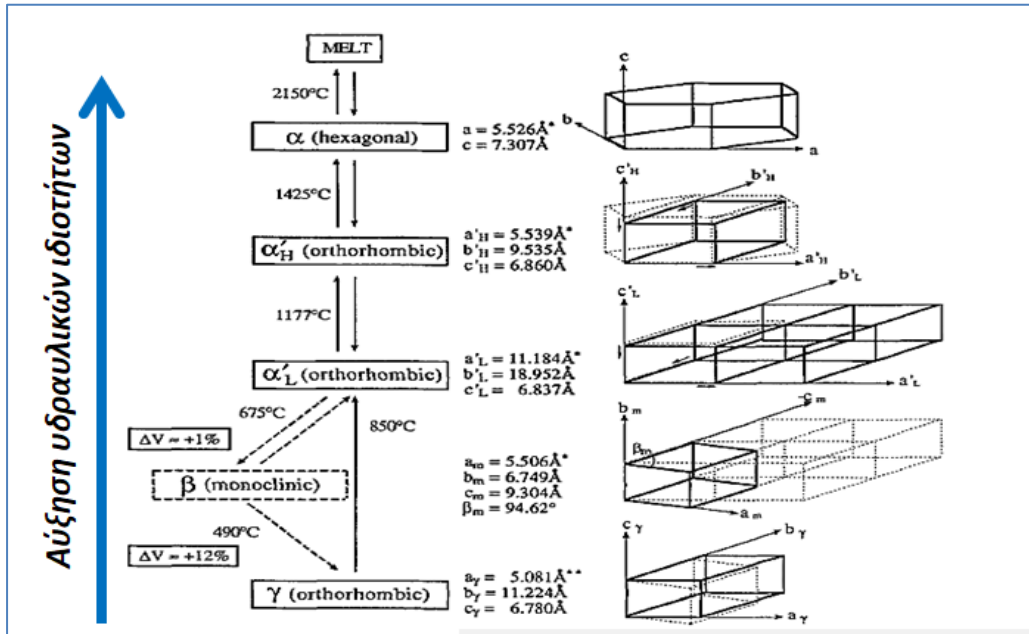


Μια ειδική μορφή της παραπάνω αντίδρασης, η οποία συχνά χρησιμοποιείται για να την έκφραση του σχηματισμού του C-S-H είναι η ακόλουθη (αντ. 5):



Το C-S-H αποτελεί ένα ασβεστοπυριτικό τζελ, ο συμβολισμός του οποίου βάσει της εξ. 5 είναι προσεγγιστικός, καθώς η ένωση που σχηματίζεται είναι μη στοιχειομετρική. Στην πράξη περισσότερα από ένα C-S-H σχηματίζονται κατά την διαδικασία της ενυδάτωσης, δηλαδή το C-S-H βρίσκεται σε μια ποικιλία από μορφές όπως ιώδη σωματίδια, κυψελίδες, επίπεδα σωματίδια και ακανόνιστους κόκκους.^[37]

Το C-S-H είναι η ένωση που προσδίδει στο τσιμέντο τις υψηλές ύστερες αντοχές του. Για την αύξηση των υδραυλικών ιδιοτήτων του μπελίτη είναι σημαντικό να ληφθούν υπόψη οι διαφορετικές κρυσταλλικές δομές του. Το C₂S απαντάται σε πέντε διαφορετικές δομές (α-εξαγωνικός, α'-ορθορομβικός, α''-ορθορομβικός, β-μονοκλινής και γ-ορθορομβικός). Η αύξηση της υδραυλικής του ικανότητας ανάλογα με την δομή στην οποία βρίσκεται απεικονίζεται στην Εικόνα 4:



Εικόνα 4 - Αύξηση της υδραυλικής ικανότητας του μπελίτη ανάλογα με την δομή στην οποία βρίσκεται. [36]

Ο σχηματισμός της κάθε δομής εξαρτάται από τη θερμοκρασία έψησης του κλίνκερ αλλά και από την ταχύτητα ψύξης του. Στόχος κατά την παραγωγή των BCSA τσιμέντων είναι ο σχηματισμός της β-δομής του μπελίτη (β-C₂S) και η αποφυγή της γ-δομής. Ο β-C₂S προσδίδει υψηλές ύστερες αντοχές στο τσιμέντο κατά την ενυδάτωση, ενώ ο γ-C₂S είναι ανενεργός, δηλαδή δεν έχει υδραυλικές ικανότητες. Η σταθεροποίηση του β-C₂S μετά την ολοκλήρωση της έψησης, και η αποφυγή σχηματισμού γ-C₂S, επιτυγχάνεται με ταχεία ψύξη του κλίνκερ. [8,38]

Εκτός από C-S-H, ο μπελίτης ενεργοποιεί το σχηματισμό του στρατλινγκίτη, εάν ενυδατωθεί παρουσία AH₃. (αντ. 6)



Τα BCSA τσιμέντα με μεγάλη περιεκτικότητα σε στρατλινγκίτη αναπτύσσουν πιο χαμηλές αντοχές, σε σύγκριση με τα BCSA που είναι πλούσια σε AFt και C-S-H. [18] Ωστόσο, έχει βρεθεί πως σε BCSA που υπολείπονται σε γύψο, ο στρατλινγκίτης ενδέχεται να συμβάλλει σημαντικά και θετικά στις ύστερες αντοχές του τελικού προϊόντος. [39]

Αργιλικό Τριασβέστιο (C₃A)

Το αργιλικό τριασβέστιο όταν ενυδατώνεται μόνο παρουσία νερού ενεργοποιεί τις αντιδράσεις σχηματισμού της AFm φάσης C₄AH₁₃ και του C₂AH₈, (αντ. 7):



Παρουσία γύψου, η ενυδάτωση του C₃A χωρίζεται στα δύο στάδια που υποδηλώνουν οι αντιδράσεις 8 και 9:



Από την αντ. 8 φαίνεται πως παρουσία γύψου το C₃A ενυδατώνεται προς AFt και συγκεκριμένα προς ετρινγκίτη. Το δεύτερο στάδιο (αντ. 9) ενεργοποιείται όταν η πηγή $\hat{\text{S}}$ εκλείψει και ξεκινά να σχηματίζεται μονοθεϊκό άλας (AFm).^[40]

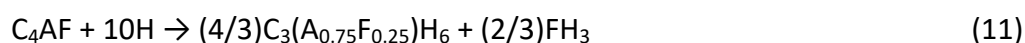
Φερρίτης (C₄AF)

Ο φερρίτης εμφανίζεται στα μπελιτικά θειοαλουμινικά τσιμέντα που είναι πλούσια σε σίδηρο. Η ενυδάτωση της φάσης του φερρίτη έχει μελετηθεί εκτενώς. Τα προϊόντα των αντιδράσεων ενυδάτωσης είναι διαφορετικές μορφές AFt και AFm, C₃AH₆, FH₃ και CH. Όπως θα φανεί στην πορεία, το FH₃ υπάρχει ως προϊόν όλων των αντιδράσεων ενυδάτωσης του C₄AF και αποτελεί ένα άμορφο τζελ που περιέχει σίδηρο.

Παρουσία μόνο νερού η ενυδάτωση του C₄AF μοιάζει με την ενυδάτωση του C₃A στην αντίστοιχη περίπτωση. Παράγεται, δηλαδή, μια ενυδατωμένη ασβεσταργλική φάση, η οποία, στην περίπτωση της ενυδάτωσης του C₄AF, αφορά στην πιο συνηθισμένη μορφή hydrogarnet, το C₃AH₆ (αντ. 10).

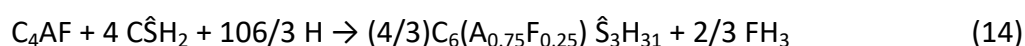
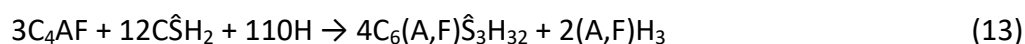
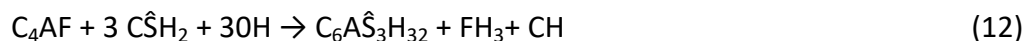


Εάν το C₃AH₆ ενωθεί με τον σίδηρο η αντίδραση γράφεται με τον εξής τρόπο (αντ. 11):

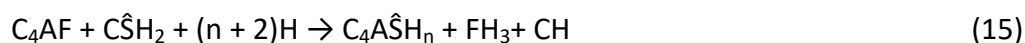


Παρουσία γύψου, η συμπεριφορά του C₄AF είναι πάλι όμοια με αυτή του C₃A, καθώς σχηματίζονται διαφορετικές δομές AFt και AFm.

Το AFt που σχηματίζεται θα βρεθεί ή με τη μορφή του ετρινγκίτη ή του AFt με σίδηρο (iron-bearing AFt), βάσει των αντιδράσεων 12 και 13-14, αντίστοιχα:



Διαφορετικές μορφές AFm σχηματίζονται εάν υπάρχει διαθέσιμος γύψος για να ενεργοποιηθεί η αντίδραση 15: ^[41]



Γκελενίτης (C₂AS)

Η αντίδραση της ενυδάτωσης του γκελενίτη δεν επηρεάζεται από άλλες φάσεις. Πραγματοποιείται μόνο παρουσία νερού και ως προϊόν της αντίδρασης σχηματίζεται ο στρατλινγκίτης^[42] (αντ. 16).



Όπως προαναφέρθηκε, ο ετρινγκίτης προσδίδει υψηλές πρώιμες αντοχές στο τσιμέντο, ενώ ο στρατλινγκίτης και οι διάφορες μορφές του AFm δεν ωφελούν το τελικό προϊόν. Βάσει όλων των παραπάνω αντιδράσεων ενυδάτωσης και των προϊόντων σχηματισμού τους, είναι φανερό η σημασία των ξ στο σύστημα ενυδάτωσης των BCSA, καθώς απουσία γύψου ή ανυδρίτη ευνοείται η ανάπτυξη δομών AFm, C₂ASH₈, C₃AH₆ και C₂AH₈.

Τοποθέτηση Προβλήματος

Οι ανθρωπογενείς εκπομπές CO₂ και η ενεργειακή κατανάλωση που προκαλούνται παγκοσμίως από την παραγωγή του τσιμέντου αυξάνονται συνεχώς. Το περιβαλλοντικό αποτύπωμα που προκαλείται από τις τσιμεντοβιομηχανίες έχει αποτελέσει το έναυσμα για τον ερευνητικό τομέα να στραφεί στην ανάπτυξη καινοτόμων τσιμέντων. Μία πολλά υποσχόμενη εναλλακτική αποτελούν τα μπελιτικά θειοαλουμινικά τσιμέντα. Η έρευνα για τον συγκεκριμένο τύπο τσιμέντου βρίσκεται σε εξέλιξη εδώ και μερικές δεκαετίες, ωστόσο οι μόνες χώρες στις οποίες παράγονται και χρησιμοποιούνται σε μεγάλη κλίμακα είναι η Κίνα και οι ΗΠΑ. Όσον αφορά την Ελλάδα, η χρήση των BCSA δεν προβλέπεται από τα ευρωπαϊκά πρότυπα στα οποία εναρμονίζεται η χώρα. Η νομοθεσία που σχετίζεται με την παραγωγή τσιμέντου και σκυροδέματος είναι ιδιαίτερα αυστηρή, καθώς σχετίζεται άμεσα με την ασφάλεια και υγιεινή όλων των πολιτών. Για το λόγο αυτό, η έρευνα για τα «πράσινα» μπελιτικά θειοαλουμινικά τσιμέντα συνεχίζεται.

Σκοπός της παρούσας εργασίας είναι η μελέτη της ενυδάτωσης διαφορετικών BCSA τσιμέντων. Το **πρώτο στάδιο** της μελέτης αφορά στην παραγωγή BCSA κλίνκερ με έψηση σε διαφορετικές θερμοκρασίες και μελέτη της επίδρασης της θερμοκρασίας έψησης στην ορυκτολογική σύσταση του κλίνκερ. Το **δεύτερο στάδιο** αποτελεί η μελέτη της ενυδάτωσης των τσιμέντων που θα παραχθούν, η οποία πραγματοποιείται χρήση του προγράμματος υπολογιστικής προσομοίωσης GEMS. Η υπολογιστική προσομοίωση προσφέρει τη δυνατότητα μελέτης ποικίλων παραγόντων και παραμέτρων χωρίς να υπάρχει σπατάλη φυσικών πόρων. Με τον τρόπο αυτό προσομοιώνεται η ενυδάτωση των διαφορετικών BCSA τσιμέντων για διαφορετικές αναλογίες νερού/τσιμέντου αλλά και για δύο διαφορετικά συμπληρωματικά υλικά, τη γύψο και τον ανυδρίτη. Το **τελικό στάδιο** της εργασίας είναι η εργαστηριακή παραγωγή σκυροδέματος BCSA σύμφωνα με τις προβλέψεις της προσομοίωσης. Η παραγωγή πραγματοποιείται βάσει του βέλτιστου μοντέλου που θα βρεθεί από την υπολογιστική μελέτη με στόχο την σύνθεση ενός βελτιωμένου προϊόντος και τον προσδιορισμό των μηχανικών ιδιοτήτων του με βάση το πρότυπο EN 196-1 προς εξαγωγή συμπερασμάτων για τα συγκεκριμένα τσιμέντα και για το λογισμικό προσομοίωσης GEMS.

Μέρος Β – Πειραματικό Μέρος

3. Σχεδιασμός μίγματος Α' υλών

Οι πρώτες ύλες που χρησιμοποιήθηκαν στο μίγμα της φαρίνας ήταν ασβεστόλιθος, σχιστόλιθος, γύψος, βωξίτης και χαμηλής μεταλλουργικής αξίας διασπορικός βωξίτης (Low-Grade, LG).

Ο σχεδιασμός του μίγματος πρώτων υλών έγινε με τη βοήθεια των τροποποιημένων εξισώσεων του Bogue (εξ. 5-9), έχοντας ως στόχο την παραγωγή κλίνκερ με περιεκτικότητα 40% σε μπελίτη και 40% σε γελεμίτη.

$$\%C_4AF = 3.04(\%Fe_2O_3) \quad (5)$$

$$\%C_4A_3\hat{S} = 1.99(\%Al_2O_3) - 1.27(\%Fe_2O_3) \quad (6)$$

$$\%C_2S = 2.88 (\%SiO_2) \quad (7)$$

$$\%C\hat{S} = 1.70(\%SO_3) - 0.44(\%Al_2O_3) + 0.28(Fe_2O_3) \quad (8)$$

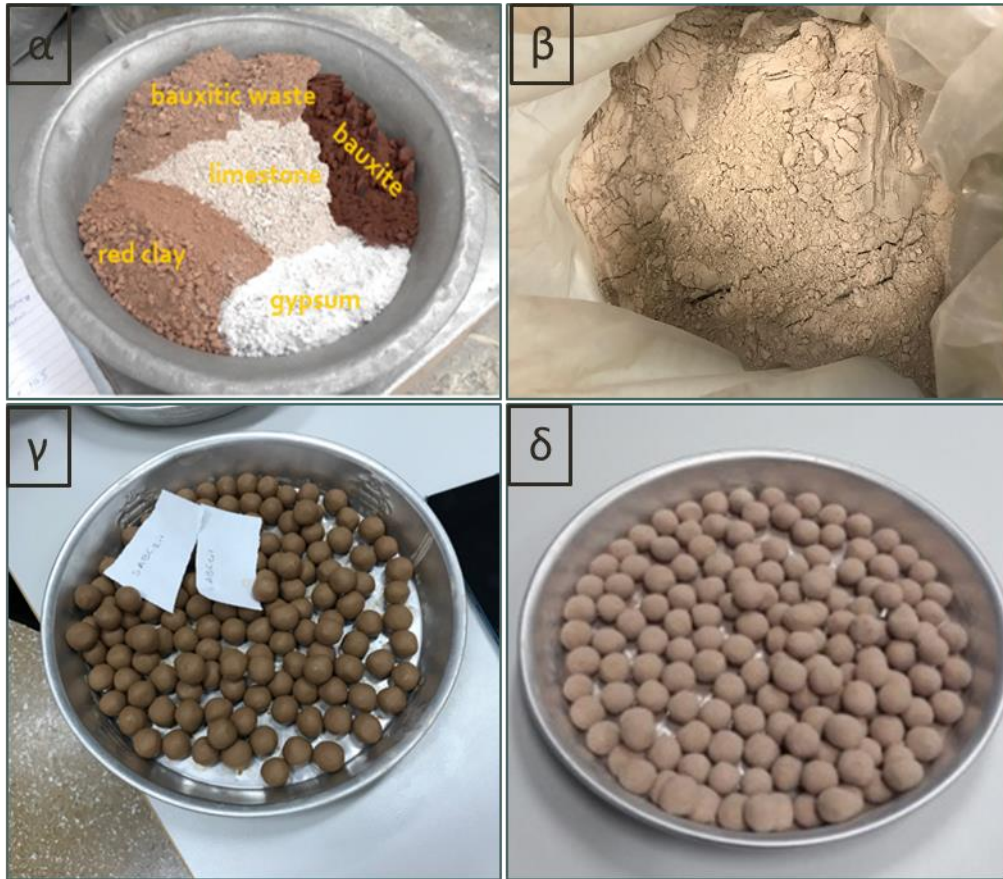
$$\%C = 1.00(\%CaO) - 1.88(\%SiO_2) - 1.05(\%Fe_2O_3) - 0.55(\%Al_2O_3) - 0.70(\%SO_3) \quad (9)$$

Η περιεκτικότητα των κύριων οξειδίων στις πρώτες ύλες όπως και το μίγμα των πρώτων υλών, όπως σχεδιάστηκε από τις τροποποιημένες εξισώσεις του Bogue, καταγράφονται στον Πίνακα 11. Οι αλεσμένες πρώτες ύλες πριν αναμιχθούν απεικονίζονται στην Εικόνα 5,α και το ομογενοποιημένο μίγμα φαίνεται στην Εικόνα 5,β.

Οι πρώτες ύλες αναμίχθηκαν με νερό προς σχηματισμό πέλετ (pellets), οι οποίες στη συνέχεια ξηράθηκαν στους 60°C (Εικόνα 5, γ και δ, αντίστοιχα). Τα πέλετ είναι μικρά σφαιρίδια που κατασκευάζονται για να εξασφαλισθεί ομοιόμορφη κατανομή θερμότητας στο φούρνο κατά την έψηση, αλλά και για λόγους ασφαλείας, καθώς το αλεσμένο μίγμα της φαρίνας είναι δύσκολο διαχειρίσιμο στις υψηλές θερμοκρασίες της έψησης.

Πίνακας 11 - Η περιεκτικότητα των κύριων οξειδίων στις πρώτες ύλες και η περιεκτικότητα του μίγματος των πρώτων υλών, σύμφωνα με τις τροποποιημένες εξισώσεις του Bogue

Κύρια οξείδια	Ποσοστό (%)	Πρώτη ύλη	Περιεκτικότητα (%)
CaO	48.11	Ασβεστόλιθος	49.00%
SiO ₂	13.78	Σχιστόλιθος	13.00%
Al ₂ O ₃	23.29	Γύψος	8.00%
Fe ₂ O ₃	5.63	Βωξίτης	10.00%
SO ₃	5.23	LG Βωξίτης	20.00%
TiO ₂	3.96		



Εικόνα 5 – (α) Πρώτες ύλες, (β) Μίγμα πρώτων υλών (φαρίνα), (γ) Πέλετ φαρίνας, (δ) Ξηρά πέλετ

4. Έψηση – Παραγωγή κλίνκερ

Τα μπελιτικά θειοαλουμινικά τσιμέντα παράγονται στο θερμοκρασιακό εύρος 1250-1350°C. Στη συγκεκριμένη εργασία πραγματοποιήθηκαν εψήσεις σε τέσσερις διαφορετικές θερμοκρασίες μέσα σε αυτό το θερμοκρασιακό εύρος, στους 1270, 1300, 1320 και 1340°C. Όπως θα αναλυθεί στην παράγραφο 4.1 η θερμοκρασία έψησης επιδρά στην ανάπτυξη της μικροδομής του τελικού προϊόντος, επομένως, από τη διαδικασία τη έψησης προέκυψαν τέσσερα κλίνκερ διαφορετικής ορυκτολογίας. Οι τέσσερις ορυκτολογίες χρησιμοποιήθηκαν κατά την υπολογιστική προσομοίωση για την πρόβλεψη των προϊόντων της ενυδάτωσης του κάθε κλίνκερ.

Το προφίλ που χρησιμοποιήθηκε κατά την έψηση ήταν το εξής:

- Θέρμανση έως τους 1000°C με ρυθμό 15°C/min
- Πλατό για 30min στους 1000°C
- Θέρμανση έως την τελική θερμοκρασία με ρυθμό 6°C/min
- Πλατό για 40min στην τελική θερμοκρασία

Την έψηση ακολούθησε η ταχεία ψύξη των κλίνκερ, ώστε να εξασφαλισθεί η σταθεροποίηση της μικροδομής τους. Στην Εικόνα 6 φαίνεται (α) το κλίνκερ τη στιγμή που ολοκληρώνεται η διαδικασία της έψησης, (β) η διαδικασία της ψύξης του κλίνκερ και (γ,δ) το τελικό προϊόν της έψησης, πριν αυτό αλεσθεί.

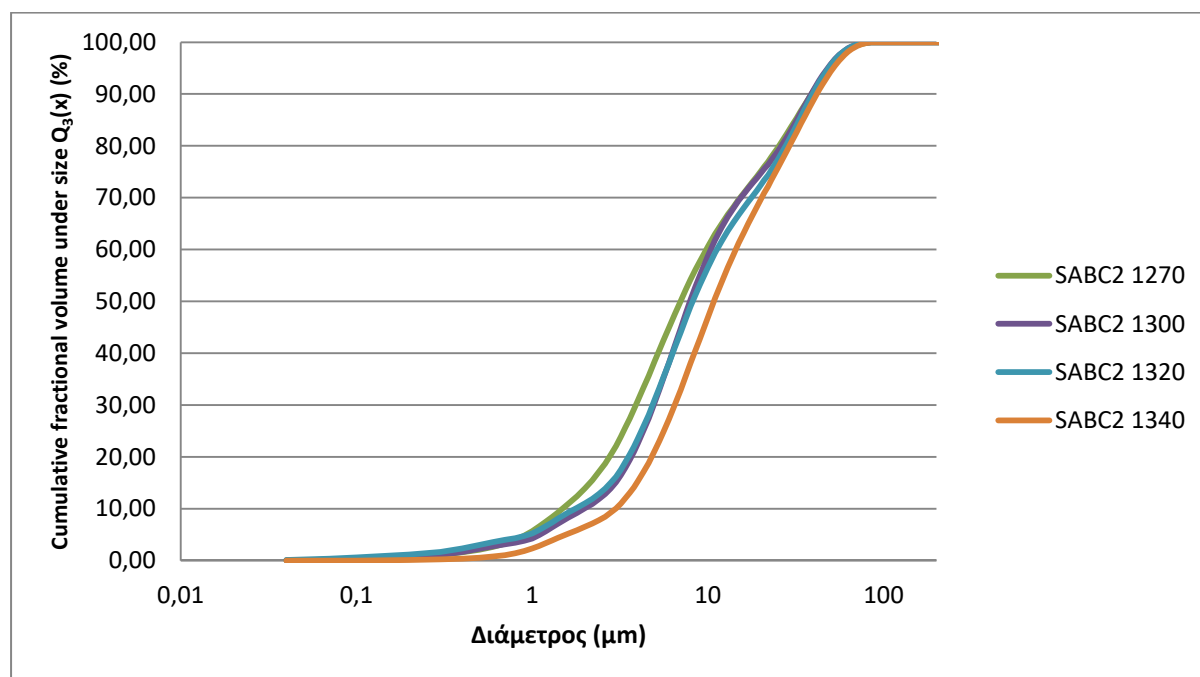


Εικόνα 6 - (α) Το κλίνκερ τη στιγμή που ολοκληρώνεται η διαδικασία της έψησης, (β) ψύξης του κλίνκερ (γ,δ) το τελικό προϊόν της έψησης (κλίνκερ), πριν την άλεση.

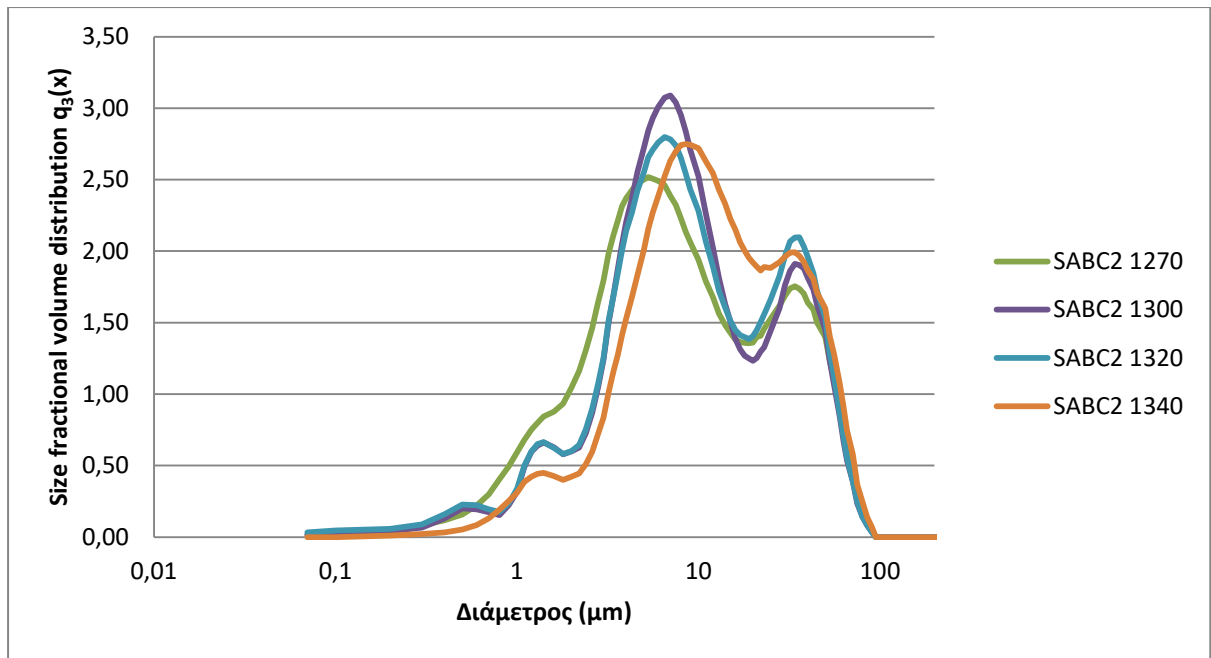
5. Άλεση κλίνκερ

Η άλεση πραγματοποιήθηκε στις εγκαταστάσεις του εργοστασίου TITAN AE στο Καμάρι, με χρήση δισκόμυλου. Η διαδικασία που ακολουθήθηκε ήταν άλεση 100g κλίνκερ για 5 λεπτά και στη συνέχεια κοσκίνισμα σε κόσκινο διαμέτρου 45 μ m. Το υπολειπόμενο κλίνκερ αλέσθηκε για 3 λεπτά μέχρι να φτάσει την επιθυμητή κοκκομετρία.

Τελικά, επετεύχθη κοκκομετρία μικρότερη των 45 μ m σε ποσοστό 92-93% για όλα τα δείγματα. Ο προσδιορισμός της κατανομής του μεγέθους των σωματιδίων προσδιορίστηκε με κοκκομετρική ανάλυση PSD CilasLaser (σκέδαση λέιζερ), τα αποτελέσματα της οποίας φαίνονται στα Διαγράμματα 3 και 4. Όπως, αναφέρθηκε και στην παράγραφο 1.2.4 η κοκκομετρία είναι ιδιαίτερα σημαντική, καθώς επιδρά άμεσα στην ποιότητα του τσιμέντου. Η ομοιογένεια στην κοκκομετρία των τεσσάρων κλίνκερ ήταν ένας ακόμα κρίσιμος παράγοντας, ώστε τα αποτελέσματα των τελικών αντοχών να είναι συγκρίσιμα.



Διάγραμμα 3 - Κατανομή μεγέθους σωματιδίων



Διάγραμμα 4 - Κατανομή μεγέθους σωματιδίων

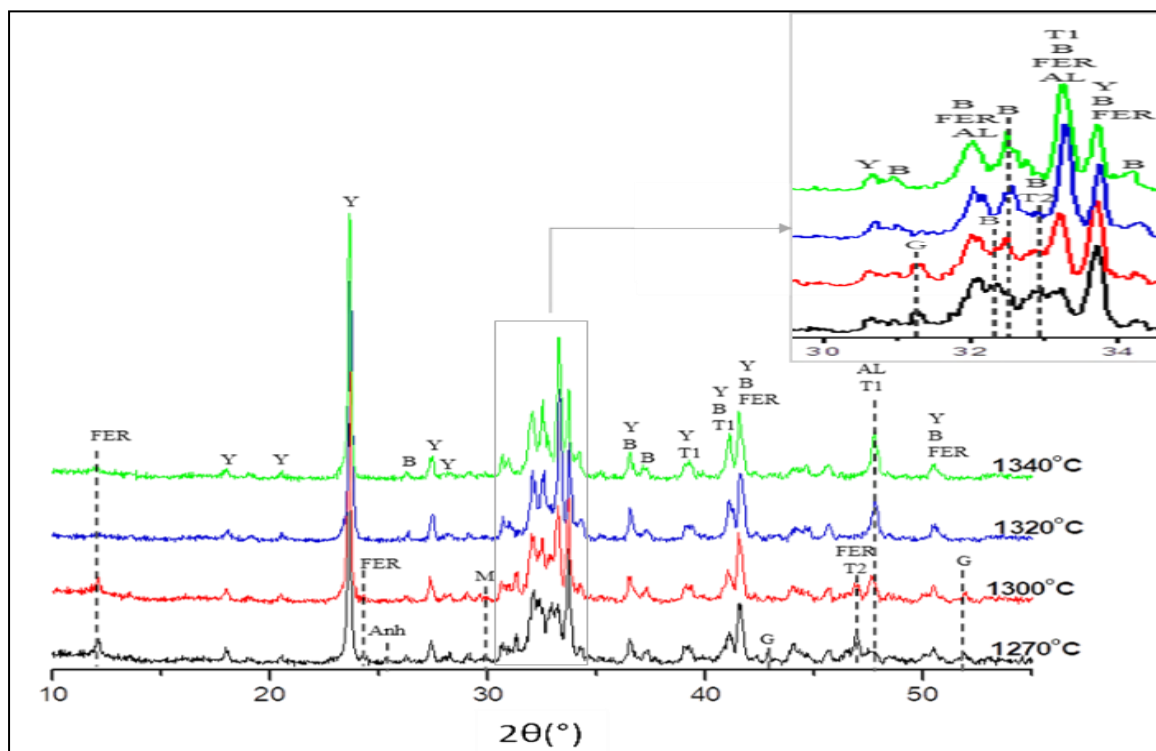
Εικόνες από τα αλεσμένα κλίνκερ παρατίθεται παρακάτω (Εικόνα 7). Μακροσκοπικά αυτό που παρατηρείται είναι διαφορά στο χρώμα των κλίνκερ, το οποίο αλλάζει για κάθε θερμοκρασία έψησης. Πιο συγκεκριμένα, το κλίνκερ που παρασκευάστηκε στην χαμηλότερη θερμοκρασία (1270°C) έχει πιο ανοιχτό χρώμα, ενώ με την αύξηση της θερμοκρασίας έψησης το χρώμα του κλίνκερ γίνεται πιο σκούρο.



Εικόνα 7 – Τα τέσσερα διαφορετικά κλίνκερ που παράχθηκαν με την έψηση στους 1270, 1300, 1320 και 1340°C μετά την διαδικασία της άλεσης.

6. Χαρακτηρισμός Κλίνκερ - Ποιοτική και Ημιποσοτική ανάλυση (XRD/QXRD, μέθοδος Rietveld)

Η ορυκτολογική ανάλυση των παραγόμενων κλίνκερ πραγματοποιήθηκε με περιθλασιμετρία ακτίνων Χ (XRD/QXRD, D5000 Siemens). Στο Διάγραμμα 5 παρουσιάζονται τα διαγράμματα XRD των κλίνκερ που παρήχθησαν στους 1270°C, 1300°C, 1320°C και 1340°C για διάρκεια έψησης 30 min.



Διάγραμμα 5 - Διαγράμματα XRD των παραγόμενων κλίνκερ σε θερμοκρασία 1270°C, 1300°C, 1320°C και 1340°C και διάρκεια έψησης 30 min (Y: C₄A₃S̄, B: C₂S, FER: C₄AF, T1: CaTiO₃, T2: Ca₃Fe₂TiO₈, G: C₂AS, AL: C₃A, Anh: C₂S̄, M: C₁₂A₇).

Η ημιποσοτική ανάλυση της ορυκτολογίας στα φάσματα XRD πραγματοποιήθηκε με τη μέθοδο Rietveld, με τη χρήση του λογισμικού TOPAS® (Bruker-AXS). Τα αποτελέσματα της ημιποσοτικής ανάλυσης παρουσιάζονται στον Πίνακα 12 μαζί με τις εκτιμώμενες ορυκτολογικές φάσεις όπως αυτές είχαν προβλεφθεί από τις τροποποιημένες εξισώσεις του Bogue.

Πίνακας 12 - Εκτιμώμενες ορυκτολογικές φάσεις στο κλίνκερ βάσει των τροποποιημένων εξισώσεων του Bogue και ημιοσοτική ανάλυση ορυκτολογικών φάσεων των κλίνκερ για τις τέσσερις θερμοκρασίες έψησης, % κ.β.

Ορυκτολογικές Φάσεις	Ποσοστό (% κ.β.)				
	Εκτιμώμενες ορυκτολογικές φάσεις	1270 °C	1300 °C	1320 °C	1340 °C
C ₂ S	39.1	41.02	39.57	43.04	44.23
C ₄ A ₃ S̄	38.7	31.48	33.97	37.24	34.57
C ₄ AF	17.0	15.9	11.64	3.53	4.78
C ₃ A	-	1.74	2.53	4.32	3.46
CT	-	4.63	6.76	11.87	12.96
C ₂ AS	-	5.23	5.53	0.00	0.00

Παρατηρώντας τις τιμές του Πίνακα 12 εξάγουμε διάφορα συμπεράσματα για την επίδραση της θερμοκρασίας έψησης στη μικροδομή του κλίνκερ. Με την αύξηση της θερμοκρασίας έψησης παρατηρείται η αύξηση της ποσότητας του μπελίτη στο κλίνκερ, η οποία όμως παραμένει στα ίδια επίπεδα με την εκτιμώμενη τιμή ~40% κ.β. Η περιεκτικότητα του γελεμίτη ήταν για όλες τις θερμοκρασίες έψησης μικρότερη από την αναμενόμενη. Παρατηρείται ότι η ποσότητά του αυξάνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας έψησης, έως τους 1320°C, όπου πλησιάζει την αναμενόμενη περιεκτικότητα, και στη συνέχεια η ποσότητά του μειώνεται. Η μείωση που παρατηρείται μπορεί να οφείλεται στη μερική διάσπασή του προς C₃A και SO₂. Εκτός από τις αναμενόμενες φάσεις (C₂S, C₄A₃S̄ και C₄AF), ταυτοποιήθηκαν επίσης ο γκελενίτης, το αργιλικό τριασβέστιο και ο περοβσκίτης. Η παρουσία του περοβσκίτη δικαιολογείται από την ύπαρξη του TiO₂ στις πρώτες ύλες, ο οποίος αυξάνεται στις μεγαλύτερες θερμοκρασίες έψησης. Οι διαφορές που υπάρχουν μεταξύ των αποτελεσμάτων που λαμβάνονται από τις εξισώσεις του Bogue και τη μέθοδο Rietveld αποδίδονται στο γεγονός ότι οι εξισώσεις του Bogue βασίζονται σε ιδανική στοιχειομετρία για τις φάσεις του κλίνκερ και αφορούν πλήρεις αντιδράσεις. Η σημασία της ποσοτικοποίηση με το λογισμικό TOPAS είναι μεγάλη καθώς μας δίνει τα δεδομένα εισαγωγής για το πρόγραμμα της μοντελοποίησης. Εύκολα συμπεραίνεται πως η διαφορετική ορυκτολογία που παρουσιάζουν τα τέσσερα κλίνκερ αναμένεται να επηρεάσει τη διαδικασία της ενυδάτωσης.

7. Υπολογιστική προσομοίωση

7.1. Το λογισμικό GEMS – Τι είναι και τι μελετά

Το λογισμικό GEMS (Gibbs Energy Minimization Software) αναπτύχθηκε το 1996 από ερευνητές του Paul Scherrer Institut και του πανεπιστημίου ETH της Ζυρίχης. Είναι ένα πρόγραμμα ελεύθερο προς χρήση για εκπαιδευτικούς και ερευνητικούς σκοπούς το οποίο εκτελεί υπολογιστική προσομοίωση της ενυδάτωσης του τσιμέντου, βάσει των κινητικών εξισώσεων και του θερμοδυναμικού μοντέλου της ενυδάτωσης.

Κατά την διαδικασία της ενυδάτωσης του τσιμέντου συμβαίνουν πολλαπλές αντιδράσεις. Η κάθε ορυκτολογική φάση του τσιμέντου που ενυδατώνεται καταναλώνει διαφορετική ποσότητα νερού και η πορεία της κάθε αντίδρασης ακολουθεί ξεχωριστό ρυθμό. Για το λόγο αυτό είναι δύσκολο να προβλεφθούν τα προϊόντα και η σύσταση ενός πλήρως ενυδατωμένου τσιμέντου. Στην προσπάθεια να μελετήσουμε νέα τσιμέντα, με διαφορετική ορυκτολογία και συμπεριφορά από το μέχρι σήμερα γνωστό τσιμέντο Portland, η πρόβλεψη της σύστασης του τελικού προϊόντος είναι ιδιαίτερα σημαντική. Το λογισμικό GEMS αποτελεί ένα χρήσιμο εργαλείο που εξυπηρετεί αυτό το σκοπό.

Ως δεδομένα στο πρόγραμμα εισάγονται η ορυκτολογία του προς μελέτη τσιμέντου και η αναλογία νερού/τσιμέντου. Η προσομοίωση της ενυδάτωσης γίνεται συναρτήσει κάποιου πρόσθετου υλικού. Τα πρόσθετα που επιλέγονται είναι, μεταξύ άλλων, η γύψος, ο ανυδρίτης, η ιπτάμενη τέφρα και η σκωρία υψικαμίνου. Η προσομοίωση εξάγει τις ποσότητες των πλήρως ενυδατωμένων φάσεων (κατά βάρος και κατά όγκο) του τσιμέντου για διαφορετικά ποσοστά του πρόσθετου υλικού.

7.2. Δεδομένα εισαγωγής - Επιλογή παραμέτρων προσομοίωσης

Στη συγκεκριμένη εργασία το πρόγραμμα GEMS χρησιμοποιήθηκε για την προσομοίωση της ενυδάτωσης των τεσσάρων BCSA κλίνκερ που παράχθηκαν πειραματικά. Ως δεδομένο εισαγωγής στο πρόγραμμα χρησιμοποιήθηκε η ορυκτολογία των κλίνκερ, η οποία προσδιορίστηκε ποιοτικά και ημιποσοτικά, χρήσει του XRD/QXRD και της μεθόδου Rietveld. Η προσομοίωση πραγματοποιήθηκε για δύο διαφορετικά πρόσθετα και για τρεις διαφορετικές αναλογίες νερού/τσιμέντου και οι λόγοι για τους οποίους έγινε η επιλογή των συγκεκριμένων παραμέτρων εξηγούνται παρακάτω.

α) Πρόσθετα υλικά

Τα πρόσθετα υλικά χρησιμοποιήθηκαν για να αυξήσουν την περιεκτικότητά του τσιμέντου σε θειικά, που είναι απαραίτητα για την ενυδάτωση των BCSA τσιμέντων. Η πιο συνηθισμένη πηγή θειικών είναι η γύψος, η οποία μπορεί να χρησιμοποιηθεί και στην ημιυδρική μορφή της. Πηγή θειικών μπορεί επίσης να αποτελέσει και η άνυδρη μορφή της γύψου, ο ανυδρίτης, ο οποίος απαντάται ως παραπροϊόν διαφόρων βιομηχανικών διαδικασιών.^[2] Στη συγκεκριμένη μελέτη ως πρόσθετα υλικά χρησιμοποιήθηκαν η γύψος ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) και ο ανυδρίτης (CaSO_4) σε ποσοστά 0-100% κ.β.

β) Αναλογία νερού/τσιμέντου

Τα BCSA τσιμέντα βρίσκονται ακόμα σε ερευνητικό στάδιο και δεν υπάρχει πρότυπη αναλογία νερού/τσιμέντου για την ενυδάτωσή τους. Το πρότυπο για το τσιμέντο Portland ορίζει αναλογία w/c:0.5. Βάσει αυτού επιλέχθηκαν οι αναλογίες 0.4, 0.5 και 0.6 για την προσομοίωση της ενυδάτωσης των τσιμέντων που παράχθηκαν.

Είναι σημαντικό να αναφερθεί ότι ως σύστημα τσιμέντου ορίζεται το κλίνκερ μαζί με το πρόσθετο υλικό. Επομένως, η αναλογία νερού/τσιμέντου αφορά στο νερό ως προς τη συνολική ποσότητα κλίνκερ και συμπληρωματικού υλικού.

Η προσομοίωση πραγματοποιήθηκε, κατά μάζα και κατά όγκο, για 24 συστήματα ενυδάτωσης (A-X), τα οποία για καλύτερη κατανόηση της μελέτης παρατίθενται και κατονομάζονται στον Πίνακα 13.

Πίνακας 13 – Συγκεντρωτικός πίνακας όλων των συστημάτων που μελετήθηκαν

T (°C)	1270			1300			1320			1340		
w/c	0.4	0.5	0.6	0.4	0.5	0.6	0.4	0.5	0.6	0.4	0.5	0.6
Γύψος	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L
Ανυδρίτης	M	N	O	P	Q	R	S	T	U	V	W	X

7.3. Γενικά αποτελέσματα υπολογιστικής προσομοίωσης

Τα αποτελέσματα της υπολογιστικής προσομοίωσης παρατίθενται σε διαγράμματα φάσεων στο Παράρτημα 1 κατά μάζα (α) και κατά όγκο (β) με ονοματολογία που συμφωνεί με τον Πίνακα 13.

Στη συνέχεια παρατίθεται ενδεικτικά το Σχήμα Α,α, το οποίο αποτελεί το διάγραμμα φάσεων που αφορά στην μεταβολή της μάζας των ενυδατωμένων φάσεων του δείγματος 1270°C_w/c:0.4 συναρτήσει του ποσοστού γύψου στο σύστημα και το Σχήμα Α,β, στο οποίο φαίνεται η μεταβολή του όγκου των ενυδατωμένων φάσεων συναρτήσει του ποσοστού ανυδρίτη στο σύστημα.

Βάσει των δύο διαγραμμάτων θα γίνει ένας γενικός σχολιασμός για όλα τα διαγράμματα. Ποιοτικά, όλα τα διαγράμματα έχουν παρόμοια μορφή η οποία θα αναλυθεί στη συνέχεια.

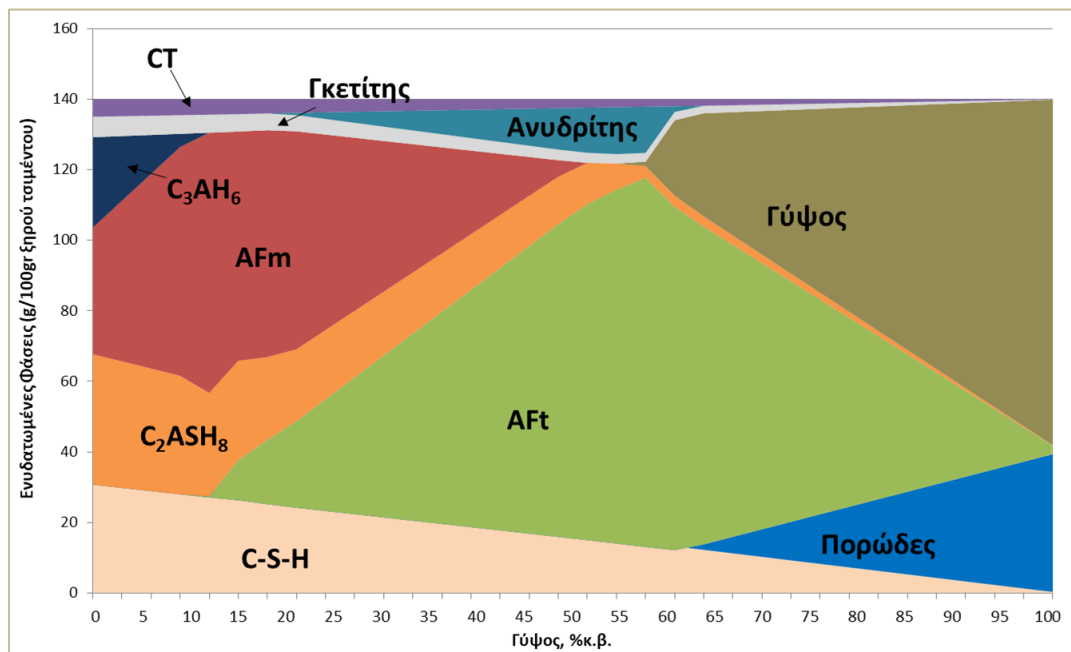
Ο οριζόντιος άξονας σε κάθε διάγραμμα (μάζας ή όγκου) αφορά στο ποσοστό του πρόσθετου υλικού, δηλαδή στο ποσοστό γύψου ή ανυδρίτη, στο τσιμέντο. Η μοντελοποίηση έγινε για ποσοστά από 0-100%. Είναι προφανές ότι η προσομοίωση έγινε για την πρόβλεψη των ενυδατωμένων φάσεων διαφόρων BCSA τσιμέντων. Επομένως, για να μην χαθεί ο χαρακτήρας και οι ιδιότητες του συστήματος, ως σύστημα τσιμέντου, είναι προφανές ότι τα αποτελέσματα για μεγάλα ποσοστά συμπληρωματικών υλικών δεν έχουν αξία. Όπως φαίνεται και από τα διαγράμματα φάσεων, για ποσοστό γύψου ή ανυδρίτη μεγαλύτερο του 50%, όλα τα συστήματα αποτελούνται κυρίως από γύψο και από μειούμενες ποσότητες C-S-H, νερού και ετρινγκίτη. Βάσει αυτής της παρατήρησης, η περεταίρω επεξεργασία των αποτελεσμάτων θα γίνει για ποσοστό συμπληρωματικού υλικού έως 50%, ή λιγότερο.

Ο κάθετος άξονας στα διαγράμματα φάσεων αφορά στις ενυδατωμένες φάσεις του τσιμέντου.

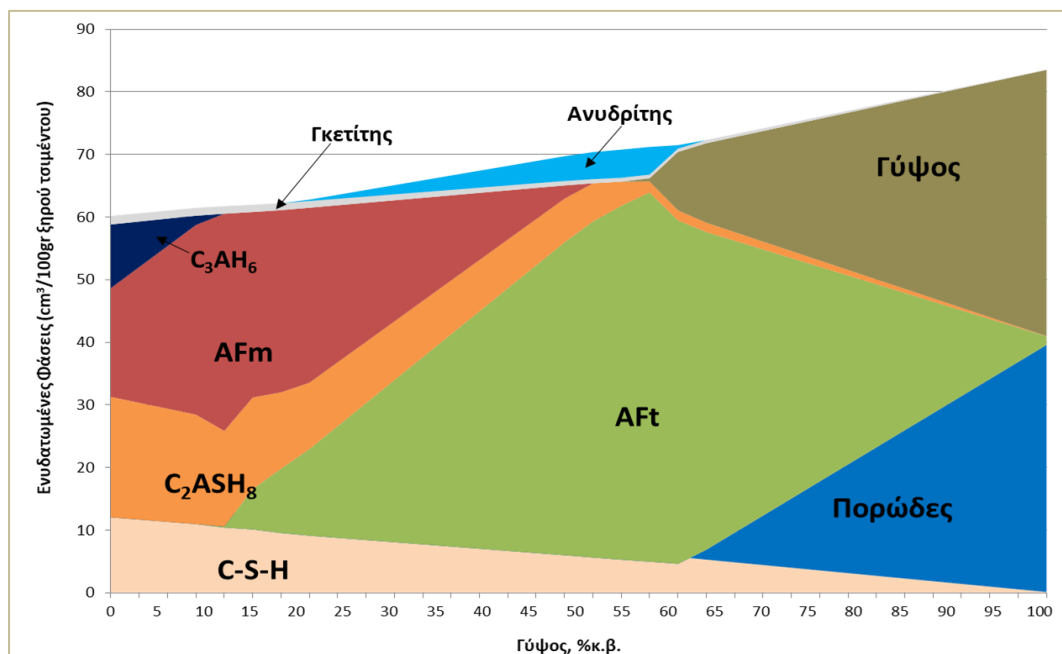
Στα διαγράμματα **μάζας** απεικονίζεται σε g ενυδατωμένης φάσης/100 g ξηρού τσιμέντου. Τα 100g ξηρού τσιμέντου μπορούν εναλλακτικά να θεωρηθούν 140, 150 ή 160 g συνολικού τσιμέντου, ανάλογα με το ποσοστό νερού που έχει προστεθεί στο σύστημα (0.4, 0.5 ή 0.6 αντίστοιχα). Κάθε διάγραμμα μάζας «κλείνει» στην τιμή 140, 150 ή 160, καθώς η συνολική μάζα του συστήματος παραμένει σταθερή, ανεξάρτητα από το ποσοστό του συμπληρωματικού υλικού.

Στα διαγράμματα **όγκου** οι ενυδατωμένες φάσεις αναγράφονται με μονάδες όγκου, και συγκεκριμένα σε cm^3 ενυδατωμένης φάσης/100 g ξηρού τσιμέντου. Ο όγκος των ενυδατωμένων φάσεων, σε αντίθεση με τη μάζα τους, δεν παραμένει σταθερός με την προσθήκη γύψου ή ανυδρίτη στο σύστημα. Αυτό που παρατηρείται σε όλα τα συστήματα είναι αύξηση του συνολικού όγκου του συστήματος, όσο αυξάνεται το

ποσοστό του συμπληρωματικού υλικού. Στα συστήματα που η υποκατάσταση έγινε με γύψο η αύξηση του όγκου είναι πολύ πιο έντονη σε σχέση με τα συστήματα που υποκαταστάθηκαν με ανυδρίτη.



Σχήμα A,α: Υπολογιστική προσομοίωση της μεταβολής της μάζας των ευδατωμένων φάσεων του δείγματος $1270^{\circ}\text{C}_{w/c:0.4}$ συναρτήσει του ποσοστού γύψου στο σύστημα



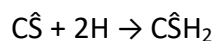
Σχήμα A,β: Υπολογιστική προσομοίωση της μεταβολής του όγκου των ευδατωμένων φάσεων του δείγματος $1270^{\circ}\text{C}_{w/c:0.4}$ συναρτήσει του ποσοστού γύψου στο σύστημα

Τα διαγράμματα φάσεων της ενυδάτωσης ακολουθούν παρόμοιο μοτίβο, όσον αφορά στις ενυδατωμένες φάσεις στην αύξηση ή μείωση των ποσοτήτων τους. Τα **κύρια προϊόντα της ενυδάτωσης** για όλα τα δείγματα ήταν τα: C-S-H, AFm ($C_4A\hat{S}H_{12}$), AFt ($C_6A\hat{S}_3H_{32}$), και Στρατλινγκίτης (C_2ASH_8).

Σε μικρότερες ποσότητες παρατηρήθηκαν τα προϊόντα: Ζεόλιθος, Γκιμπσίτης, Γκετίτης, Γύψος, Ανυδρίτης και C3AH6. Σε όλα τα συστήματα εντοπίστηκε και η φάση του CT, η οποία δεν ενυδατώνεται.

Σε κάποια από τα συστήματα παρατηρήθηκαν φάσεις, όπως: Hemicarbonat ($H_4C_{0.5}H_{12}$), Monocarbonat ($C_4A\hat{C}H_{11}$), Thaumassite, Calcite σε μικροποσότητες (<1%), οι οποίες δεν θα εξετασθούν.

Ως προϊόν στις ενυδατωμένες φάσεις εμφανίζεται, επίσης, το πορώδες. Με την παρουσία του πορώδους σχετίζεται άμεσα η περίσσεια νερού στα συστήματα που εξετάστηκαν. Μεγαλύτερη κατανάλωση νερού, άρα μικρότερο πορώδες, παρατηρείται στα συστήματα που η υποκατάσταση έγινε με ανυδρίτη. Αυτό συμβαίνει γιατί ο ίδιος ο ανυδρίτης καταναλώνει ένα μέρος του νερού και ενυδατώνεται προς γύψο, σύμφωνα με την αντίδραση:



Στα τιμμένα που παράχθηκαν στις ίδιες θερμοκρασίες παρατηρείται αύξηση του πορώδους, όσο αυξάνεται το ποσοστό του νερού.

Τα κύρια προϊόντα της ενυδάτωσης παρουσιάζουν παρόμοια συμπεριφορά σε όλα τα συστήματα:

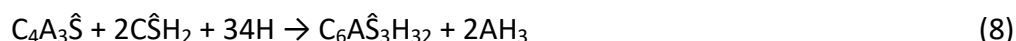
Το **C-S-H** είναι φάση που σχηματίζεται κατά την ενυδάτωση του μπελίτη και μειώνεται όσο αυξάνεται το συμπληρωματικό υλικό στο σύστημα. Η μείωση αυτή οφείλεται στη μείωση του διαθέσιμου μπελίτη, καθώς σχηματίζεται σύμφωνα με την εξίσωση:

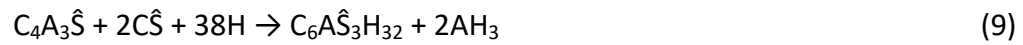


Το **AFm** αυξάνεται με την αύξηση της γύψου ή του ανυδρίτη παρουσιάζοντας μέγιστο για ποσοστό 5-10% κ.β. προσθέτου. Η αντίδραση σχηματισμού του AFm είναι η εξής:

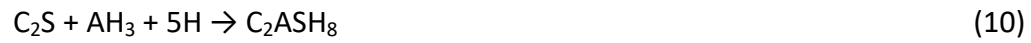


Το **AFt** αρχίζει να σχηματίζεται με την μείωση του AFm, μετά την προσθήκη ~5-10% κ.β. γύψου ή ανυδρίτη, ακολουθώντας αντιστρόφως ανάλογη πορεία. Σχηματίζεται παρουσία γύψου ή ανυδρίτη βάσει των αντιδράσεων:



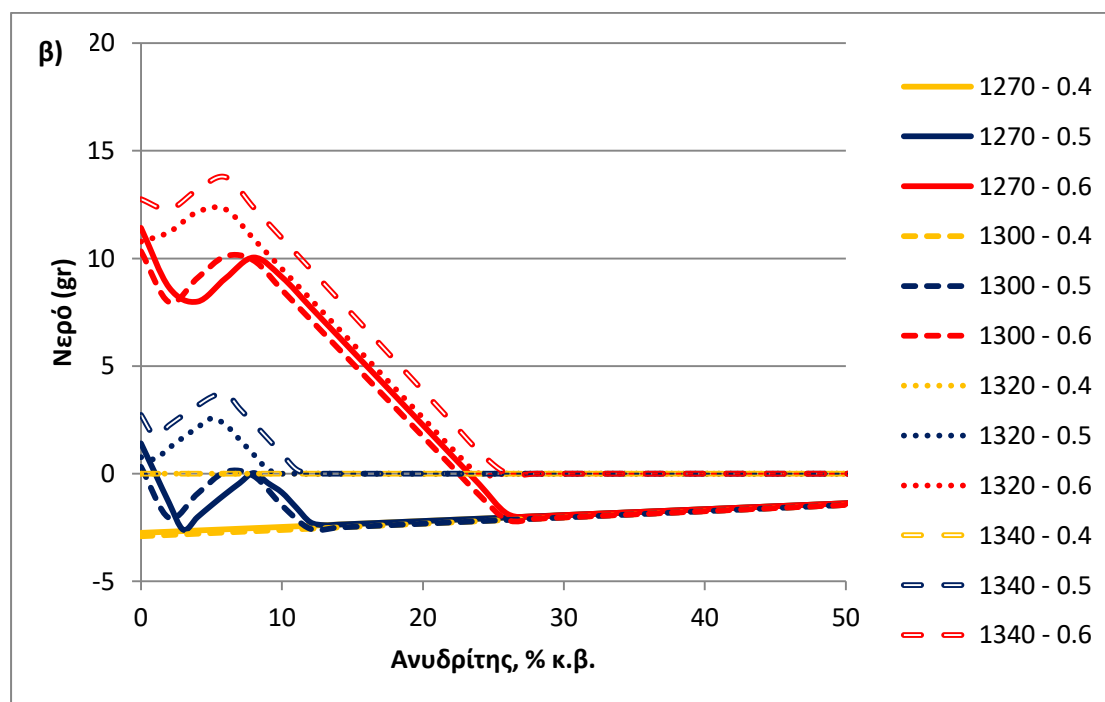
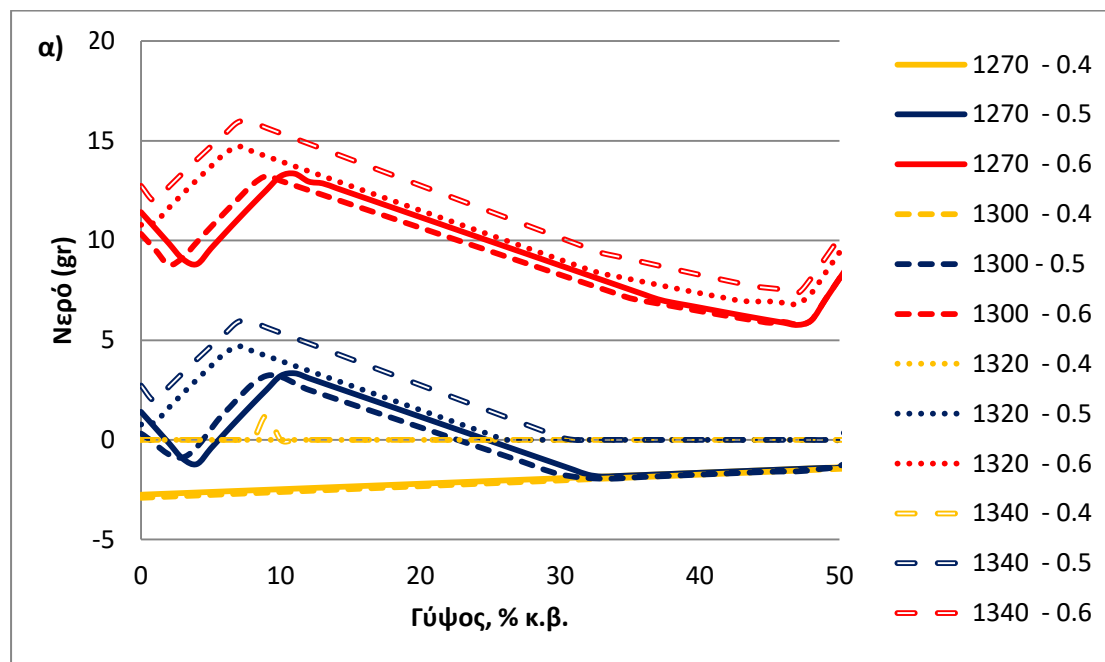


Ο **στρατλινγκίτης** μειώνεται με την αύξηση του περιεχόμενου προσθέτου, καθώς μειώνεται η περιεκτικότητα του μπελίτη στο σύστημα ενυδάτωσης. Σχηματίζεται από την ενυδάτωση του μπελίτη και του γκελενίτη:



7.4. Σύγκριση αναλογίας νερού/τσιμέντου

Ακολουθούν τα συγκεντρωτικά διαγράμματα που αφορούν στην περίσσεια νερού ανάλογα με την αναλογία νερού/τσιμέντου και την θερμοκρασία έψησης του κλίνκερ, συγκριτικά με την προσθήκη γύψου ή ανυδρίτη στο σύστημα. Τα διαγράμματα φτάνουν μέχρι ποσοστό υποκατάστασης 50% κ.β. για λόγους που εξηγήθηκαν στην προηγούμενη παράγραφο.



Διάγραμμα 6 - Περίσσεια νερού (gr) ανάλογα με την w/c και την θερμοκρασία έψησης του κλίνκερ, συγκριτικά με την προσθήκη γύψου (α) και ανυδρίτη (β).

- **Αναλογία w/c:0.4**

Παρατηρώντας τα διαγράμματα φαίνεται ότι για αναλογία w/c:0.4 η κατανάλωση του νερού ακολουθεί παρόμοια πορεία και για τα δύο πρόσθετα υλικά. Στα τσιμέντα που παρήχθησαν στις θερμοκρασίες έψησης 1270 και 1300°C η ποσότητα του νερού είναι αρνητική για όλα τα ποσοστά υποκατάστασης. Για τις θερμοκρασίες 1320 και 1340°C η περίσσεια νερού είναι μηδενική. Η μηδενική περίσσεια νερού είναι σε θεωρητικό επίπεδο ιδανική. Ωστόσο, τα συγκεκριμένα αποτελέσματα έχουν βρεθεί βάσει μιας υπολογιστικής μελέτης και ενδέχεται να αποκλίνουν από τις πραγματικές συνθήκες. Επομένως, η αναλογία 0.4 απορρίπτεται και για τα δύο πρόσθετα, ακόμα και για τις υψηλές θερμοκρασίες έψησης, καθώς δεν επαρκεί για να πραγματοποιηθούν οι αντιδράσεις.

- **Αναλογία w/c:0.5**

Παρατηρώντας το Διάγραμμα 6,α φαίνεται ότι στις δύο πιο χαμηλές θερμοκρασίες έψησης υπάρχει έλλειψη νερού για ποσοστό υποκατάστασης από γύψο μέχρι 6% κ.β. Στις θερμοκρασίες αυτές και για ποσοστό υποκατάστασης 10-20% κ.β. η αναλογία 0.5 δείχνει ιδανική καθώς προβλέπεται ότι υπάρχει επαρκής ποσότητα νερού για να ολοκληρωθούν όλες οι αντιδράσεις, χωρίς να υπάρχει μεγάλη περίσσεια σε νερό. Στις πιο υψηλές θερμοκρασίες και για υποκατάσταση από γύψο μέχρι 25% κ.β. το νερό επαρκεί και παρουσιάζει μικρή περίσσεια (έως 5.9gr).

Με βάση το Διάγραμμα 6,β η ίδια αναλογία νερού/τσιμέντου για το σύστημα του ανυδρίτη δεν φαίνεται να επαρκεί. Στις θερμοκρασίες παραγωγής 1270 και 1300°C υπάρχει έλλειψη νερού, ανεξάρτητα από το ποσοστό του ανυδρίτη. Στις δύο υψηλότερες θερμοκρασίες, επαρκής ποσότητα νερού υπάρχει μόνο για ποσοστά υποκατάστασης έως ~10% κ.β. από ανυδρίτη. Συνεπώς, η w/c:0.5 δεν επαρκεί για τα συστήματα υποκατάστασης από ανυδρίτη.

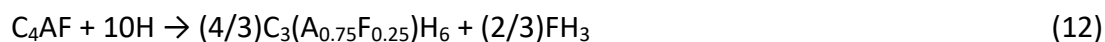
- **Αναλογία w/c:0.6**

Η αναλογία w/c:0.6 έχει σαν αποτέλεσμα την περίσσεια νερού στα συστήματα, ανεξάρτητα από τη θερμοκρασία έψησης του τσιμέντου και το ποσοστό ή την πηγή θεικών. Στις δυο υψηλότερες θερμοκρασίες έψησης παρατηρείται μικρότερη απαίτηση σε νερό, δηλαδή μεγαλύτερη περίσσεια, η οποία ξεπερνά τα 15g για το σύστημα με τη γύψο και τα 13gr για το σύστημα με τον ανυδρίτη. Στις χαμηλότερες θερμοκρασίες έψησης παρατηρείται, όπως και στις άλλες δύο αναλογίες, μεγαλύτερη κατανάλωση νερού, και η περίσσεια δεν ξεπερνά τα 13,7gr στο σύστημα της γύψου και τα 10,7gr στο σύστημα του ανυδρίτη. Για το σύστημα της γύψου η περίσσεια αυτή κρίνεται πολύ μεγάλη για να χρησιμοποιηθεί η αναλογία 0.6. όσον αφορά το σύστημα του ανυδρίτη, η αναλογία αυτή δεν είναι ιδανική αλλά είναι η μόνη που δίνει θετικές τιμές για το νερό. Η αυξημένη απαίτηση σε νερό στα

συστήματα με ανυδρίτη είναι αναμενόμενη, λόγω της αυξημένης ποσότητας νερού που απαιτείται κατά την ενυδάτωση του γελεμίτη. Επίσης, ένα μέρος του ανυδρίτη ενυδατώνεται προς γύψο, καταναλώνοντας έτσι ένα ακόμα μέρος του νερού.

Βασιζόμενοι στα παραπάνω αποτελέσματα, οι αναλογίες νερού/τσιμέντου που υποδεικνύουν τον καλύτερο σχεδιασμό του συστήματος ενυδάτωσης, είναι w/c:0.5 και w/c:0.6 για το σύστημα τσιμέντου-γύψου και τσιμέντου-ανυδρίτη, αντίστοιχα. Η μελέτη και ανάλυση των υπόλοιπων παραμέτρων του συστήματος θα πραγματοποιηθεί για αυτές τις αναλογίες.

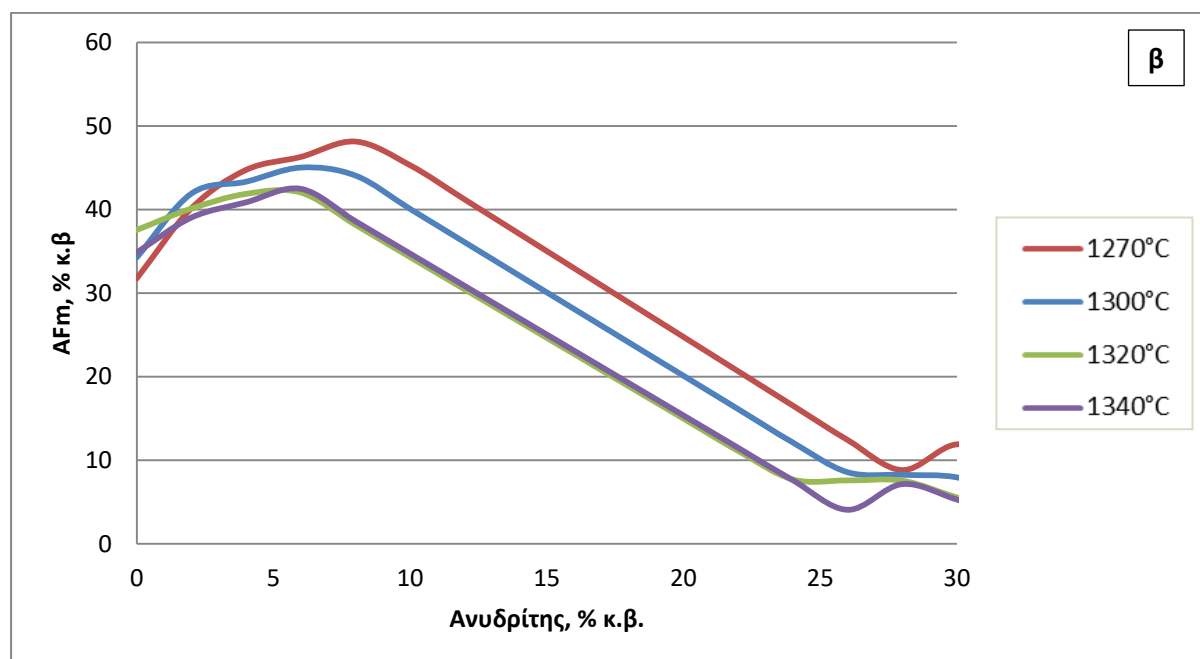
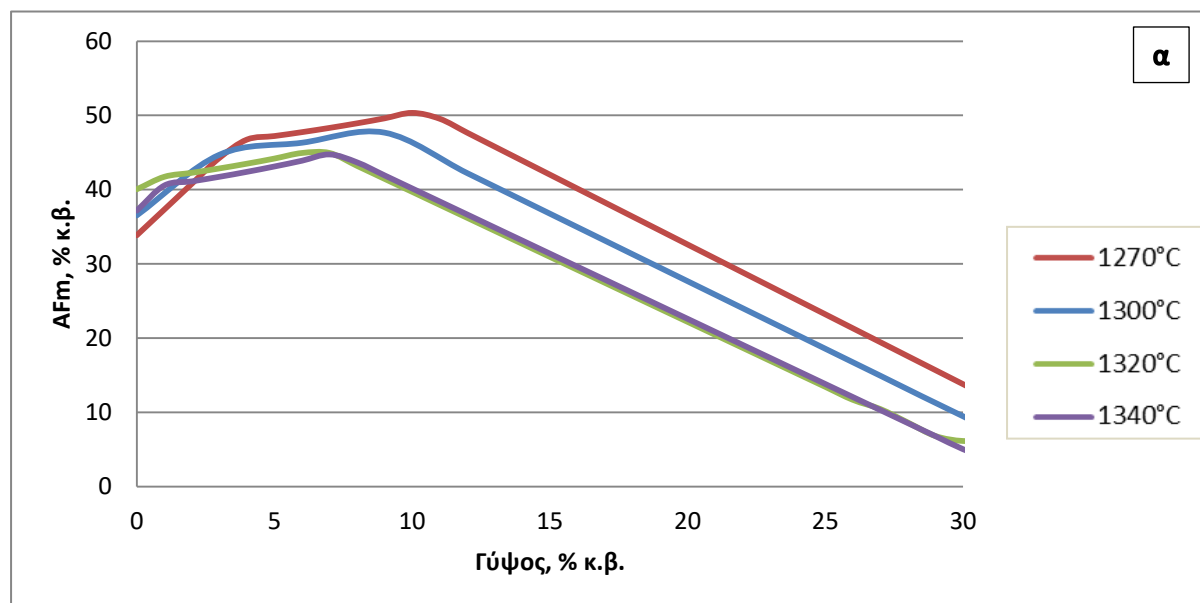
Για όλες τις αναλογίες και για τα δύο συμπληρωματικά υλικά διαπιστώνεται ότι υπάρχει αυξημένη απαίτηση σε νερό για τα τσιμέντα που παρήχθησαν σε χαμηλότερες θερμοκρασίες έψησης. Το γεγονός αυτό μπορεί να αποδοθεί στην αυξημένη παρουσία C_4AF , ο οποίος καταναλώνει, βάσει της στοιχειομετρίας, μεγάλη ποσότητα νερού κατά την ενυδάτωσή του.



7.5. Προϊόντα ενυδάτωσης

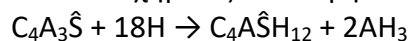
Ακολουθεί ανάλυση των κύριων προϊόντων της ενυδάτωσης των τεσσάρων τσιμέντων, για τις αναλογίες w/c που επιλέχθηκαν.

Μονοθεϊκό άλας (AFm)

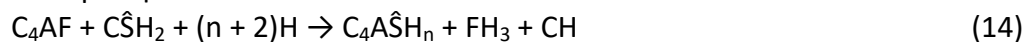


Διάγραμμα 7 - Διαγραμματική απεικόνιση της περιεκτικότητας του τσιμέντου σε AFm στις τέσσερις θερμοκρασίες έψησης (α) για ποσοστό προσθήκης γύψου 0-30% κ.β. και για αναλογία νερού/τσιμέντου 0.5 και (β) για ποσοστό προσθήκης ανυδρίτη 0-30% κ.β. και για αναλογία νερού/τσιμέντου 0.6.

Το AFm σχηματίζεται σύμφωνα με την αντίδραση:



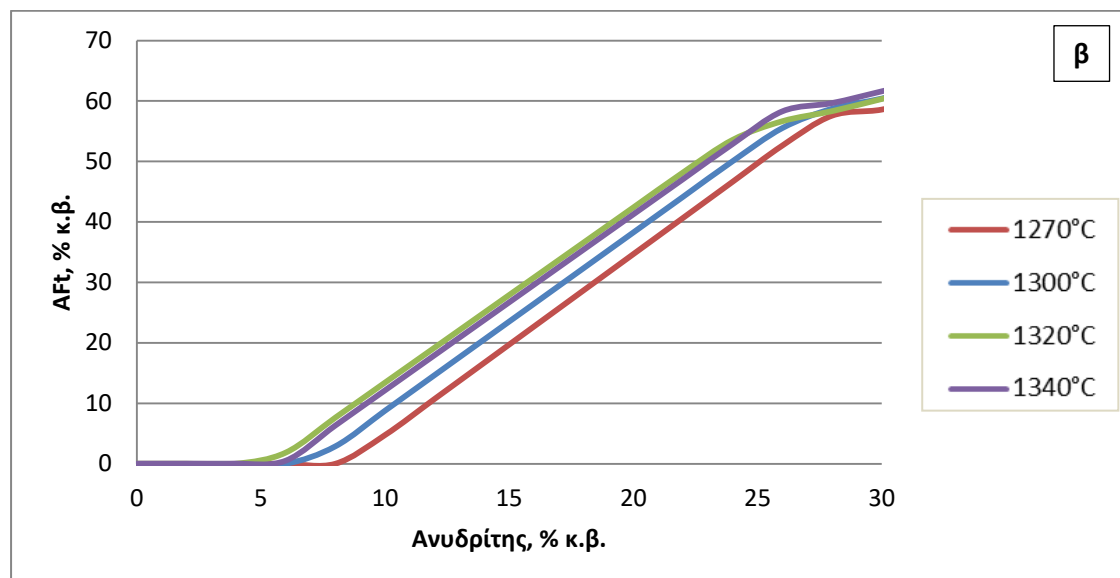
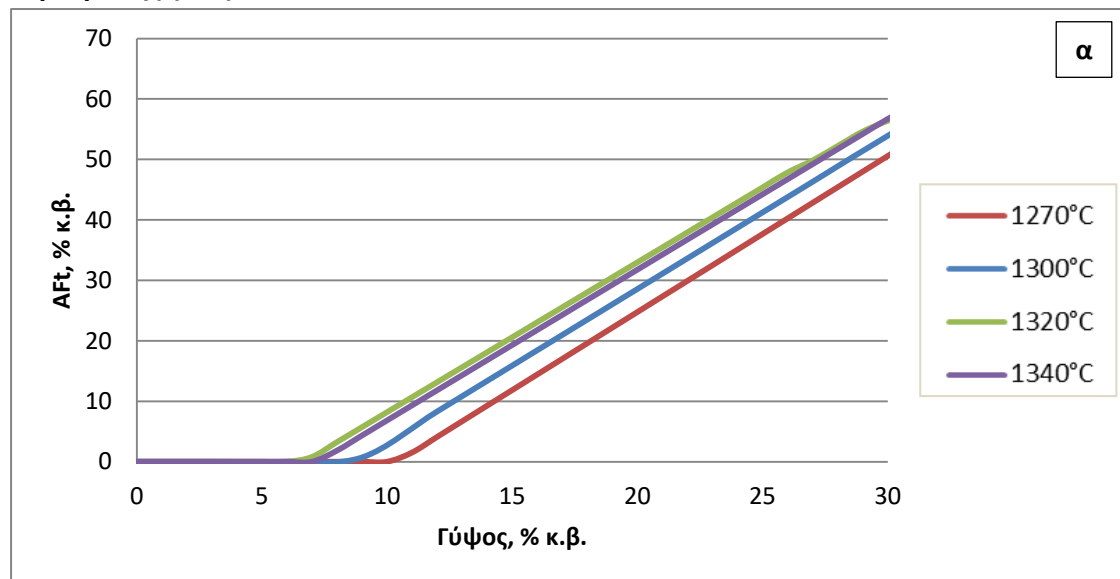
Αποτελεί, δηλαδή την ενυδάτωση του γελεμίτη, όταν δεν υπάρχουν διαθέσιμα \hat{S} στο σύστημα. Ωστόσο, αναλύοντας τα διαγράμματα παρατηρείται αρχικά αύξηση του AFm με την αύξηση της γύψου ή του ανυδρίτη. Αυτό δικαιολογείται από την αντίδραση:



Βάσει της παραπάνω αντίδρασης η γύψος αντιδρά με το C_4AF προς σχηματισμό AFm. Για τη γύψο, το AFm μεγιστοποιείται για ποσοστό προσθήκης μεταξύ 6-10% και φτάνει να αποτελεί έως και το 50% του τελικού προϊόντος. Για τον ανυδρίτη το AFm μεγιστοποιείται στο εύρος 6-8% καταλαμβάνοντας έως και το 48% της μάζας του τελικού προϊόντος. Μεγαλύτερη αύξηση του ποσοστού του AFm παρατηρείται στις δυο πιο χαμηλές θερμοκρασίες έψησης και για τα δύο πρόσθετα. Προφανώς αυτό οφείλεται στη μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε C_4AF των κλίνκερ που παράχθηκαν στις χαμηλότερες θερμοκρασίες.

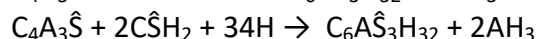
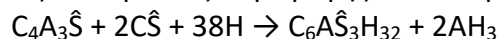
Η ποσότητα του AFm αρχικά (ποσοστό προσθήκης 0%) είναι ποιοτικά ίδια με αυτή του γελεμίτη, δηλαδή αυξάνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας παραγωγής του τσιμέντου, μεγιστοποιείται στους 1320°C και στη συνέχεια μειώνεται. Η σχέση αυτή αλλάζει με την αύξηση του προσθέτου και από τα διαγράμματα φαίνεται ότι τα τσιμέντα που παράχθηκαν στις χαμηλότερες θερμοκρασίες είναι αυτά που παρουσιάζουν τη μεγαλύτερη αύξηση σε περιεκτικότητα AFm.

Ετρινγκίτης (AFt)

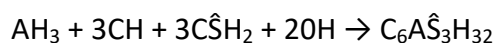
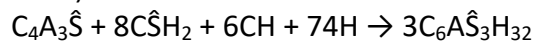


Διάγραμμα 8 - Διαγραμματική απεικόνιση της περιεκτικότητας του τσιμέντου σε AFt στις τέσσερις θερμοκρασίες έψησης (α) για ποσοστό προσθήκης γύψου 0-30% κ.β. και για αναλογία νερού/τσιμέντου 0.5 και (β) για ποσοστό προσθήκης ανυδρίτη 0-30% κ.β. και για αναλογία νερού/τσιμέντου 0.6.

Αφού ξεπεράσουμε το ποσοστό γύψου ή ανυδρίτη για το οποίο το AFm μεγιστοποιείται παρατηρείται γραμμική μείωση του AFm με την αύξηση του προσθέτου. Αυτό δικαιολογείται καθώς η αύξηση των \hat{S} στο σύστημα ενεργοποιεί τις αντιδράσεις παραγωγής του AFt για ανυδρίτη και γύψο, αντίστοιχα:



Ο σχηματισμός του AFt ενεργοποιείται και βάσει πολλών άλλων αντιδράσεων, όπως:



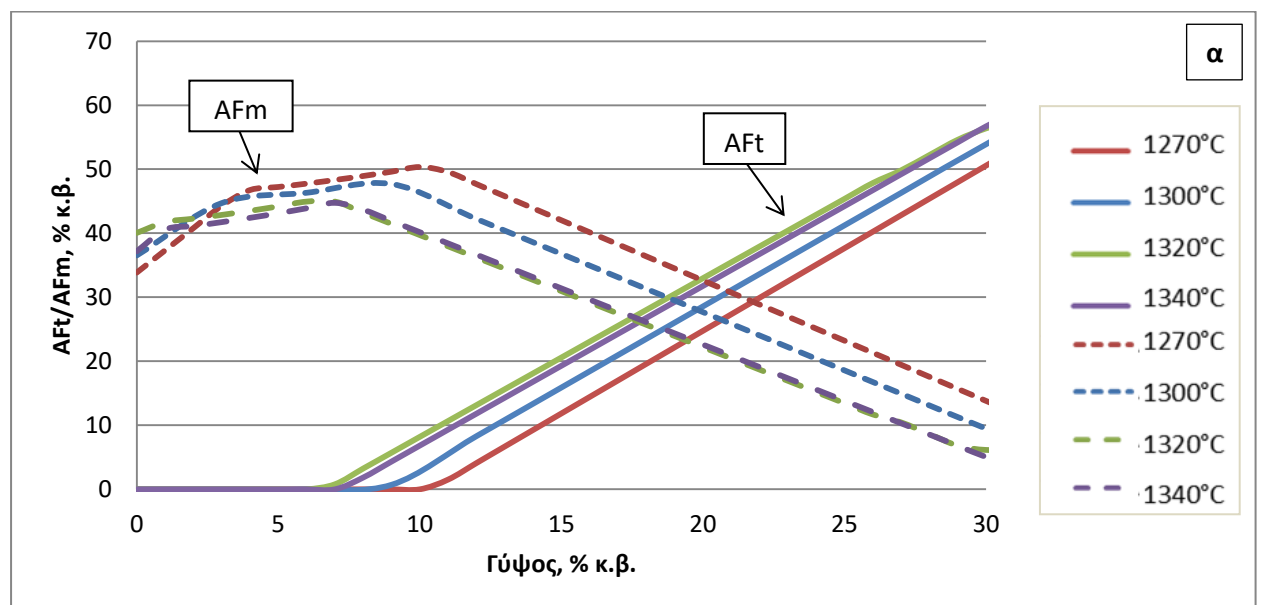
Παρατηρείται ότι το AH_3 , παραπροϊόν της αντίδρασης σχηματισμού του AFt, αντιδρά με τα CH, $C\hat{S}H_2$ και H προς συμπληρωματική παραγωγή AFt.

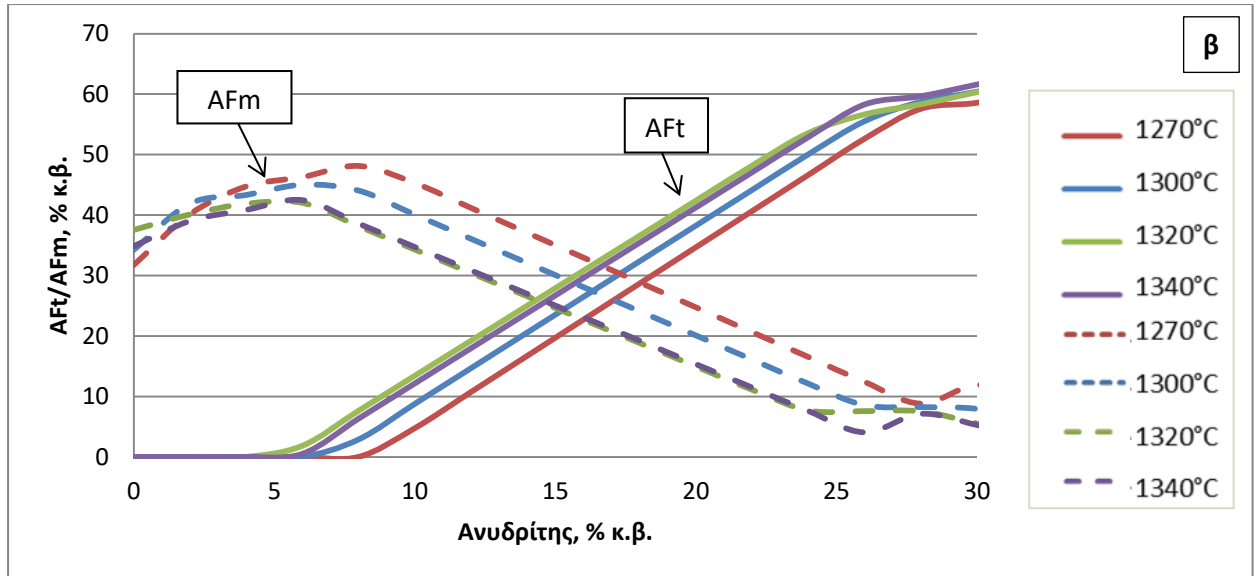
Όταν αρχίζει η μείωση του AFm ξεκινά ο σχηματισμός του AFt, το οποίο συμβαίνει για ποσοστό γύψου 7-11% και ανυδρίτη 6-10%.

Από τα διαγράμματα φαίνεται ότι για κάθε ποσοστό συμπληρωματικού υλικού η μέγιστη περιεκτικότητα σε AFt παρατηρείται στα τσιμέντα που παράχθηκαν στους $1320^\circ C$ και ακολουθούν με φθίνουσα σειρά τα τσιμέντα στις θερμοκρασίες παραγωγής 1340 , 1300 και $1270^\circ C$. Η σχέση αυτή είναι ίδια για όλα τα ποσοστά προσθήκης γύψου και ανυδρίτη μέχρι και 30% κ.β. προσθήκης.

Επίσης, ο σχηματισμός του AFt ακολουθεί γραμμικά αυξανόμενη πορεία, μέχρι ποσοστό προσθήκης γύψου 30% κ.β. και ποσοστό προσθήκης ανυδρίτη 26% κ.β.

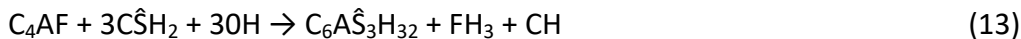
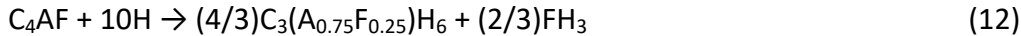
Το AFt είναι βασικό προϊόν της ενυδάτωσης καθώς προσδίδει στο τσιμέντο τις υψηλές πρώιμες αντοχές του, ενώ το AFm δεν προσδίδει αντοχές. Το ποσοστό του συμπληρωματικού υλικού που θα μπει στο τσιμέντο επιδιώκουμε να δίνει την ελάχιστη ποσότητα AFm και παράλληλα τη μέγιστη δυνατή ποσότητα AFt, χωρίς να υποτιμούνται και οι υπόλοιπες φάσεις που είναι απαραίτητες για το τελικό προϊόν. Βάσει της υπολογιστικής προσομοίωσης, ζητάμε το ποσοστό συμπληρωματικού υλικού για το οποίο μπορούμε να πετύχουμε το βέλτιστο σύστημα. Για το λόγο αυτό παρατίθενται τα συγκεντρωτικά διαγράμματα υποκατάστασης από γύψο και ανυδρίτη με τα ποσοστά των AFm και AFt για όλες τις θερμοκρασίες παραγωγής.



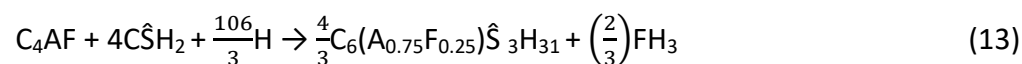


Διάγραμμα 9 - Συγκριτική απεικόνιση της περιεκτικότητας του τσιμέντου σε AFt και AFm στις τέσσερις θερμοκρασίες έψησης (α) για ποσοστό προσθήκης γύψου 0-30% κ.β. και για αναλογία νερού/τσιμέντου 0.5 και (β) για ποσοστό προσθήκης ανυδρίτη 0-30% κ.β. και για αναλογία νερού/τσιμέντου 0.6.

Παρατηρείται ότι οι πιο υψηλές θερμοκρασίες έψησης συνεπάγονται αυξημένη περιεκτικότητα σε AFt και μειωμένη σε AFm, ενώ στις πιο χαμηλές θερμοκρασίες συμβαίνει το αντίθετο. Αυτό οφείλεται στην περιεκτικότητα του κλίνκερ σε γελεμίτη η οποία είναι πιο χαμηλή στις θερμοκρασίες 1270 και 1300°C όπως επίσης και στην περιεκτικότητα του κλίνκερ σε C_4AF , ο οποίος ενυδατώνεται σύμφωνα με τις ακόλουθες αντιδράσεις.

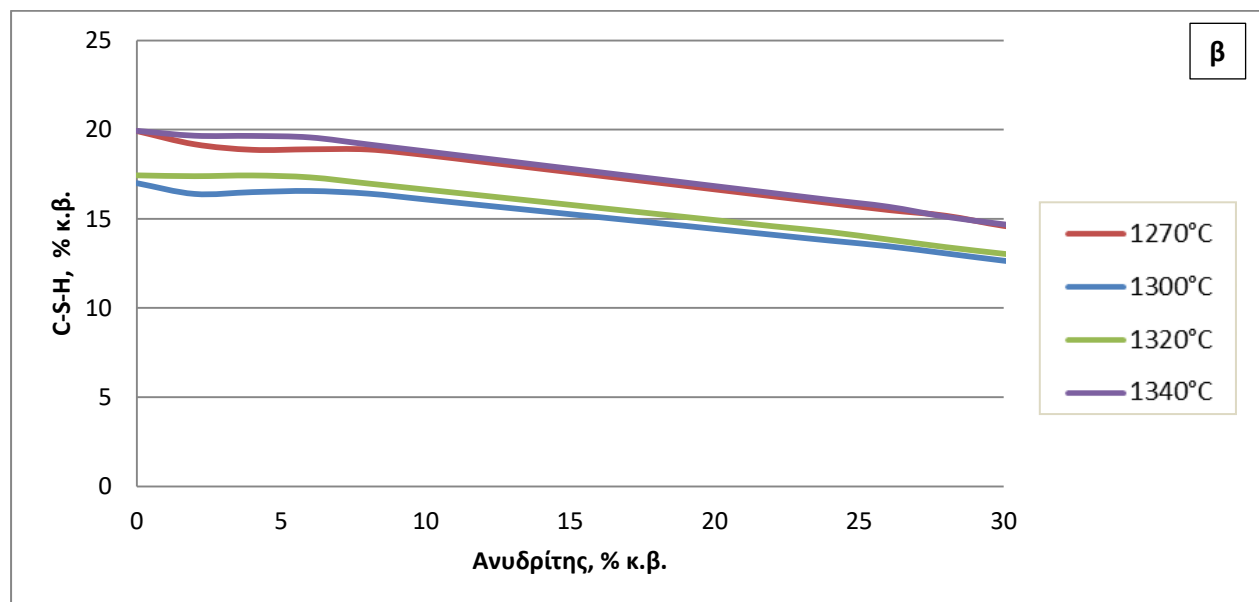
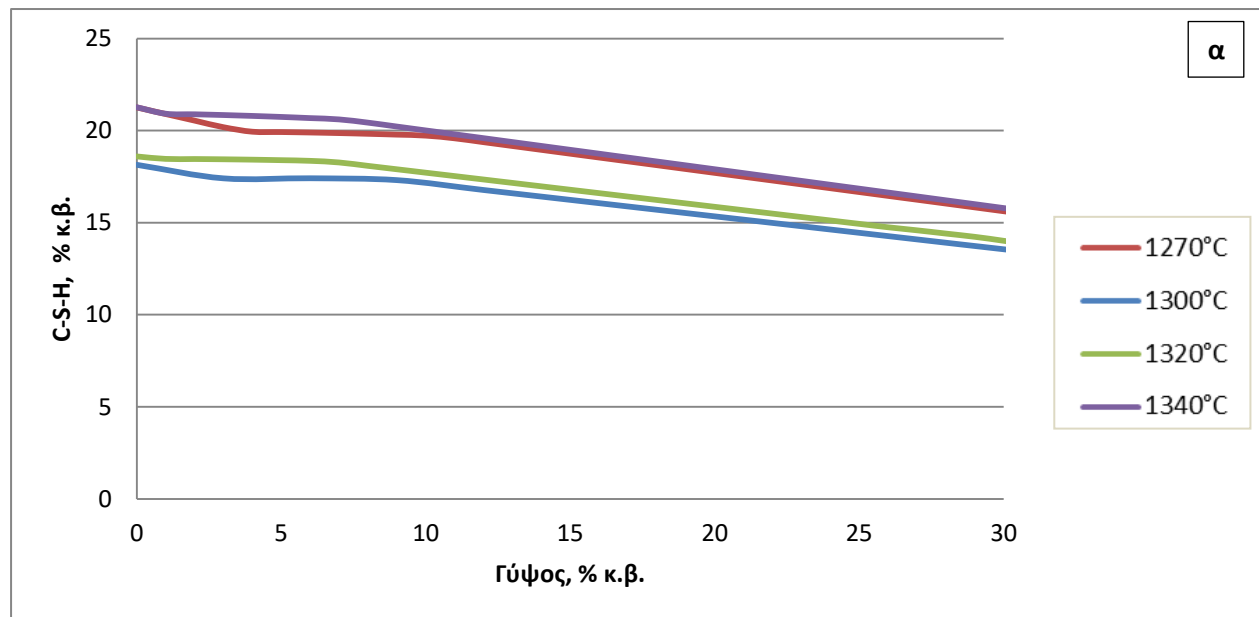


Είναι πιθανό στην αντίδραση σχηματισμού του AFt να συμμετάσχει και σίδηρος. Στην περίπτωση αυτή, ο ετρινγκίτης που παράγεται περιέχει Fe και σχηματίζεται σύμφωνα με την αντίδραση 13:



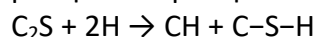
Το ποσοστό γύψου για το οποίο, βάσει της προσομοίωσης, η αναλογία AFm AFt είναι ικανοποιητική κυμαίνεται στο 20-30%, ενώ για τον ανυδρίτη το ποσοστό αυτό κυμαίνεται στο 15-25%. Ο ετρινγκίτης εμφανίζεται σε μεγαλύτερα ποσοστά όταν ως συμπληρωματικό υλικό χρησιμοποιείται ο ανυδρίτης. Γενικά, τα υψηλά ποσοστά του συμπληρωματικού υλικού ενδέχεται να επηρεάσουν αρνητικά άλλες ιδιότητες και χαρακτηριστικά του τσιμέντου, επομένως σε επίπεδο πειραματικής μελέτης θα αποφεύγουμε να υποκαταστήσουμε περισσότερο από το 30% του τσιμέντου με γύψο ή ανυδρίτη.

C-S-H



Διάγραμμα 10 - Διαγραμματική απεικόνιση της περιεκτικότητας του τσιμέντου σε C-S-H στις τέσσερις θερμοκρασίες έψησης (α) για ποσοστό προσθήκης γύψου 0-30% κ.β. και για αναλογία νερού/τσιμέντου 0.5 και (β) για ποσοστό προσθήκης ανυδρίτη 0-30% κ.β. και για αναλογία νερού/τσιμέντου 0.6.

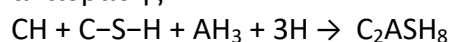
Το C-S-H είναι φάση που σχηματίζεται κατά την ενυδάτωση του μπελίτη σύμφωνα με την αντίδραση:



Η ενυδάτωση του μπελίτη εξελίσσεται με αργό ρυθμό, και το προϊόν της ενυδάτωσης (C-S-H) είναι αυτό που προσδίδει στο τσιμέντο τις ύστερες αντοχές του. Όπως φαίνεται από την παραπάνω αντίδραση η παραγωγή C-S-H δεν επηρεάζεται από την πηγή ξ . Αυτό επιβεβαιώνεται από τα διαγράμματα, καθώς η ποσότητα του C-S-H παραμένει σταθερή ανεξάρτητα από το πρόσθετο υλικό. Η μείωση που παρατηρείται κατά την προσθήκη γύψου ή ανυδρίτη οφείλεται στη μείωση του διαθέσιμου μπελίτη στο τσιμέντο.

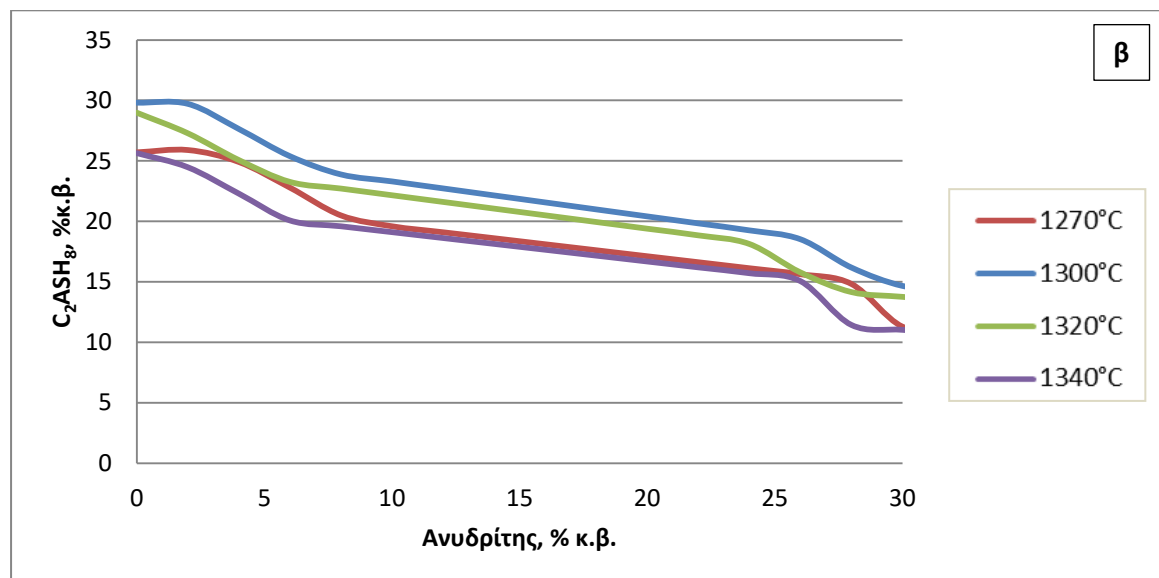
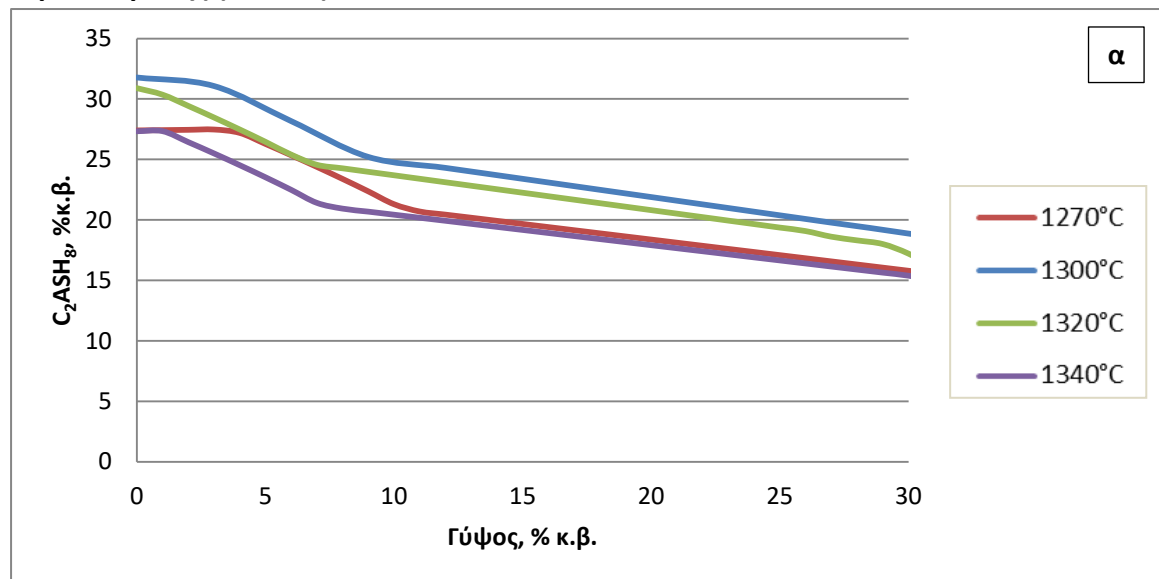
Το μέγιστο ποσοστό C-S-H, επομένως, σημειώνεται σε μηδενική προσθήκη συμπληρωματικού υλικού. Αυτό κυμαίνεται μεταξύ 18.2-21.3% κ.β. για τη γύψο και μεταξύ 16.9-19.9% κ.β. για τον ανυδρίτη. Για προσθήκη 30% κ.β. σε γύψο ή ανυδρίτη το C-S-H κυμαίνεται στα ποσοστά 15.3-17.2% κ.β. και 11-13.7% κ.β., αντίστοιχα. Φαίνεται ότι, για ίδια ποσοστά προσθήκης των συμπληρωματικών υλικών, η περιεκτικότητα σε C-S-H είναι μεγαλύτερη όταν στο σύστημα προστίθεται γύψος, έναντι του ανυδρίτη.

Όσον αφορά τις θερμοκρασίες έψησης, παρατηρείται ότι για παραγωγή τσιμέντου στους 1270 και στους 1340°C το ποσοστό του C-S-H στο τελικό προϊόν είναι μεγαλύτερο απ' ό τι για θερμοκρασίες έψησης 1300 και 1320 °C. Η συμπεριφορά αυτή σχετίζεται άμεσα με τη συμπεριφορά του στρατλινγκίτη, η οποία θα αναλυθεί στην πορεία, καθώς τα C-S-H και C₂ASH₈ σχετίζονται άμεσα μέσω της δευτερογενούς αντίδρασης:



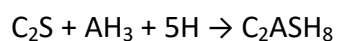
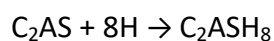
Βάσει της ορυκτολογίας θα αναμέναμε μεγαλύτερα ποσοστά C-S-H στα τσιμέντα που παράχθηκαν στους 1340 και στους 1320°C καθώς αυτά έχουν μεγαλύτερη περιεκτικότητα C₂S στο κλίνκερ τους. Το γεγονός ότι αυτό δεν προβλέπεται από τη μοντελοποίηση αποδεικνύει την περιπλοκότητα του συστήματος ενυδάτωσης του τσιμέντου και τις ποικίλες παραμέτρους που δύνανται να επηρεάσουν την διαδικασία αλλά και το τελικό προϊόν.

Στρατλιγκίτης (C₂ASH₈)



Διάγραμμα 11 - Διαγραμματική απεικόνιση της περιεκτικότητας του τσιμέντου σε C₂AS στις τέσσερις θερμοκρασίες έψησης (α) για ποσοστό προσθήκης γύψου 0-30% κ.β. και για αναλογία νερού/τσιμέντου 0.5 και (β) για ποσοστό προσθήκης ανυδρίτη 0-30% κ.β. και για αναλογία νερού/τσιμέντου 0.6.

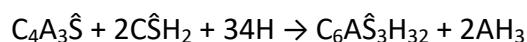
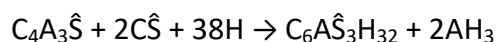
Ο στρατλιγκίτης σχηματίζεται βάσει δύο κύριων αντιδράσεων ενυδάτωσης:



Η πρώτη αντίδραση αφορά στην ενυδάτωση του γκελενίτη και η δεύτερη αποτελεί την ενυδάτωση του μπελίτη, παρουσία AH₃.

Η περιεκτικότητα του στρατλιγκίτη μειώνεται με την αύξηση του περιεχόμενου προσθέτου, καθώς μειώνεται η περιεκτικότητα του μπελίτη στο σύστημα ενυδάτωσης. Παρόλο που στην αντίδραση σχηματισμού του στρατλιγκίτη δεν υπάρχουν \hat{S} , ο σχηματισμός του C₂ASH₈ δεν είναι ανεξάρτητος από τη γύψο και τον

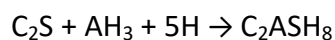
ανυδρίτη γιατί απαιτεί την παρουσία AH_3 , προϊόν της αντίδρασης σχηματισμού του ετρινγκίτη, η οποία απαιτεί $\hat{\text{S}}$:



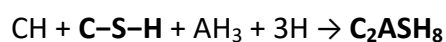
Για το λόγο αυτό, σε ποσοστά προσθήκης γύψου ή ανυδρίτη 5-30%κ.β., όπου ξεκινά ο σχηματισμός του ετρινγκίτη, το ποσοστό του στρατλινγκίτη μειώνεται με πιο αργό ρυθμό.

Όσον αφορά τις διαφορετικές θερμοκρασίες παραγωγής των τσιμέντων, παρατηρείται αυξημένη περιεκτικότητα σε στρατλινγκίτη στα τσιμέντα που παράχθηκαν στους 1300 και 1320°C. Η ορυκτολογία του κλίνκερ των 1300°C δικαιολογεί την μεγάλη περιεκτικότητα που σημείωσε σε στρατλινγκίτη καθώς περιέχει τη μεγαλύτερη ποσότητα γκελενίτη σε σχέση με τα άλλα τρία κλίνκερ, ο οποίος όπως προαναφέρθηκε ενυδατώνεται εξ ολοκλήρου προς στρατλινγκίτη. Αντιθέτως, το κλίνκερ που παράχθηκε στους 1320°C δεν περιέχει καθόλου γκελενίτη. Η αυξημένη περιεκτικότητά του σε στρατλινγκίτη μπορεί να αποδοθεί στο μεγάλο ποσοστό που κατέχουν ο μπελίτης και ο γελεμίτης στο κλίνκερ.

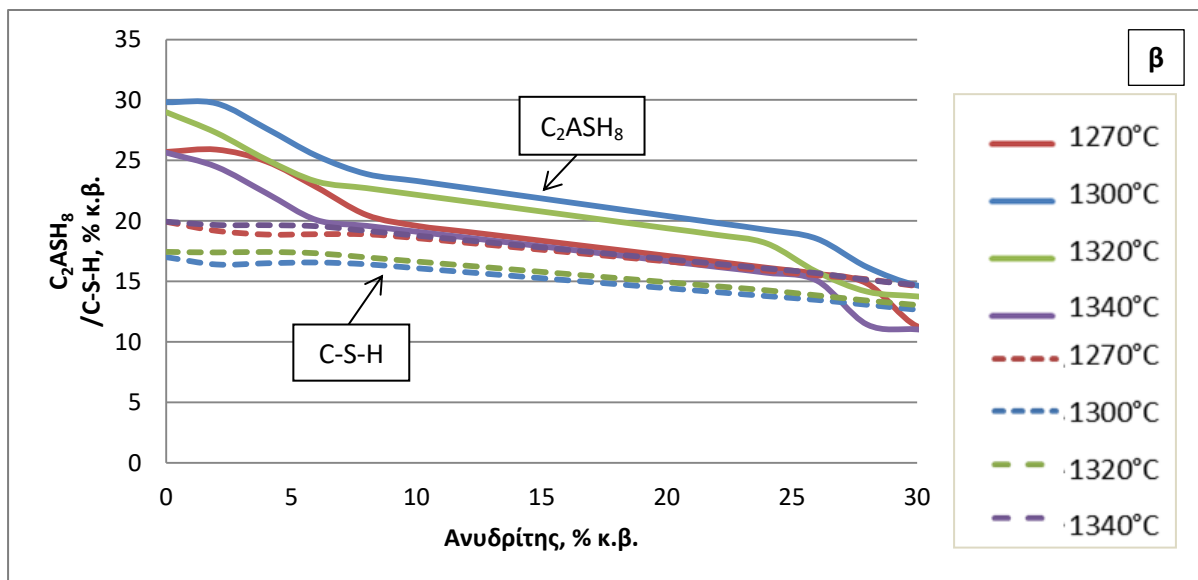
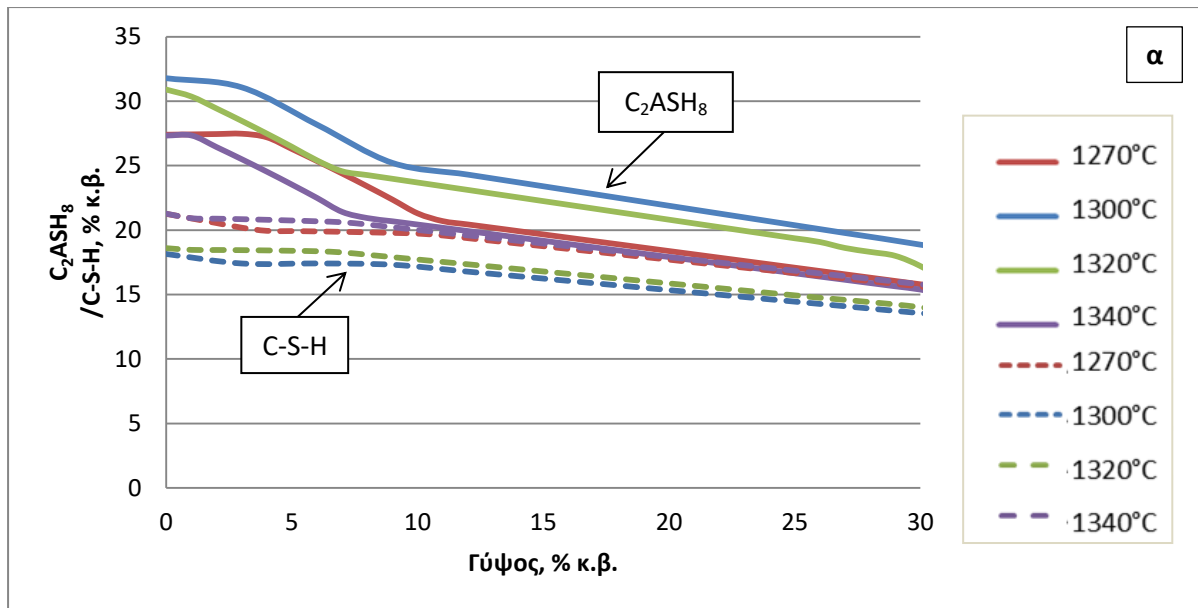
Οι παρατηρήσεις αυτές δικαιολογούν την αυξημένη περιεκτικότητα των τσιμέντων που παράχθηκαν στις θερμοκρασίες 1300 και 1320°C, αλλά και τη μειωμένη περιεκτικότητα των ίδιων τσιμέντων σε C-S-H. Όπως προαναφέρθηκε τα δύο προϊόντα συνδέονται άμεσα μέσω της αντίδρασης:



η οποία γράφεται διαφορετικά:



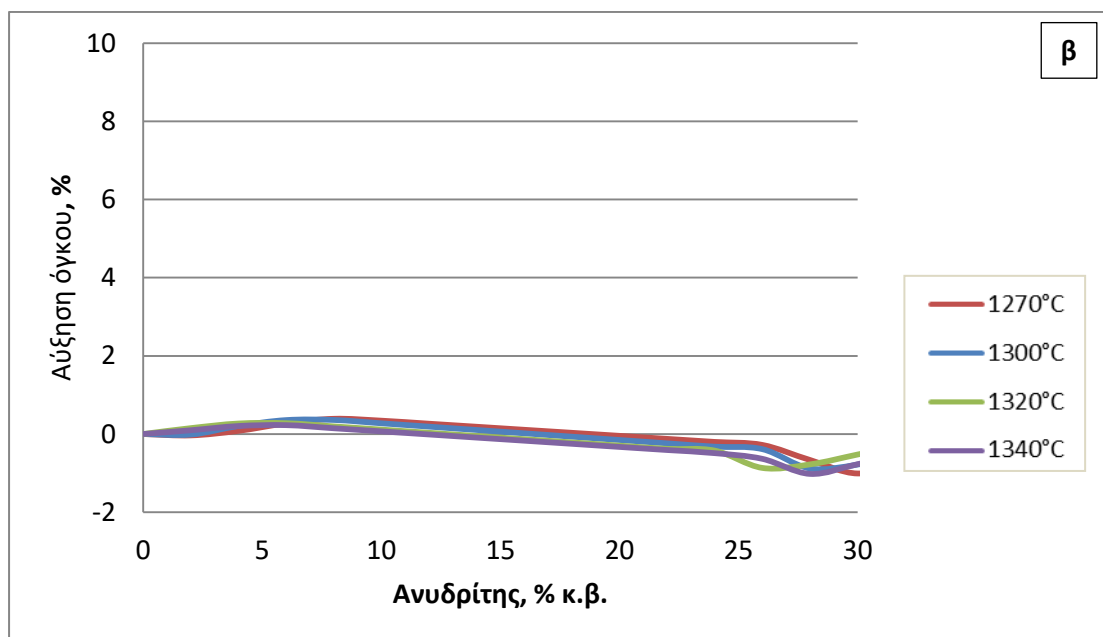
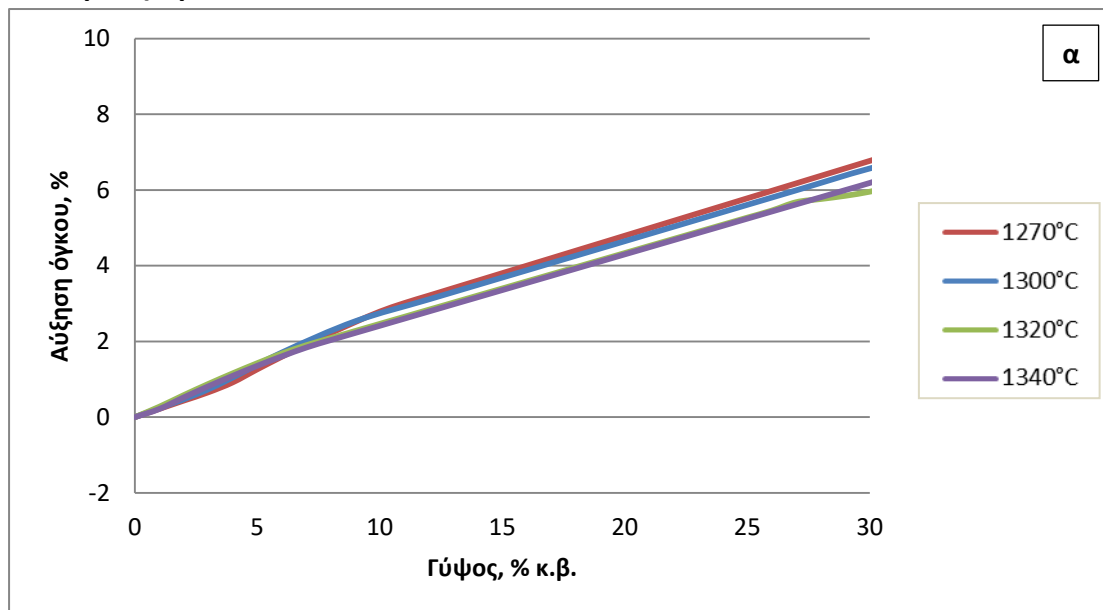
Αναμένεται, επομένως, τα συστήματα με μικρότερη περιεκτικότητα σε C-S-H να υπερτερούν σε C_2ASH_8 , και το αντίστροφο. Στη συνέχεια παρατίθενται διαγράμματα με τα ποσοστά των C_2ASH_8 και C-S-H για τα δύο συμπληρωματικά υλικά που εξετάζουμε, από τα οποία επιβεβαιώνεται η σχέση των δύο φάσεων.



Διάγραμμα 12 - Συγκριτική απεικόνιση της περιεκτικότητας του τσιμέντου σε C_2AS και C-S-H στις τέσσερις θερμοκρασίες έψησης (α) για ποσοστό προσθήκης γύψου 0-30% κ.β. και για αναλογία νερού/τσιμέντου 0.5 και (β) για ποσοστό προσθήκης ανυδρίτη 0-30% κ.β. και για αναλογία νερού/τσιμέντου 0.6.

Τα BCSA τσιμέντα με υψηλά ποσοστά στρατλινγκίτη αναπτύσσουν χαμηλές μηχανικές αντοχές.^[18] Σύμφωνα με τα αποτελέσματα της προσομοίωσης ο στρατλινγκίτη μεγιστοποιείται στο εύρος 0-8% κ.β. και στη συνέχεια παρουσιάζει μείωση, επομένως είναι προτιμότερο, όσον αφορά τον στρατλινγκίτη, να επιλεγεί ποσοστό προσθήκης συμπληρωματικού υλικού μεταξύ 10-30%κ.β. Αναφορικά με τα δύο πρόσθετα, παρατηρείται, όπως και για το C-S-H, ότι στα συστήματα που υποκαταστάθηκαν με γύψο έχουν μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε στρατλινγκίτη από τα συστήματα με τον ανυδρίτη.

Μεταβολή όγκου



Διάγραμμα 13 - Διαγραμματική απεικόνιση της μεταβολής του όγκου του τσιμέντου στις τέσσερις θερμοκρασίες έψησης (α) για ποσοστό προσθήκης γύψου 0-30% κ.β. και για αναλογία νερού/τσιμέντου 0.5 και (β) για ποσοστό προσθήκης ανυδρίτη 0-30% κ.β. και για αναλογία νερού/τσιμέντου 0.6.

Τα τέσσερα κύρια προϊόντα της ενυδάτωσης παρουσιάζουν παρόμοια συμπεριφορά (αύξηση ή μείωση) ανεξάρτητα από την πηγή θειικών που τους προστίθεται. Αντιθέτως, υπάρχει διαφοροποίηση στην μεταβολή του όγκου ανάλογα με την ύπαρξη γύψου ή ανυδρίτη στο σύστημα. Στην περίπτωση του συστήματος τσιμέντου-ανυδρίτη ο όγκος παραμένει σταθερός μετά την πλήρη ενυδάτωση των φάσεων παρουσιάζοντας μεταβολές της τάξεως του $\pm 1\%$. Στο σύστημα τσιμέντου-γύψου προβλέπεται αύξηση όγκου με την αύξηση της προστιθέμενου γύψου. Για ποσοστό προσθήκης γύψου 30% κ.β. προβλέπεται διόγκωση που ξεπερνά το 6% του συνολικού όγκου του τελικού προϊόντος. Παρά την πρόβλεψη για μεγάλη αύξηση του όγκου, η γύψος επιλέγεται πιο κατάλληλη για προσθήκη στο τσιμέντο, καθώς,

βάσει προσομοίωσης, οδηγεί σε πιο υψηλή περιεκτικότητα στα βασικά προϊόντα της ενυδάτωσης, όπως και σε μικρότερο πορώδες, σε σύγκριση με τον ανυδρίτη.

8. Σύνθεση τσιμέντου – Τεστ αντοχών

Βάσει των αποτελεσμάτων της προσομοίωσης για τον σχηματισμό και την περιεκτικότητα των κύριων προϊόντων ενυδάτωσης, καθώς και την αύξηση όγκου που παρουσιάζουν τα συγκεκριμένα τσιμέντα, πραγματοποιήθηκε σύνθεση κονιαμάτων για διαφορετικά ποσοστά προσθήκης των πρόσθετων υλικών. Ο τελικός στόχος είναι να πραγματοποιηθεί τεστ αντοχών, βάσει του οποίου θα γίνει αξιολόγηση των αποτελεσμάτων του GEMS.

Σύμφωνα με την ανάλυση που πραγματοποιήθηκε στην παράγραφο 7.5 η γύψος κρίνεται πιο κατάλληλη για χρήση ως πρόσθετο υλικό στα BCSA κλίνκερ που μελετώνται και για αναλογία νερού/τσιμέντου:0.5. Για τη σύνθεση των κονιαμάτων χρησιμοποιήθηκε μια βιομηχανικής προέλευσης γύψος, η οποία αναλύθηκε με XRD για να βρεθούν τυχόν προσμίξεις. Από την XRD ανάλυση βρέθηκε ότι αποτελεί ένα μίγμα γύψου, ανυδρίτη και δολομίτη και με τη βοήθεια του λογισμικού TOPAS βρέθηκε η σύστασή της (Πίνακας 14).

Πίνακας 14 - Ημιποσοτική ανάλυση της σύστασης γύψου βιομηχανικής προέλευσης.

Σύσταση	Ποσοστό (%)
Γύψος	58.17
Ανυδρίτης	31.08
Δολομίτης	10.75
Σύνολο	100

Επίσης, η προσομοίωση έδειξε πως τα ποσοστά προσθήκης για το οποία έχουμε τη μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε C-S-H, AFt και C_2ASH_8 κυμαίνονται στο εύρος 10-30% κ.β. Δεδομένου ότι το συμπληρωματικό υλικό που θα χρησιμοποιήσουμε δεν αποτελεί καθαρή γύψο επιλέξαμε να παρασκευάσουμε τσιμέντα με προσθήκη 20 και 30% κ.β. Για κάθε ποσοστό η τελική πρόσμιξη στη σκόνη του τσιμέντου φαίνεται στον Πίνακα 15:

Πίνακας 15 – Ποσοστό πρόσμιξης γύψου, ανυδρίτη και δολομίτη στο τσιμέντο για διαφορετικά ποσοστά υποκατάστασης.

Ποσοστό προσθήκης	20	30
Γύψος	11.6	17.5
Ανυδρίτης	6.2	9.3
Δολομίτης	2.2	3.2

Επιπλέον, πραγματοποιήθηκε σύνθεση μηδενικής προσθήκης συμπληρωματικού υλικού.

Συνολικά πραγματοποιήθηκαν 12 διαφορετικές συνθέσεις, οι οποίες φαίνονται αναλυτικά στον Πίνακα 16:

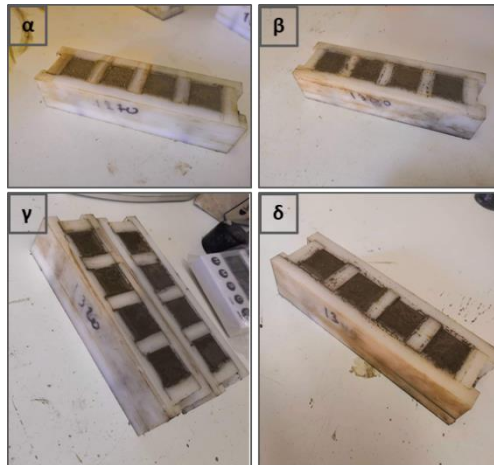
Πίνακας 16 – Συγκεντρωτικός πίνακας των 12 συνθέσεων που πραγματοποιήθηκαν

Θερμοκρασία έψησης κλίνκερ	Ποσοστό γύψου (% κ.β.)		
	0	20	30
1270°C	A1	B1	Γ1
1300°C	A2	B2	Γ2
1320°C	A3	B3	Γ3
1340°C	A4	B4	Γ4

Η διαδικασία που ακολουθήθηκε ήταν αυτή που ορίζει το αντίστοιχο πρότυπο για το OPC (EN 196-1), όσον αφορά το ποσοστό αδρανών στο δείγμα και τους χρόνους ανάμιξης. Το μέγεθος των δοκιμίων που ορίζει το πρότυπο είναι 4cmx4cmx16cm, αλλά για εξοικονόμηση υλικού τα δοκίμια παράχθηκαν σε μικρότερου μεγέθους μήτρες, διαστάσεων 2cmx2cmx2cm. Στην Εικόνα 8 φαίνεται η προετοιμασία που πραγματοποιήθηκε πριν την σύνθεση του κάθε δείγματος. Οι συνθέσεις πραγματοποιήθηκαν και για τα τέσσερα διαφορετικά τσιμέντα (Εικόνα 9) και στη συνέχεια πραγματοποιήθηκε τεστ αντοχών 28 ημερών.



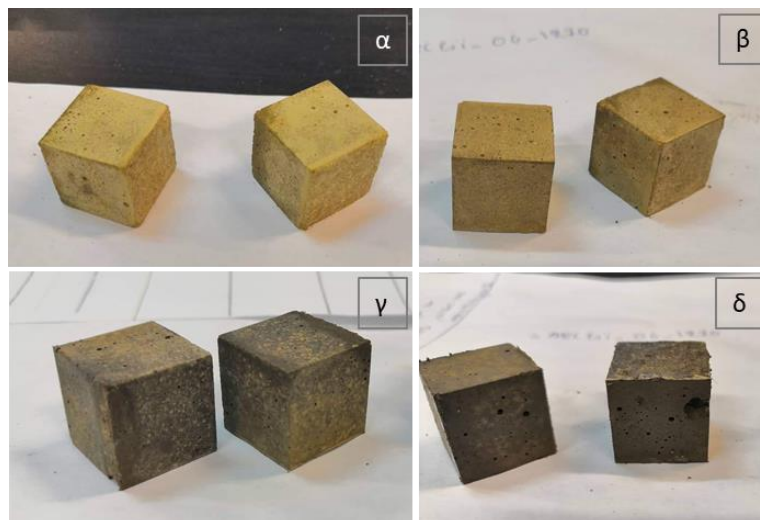
Εικόνα 8 – (α) Ανάμιξη του κλίνκερ με τη γύψο, (β) ομογενοποίηση του μίγματος γύψου-κλίνκερ, (γ) ανάμιξη των αδρανών (άμμου) με το τσιμέντο και το νερό, (δ) μήτρα διαστάσεων 2x2x2cm³ για σύνθεση δοκιμίων.



Εικόνα 9 – Σύθεση τσιμέντου που παράχθηκε στους (α) 1270, (β) 1300, (γ) 1320 και (δ) 1340°C και με προσθήκη βιομηχανικής γύψου σε ποσοστό 20%.

Τα ενυδατωμένα δείγματα (Εικόνα 10) υπέστησαν τεστ θλίψης την 1^η, 3^η, 7^η και 28^η ημέρα ενυδάτωσης σύμφωνα με το πρότυπο EN 196-1, χρήσει της συσκευής θλίψης INSTRON, που απεικονίζεται στην Εικόνα 11. Η ταχύτητα κίνησης της συσκευής ορίστηκε στα 150 $\mu\text{m}/\text{min}$. Οι αντοχές συσχετίστηκαν με τα αποτελέσματα της προσομοίωσης του λογισμικού GEMS προς εξαγωγή των τελικών συμπερασμάτων.

Είναι σημαντικό να σημειωθεί πως η σύγκριση της προσομοίωσης με τις αντοχές των δειγμάτων μπορεί να πραγματοποιηθεί μόνο σύμφωνα με την 28^η ημέρα ενυδάτωσης, καθώς με το λογισμικό GEMS δεν μελετήθηκε η κινητική των αντιδράσεων και η πορεία της ενυδάτωσης, αλλά τα ενυδατωμένα προϊόντα που προκύπτουν αφού έχει επέλθει η ισορροπία. Η συσχέτιση μπορεί να πραγματοποιηθεί ελέγχοντας εάν τα τσιμέντα που σημείωσαν υψηλές αντοχές έχουν, σύμφωνα με την προσομοίωση, υψηλή περιεκτικότητα AFt και C-S-H, τις κύριες, δηλαδή, φάσεις που προσδίδουν αντοχές στο τσιμέντο.

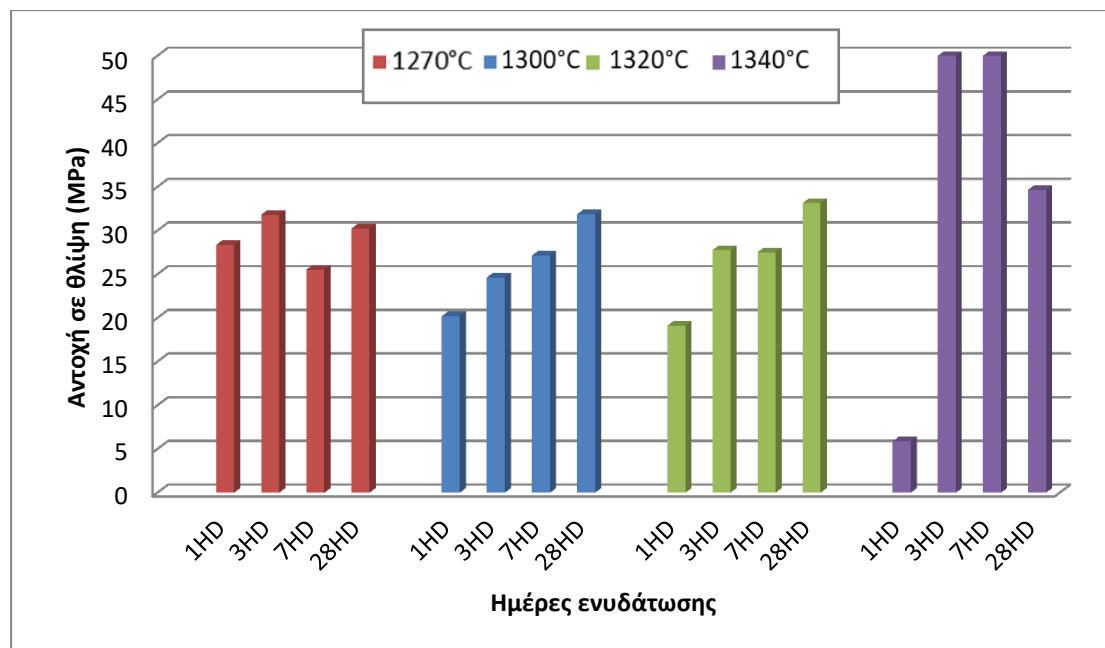


Εικόνα 10 – Δοκίμια τσιμέντου που παράχθηκε στους (α) 1270, (β) 1300, (γ) 1320 και (δ) 1340°C και με προσθήκη βιομηχανικής γύψου σε ποσοστό 20% αφού έχουν περάσει τρεις ημέρες ενυδάτωσης.



Εικόνα 11 – Συσκευή θλίψης INSTRON

Μηδενική προσθήκη συμπληρωματικού υλικού

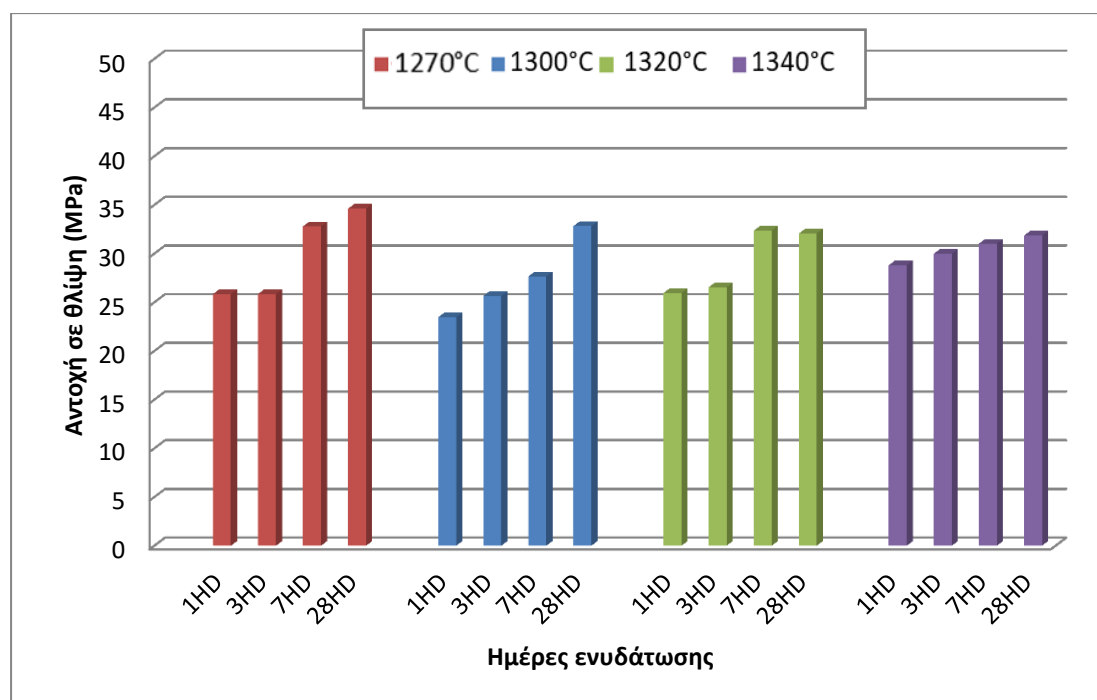


Διάγραμμα 14 - Ανάπτυξη αντοχών των τεσσάρων τσιμέντων με μηδενική προσθήκη βιομηχανικής γύψου.

Παρατηρώντας το Διάγραμμα 14 φαίνεται ότι στις χαμηλότερες θερμοκρασίες έχουμε χαμηλότερες αντοχές, οι οποίες φτάνουν τη μέγιστη τιμή των 33MPa. Στους 1340°C παρατηρείται μια έντονη αύξηση των αντοχών στις 3 και 7 ημέρες ενυδάτωσης που φτάνουν τα 53,9 και 51,9MPa, αντίστοιχα, οι οποίες όμως μειώνονται σημαντικά στις 28 ημέρες, καταλήγοντας στα ίδια επίπεδα αντοχών με τα υπόλοιπα δοκίμια. Μείωση των αντοχών παρατηρήθηκε επίσης από την 3^η στην 7^η ημέρα ενυδάτωσης και στα δείγματα των 1270 και 1320°C. Η ανορθόδοξη πορεία που ακολουθεί η ανάπτυξη των αντοχών δικαιολογείται από την έλλειψη της γύψου, καθώς η γύψος δεν προσδίδει μόνο θετικά στο σύστημα, αλλά παράλληλα ελέγχει την πορεία της ενυδάτωσης. Σίγουρα χρειάζεται περαιτέρω πειραματική μελέτη για να προσδιοριστεί η πορεία της ενυδάτωσης και των αντιδράσεων που συμβαίνουν, ώστε να είναι σαφής η κινητική των αντιδράσεων.

Σύμφωνα με την προσομοίωση, η μηδενική προσθήκη γύψου οδηγεί σε προϊόντα με ~20% κ.β. C-S-H, πολύ υψηλά ποσοστά σε AFm (30-40% κ.β.) και μηδενικό ποσοστό σε Aft. Με βάση τα ποσοστά αυτά, προβλέπονται χαμηλές αντοχές για το τελικό προϊόν. Εξετάζοντας τις αντοχές στις 28 ημέρες ενυδάτωσης παρατηρείται ότι κυμαίνονται μεταξύ 30-35MPa και δεν πληρούν τις μηχανικές απαιτήσεις που έχουν θεσπιστεί από το ευρωπαϊκό πρότυπο. Επομένως, τα αποτελέσματα συμφωνούν με αυτά της προσομοίωσης και υποδηλώνουν πως η μηδενική προσθήκη γύψου δεν ευνοεί την παραγωγή ενός τσιμέντου το οποίο να δύναται να χρησιμοποιηθεί σε βιομηχανικό επίπεδο.

Προσθήκη 20% κ.β. συμπληρωματικού υλικού

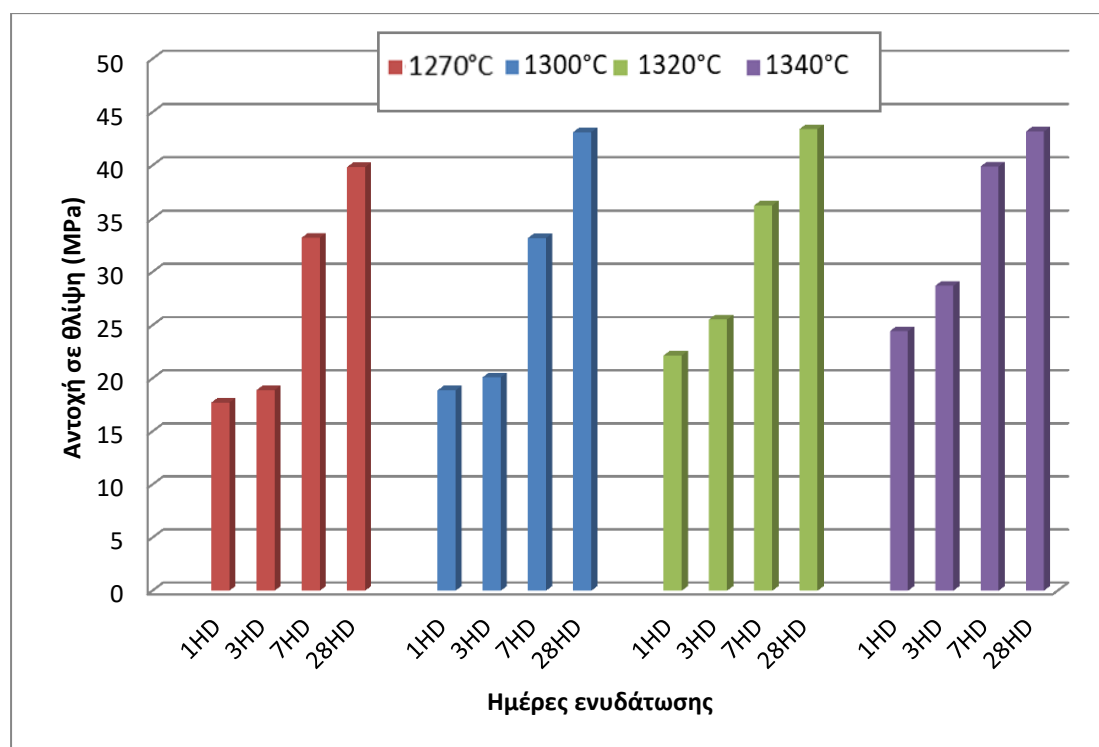


Διάγραμμα 15 - Ανάπτυξη αντοχών των τεσσάρων τσιμεντών με προσθήκη 20% βιομηχανικής γύψου.

Σύμφωνα με το Διάγραμμα 15, τα τσιμεντά που παρασκευάστηκαν με 20% προσθήκη συμπληρωματικού υλικού σημείωσαν αύξηση των αντοχών τους με την πορεία της ενυδάτωσης. Οι αντοχές την 1^η ημέρα ενυδάτωσης κυμαίνονται μεταξύ 23,5-28,8MPa και αυξάνονται ακόμη περισσότερο την 3^η και 7^η ημέρα, πετυχαίνοντας αρκετά υψηλά επίπεδα πρώιμων αντοχών. Ωστόσο, στις 28 ημέρες οι αντοχές κυμαίνονται μεταξύ 31-35MPa και για τα τέσσερα δοκίμια. Το γεγονός αυτό υποδηλώνει πως η προσθήκη της γύψου επηρέασε την πορεία της ενυδάτωσης αλλά όχι τις μηχανικές ιδιότητες του ενυδατωμένου τσιμέντου, καθώς οι αντοχές των πλήρως ενυδατωμένων προϊόντων που υποκαταστάθηκαν με 20% βιομηχανικής γύψου κυμαίνονται στο ίδιο εύρος με των δοκιμίων που δεν περιείχαν καθόλου συμπληρωματικό υλικό.

Βάσει προσομοίωσης, για την περίπτωση της υποκατάστασης του συστήματος με βιομηχανική γύψο σε ποσοστό 20% κ.β. (δηλαδή 12% γύψο και 6% ανυδρίτη), είχε προβλεφτεί περιεκτικότητα σε AFt σε ποσοστό έως 7% και C-S-H σε ποσοστά μεταξύ 17-20% κ.β. Παρά την αύξηση του AFt σε σχέση με τα δείγματα μηδενικής προσθήκης γύψου υπήρχε και παράλληλη αύξηση του AFm (περιεκτικότητα 40-50% κ.β.). Επομένως, οι χαμηλές αντοχές των δύο συστημάτων μπορούν να επιβεβαιωθούν από τα αποτελέσματα της προσομοίωσης.

Προσθήκη 30% κ.β. συμπληρωματικού υλικού



Διάγραμμα 16 - Ανάπτυξη αντοχών των τεσσάρων τσιμεντών με προσθήκη 30% βιομηχανικής γύψου.

Η προσθήκη 30% κ.β. βιομηχανικής γύψου μεταφράζεται σε προσθήκη 18% κ.β. γύψου και 10% κ.β. ανυδρίτη. Στην περίπτωση αυτή το AFt κυμαίνεται μεταξύ 12-20% κ.β. και το C-S-H μεταξύ 16-20% κ.β. Παράλληλα, το AFm μειώνεται σε σχέση με το προηγούμενο σύστημα και προβλέπεται να παίρνει τιμές μεταξύ 30-40% κ.β.. Σύμφωνα με τις τιμές αυτές τα συγκεκριμένα δοκίμια προβλέπεται ότι θα σημειώσουν υψηλότερες αντοχές από τα προηγούμενα δύο συστήματα και αυτό επιβεβαιώνεται από το τεστ αντοχών. Οι αντοχές στις 28 ημέρες ενυδάτωσης για το τσιμέντο που παράχθηκε στους 1270°C ήταν 39.8MPa ενώ τα υπόλοιπα σημείωσαν θλιπτική αντοχή στα 43MPa, ικανοποιώντας έτσι τις μηχανικές απαιτήσεις που προβλέπει το ευρωπαϊκό πρότυπο. Παράλληλα, η προσθήκη γύψου οδήγησε σε μία ελεγχόμενη διαδικασία ενυδάτωσης κατά την οποία οι μηχανικές αντοχές αυξάνονται με την αύξηση του χρόνου ενυδάτωσης.

Συγκρίνοντας, ωστόσο, τα τσιμέντα που παρασκευάστηκαν με προσθήκη 30% γύψου με αυτά στα οποία προστέθηκε 20% γύψου, παρατηρείται με βάση το Διάγραμμα 16 ότι με την αύξηση της γύψου οι ύστερες αντοχές του τσιμέντου βελτιώνονται, αλλά σημειώνεται μείωση στις πρώιμες αντοχές του. Επίσης, η θερμοκρασία έψησης του κλίνκερ φαίνεται πως επηρέασε τις πρώιμες αντοχές των τεσσάρων τσιμεντών που υποκαταστάθηκαν με 30% γύψου. Την 1^η ημέρα ενυδάτωσης το τσιμέντο που παρασκευάστηκε στους 1270°C σημείωσε αντοχή σε θλίψη 17.7MPa, το τσιμέντο στους 1300°C σημείωσε 18.8MPa και μόνο τα τσιμέντα

στους 1320 και 1340°C ξεπέρασαν τα 20MPa με αντοχές στα 22.1 και 24.4MPa, αντίστοιχα.

Αξίζει να σημειωθεί ότι τα τσιμέντα στους 1320 και 1340°C ξεπερνούν τα 20MPa, που έχει θεσπίσει το ευρωπαϊκό πρότυπο. Σε συνδυασμό με τα ικανοποιητικά επίπεδα ύστερων αντοχών που σημείωσαν, το συγκεκριμένο ποσοστό προσθήκης συμπληρωματικού υλικού αξίζει να μελετηθεί εκτενέστερα.

Μέρος Γ – Συμπεράσματα

9. Συμπεράσματα

Η παρούσα διπλωματική εργασία αφορά στην υπολογιστική και πειραματική μελέτη της ενυδάτωσης και των ιδιοτήτων μπελιτικών θειοαλουμινικών τσιμέντων. Αρχικά, πραγματοποιήθηκε σχεδιασμός μίγματος πρώτων υλών χρήσει των τροποποιημένων εξισώσεων του Bogue, με στόχο την παραγωγή κλίνκερ περιεκτικότητας 40% κ.β. σε μπελίτη και 40% κ.β. σε γελεμίτη. Οι πρώτες ύλες που χρησιμοποιήθηκαν ήταν ασβεστόλιθος (49% κ.β.), σχιστόλιθος (13% κ.β.), βωξίτης (20% κ.β.), LG βωξίτης (10% κ.β.) και γύψος (10% κ.β.). Ακολούθησε έψηση της φαρίνας σε τέσσερις θερμοκρασίες (1270, 1300, 1320 και 1340°C) και παράχθηκαν τέσσερα κλίνκερ διαφορετικής ορυκτολογίας. Στη συνέχεια, παρατηρήθηκαν οι τρόποι με τους οποίους η θερμοκρασία έψησης επηρεάζει την ορυκτολογία του κλίνκερ και μελετήθηκε υπολογιστικά η ενυδάτωση, συναρτήσε παραμέτρων που ήταν η ορυκτολογία του κλίνκερ, η προσθήκη διαφορετικών ποσοστών γύψου και ανυδρίτη στο τσιμέντο (0-100% κ.β.) και οι διαφορετικές αναλογίες νερού/τσιμέντου (0.4, 0.5 και 0.6). Τέλος, πραγματοποιήθηκε σύνθεση κονιαμάτων και τεστ αντοχών 28 ημερών, σύμφωνα με το πρότυπο EN 196, προς σύγκριση του μοντέλου της ενυδάτωσης με τα πειραματικά αποτελέσματα. Συνοψίζοντας τα αποτελέσματα όλων των παραπάνω, καταλήγουμε στα ακόλουθα συμπεράσματα για το κάθε μέρος της μελέτης:

Θερμοκρασία έψησης κλίνκερ

- Ο σχεδιασμός και οι συνθήκες έψησης του κλίνκερ επηρεάζουν άμεσα την ανάπτυξη των ορυκτολογικών φάσεων του κλίνκερ. Πιο συγκεκριμένα, η αύξηση της θερμοκρασίας έψησης οδηγεί στην αύξηση του μπελίτη στο κλίνκερ, η οποία όμως παραμένει στα ίδια επίπεδα με την εκτιμώμενη τιμή (~40% κ.β.). Η ποσότητα του γελεμίτη μειώνεται για θερμοκρασίες άνω των 1320°C, το οποίο οφείλεται στη μερική διάσπασή του προς C_3A και SO_2 , και ήταν για όλες τις θερμοκρασίες μικρότερη από αυτή που αναμέναμε βάση των τροποποιημένων εξισώσεων του Bogue (μέγιστη τιμή 37.24% κ.β.). Εκτός από τις αναμενόμενες φάσεις (C_2S , $C_4A_3\bar{S}$ και C_4AF), στο κλίνκερ ταυτοποιήθηκαν επίσης ο γκελενίτης, το αργιλικό τριασβέστιο και ο περοβσκίτης. Η παρουσία του περοβσκίτη δικαιολογείται από την ύπαρξη του TiO_2 στις πρώτες ύλες, ο οποίος αυξάνεται στις μεγαλύτερες θερμοκρασίες έψησης.

Υπολογιστική προσομοίωση ενυδάτωσης

Στην προσπάθεια να μελετήσουμε νέα τσιμέντα, με διαφορετική ορυκτολογία και συμπεριφορά από το μέχρι σήμερα γνωστό τσιμέντο Portland, η πρόβλεψη της σύστασης του τελικού προϊόντος είναι ιδιαίτερα περίπλοκη. Η υπολογιστική προσομοίωση καθιστά δυνατή τη μελέτη πολλών διαφορετικών συστημάτων και παραμέτρων, εξοικονομώντας χρόνο, ενέργεια και φυσικούς πόρους. Τα συμπεράσματα που εξήχθησαν κατά την υπολογιστική μελέτη συνοψίζονται στη συνέχεια:

- Για όλες τις **αναλογίες νερού/τσιμέντου** και για τα δύο συμπληρωματικά υλικά διαπιστώνεται ότι υπάρχει αυξημένη απαίτηση σε νερό για τα τσιμέντα που παρήχθησαν σε χαμηλότερες θερμοκρασίες έψησης. Το γεγονός αυτό μπορεί να αποδοθεί στην αυξημένη παρουσία C_4AF , ο οποίος καταναλώνει, βάση της στοιχειομετρίας, μεγάλη ποσότητα νερού κατά την ενυδάτωσή του. Σύμφωνα με την προσομοίωση της διαδικασίας ενυδάτωσης, διαπιστώθηκε ότι το σύστημα τσιμέντου-γύψου απαιτεί αναλογία w/c ίση με 0.5 για την πλήρη ενυδάτωση των φάσεων, ενώ για το σύστημα τσιμέντου-ανυδρίτη η αναλογία w/c που απαιτείται είναι ίση με 0.6.
- Η διαφορετική ορυκτολογία που παρουσιάζουν τα τέσσερα κλίνκερ επηρεάζει σε μεγάλο βαθμό τη διαδικασία της ενυδάτωσης. Τα συμπεράσματα για τη **συμπεριφορά των τεσσάρων κύριων ενυδατωμένων προϊόντων** συνοψίζονται ως εξής:
 - α) Το **μονοθεϊκό άλας (AFm)** μεγιστοποιείται για ποσοστό προσθήκης γύψου μεταξύ 6-10% και φτάνει να αποτελεί έως και το 50% του τελικού προϊόντος. Για τον ανυδρίτη το AFm μεγιστοποιείται στο εύρος 6-8% καταλαμβάνοντας έως και το 48% της μάζας του τελικού προϊόντος. Μεγαλύτερη αύξηση του ποσοστού του AFm παρατηρείται στις δυο πιο χαμηλές θερμοκρασίες έψησης και για τα δύο πρόσθετα, το οποίο οφείλεται στη μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε C_4AF που έχουν τα κλίνκερ που παράχθηκαν στις χαμηλότερες θερμοκρασίες. Για μηδενική προσθήκη γύψου ή ανυδρίτη η ποσότητα του AFm αυξάνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας παραγωγής του τσιμέντου, μεγιστοποιείται στους 1320°C και στη συνέχεια μειώνεται. Η σχέση αυτή αλλάζει με την αύξηση του προσθέτου και τα τσιμέντα που παράχθηκαν στις χαμηλότερες θερμοκρασίες είναι αυτά που παρουσιάζουν τη μεγαλύτερη αύξηση σε περιεκτικότητα AFm.
 - β) Ο σχηματισμός του **ετρινηκίτη (AFt)** ξεκινά όταν αρχίζει η μείωση του AFm, το οποίο συμβαίνει για ποσοστό γύψου 7-11% και ανυδρίτη 6-10%. Η μέγιστη περιεκτικότητα σε AFt παρατηρείται στα τσιμέντα που παράχθηκαν στους 1320°C και ακολουθούν με φθίνουσα σειρά τα τσιμέντα στις θερμοκρασίες παραγωγής 1340, 1300 και 1270°C. Οι πιο υψηλές θερμοκρασίες έψησης συνεπάγονται αυξημένη περιεκτικότητα σε AFt και μειωμένη σε AFm, ενώ στις πιο χαμηλές θερμοκρασίες συμβαίνει το αντίθετο.
 - γ) Το μέγιστο ποσοστό **C-S-H** σημειώνεται για μηδενική προσθήκη συμπληρωματικού υλικού σε ποσοστά 18.2-21.3% κ.β. για τη γύψο και 16.9-19.9% κ.β. για τον ανυδρίτη. Η μείωση που παρατηρείται κατά την προσθήκη γύψου ή ανυδρίτη οφείλεται στη μείωση του διαθέσιμου μπελίτη στο τσιμέντο. Η περιεκτικότητα σε C-S-H είναι μεγαλύτερη όταν στο σύστημα προστίθεται γύψος, έναντι του ανυδρίτη. Η περιεκτικότητα του στραλινγκίτη μειώνεται με την αύξηση του περιεχόμενου προσθέτου, καθώς μειώνεται η περιεκτικότητα του μπελίτη στο σύστημα ενυδάτωσης.
 - δ) Ο **στραλινγκίτης (C_2ASH_8)** υπερτερεί στα συστήματα με μικρότερη περιεκτικότητα σε C-S-H υπερτερούν σε, και το αντίστροφο, λόγω της αντίδρασης που συνδέει τις δύο φάσεις.

- Τα τέσσερα κύρια προϊόντα της ενυδάτωσης (μονοθειικό άλας, ετρινγκίτης, C-S-H και στρατλινγκίτης) παρουσιάζουν παρόμοια συμπεριφορά (αύξηση ή μείωση) ανεξάρτητα από την πηγή θειικών που τους προστίθεται. Αντίθετα, **η μεταβολή του όγκου** επηρεάζεται από το πρόσθετο υλικό. Συγκεκριμένα, ο όγκος παραμένει σταθερός (μεταβολές της τάξεως του $\pm 1\%$) μετά την πλήρη ενυδάτωση των φάσεων όταν στο σύστημα προστίθεται ανυδρίτης, ενώ στο σύστημα τσιμέντου-γύψου προβλέπεται αύξηση του όγκου με την αύξηση του προστιθέμενου γύψου, η οποία ξεπερνά το 6% του συνολικού όγκου του τελικού προϊόντος.
- Στόχος για το τελικό προϊόν είναι να έχει τη μέγιστη δυνατή περιεκτικότητα σε C-S-H και AFt, χωρίς μεγάλη περίσσεια σε νερό. Σύμφωνα με την προσομοίωση για τα **24** συστήματα που μελετήθηκαν, συμπεραίνουμε πως αυτό επιτυγχάνεται για **ποσοστά προσθήκης γύψου ή ανυδρίτη 10-30% κ.β. με τη γύψο να κρίνεται πιο κατάλληλη για χρήση ως συμπληρωματικό υλικό.**

Πειραματικά αποτελέσματα αντοχών

- Η **μηδενική προσθήκη γύψου** στο κλίνκερ δεν οδήγησε σε ικανοποιητικά αποτελέσματα ύστερων αντοχών και δεν ευνοεί την παραγωγή ενός τσιμέντου το οποίο να δύναται να χρησιμοποιηθεί σε βιομηχανικό επίπεδο. Παρατηρήθηκε πως η προσθήκη γύψου στο κλίνκερ ελέγχει την ενυδάτωση και την ανάπτυξη των αντοχών του ενυδατωμένου τσιμέντου. Στα τσιμέντα που δεν περιέχουν γύψο η ανάπτυξη των αντοχών στην πορεία των 28 ημερών ακολουθεί ανορθόδοξη πορεία, ενώ με την προσθήκη 20 και 30% γύψου οι αντοχές αυξάνονται όσο προχωρούν οι αντιδράσεις ενυδάτωσης.
- Στα τσιμέντα με **ποσοστό προσθήκης γύψου 20%** οι αντοχές την 1^η ημέρα ενυδάτωσης κυμαίνονται μεταξύ 23.5-28.8MPa και στις 28 ημέρες οι αντοχές μεταξύ 31-35MPa. Επομένως, σημειώνουν υψηλές πρώιμες αντοχές, αλλά όχι ύστερες αντοχές.
- Στα τσιμέντα με **ποσοστό προσθήκης γύψου 30%** οι αντοχές την 1^η ημέρα ενυδάτωσης κυμαίνονται μεταξύ 17.7-24.4MPa και στις 28 ημέρες μεταξύ 39.8-43MPa. Δηλαδή, οι πρώιμες αντοχές μειώθηκαν αλλά σημείωσαν ικανοποιητικές ύστερες αντοχές.
- Η αύξηση της προστιθέμενης γύψου στο κλίνκερ αυξάνει τις ύστερες αντοχές αλλά μειώνει τις πρώιμες αντοχές του τελικού προϊόντος.
- Μεταξύ των 12 συνθέσεων που πραγματοποιήθηκαν το **βέλτιστο συνδυασμό πρώιμων και ύστερων αντοχών σημείωσαν τα τσιμέντα που παράχθηκαν στους 1320 και 1340°C με προσθήκη 30% γύψου**, οι οποίες την 1^η ημέρα ενυδάτωσης φτάνουν τα 24MPa και στις 28 ημέρες ξεπερνούν τα 43MPa.

Σύγκριση της προσομοίωσης με τα πειραματικά αποτελέσματα

- Η εργαστηριακή μελέτη ενυδάτωσης των τσιμέντων που παρασκευάστηκαν συμφωνεί με τα αποτελέσματα της υπολογιστικής προσομοίωσης και, επομένως, η υπολογιστική μελέτη κρίθηκε ως ένα χρήσιμο εργαλείο, καθώς

εξοικονομεί χρόνο, ενέργεια και φυσικούς πόρους. Η υπολογιστική προσομοίωση δεν αναιρεί την σημασία που έχει η εργαστηριακή μελέτη, καθώς από τα πειράματα εξήχθησαν πληροφορίες για την πορεία της ενυδάτωσης που δεν βρέθηκαν με το συγκεκριμένο μοντέλο προσομοίωσης, ο συνδυασμός, όμως, υπολογιστικής και εργαστηριακής μελέτης θα φανεί ιδιαίτερα χρήσιμος σε μελλοντικές εργασίες και μελέτες.

10.Μελλοντική Εργασία

Η παρούσα εργασία αποτελεί το πρώτο βήμα για τη μελέτη της ενυδάτωσης των BCSCA τσιμέντων. Το επόμενο στάδιο αποτελεί η άμεση σύγκριση της ορυκτολογίας των ενυδατωμένων τσιμέντων με αυτές που προέβλεψε το μοντέλο υπολογιστικής προσομοίωσης. Η ανάλυση μπορεί να πραγματοποιηθεί χρήσει SEM και XRD και στη συνέχεια να πραγματοποιηθεί ημιποσοτική ανάλυση με το λογισμικό TOPAS και τη μέθοδο Rietveld.

Επιπλέον, τα δείγματα στα οποία προστέθηκε 30% βιομηχανικής γύψου αξίζει να μελετηθούν περεταίρω, τόσο πειραματικά, όσο και υπολογιστικά, καθώς σημείωσαν πολύ υψηλά επίπεδα ύστερων αντοχών, με κύριο στόχο να επιτευχθεί αύξηση και των πρώιμων αντοχών τους.

Σε δεύτερο χρόνο, τα δείγματα που δεν έδωσαν ικανοποιητικά αποτελέσματα αντοχών μπορούν να μελετηθούν περεταίρω με το πρόγραμμα GEMS, με διαφοροποίηση στις παραμέτρους της προσομοίωσης.

Τέλος, η υπολογιστική μελέτη της ενυδάτωσης μπορεί μελλοντικά να χρησιμοποιηθεί ώστε να μελετηθεί η ενυδάτωση σε διαφορετικής ορυκτολογίας BCSCA τσιμέντα, ή σε άλλου τύπου τσιμέντα, όπως επίσης να προσομοιωθεί η ενυδάτωση για διαφορετικά συμπληρωματικά υλικά.

Βιβλιογραφία

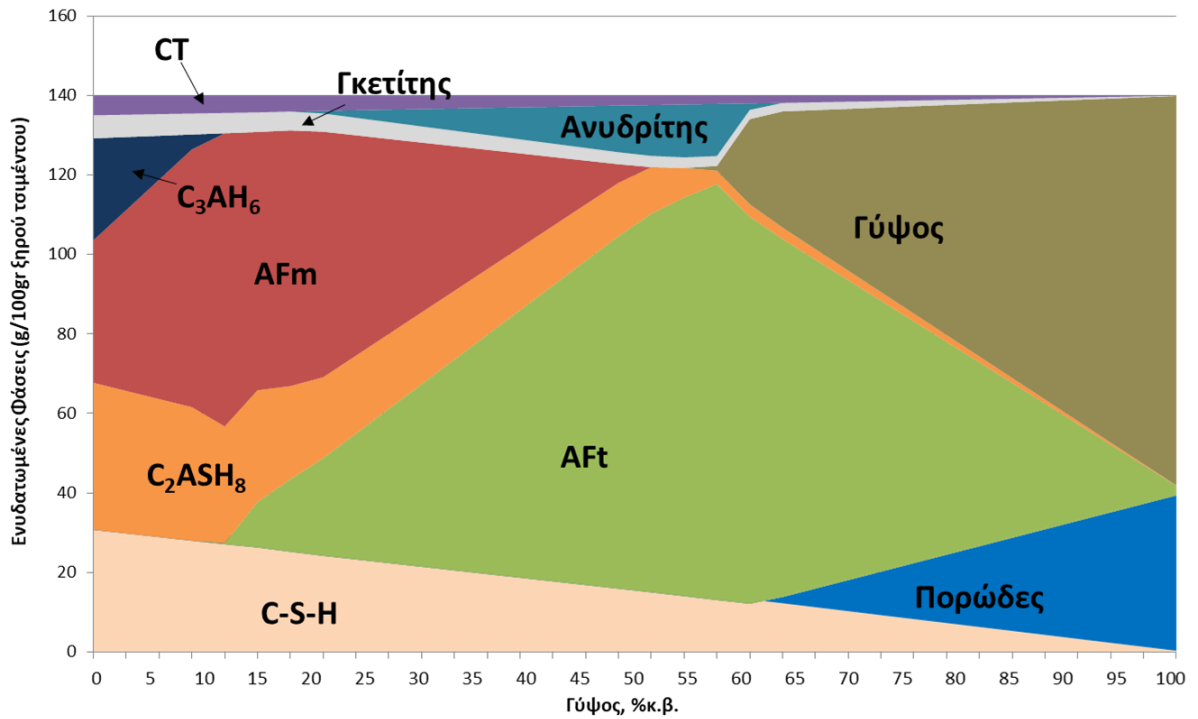
1. Μ. Χανιωτάκης, Η συμβολή του τσιμέντου στην ανάπτυξη του ανθρώπινου πολιτισμού, ΤΙΤΑΝ Α.Ε. (2015)
2. Σταμ. Τσίμας, Σωτ. Τσιβιλής, Επιστήμη & Τεχνολογία Τσιμέντου, Πανεπιστημιακές Εκδόσεις ΕΜΠ (2010)
3. Hellenic Cement Industry Association (Ένωση Τσιμεντοβιομηχανιών Ελλάδος)
<http://www.hcia.gr/el/cement-concrete/cement/codes-standards/>
4. <http://www.interbeton.gr/default.asp?siteID=1&pageid=38&langid=1>
5. <https://webcache.googleusercontent.com/search?q>
6. <https://sites.google.com/site/mechanikoste/paragoge-tsimentou/stadia-paragoges-tsimentou>
7. Α. Μοροπούλου, Κ. Λαμπρόπουλος, Τσιμέντο και σκυρόδεμα, Σχολή Χημικών Μηχανικών, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο (2013)
8. Δ. Κουμπούρη, Τμήμα Χημικών Μηχανικών, Πανεπιστήμιο Πατρών. Διδακτορική διατριβή (2015)
9. Ρήγα, Η. Σκαντζός, Τμήμα Χημείας, ΕΚΠΑ, Πτυχιακή Εργασία (2009)
10. William T. Choate, Energy and Emission Reduction Opportunities for the Cement Industry, Industrial Technologies Program, Columbia, 2003
11. S. Allevi, M. Marchi, F. Scotti, S. Bertini, C. Cosentino. Mater. Struct. 49 (2016) 453-466.
12. Mohammed S. Imbabi, Collette Carrigan, Sean McKenna. International Journal of Sustainable Built Environment 1 (2012) 194–216.
13. K. Quillin. Cem. Concr. Res. 31 (2001) 1341-1349.
14. A. Hasanbeigi, L. Price, E. Lin. Renewable and Sustainable Energy Reviews 16 (2016) 6220-6238
15. Leas Chemistry C.D Lawrence, Production of Low-Energy cements, in: P.C Hewlett, Lea's Chemistry of Cement and Concrete, fourth ed., Elsevier Butterworth-Heinemann, Oxford, 1998.
16. E. Gartner, T. Sui Cem. Concr. Res. 114 (2018) 27-39
17. E. Bescher, J.K. Vallens, J. Kim. International Workshop on Calcium sulfoaluminate cements, Empa Academy (2018)
18. G. Álvarez-Pinazo, A. Cuesta, M. García-Maté, I. Santacruz, E.R. Losilla, A.G. De la Torre, L. León-Reina, M.A.G. Aranda. Cem. Concr. Res. 42 (2012) 960-971
19. J.C. Walraven. Mater. Struct. 42 (2009) 1247-1260
20. The use of rapid set cement in concrete roads and bridges – Chemistry, applications and opportunities. Roads and Bridges (2018)
21. F. Winnefeld , B. Lothenbach. Cem. Concr. Res. 40 (2010) 1239-1247
22. E. Gartner. Cem. Concr. Res. 34 (2004) 1489–1498

23. L. Barcelo, J. Kline, G. Walenta, E. Gartner. *Mater. Struct.* 47 (2014) 1055–1065.
24. M.C.G. Juenger, D. Kovar, K.J. Folliard, H.G. Wheat, J.S. Swinnea. *The University of Texas at Austin* (2009)
25. F. Winnefeld, L.H.J. Martin, C.J. Müller, B. Lothenbach. *Construction and Building Materials*. 155 (2017) 154-163
26. Piyush Chaunsali, Early-age hydration and volume change of Calcium sulfoaluminate cement-based binders, *University of Illinois* (2015)
27. P.E. Tsakiridis. *Materials Research* 16(2) (2013) 404-416
28. M. Katsioti, P.E. Tsakiridis, S. Agatzini et al. *Journal of Hazardous Materials*. B131 (2006) 187-194.
29. R.I. Iacobescu, Y. Pontikes, D. Koumpouri, G.N. Angelopoulos. *Cement Concrete Comp.* 44 (2013) 1-8.
30. V. Kasselouri, D. Tsakiridis et. al. *Cem. Concr. Res.* 25 (1995) 1726-1736
31. Q. Jueshia, S. Caijunb, W. Zhi. *Cem. Concr. Res.* 31 (2001) 1121-1127
32. B.Z. Dilnesa, B. Lothenbach, G. Renaudin, A. Wichser, E. Wielan. *Journal of the American Ceramic Society*. Vol. 95, Issue 10 (2012) 3305-3316
33. M. Fridrichová, K. Dvořák, D. Gazdič, J. Mokrá, K. Kulísek. *Advances in Materials Science and Engineering* (2016)
34. X. Fua, W. Houa, C. Yanga, D. Lib, X. Wub. *Cem. Concr. Res.* 30 (2000) 1239-1243
35. S. Sahu, J. Havlica*, V. Tomkova, J. Majling. *Thermochimica Acta*. 175 (1991) 45-52.
36. Y. Ono, Microscopical estimation of burning condition and quality of clinker. In: *Proceeding of the 8th International Congress on the Chemistry of Cement, Paris* (1980) vol. II: I-206-11.
37. Θ. Τσίπρας. *Διπλωματική εργασία* (2015)
38. S. Maheswaran, S. Kalaiselvam, S.K.S. Saravana Karthikeyan, C. Kokila, G.S. Palani. *Cement and Concrete Composites*. (2015)
39. S. Subramanian, Q. Khan, T. Ku *Construction and Building Materials*. 202 (2019) 308-318.
40. A. Quennoz, K.L. Scrivener. *Cem. Concr. Res.* 42 (2012) 1032-1041.
41. A. Cuestaa, I. Santacruz, S. G. Sanfélix, F. Fauthc, M. A. G. Arandaa, A. G. De la Torrea. *Construction and Building Materials*. 101 (2015) 1, 818-827.
42. M. Dovál, M. Palou, S. C. Mojumdar. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 86 (2006) 3, 595-599.
43. <http://gems.web.psi.ch>
44. Kulik D.A., Wagner T., Dmytrieva S.V., Kosakowski G., Hingerl F.F., Chudnenko K.V., Berner U. (2013): GEM-Selektor geochemical modeling package: revised algorithm and GEMS3K numerical kernel for coupled simulation codes. *Computational Geosciences* 17, 1-24.

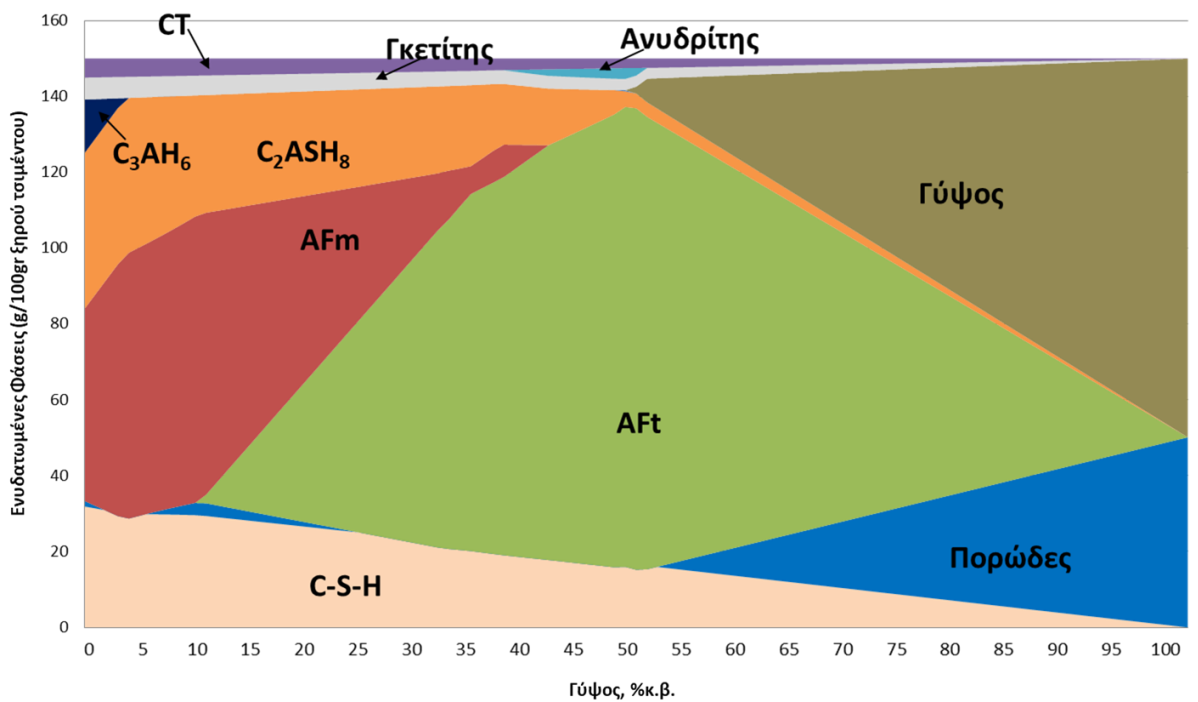
45. Wagner T., Kulik D.A., Hingerl F.F., Dmytrieva S.V. (2012): GEM-Selektor geochemical modeling package: TSolMod library and data interface for multicomponent phase models. *Canadian Mineralogist* 50, 1173-1195.

Παράρτημα

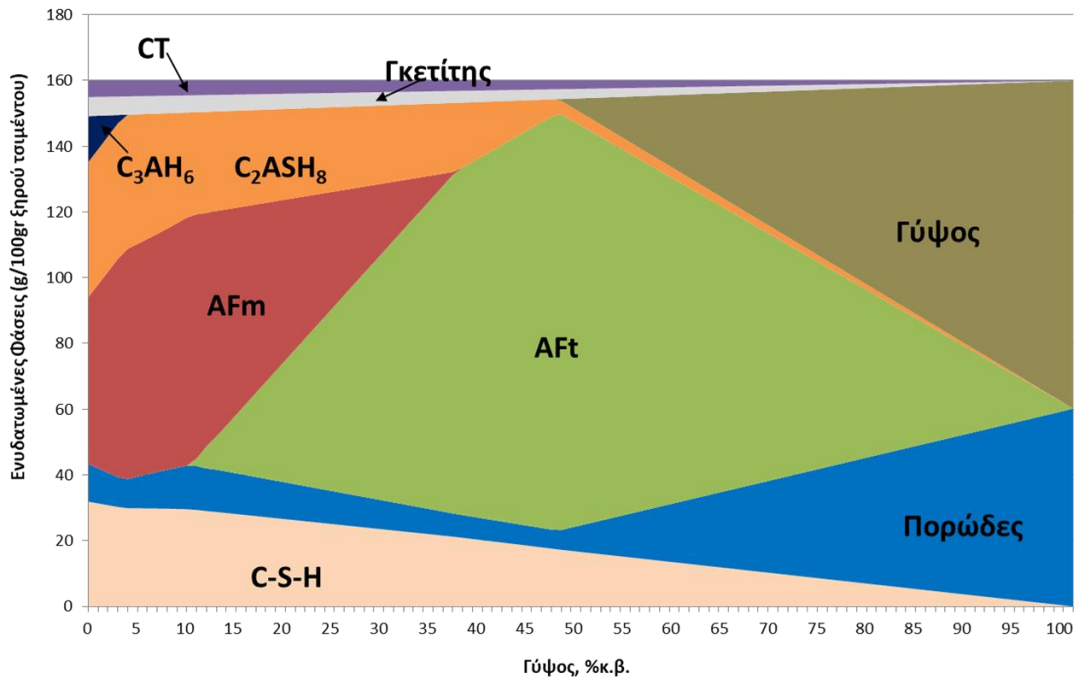
Διαγράμματα φάσεων υπολογιστικής προσομοίωσης της μεταβολής της μάζας και της μεταβολής του όγκου των προϊόντων της ενυδάτωσης στα τσιμέντα που παρασκευάστηκαν για αναλογίες νερού/τσιμέντου 0.4, 0.5 και 0.6 συναρτήσει του ποσοστού γύψου και του ποσοστού ανυδρίτη στο εύρος 0-100% κ.β.



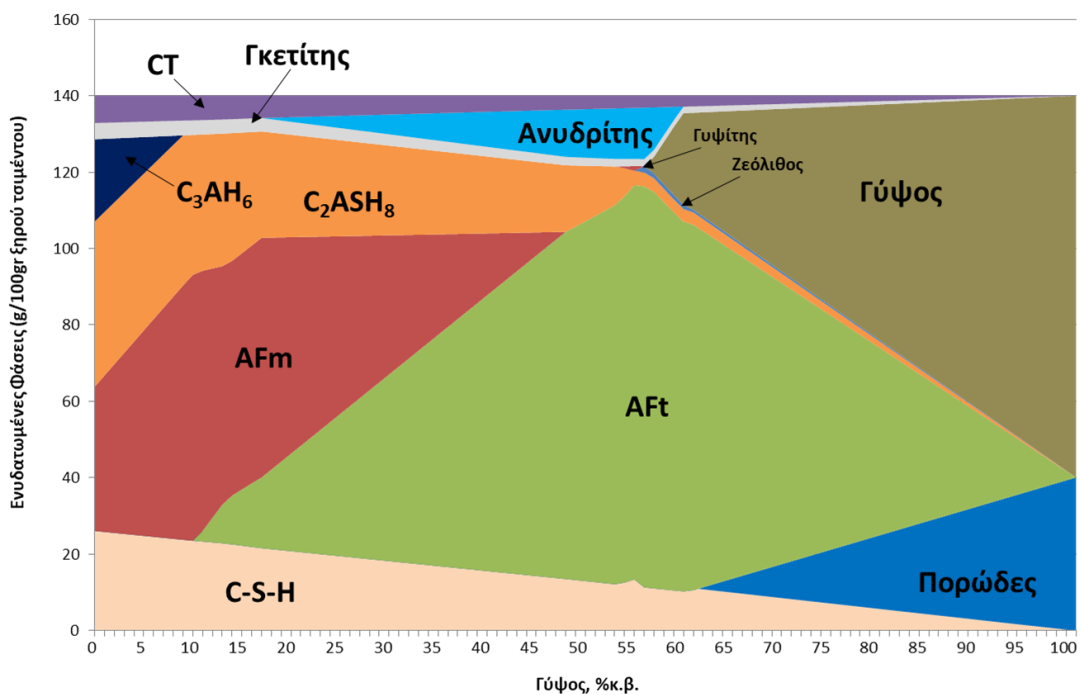
Σχήμα 1. (Α,α) Υπολογιστική προσομοίωση της μεταβολής της μάζας των ενυδατωμένων φάσεων του δείγματος 1270°C $w/c:0.4$ συναρτήσεως του ποσοστού γύψου στο σύστημα



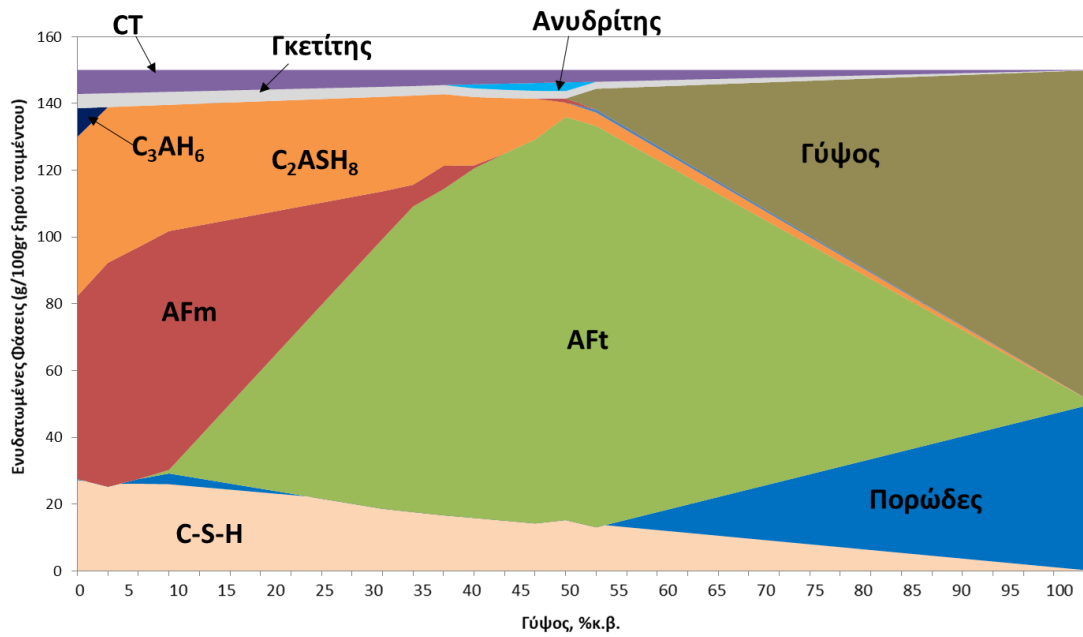
Σχήμα 2. (Β,α) Υπολογιστική προσομοίωση της μεταβολής της μάζας των ενυδατωμένων φάσεων του δείγματος 1270°C $w/c:0.5$ συναρτήσεως του ποσοστού γύψου στο σύστημα



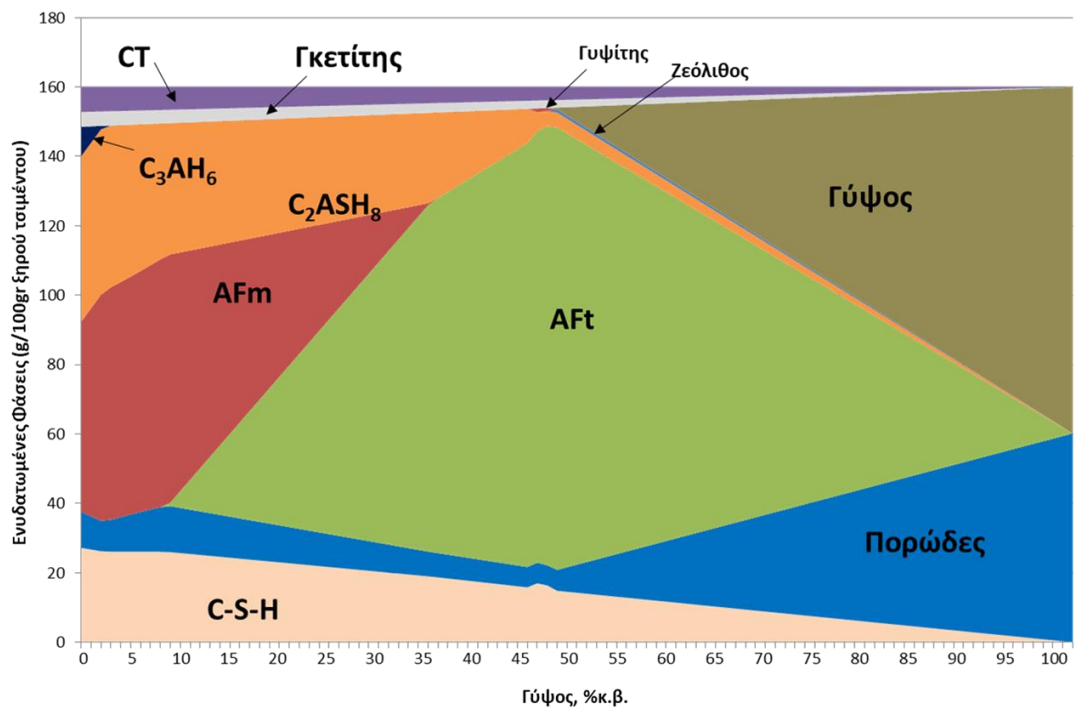
Σχήμα 3. (C,α) Υπολογιστική προσομοίωση της μεταβολής της μάζας των ενυδατωμένων φάσεων του δείγματος 1270°C $w/c:0.6$ συναρτήσεως του ποσοστού γύψου στο σύστημα



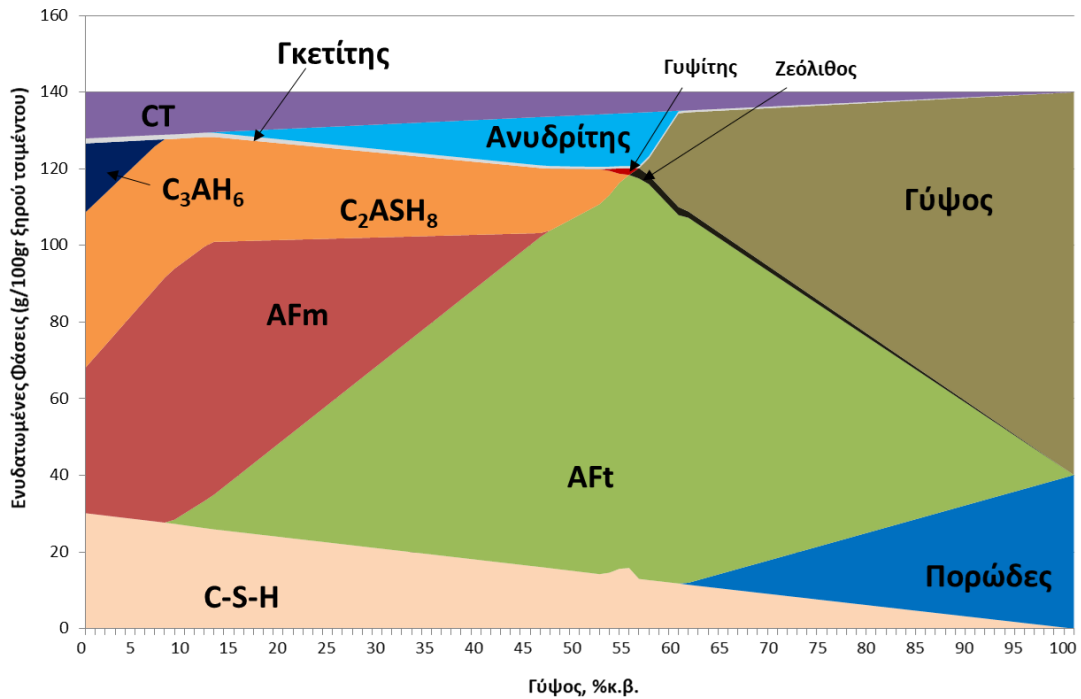
Σχήμα 4. (D,α) Υπολογιστική προσομοίωση της μεταβολής της μάζας των ενυδατωμένων φάσεων του δείγματος 1300°C $w/c:0.4$ συναρτήσεως του ποσοστού γύψου στο σύστημα



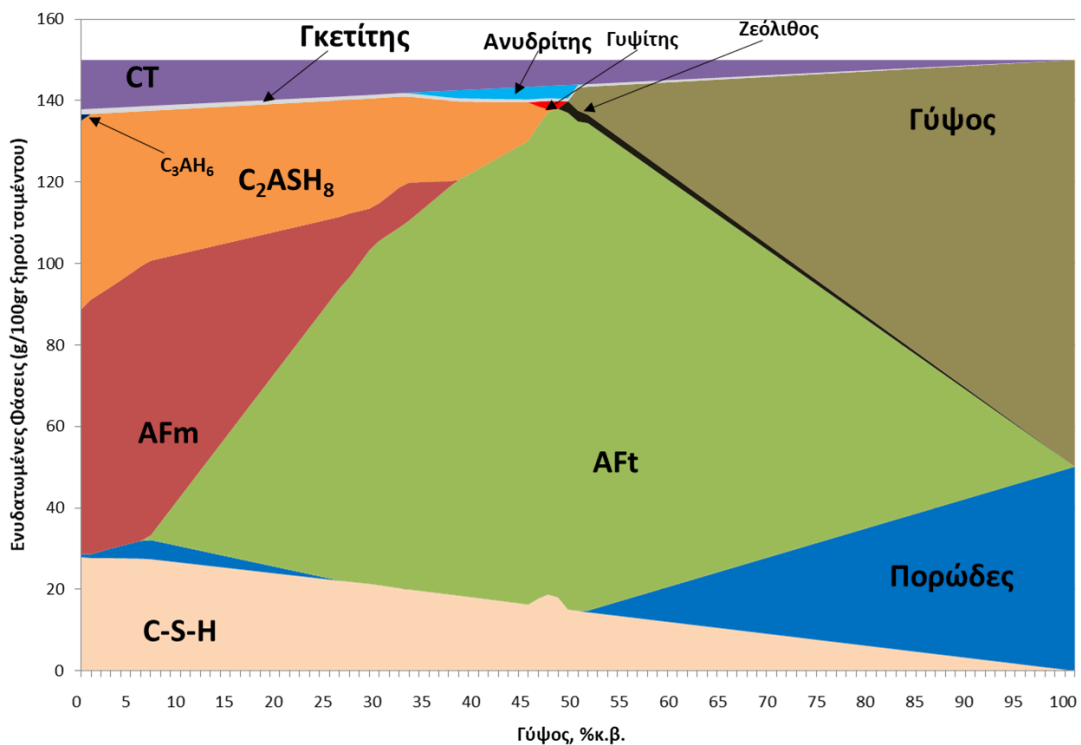
Σχήμα 5. (E,α) Υπολογιστική προσομοίωση της μεταβολής της μάζας των ενυδατωμένων φάσεων του δείγματος 1300°C_w/c:0.5 συναρτήσεως του ποσοστού γύψου στο σύστημα



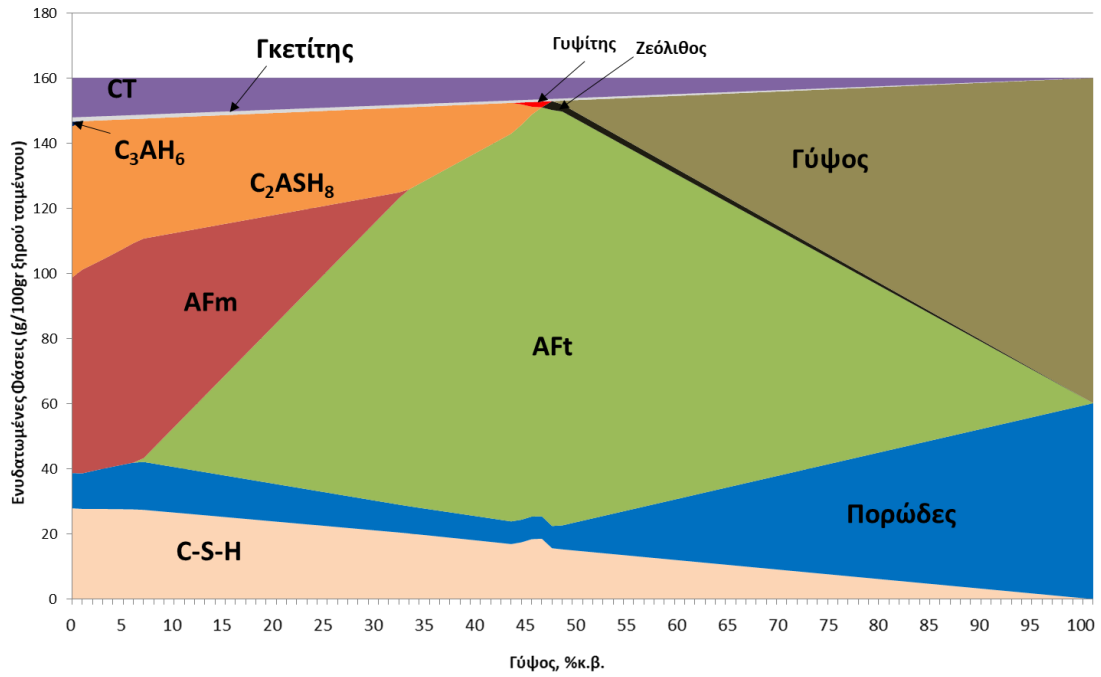
Σχήμα 6. (F,α) Υπολογιστική προσομοίωση της μεταβολής της μάζας των ενυδατωμένων φάσεων του δείγματος 1300°C_w/c:0.6 συναρτήσεως του ποσοστού γύψου στο σύστημα



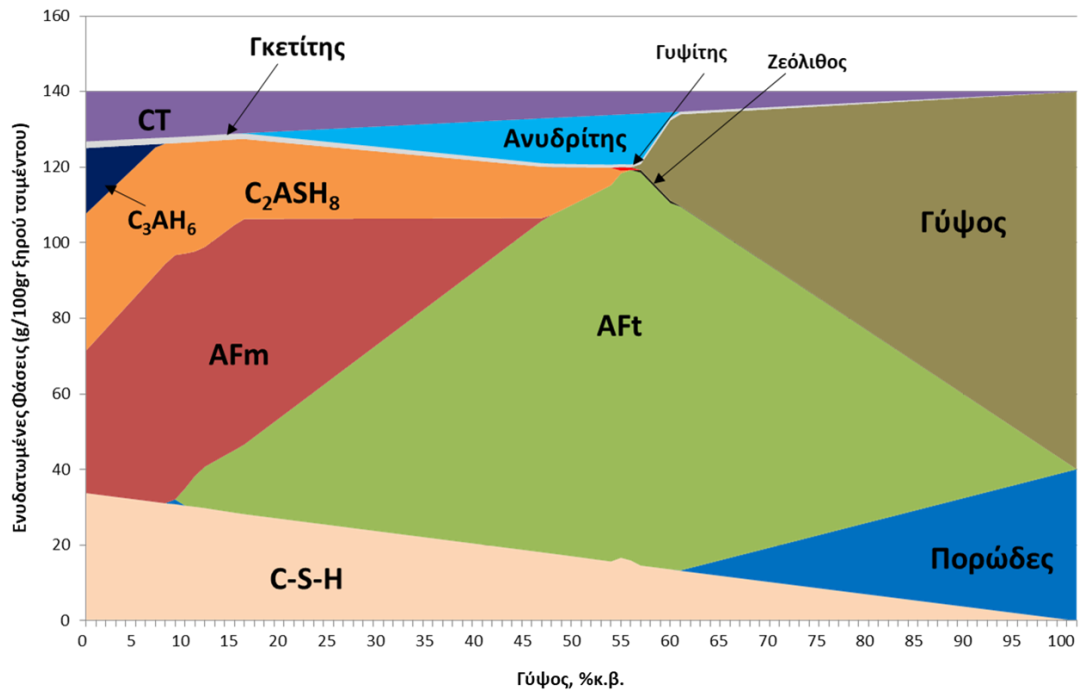
Σχήμα 7. (G,α) Υπολογιστική προσομοίωση της μεταβολής της μάζας των ενυδατωμένων φάσεων του δείγματος 1320°C_w/c:0.4 συναρτήσει του ποσοστού γύψου στο σύστημα



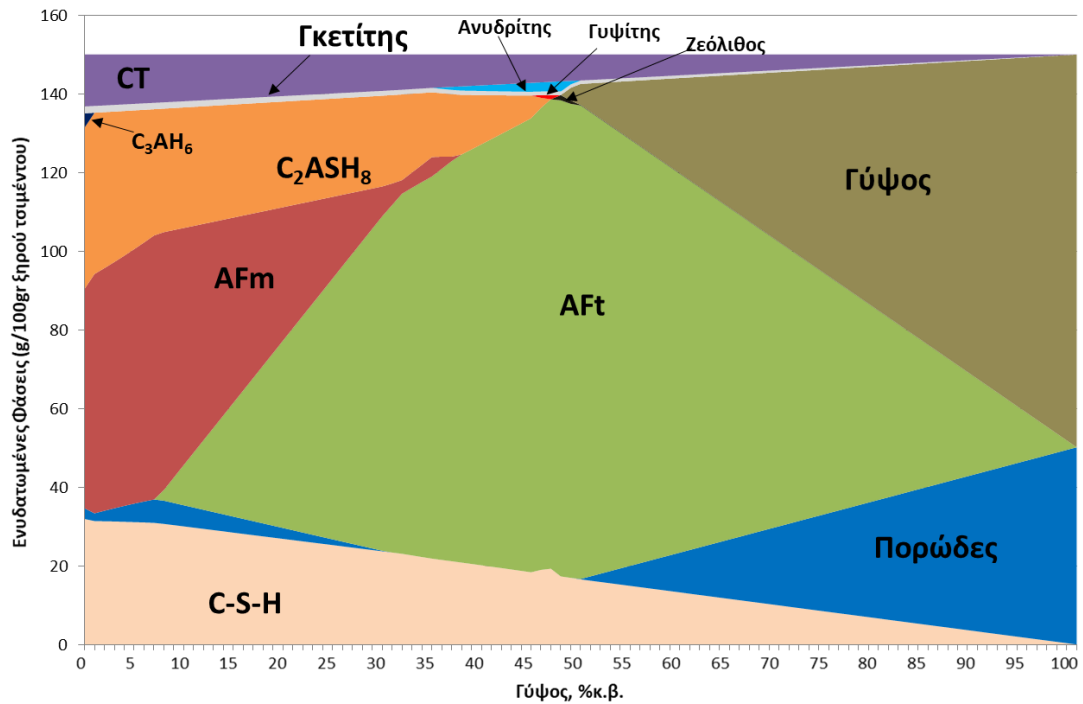
Σχήμα 8. (H,α) Υπολογιστική προσομοίωση της μεταβολής της μάζας των ενυδατωμένων φάσεων του δείγματος 1320°C_w/c:0.5 συναρτήσει του ποσοστού γύψου στο σύστημα



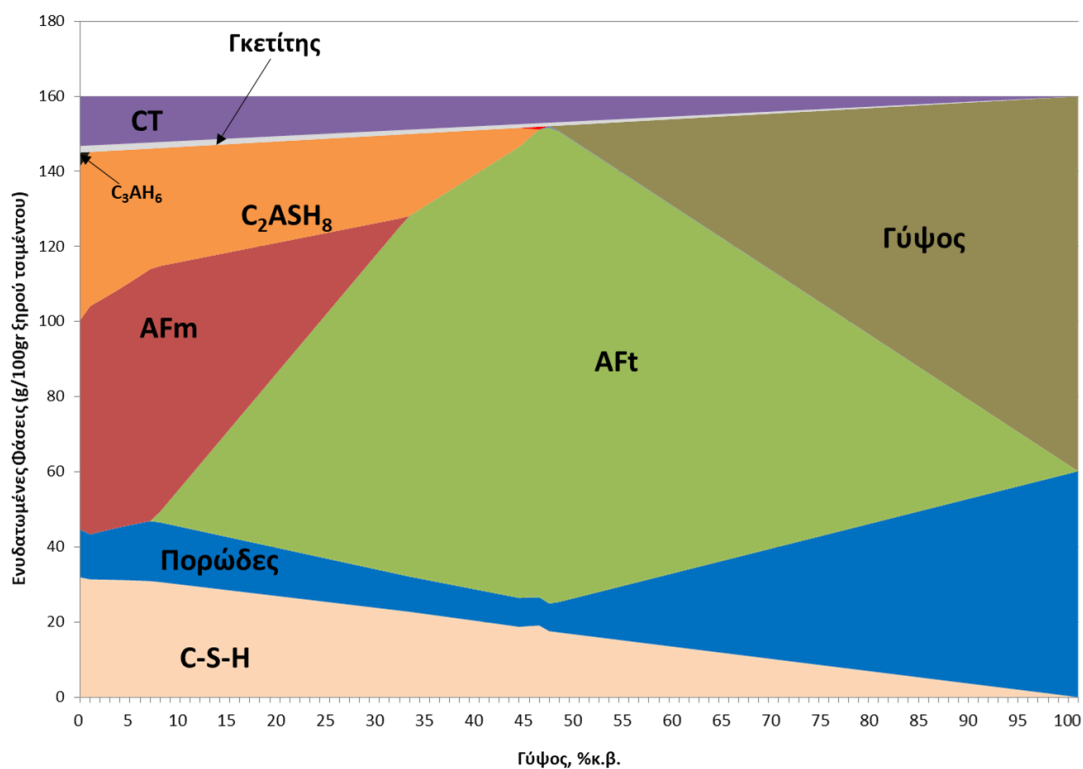
Σχήμα 9. (I,α) Υπολογιστική προσομοίωση της μεταβολής της μάζας των ενυδατωμένων φάσεων του δείγματος 1320°C $w/c:0.6$ συναρτήσεσι του ποσοστού γύψου στο σύστημα



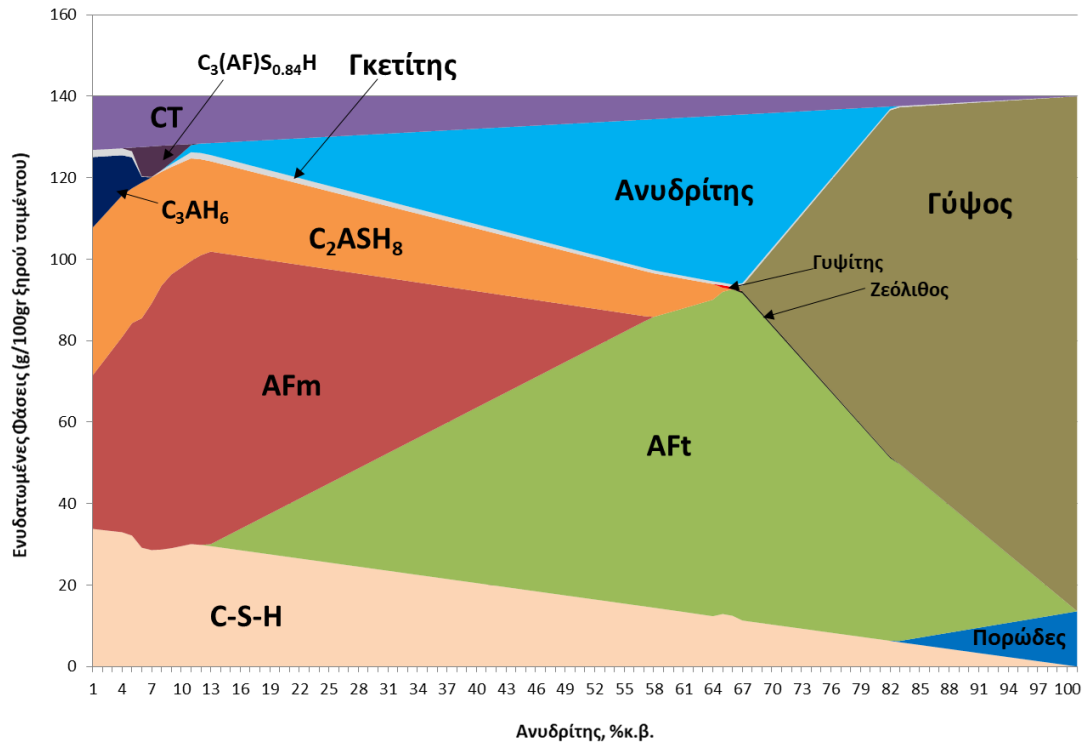
Σχήμα 10. (J, α) Υπολογιστική προσομοίωση της μεταβολής της μάζας των ενυδατωμένων φάσεων του δείγματος 1340°C $w/c:0.4$ συναρτήσεσι του ποσοστού γύψου στο σύστημα



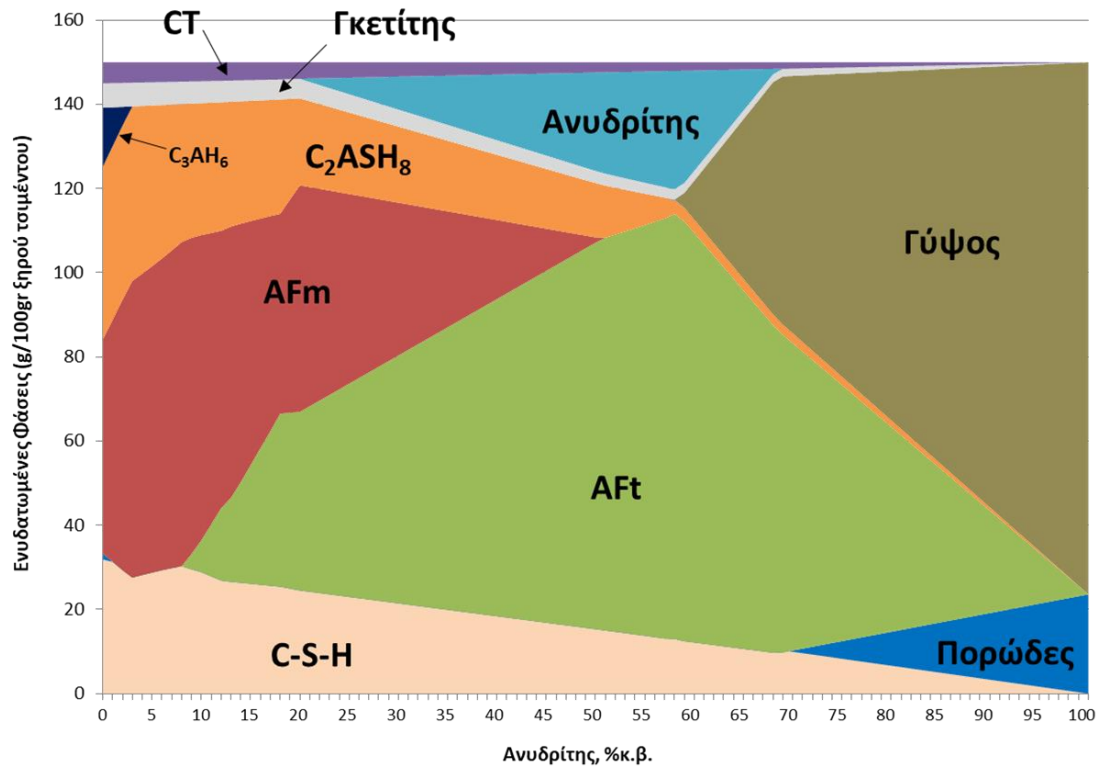
Σχήμα 11. (Κ,α) Υπολογιστική προσομοίωση της μεταβολής της μάζας των ενυδατωμένων φάσεων του δείγματος 1340°C_w/c:0.5 συναρτήσεϊ του ποσοστού γύψου στο σύστημα



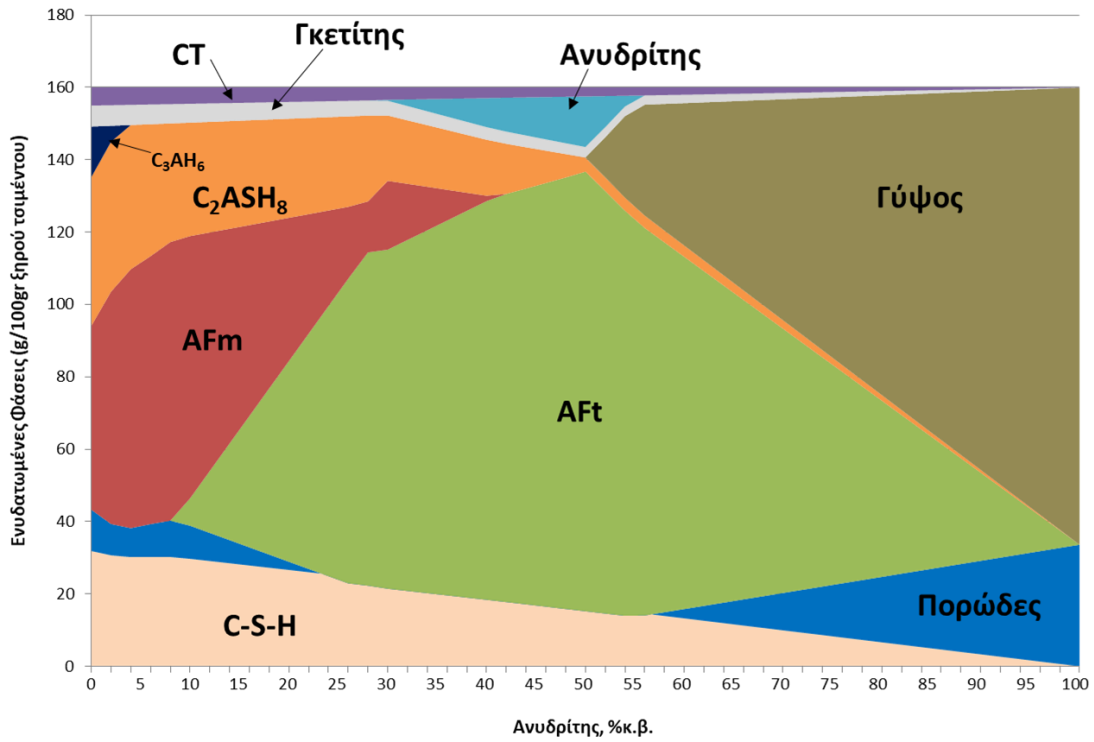
Σχήμα 12. (L,α) Υπολογιστική προσομοίωση της μεταβολής της μάζας των ενυδατωμένων φάσεων του δείγματος 1340°C_w/c:0.6 συναρτήσεϊ του ποσοστού γύψου στο σύστημα



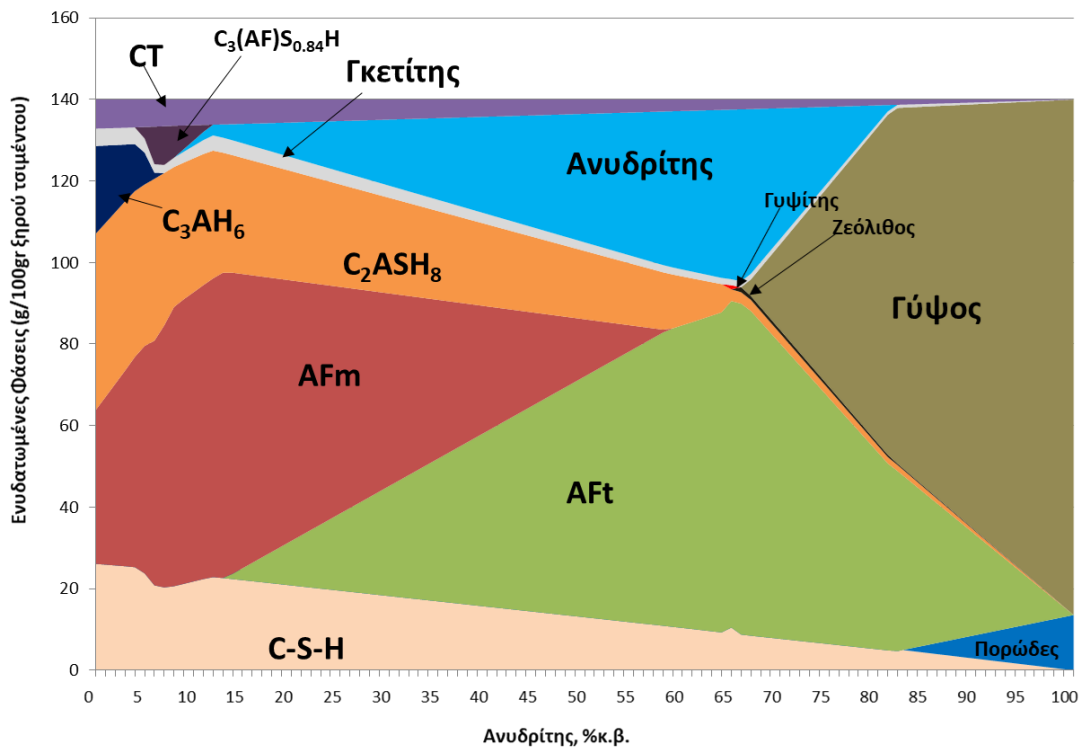
Σχήμα 13. (Μ,α) Υπολογιστική προσομοίωση της μεταβολής της μάζας των ευδατωμένων φάσεων του δείγματος $1270^\circ C_{w/c:0.4}$ συναρτήσει του ποσοστού ανυδρίτη στο σύστημα



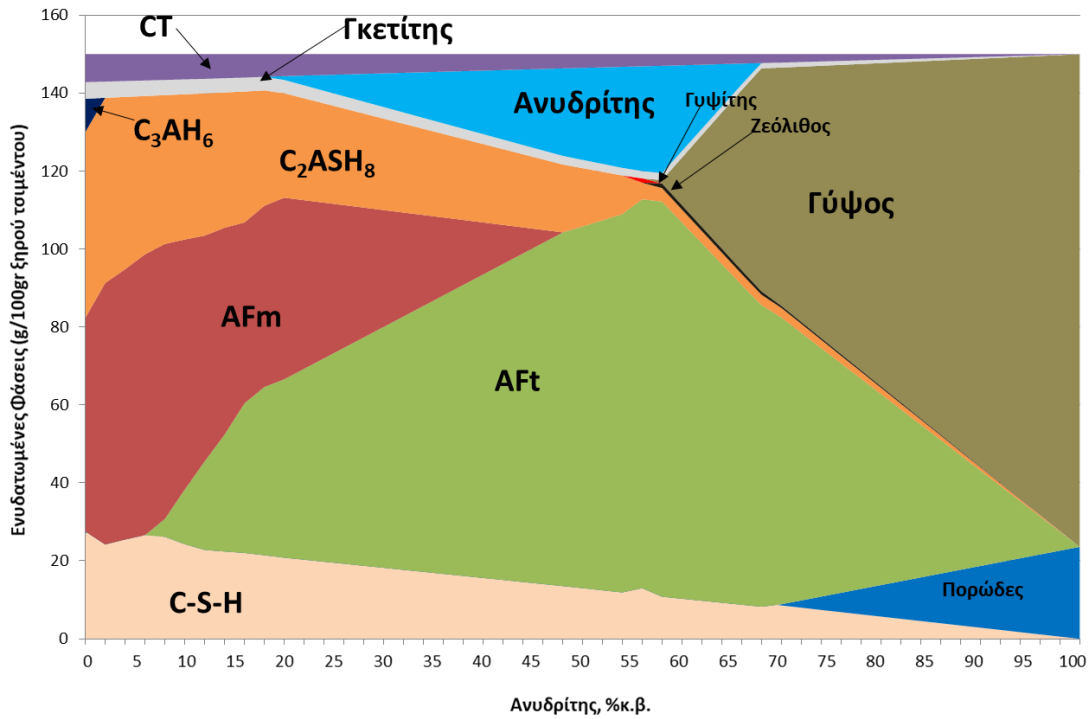
Σχήμα 14. (Ν,α) Υπολογιστική προσομοίωση της μεταβολής της μάζας των ευδατωμένων φάσεων του δείγματος $1270^\circ C_{w/c:0.5}$ συναρτήσει του ποσοστού ανυδρίτη στο σύστημα



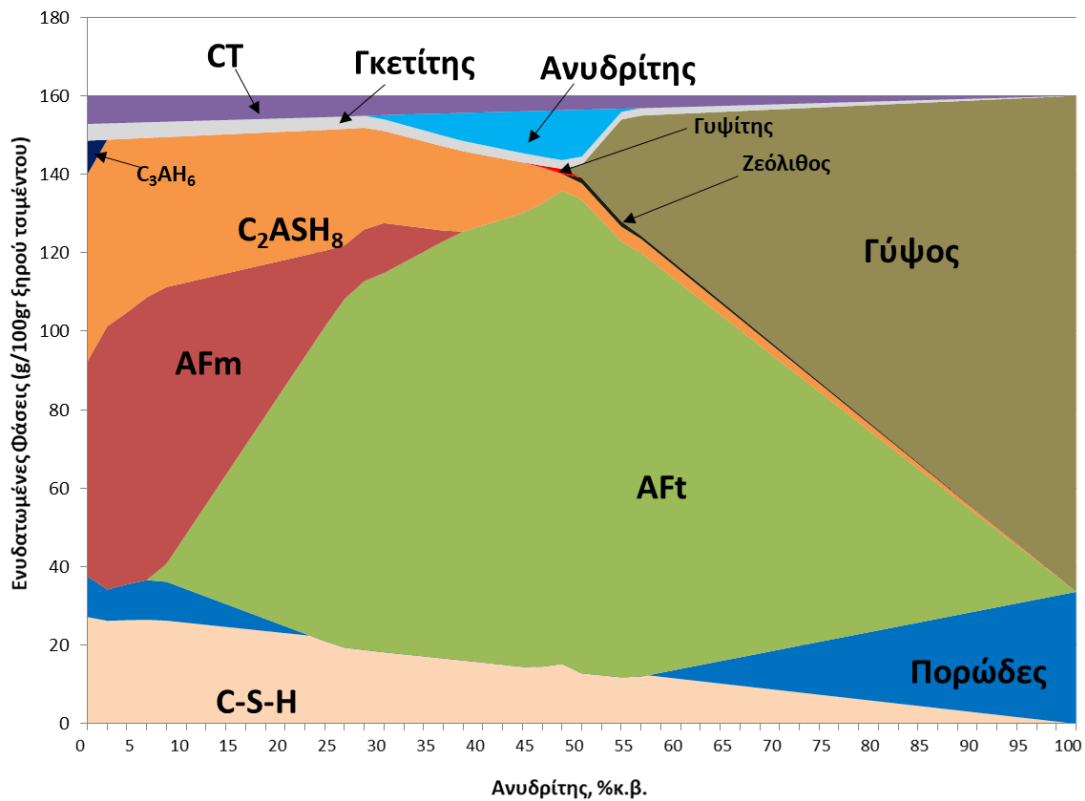
Σχήμα 15. (Ο,α) Υπολογιστική προσομοίωση της μεταβολής της μάζας των ενυδατωμένων φάσεων του δείγματος 1270°C_w/c:0.6 συναρτήσεϊ του ποσοστού ανυδρίτη στο σύστημα



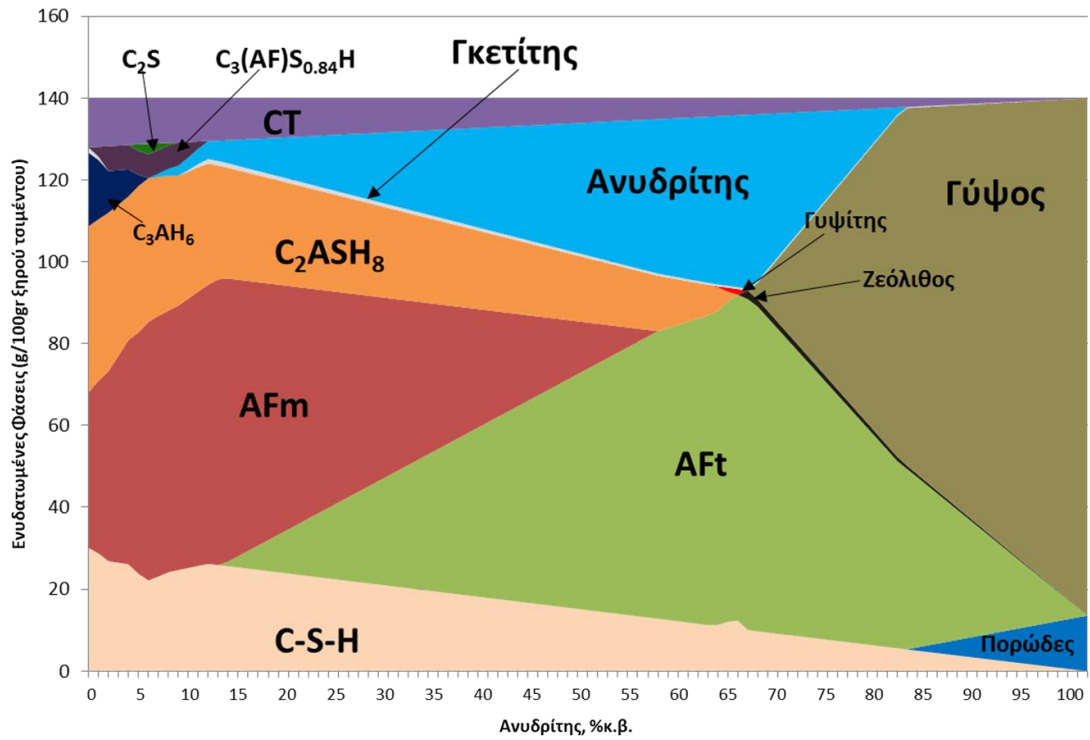
Σχήμα 16. (Ρ,α) Υπολογιστική προσομοίωση της μεταβολής της μάζας των ενυδατωμένων φάσεων του δείγματος 1300°C_w/c:0.4 συναρτήσεϊ του ποσοστού ανυδρίτη στο σύστημα



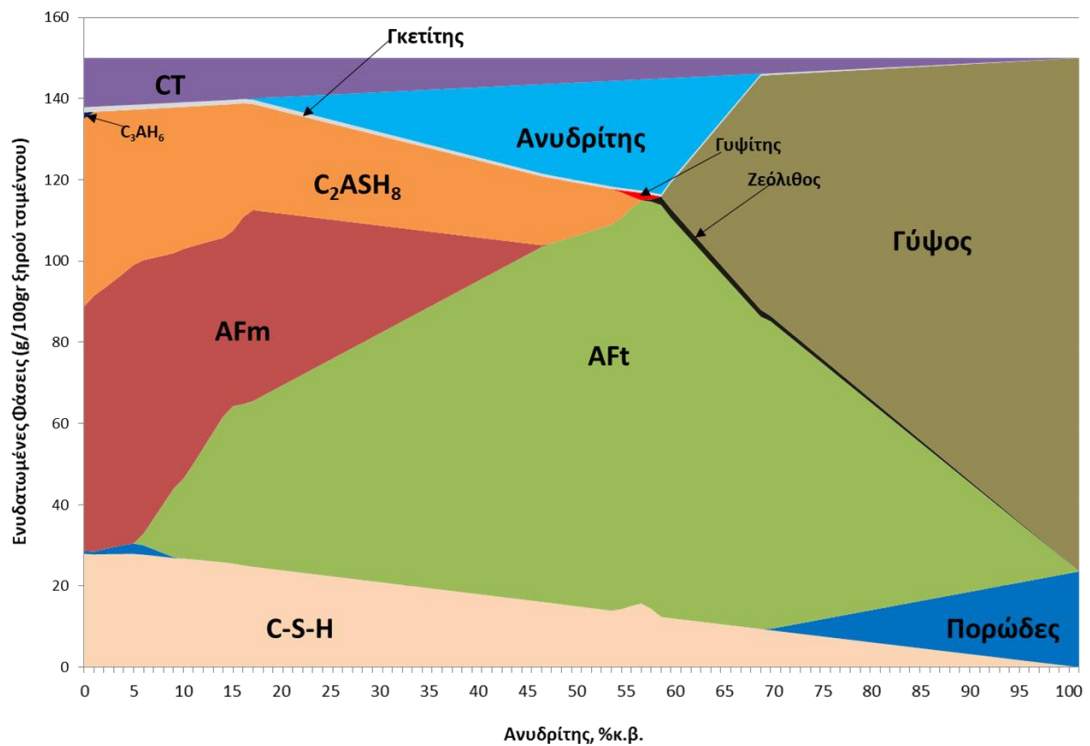
Σχήμα 17. (Q,α) Υπολογιστική προσομοίωση της μεταβολής της μάζας των ενυδατωμένων φάσεων του δείγματος 1300°C_w/c:0.5 συναρτήσει του ποσοστού ανυδρίτη στο σύστημα



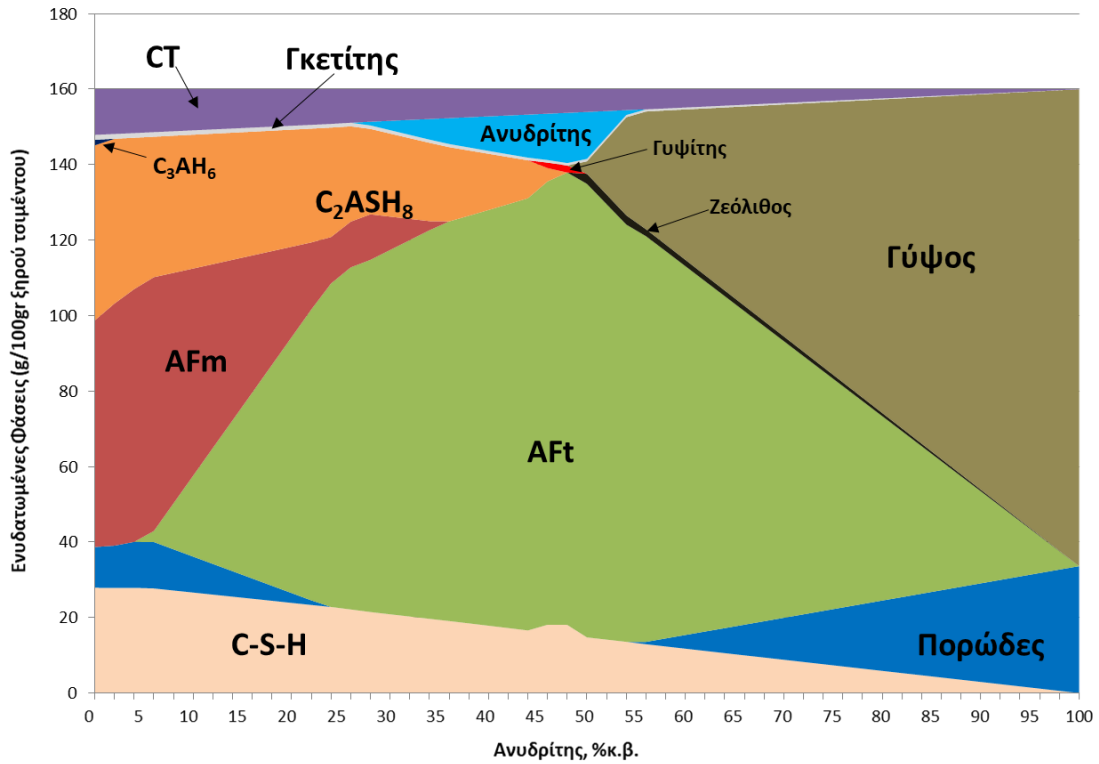
Σχήμα 18. (R,α) Υπολογιστική προσομοίωση της μεταβολής της μάζας των ενυδατωμένων φάσεων του δείγματος 1300°C_w/c:0.6 συναρτήσει του ποσοστού ανυδρίτη στο σύστημα



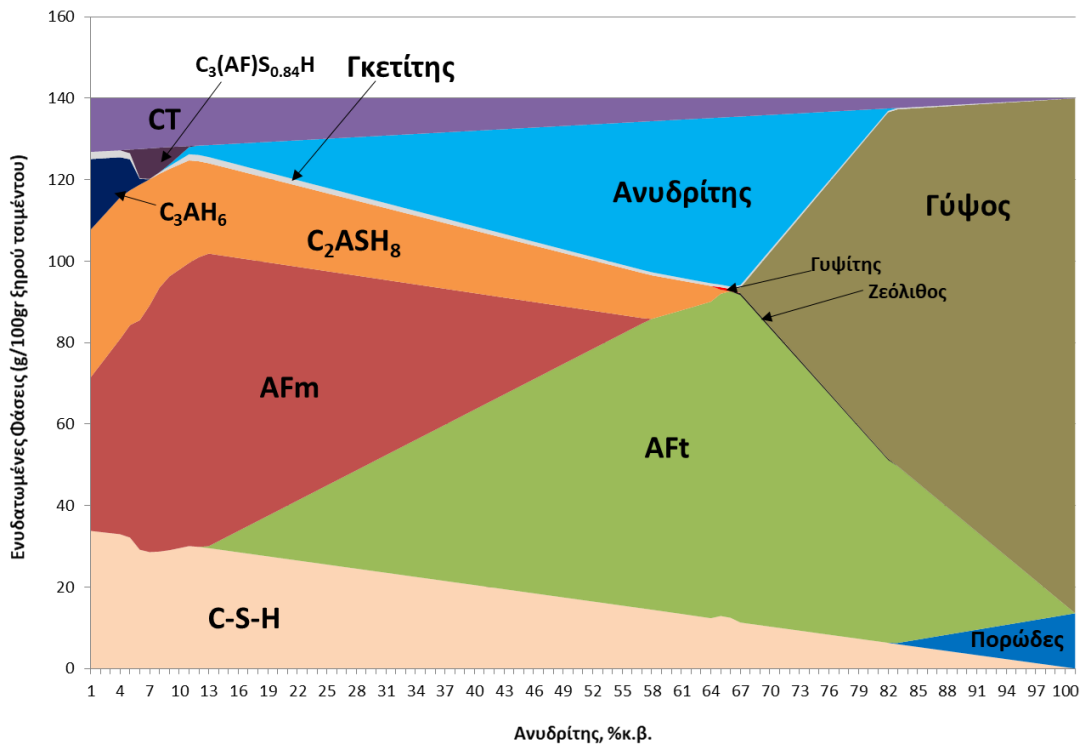
Σχήμα 19. (S,α) Υπολογιστική προσομοίωση της μεταβολής της μάζας των ενυδατωμένων φάσεων του δείγματος 1320°C_w/c:0.4 συναρτήσει του ποσοστού ανυδρίτη στο σύστημα



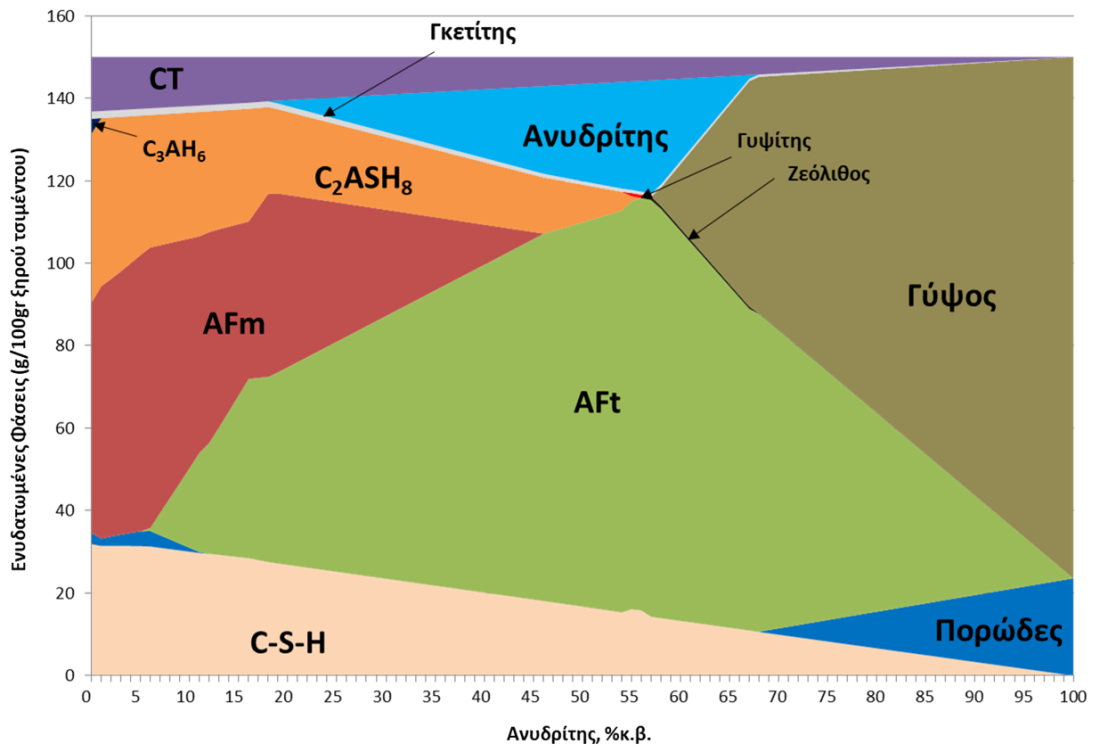
Σχήμα 20. (T,α) Υπολογιστική προσομοίωση της μεταβολής της μάζας των ενυδατωμένων φάσεων του δείγματος 1320°C_w/c:0.5 συναρτήσει του ποσοστού ανυδρίτη στο σύστημα



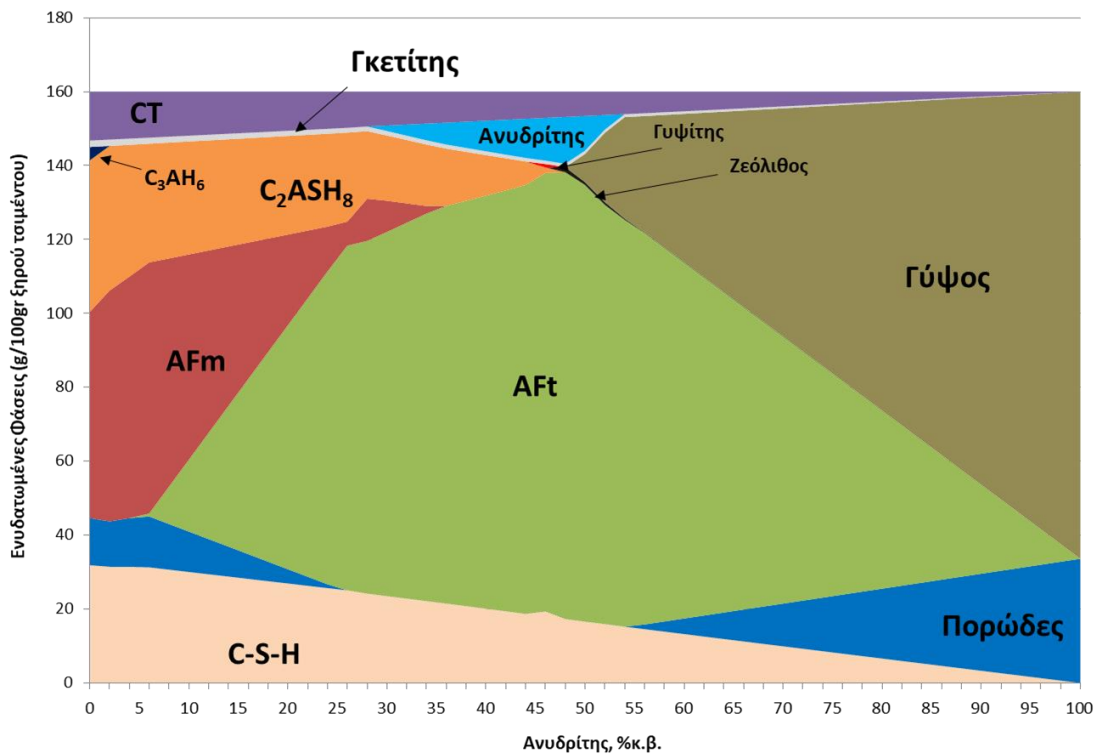
Σχήμα 21. (U,α) Υπολογιστική προσομοίωση της μεταβολής της μάζας των ενυδατωμένων φάσεων του δείγματος 1320°C_w/c:0.6 συναρτήσεως του ποσοστού ανυδρίτη στο σύστημα



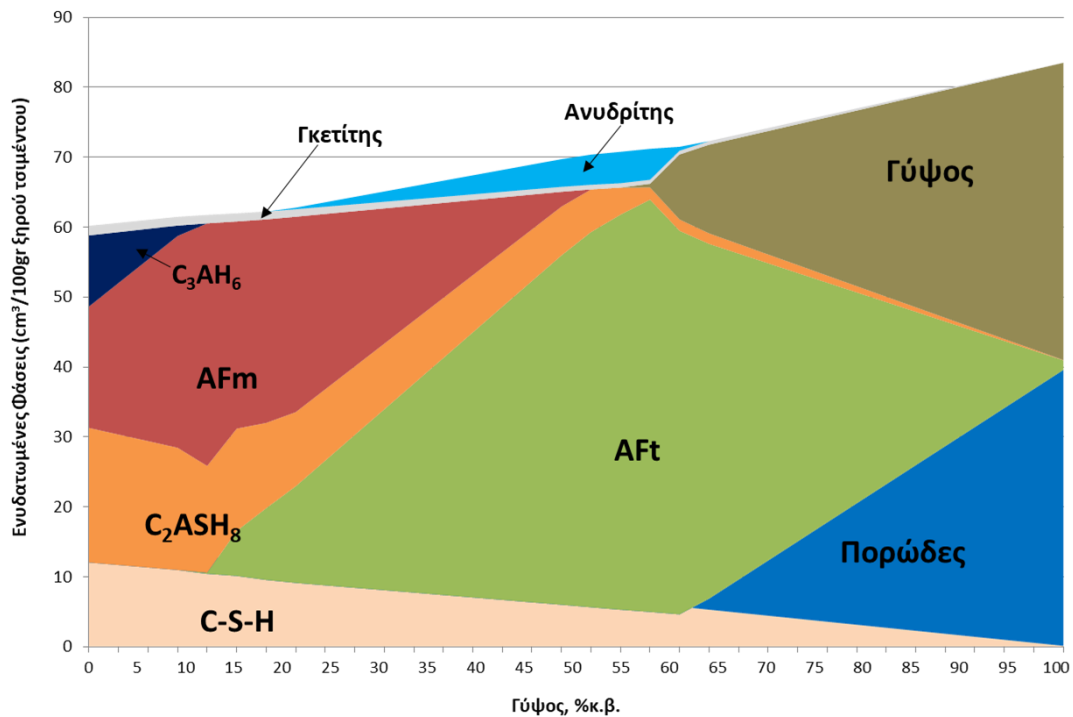
Σχήμα 22. (V,α) Υπολογιστική προσομοίωση της μεταβολής της μάζας των ενυδατωμένων φάσεων του δείγματος 1340°C_w/c:0.4 συναρτήσεως του ποσοστού ανυδρίτη στο σύστημα



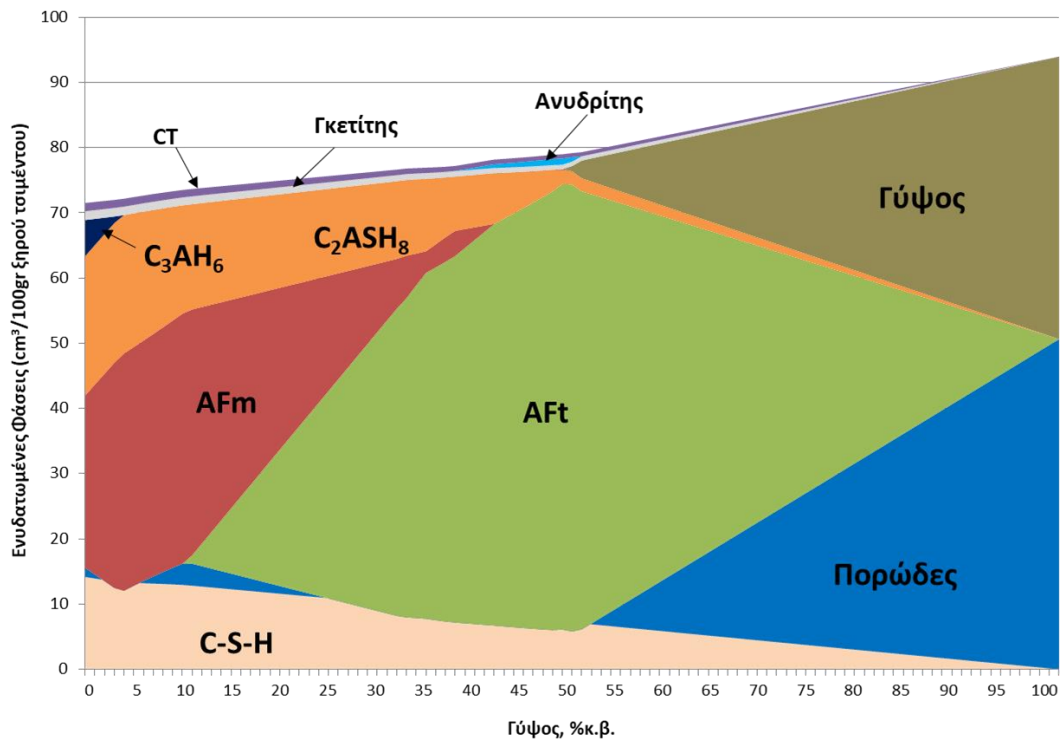
Σχήμα 23. (W,α) Υπολογιστική προσομοίωση της μεταβολής της μάζας των ενυδατωμένων φάσεων του δείγματος 1340°C_w/c:0.5 συναρτήσεως του ποσοστού ανυδρίτη στο σύστημα



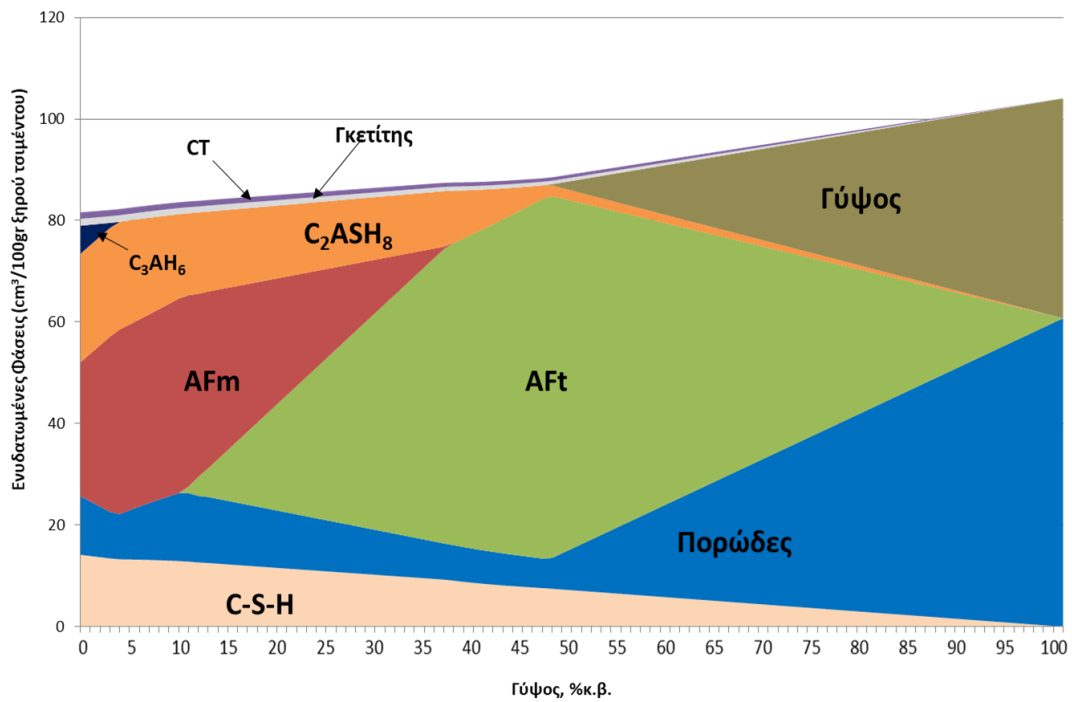
Σχήμα 24. (X,α) Υπολογιστική προσομοίωση της μεταβολής της μάζας των ενυδατωμένων φάσεων του δείγματος 1340°C_w/c:0.6 συναρτήσεως του ποσοστού ανυδρίτη στο σύστημα



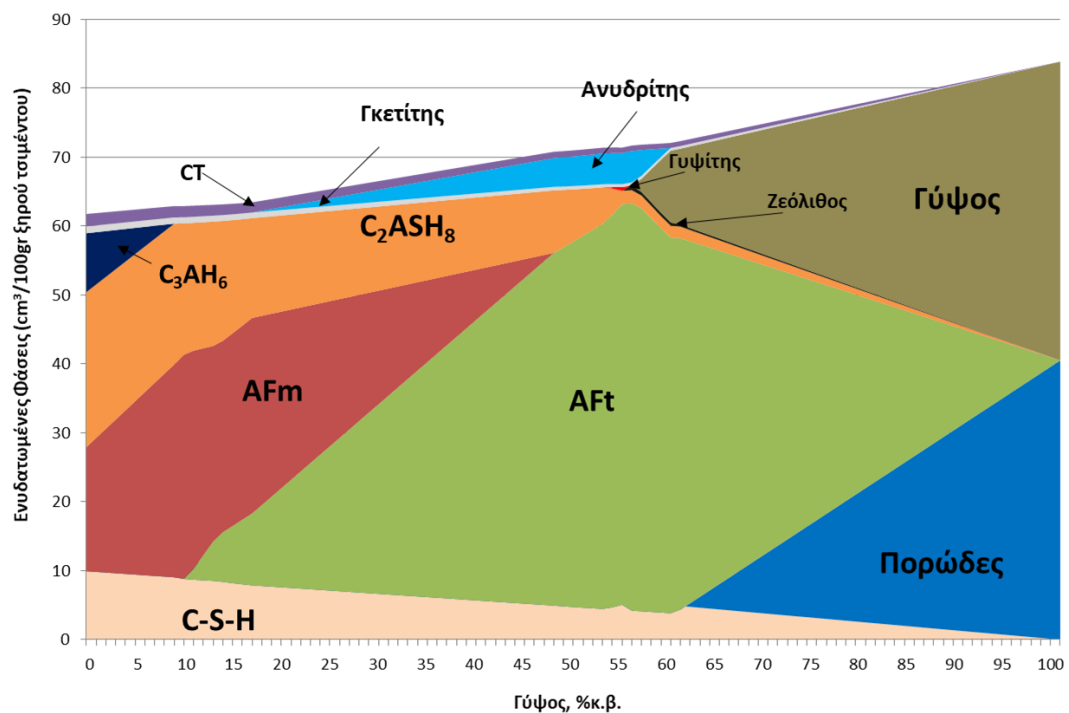
Σχήμα 1. (Α,β) Υπολογιστική προσομοίωση της μεταβολής του όγκου των ευδατωμένων φάσεων του δείγματος 1270°C_w/c:0.4 συναρτήσει του ποσοστού γύψου στο σύστημα



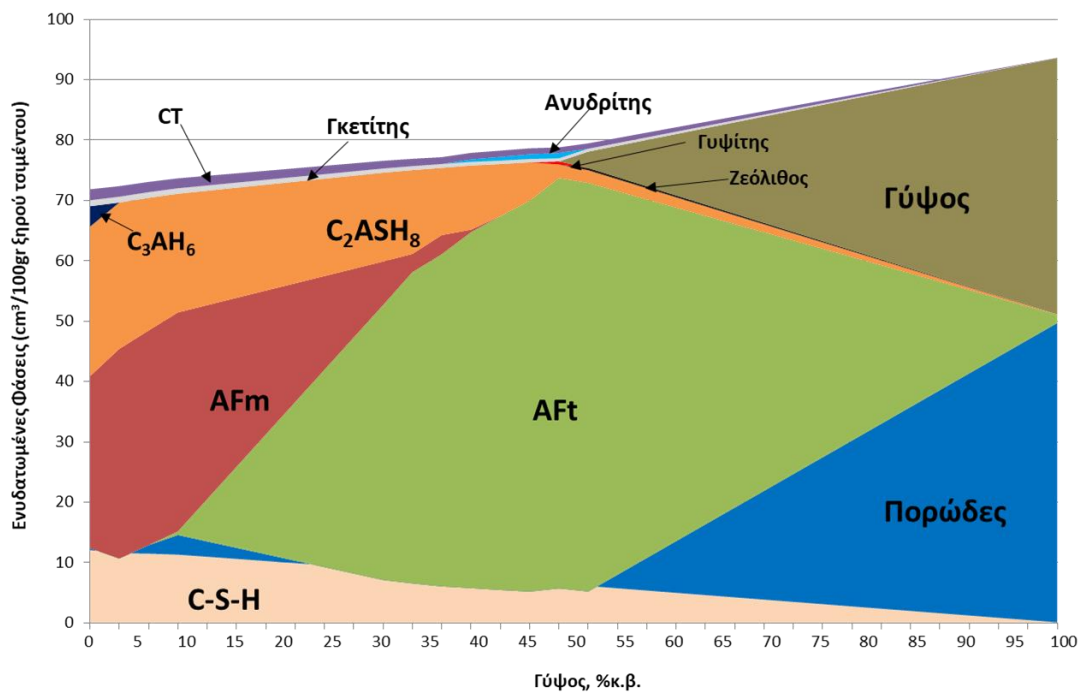
Σχήμα 2. (Β,β) Υπολογιστική προσομοίωση της μεταβολής του όγκου των ευδατωμένων φάσεων του δείγματος 1270°C_w/c:0.5 συναρτήσει του ποσοστού γύψου στο σύστημα



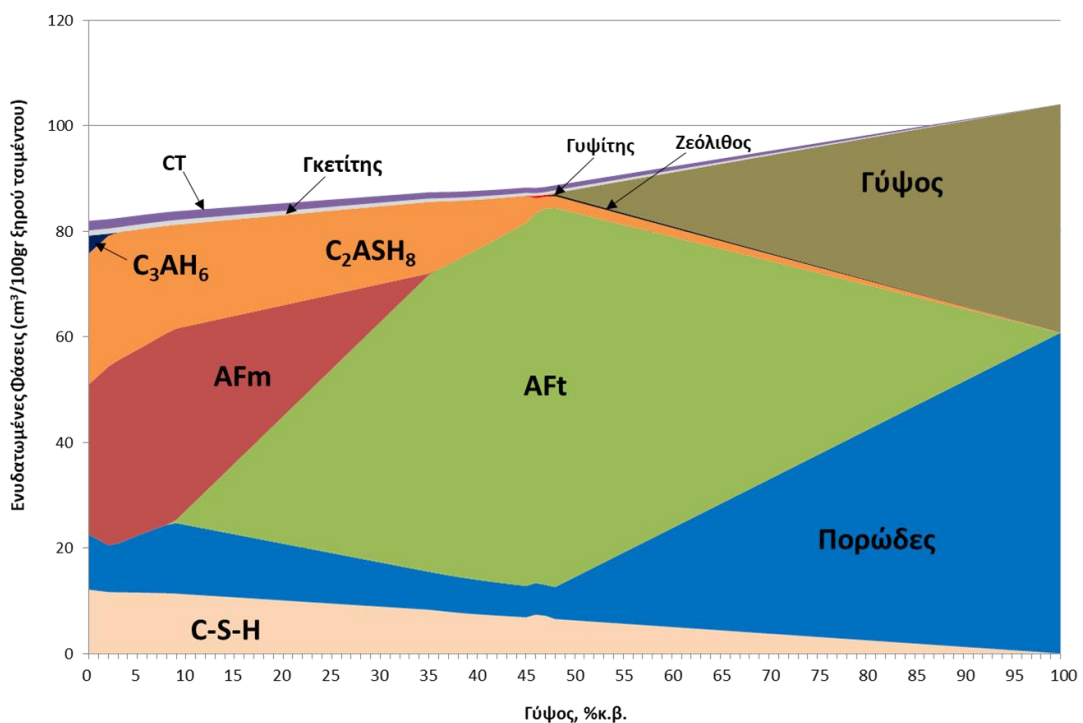
Σχήμα 3. (C,β) Υπολογιστική προσομοίωση της μεταβολής του όγκου των ενυδατωμένων φάσεων του δείγματος 1270°C $w/c:0.6$ συναρτήσει του ποσοστού γύψου στο σύστημα



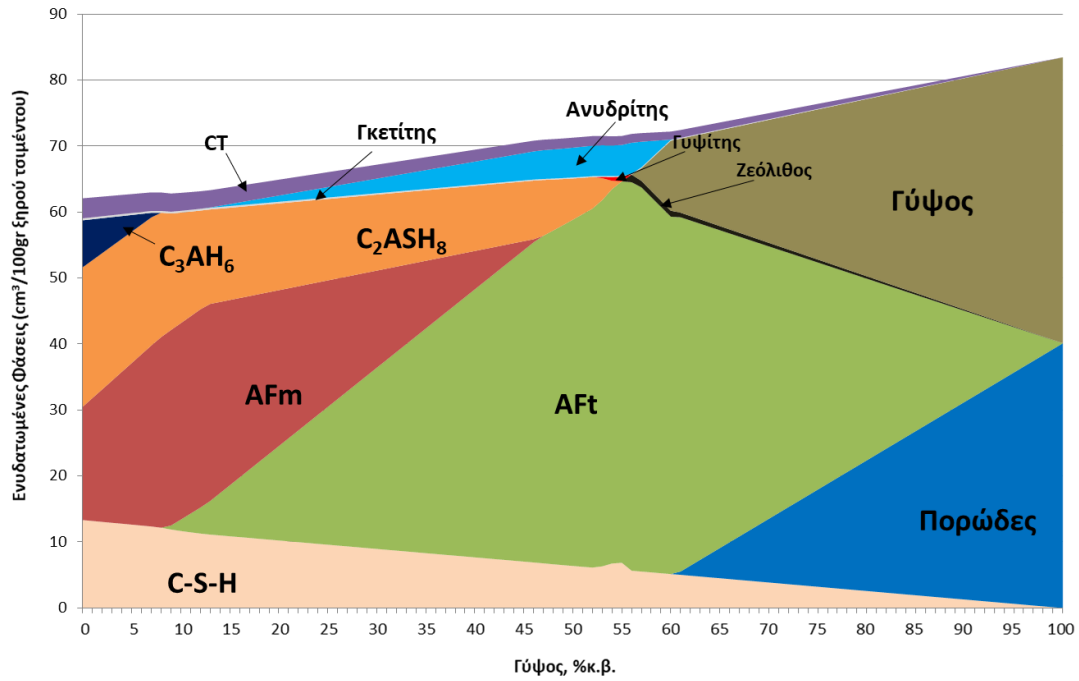
Σχήμα 4. (D,β) Υπολογιστική προσομοίωση της μεταβολής του όγκου των ενυδατωμένων φάσεων του δείγματος 1300°C $w/c:0.4$ συναρτήσει του ποσοστού γύψου στο σύστημα



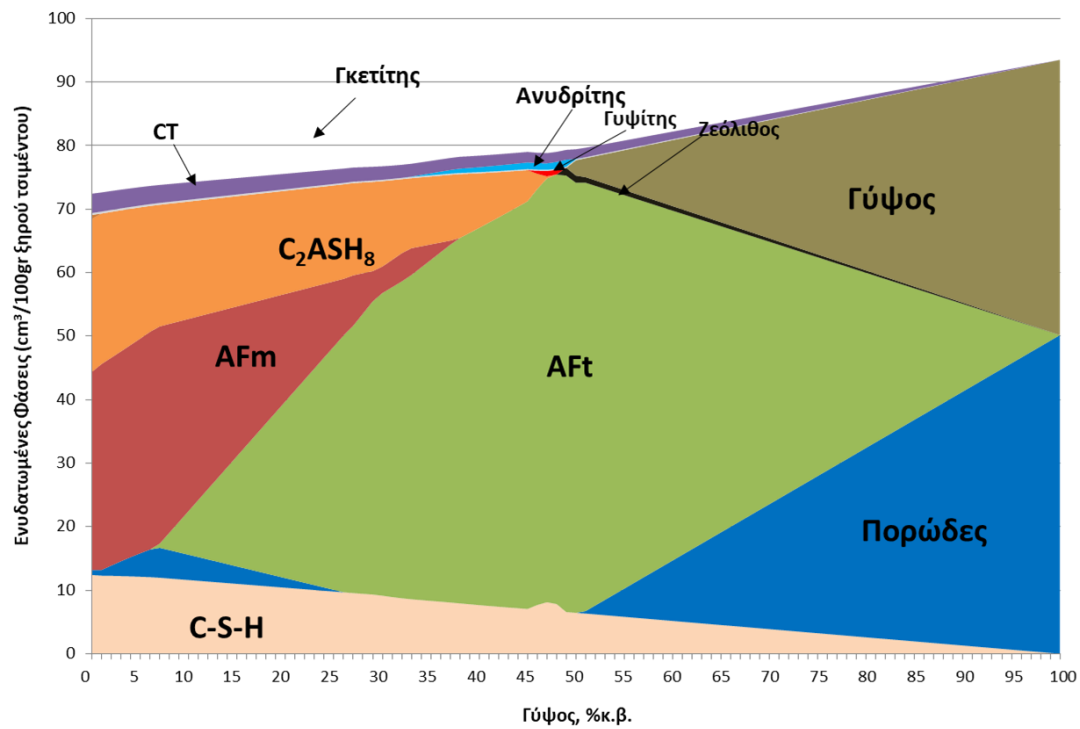
Σχήμα 5. (Ε,β) Υπολογιστική προσομοίωση της μεταβολής του όγκου των ενυδατωμένων φάσεων του δείγματος 1300°C_w/c:0.5 συναρτήσει του ποσοστού γύψου στο σύστημα



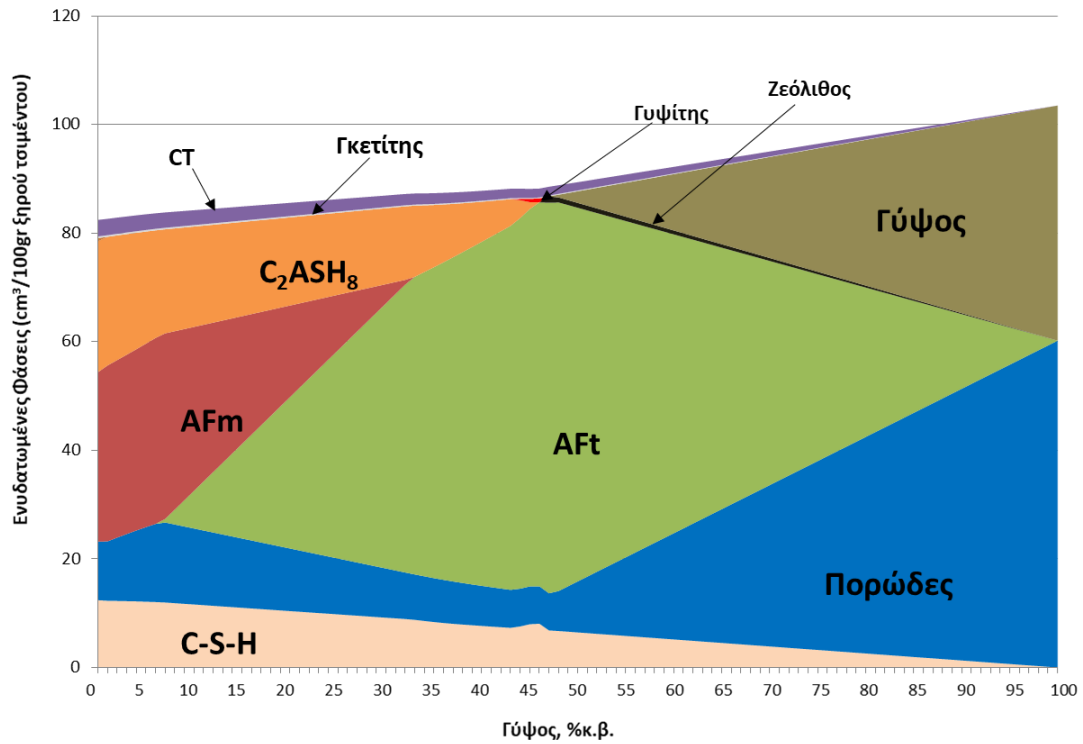
Σχήμα 6. (F,β) Υπολογιστική προσομοίωση της μεταβολής του όγκου των ενυδατωμένων φάσεων του δείγματος 1300°C_w/c:0.6 συναρτήσει του ποσοστού γύψου στο σύστημα



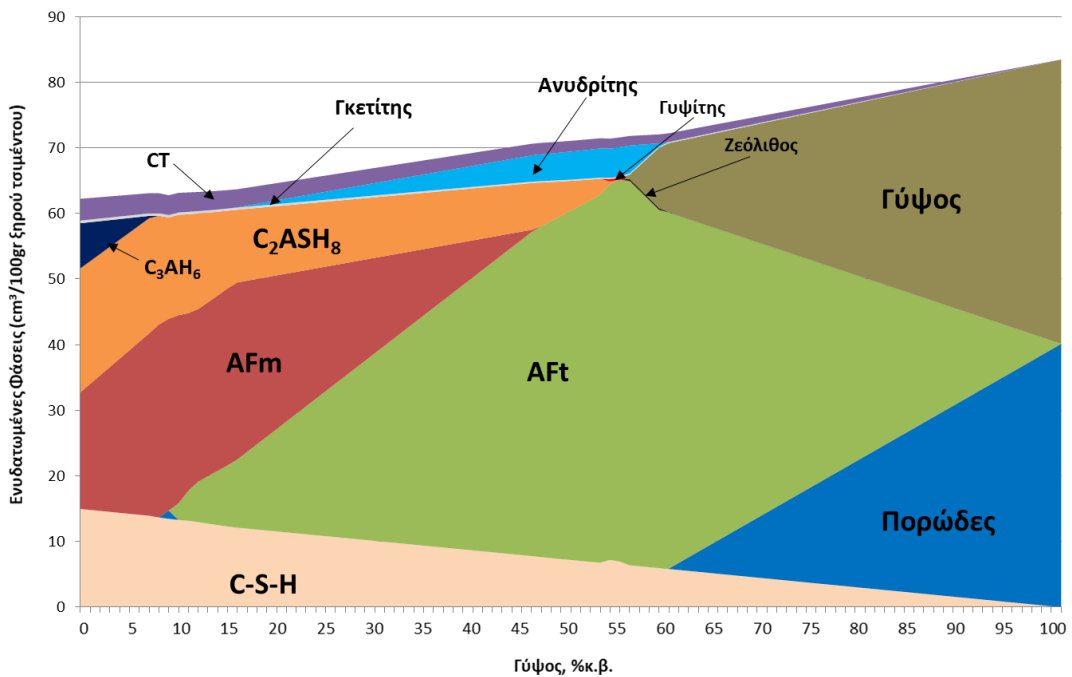
Σχήμα 7. (Γ,β) Υπολογιστική προσομοίωση της μεταβολής του όγκου των ενυδατωμένων φάσεων του δείγματος 1320°C $w/c:0.4$ συναρτήσεως του ποσοστού γύψου στο σύστημα



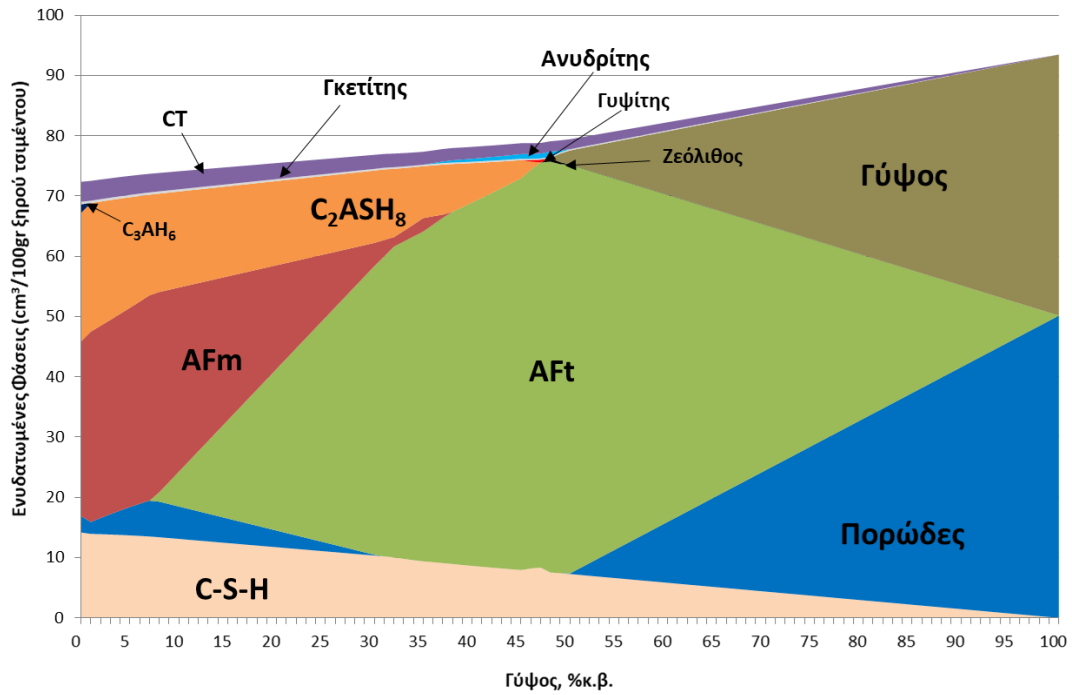
Σχήμα 8. (Η,β) Υπολογιστική προσομοίωση της μεταβολής του όγκου των ενυδατωμένων φάσεων του δείγματος 1320°C $w/c:0.5$ συναρτήσεως του ποσοστού γύψου στο σύστημα



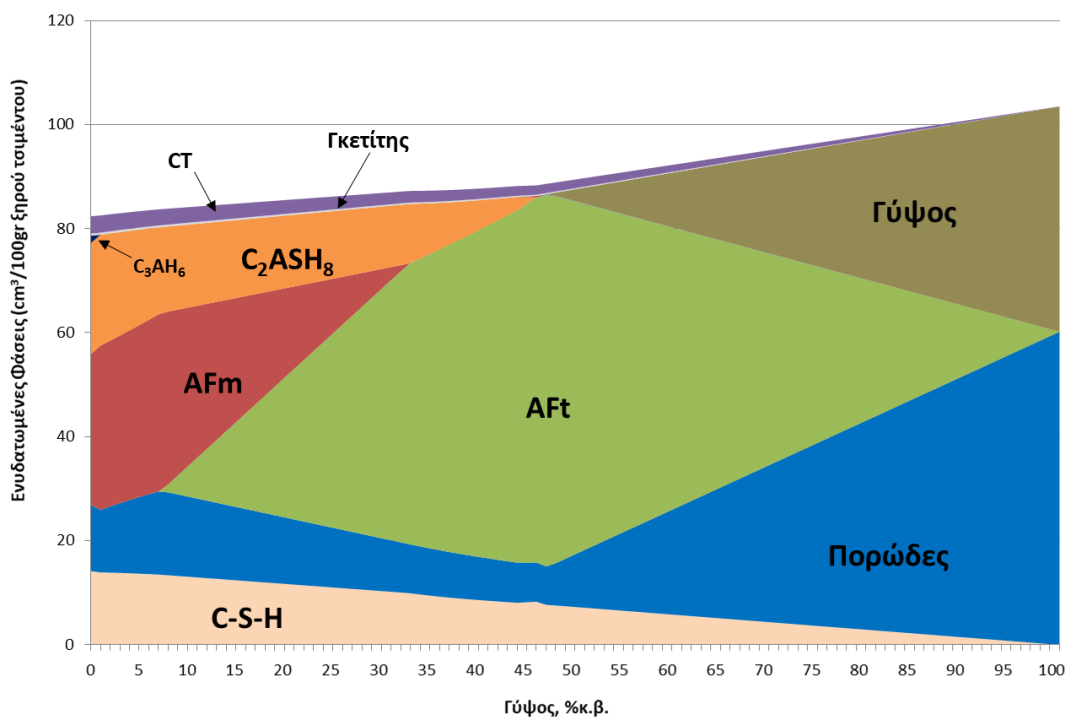
Σχήμα 9. (I,β) Υπολογιστική προσομοίωση της μεταβολής του όγκου των ενυδατωμένων φάσεων του δείγματος 1320°C $w/c:0.6$ συναρτήσεως του ποσοστού γύψου στο σύστημα



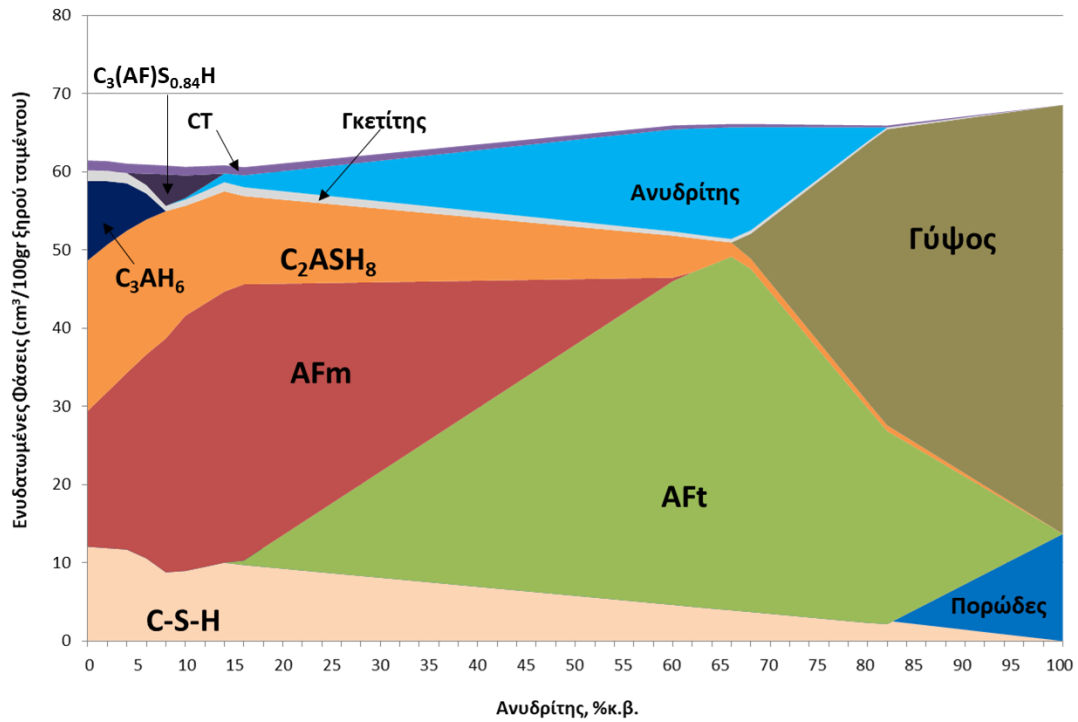
Σχήμα 10. (J,β) Υπολογιστική προσομοίωση της μεταβολής του όγκου των ενυδατωμένων φάσεων του δείγματος 1340°C $w/c:0.4$ συναρτήσεως του ποσοστού γύψου στο σύστημα



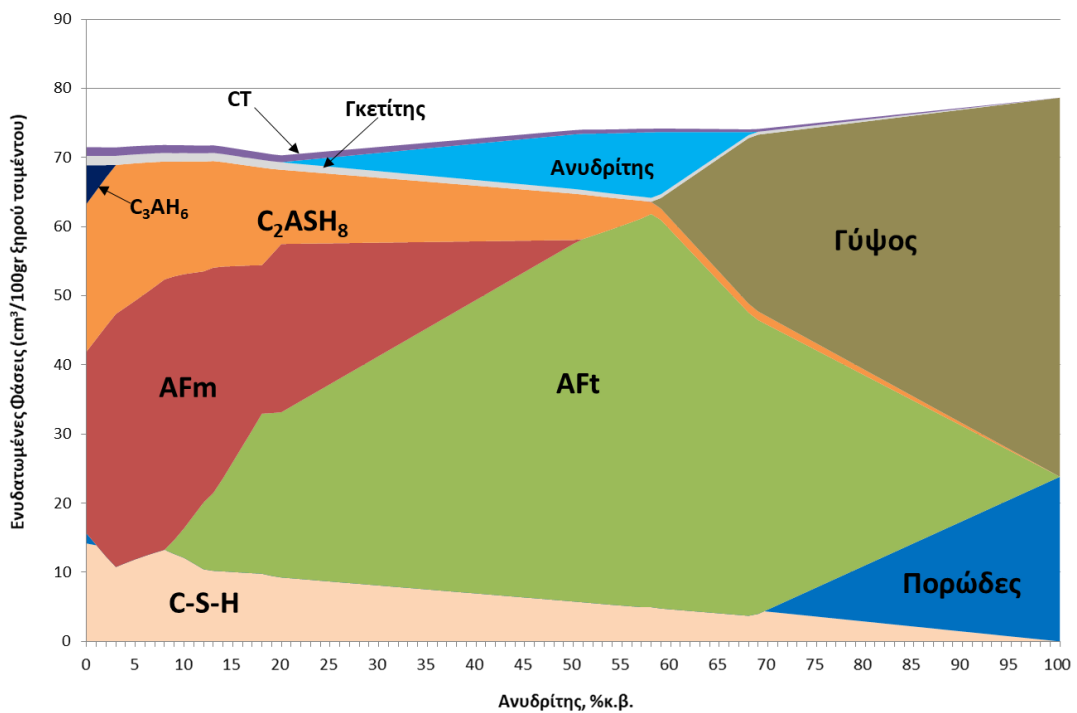
Σχήμα 11. (Κ,β) Υπολογιστική προσομοίωση της μεταβολής του όγκου των ενυδατωμένων φάσεων του δείγματος 1340°C $w/c:0.5$ συναρτήσει του ποσοστού γύψου στο σύστημα



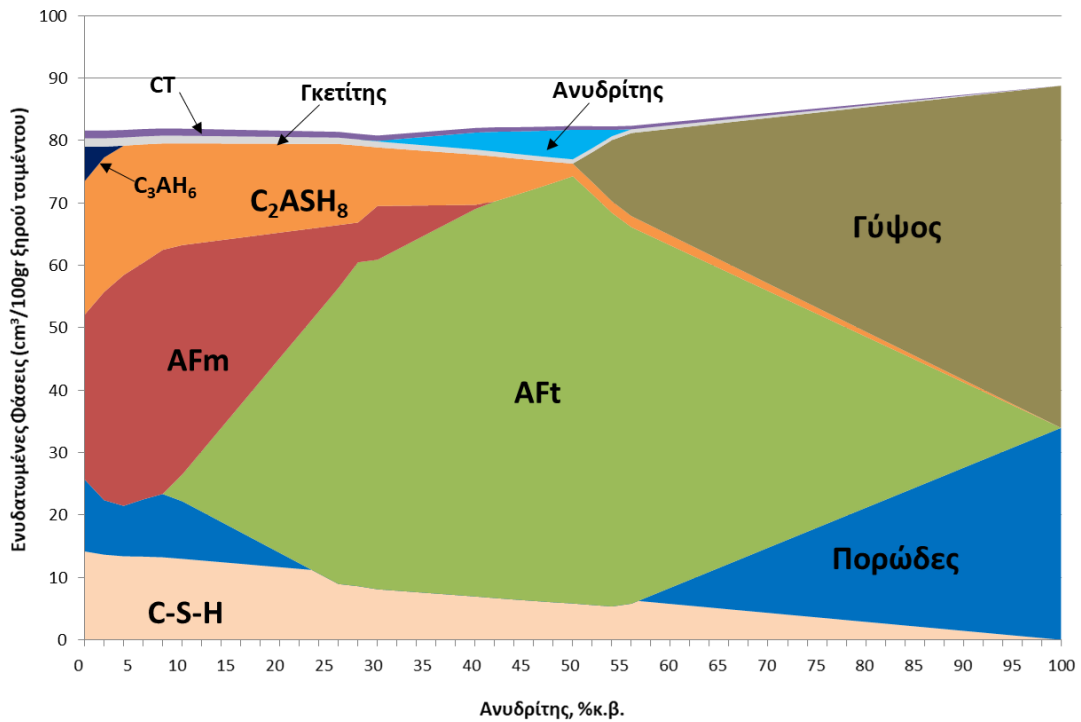
Σχήμα 12. (L,β) Υπολογιστική προσομοίωση της μεταβολής του όγκου των ενυδατωμένων φάσεων του δείγματος 1340°C $w/c:0.6$ συναρτήσει του ποσοστού γύψου στο σύστημα



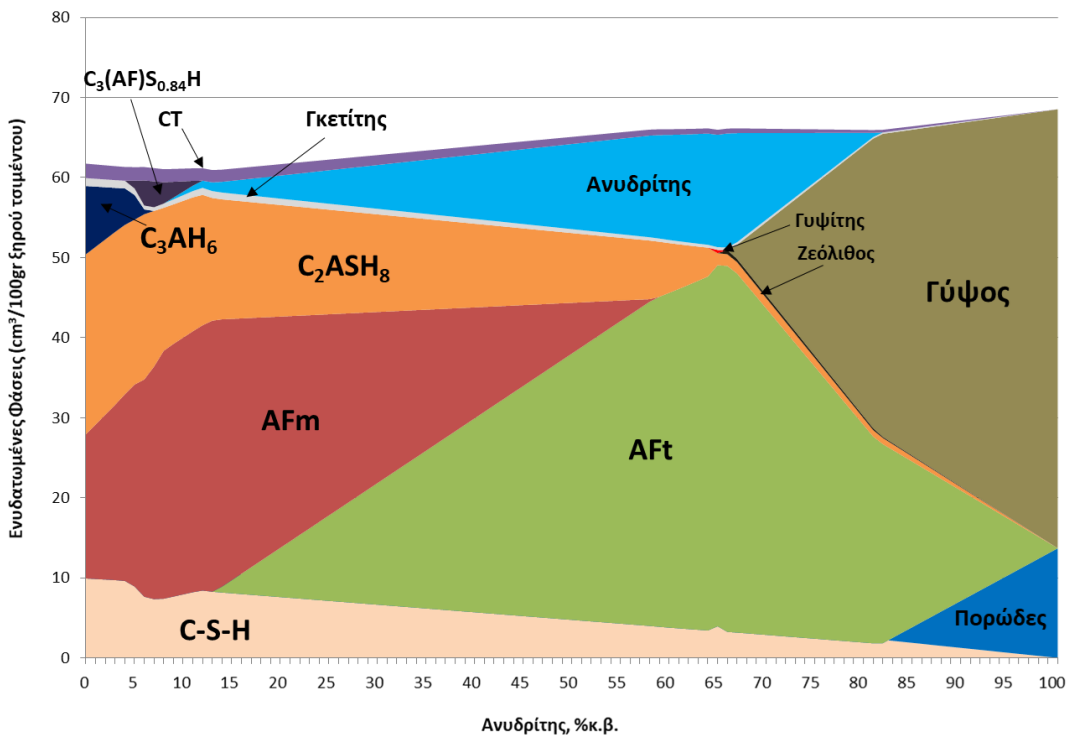
Σχήμα 13. (Μ,β) Υπολογιστική προσομοίωση της μεταβολής του όγκου των ενυδατωμένων φάσεων του δείγματος 1270°C_w/c:0.4 συναρτήσεως του ποσοστού ανεδρίτης στο σύστημα



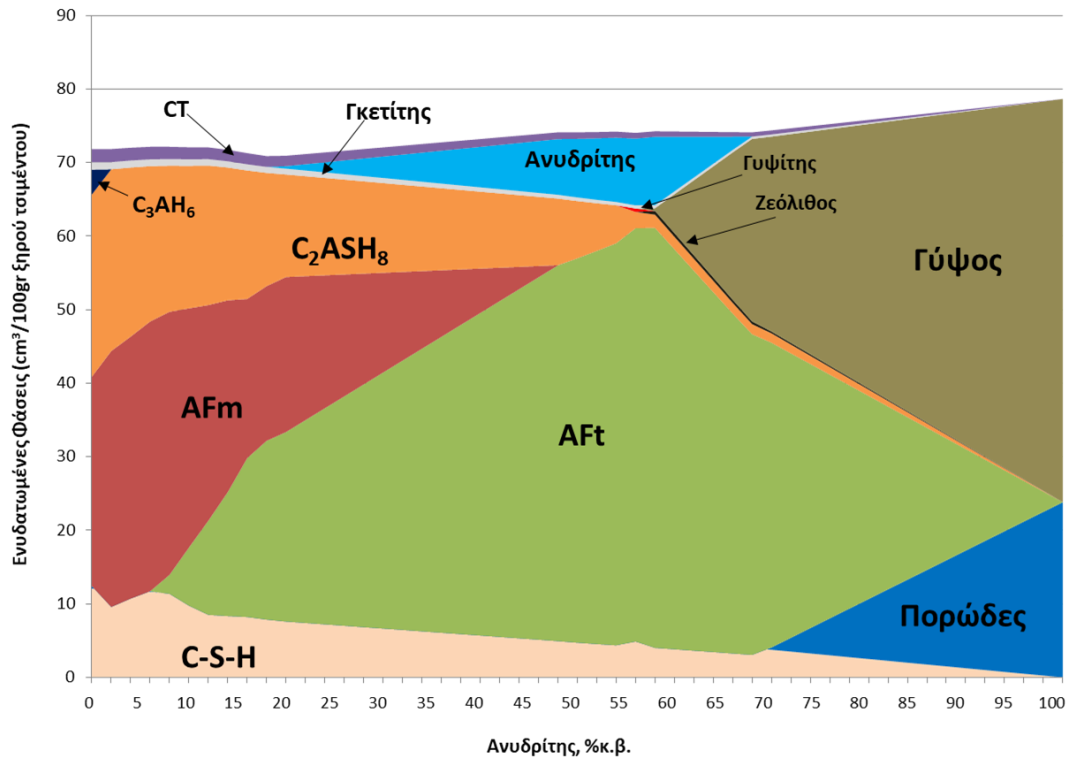
Σχήμα 14. (Ν,β) Υπολογιστική προσομοίωση της μεταβολής του όγκου των ενυδατωμένων φάσεων του δείγματος 1270°C_w/c:0.5 συναρτήσεως του ποσοστού ανεδρίτης στο σύστημα



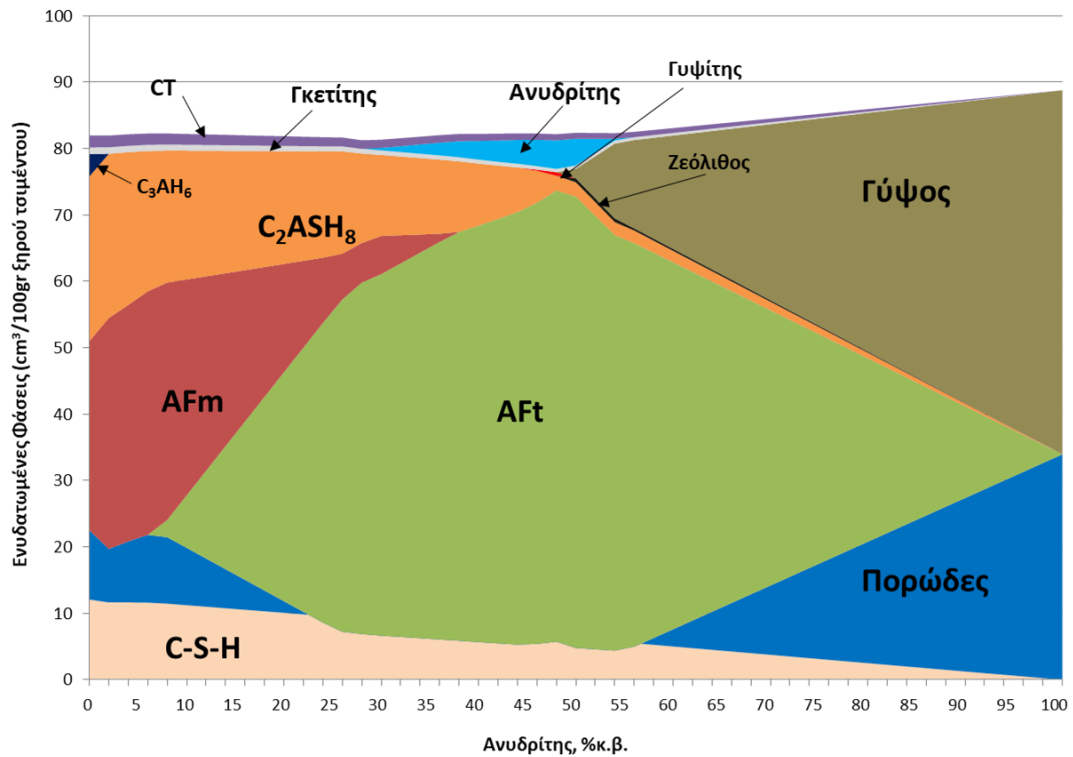
Σχήμα 15. (Ο,β) Υπολογιστική προσομοίωση της μεταβολής του όγκου των ενυδατωμένων φάσεων του δείγματος 1270°C $w/c:0.6$ συναρτήσεως του ποσοστού ανυδρίτη στο σύστημα



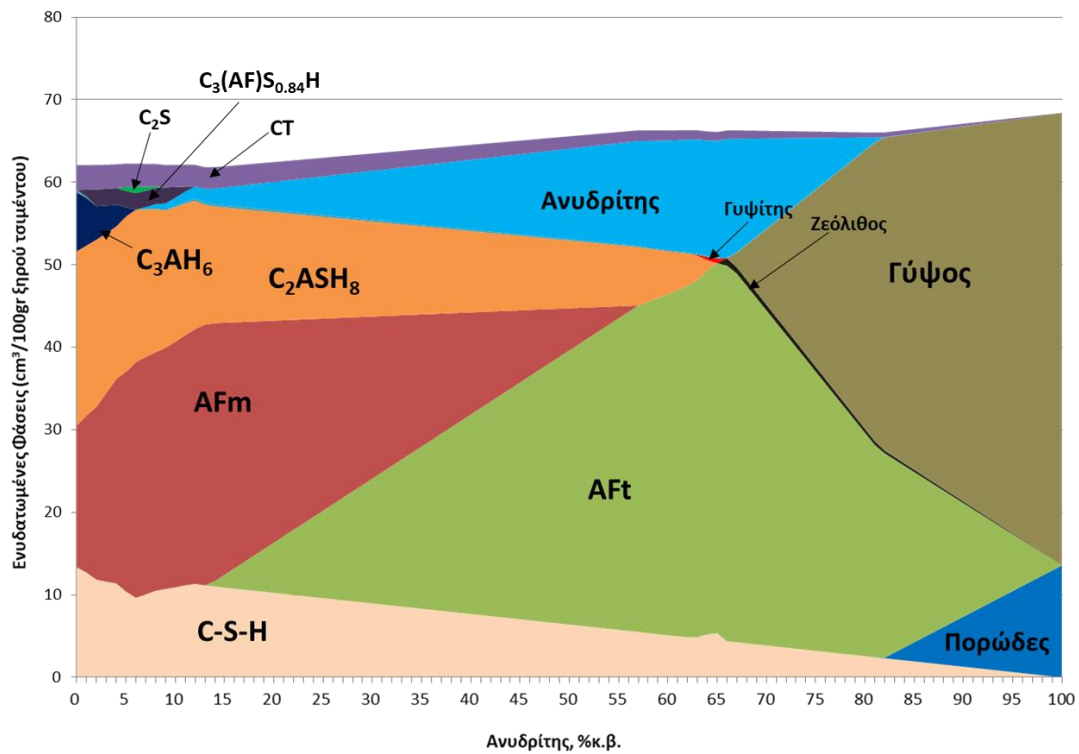
Σχήμα 16. (Ρ,β) Υπολογιστική προσομοίωση της μεταβολής του όγκου των ενυδατωμένων φάσεων του δείγματος 1300°C $w/c:0.4$ συναρτήσεως του ποσοστού ανυδρίτη στο σύστημα



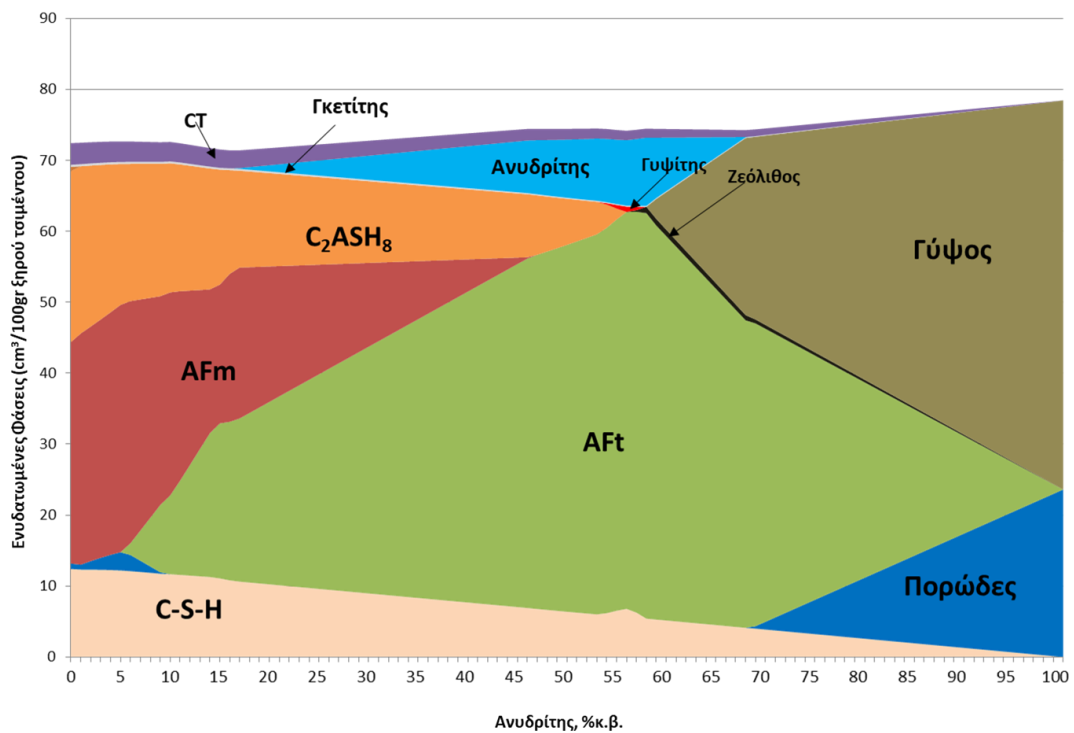
Σχήμα 17. (Q,β) Υπολογιστική προσομοίωση της μεταβολής του όγκου των ενυδατωμένων φάσεων του δείγματος 1300°C_w/c:0.5 συναρτήσεως του ποσοστού ανουδρίτη στο σύστημα



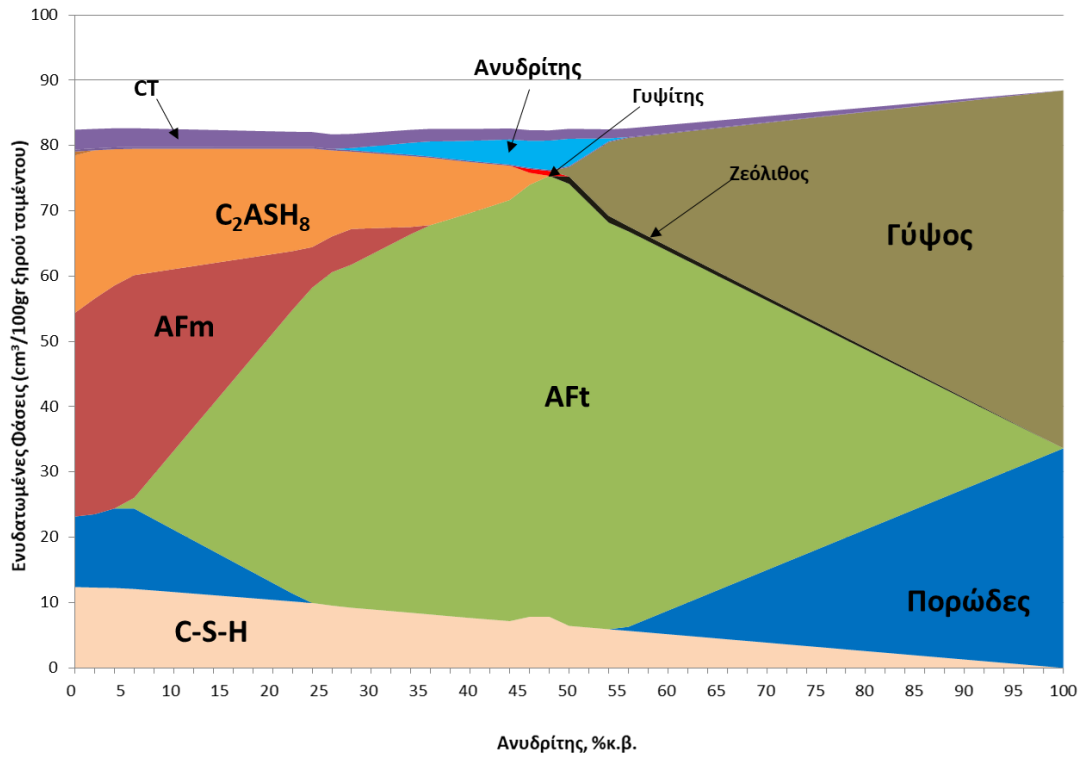
Σχήμα 18. (R,β) Υπολογιστική προσομοίωση της μεταβολής του όγκου των ενυδατωμένων φάσεων του δείγματος 1300°C_w/c:0.6 συναρτήσεως του ποσοστού ανουδρίτη στο σύστημα



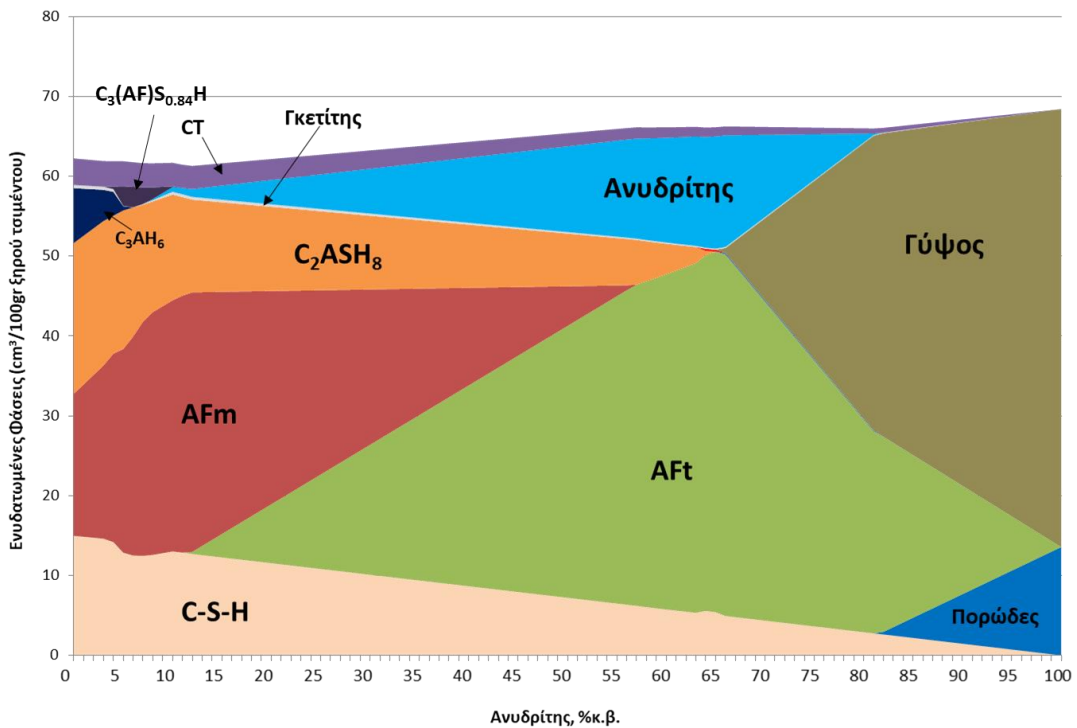
Σχήμα 19. (S,β) Υπολογιστική προσομοίωση της μεταβολής του όγκου των ενυδατωμένων φάσεων του δείγματος 1320°C $w/c:0.4$ συναρτήσει του ποσοστού ανυδρίτη στο σύστημα



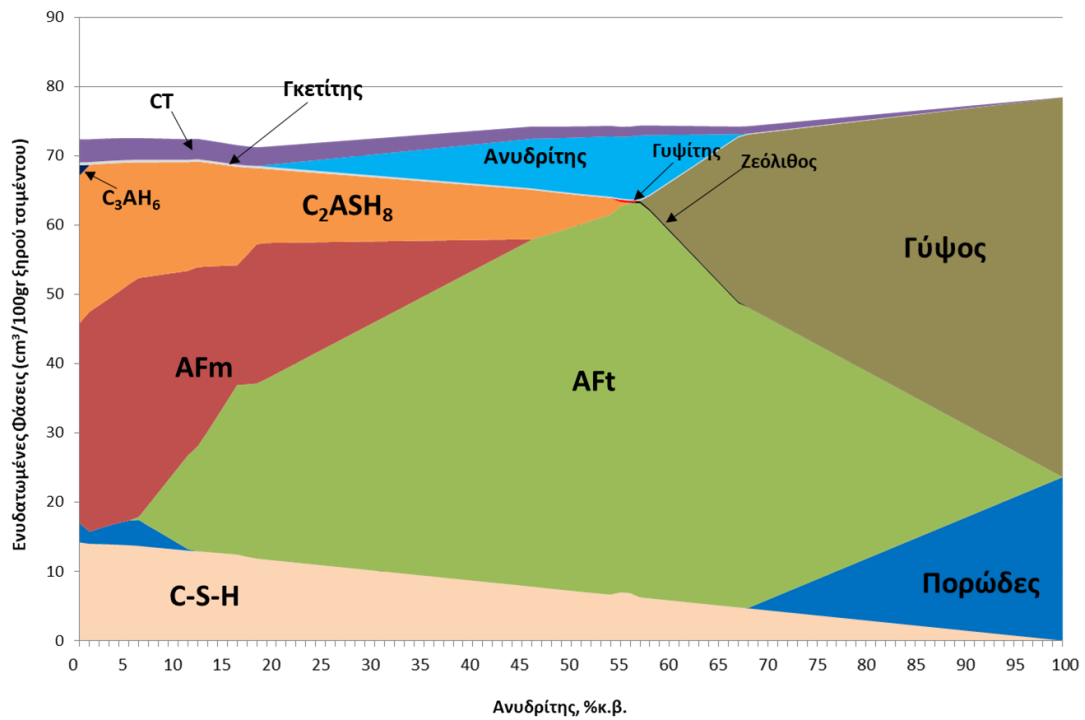
Σχήμα 20. (T,β) Υπολογιστική προσομοίωση της μεταβολής του όγκου των ενυδατωμένων φάσεων του δείγματος 1320°C $w/c:0.5$ συναρτήσει του ποσοστού ανυδρίτη στο σύστημα



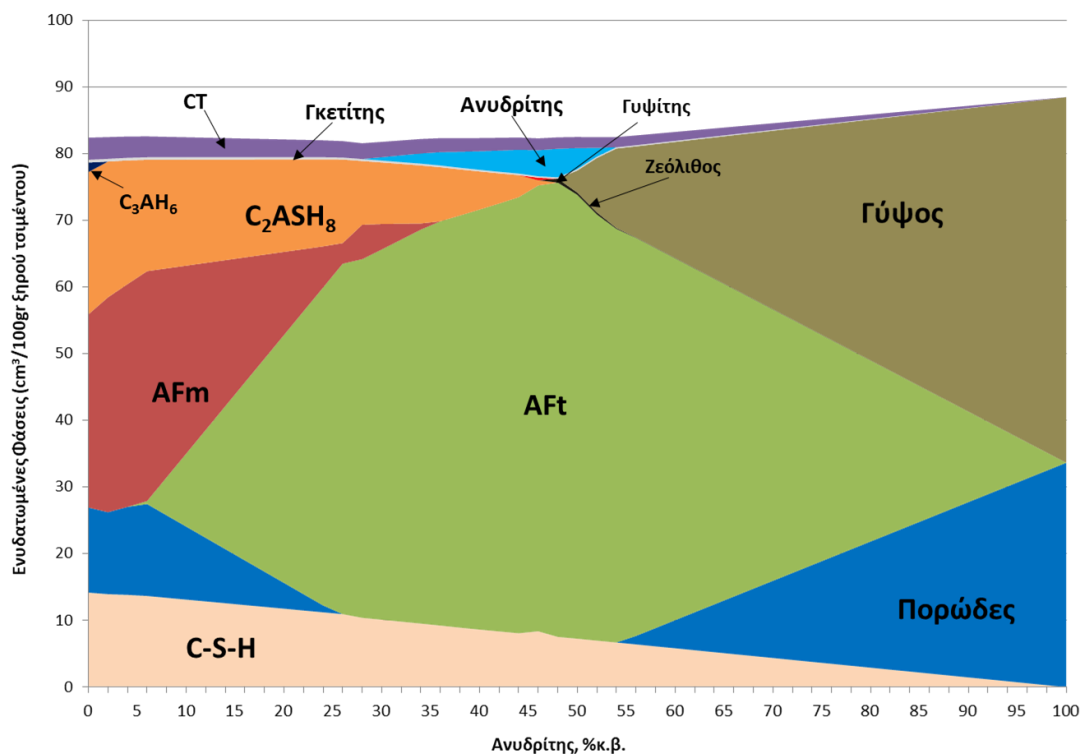
Σχήμα 21. (U,β) Υπολογιστική προσομοίωση της μεταβολής του όγκου των ευδατωμένων φάσεων του δείγματος 1320°C_w/c:0.6 συναρτήσει του ποσοστού ανυδρίτη στο σύστημα



Σχήμα 22. (V,β) Υπολογιστική προσομοίωση της μεταβολής του όγκου των ευδατωμένων φάσεων του δείγματος 1340°C_w/c:0.4 συναρτήσει του ποσοστού ανυδρίτη στο σύστημα



Σχήμα 23. (W,β) Υπολογιστική προσομοίωση της μεταβολής του όγκου των ενυδατωμένων φάσεων του δείγματος 1340°C $w/c:0.5$ συναρτήσει του ποσοστού **ανυδρίτη** στο σύστημα



Σχήμα 24. (X,β) Υπολογιστική προσομοίωση της μεταβολής του όγκου των ενυδατωμένων φάσεων του δείγματος 1340°C $w/c:0.6$ συναρτήσει του ποσοστού **ανυδρίτη** στο σύστημα