



## **Διπλωματική Εργασία**

**Παρασκευή τσιμέντου με χρήση ελληνικών τεφρών  
και μελέτη των ιδιοτήτων του.**

Όνομα Φοιτητή: Μπότσιος Δημήτριος

Υπεύθυνος καθηγητής: Τσίμας Σταμάτης

**Αθήνα 2011**

## Πρόλογος

Η παρούσα διπλωματική εργασία ξεκίνησε τον Οκτώβριο του 2008 και τελείωσε τον Οκτώβριο του 2009. Το μεγαλύτερο μέρος της πραγματοποιήθηκε στο εργαστήριο Ανόργανης και Αναλυτικής Χημείας της Σχολής Χημικών Μηχανικών του ΕΜΠ, ενώ μέρη της πειραματικής διαδικασίας έλαβαν χώρα στο εργαστήριο Εμπλουτισμού των Μεταλλευμάτων της Σχολής Μηχανικών Μεταλλείων – Μεταλλουργών του ΕΜΠ και στο ερευνητικό εργαστήριο της Διεύθυνσης Έρευνας και Ποιότητας της Ανωνύμου Εταιρίας Τσιμέντων ΤΙΤΑΝ στο Καμάρι Βοιωτίας.

Η πραγματοποίηση της παρούσας εργασίας έγινε υπό την επίβλεψη και την επιστημονική στήριξη του καθηγητή της σχολής Χημικών Μηχανικών Σταμάτη Τσίμα, τον οποίο και ευχαριστώ εγκάρδια για όσα μου προσέφερε κατά τη διάρκεια αυτού του έτους και ελπίζοντας το αποτέλεσμα να είναι ικανοποιητικό.

Ένα τεράστιο ευχαριστώ στην υποψήφια διδάκτορα Γεωργία Βαρδάκα για την υπομονή, την καθοδήγηση και την πολύτιμη βοήθεια που μου προσέφερε. Ένα δεύτερο τεράστιο ευχαριστώ στην υποψήφια διδάκτορα Μόνικα Ζερβάκη για τον χρόνο που αφιέρωσε και την αδιαμφισβήτητη αρωγή της στη παρούσα διπλωματική. Επίσης πρέπει να ευχαριστήσω την ομάδα του εργαστηρίου, την Δέσποινα Φίλη, τον Ηλία Μασαβέτα, την Χριστίνα Δρόσου καθώς επίσης και την Μυρτώ Δαρδαβίλα.

Ευχαριστίες οφείλω στον καθηγητή της Σχολής Μηχανικών Μεταλλείων – Μεταλλουργών του ΕΜΠ Κ. Τσακαλάκη για την παραχώρηση του εργαστηρίου Εμπλουτισμού των Μεταλλευμάτων.

Τελειώνοντας θέλω να ευχαριστήσω την οικογενειά μου, τους γονείς μου Βασίλη και Ευτυχία και τον αδερφό μου Αντώνη, για την στήριξη και αγάπη τους.

## Περίληψη

Αντικείμενο της παρούσας διπλωματικής εργασίας είναι η παρασκευή τσιμέντου Portland με αντικατάσταση μέρους των πρώτων υλών που χρησιμοποιούνται παραδοσιακά με ποσοστό ελληνικών τεφρών (ιπτάμενων και υγρών) και η μελέτη των μηχανικών ιδιοτήτων του. Η μελέτη αξιοποίησης του συγκεκριμένου παραπροϊόντος θεωρήθηκε απαραίτητη καθώς στην Ελλάδα υπάρχουν τεράστιες ποσότητες που παραμένουν ανεκμετάλλευτες και επιβαρύνουν το περιβάλλον.

Για την πραγματοποίηση των πειραματικών διαδικασιών χρησιμοποιήθηκαν ΙΤ (ιπτάμενες τέφρες) από δύο ενεργειακούς σταθμούς, Καρδιάς και Μεγαλόπολης καθώς και ΥΤ (υγρή τέφρα) Μεγαλόπολης. Τα τσιμέντα που παράχθηκαν είχαν το μέγιστο δυνατό ποσοστό υποκατάστασης από αυτές τις τέφρες και μελετήθηκαν οι αντοχές τους στις 2,7 και 28 μέρες καθώς και η πορεία ενυδάτωσης τους σε 2,7,28 και 90 μέρες.

Στο θεωρητικό μέρος αντιμετωπίζονται: i) η πορεία παραγωγής του τσιμέντου με ιδιαίτερη έμφαση στην έψηση, ii) τα είδη τσιμέντου που υπάρχουν, iii) οι πρώτες ύλες στην βιομηχανία του τσιμέντου (παραδοσιακές και εναλλακτικές) και iv) οι χρήσεις και οι υπάρχουσες έρευνες για την αξιοποίηση των ιπτάμενων και υγρών τεφρών τόσο σε παγκόσμιο όσο και σε εθνικό επίπεδο.

Στο πλαίσιο του πειραματικού μέρους σταδιακά αντιμετωπίζονται: i) ο χαρακτηρισμός των πρώτων υλών και των τεφρών με διάφορες μεθόδους (XRF, XRD, TG), ii) η σύνθεση των φαρινών, iii) η επιλογή της θερμοκρασίας έψησης iv) οι αντοχές των παραγόμενων τσιμέντων και v) η μελέτη ενυδάτωσης τους με XRD και TG-DTG .

Συμπερασματικά οι ελληνικές τέφρες μπορούν να υποκαταστήσουν παραδοσιακές πρώτες ύλες για την παρασκευή τσιμέντου με ενεργειακά οφέλη και βελτίωση των ιδιοτήτων των παραγόμενων προϊόντων.

## Summary

The purpose of this thesis is to manufacture cement using Greek fly and bottom ashes as raw materials and study its properties. The study was necessary as in Greece there is a large quantity of fly and bottom ashes that remain indisposed.

To carry out the experimental procedures two kinds of fly ash was used from two power stations (Kardia, Megalopoli) and one kind of bottom ash (Megalopoli). The cement that was produced had the maximum possible rate of substitution of each ash. The compressive strength was studied at 2,7 and 28 days as well as the progress of hydration at 2,7,28 and 90 days after the cement production with XRD and TG-DTG.

## Περιεχόμενα

### 1. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

1.1. Διαδικασία παραγωγής τσιμέντου	6
1.1.1. Λατόμευση Πρώτων Υλών	6
1.1.2. Προετοιμασία του Μίγματος των Πρώτων Υλών	6
α. Πρώτες Ύλες στη Βιομηχανία του Τσιμέντου	8
β. Παραδοσιακές Πρώτες Ύλες	9
γ. Εναλλακτικές Πρώτες Ύλες	12
δ. Επιλογή Σύνθεσης Φαρίνας	20
1.1.3. Έψηση	24
α. Τεχνολογία της έψησης	24
β. Χημεία της έψησης	27
1.1.4. Άλεση	30
1.1.5. Πορεία ενυδάτωσης τσιμέντου	30
1.2. Είδη Τσιμέντου	33
1.2.1. Κοινά Τσιμέντα	33
1.2.2. Ειδικά Τσιμέντα	35
1.3. Ελληνικές Τέφρες	38
1.3.1. Ιπτάμενες Τέφρες	39
1.3.2. Υγρές Τέφρες	43

### 2. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

2.1. Τοποθέτηση Θεματος	47
2.1.1. Περιγραφή Πειραματικής Διαδικασίας	48
2.2. Χαρακτηρισμός Πρώτων Υλών	50
2.2.1. Εισαγωγή	50
2.2.2. Χαρακτηρισμός Τεφρών	50
2.2.3. Χαρακτηρισμός Παραδοσιακών Πρώτων Υλών	56
2.3. Σύνθεση Φαρινών	57
2.3.1. Προσδιορισμός Συνθέσεων Φαρίνας Τσιμέντου	58
2.3.2. Εργαστηριακή Παρασκευή Συνθέσεων Φαρίνας	60
2.4. Επιλογή Θερμοκρασίας Έψησης	61
2.4.1. Περιγραφή Διαδικασίας Έψησης	61
2.4.2. Προσδιορισμός Τιμών fCaO	62
2.5. Παρασκευή τσιμέντου και τσιμεντόπαστων	63
2.6. Μελέτη αντοχών	65
2.7. Μελέτη Ενυδάτωσης – Ποιοτικός Έλεγχος Προϊόντων	69
2.8. Συζήτηση Αποτελεσμάτων – Συμπεράσματα	74
Βιβλιογραφία	75

## ***ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ***

## 1.1. Διαδικασία παραγωγής τσιμέντου

### 1.1.1. Λατόμευση πρώτων υλών

Η λατόμευση των πρώτων υλών κατά κύριο λόγο αφορά τον φορέα ασβεστίου στο τσιμέντο (δηλαδή τον ασβεστόλιθο) και κατά δεύτερο λόγο τον φορέα αργίλου και άλλων πυριτικών υλικών. Η επιλογή της θέσης του λατομείου είναι καίριας σημασίας και εξαρτάται από την ποιότητα και ποσότητα των πρώτων υλών που χρειαζόμαστε, η ευκολία εκμεταλλεύσεώς του, ο διαθέσιμος μηχανολογικός εξοπλισμός, το διατιθέμενο προσωπικό και η τοποθεσία του (απαγορευτική είναι για την κατασκευή η ύπαρξη αρχαιολογικού χώρου, περιαστικές περιοχές, περιοχές ιδιαίτερου φυσικού κάλλους).

Οι πρώτες ύλες ανάλογα με την σκληρότητα, μπορούν να χρειαστούν ερπυστριοφόρα μηχανήματα (για σκληρά υλικά όπως κάποιοι σχιστόλιθοι), διάτρηση και ανατίναξη (για ημίσκληρα υλικά όπως ο ασβεστόλιθος) και σκαπτικά μηχανήματα (για μαλακά υλικά όπως η κιμωλία και οι άργιλοι) για να εξορυχτούν.

Γενικά η συνηθισμένη σειρά ενεργειών για την λατόμευση των υλικών είναι: i) Απομάκρυνση του υπερκείμενου στρώματος  
ii) Εξόρυξη (π.χ. διάτρηση και ανατίναξη)  
iii) Προσαγωγή του υλικού που εξορύχτηκε στα μέσα μεταφοράς  
iv) Μεταφορά του υλικού στην εγκατάσταση θραύσης [1]

### 1.1.2. Προετοιμασία του μίγματος των πρώτων υλών

Η προετοιμασία του μίγματος των πρώτων υλών έχει ως αντικείμενο να προσδώσει στο μίγμα τόσο την κατάλληλη λεπτότητα που είναι απαραίτητη για να ψηθεί με τη μικρότερη κατανάλωση ενέργειας χωρίς να υποβαθμιστεί η ποιότητά του, όσο και την απαραίτητη ομοιογένεια που χρειάζεται για τη σταθερότητα στην ποιότητα, αλλά και την αποφυγή προβλημάτων στην περιστροφική κάμμο.

Στην προετοιμασία περιλαμβάνονται η θραύση και η άλεση του μίγματος των πρώτων υλών, καθώς και η προομογενοποίηση και η ομογενοποίησή τους, διαδικασίες που στοχεύουν στην καλύτερη προετοιμασία του μίγματος για την έψηση, από πλευράς ελάττωσης μεγέθους (οι δύο πρώτες διεργασίες) αλλά και ομοιογένειας (οι δύο δεύτερες). [1, 4].

*Η λεπτότητα του μίγματος των πρώτων υλών*

Η λεπτότητα και κυρίως η κατανομή των κόκκων επηρεάζουν καθοριστικά την ικανότητα της φαρίνας για έψηση. Όσο πιο λεπτόκοκκο είναι το μίγμα των πρώτων υλών, με μεγαλύτερη ειδική επιφάνεια, τόσο ευκολότερα κλινκεροποιείται ή διαφορετικά, τόσο μειώνεται η θερμοκρασία κλινκεροποίησης. Σε ορισμένα μίγματα η επιπλέον άλεση δεν έχει επίπτωση στην εψησιμότητα ενώ παράλληλα αυξάνει το κόστος άλεσης, το οποίο δεν είναι καθόλου αμελητέο. Δεν υπάρχουν ακριβείς κανόνες που να ορίζουν ποια είναι η καλύτερη λεπτότητα με την οποία πρέπει να οδηγείται για έψηση η φαρίνα.. Μια τυπική φαρίνα ωστόσο, έχει υπόλειμμα στο κόσκινο των 90μm περίπου 15% [1].

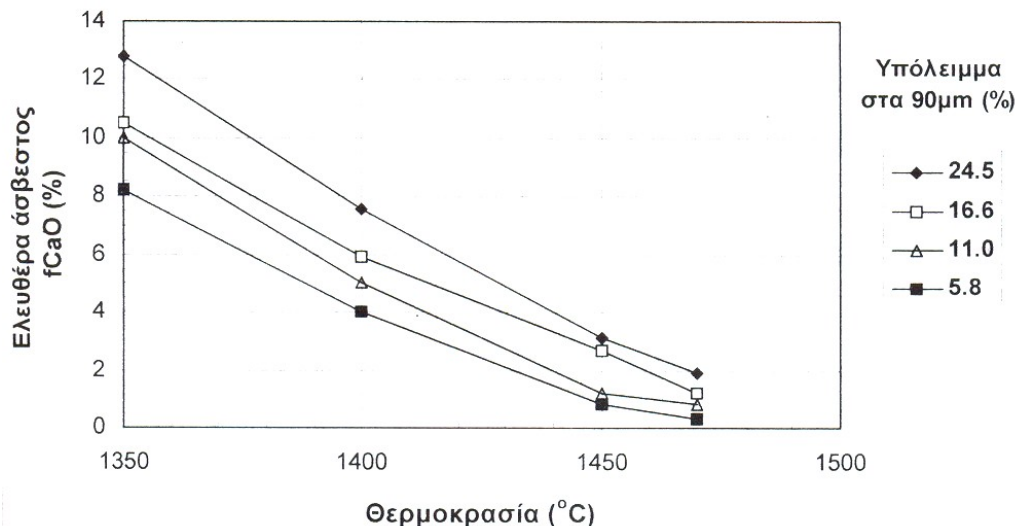
Είναι διαπιστωμένο ότι κατά κανόνα η λεπτότητα είναι περισσότερο καθοριστική στους φορείς πυριτίου (χαλαζίας, πυριτικές μάργες κ.τ.λ.) σε σχέση με τους φορείς ασβεστίου και αργιλίου του μίγματος των πρώτων υλών [1, 33, 34]. Αύξηση κατά 1% του υπολείμματος του διοξειδίου του πυριτίου στα 100μm έχει την ίδια επίπτωση με αύξηση 6% του υπολείμματος του ασβεστίτη στο ίδιο κόσκινο. Η αύξηση του μεγέθους του SiO<sub>2</sub> από 0.09-0.15mm σε 0.3-0.46mm, συνεπάγεται αύξηση της ελεύθερας ασβέστου (fCaO) από 0.5% στα 0.8% στους 1550°C, ενώ αύξηση του χονδρόκοκκου πυριτίου από τα 0.5mm στα 2mm με παράλληλη έψηση πάλι στους 1500°C συνεπάγεται σημαντική αύξηση του fCaO από 0.7% σε 3.7%. Έτσι εξάγεται το συμπέρασμα ότι το μίγμα των πρώτων υλών δεν πρέπει να περιέχει κόκκους διοξειδίου του πυριτίου μεγαλύτερους από 200μm σε ποσοστό μεγαλύτερο από 0.5% ενώ το κλάσμα μεταξύ 90 και 200μm μπορεί να περιέχει κόκκους διοξειδίου του πυριτίου έως 1%. Το μέγιστο επιτρεπόμενο μέγεθος κόκκων για μερικές από τις πιο βασικές πρώτες ύλες δίνεται στον πίνακα 1.1 [1, 30, 31, 32].

### Πίνακας 1.1

Όρια κοκκομετρίας πρώτων υλών για αποτελεσματική έψηση [1]

Υλικό	Μέγιστο μέγεθος κόκκων (μm)
Χαλαζίας	44
CaCO <sub>3</sub>	100-150
CaCO <sub>3</sub> ·MgCO <sub>3</sub>	125-150
Άστριοι	63

Στο σχήμα 1.1 παρουσιάζεται ενδεικτικά η συσχέτιση της λεπτότητας του μίγματος των πρώτων υλών (ως υπόλειμμα στα 90μm) με τη θερμοκρασία έψησης και την ελεύθερα ασβεστο που έχει το παραγόμενο κλίνκερ. Παρατηρείται ότι για μια δεδομένη θερμοκρασία η ελεύθερα ασβεστος μειώνεται σημαντικά όσο πιο λεπτόκοκκη είναι η φαρίνα. Πρακτικά αυτό σημαίνει ότι μία πιο χονδρόκοκκη φαρίνα θα πρέπει να ψηθεί σε υψηλότερη θερμοκρασία για να δώσει την ίδια ελεύθερα ασβεστο με μία λεπτόκοκκη [1].



**Σχήμα 1.1**

*Επίδραση της λεπτότητας της φαρίνας και της θερμοκρασίας έμφυσης στην ελευθέρη άσβεστο του κλίνκερ [1]*

### **α. Πρώτες Ύλες στη Βιομηχανία του Τσιμέντου**

Επειδή τα κύρια συστατικά του τσιμέντου Πόρτλαντ είναι οι ασβεστοπυριτικές ενώσεις, οι πρώτες ύλες για την παρασκευή του πρέπει να εξασφαλίζουν κυρίως CaO και SiO<sub>2</sub> στις κατάλληλες μορφές και αναλογίες. Τα συστατικά αυτά σπάνια ευρίσκονται με την απαιτούμενη αναλογία σε μία πρώτη ύλη (μόνο σε ειδικές μάργες που υπάρχουν στη Ρωσία και οι οποίες δεν απαντώνται στην Ελλάδα).

Συνήθως χρησιμοποιούνται δύο πρώτες ύλες, μία με μεγάλη περιεκτικότητα σε CaO, όπως ο ασβεστόλιθος, η κιμωλία καθώς και διάφορες μάργες και μία με μεγάλη περιεκτικότητα σε SiO<sub>2</sub>, όπως είναι διάφορες άργιλοι που προτιμώνται από τον χαλαζία καθόσον ο τελευταίος αντιδρά πολύ δύσκολα με το CaO.

Θα πρέπει πάντως να τονισθεί ότι πολλές φορές κριτήριο για την καταλληλότητα τους ως πρώτων υλών στην βιομηχανία τσιμέντου, αποτελεί και η ορυκτολογική τους σύσταση, οι μορφές δηλαδή με τις οποίες τα τέσσερα σημαντικά οξειδία βρίσκονται συνδεδεμένα μεταξύ τους.

Πολλές φορές όταν το Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> και το Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> δεν είναι σε ικανοποιητικά ποσοστά στις δύο πρώτες ύλες, τότε χρησιμοποιούνται επιπλέον πρώτες ύλες, οι οποίες λέγονται διορθωτικά υλικά, όπως βωξίτες ή αποφρύγματα σιδηροπυρίτη κλπ. που σκοπό έχουν να διορθώσουν τις αναλογίες μεταξύ των κυρίων οξειδίων που ελέγχονται μέσω των δεικτών. Τα υλικά αυτά παρουσιάζουν μεγάλη περιεκτικότητα σε κάποιο συγκεκριμένο οξείδιο.

Στα συστατικά που απαρτίζουν το μείγμα των πρώτων υλών προσμετρούνται και ουσίες οι οποίες όταν προστίθενται σε μικρό ποσοστό έχουν σκοπό να μειώσουν τη θερμοκρασία εμφάνισης της υγρής φάσης επιταχύνοντας με τον τρόπο αυτό την κλινκεροποίηση. Ως τέτοια ευτηκτικά συστατικά (fluxes, mineralizers) μεταξύ άλλων μπορούν να χρησιμοποιηθούν: CaF<sub>2</sub>, Na<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>, Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> κλπ.



Στο σύνολο των πρώτων υλών που συμμετέχουν στις φάσεις του κλίνκερ δεν θα πρέπει να αγνοηθεί η επίδραση της τέφρας του καυσίμου η οποία αναπόφευκτα προσμετράται στο κλίνκερ, απορροφούμενη από αυτό. [1]

## **β. Παραδοσιακές Πρώτες Ύλες**

### *A. Φορείς Ασβεστίου*

Το ανθρακικό ασβέστιο είναι ευρύτατα διαδεδομένο στη φύση κάτω από διάφορες γεωλογικές μορφές, οι περισσότερες των οποίων είναι κατάλληλες για την παραγωγή του τσιμέντου Πόρτλαντ. Οι περισσότερο καθαρές μορφές του ανθρακικού ασβεστίου είναι ο ασβεστόλιθος και η κιμωλία [1].

### *Ασβεστόλιθος*

Εκτιμάται ότι περίπου 4,5 δισεκατομμύρια τόνοι ασβεστόλιθου χρησιμοποιούνται παγκοσμίως σε ετήσια βάση. Από αυτές εκτιμάται ότι το 1/3, δηλαδή περίπου 1,5 δισεκατομμύρια τόνοι χρησιμοποιούνται ως πρώτη ύλη για παραγωγή τσιμέντου. Οι καθαρότερες μορφές ασβεστόλιθου είναι ο καλσίτης, ο αραγωνίτης ενώ μικρότερης σημασίας είναι ο δολομίτης, ο ανκερίτης κλπ.

Στον ασβεστόλιθο επικρατεί μία λεπτόκοκκη κρυσταλλική δομή, η δε σκληρότητά του αυξάνει όσο ο γεωλογικός σχηματισμός είναι παλαιότερος. Αυτή κυμαίνεται μεταξύ 1.8 και 3.0 της κλίμακας Mohs, γεγονός που τους καθιστά σχετικά εύαλεστους. Ο ασβεστόλιθος περιέχει διάφορες προσμίξεις που επηρεάζουν τον χρωματισμό του ενώ όταν βρίσκεται σε πολύ καθαρή μορφή είναι λευκός. Ο τύπος του ορυκτού σε συνάρτηση με την κρυσταλλική του δομή, τυχόν ανωμαλίες στη μικροδομή του και την ύπαρξη προσμίξεων καθορίζουν το είδος του πετρώματος που θα χρησιμοποιηθεί.

Οι προσμίξεις των ασβεστόλιθων απαντώνται σε πολύ μικρές ποσότητες και οι σημαντικότερες είναι  $MgCO_3$ ,  $SiO_2$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $SO_3$ ,  $Na_2O$ ,  $K_2O$ . Η κυριότερη από αυτές είναι το  $MgCO_3$ , καθόσον είναι συνηθισμένη στους ασβεστόλιθους η μερική υποκατάσταση του ασβεστίου από το μαγνήσιο (λόγω της δολομιτίωσης των ασβεστόλιθων). Το ποσοστό συμμετοχής του  $MgCO_3$  στο αρχικό πέτρωμα καθορίζει την δυνατότητα χρησιμοποίησης ή όχι ενός συγκεκριμένου ασβεστόλιθου. Η πλήρης αρχική διερεύνηση του ασβεστόλιθου που υπάρχει σε μια περιοχή, ως προς την έκταση των αποθεμάτων του και την καθαρότητά του, είναι πρωταρχική επιδίωξη των υπευθύνων μιας τσιμεντοβιομηχανίας, καθόσον αυτός επειδή συμμετέχει κατά 75% περίπου στις πρώτες ύλες και είναι ο κυριότερος παράγοντας που επιδρά στην επιλογή του τόπου εγκατάστασης του εργοστασίου[1].

### *Κιμωλία*

Η κιμωλία είναι ιζηματογενές πέτρωμα που σχηματίστηκε κατά τη διάρκεια της κρητιδικής περιόδου. Είναι σχετικά νέα σε αντίθεση με τον ασβεστόλιθο και χαρακτηρίζεται από μαλακή γαιώδη μορφή. Αυτή η ιδιότητα κάνει το υλικό να είναι κατάλληλο ως πρώτη ύλη ειδικά στην παραγωγή του τσιμέντου με την υγρή μέθοδο.

Επειδή τόσο η λατόμευση όσο και η διαδικασία θραύσης είναι σχετικά εύκολες η κιμωλία όταν χρησιμοποιείται μειώνει πολύ το κόστος παραγωγής του τσιμέντου. Σε μερικά αποθέματα η περιεκτικότητα της κιμωλίας σε  $\text{CaCO}_3$  είναι 98-99% με μικρές προσθήκες  $\text{MgCO}_3$ ,  $\text{SiO}_2$  και  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . [1]

### *B. Φορείς Αργιλίου και Πυριτίου*

Η έκφραση αργιλικά ορυκτά (argillaceous materials) αναφέρεται σε λεπτο-διαμερισμένα γαιώδη υλικά τα οποία εναλλακτικά ονομάζονται άργιλοι. Από χημική άποψη τα υλικά αυτά είναι ένυδρες αργιλοπυριτικές ενώσεις με μερική ή ολική υποκατάσταση του αργιλίου με μαγνήσιο ή/και σίδηρο σε ορισμένα και με τα αλκάλια ή τις αλκαλικές γαίες να έχουν σημαντική παρουσία σε αρκετές άλλες ενώσεις [1].

Μερικά αργιλικά υλικά αποτελούνται από ένα ορυκτό αλλά τα περισσότερα γνωστά υλικά συνιστούν μίγμα από αυτά. Επιπροσθέτως των ορυκτών αργίλων πολλά υλικά που έχουν και άργιλο, περιέχουν μη αργιλικά ορυκτά όπως οι άστριοι, ο χαλαζίας ο καλσίτης και άλλα. Πολλά άλλα ενδεχομένως περιέχουν οργανικό μέρος ή ευδιάλυτα άλατα. Θεωρούνται ότι σχηματίζονται από γήρανση αλκαλίων και αλκαλικών γαιών που περιέχουν αργιλοπυριτικές ενώσεις και τη μετατροπή τους στη συνέχεια σε προϊόντα όπως η μίκα και οι αστρίοι. Τέλος ορισμένοι άργιλοι είναι δυνατό να περιέχουν και άμορφες φάσεις.

Για την επιλογή των πρώτων υλών και ιδίως των αργίλων θα πρέπει να συνεκτιμάται το γεγονός ότι κατά κανόνα οι αργιλούχες ασβεστόμαργες είναι καταλληλότερες από τους καθαρούς ασβεστόλιθους καθόσον είναι ευκολότερη η επεξεργασία τους ενώ παράλληλα η σύστασή τους ρυθμίζεται ευκολότερα. Οι άργιλοι περιέχουν σημαντικά ποσά υγρασίας αλλά και κρυσταλλικών νερών τα οποία, εφόσον χρησιμοποιηθούν τα κατάλληλα μηχανήματα, μειώνουν την ενεργειακή απαίτηση για θραύση και άλεση. Παράλληλα όμως αυξάνουν το κόστος ξήρανσης ιδίως στις περιπτώσεις που χρησιμοποιείται η ξηρή μέθοδος.

Κατά την υγρή μέθοδο οι άργιλοι που περιέχουν μοντοριλονίτη αυξάνουν κατά πολύ την απαίτηση σε νερό, προκειμένου να εξασφαλισθεί σταθερή αντλησιμότητα στον πολτό. Επίσης πρέπει να συνεκτιμάται ότι τα προϊόντα από μεταμορφώσεις της αργίλου (όπως είναι οι σχίστες), είναι πιο δυσάλεστα. Στη σωστή επιλογή των αργίλων, έχει επίσης σημασία η περιεκτικότητά τους σε αλκάλια λόγω των αρνητικών επιπτώσεων που αυτά επιφέρουν κατά την έψηση. Όταν διάφορες μορφές άμμου προστίθενται, η πιο σημαντική απαίτηση, σε συνάρτηση με τη σύστασή τους είναι να μη δημιουργούνται προβλήματα κατά την άλεση.

Τέλος μερικές φυσικές ιδιότητες των αργίλων όπως η πλαστικότητα, η ειδική επιφάνεια, η απαίτηση σε νερό, η τάση συσσωμάτωσης των σωματιδίων και άλλες, συνεκτιμώνται πολύ σοβαρά κατά την προετοιμασία του μίγματος των πρώτων υλών, ιδιαίτερα όταν ακολουθείται η υγρή και η ημιυγρή μέθοδος παραγωγής του τσιμέντου. Έτσι προτιμώνται άργιλοι που έχουν δείκτη πλαστικότητας τουλάχιστον 7-15 και παράλληλα έχουν 10% υπόλειμμα στο κόσκινο των 200 $\mu\text{m}$  ή 20% υπόλειμμα στο κόσκινο των 80 $\mu\text{m}$ .

### Γ. Διορθωτικά Υλικά

Όπως αναφέρθηκε και στην εισαγωγική παράγραφο αυτού του κεφαλαίου όταν τα συστατικά του μίγματος των δύο πρώτων υλών (ασβεστόλιθου και αργίλου) δεν επαρκούν για την ικανοποίηση των τεθειμένων στόχων μέσω των δεικτών, τότε απαιτείται η προσθήκη ενός τρίτου και ενδεχομένως και ενός τέταρτου υλικού που είναι γνωστά ως διορθωτικά υλικά [1].

**Πίνακας 1.2**  
Χημική σύσταση διάφορων διορθωτικών υλικών

Συστατικό (%)	Διατομίτης	Βωξίτης	Πυρίτης	Σιδηρ. Ορυκτά	Σκωρίες	I.T.	Άμμος
LOI	6.2	15-20	-	5-12	5-15	0.2-4.0	0.2
SiO <sub>2</sub>	77.0	16-22	6-25	20-25	11-22	26-50	99.2
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	9.6	44-58	2-16	3-9	5-14	6.5-19	-
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	9.6	10-16	62-87	45-60	59-69	5-8	0.5
CaO	0.3	2-4	0.7-99	0.5-25	1-9	15-50	-
MgO	0.9	0.2-1.0	0.2-2	1.5-7	0.5-2.5	2.5-4.0	-
K <sub>2</sub> O	1.5	-	-	-	-	-	-
Na <sub>2</sub> O	1.5	-	-	-	-	0.8-3.5	-
SO <sub>3</sub>	-	-	0.8-8.0	0.3-0.6	0.2-2.5	2.5-6.5	-

Πολλά βιομηχανικά παραπροϊόντα στο πλαίσιο της προσθήκης των ως εναλλακτικών πρώτων υλών, δρουν ταυτόχρονα και ως διορθωτικά υλικά. Είναι ευνόητο επομένως ότι ένα διορθωτικό υλικό θα πρέπει να έχει ένα από τα κύρια οξειδία, που είναι απαραίτητα για τον σχηματισμό του κλίνκερ, σε μεγάλο ποσοστό. Κατά κανόνα υλικά με περισσότερο από 70% SiO<sub>2</sub>, 40% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ή 30% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> μπορούν να θεωρηθούν ως πηγές πυριτίου, σιδήρου ή αργιλίου αντίστοιχα. Στον πίνακα 1.2 παρουσιάζεται ενδεικτική χημική σύσταση διαφόρων διορθωτικών υλικών.

### γ. Εναλλακτικές Πρώτες Ύλες

Για την παραγωγή του τσιμέντου χρησιμοποιούνται πολυάριθμα υλικά ως κύριες πρώτες ύλες όπως ο ασβεστόλιθος, η άργιλος, η πυριτική άμμος, σιδηρομεταλλεύματα, γύψος κλπ.. Ωστόσο, τα τελευταία χρόνια είναι δυνατή η χρήση και άλλων πρώτων υλών οι οποίες παρουσιάζουν χημική συμβατότητα με τις παραδοσιακές πρώτες ύλες. Τα εναλλακτικά αυτά υλικά μπορεί να είναι βιομηχανικά απόβλητα, παραπροϊόντα διεργασιών και άλλα ακατάλληλα για περαιτέρω χρήση υλικά, που παράγονται σε μεγάλες ποσότητες από διάφορους βιομηχανικούς κλάδους και η αξιοποίησή τους θα συμβάλλει στην αντιμετώπιση της εξάντλησης των φυσικών πόρων, τη μείωση του κόστους παραγωγής, τη βελτίωση της ποιότητας του προϊόντος και την προστασία του περιβάλλοντος[1].

Τα τελευταία χρόνια, στη βιομηχανία τσιμέντου έχουν χρησιμοποιηθεί επιτυχώς αρκετά βιομηχανικά απόβλητα και παραπροϊόντα ως συμπληρωματικές πρώτες ύλες. Τα υλικά αυτά είναι κυρίως: ασβεστόλιθοι χαμηλής ποιότητας, χαρτοπολτός, ασβεστόυχα απόβλητα από μονάδες καθαρισμού νερού, λάσπη ανθρακικών από βιομηχανίες φυτοφαρμάκων, τέφρα καυσίμου τσιμεντοβιομηχανιών, σκωρία

υψικαμίνου, ιπτάμενη τέφρα, τέφρα πυθμένα και λάσπη αποθείωσης απαερίων από μονάδες παραγωγής ενέργειας, ερυθρά ιλύς, απόβλητα και στείρα ορυκτών και μεταλλευμάτων, υπολείμματα καταλυτών, άμμος χυτηρίων, απόβλητα διεργασιών παραγωγής λιγνίτη, κ.α.

Είναι εξαιρετικά σημαντικό η σύσταση του αποβλήτου ή του παραπροϊόντος που πρόκειται να χρησιμοποιηθεί για την παραγωγή τσιμέντου να είναι συμβατή με αυτή των πρώτων υλών που αντικαθιστά ή συμπληρώνει. Σύμφωνα με το κριτήριο αυτό, πολλά υλικά έχουν χαρακτηριστεί ως ικανά να αντικαταστήσουν μερικώς ή πλήρως πρώτες ύλες ή να χρησιμοποιηθούν ως πρόσθετα στο μίγμα πρώτων υλών της τσιμεντοβιομηχανίας[1,4].

### Υλικά που αντικαθιστούν ασβεστούχες πρώτες ύλες

Τα ασβεστούχα υλικά χαρακτηρίζονται από μεγάλη περιεκτικότητα σε οξείδιο του ασβεστίου. Δεδομένης της χημικής τους σύστασης και της συμβατότητας με τα ασβεστολιθικά συστατικά του μίγματος των πρώτων υλών, χρησιμοποιούνται κυρίως για την μερική ή πλήρη υποκατάσταση των τελευταίων. Χαρακτηριστικά παραδείγματα τέτοιων υλικών παρουσιάζονται παρακάτω. Στα υλικά αυτά περιλαμβάνονται [1,4].

#### Ασβεστόλιθοι χαμηλής ποιότητας (Marginal Limestones)

Η σταδιακή εξάντληση των αποθεμάτων ασβεστόλιθων υψηλής ποιότητας για την παραγωγή τσιμέντου επέβαλε τη χρήση ασβεστόλιθων χαμηλότερης ποιότητας. Στους ασβεστόλιθους αυτούς περιλαμβάνονται επιμέρους ποιότητες όπως ταξινομούνται στον πίνακα 1.3 που ακολουθεί.

**Πίνακας 1.3**  
Σύσταση ασβεστόλιθων χαμηλής ποιότητας

Υλικό	Πηγές
Ασβεστόλιθος υψηλής περιεκτικότητας σε MgO.	MgO = 6%-12%
Ασβεστόλιθος υψηλής περιεκτικότητας σε SiO <sub>2</sub> .	SiO <sub>2</sub> = 14%-21%
Ασβεστόλιθος υψηλής περιεκτικότητας σε SiO <sub>2</sub> , χαμηλής σε CaO.	SiO <sub>2</sub> > 14% CaO < 44%
Ασβεστόλιθος υψηλής περιεκτικότητας σε SiO <sub>2</sub> και MgO.	SiO <sub>2</sub> > 14% MgO > 3,5%

Είναι ευνόητο ότι ασβεστόλιθοι χαμηλής ποιότητας δεν μπορούν να χρησιμοποιηθούν αυτούσιοι για παραγωγή τσιμέντου και ως εκ τούτου ή θα πρέπει να πραγματοποιηθεί επεξεργασία πριν από τη χρήση τους που να αποσκοπεί στη βελτίωση των ποιοτικών τους χαρακτηριστικών ώστε να καταστούν κατάλληλοι για χρήση στην παραγωγή του τσιμέντου ή θα πρέπει να χρησιμοποιηθούν σε μείγμα με άλλους ασβεστόλιθους.

### *Σκόνη αποκονίωσης περιστροφικών καμίνων (Cement Kiln Dust)*

Η σκόνη αποκονίωσης δημιουργείται στις μονάδες παραγωγής τσιμέντου εντός της περιστροφικής καμίνου, σε μορφή λεπτών σωματιδίων και συλλέγεται σε ηλεκτροστατικό διαχωριστή. Είναι πλούσια σε οξειδία του ασβεστίου και όση είναι δυνατό να επιστραφεί στη διεργασία επιστρέφεται, εκτός από τις περιπτώσεις που η επαναφορά της παρεμποδίζεται λόγω της υψηλής συγκέντρωσης σε αλκάλια.

Γενικά, η σκόνη αποκονίωσης περιστροφικών καμίνων αποτελείται από μερικώς ψημένη πρώτη ύλη, σωματίδια κλίνκερ και αλκάλια που βγαίνουν από την κάμινο μαζί με τα καυσαέρια.

### *Σκωρία υψικάμινου (Blast Furnace Slag)*

Πρόκειται για ένα παραπροϊόν διεργασιών τήξης σιδήρου, απ' όπου παράγονται σκωρίες τόσο σε κρυσταλλική, όσο και σε υαλώδη μορφή. Οι κρυσταλλικές σκωρίες αφήνονται να ψυχθούν αργά αφού απομακρυνθούν από την υψικάμινο, ενώ οι υαλώδεις ψύχονται με νερό αφού απομακρυνθούν από την υψικάμινο. Σύμφωνα με μελέτες και οι δύο τύποι σκωριών που αναφέρθηκαν είναι κατάλληλα συμπληρώματα στο μίγμα των πρώτων υλών των τσιμεντοβιομηχανιών.

Συνήθως κατά τη διεργασία, η σκωρία προστίθεται μη αλεσμένη στο μίγμα των πρώτων υλών, εφόσον ψήνεται ικανοποιητικά και χωρίς άλεση. Για την παραγωγή κλίνκερ αποδεκτής χημικής και ορυκτολογικής σύστασης χρησιμοποιούνται σκωρίες μέχρι ποσοστού 30%. Με την τεχνική αυτή εξοικονομούνται σημαντικά ποσά ενέργειας.

*Άλλα υλικά που είναι δυνατό να αντικαταστήσουν ασβεστούχες πρώτες ύλες.*

Εκτός από τα αναλυθέντα προηγουμένως υλικά, στην βιβλιογραφία αναφέρονται και άλλα υλικά όπως: i) Μίγματα σκωρίας υψικάμινου Βαρίου- Μαγγανίου (Blast Furnace Barium- Manganese Slag Mixtures), ii) Φωσφορούχα σκωρία καμίνου (Phosphorus Furnace Slag), iii) Κατάλοιπα βιτουμενούχων σχιστόλιθων (Oil Shale Residues) τα οποία σε πειραματική φάση αντικατέστησαν επιτυχώς ασβεστούχες πρώτες ύλες, iv) Λάσπη καρβιδίων (Carbide sludge), v) Μίγμα σκωρίας υψικάμινου και σκωρίας μεταλλακτών (Blast Furnace Slag and Converter Slag Mixtures) και vi) Λάσπη ανθρακικών (Carbonate Sludge).

### **Υλικά που αντικαθιστούν πυριτικές πρώτες ύλες**

#### *Άμμος χυτηρίου (Foundry Sand)*

Η άμμος χυτηρίου είναι απόρριμμα των χυτηρίων μετάλλων και χρησιμοποιείται κυρίως στην κατασκευή καλουπιών όπου πρόκειται να χυθούν λιωμένα μέταλλα και κράματα. Πρόκειται για υλικό πλούσιο σε πυρίτιο, ενώ περιέχει μικρό ποσοστό αργίλου και μελάσας. Έχει χρησιμοποιηθεί για την αντικατάσταση του χαλαζία στο μίγμα των πρώτων υλών, ωστόσο η χρήση της εξαρτάται από τη σύστασή της, καθώς και από το σχεδιασμό της σύνθεσης του μίγματος τροφοδοσίας.

### *Άμμος έκπλυσης (Sand Washings)*

Η άμμος έκπλυσης είναι υλικό με αυξημένη περιεκτικότητα σε οξείδιο του πυριτίου, που φτάνει μέχρι και 75% κ.β. Τα υπόλοιπα συστατικά είναι κυρίως αργλικές ενώσεις. Λόγω της συμβατότητας της σύστασής τους, τα υλικά αυτά μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως συστατικά στο μίγμα των πρώτων υλών για την παραγωγή του τσιμέντου.

### *Τέφρα φλοιών ρυζιού (Rice Husk Ash)*

Ο φλοιός του ρυζιού αποτελεί παραπροϊόν της γεωργικής βιομηχανίας επεξεργασίας ρυζιού, το οποίο συνήθως καίγεται προς εκμετάλλευση της θερμογόνου αξίας του, προς παραγωγή θερμότητας, ατμού, ηλεκτρικής ενέργειας, κλπ. Η τέφρα φλοιών ρυζιού (rice husk ash: RHA) είναι το στερεό υπόλοιπο της καύσης των φλοιών ρυζιού, που περιέχει το σύνολο των ανόργανων συστατικών του φλοιού του ρυζιού, καθώς και μέρος των οργανικών συστατικών του, λόγω ατελούς καύσης. Παράγεται από την αποτέφρωση των φλοιών του ρυζιού και είναι πλούσια σε πυρίτιο, ενώ περιέχει κάποια ποσότητα άκαυστου άνθρακα. Όπως και στην περίπτωση των ιπταμένων τεφρών σημαντικές ποσότητες RHA, λόγω των ποζολανικών ιδιοτήτων που εμφανίζουν χρησιμοποιούνται για την παρασκευή σύνθετων τσιμέντων ή απευθείας στο σκυρόδεμα.

Παράλληλα όμως σημαντικές ποσότητες RHA έχουν χρησιμοποιηθεί επιτυχώς ως πρόσθετο στο μίγμα των πρώτων υλών, για τη μερική αντικατάσταση κάρβουνου υψηλής περιεκτικότητας σε τέφρα κατά την ξηρή μέθοδο παραγωγής τσιμέντου με χρήση προθερμαντήρα

### *Απόβλητα και στείρα προερχόμενα από επεξεργασία ορυκτών και μεταλλευμάτων (Ore Rejects and Mineral Tailings)*

Τα απόβλητα της βιομηχανικής επεξεργασίας ορυκτών και μεταλλευμάτων είναι πλούσια σε πυρίτιο. Έχει αναφερθεί η χρήση αποβλήτων από επεξεργασία χαλκού, νικελίου και σιδηρούχου μεταλλεύματος μετά από εμπλουτισμό τους, για την αντικατάσταση του πυριτίου στο μίγμα πρώτων υλών του τσιμέντου.

### **Υλικά που αντικαθιστούν αργλικές πρώτες ύλες**

#### *Υπολείμματα καταλυτών (Catalyst Fines)*

Τα υπολείμματα καταλυτών είναι γενικά πλούσια σε πυρίτιο και αργίλιο (τυπική σύσταση κατά μέσο όρο 50% SiO<sub>2</sub> και 40% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Η προσθήκη ποσοστού 10% υπολειμμάτων καταλύτη στο μίγμα των πρώτων υλών για την παραγωγή κλίνκερ, είχε ως αποτέλεσμα την υποκατάσταση του πυριτίου και του αργιλίου κατά 25%.

#### *Ιπτάμενη τέφρα υψηλής περιεκτικότητας σε άνθρακα (High Carbon Fly Ash)*

Με την εγκατάσταση στις μονάδες παραγωγής ενέργειας που λειτουργούν με άνθρακα, καμίνων χαμηλών εκπομπών NO<sub>x</sub> και με τη χρήση νέων μέτρων μείωσης εκπομπών, αναμένεται να δημιουργηθούν μεγάλες ποσότητες τέφρας υψηλής

περιεκτικότητας σε άνθρακα. Παρόλο που για τις τέφρες αυτές θα προκύψουν προβλήματα απόρριψης, η χρήση τους στη τσιμεντοβιομηχανία θα προσφέρει δυο πολύ σημαντικά οφέλη. Καταρχήν, η ιπτάμενη τέφρα μπορεί να αντικαταστήσει μερικώς πρώτες ύλες όπως ο σχιστόλιθος και η άργιλος και δεύτερον, ο περιεχόμενος άνθρακας στην ιπτάμενη τέφρα μπορεί να δρα ως καύσιμο κατά την έψηση του κλίνκερ.

Μία χαρακτηριστική σύσταση τέφρας υψηλής περιεκτικότητας σε άνθρακα (20%) παρουσιάζεται στον πίνακα 1.4 που ακολουθεί.

**Πίνακας 1.4**

Σύσταση της ιπτάμενης τέφρας υψηλής περιεκτικότητας σε άνθρακα

Συστατικό	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	SO <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	Α.Π.
Ποσοστό	42,95	15,46	7,1	4,47	1,3	0,49	1,88	2,5	1,08	20,8

#### *Απόβλητα διεργασιών παραγωγής λιγνίτη (Coal Processing Wastes)*

Όπως και με την ιπτάμενη τέφρα υψηλής περιεκτικότητας σε άνθρακα, είναι δυνατό να χρησιμοποιηθούν και τα απόβλητα διεργασιών παραγωγής λιγνίτη στο μίγμα των πρώτων υλών. Οι έρευνες βρίσκονται ακόμα στα πρώτα στάδια στον τομέα αυτό και επικεντρώνονται στη μελέτη υποκατάστασης μέρους του μίγματος των πρώτων υλών, αλλά και του καυσίμου. Τα υλικά αυτά επειδή δεν έχουν υποστεί θερμική επεξεργασία και εμφανίζουν υγρασία, μπορεί να επηρεάσουν τις εκπομπές καυσαερίων κατά τη διαδικασία παραγωγής του τσιμέντου, συνεπώς η χρήση τους μπορεί να περιοριστεί σε ορισμένα μόνο στάδια της τελευταίας. Κάθε χρόνο, παράγονται αρκετοί τόνοι αποβλήτων λιγνίτη, το μεγαλύτερο ποσοστό των οποίων απορρίπτεται. Η χρησιμοποίηση του υλικού αυτού στην τσιμεντοβιομηχανία, μπορεί να αποφέρει σημαντικά υλικά και περιβαλλοντικά οφέλη.

#### *Ερυθρά ιλύς (Red Mud)*

Η ερυθρά ιλύς είναι απόβλητο που δημιουργείται κατά την ανάκτηση της αλούμινας από βωξίτη με τη μέθοδο Bayer. Είναι ιδιαίτερα πλούσια σε Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> και Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, περιέχει SiO<sub>2</sub> και έχει ονομασθεί έτσι λόγω του χρώματός της που οφείλεται στη μεγάλη ποσότητα σιδήρου που περιέχει. Είναι δεδομένη η χρήση της ως πηγή σιδήρου για την διόρθωση του μίγματος τροφοδοσίας των πρώτων υλών.

#### *Άλλα υλικά*

Εκτός από τα υλικά που προαναφέρθηκαν, υπάρχουν και άλλα, τα οποία είτε αντικαθιστούν το σύνολο των πρώτων υλών μη κατατασσόμενα σε μία από τις εξετασθείσες περιπτώσεις (ασβεστόχα, πυριτιούχα ή αργιλούχα) είτε δεν αντικαθιστούν κανένα από αυτά τα συστατικά ωστόσο μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την παραγωγή τσιμέντου. Στα πρώτα ανήκουν τα οικοδομικά απορρίμματα δηλαδή υλικά που προκύπτουν από κατεδαφίσεις κτιρίων στα δε δεύτερα ανήκουν τα προϊόντα αποθείωσης των απαερίων.

## Οικοδομικά απορρίμματα

Σε αυτά περιλαμβάνονται τα ανακυκλούμενα αδρανή σκυροδέματος (ΑΑΣ) και τα ανακυκλούμενα αδρανή τοιχοποιιών (ΑΑΤ). Ενδεικτικές αναλύσεις των δύο αυτών υλικών, συγκρινόμενα με μία κοινή βιομηχανική φαρίνα (ΒΦ), παρουσιάζονται στον πίνακα 1.5 στην συνέχεια.

**Πίνακας 1.5**  
Χημική σύσταση ΑΑΣ, ΑΑΤ και ΒΦ (% κ.β.)

Συστατικό	ΑΑΣ	ΑΑΤ	ΒΦ
SiO <sub>2</sub>	4,78	44,59	13,55
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,32	9,70	3,31
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,67	4,58	2,55
CaO	46,19	26,77	41,95
MgO	1,29	2,31	1,98
K <sub>2</sub> O	0,11	0	0,41
LOI	40,36	9,14	35,12

Η ασβεστολιθική και πυριτική σύσταση των δειγμάτων ΑΑΣ και ΑΑΤ βρίσκεται σε πλήρη συμφωνία με την σύσταση των φυσικών πρώτων υλών που χρησιμοποιούνται για την παραγωγή τσιμέντου. Το γεγονός αυτό υποδηλώνει την συμβατότητα των υλικών στο μίγμα των πρώτων υλών.

### Λάσπη αποθείωσης αερίων (Flue Gas Desulfurization Sludge- FGD)

Συλλέγεται από τις συσκευές καθαρισμού αερίων των μονάδων παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας που χρησιμοποιούν λιγνίτη ως καύσιμη ύλη με μεγάλη περιεκτικότητα σε θείο. Ποσότητες οξειδίου του ασβεστίου αντιδρούν με το SO<sub>2</sub> που απελευθερώνεται από το λιγνίτη, προς σχηματισμό σουλφιδίων ασβεστίου ή λάσπης θεικών ασβεστίου που συλλέγεται από τους υδροαυτοκαθαριστές. Η λάσπη αποθείωσης αερίων είναι ένα λεπτόκοκκο υλικό που συλλέγεται από τις μονάδες φιλτραρίσματος. Μια τυπική λάσπη αποθείωσης αερίων αποτελείται κυρίως από σουλφίδια ασβεστίου (CaSO<sub>3</sub> · 1/2 H<sub>2</sub>O). Ορισμένες μονάδες παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας διαθέτουν πρόσθετο εξοπλισμό για την οξείδωση της λάσπης, έτσι ώστε τα σουλφίδια του ασβεστίου να μετατρέπονται σε θειικό ασβέστιο (γύψο) που είναι πιο εμπορική μορφή.

Το συγκεκριμένο παραπροϊόν δεν προστίθεται στο μείγμα των πρώτων υλών αλλά κατά την τελική άλεση για την ρύθμιση του χρόνου πήξης των τσιμεντών. Εφόσον η οξειδωμένη λάσπη αποθείωσης αερίων αποτελείται κατά 99% από γύψο, μπορεί εύκολα να χρησιμοποιηθεί ως υποκατάστατο της γύψου κατά την τελική άλεση του κλίνκερ προς τσιμέντο.[5]

### Παρατηρήσεις για τις εναλλακτικές πρώτες ύλες

Η συμβατότητα μεγάλου αριθμού βιομηχανικών αποβλήτων και παραπροϊόντων με τις πρώτες ύλες του τσιμέντου δίνει τη δυνατότητα επαναχρησιμοποίησής τους στην τσιμεντοβιομηχανία. Η δυνατότητα αυτή εξαρτάται τόσο από τη χημική τους σύσταση όσο και από τα υλικά που αντικαθιστούν στο μίγμα των πρώτων υλών. Με βάση το κριτήριο αυτό, τα υλικά που έχουν χαρακτηριστεί ως πιθανά υποκατάστατα



των πρώτων υλών στην τσιμεντοβιομηχανία είναι ασβεστόλιθος υποβαθμισμένης ποιότητας, τέφρα καυσίμου, σκωρία υψικάμινου, απόβλητα προερχόμενα από επεξεργασία μεταλλευμάτων και ορυκτών, ιπτάμενες τέφρες, τέφρες πυθμένα, λάσπες αποθείωσης απαερίων, απόβλητα καταλυτών, άμμος χυτηρίων κ.α. Στον πίνακα 1.6 παρουσιάζονται ομαδοποιημένα τα υλικά αυτά, ανάλογα με την προέλευσή τους, ενώ στον πίνακα 1.7 παρουσιάζονται τα οφέλη από τη χρήση τους στην παραγωγή τσιμέντου [ 1, 4].

**Πίνακας 1.6**

Απόβλητα και παραπροϊόντα που χρησιμοποιούνται στην παραγωγή τσιμέντου

Ασβεστολιθικά υλικά	Πυριτιούχα υλικά	Αργιλούχα υλικά	Υλικά που περιέχουν γύψο
Ασβεστόλιθος χαμηλής ποιότητας	Άμμος χυτηρίων	Υπολείμματα καταλυτών	Λάσπη αποθείωσης απαερίων
Τέφρα καυσίμου τσιμεντοβιομηχανιών	Απόβλητα και στείρα προερχόμενα από επεξεργασία ορυκτών και μεταλλευμάτων	Απόβλητα διεργασιών παραγωγής λιγνίτη	
Κατάλοιπα βιτουμενιούχων σχιστόλιθων	Τέφρα φλοιών ρυζιού	Ιπτάμενη τέφρα	
Λάσπη καρβιδίων	Άμμος έκπλυσης	Τέφρα πυθμένα	
Σκωρία υψικάμινου		Λιμνάζουσα τέφρα	
Λάσπη ανθρακικών		Ερυθρά ιλύς	
		Βασάλτης	

**Πίνακας 1.7**

Οφέλη από τη χρήση αποβλήτων και παραπροϊόντων για την παραγωγή τσιμέντου

Απόβλητο/παραπροϊόν που χρησιμοποιείται	Υλικό προς αντικατάσταση	Αποδιδόμενα οφέλη
Ασβεστόλιθος χαμηλής ποιότητας	Ασβεστόλιθος	Εξοικονόμηση αποθεμάτων ασβεστόλιθου Διατήρηση δείκτη LSF
Ασβεστούχος λάσπη	Ασβεστόλιθος	Διατήρηση αποθεμάτων ασβεστόλιθου Βελτίωση απόδοσης άλεσης Εξισορρόπηση θευκών
Λάσπη από επεξεργασία ζάχαρης	Ασβεστόλιθος	Διατήρηση αποθεμάτων ασβεστόλιθου
Ασβεστολιθική άμμος	Ασβεστόλιθος και σχιστόλιθος	Διατήρηση αποθεμάτων ασβεστόλιθου και σχιστόλιθου
Σκωρίες	Ασβεστόλιθος και σιδηρούχα υλικά	Διατήρηση αποθεμάτων ασβεστόλιθου και σιδηρομεταλλευμάτων Βελτίωση εψησιμότητας και δείκτη LSF
Ερυθρά ιλύς	Σχιστόλιθος και σιδηρούχα υλικά	Διατήρηση αποθεμάτων ασβεστόλιθου και σιδηρομεταλλευμάτων Βελτίωση εψησιμότητας

		Μείωση αποθέσεων
Βωξίτης	Σχιστόλιθος και σιδηρούχα υλικά	Διατήρηση αποθεμάτων ασβεστόλιθου και σιδηρομεταλλευμάτων Βελτίωση εησιμότητας
Ιπτάμενη τέφρα	Σχιστόλιθος, Πυριτική άμμος, Σιδηρούχα υλικά	Διατήρηση αποθεμάτων σχιστόλιθου Μείωση αλκαλίων Βελτίωση εησιμότητας
Ιπτάμενη τέφρα υψηλής περιεκτικότητας σε άνθρακα	Σχιστόλιθος, Πυριτική άμμος Σιδηρούχα υλικά	Διατήρηση αποθεμάτων σχιστόλιθου Μείωση αλκαλίων Βελτίωση εησιμότητας Βελτίωση παραγωγής Εξοικονόμηση ενέργειας καυσίμων
Απόβλητα διεργασιών φθορίου	Διορθωτικό υλικό	Βελτίωση δραστηριότητας Εξοικονόμηση ενέργειας
Απόβλητα βιομηχανιών παραγωγής λιπασμάτων	Διορθωτικό υλικό	Βελτίωση δραστηριότητας Εξοικονόμηση ενέργειας
Απόβλητα επεξεργασίας σιδηρομεταλλευμάτων που περιέχουν Mo	Διορθωτικό υλικό	Βελτίωση δραστηριότητας Εξοικονόμηση ενέργειας
Απόβλητα επεξεργασίας Zn	Διορθωτικό υλικό	Βελτίωση δραστηριότητας Εξοικονόμηση ενέργειας
Τέφρα φλοιών ρυζιού	Αμμόλιθος, Σχιστόλιθος	Βελτίωση εησιμότητας Βελτίωση παραγωγής Εξοικονόμησης καυσίμου Παραγωγή κλίνκερ καλύτερης ποιότητας και χαμηλότερου Mg που διευκολύνει το πρόβλημα πληρότητας
Κατάλοιπα βιτουμινούχων σχιστόλιθων	Σχιστόλιθος	Διατήρηση αποθεμάτων σχιστόλιθου Εξοικονόμηση καυσίμων και ενέργειας
Άμμος χυτηρίου	Πυριτική Άμμος	Διατήρηση αποθεμάτων πυριτικής άμμου Βελτίωση του σχηματισμού αλίτη
Λιμνάζουσα άμμος	Σχιστόλιθος	Βελτίωση εησιμότητας Εξοικονόμηση ενέργειας Αύξηση παραγωγής Βελτίωση αλεστικότητας
Τέφρα πυθμένα	Σχιστόλιθος, Πυριτική άμμος, Σιδηρούχα υλικά	Διατήρηση αποθεμάτων σχιστόλιθου Μείωση αλκαλίων Βελτίωση εησιμότητας

## δ. Επιλογή σύνθεσης φαρίνας

### *Δείκτες*

Το μείγμα των πρώτων υλών συνίσταται από τα κύρια οξειδία (C, A, S και F) που συνιστούν το 90% του μείγματος, από τα μη πτητικά συστατικά (Sf, M, Ti, Mn, Sr και Cr) και από τα πτητικά συστατικά (K, N, S, P, F, Cl και H). Κάθε συστατικό του μείγματος των πρώτων υλών έχει τη δική του ανεξάρτητη επίδραση στην παραγωγική διαδικασία και στην ποιότητα του κλίνκερ και κατ' επέκταση του τσιμέντου που προκύπτει από αυτό. Η αναλογία όμως που υπάρχουν τα τέσσερα κύρια οξειδία κινείται μέσα σε συγκεκριμένες τιμές που οριοθετούν τους κύριους δείκτες (Πυριτικός δείκτης SM, Αργιλικός δείκτης AM, Βαθμός κορεσμού σε άσβεστο LSF και Υδραυλικός δείκτης HM) που έχουν ιδιαίτερη σημασία για την παραγωγή του τσιμέντου καθόσον επηρεάζουν άμεσα τόσο την ποιότητα του κλίνκερ όσο και τη λειτουργική κατάσταση της περιστροφικής καμίνου[1]. Μέσω των τιμών των δεικτών επίσης γίνεται η αυτόματη διόρθωση της σύστασης του μείγματος και ελέγχεται με αυτόν τον τρόπο όλο το κύκλωμα της παραγωγής μιας τσιμεντοβιομηχανίας. Εκτός από τους δείκτες που προαναφέρθηκαν και οι οποίοι αναλύονται στη συνέχεια υπάρχουν και ορισμένοι άλλοι, όπως ο δείκτης του πυριτικού οξέος, μικρότερης σημασίας και όχι γενικής αποδοχής. Η σημασία των δεικτών σημειώνεται επιγραμματικά και στον πίνακα 1.8 που ακολουθεί.

### *Ο πυριτικός δείκτης*

Δίνεται από τη σχέση (1.1) και συμβολίζεται ως SM (silica modulus) ή SR (silica ratio).

$$SM = S/(A+F) \quad (1.1)$$

όπου: S, A, F οι % κ.β. περιεκτικότητα των αντιστοίχων οξειδίων στο κλίνκερ

Η τιμή του πρέπει να κυμαίνεται μεταξύ 1.9-3.4 ενώ οι επιθυμητές τιμές του είναι 2.3-2.7. Για τον SM αναφέρονται υψηλές τιμές που μπορούν να φθάσουν και το 5 κυρίως για τα λευκά Πορτλαντ και τα τσιμέντα υψηλής πυριτίας. Από την άλλη μεριά υπάρχουν περιπτώσεις όπου ο δείκτης αυτός μειώνεται έως το 1.5. Αύξηση του χειροτερεύει την εψησιμότητα του κλίνκερ γιατί ελαττώνει το ποσοστό της υγρής φάσης και συνεπώς την τάση επικάλυψης μέσα στην περιστροφική κάμινο για την προστασία της. Επίσης συνεπάγεται βραδύτερη πήξη και σκλήρυνση του τσιμέντου. Η ελάττωση του πυριτικού δείκτη αυξάνει το ποσοστό υγρής φάσης με τις αντίστροφες επιπτώσεις.

### *Ο αργιλικός δείκτης*

Δίνεται από τη σχέση (1.2) και συμβολίζεται ως AM (alumina modulus) ή AR (alumina ratio).

$$AM = A/F \quad (1.2)$$

Χαρακτηρίζεται ως το πηλίκο του οξειδίου του αργιλίου προς το οξείδιο του σιδήρου και κυμαίνεται μεταξύ 1.5 και 2.5. Η τιμή του προσδιορίζει το ποσοστό της υγρής φάσης στο κλίνκερ. Τα υψηλού αργιλίου τσιμέντα παρουσιάζουν λόγο μεγαλύτερο του 2.5 ενώ τα χαμηλού μικρότερο του 1.5.

Όταν ο AM μειωθεί στο 0.637 τα δύο οξειδία είναι στις μοριακές τους αναλογίες και στην περίπτωση αυτή ευνοείται ο σχηματισμός μόνο C<sub>4</sub>AF ενώ δεν παράγεται

καθόλου  $C_3A$ . Τα ειδικά αυτά τσιμέντα (Ferrari cements) χαρακτηρίζονται από χαμηλή θερμότητα ενυδάτωσης, αργή πήξη και μικρή συστολή. Στα τσιμέντα με μεγάλο AM και μικρό SM επέρχεται γρήγορη πήξη που θέλει ιδιαίτερο έλεγχο με προσθήκη γύψου.

#### *Ο υδραυλικός δείκτης*

Δίνεται από τη σχέση (1.3) και συμβολίζεται ως HM (hydraulic modulus).

$$HM = C/(S+A+F) \quad (1.3)$$

Ο υδραυλικός δείκτης συσχετίζει το CaO με το άθροισμα των τριών υπολοίπων κυρίων οξειδίων και κινείται μεταξύ 1.7 και 2.3. Από τσιμέντα με  $HM < 1.7$  δεν αναμένονται ιδιαίτερα μεγάλες αντοχές ενώ τσιμέντα με  $HM > 2.3$  παρουσιάζουν μικρή σταθερότητα όγκου. Η αύξηση του συνεπάγεται μεγαλύτερη θερμότητα για την έψηση του κλίνκερ, μεγαλύτερη θερμότητα ενυδάτωσης και μεγαλύτερες αντοχές κυρίως των πρώτων ηλικιών, ενώ την ίδια στιγμή μειώνεται και η αντίσταση στη χημική προσβολή. Παλαιότερα χρησιμοποιείτο περισσότερο από ότι τα τελευταία χρόνια όπου ο καθορισμός της σύστασης του μίγματος των πρώτων υλών γίνεται είτε με τους τρεις άλλους δείκτες είτε μέσω των ορυκτολογικών συστατικών με τους τύπους του Bogue.

#### *Ο βαθμός κορεσμού σε άσβεστο*

Δίνεται από τη σχέση (1.4) και συμβολίζεται ως LSF (lime saturation factor).

$$LSF = \quad (1.4)$$

Η σχέση (1.4) τροποποιείται στις σχέσεις (1.5) και (1.6) στην περίπτωση που στο κλίνκερ περιέχεται και MgO (M)

$$LSF = \quad \text{όταν } M \leq 2.0\% \quad (1.5)$$

$$LSF = \quad \text{όταν } M \geq 2.0\% \quad (1.6)$$

Οι σχέσεις (1.4) έως (1.6) έχουν εφαρμογή στο κλίνκερ. Η σχέση (1.7) που ακολουθεί έχει εφαρμογή στο τσιμέντο και λαμβάνονται υπόψη τα θειικά ( $SO_3$ ) που περιέχονται σε αυτό.

$$LSF = \quad (1.7)$$

Με το LSF ελέγχεται ο λόγος αλίτη προς βελίτη στο κλίνκερ ενώ ακόμη δείχνει κατά πόσον είναι πιθανόν στο κλίνκερ να περιέχεται μια ανεπιθύμητη ποσότητα ελευθέρου ασβέστου (fCaO). Τιμές του LSF μεγαλύτερες του 1 πιστοποιούν ότι υπάρχει ελεύθερο CaO στη θερμοκρασία κλινκεροποίησης (σε ισορροπία με την υγρή φάση) και επομένως είναι πολύ πιθανή η συμμετοχή του και στο τελικό προϊόν. Στην πράξη είναι αποδεκτές τιμές του LSF έως 1.02, συνήθως όμως κυμαίνεται από 0.92 έως 0.96.

### Πίνακας 1.8

Δείκτες, όρια και η επίδραση τους στο προϊόν και την παραγωγική διαδικασία

Δείκτες	Διακύμανση Συνήθη Όρια (Επιθυμητά Όρια)	Επίδραση στο προϊόν και την παραγωγική διαδικασία
Πυριτικός (SM) S/(A+F)	1.9-3.2 (2.3-2.7)	Ένας μεγαλύτερος SM: 1. Οδηγεί σε σκληρότερο ψήσιμο και συνεπώς σε μεγαλύτερη κατανάλωση καυσίμου. 2. Προκαλεί διογκώσεις στο τσιμέντο λόγω του μεγάλου fCaO 3. Δυσχεραίνει τον σχηματισμό επικαθήσεων που προστατεύουν τα πυρότουβλα. 4. Επιφέρει αργή πήξη και σκλήρυνση του τσιμέντου
Αργιλικός (AM) A/F	1.3-2.5 (1.3-1.7)	Ένας μεγαλύτερος AM: 1. Οδηγεί σε σκληρότερο ψήσιμο και συνεπώς σε μεγαλύτερη κατανάλωση καυσίμου. 2. Αυξάνει την αναλογία του C <sub>3</sub> S σε βάρος του C <sub>4</sub> AF. 3. Αυξάνει τα C <sub>3</sub> S και C <sub>2</sub> S 4. Μειώνει την υγρή φάση και την παραγωγή του φούρνου. 5. Οδηγεί σε γρήγορη πήξη και αύξηση των πρώιμων αντοχών του τσιμέντου. 6. Αυξάνει το ιξώδες της υγρής φάσης σε σταθερή θερμοκρασία.
Βαθμός κορεσμού σε άσβεστο LSF*	0.66-1.02 (0.92-0.96)	Ένας μεγαλύτερος LSF 1. Καθιστά δύσκολη την έψηση 2. Προκαλεί διογκώσεις στο τσιμέντο λόγω του μεγάλου fCaO 3. Αυξάνει το C <sub>3</sub> S και μειώνει το C <sub>2</sub> S 4. Προκαλεί αργή πήξη με παράλληλη ανάπτυξη υψηλών αρχικών αντοχών
Υδραυλικός (HM) C/(S+A+F)	1.7-2.3 (~2)	Ένας μεγαλύτερος HM 1. Απαιτεί μεγαλύτερη θερμοκρασία έψησης 2. Δημιουργεί τσιμέντο που εκλύει μεγαλύτερη θερμότητα ενυδάτωσης.

\*: σχέσεις (1.4)-(1.6)

#### Τύποι του *Bogue*

Προκειμένου το κλίνκερ που θα προκύψει από την έψηση των πρώτων υλών να έχει την επιθυμητή χημική και ορυκτολογική σύσταση επιβάλλεται να γίνεται εκ των προτέρων ένας υπολογισμός της αναλογίας των πρώτων υλών. Η βάση για όλους τους υπολογισμούς είναι η περιεκτικότητα των πρώτων υλών στα κυριότερα οξείδια σε συνδυασμό με άλλες απαιτήσεις ενδεικτικές της ποιότητας του τσιμέντου. Οι απαιτήσεις αυτές (set points) σχετίζονται με την τιμή των δεικτών που αναφέρθηκαν. Όταν οι πρώτες ύλες είναι δύο αρκεί η γνώση ενός δείκτη, ενώ όταν είναι τρεις ή περισσότερες χρειάζεται η εισαγωγή δευτέρου ή περισσότερων αντιστοίχως. Γενικά

ισχύει ότι ο αριθμός των στόχων που τίθενται ισούται με τον αριθμό των πρώτων υλών μειωμένο κατά 1.

Όταν επιδιώκεται συγκεκριμένη τιμή κάποιου δείκτη ή δεικτών στο κλίνκερ ο υπολογισμός στηρίζεται στο δεδομένο ότι η τιμή του δείκτη είναι η ίδια τόσο στο μίγμα των πρώτων υλών όσο και στο κλίνκερ. Όταν επιδιώκεται συγκεκριμένη τιμή κάποιου ορυκτολογικού συστατικού στο κλίνκερ, τότε χρησιμοποιούνται οι τύποι του Bogue (σχέσεις 1.8-1.11) [ 1 ] που αναφέρονται παρακάτω και οι οποίοι συσχετίζουν την % περιεκτικότητα των κύριων ορυκτολογικών συστατικών του κλίνκερ με την % περιεκτικότητα (χωρίς όμως να λαμβάνεται υπόψη η απώλεια πύρωσης (ignition free)) των τεσσάρων βασικών οξειδίων στο μίγμα των πρώτων υλών (φαρίνα).

$$C_3S = 4.071C - 7.600S - 6.718A - 1.430F \quad (1.8)$$

$$C_2S = 8.602 S + 5.068A + 1.078F - 3.071C = 2.867S - 0.7544C3S \quad (1.9)$$

$$C_3A = 2.650A - 1.692 F \quad (1.10)$$

$$C_4AF = 3.043F \quad (1.11)$$

### **1.1.3 Έψηση**

Η έψηση είναι η βασική διεργασία της παραγωγικής διαδικασίας τσιμέντου, δεδομένου ότι καθορίζει σε πολύ μεγάλο βαθμό την ποιότητα του τελικού προϊόντος ενώ παράλληλα αποτελεί και την πιο ενεργειοβόρο διεργασία. Κατά την έψηση γίνονται οι βασικές αντιδράσεις που σταδιακά οδηγούν στο μετασχηματισμό των πρώτων υλών από ασβεστόλιθο και άργιλο στα διπλά και τριπλά οξειδία που αποτελούν τις διάφορες ορυκτολογικές φάσεις του κλίνκερ.

Οι αντιδράσεις αυτές είναι αρκετά περίπλοκες και δεν είναι μελετημένες σε όλες τους τις λεπτομέρειες, καθόσον τα μίγματα των πρώτων υλών σχεδόν ποτέ δεν είναι ακριβώς τα ίδια, ενώ επιπλέον κάθε περιστροφική κάμινο, που είναι ο καθιερωμένος τύπος αντιδραστήρα για την έψηση, έχει τις ιδιαιτερότητες της που σε μεγάλο βαθμό επηρεάζουν την πορεία των αντιδράσεων. Με βάση τα ανωτέρω, είναι απαραίτητη η θέσπιση άλλα και η ικανοποίηση συγκεκριμένων στόχων κατά τη διαδικασία της έψησης που σχετίζονται με:

- α) την ελάττωση του κόστους παραγωγής,
- β) την μεγιστοποίηση της παραγωγής της περιστροφικής καμίνου,
- γ) την ελαχιστοποίηση της κατανάλωσης ενέργειας και
- δ) την ελαχιστοποίηση της διακύμανσης της ποιότητας του προϊόντος.

#### **α. Τεχνολογία της έψησης**

Η διάταξη της έψησης, πέραν της περιστροφικής καμίνου, περιλαμβάνει και μια σειρά άλλων διατάξεων που την υποστηρίζουν, όπως για την καύση της χρησιμοποιούμενης καύσιμης ύλης, την εναλλαγή θερμότητας μεταξύ των απερίων και του μίγματος των πρώτων υλών, την προθέρμανση της φαρίνας, την ψύξη του κλίνκερ και την αποκονίωση των απερίων της περιστροφικής καμίνου.

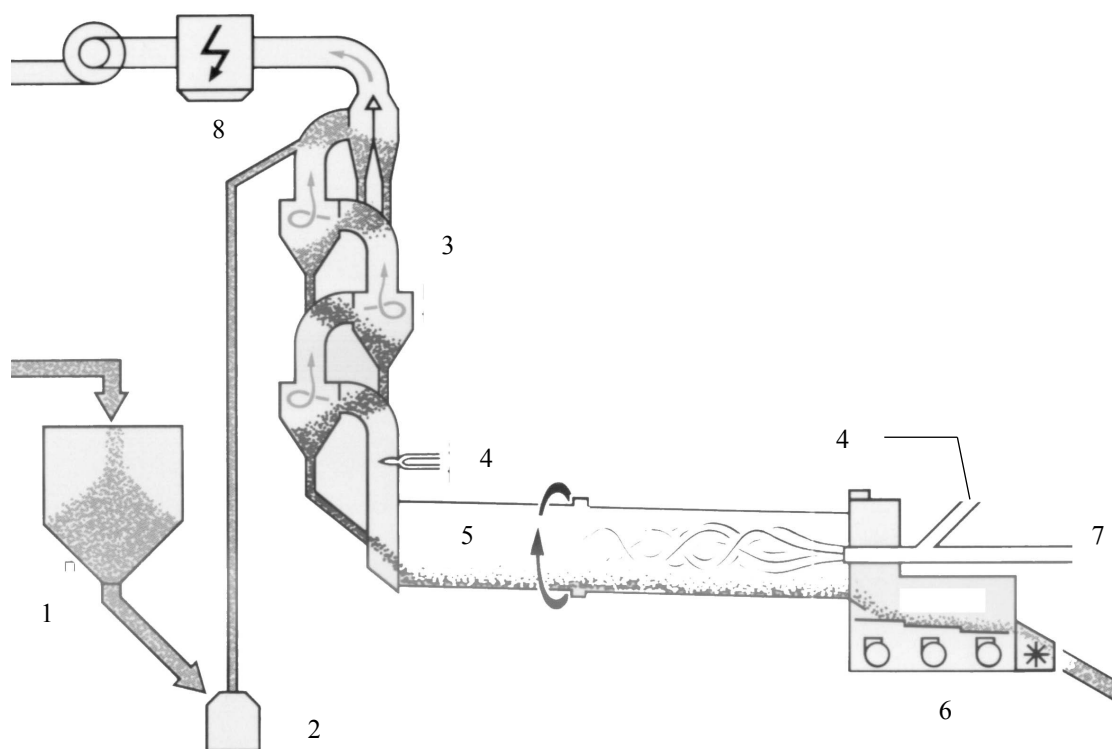
Προφανές στόχος των τεχνολογικών εξελίξεων στο πεδίο της έψησης είναι η μείωση της καταναλισκόμενης ενέργειας και η αύξηση της δυναμικότητας των διατάξεων. Ο

στόχος αυτός δεν μπορεί να επιτευχθεί με την αύξηση του μήκους της περιστροφικής καμίνου, μιας και υπάρχουν σαφείς τεχνολογικοί περιορισμοί σχετικά με την έδραση, στήριξη και περιστροφή χωρίς παραμορφώσεις, καμίνων μεγάλου μήκους. Ο μόνος τρόπος βελτίωσης της δυναμικότητας και της αποτελεσματικότητας της διεργασίας είναι η αποδοτικότερη εναλλαγή θερμότητας.

Οι βασικές μεθοδολογίες έψησης που χρησιμοποιούνται είναι οι εξής:

1. Ξηρή μέθοδος, που περιλαμβάνει τα συστήματα έψησης με: α) προασβεστοποίηση ή συστήματα με διπλή καύση, και β) ανακομιστές θερμότητας ή προθερμαντήρες
2. Μέθοδος Lepol ή ημιυγρή μέθοδος
3. Υγρή μέθοδος

Στα δύο πρώτα συστήματα έψησης η εξάτμιση και προθέρμανση πραγματοποιούνται εκτός της περιστροφικής καμίνου και ειδικότερα σε μια σειρά κυκλώνων (ανακομιστές θερμότητας ή προθερμαντές), όπου κυκλοφορούν κατά αντιστροφή το μίγμα των πρώτων υλών και τα απαέρια της καμίνου. Στα συστήματα έψησης με προασβεστοποίηση (σχήμα 1.2), η ασβεστοποίηση, δηλαδή η αντίδραση διάσπασης του  $\text{CaCO}_3$  σε  $\text{CaO}$ , γίνεται σε ποσοστό 85-95% εκτός της καμίνου με καύση του 60% περίπου της συνολικά απαιτούμενης ποσότητας καυσίμου. Στα συστήματα έψησης με ανακομιστές θερμότητας ή προθερμαντήρες, το ποσοστό ασβεστοποίησης εκτός της καμίνου κυμαίνεται από 50-70%.



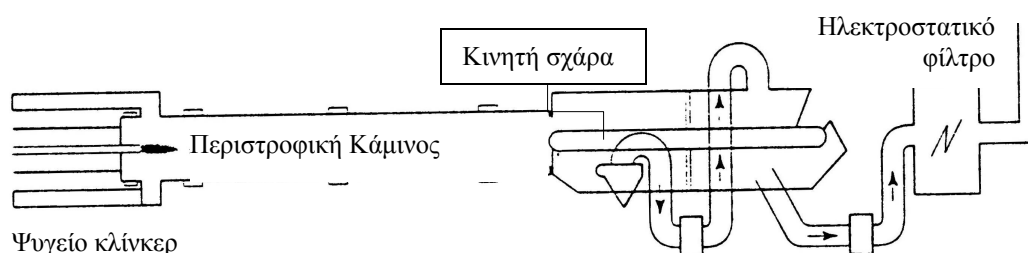
**Σχήμα 1.2.**

Σύστημα έψησης με προασβεστοποιητή

- 1: σιλό μίγματος Π.Υ., 2: αναβατόριο, 3: προθερμαντές καμίνου, 4: καύσιμο, 5: περιστροφική κάμιнос, 6: ψυγείο κλίνκερ, 7: πρωτογενής αέρας καύσης, 8: ηλεκτροστατικό φίλτρο

Στη μέθοδο Lepol (σχήμα 1.3) η φαρίνα τροφοδοτείται υπό μορφή κουφέτων διαστάσεων 10-20mm. Τα κουφέτα παρασκευάζονται με ψεκασμό νερού (~18%) σε περιστρεφόμενα τύμπανα, όπου και τροφοδοτείται η φαρίνα. Τα κουφέτα που παράγονται με αυτόν τον τρόπο ξηραίνονται και ασβεστοποιούνται μερικώς μέσω εσχάρων προθέρμανσης και στη συνέχεια μεταφέρονται στον περιστροφικό κλίβανο προς έψηση. Το ποσοστό ασβεστοποίησης εκτός της καμίνου είναι της τάξης του 30%. Σημαντικό πλεονέκτημα της μεθόδου είναι η ομοιογένεια του υλικού και η μικρή επιβάρυνση των απαερίων με σκόνη.

Η υγρή μέθοδος εφαρμόζεται σε περιοχές όπου λόγω των κλιματολογικών συνθηκών οι πρώτες ύλες έχουν μεγάλο ποσοστό φυσικής υγρασίας. Η διαφοροποίηση στην παραγωγική διαδικασία αφορά στα στάδια που είναι μετά τη θραύση, όπου στο μίγμα των πρώτων υλών προστίθεται νερό και ο πολτός που προκύπτει ανακατεύεται σε μεγάλες ειδικές δεξαμενές. Στην περίπτωση αυτή η ξήρανση των πρώτων υλών γίνεται στο αρχικό τμήμα της περιστροφικής καμίνου ή στους ανακομιστές θερμότητας. Τα πλεονεκτήματα της μεθόδου είναι η πολύ καλή ομοιογένεια του υλικού και η μικρότερη περιβαλλοντική επιβάρυνση. Τα μειονεκτήματα της όμως είναι η υψηλή κατανάλωση καυσίμου και η μικρή σχετικά δυναμικότητα της.



**Σχήμα 1.3.**  
Μέθοδος έψησης Lepol

Πέραν των ανωτέρω, σε ερευνητικό επίπεδο έχουν προταθεί και εναλλακτικές τεχνικές έψησης όπως αυτή των κάθετων καμίνων (vertical shaft kilns), η οποία βασίζεται στη μέθοδο σύνθεσης “μαύρης φαρίνας” (black meal process) όπου καύσιμο χαμηλής πτητικότητας συναλέθεται με το μίγμα των πρώτων υλών. Αναφορές υπάρχουν και για την περίπτωση της έψησης του μίγματος των πρώτων υλών για την παραγωγή κλίνκερ με μικροκύματα. Τα πλεονεκτήματα αυτής της μεθόδου σχετίζονται με την μείωση της συνήθους θερμοκρασίας κλινκεροποίησης έως 100°C καθώς και με την αύξηση του ρυθμού σχηματισμού του κλίνκερ. Ως μειονέκτημα της μεθόδου αναφέρεται ο μεγάλος χρόνος που απαιτείται για την έψηση της φαρίνας (20-30min) [10]. Η χρήση της τεχνικής έψησης σε υγρή φάση (liquid phase sintering), έχει επίσης αναφερθεί, συμβάλλοντας στη μείωση της συνήθους θερμοκρασίας κλινκεροποίησης (1450°C) με παράλληλη βελτίωση των μηχανικών ιδιοτήτων των παραγόμενων τσιμέντων [11]. Τέλος, αναφορά έχει γίνει και στην τεχνική της ταχύτατης έψησης σε πολύ μικρό χρόνο (rapid heating-up burning), όπου όλες οι δράσεις που λαμβάνουν χώρα κατά την έψηση επικαλύπτονται. Η συγκεκριμένη τεχνική επέτρεψε τον σχηματισμό του κλίνκερ στη θερμοκρασία των 1300°C [12].



## β. Χημεία της έψησης

### Κύριες ορυκτολογικές φάσεις του κλίνκερ

Στόχος της διεργασίας της έψησης είναι η εξασφάλιση των θερμικών εκείνων συνθηκών που είναι απαραίτητες για την πραγματοποίηση μιας σειράς αντιδράσεων, τόσο σε στερεή όσο και σε υγρή κατάσταση και οι οποίες οδηγούν τελικά στη δημιουργία των τεσσάρων κύριων ορυκτολογικών συστατικών (φάσεων) του κλίνκερ. Τα οξειδία που απαρτίζουν τις κύριες φάσεις του κλίνκερ είναι τα  $\text{CaO}$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  και  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , τα οποία αποτελούν και το 95% της μάζας του. Ως δευτερεύοντα συστατικά του κλίνκερ θεωρούνται τα  $\text{MgO}$ ,  $\text{SO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{Cl}$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$  και άλλα.

Οι κύριες φάσεις που εμφανίζονται στο κλίνκερ δεν είναι καθαρές και συνήθως έχουν διάφορες προσμίξεις που ως επί το πλείστον αποτελούνται από τις δευτερεύουσες φάσεις. Έτσι, ο όρος πυριτικό τριασβέστιο αφορά στην αμιγή ένωση  $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$  ενώ ο όρος αλίτης αναφέρεται στην ορυκτολογική φάση με πιθανή πρόσμιξη και άλλων οξειδίων. Οι τέσσερις κύριες φάσεις του κλίνκερ παρουσιάζονται στον πίνακα 1.9 [1][8][9].

**Πίνακας 1.9**

Κύριες ορυκτολογικές φάσεις του κλίνκερ

Τύπος	Συντμήσεις	Ονοματολογία αμιγούς φάσης	Ονοματολογία φάσεων του κλίνκερ
$3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$	$\text{C}_3\text{S}$	Πυριτικό τριασβέστιο	Αλίτης
$2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$	$\text{C}_2\text{S}$	Πυριτικό διασβέστιο	Βελίτης
$3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{C}_3\text{A}$	Αργιλικό τριασβέστιο	Αργιλική φάση
$2\text{CaO}\cdot p\text{Al}_2\text{O}_3\cdot(1-p)\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{C}_2\text{A}_p\text{F}_{1-p}$ ή $\text{C}_4\text{AF}$	Σιδηραργιλικό τετρασβέστιο	Σιδηραργιλική φάση ή φάση του φερρίτη

### Αντιδράσεις κατά την έψηση των πρώτων υλών

Οι φυσικομηχανικοί μετασχηματισμοί που συμβαίνουν κατά τη διάρκεια της έψησης μπορούν να ταξινομηθούν, για λόγους ευκολίας, στις αντιδράσεις που πραγματοποιούνται α) κάτω των  $1300^\circ\text{C}$ , β) στη θερμοκρασιακή περιοχή  $1300-1450^\circ\text{C}$  και γ) κατά την ψύξη του σχηματισθέντος προϊόντος στους  $1450^\circ\text{C}$ . Το είδος των αντιδράσεων που λαμβάνουν χώρα στις προαναφερόμενες περιοχές αναλύονται εκτενώς στη συνέχεια της παρούσας ενότητας [8][9].

Στις αντιδράσεις που πραγματοποιούνται κάτω των  $1300^\circ\text{C}$ , πρωτίστως λαμβάνει χώρα η απομάκρυνση της φυσικής υγρασίας ( $25-100^\circ\text{C}$ ) ενώ έπεται η απομάκρυνση του χημικώς ενωμένου νερού ( $100-400^\circ\text{C}$ ) που υπάρχει, συνήθως, στα αργιλοπυριτικά συστατικά του μίγματος των πρώτων υλών. Η αφυδροξυλίωση των αργιλοπυριτικών συστατικών πραγματοποιείται στη περιοχή  $400-550^\circ\text{C}$ , ενώ η διάσπασή τους λαμβάνει χώρα στη περιοχή  $400-600^\circ\text{C}$ . Η διάσπαση των ανθρακικών ορυκτών (δολομίτης, ασβεστίτης), που είναι μία ετερογενής αντιστρεπτή δράση,

ισχυρά ενδόθερμη, συνήθως πραγματοποιείται στη θερμοκρασιακή περιοχή 600-950°C. Τα θερμοκρασιακά όρια διάσπασης των ανθρακικών ορυκτών επηρεάζονται ισχυρά από τη φύση του ασβεστίτη ή δολομίτη, το βαθμό καθαρότητας τους, το σύστημα και τις συνθήκες κάτω από τις οποίες έχουν κρυσταλλωθεί και την παρουσία στις πρώτες ύλες διαφόρων ιοντικών ειδών και ενώσεων. Στην περιοχή 900-950°C παρατηρείται η μεταβολή των άμορφων SiO<sub>2</sub> και Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> σε κρυσταλλικά, ενώ η αρχή σχηματισμού των φάσεων C<sub>2</sub>S, C<sub>3</sub>A και C<sub>4</sub>AF καταγράφεται στη περιοχή 900-1000°C. Οι προαναφερθείσες φάσεις του κλίνκερ σχηματίζονται πλήρως (κρυσταλλώνονται) μέχρι τους 1200°C. Η ανάπτυξη των κρυστάλλων του C<sub>2</sub>S πραγματοποιείται στη περιοχή 1200-1250°C ενώ στη θερμοκρασία των 1260°C έχει ξεκινήσει ο σχηματισμός της υγρής φάσης που αποτελεί το προϊόν της τήξης των φάσεων C<sub>3</sub>A και C<sub>4</sub>AF.

Η παρουσία της υγρής φάσης παίζει σημαντικό ρόλο καθώς επιτρέπει την προώθηση της αντίδρασης μεταξύ της ελευθέρως ασβέστου και μέρους του C<sub>2</sub>S προς σχηματισμό του C<sub>3</sub>S. Στο τέλος αυτού του σταδίου οι κύριες φάσεις που είναι παρούσες είναι οι CaO, C<sub>3</sub>S, C<sub>2</sub>S, C<sub>3</sub>A και C<sub>4</sub>AF. Οι δύο τελευταίες πιθανόν να μην είναι ταυτόσημες με τις αντίστοιχες στο τελικό προϊόν.

Στις αντιδράσεις της θερμοκρασιακής περιοχής 1300-1450°C (αντιδράσεις κλινκεροποίησης), αρχικά λαμβάνει χώρα η ολοκλήρωση σχηματισμού της υγρής φάσης στη θερμοκρασία των 1350°C. Παράλληλα, πραγματοποιείται με μεγαλύτερο ρυθμό η αντίδραση μεταξύ της ελευθέρως ασβέστου και μέρους του C<sub>2</sub>S προς σχηματισμό του C<sub>3</sub>S. Επιπρόσθετα, στη συγκεκριμένη περιοχή παρατηρούνται οι πολυμορφικές αλλαγές του C<sub>2</sub>S προς την α-μορφή, η ανακρυστάλλωση και κρυσταλλική ανάπτυξη των φάσεων του C<sub>3</sub>S και C<sub>2</sub>S και η απομάκρυνση των πτητικών. Στους 1450°C περίπου το 20-30% του αρχικού υλικού είναι στην υγρή κατάσταση ενώ το μεγαλύτερο μέρος του C<sub>2</sub>S και όλη σχεδόν η ελευθέρως ασβέστος αντιδρούν παρουσία της υγρής φάσης και σχηματίζουν τη φάση του C<sub>3</sub>S.

Αναφορικά με τις αντιδράσεις που πραγματοποιούνται κατά την ψύξη, οι βασικότερες διεργασίες αφορούν την κρυστάλλωση του τήγματος ενώ συγχρόνως συμβαίνουν οι πολυμορφικές μεταπτώσεις των C<sub>3</sub>S και C<sub>2</sub>S.

Η σειρά των φυσικοχημικών μετασχηματισμών που συμβαίνουν κατά τη διάρκεια της έψησης μπορούν να διακριθούν σε 6 θερμοκρασιακές περιοχές (πίνακας 1.10), που αντιστοιχούν και στις αντίστοιχες ζώνες της περιστροφικής καμίνου (Π.Κ.). Αναλυτικότερα, το είδος των κύριων μετασχηματισμών που πραγματοποιούνται κατά την έψηση παρουσιάζονται στον πίνακα 1.11. Θα πρέπει, ωστόσο, να σημειωθεί ότι οι διάφοροι ερευνητές εμφανίζουν αποκλίσεις ως προς τις θερμοκρασίες που υποδεικνύουν για τις επιμέρους αντιδράσεις [1][8][9].

**Πίνακας 1.10**

Θερμοκρασιακές περιοχές και οι αντίστοιχες δράσεις κατά την έψηση του κλίνκερ

Θερμοκρασιακή περιοχή (°C)	Ζώνη Π.Κ.	Περιγραφή δράσης
<200	I	Εξάτμιση
200-800	II	Προθέρμανση
800-1100	III	Ασβεστοποίηση
1100-1300	IV	Εξώθερμες αντιδράσεις
1300-1450-1300	V	Κλινκεροποίηση
1300-1000	VI	Ψύξη

**Πίνακας 1.11**

Μετασχηματισμοί κατά την έψηση των πρώτων υλών

Θερμοκρασία (°C)	Μετασχηματισμοί
500-600	Αφυδάτωση και διάσπαση αργίλων, σχηματισμός μετακαολίνη ( $2\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ )
600-700	Διάσπαση του $\text{MgCO}_3$ προς $\text{MgO}$ και $\text{CO}_2$
700-800	Διάσπαση του $\text{CaCO}_3$ προς $\text{CaO}$ και $\text{CO}_2$
800-900	Σχηματισμός του $\text{C}_2\text{S}$
900-950	Μεταβολή των άμορφων $\text{SiO}_2$ , $\text{Al}_2\text{O}_3$ σε κρυσταλλικά
900-1000	Αρχή σχηματισμού $5\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$ και του $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2$ που διασπάται στους 1000 °C
1100-1200	Σχηματισμός του $\text{C}_3\text{A}$ και του $\text{C}_4\text{AF}$
1260-1300	Πρώτη εμφάνιση υγρής φάσης
1300-1450	Σχηματισμός του $\text{C}_3\text{S}$ με παράλληλη μείωση του ελεύθερου $\text{CaO}$

#### 1.1.4. Άλεση

Το κλίνκερ, κατά την έξοδό του από την περιστροφική κάμινο, ψύχεται ταχέως προκειμένου να παραμείνουν αναλλοίωτα τα ποιοτικά του χαρακτηριστικά. Εν συνεχεία, το κλίνκερ, που έχει την μορφή συσσωματωμάτων (διαμέτρου έως λίγα εκατοστά) που προκύπτουν από την οριακή επίτηξη των κόκκων των πρώτων υλών στην θερμοκρασία κλινκεροποίησης, συναλέθεται με καθορισμένη ποσότητα γύψου για την παραγωγή του τσιμέντου. Η διεργασία της συνάλεσης απαιτεί σημαντική μείωση του μεγέθους των κόκκων αυτών (ένα τυπικό τσιμέντο πρέπει να έχει περιεκτικότητα 50-60% στο κλάσμα 3-32 $\mu$ m) και προσθήκη μικρής ποσότητας (συνήθως γύρω στο 5%) γύψου. Σε αυτό το στάδιο επίσης, γίνεται η προσθήκη ποζολανικών υλικών, όπως φυσικές ή τεχνητές ποζολάνες, ιπτάμενη τέφρα, σκωρία υψικαμίνων, κλπ., κατά την παραγωγή σύνθετων τσιμέντων καθώς επίσης και η προσθήκη των fillers για την παραγωγή όλων των τύπων τσιμέντου. Ο εξοπλισμός που χρησιμοποιείται για την συνάλεση των προαναφερόμενων υλικών, είναι συνήθως οι σφαιρόμυλοι και οι κυλινδρόπρεσες [1].

#### 1.1.5. Πορεία ενυδάτωσης τσιμέντου

Το τσιμέντο είναι μίγμα πολλών συστατικών και συνεπώς η ενυδάτωσή του είναι μία πολύπλοκη διαδικασία αποτελούμενη από επιμέρους χημικές αντιδράσεις που προχωρούν είτε παράλληλα είτε διαδοχικά. Αποτέλεσμα όλων αυτών των αντιδράσεων είναι η πήξη και σκλήρυνση του τσιμέντου και η ανάπτυξη αξιοσημείων αντοχών σε θλίψη και σε κάμψη. Στην αρχή της ενυδάτωσης, η διαδικασία ελέγχεται από τον ρυθμό διαλυτοποίησης των άνυδρων συστατικών του κλίνκερ και της γύψου, στη συνέχεια από το ρυθμό σχηματισμού των ενυδατωμένων προϊόντων και στο τέλος από το ρυθμό διάχυσης του νερού και των ιόντων. Η συνολική πορεία - κινητική της ενυδάτωσης επηρεάζεται από πλήθος παραγόντων, κυριότεροι από τους οποίους είναι:

- ✓ Η σύσταση των φάσεων του τσιμέντου και η παρουσία ξένων ιόντων στο πλέγμα τους
- ✓ Οι συνθήκες παρασκευής του κλίνκερ (θερμοκρασία και χρόνος έψησης, ταχύτητα ψύξης)
- ✓ Το ποσοστό και η μορφή του θειικού ασβεστίου
- ✓ Η λεπτότητα του τσιμέντου (ειδική επιφάνεια, κατανομή μεγέθους των κόκκων)
- ✓ Η διαδικασία ελάττωσης μεγέθους του τσιμέντου
- ✓ Ο λόγος νερού προς τσιμέντο
- ✓ Η θερμοκρασία διατήρησης των παστών τσιμέντου
- ✓ Η παρουσία προσθέτων (χημικές ενώσεις που εισάγονται στο τσιμέντο σε μικρά ποσοστά και επηρεάζουν το ρυθμό ενυδάτωσης και τις ιδιότητες της πάστας)
- ✓ Η παρουσία άλλων κύριων συστατικών στο τσιμέντο (πχ. ιπτάμενη τέφρα, σκωρία κ.ά)

Η διαδικασία της ενυδάτωσης αρχίζει αμέσως μετά την επαφή του τσιμέντου με το νερό και συνοδεύεται από έκλυση θερμότητας. Η αντίδραση νερού-τσιμέντου είναι στα πρώτα στάδια, αντίδραση κάθε μίας από τις επιμέρους φάσεις με το νερό. Το αργλικό τριασβέστιο και η φερριτική φάση αντιδρούν άμεσα, το ίδιο και το πυριτικό τριασβέστιο, ενώ το πυριτικό διασβέστιο καθυστερεί σημαντικά. Η γύψος

διαλυτοποιείται γρήγορα και το οξείδιο του αργιλίου αρχίζει να κρυσταλλώνεται ως ενυδατωμένο αργιλικό ή θειαργιλικό ασβέστιο.

Η ενυδάτωση του πυριτικού τριασβεστίου αρχίζει με μια γρήγορη αντίδραση διάρκειας λίγων λεπτών κατά την οποία καταναλώνεται 2-10% του υλικού και συνοδεύεται, συνήθως, από έκλυση θερμότητας (Pre-induction period). Ακολουθεί ένα στάδιο διάρκειας μερικών ωρών που χαρακτηρίζεται από την σημαντική ελάττωση του ρυθμού ενυδάτωσης και της εκλυόμενης θερμότητας (Induction period). Στη συνέχεια ο ρυθμός ενυδάτωσης επιταχύνεται πάλι αγγίζοντας μία μέγιστη τιμή μετά από 5-10 ώρες (Acceleration period). Η αρχή της περιόδου αυτής συμπίπτει συνήθως με την αρχή της δεύτερης σημαντικής εκλυόμενης θερμότητας ενώ παράλληλα η συγκέντρωση του  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  (προϊόν ενυδάτωσης του πυριτικού τριασβεστίου) φθάνει τη μέγιστη τιμή και αρχίζει η καταβύθιση του κρυσταλλικού υδροξειδίου του ασβεστίου. Μετά την προηγούμενη περίοδο έντονου ρυθμού ενυδάτωσης, αρχίζει μία σταδιακή επιβράδυνση, με το στάδιο αυτό να διαρκεί μερικούς μήνες (Deceleration period). Έως τις 28 ημέρες περίπου το 70% του πυριτικού τριασβεστίου έχει ενυδατωθεί ενώ μετά από ένα χρόνο έχει καταναλωθεί όλη η άνυδρη φάση. Ο ρυθμός ενυδάτωσης του πυριτικού τριασβεστίου εξαρτάται κυρίως από τη σύστασή του και ειδικότερα από τις προσμίξεις του, καθώς και από τις συνθήκες έψησης του κλίνκερ. Ο ρυθμός αυξάνεται με την αύξηση των  $\text{SO}_3$  στο τσιμέντο και ελαττώνεται με την αύξηση του λόγου  $\beta\text{-C}_2\text{S}/\text{C}_3\text{S}$  στο κλίνκερ.

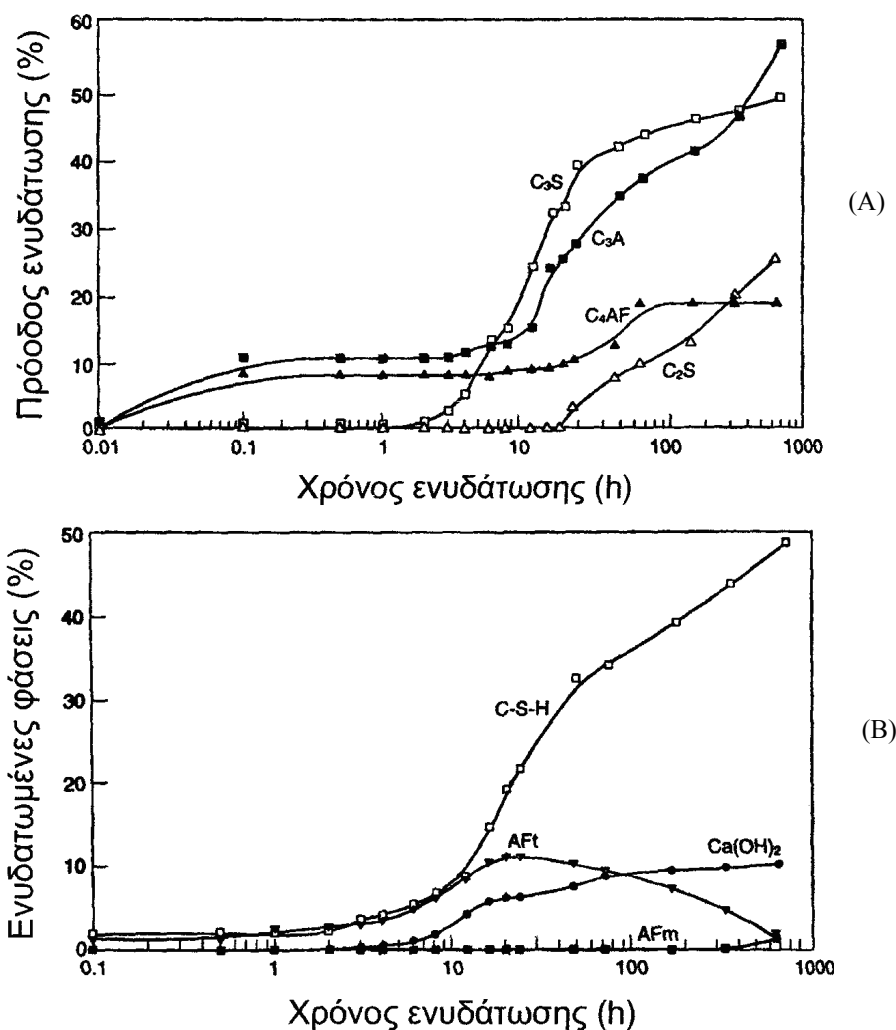
Το πυριτικό διασβεστίο ενυδατώνεται με πολύ μικρότερο ρυθμό σε σχέση με τον πυριτικό τριασβεστίο. Μέχρι τις 28 ημέρες έχει ενυδατωθεί το 30%, ενώ μετά από ένα χρόνο έχει αντιδράσει το 90% του υλικού. Τα προϊόντα ενυδάτωσης αυτής της φάσης είναι παρόμοια με αυτά του πυριτικού τριασβεστίου με μόνη διαφορά τα μικρότερα ποσοστά πορτλαντίτη -  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . Ο ρυθμός ενυδάτωσης του πυριτικού διασβεστίου εξαρτάται από το είδος και τη συγκέντρωση των σταθεροποιητών, τη θερμοκρασία και το χρόνο έψησης, τη λεπτότητα, τη θερμοκρασία ενυδάτωσης και το λόγο νερού/τσιμέντο.

Η αρχική αντίδραση του αργιλικού τριασβεστίου -  $\text{C}_3\text{A}$  με το νερό είναι ταχύτατη, αλλά παρεμποδίζεται σε μεγάλο βαθμό από τη γύψο. Ποσοστό 5-25% της φάσης αυτής καταναλώνεται μέσα στα πρώτα λεπτά μετά την ανάμειξη με το νερό. Μετά από μία περίοδο ύφεσης, διάρκειας μερικών ωρών, η αντίδραση επιταχύνεται πάλι και το μεγαλύτερο ποσοστό του  $\text{C}_3\text{A}$  έχει ήδη ενυδατωθεί στις 28 ημέρες. Η δραστηριότητα του  $\text{C}_3\text{A}$  εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από την περιεκτικότητά του σε αλκάλια. Τα ιόντα  $\text{K}^+$  αυξάνουν τη δραστηριότητα ενώ τα ιόντα  $\text{Na}^+$  τη μειώνουν. Στο σύστημα  $\text{C}_3\text{A}-\text{H}_2\text{O}$ , το πρώτο προϊόν της ενυδάτωσης είναι ένα άμορφο υλικό το οποίο καλύπτει την επιφάνεια των κόκκων του  $\text{C}_3\text{A}$  και το οποίο μετατρέπεται, στη συνέχεια, σε εξαγωνικούς κρυστάλλους με σύσταση  $\text{C}_2\text{AH}_8$  και  $\text{C}_4\text{AH}_{19}$ . Στο επόμενο στάδιο, οι παραπάνω ενώσεις μετατρέπονται σε κυβικό  $\text{C}_3\text{AH}_6$ , τη μοναδική μορφή ενυδατωμένου αργιλικού ασβεστίου που είναι θερμοδυναμικά σταθερή σε θερμοκρασία περιβάλλοντος.

Στο σύστημα  $\text{C}_3\text{A}-\text{H}_2\text{O}-\text{CSH}_2$  ( $\text{CSH}_2$ =γύψος), το πρώτο στάδιο της ενυδάτωσης επιβραδύνεται σημαντικά. Το κύριο προϊόν, στο στάδιο αυτό, είναι ο ετρινγκίτης -  $\text{C}_6\text{AS}_3\text{H}_{32}$ . Όταν όλη η γύψος καταναλωθεί, ο ετρινγκίτης αρχίζει να αντιδρά με το  $\text{C}_3\text{A}$  και ο ρυθμός της ενυδάτωσης αρχίζει να αυξάνεται. Στο στάδιο αυτό παράγεται μονοθεικό ενυδατωμένο άλας -  $\text{C}_4\text{ASH}_{12}$ . Καθώς ο ετρινγκίτης καταναλώνεται, αρχίζουν να σχηματίζονται εξαγωνικοί κρύσταλλοι  $\text{C}_4\text{AH}_{19}$ .

Η σύσταση της φερριτικής φάσης -  $C_4AF$  στο κλίνκερ δεν είναι σταθερή και κυμαίνεται μεταξύ  $C_2(A_{0,7}F_{0,3})$  και  $C_2(A_{0,3}F_{0,7})$ . Κάτω από παρόμοιες συνθήκες, τα προϊόντα ενυδάτωσης της φερριτικής φάσης είναι σχεδόν ίδια με εκείνα της αργλικής φάσης παρόλο που οι ρυθμοί των αντιδράσεων διαφοροποιούνται. Η δραστηριότητα της φερριτικής φάσης είναι ανάλογη του λόγου  $Al/Fe$ . Το καθαρό  $C_2(AF)$  παρουσιάζει μεγάλο αρχικό ρυθμό ενυδάτωσης, η οποία στη συνέχεια επιβραδύνεται αλλά συνεχίζεται σταθερά μέχρι την πλήρη κατανάλωση του άνυδρου συστατικού. Η ενυδάτωσή του είναι συνήθως ταχύτερη από την ενυδάτωση του  $C_3A$ , αλλά επιβραδύνεται σημαντικά παρουσία γύψου[1].

Στο σχήμα 1.4 παρουσιάζεται η πρόοδος της ενυδάτωσης των φάσεων σε ένα τυπικό τσιμέντο Portland, σε θερμοκρασία περιβάλλοντος[1].



**Σχήμα 1.4**

Κινητική ενυδάτωσης τσιμέντου Portland

A) κατανάλωση ανύδρων φάσεων, B) σχηματισμός ενυδατωμένων φάσεων  
 Aft: εττριγκίτης, AFm: ενυδατωμένο μονοθεικό αργλικό ασβέστιο, C-S-H: ένυδρες ασβεστοπυριτικές ενώσεις,  $Ca(OH)_2$ : πορτλαντίτης

## Μηχανικές, φυσικές και χημικές απαιτήσεις κοινών τσιμέντων σύμφωνα με το ευρωπαϊκό πρότυπο EN 197-1

Η καταλληλότητα ή μη των διαφόρων τύπων τσιμέντου υπαγορεύεται από τις απαιτήσεις που θέτει το πρότυπο EN 197-1 σε σχέση με τις μηχανικές, φυσικές και χημικές τους ιδιότητες. Στις μηχανικές ιδιότητες του τσιμέντου εμπίπτει η αντοχή σε θλίψη, (θεωρείται ως πρότυπη αντοχή), και προσδιορίζεται σύμφωνα με το πρότυπο EN 196-1 στην ηλικία των 28 ημερών. Έχουν θεσπισθεί τρεις κατηγορίες αντοχών: 32,5 N/mm<sup>2</sup>, 42,5 N/mm<sup>2</sup> και 52,5N/mm<sup>2</sup>. Οι πρώιμες αντοχές μετρώνται στις 2 ημέρες εκτός από την κατηγορία 32,5 N/mm<sup>2</sup> που μετρώνται στις 7 ημέρες. Για κάθε κατηγορία προβλέπονται δύο τάξεις πρώιμων αντοχών, η πρώτη αναφέρεται στις κανονικές πρώιμες αντοχές (συμβολισμός με το γράμμα N) και η άλλη που συμβολίζεται με το γράμμα R στις μεγάλες πρώιμες αντοχές ή διαφορετικά αντιστοιχεί σε τσιμέντα ταχείας ανάπτυξης αντοχών. Όσον αφορά στις φυσικές ιδιότητες, προβλέπεται ο έλεγχος μόνο της αρχής χρόνου πήξης και της σταθερότητας του όγκου. Ο προσδιορισμός των προαναφερόμενων ιδιοτήτων γίνεται σύμφωνα με το πρότυπο EN 196-3. Αναφορικά με την λεπτότητα, το πρότυπο EN 197-1 δεν θέτει καμία απαίτηση [1, 2].

Οι χημικές απαιτήσεις που προβλέπονται στο πρότυπο EN 197-1 περιλαμβάνουν τον έλεγχο της απώλειας πύρωσης, του αδιάλυτου υπολείμματος, της περιεκτικότητας σε SO<sub>3</sub> και χλωριόντων και της ποζολανικότητας. Οι έλεγχοι αυτοί πραγματοποιούνται ανάλογα με τον τύπο και την κατηγορία αντοχών όπου ανήκει το υπό εξέταση τσιμέντο [1].

Στους πίνακες 1.12 και 1.13 παρουσιάζονται οι μηχανικές, φυσικές και χημικές απαιτήσεις που τίθενται στο πρότυπο EN 197-1 [2].

**Πίνακας 1.12**

Μηχανικές και φυσικές απαιτήσεις τσιμέντων στο πρότυπο EN 197-1

Κατηγορία αντοχής	Αντοχή σε θλίψη (N/mm <sup>2</sup> )			Χρόνος αρχής πήξης (min)	Σταθερότητα όγκου (mm)
	Πρώιμη αντοχή		Τυπική αντοχή		
	2 ημέρες	7 ημέρες	28 ημέρες		
32,5N	-	≥16,0	32,5-52,5	≥75	≤10
32,5R	≥10,0	-	32,5-52,5		
42,5N	≥10,0	-	42,5-62,5	≥60	
42,5R	≥20,0	-	42,5-62,5		
52,5N	≥20,0	-	≥52,5	≥45	
52,5R	≥30,0	-	≥52,5		

**Πίνακας 1.13**

Προβλεπόμενες χημικές απαιτήσεις προτύπου EN 197-1[1]

Ιδιότητα	Πρότυπο	Τύπος τσιμέντου	Κατηγορία αντοχών	Απαίτηση <sup>1</sup>
Απώλεια πύρωσης	EN 196-2	CEM I CEM III	Όλες	≤ 5,0%
Αδιάλυτο υπόλειμμα	EN 196-2	CEM I CEM III	Όλες	≤ 5,0%
Θειικά (SO <sub>3</sub> )	EN 196-2	CEM I	32.5N 32.5R 42.5N	≤ 3,5%
		CEM II <sup>2</sup> CEM IV CEM V	42.5R 52.5N 52.5R	≤ 4,0%
		CEM III <sup>3</sup>	Όλες	
Χλωριόντα	EN 196-21	Όλοι οι τύποι <sup>4</sup>	Όλες	≤ 0,10%
Ποζολανικότητα	EN 196-5	CEM IV	Όλες	Ικανοποίηση της δοκιμής

<sup>1</sup>Οι απαιτήσεις δίνονται σε %κ.β.  
<sup>2</sup>Το CEM II/B-T μπορεί να περιέχει έως 4,5% SO<sub>3</sub> για όλες τις κατηγορίες αντοχών  
<sup>3</sup>Το CEM III/C μπορεί να περιέχει έως 4,5% SO<sub>3</sub>  
<sup>4</sup>Το CEM III μπορεί να περιέχει χλωριόντα πάνω από 0,10%



## 1.2 Είδη τσιμέντου

Στο Ευρωπαϊκό πρότυπο EN 197-1 το τσιμέντο ορίζεται ως μία υδραυλική κονία, δηλαδή ένα λεπτοαλεσμένο ανόργανο υλικό το οποίο, όταν αναμιχθεί με νερό, σχηματίζει μια πάστα που λόγω των αντιδράσεων ενυδατώσεως πήζει και σκληρώνεται έχοντας έκτοτε την ικανότητα να διατηρεί τις αντοχές της και την σταθερότητά της ακόμα και κάτω από το νερό. Οποιοδήποτε τσιμέντο ικανοποιεί τις προδιαγραφές του προτύπου EN 197-1, λαμβάνει την ονομασία CEM και θα πρέπει, όταν αναμειχθεί στις κατάλληλες αναλογίες με αδρανή υλικά και νερό, να είναι ικανό να παράγει σκυρόδεμα ή κονίαμα, το οποίο διατηρεί την εργασιμότητα του για επαρκές χρονικό διάστημα, επιτυγχάνει συγκεκριμένα επίπεδα αντοχών μετά από καθορισμένες περιόδους ενώ παράλληλα εμφανίζει σταθερότητα όγκου σε βάθος χρόνου [2].

### 1.2.1 Κοινά τσιμέντα

Στο πρότυπο EN 197-1, που αναφέρεται στην ενοποίηση των επιμέρους τύπων τσιμέντου που παράγονται στις διάφορες ευρωπαϊκές χώρες, προβλέπονται οι εξής πέντε τύποι κοινών τσιμέντων - συμπεριλαμβανομένων των υποδιαίρεσών τους - (βλέπε πίνακα 1.12): CEM I - Τσιμέντα Portland, CEM II - Σύνθετα Τσιμέντα Portland, CEM III - Σκωριοτσιμέντα, CEM IV - Ποζολανικά Τσιμέντα, CEM V - Σύνθετα Τσιμέντα [2]. Στο πρότυπο αυτό κάθε χώρα έχει συμπεριλάβει εκτός του κλίνκερ (προϊόν έψησης των πρώτων υλών), τα δικά της κύρια συστατικά τα οποία είναι παραπροϊόντα βασικών βιομηχανικών δραστηριοτήτων της ή αποτελούν μέρος του ορυκτού της πλούτου και τα οποία συμβάλλουν κατά περίπτωση στη βελτίωση ορισμένων από τις ιδιότητες του τσιμέντου [1].

1. Όπως προκύπτει από τον πίνακα 1.12, τον χαρακτηρισμό Portland έχουν οι δύο πρώτοι τύποι τσιμέντου, όπου το κλίνκερ, που είναι και το βασικό συστατικό του, συμμετέχει τουλάχιστον κατά 65%. Στο αμερικάνικο πρότυπο ASTM, τα τσιμέντα που χαρακτηρίζονται ως Portland πρέπει να περιέχουν κατ' ελάχιστο 30% κλίνκερ και γύψο. Το ίδιο πρότυπο ορίζει ως τσιμέντο Portland το προϊόν που προκύπτει μετά από έψηση σε θερμοκρασία κλινκεροποίησης ενός πλήρως ομογενοποιημένου μίγματος που αποτελείται από περίπου 75% ασβεστολιθικά υλικά και 25% αργιλοπυριτικά υλικά και συνάλεση του προκύπτοντος προϊόντος, που καλείται κλίνκερ, με την κατάλληλη ποσότητα γύψου [35].

Επίσης, από τον πίνακα 1.14 παρατηρείται ότι οι κατηγορίες τσιμέντου τύπου II διακρίνονται σε 2 ομάδες A και B ανάλογα με το ποσοστό προσθήκης του κύριου συστατικού μετά το κλίνκερ, από το οποίο έχει πάρει και την ονομασία της η κατηγορία (η παρατήρηση αυτή δεν αφορά στα τσιμέντα με πυριτική παιπάλη). Στην κατηγορία A, το ποσοστό του κλίνκερ δεν μπορεί να είναι μικρότερο του 80%, ενώ στη B μειώνεται στο 65%. Τα ποσοστά αυτά διαφοροποιούνται στους τρεις τελευταίους τύπους τσιμέντου, σε πολλούς από τους οποίους το κλίνκερ δεν είναι το κύριο συστατικό. Πέραν των κύριων συστατικών, όλοι οι τύποι τσιμέντου δύναται να περιέχουν δευτερεύοντα συμπληρωματικά υλικά (fillers), φορέα θειικού ασβεστίου και πρόσθετα [1].

### Πίνακας 1.14

Τύποι τσιμέντου σύμφωνα με το ευρωπαϊκό πρότυπο EN 197-1

Τύπος	Όνομασία	Κύρια συστατικά*									Δευτερεύοντα συστατικά		
		K	S	D	P	Q	V	W	T	L			
<b>Τσιμέντα Portland**</b>													
CEM I	I	95-100	-	-	-	-	-	-	-	-	0-5		
<b>Σύνθετα Τσιμέντα Portland</b>													
CEM II	II/A-S II/B-S	80-94 65-79	6-20 21-35	-	-	-	-	-	-	-	0-5		
	II/A-D	90-94	-	6-10	-	-	-	-	-	-	0-5		
	II/A-P II/B-P II/A-Q II/B-Q	80-90 65-79 80-94 65-79	-	-	6-20 21-35	-	-	-	-	-	0-5		
	II/A-V II1/B-V II/A-W II/B-W	80-94 65-79 80-94 65-79	-	-	-	-	6-20 21-35	-	6-20 21-35	-	0-5		
	II/A-T II/B-T	80-94 65-79	-	-	-	-	-	-	6-20 21-35	-	0-5		
	II/A-L II/B-L II/A-LL II/B-LL	80-94 65-79 80-94 65-79	-	-	-	-	-	-	-	6-20 21-35 6-20 21-35	0-5		
	II/A-M II/B-M	80-94 65-79	6-20 21-35									0-5	
	<b>Σκωριοτσιμέντα</b>												
	CEM III	III/A III/B III/C	35-64 20-34 05-19	36-65 66-80 81-95	-	-	-	-	-	-	-	0-5	
		<b>Ποζολανικά Τσιμέντα</b>											
		CEM IV	IV/A IV/B	65-89 45-64	-	11-35 36-55			-	-	-	0-5	
	<b>Σύνθετα Τσιμέντα</b>												
	CEM V	V/A V/B	40-64 20-39	18-30 31-50	-	16-30 31-50			-	-	-	0-5	

\*Όπου: K=Κλίνκερ, S=Σκωρία Υψικαμίνου, D=Πυριτική Παιπάλη, P=Φυσικές Ποζολάνες, Q=Φυσικές Ψημένες Ποζολάνες, V=Πυριτική Ιπτάμενη Τέφρα, W=Ασβεστόχα Ιπτάμενη Τέφρα, T=Ψημένος Σχιστόλιθος, L=Ασβεστόλιθος.

\*\* Η σύνθεση είναι %κ.β. χωρίς να λαμβάνεται υπόψη ο φορέας θεικού ασβεστίου

Ο υδραυλικός χαρακτήρας των τσιμέντων CEM οφείλεται κυρίως στην ενυδάτωση του πυριτικού διασβεστίου και πυριτικού τριασβεστίου και δευτερευόντως στα προϊόντα ενυδάτωσης άλλων χημικών ενώσεων (π.χ. αργιλικό τριασβέστιο, σιδηραργιλικό τετρασβέστιο κλπ.). Στην περίπτωση των τσιμέντων CEM, το άθροισμα του δραστικού CaO και του δραστικού SiO<sub>2</sub> πρέπει να είναι τουλάχιστον 50% όταν προσδιορίζονται σύμφωνα με το πρότυπο EN 196-2. Ειδικότερα για τα τσιμέντα Portland, το πρότυπο EN 197-1 προβλέπει ότι το πυριτικό διασβέστιο και το

πυριτικό τριασβέστιο πρέπει να αποτελούν τα 2/3 της μάζας του κλίνκερ ενώ η περιεκτικότητα σε MgO δεν πρέπει να ξεπερνά το 5% κ.β. της μάζας του κλίνκερ [2].

### 1.2.2 Ειδικά τσιμέντα

Πέρα από τις βασικές κατηγορίες τσιμέντων που υπάρχουν στο εμπόριο, ανάλογα με τις απαιτήσεις των χρήσεων υπάρχουν ειδικές κατηγορίες τσιμέντων οι οποίες αναφορικά παρουσιάζονται παρακάτω.

#### *Τσιμέντα αλουμινίου*

Παρασκευάζονται σε ειδικούς φούρνους με ανάμιξη οξειδίου του ασβεστίου και βωξίτη που περιλαμβάνει τριοξείδιο του αλουμινίου (αλουμίνα). Η τελική περιεκτικότητα σε αλουμίνα είναι 40 ως 45%, στοιχείο που δίνει στο τσιμέντο χαρακτηριστικές ιδιότητες. Τα τσιμέντα αλουμινίου έχουν μαύρο χρώμα και μικρό χρόνο σκλήρυνσης (τρισήμισυ με τέσσερις ώρες). Η πήξη τους γίνεται όπως στα κοινά τσιμέντα σε δυόμιση με τρεις ώρες. Χαρακτηριστική είναι επίσης η αντοχή του τσιμέντου αλουμινίου στη φωτιά, που οφείλεται στην παρουσία του αλουμινίου.

#### *Λευκά τσιμέντα*

Τα λευκά τσιμέντα δεν περιέχουν μεταλλικά οξείδια, κυρίως σιδήρου, που δίνουν στα κοινά τσιμέντα το γκριζο χρώμα. Παρασκευάζονται από λευκά ασβεστολιθικά υλικά χωρίς μεταλλικές προσμίξεις και λευκή άργιλο (καολίνη) ή από καθαρά μίγματα οξειδίων αλουμινίου και πυριτίου. Η ειδική διαδικασία παρασκευής, σε φούρνους με αυξημένη θερμοκρασία, κάνει το υλικό πολύ ακριβότερο από τα κοινά τσιμέντα.

#### *Ταχύπηκτα τσιμέντα*

Παρασκευάζονται από ασβεστοαργιλώδη πετρώματα χωρίς την παρουσία γύψου που επιβραδύνει την πήξη. Η πήξη αρχίζει περίπου 3 λεπτά μετά τη σκυροδέτηση στους 20°C και μετά από 10 λεπτά στους 0°C. Σε περιπτώσεις στις οποίες χρειάζεται ένας συγκεκριμένος χρόνος πήξης, τα ταχύπηκτα τσιμέντα μπορεί να αναμιχτούν με ποσότητες κοινού τσιμέντου, ασβεστόλιθου ή με ειδικά οξέα ή προσμίξεις για να επιβραδυνθεί η πήξη τους στον ακριβώς απαιτούμενο χρόνο. Τα ταχύπηκτα τσιμέντα είναι πολύ λεπτόκοκκα υλικά, ανθεκτικά σε διαβρωτικό περιβάλλον και έχουν καστανοκίτρινο χρώμα.

#### *Μη συρρικνώμενο τσιμέντο*

Ενα βασικό πρόβλημα των τσιμέντων είναι ότι παρουσιάζουν όταν στεγνώσουν στην ατμόσφαιρα υδραυλική συρρίκνωση. Ο όγκος τους μειώνεται και αν δεν έχουν προβλεφτεί κατάλληλοι αρμοί, παρουσιάζονται ρωγμές στην επιφάνειά τους. Στις κατασκευές που πρέπει να διατηρηθούν σε ορισμένες διαστάσεις χρησιμοποιούνται με το τσιμέντο ειδικές προσμίξεις ώστε μετά την εφαρμογή τους να διογκώνονται οι κατασκευές περισσότερο από το κανονικό, για να είναι δυνατό στη συνέχεια με το φαινόμενο της συρρίκνωσης να καταλήξουν στις επιθυμητές διαστάσεις. Οι

προσμίξεις που προκαλούν διόγκωση είναι η ελεύθερη άσβεστος, η μαγνησία ή περίσσεια γύψου. Τα τσιμέντα αυτά χρησιμοποιούνται επίσης σε ειδικά έργα για να ασκήσουν αρχικές πιέσεις σε ορισμένα σημεία, σε στερεώσεις διατήρηση απόστασης, επιδιορθώσεις κ.ά. Η δοσολογία των διογκωτικών μέσων πρέπει να γίνεται πολύ προσεκτικά για να μην είναι ανεξέλεγκτη η διόγκωση και προκληθούν ανεπιθύμητες τάσεις.

#### *Τσιμέντα περιορισμένης υδροφιλίας*

Τα τσιμέντα αυτά παρασκευάζονται έτσι ώστε να είναι δυνατή η αποθήκευσή τους για αρκετές εβδομάδες σε υγρό περιβάλλον χωρίς να επηρεάζονται από την υγρασία. Η ιδιότητα αυτή είναι ιδιαίτερα χρήσιμη σε μερικές γεωγραφικές περιοχές ή σε ορισμένα έργα όπως οδοποιίας ή εδαφομηχανικής. Πρόκειται για κοινό τσιμέντο στο οποίο έχουν προστεθεί μικρές ποσότητες λιπαρών οξέων. Αυτά περιβάλλουν τους κόκκους του τσιμέντου με μια προστατευτική στρώση που εμποδίζει την ύγρανσή τους. Για να διαλυθεί η προστατευτική στρώση απαιτείται πολύ έντονη ανάμιξη κατά την κατασκευή κονιαμάτων ή σκυροδεμάτων.

#### *Τσιμέντα για τσιμεντενέσεις*

Πρόκειται για τσιμέντα που χρησιμοποιούνται σε επισκευές και επιδιορθώσεις με τσιμεντενέσεις. Παρασκευάζονται από ειδικό μίγμα με την προσθήκη εποξεικών ρητινών ή σκληρυντών που ανεβάζουν αρκετά το κόστος. Προσκολλώνται ικανοποιητικά σε παλιό σκυρόδεμα και έχουν σχετικά βραδεία πήξη που επιτρέπει μεγάλη διάρκεια της διαδικασίας της τσιμεντένεσης. Επειδή δεν περιέχουν θειούχες ή χλωριούχες προσμίξεις προστατεύουν αποτελεσματικά τον οπλισμό του σκυροδέματος και στεγανώνουν τις ρωγμές του.

#### *Πυροπροστατευτικά τσιμέντα*

Είναι ανάλογα με τα τσιμέντα αλουμινίου, με πολύ μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε αλουμίνα (50 ως 80%). Σε συνδυασμό με κατάλληλα αδρανή δημιουργούν σκυροδέματα που αντέχουν σε θερμοκρασίες ως 2000°C. Χρησιμοποιούνται για την κατασκευή χυτών ή προκατασκευασμένων πυράντοχων δομικών στοιχείων καθώς και εκτοξευόμενου σκυροδέματος (GUNITÉ) που σκληραίνει γρήγορα.

#### *Τσιμέντα οδοποιίας*

Στα σύγχρονα έργα οδοποιίας η θεμελίωση κατασκευάζεται συνήθως από σκύρο ενοποιημένο και λίγο νερό (5 ως 7%). Το μίγμα στη συνέχεια συμπυκνώνεται μηχανικά αλλά χρειάζεται αρκετό χρονικό διάστημα από την αρχή της ανάμιξης ως τη συμπλήρωση της συμπύκνωσης, κατά το οποίο το τσιμέντο πρέπει να παραμένει εργάσιμο. Για το σκοπό αυτό κατασκευάζονται τσιμέντα με ειδικές προσμίξεις που χαρακτηρίζονται από βραδεία πήξη και μεγάλη περίοδο εργασιμότητας. Κατά την περίοδο αυτή η συμπύκνωση δεν προκαλεί αλλοίωση των μηχανικών ιδιοτήτων.

### *Αντιδιαβρωτικά τσιμέντα*

Πρόκειται για τσιμέντα με ειδική σύνθεση ώστε να αντέχουν στην επίδραση των θειούχων διαβρωτικών λυμάτων. Παρουσιάζουν αυξημένη μηχανική αντοχή αλλά είναι πολύ ευαίσθητα και χρειάζονται ειδικές προφυλάξεις κατά την εφαρμογή. [13]

### 1.3. Ελληνικές Τέφρες

Η τέφρα αποτελείται από τα ανόργανα συστατικά που παραμένουν ως υπόλειμμα μετά την τέλεια καύση του άνθρακα. Ο προσδιορισμός της τέφρας γίνεται με τη μέθοδο ASTM D-3174. Σύμφωνα με τη μέθοδο αυτή, μια ποσότητα δείγματος καίγεται μέσα σε χωνευτήριο από πορσελάνη σε φούρνο θερμοκρασίας 900 °C, μέχρι να εξαντληθεί όλη η καύσιμη ύλη. Η τέφρα των στερεών καυσίμων διακρίνεται σε δύο κατηγορίες:

1. Μόνιμη Τέφρα. Κυμαίνεται μεταξύ 2-3% και προέρχεται από τις ανόργανες ουσίες της φυτικής ύλης από την οποία προήλθε ο άνθρακας. Οι ανόργανες αυτές ουσίες είναι στενά συνδεδεμένες και ομοιόμορφα κατανεμημένες μέσα στη μάζα του άνθρακα και δε μπορούν να απομακρυνθούν με έκπλυση και με μηχανικά μέσα.
2. Ελεύθερη τέφρα. Η ελεύθερη τέφρα κυμαίνεται εντός μεγάλων ορίων. Προέρχεται από την παρεμβολή ανόργανων στρωμάτων εντός των ανθρακοφόρων στρωμάτων, καθώς και από τα γειτονικά προς τα ανθρακοφόρα στρώματα πετρώματα που αναμιγνύονται με τον άνθρακα κατά την εξόρυξη. Η ελεύθερη τέφρα μπορεί να απομακρυνθεί με ειδικές μεθόδους εμπλουτισμού[3].

**Πίνακας 1.15**

Τυπική σύσταση τέφρας στερεών καυσίμων

Συστατικά	% της ολικής τέφρας
SiO <sub>2</sub>	25 - 60
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	20 - 40
TiO <sub>2</sub>	0 - 30
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0 - 30
CaO	1 - 15
MgO	0,5 - 5
MnO	0 - 1
SO <sub>3</sub>	0,2 - 20
P <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0 - 2
Na <sub>2</sub> O + K <sub>2</sub> O	1 - 6

Στον πίνακα 1.13 δίνεται η τυπική σύσταση της τέφρας των στερεών καυσίμων. Από τις τιμές του πίνακα 1.15 φαίνεται ότι σε πολύ μεγάλο ποσοστό η τέφρα οφείλεται σε αμμώδεις και αργιλούχους προσμίξεις τόσο της φυτικής ύλης από την οποία προήλθαν τα στερεά καύσιμα, όσο και από προσμίξεις από παρακείμενα πετρώματα. Η τέφρα είναι ένα συστατικό ανεπιθύμητο στο στερεό καύσιμο, που μειώνει την θερμιδική του αξία και κατ'επέκταση την τιμή του. Οι βασικοί λόγοι είναι:

1. Είναι ξένο σώμα που δεν προσθέτει τίποτε στη θερμογόνο δύναμη
2. Δημιουργεί προβλήματα αποθέσεων στις εστίες καύσης
3. Δημιουργεί αποθέσεις και διαβρώσεις στις επιφάνειες εναλλαγής θερμότητας των θερμικών εγκαταστάσεων

### 1.3.1. Ιπτάμενες Τέφρες

Η ιπτάμενη τέφρα (fly ash) είναι το πλέον λεπτόκοκκο κατάλοιπο, το οποίο παρασύρεται στα ηλεκτροστατικά φίλτρα και αποτελείται κυρίως από σχεδόν σφαιρικά υαλώδη μικρά τεμάχια πυριτικής σύστασης. [1,14]

Χιλιάδες τόνοι τέφρας όλων των κατηγοριών προκύπτουν ετησίως από την καύση του λιγνίτη σε θερμοκρασίες 750-800°C στους ελληνικούς σταθμούς ηλεκτροπαραγωγής. Το μεγαλύτερο μέρος της συνολικά παραγόμενης τέφρας (>90%) απορρίπτεται, μαζί με τα υπερκείμενα και ενδιάμεσα στείρα του λιγνίτη. [14,15]

Η βασικότερη διάκριση λόγω της χημικής σύστασης είναι αυτή που προκύπτει από την τιμή του λόγου  $\text{CaO/SiO}_2$  που κατατάσσει τις τέφρες σε δυο κατηγορίες:

A) Τέφρες υψηλού ασβεστίου (calcareous fly ashes) τις λεγόμενες ασβεστοπυριτικές οι οποίες προέρχονται από την καύση κατώτερης γεωλογικής περιόδου ανθράκων και λιγνιτών και οι οποίες έχουν επιπροσθέτως υδραυλικές ιδιότητες (π.χ.: πήζει μόνη της) καθώς και ποζολανικές ιδιότητες που αποδίδονται στο ελεύθερο  $\text{CaO}$  που περιέχουν. Τέτοιου είδους τέφρες συνίστανται κυρίως από δραστικό  $\text{CaO}$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  και σε μικρότερα ποσοστά από  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  και άλλα οξείδια. Για αυτές τις τέφρες πρέπει να ισχύει  $\text{CaO/SiO}_2 \geq 1$ . Για την Ευρώπη γενικότερα για να χαρακτηριστεί μια ΙΤ ως ασβεστούχος πρέπει να 'χει ποσοστό δραστικού  $\text{CaO} > 10\%$  κ.β..

B) Τέφρες χαμηλού ασβεστίου (siliceous fly ashes) τις λεγόμενες αργιλοπυριτικές οι οποίες προέρχονται από την καύση ανθρακικών ή γαιανθράκων πλούσιων σε οργανικό μέρος οι οποίες έχουν ποζολανικές ιδιότητες. Τέτοιου είδους τέφρες συνίστανται κυρίως από δραστικό  $\text{SiO}_2$  και  $\text{Al}_2\text{O}_3$  και σε μικρότερα ποσοστά από  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  και άλλα οξείδια. Για αυτές τις τέφρες πρέπει να ισχύει  $\text{CaO/SiO}_2 < 0,3$ . Για την Ευρώπη γενικότερα για να χαρακτηριστεί μια ΙΤ ως ασβεστούχος πρέπει να 'χει ποσοστό δραστικού  $\text{CaO} < 10\%$  κ.β. και θα πρέπει να εξασφαλίζει ότι το ελεύθερο  $\text{CaO}$  δε θα υπερβαίνει το 2,5%.

Στην Ελλάδα παρόλο που τα ποσοστά του δραστικού  $\text{CaO}$  είναι υψηλά στις ΙΤ που παραλαμβάνονται και από τους δυο σταθμούς παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας (στη Μεγαλόπολη και στην Πτολεμαΐδα) θεωρούμε ως ασβεστούχες τις τέφρες που παράγονται στους ενεργειακούς σταθμούς της Δυτικής Μακεδονίας ενώ ως πυριτικές τις τέφρες που παράγονται στους ενεργειακούς σταθμούς της Μεγαλόπολης. [1]

*Ποσότητες στις οποίες παράγονται και η μέχρι σήμερα αξιοποίηση τους*

Η παραγωγή της ιπτάμενης τέφρας στην Ευρώπη ανέρχεται σε 45.000.000 τόνους ενώ στην Ελλάδα, σύμφωνα με τα στοιχεία της ΑΗΣ ΔΕΗ παράγονται 11.500.000 τόνοι, από τους οποίους 1.000.000 τόνοι καταναλώνονται από την τσιμεντοβιομηχανία. [15]

Οι εφαρμογές της τέφρας ανάλογα με τον τύπο της είναι οι ακόλουθες:

### **Ακατέργαστη**

- Σταθεροποίηση υπόβαση οδοποιίας
- Κατασκευή υποβάσεων και άκαμπτων οδοστρωμάτων
- Στεγάνωση εδαφών
- Σταθεροποίηση πρανών και εδαφών θεμελιώσεων

### **Κατεργασμένη**

- Μαζικές κατασκευές (τοίχοι αντιστήριξης, φράγματα, μπλόκια)
- Δύσκαμπα οδοστρώματα
- Πίστες αεροδρομίων
- Διαχωριστικά δρόμων, New jersey, τριγωνική τέφρα
- Προϊόντα σκυροδέματος: Τσιμεντοσωλήνες, στραγγιστήρια, κρασπεδόρειθρα, κυβόλιθοι, πλάκες πεζοδρομίου
- Εκτοξευόμενο σκυρόδεμα για επισκευές και σταθεροποίηση σπράγγων [14,15]

Η αξιοποίηση της Ι.Τ. από τις βιομηχανίες τσιμέντου είναι μία πρακτική αρκετά διαδεδομένη. Πλούσιο ερευνητικό έργο έχει δημοσιευθεί για την χρησιμοποίηση της τέφρας ως συστατικό του τσιμέντου, ως δευτερεύοντος υδραυλικού υλικού και ως τέταρτου συστατικού στο σκυρόδεμα. Η αξιοποίηση της ιπτάμενης τέφρας στο μίγμα των πρώτων υλών για την παραγωγή κλίνκερ τσιμέντου αποτελεί ένα πεδίο το οποίο έχει διερευνηθεί σε μικρότερο βαθμό συγκριτικά με τις προηγούμενες εφαρμογές.

Σε μελέτες που διεξήχθησαν στις ΗΠΑ [16] αναφέρεται ότι από τα 60 εκατομμύρια τόνους ιπτάμενης τέφρας που παράγονται ετησίως στις ΗΠΑ, μόνο ένα μικρό ποσοστό χρησιμοποιείται σε εμπορικά προϊόντα, ενώ το υπόλοιπο (πάνω από 40 εκατομμύρια τόνοι) απορρίπτεται. Λόγω της υψηλής περιεκτικότητας της τέφρας σε πυρίτιο και αργίλιο, η ιπτάμενη τέφρα θεωρείται ένα υλικό συμβατό με τις πρώτες ύλες για την παραγωγή του τσιμέντου και μπορεί να αντικαταστήσει σε μεγάλο βαθμό την άργιλο ή το σχιστόλιθο στο μίγμα των πρώτων υλών. Γενικά, η σύστασή της είναι παρόμοια με αυτή της αργίλου και του σχιστόλιθου, εκτός από το γεγονός ότι περιέχει περισσότερο αργίλιο. Ωστόσο, σε ορισμένες περιπτώσεις, είναι δυνατό ιπτάμενη τέφρα με υψηλή περιεκτικότητα σε οξείδια σιδήρου να αποτελέσει τη μόνη πηγή σιδήρου για το μίγμα των πρώτων υλών. Αρκετές τσιμεντοβιομηχανίες στις ΗΠΑ χρησιμοποίησαν ιπτάμενη τέφρα ως συστατικό του μίγματος των πρώτων υλών.



Σε εργασία του Everett αναφέρεται ότι σε μια από τις μεγαλύτερες τσιμεντοβιομηχανίες της Βορείου Αμερικής, διακόπηκε τελείως η χρήση του σχιστόλιθου και αντικαταστάθηκε με ιπτάμενη τέφρα και απόβλητα σιδηρούχων μεταλλευμάτων [17].

Ο Miller αναφέρει την εισαγωγή 10% ιπτάμενης τέφρας απευθείας στη ζώνη καύσης, στη βιομηχανία παραγωγής τσιμέντου Πόρτλαντ Ålborg, στην περιοχή Rørdal της Δανίας [18]. Το παραχθέν κλίνκερ ήταν καλής ποιότητας και παρουσίασε κανονική κατανομή φάσεων. Σε μεταγενέστερη μελέτη που αναφέρεται στην ίδια τσιμεντοβιομηχανία [19], σημειώνεται ότι η βελτίωση του τρόπου εισαγωγής της τέφρας στο μίγμα των πρώτων υλών και η εγκατάσταση μιας καινούριας μονάδας προθερμαντήρα (precalciner), επέτρεψε την αύξηση του ποσοστού εισαγωγής της ιπτάμενης τέφρας στη ζώνη καύσης στο 24%, χωρίς επιβλαβείς συνέπειες στην ποιότητα του κλίνκερ ή στο περιβάλλον. Αναφέρεται ότι η επεξεργασία 2,3 εκατομμυρίων τόνων ιπτάμενης τέφρας είχε ως αποτέλεσμα την αξιοποίηση περισσότερου από το 50% του προϊόντος ως πρώτη ύλη για την παραγωγή τσιμέντου [20, 21].

Δύο μονάδες παραγωγής τσιμέντου στο Βέλγιο που εφαρμόζουν την υγρή μέθοδο, χρησιμοποίησαν επίσης ιπτάμενη τέφρα. Παρατηρήθηκε σημαντική διαφοροποίηση στην υγρασία του πολτού, ελάττωση της εκπεμπόμενης σκόνης και μείωση της ενεργειακής κατανάλωσης. Παρόλο που το κλίνκερ παρουσίασε αυξημένη ομοιογένεια των κυριότερων φάσεων, εμφανίστηκε υπερεψημένο και δυσάλεστο, γεγονός που είχε ως αποτέλεσμα την αύξηση της απαιτούμενης ενέργειας για την άλεση της τέφρας [22].

Μια γιαπωνέζικη τσιμεντοβιομηχανία χρησιμοποίησε επίσης ιπτάμενες τέφρες πλούσιες σε πυρίτιο ως μερικό υποκατάστατο της αργίλου στο μίγμα των πρώτων υλών [23].

Έχει επίσης αναφερθεί σε μια μελέτη του Harada η ανάκτηση και επαναχρησιμοποίηση της ιπτάμενης τέφρας και η μεγάλη χρησιμότητά της στην παρασκευή κλίνκερ [24]. Η ιπτάμενη τέφρα αντικατέστησε την άργιλο στο μίγμα των πρώτων υλών και δεν παρουσιάστηκε κανένα πρόβλημα με την κοκκομετρία ή την παρουσία περιορισμένης ποσότητας άκαυστου άνθρακα στην τέφρα.

Η χρήση ιπτάμενης τέφρας έχει εφαρμοστεί και στην ινδική βιομηχανία τσιμέντου σύμφωνα με μελέτες των Mullick και Ahluwalia και Ahluwalia και Page [25, 26].

Σε άλλη μελέτη που έγινε στην Ινδία, ο Gore et al. αντικατέστησαν την άργιλο με ιπτάμενη τέφρα σε ποσοστό 6% στο μίγμα τροφοδοσίας, όπου εφαρμόστηκε η υγρή μέθοδος παραγωγής τσιμέντου [26]. Η τροποποίηση στο μίγμα τροφοδοσίας λόγω της υποκατάστασης υλικών με ιπτάμενη τέφρα απέφερε αρκετά υλικά, λειτουργικά και ενεργειακά οφέλη.

Σε εργασία του Kelly [27], διερευνήθηκε η παραγωγή κλίνκερ όπου χρησιμοποιήθηκε ιπτάμενη τέφρα ως υποκατάστατο του σχιστόλιθου στο μίγμα των πρώτων υλών. Στη συγκεκριμένη εργασία αναφέρεται ότι ο βαθμός κορεσμού σε άσβεστο, ο πυριτικός δείκτης και ο αργιλικός δείκτης παρουσίασαν υψηλότερες τιμές σε σχέση με το μίγμα που περιείχε την ίδια ποσότητα σε σχιστόλιθο

Η αξιοποίηση της ιπτάμενης τέφρας ως συστατικό της φαρίνας έχει αναφερθεί και από τους Erel et al. [28]. Η έρευνα τους έδειξε ότι ήταν δυνατή η υποκατάσταση της αργίλου και του ασβεστόλιθου στο μίγμα των πρώτων υλών από ιπτάμενη τέφρα εφόσον το επιτρέπει η χημική τους συμβατότητα. Προκειμένου να ξεπεραστούν προβλήματα που σχετίζονται με τη συμβατότητα των τεφρών στη φαρίνα, οι συγγραφείς προτείνουν την προσθήκη περισσότερων του ενός τύπου τέφρας (διαφορετικής σύστασης) στη φαρίνα του τσιμέντου. Στην ίδια εργασία αναφέρεται η θετική επίδραση που είχε η προσθήκη των τεφρών στην εψησιμότητα των εξεταζόμενων φαρινών.

Γενικά, από τη χρήση της ιπτάμενης τέφρας ως συστατικό της τροφοδοσίας της υψικαμίνου, προκύπτουν τα παρακάτω τεχνολογικά, λειτουργικά και παραγωγικά οφέλη [7]:

- ✎ Βελτιωμένη εψησιμότητα που συνεπάγεται χαμηλότερες θερμοκρασίες έψησης και εξοικονόμηση καυσίμου.
- ✎ Αυξημένη παραγωγή κλίνκερ.
- ✎ Μη ανιχνεύσιμη υποβάθμιση της ποιότητας του κλίνκερ.
- ✎ Ελαττωμένες εκπομπές SO<sub>2</sub>, υδρογονανθράκων, και εκπομπές NO<sub>x</sub> (στην υγρή μέθοδο) για ορισμένες μονάδες και ιπτάμενες τέφρες.
- ✎ Μειωμένη δημιουργία σκόνης καμίνου.

Επίσης προκύπτουν επιπλέον οφέλη λόγω της φύσης της τέφρας, καθώς πρόκειται για ομοιογενές και λεπτόκοκκο υλικό, ελεύθερης ροής, τα οποία περιλαμβάνουν [7]:

- ✎ Μειωμένο κόστος υλικών διεργασίας της τέφρας.
- ✎ Μείωση της ποσότητας της εκπεμπόμενης σκόνης λόγω της χαμηλότερης απαίτησης για προπαρασκευή (άλεση) των πρώτων υλών.

Ωστόσο, έχουν επισημανθεί και ορισμένα μειονεκτήματα της χρήσης ιπτάμενης τέφρας, όπως η πρόκληση μειωμένης πλαστικότητας του μίγματος τροφοδοσίας στην υγρή μέθοδο, ενώ σε μια μονάδα παραγωγής με την ξηρή μέθοδο η ιπτάμενη τέφρα προκάλεσε αυξημένη εκπομπή αλκαλίων, γεγονός που μπορεί να δημιουργήσει εμπόδια στη λειτουργία των προθερμαντήρων [7].

Η αξιοποίηση ελληνικών ιπτάμενων τεφρών έχει βρεθεί ότι βελτιώνει την εψησιμότητα της φαρίνας, και ότι αντικαθιστά μέρος των πρώτων υλών και μείωση του CaCO<sub>3</sub> στη σύσταση των φαρινών, που σαν αποτέλεσμα έχει την μειωμένη εκπομπή CO<sub>2</sub>. [5,6 ]

### 1.3.2. Υγρές Τέφρες

#### *Παραγωγή Υγρής Τέφρας (Τέφρας Πυθμένα)*

Κατά την διάρκεια της καύσης λεπτόκοκκου λιγνίτη στον κλίβανο καύσης, κάποια ορυκτά, μερικώς τηγμένα συστατικά ενώνονται μέσα στον κλίβανο και δημιουργούν συσσωματώματα. Εξαιτίας του βάρους τους, τα συστατικά αυτά δεν περνάνε από τον θάλαμο καύσης μαζί με τα απαέρια, αλλά πέφτουν στον πυθμένα του κλίβανου, απ'όπου είτε απομακρύνονται κατευθείαν είτε ψύχονται σε λουτρό νερού, γεγονός που επηρεάζει την κρυσταλλική δομή τους.

Αυτή η υγρή τέφρα που παράγεται μπορεί να επεξεργαστεί, αν αυτό κριθεί απαραίτητο, μέσω αφυδάτωσης, κοσκίνισης και/ή άλεσης και στη συνέχεια να αποθηκευτεί (σε σιλό ή σε σκάμματα) ή να μεταφερθεί μέσω φορτηγών ή τρένων στον προσωρινό χώρο αποθήκευσης του σταθμού παραγωγής ενέργειας για περαιτέρω χρησιμοποίησή της.

Για την καλύτερη παρακολούθηση της διαδικασίας, δείγματα υγρής τέφρας συλλέγονται απευθείας από τον εξοπλισμό φόρτωσης στον προσωρινό χώρο αποθήκευσης. Η φύση και η ποιότητα παρακολούθησης εξαρτώνται από το είδος αξιοποίησης του παραπροϊόντος.

Η υγρή τέφρα περιέχει ακανόνιστα σχηματισμένα σωματίδια με τραχιά επιφάνεια. Τα κύρια χημικά συστατικά της είναι τα οξειδία του πυριτίου, του αργιλίου και του σιδήρου. Η χημική σύσταση της υγρής τέφρας μοιάζει σε μεγάλο βαθμό με αυτή της ιπτάμενης τέφρας. Λόγω του μεγάλου πορώδους στη δομή των σωματιδίων της, η υγρή τέφρα εμφανίζει μικρό βάρος και καλές μηχανικές ιδιότητες. Παρόλα αυτά το μέγεθος των σωματιδίων της διαφοροποιείται έντονα ανά περίπτωση αφού εξαρτάται από την λεπτότητα του άνθρακα και τις συνθήκες καύσης [29]

Παγκοσμίως οι ΥΤ βρίσκουν πολλές εφαρμογές στην βιομηχανία των δομικών υλικών είτε αυτές προέρχονται από τον λιγνίτη, είτε από άλλους άνθρακες. Στους πίνακες 1.16-1.18 που ακολουθούν φαίνονται οι εφαρμογές τους στους διάφορους τομείς στην βιομηχανία.

**Πίνακας 1.16**  
Εφαρμογές της ΥΤ στο σκυρόδεμα

Εφαρμογή	Τρόπος εφαρμογής	Κατεργασία / Προδιαγραφές	Αποτελέσματα
<b>Αδρανές σε πλάκες σκυροδέματος</b>	Έως 50% αντικατάσταση των αδρανών (άμμος) με υγρή τέφρα	Θερμική κατεργασία για μείωση της απώλειας πύρωσης. Δεν χρειάζονται διαδικασίες ελάττωσης μεγέθους	Σκυρόδεμα με μικρότερο ειδικό βάρος και καλύτερες αντοχές λόγω των υδραυλικών ιδιοτήτων της υγρής τέφρας
<b>Αντικαταστάτης τσιμέντου</b>	Έως 20% αντικατάσταση του τσιμέντου του σκυροδέματος με υγρή τέφρα (ποζολανική χρήση)	Άλεση για μείωση του μεγέθους και του πορώδους της τέφρας στο $P_{95}=325\mu\text{m}$	Το σκυρόδεμα εμφανίζει υψηλότερες αντοχές μετά από 14-60 μέρες
<b>Αδρανές σε αερακτικό σκυρόδεμα</b>	Έως 50% αντικατάσταση των αδρανών (άμμος) με υγρή τέφρα	Θερμική κατεργασία για μείωση απώλειας πύρωσης σε ποσοστό <6%	Σκυρόδεμα με μικρότερο ειδικό βάρος, μεγαλύτερο ποδώδες και καλύτερες αντοχές

**Πίνακας 1.17**  
Άλλες εφαρμογές της ΥΤ

Εφαρμογή	Τρόπος εφαρμογής	Κατεργασία / Προδιαγραφές	Αποτελέσματα
<b>Τσιμέντο</b>	Αντικαθιστά ποσοστό του κλίνκερ (4%-20%)ως ποζολάνη	Στερεοποίηση / Σταθεροποίηση	Το τσιμέντο εμφανίζει καλύτερες μηχανικές αντοχές από το Portland μετά από 28 μέρες
<b>Κεραμικά τούβλα</b>	Περιέχεται σε τούβλα σε μείγμα με ιπτάμενη τέφρα		Έχουν κατασκευαστεί τούβλα με 25% υγρή τέφρα

**Πίνακας 1.18**  
Εφαρμογές της ΥΤ στην οδοποιία

<b>Εφαρμογή</b>	<b>Τρόπος εφαρμογής</b>	<b>Κατεργασία / Προδιαγραφές</b>	<b>Αποτελέσματα</b>
<b>Σκυρόδεμα ασφάλτου</b>	Ως αδρανές σε συνδυασμό με άλλα αδρανή σε κρύο μείγμα ασφάλτου	Απομάκρυνση σουλφιδίων του σιδήρου κυρίως ηλεκτρομαγνητικά	Βελτίωση της ανθεκτικότητας του μείγματος, ελάχιστη μείωση της σταθερότητας
<b>Συστατικό βάσης</b>	Ως λεπτόκοκκο αδρανές στο υλικό του υποστρώματος	Κοσκίνισμα και άλεση για την απομάκρυνση των χοντρόκοκκων (μεγαλύτερα από 19mm)	Βελτίωση της ανθεκτικότητας του μείγματος, ελάχιστη μείωση της σταθερότητας
<b>Σταθεροποιητής βάσης</b>	Σε μείγμα με τσιμεντοειδή υλικά (Portland, υπόλειμμα καμίνου, ποζολάνες με ενεργοποιητές)	Έλεγχος υγρασίας (βέλτιστη υγρασία: 12-24%), κατάλληλη άλεση, απομάκρυνση δηλητηριωδών υλικών	Υψηλότερες μηχανικές αντοχές
<b>Αναχώματα</b>	Γεμίσματα, υποστηρίγματα τοίχων, δρόμων, κλπ.	Βέλτιστη υγρασία, απομάκρυνση σουλφιδίων, να μην είναι διαβρωτικό. Κοσκίνιση και άλεση	
<b>Ρευστά γεμίσματα</b>	Αδρανές στα μίγματα	Χωρίς προδιαγραφές για υγρασία	Καλή ρευστότητα λόγω υγρασίας
<b>Έλεγχος χιονιού &amp; πάγου</b>	Απλώνεται απευθείας στην επιφάνεια	Χρησιμοποιείται χονδρόκοκκο υλικό	

Όσον αφορά την αξιοποίηση των Υ.Τ. λαμβάνοντας υπόψιν τη χημική τους σύσταση δεν υπάρχουν εκτενείς ερευνητικές αναφορές. Παρόλα αυτά το εργαστήριο Ανόργανης και Αναλυτικής Χημείας του ΕΜΠ ερευνητικά ασχολείται και με αυτού του είδους την αξιοποίηση.

## ***ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ***

## 2.1. Τοποθέτηση Θεματος

Στην συγκεκριμένη διπλωματική εργασία εξετάστηκε η δυνατότητα αντικατάστασης μέρους των παραδοσιακών πρώτων υλών στη σύσταση της φαρίνας με ποσοστό τεφρών (Ι.Τ. και Υ.Τ.) προερχόμενων από δύο διαφορετικούς ΑΗΣ της ΔΕΗ (Μεγαλόπολης και Καρδιάς), τα παραγόμενα κλίνκερ συναλέστηκαν με κατάλληλη ποσότητα γύψου με σκοπό την παρασκευή τσιμέντου Portland με συγκρίσιμα ποιοτικά χαρακτηριστικά σε σχέση με το κοινώς παραγόμενο τσιμέντο.

Ο κύριος λόγος που οδήγησε στην επιλογή τεφρών ως πιθανών υποκατάστατων των φυσικών πρώτων υλών που χρησιμοποιούνται στις βιομηχανίες τσιμέντου ήταν η χημική τους συμβατότητα καθώς και η βελτίωση της εψησιμότητας του μίγματος των πρώτων υλών. Δεδομένου ότι οι βιομηχανίες τσιμέντου επιλέγουν στο μίγμα των πρώτων υλών τους υλικά τα οποία εξασφαλίζουν τις απαιτούμενες αναλογίες στα οξείδια  $\text{CaO}$  και  $\text{SiO}_2$  για την παραγωγή των κύριων ορυκτολογικών φάσεων του κλίνκερ.

Ένας επίσης λόγος για την εισαγωγή της υγρής τέφρας στο μείγμα των πρώτων υλών και όχι σε κάποιο άλλο στάδιο της διαδικασίας παραγωγής τσιμέντου αποτέλεσε και το υψηλό ποσοστό άκαυστου άνθρακα που περιέχουν από την φύση τους οι υγρές τέφρες. Ο άκαυστος άνθρακας μπορεί να χρησιμεύσει ως πηγή καυσίμου στην διαδικασία της έψησης εξασφαλίζοντας έτσι περαιτέρω ενεργειακά οφέλη.

Τα πλεονεκτήματα που μπορούν να προκύψουν από την επιτυχή αυτή αντικατάσταση διακρίνονται κυρίως σε περιβαλλοντικά καθώς και οικονομικά.

Στην σύγχρονη εποχή η προστασία του περιβάλλοντος αποτελεί μια από τις σημαντικότερες προτεραιότητες. Η βιομηχανία του τσιμέντου επιβαρύνει κατά πολύ το περιβάλλον προκαλώντας προβλήματα που προκύπτουν λόγω της παραγωγικής της διαδικασίας και συνοψίζονται παρακάτω:

α) Η κατανάλωση πολύ μεγάλων ποσοτήτων φυσικών πρώτων υλών, οι οποίες προέρχονται από εξορυκτικές δραστηριότητες και έχει ως αποτέλεσμα τη συνεχή μείωση των αποθεμάτων τους και την υποβάθμιση των περιοχών όπου λειτουργούν οι λατομικοί χώροι.

β) Η απαίτηση για μεγάλα ποσά ενέργειας (κυρίως κατά τη διεργασία της έψησης) που οδηγεί στη μείωση των αποθεμάτων των φυσικών πρώτων υλών που χρησιμοποιούνται ως καύσιμες ύλες.

γ) Η παραγωγή σημαντικών ποσοτήτων  $\text{CO}_2$  (εκτιμάται ότι η βιομηχανία τσιμέντου παράγει το 5% περίπου των παγκόσμιων εκπομπών  $\text{CO}_2$ ) που εκλύονται κατά τη διεργασία της έψησης και συνεισφέρουν στο “φαινόμενο του θερμοκηπίου”.

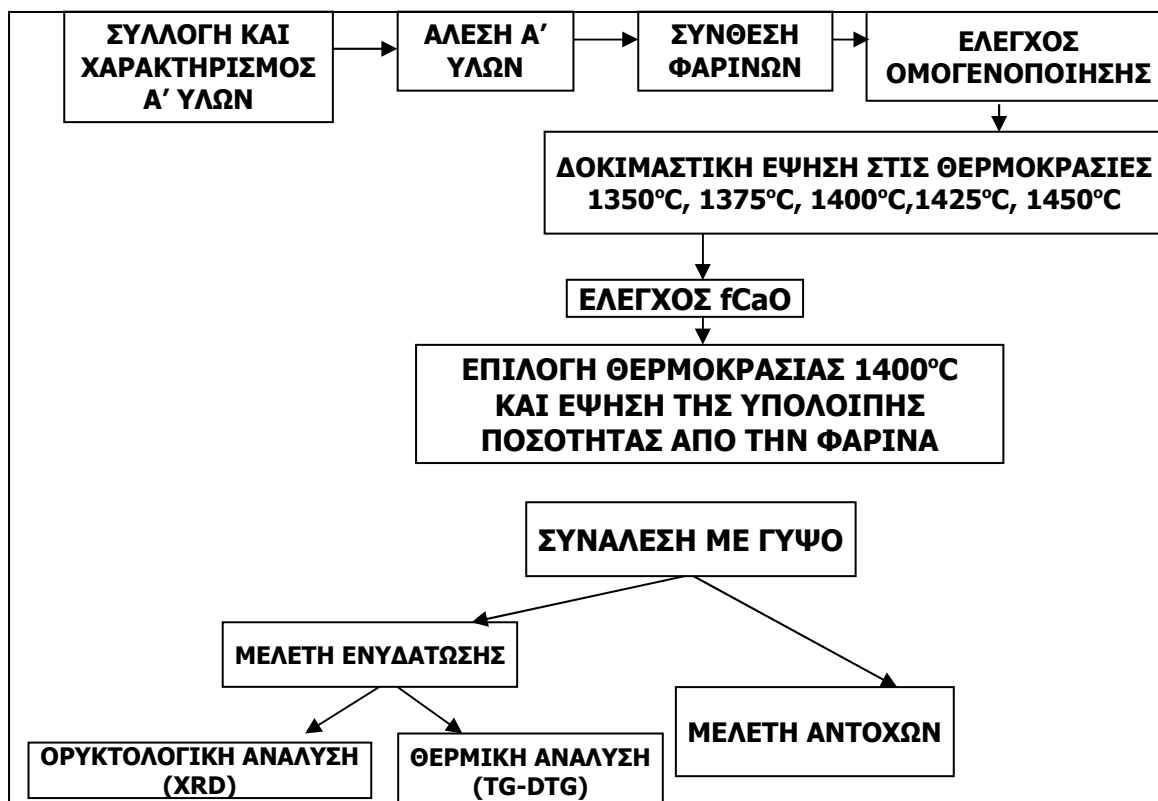
Σημαντικό περιβαλλοντικό όφελος στο οποίο θα οδηγούσε η αντικατάσταση μέρους των πρώτων υλών από τέφρες, ανεξαρτήτως των περιβαλλοντικών προβλημάτων που προκαλεί η τσιμεντοβιομηχανία, είναι επίσης και η χρησιμοποίηση ενός “άχρηστου” βιομηχανικού παραπροϊόντος το οποίο αποτίθεται στο περιβάλλον επιτείνοντας τα μεγάλα οικολογικά προβλήματα.

### 2.1.1. Περιγραφή Πειραματικής Διαδικασίας

- Αρχικά έγινε η συλλογή των πρώτων υλών (ασβεστόλιθος, άργιλος, πυριτική άμμος, σιδηροπυρίτης, YT Μεγαλόπολης, IT Μεγαλόπολης και IT Καρδιάς) και ο χαρακτηρισμός αυτών των υλικών με τις ακόλουθες μεθόδους ανάλυσης: χημική (XRF) και όσον αφορά τις τέφρες ορυκτολογική (XRD) και θερμική (TG). Όλα τα υλικά αλέσθηκαν με σκοπό να αποκτήσουν την ίδια κοκκομετρία (δηλαδή σε κόσκινο 90  $\mu\text{m}$  να έχουν υπόλειμμα περίπου ίσο με 15%).
- Κατόπιν υπολογίστηκαν με τη βοήθεια του Excel τα ποσοστά συμμετοχής των πρώτων υλών λαμβάνοντας υπόψιν συγκεκριμένες τιμές για τους δείκτες LSF,  $S_m$ ,  $A_m$  και  $H_m$ . Έτσι προέκυψαν τέσσερις (4) διαφορετικές συνθέσεις φαρίνων (1 φαρίνα αναφοράς και 3 φαρίνες καθεμία με διαφορετική τέφρα). Όλες οι φαρίνες ελέγχθηκαν ως προς την ομοιογένειά τους. Επίσης με εφαρμογή των τύπων του Bogue υπολογίστηκε η θεωρητική ορυκτολογική σύσταση των παραγόμενων κλίνκερ.
- Μελετήθηκε στη συνέχεια η συμπεριφορά ως προς την έψηση όλων των συνθέσεων φαρίνας. Για τον λόγο αυτό οι τέσσερις συνθέσεις φαρίνας υποβλήθηκαν σε θερμική κατεργασία σε διάφορες θερμοκρασίες στην περιοχή 1350-1450 °C. Σκοπός αυτής της διαδικασίας ήταν να βρεθεί η ελάχιστη δυνατή θερμοκρασία στην οποία πραγματοποιείται κλινκεροποίηση. Το θερμοκρασιακό εύρος βασίστηκε σε μελέτες ενησιμότητας που έχουν γίνει στο εργαστήριο σε προηγούμενες έρευνες κατά το προηγούμενο έτος.
- Εν συνεχεία στα προϊόντα εψήσεως έγινε έλεγχος των τιμών της ελευθέρως ασβέστου (fCaO) στις εξεταζόμενες θερμοκρασίες έψησης. Από τις μετρούμενες τιμές της fCaO αξιολογείται η διαδικασία της έψησης.
- Σε θερμοκρασία 1400°C που κρίθηκε ικανοποιητική από τα προηγούμενα πραγματοποιήθηκε η έψηση της συνολικής ποσότητας από κάθε φαρίνα. Ενώ στη συνέχεια το κλίνκερ που προέκυψε συναλέστηκε με 5% w/w γύψο μέχρι να έχω λιγότερο από 5% υπόλειμμα από κόσκινο 90  $\mu\text{m}$ .
- Από το τσιμέντα που προέκυψαν κρατήθηκε 500 gr από κάθε ένα για την μελέτη ενυδάτωσης ενώ το υπόλοιπο (1 kg από το καθένα) δόθηκε στο εργαστήριο της Διεύθυνσης Έρευνας και Ποιότητας της Ανωρύμου Εταιρίας Τσιμέντων TITAN στο Καμάρι Βοιωτίας για την εξαγωγή πειραμάτων μέτρησης της αντοχής.
- Για την μελέτη των προϊόντων και του ρυθμού ενυδάτωσης των εξεταζόμενων τσιμέντων Portland, παρασκευάστηκαν πάστες τσιμέντου με τιμή λόγου νερού/τσιμέντου (Water/Cement ratio) ίση με 0,5, σταθερή για όλα τα δείγματα.
- Η διακοπή της ενυδάτωσης για το σύνολο των παστών έγινε στις 2, 7, 28, και 90 ημέρες από την ημερομηνία παραγωγής τους και οδηγήθηκαν για ανάλυση σε XRD και TG-DTG.



Διάγραμμα ροής



## **2.2. Χαρακτηρισμός Πρώτων Υλών**

### **2.2.1. Εισαγωγή**

Οι κύριες πρώτες ύλες που χρησιμοποιήθηκαν για την σύνθεση φαρινών προήλθαν από την τσιμεντοβιομηχανία Τιτάν στο Καμάρι Βοιωτίας. Τα υλικά που χρησιμοποιήθηκαν ήταν ασβεστόλιθος, άργιλος, σιδηροπυρίτης και πυριτική άμμος. Το βιομηχανικό παραπροϊόν που εξετάζεται και επιχειρείται να υποκαταστήσει ποσοστό των παραδοσιακών πρώτων υλών, όπως έχει προαναφερθεί, είναι η ιπτάμενη και υγρή τέφρα λιγνίτη.

Οι τέφρες που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα διπλωματική εργασία προήλθαν από δύο διαφορετικούς ΑΗΣ, της Μεγαλόπολης(ΙΤ και ΥΤ) και της Καρδιάς(ΙΤ). Η επιλογή των τεφρών έγινε με βάση προηγούμενες έρευνες του εργαστηρίου[5,6].

### **2.2.2. Χαρακτηρισμός Τεφρών**

Για την αξιολόγηση της καταλληλότητας των εξεταζόμενων τεφρών ως πρώτων υλών στη βιομηχανία τσιμέντου ήταν απαραίτητο να ελεγχθεί η συμβατότητα τους με τις παραδοσιακές (φυσικές) πρώτες ύλες. Για τον σκοπό αυτό πραγματοποιήθηκε α) χημική ανάλυση με χρήση της μεθόδου φθορισμού ακτίνων X (X – Ray Fluorescence – XRF), β) ορυκτολογική ανάλυση με τη μέθοδο περίθλασης ακτίνων X (X- Ray Diffraction – XRD) και γ) θερμική ανάλυση με τη μέθοδο της βαρυτομετρικής (Thermal Gravimetric – TG) ανάλυσης.

#### **2.2.2.1. Χημική Ανάλυση**

Η χημική ανάλυση των τεφρών έγινε από τους ίδιους τους ΑΗΣ από όπου προήλθαν οι τέφρες και πραγματοποιήθηκε με τη μέθοδο φθορισμού ακτίνων X με τη βοήθεια φασματοφωτόμετρου φθορισμού ακτίνων X. Κατά τη μέθοδο αυτή παρασκευάζονται τετηγμένα δισκία (fused beads), τα οποία αναλύονται με το σύστημα φθορισμού ακτίνων X, για τον προσδιορισμό της περιεκτικότητας τους σε  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{SO}_3$ . Για την πραγματοποίηση των αναλύσεων προαπαιτείται βαθμονόμηση του οργάνου, δηλαδή κατασκευή καμπύλης για κάθε οξείδιο, που συσχετίζει τη μετρούμενη ένταση της ακτινοβολίας φθορισμού με τη συγκέντρωση του οξειδίου στο δείγμα. Κατόπιν, βάσει των καμπυλών αυτών, οι μετρούμενες εντάσεις από το υπό ανάλυση δείγμα μετατρέπονται σε συγκέντρωση οξειδίων που είναι και το τελικό αποτέλεσμα της ανάλυσης. Η χημική ανάλυση που προέκυψε φαίνεται στον Πίνακα 2.1.

**Πίνακας 2.1**  
Χημική Ανάλυση Τεφρών

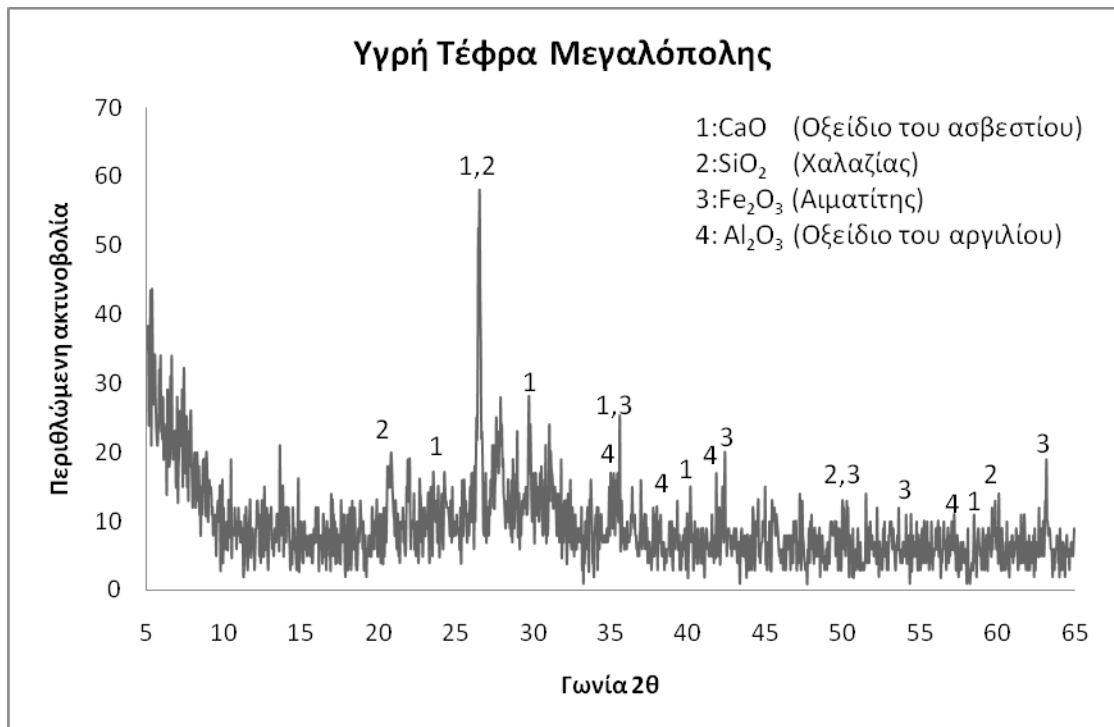
<b>% Οξείδιο</b>	<b>Υ.Τ. Μεγαλόπολης</b>	<b>Ι.Τ. Μεγαλόπολης</b>	<b>Ι.Τ. Καρδιάς</b>
<b>SiO<sub>2</sub></b>	41,69	40,90	26,58
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	14,07	14,47	12,58
<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	8,47	10,62	5,35
<b>CaO</b>	24,56	22,91	44,72
<b>MgO</b>	4,10	4,52	3,58
<b>K<sub>2</sub>O</b>	1,79	0,90	0,60
<b>Na<sub>2</sub>O</b>	0,00	0,00	0,28
<b>P<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>	0,44	0,49	0,00
<b>SO<sub>3</sub></b>	4,31	4,99	5,15
<b>LOI</b>	7,55	0,6	3,98

Από τις χημικές αναλύσεις που φαίνονται στον πίνακα 2.1 φαίνεται ήδη η διαφοροποίηση των τριών τεφρών μεταξύ τους. Οι τέφρες Μεγαλόπολης (IT και YT) έχουν ένα πολύ υψηλό ποσοστό SiO<sub>2</sub> (μεγαλύτερο από 40%), ενώ η IT Καρδιάς παρουσιάζει υψηλό ποσοστό CaO μεγαλύτερο του 40%. Σημαντική διαφοροποίηση εμφανίζεται και στην απώλεια πύρωσης (LOI) όπου η YT Μεγαλόπολης παρουσιάζει με διαφορά το μεγαλύτερο ποσοστό. Η ανομοιογένεια των τεφρών θα οδηγήσει σε διαφοροποιήσεις στις συνθέσεις.

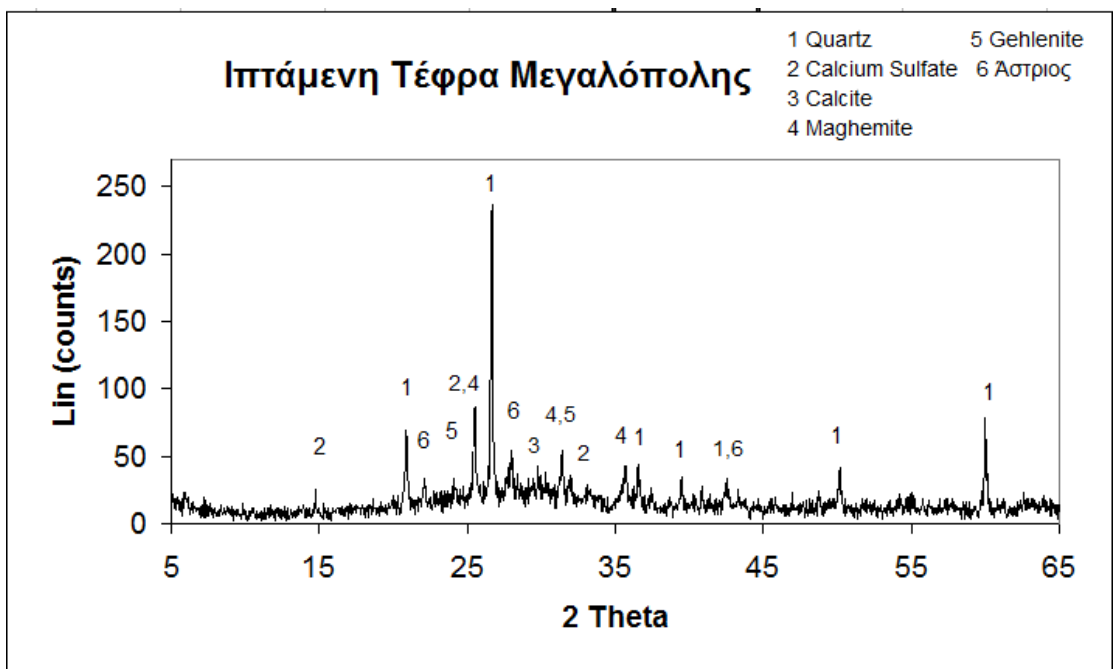
#### **2.2.2.2. Ορυκτολογική Ανάλυση**

Για τον εντοπισμό των κύριων ορυκτολογικών φάσεων σε κρυσταλλική μορφή χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος της περίθλασης με ακτίνες X. Για το σκοπό αυτό χρησιμοποιήθηκε το περιθλασίμετρο ακτίνων X της Siemens τύπου D 5000, που βρίσκεται στο Πολυτεχνείο στη Σχολή Χημικών Μηχανικών, εφοδιασμένο με λυχνία CuKα<sub>1</sub> (λ= 1,5405 Å) και φίλτρο Ni και συνθήκες μέτρησης 30kV, 10mA, εύρος σάρωσης 5 έως 65 ° σε γωνία 2θ και βήμα σάρωσης 0,02 °/sec για όλα τα δείγματα. Η ταυτοποίηση των ορυκτολογικών φάσεων των εξεταζόμενων δειγμάτων πραγματοποιήθηκε με χρήση του ειδικού software του οργάνου. Τα ακτινοδιαγράμματα των τεφρών παρατίθενται στα σχήματα 2.1., 2.2. και 2.3.

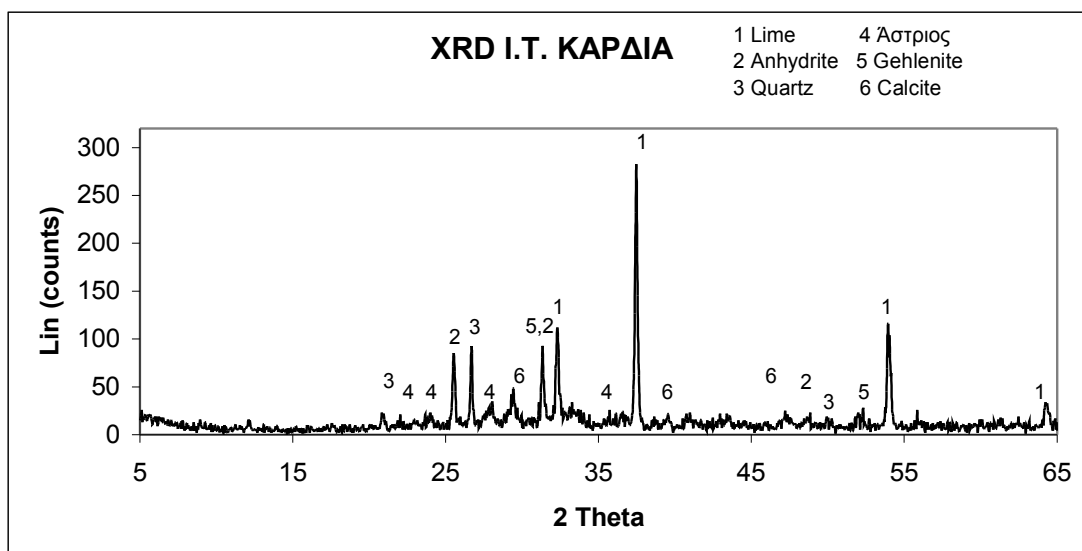
Η μεγαλύτερη διαφορά που εμφανίζεται στις ορυκτολογικές αναλύσεις των τριών τεφρών βρίσκεται στην κρυσταλλική φάση του οξειδίου του ασβεστίου. Ο βασικότερος φορέας ασβεστίου στην τεχνολογία του τσιμέντου είναι το ανθρακικό ασβέστιο. Στα πλαίσια της παρούσας εργασίας είναι επιθυμητό, με την προσθήκη τέφρας στο μίγμα των πρώτων υλών, να μειωθεί το ποσοστό του ανθρακικού ασβεστίου CaCO<sub>3</sub> (το οποίο κατά την έψηση ελευθερώνει CO<sub>2</sub>) και να αντικατασταθεί με οξείδιο του ασβεστίου CaO.



*Σχήμα 2.1. Ακτινοδιάγραμμα Υγρής Τέφρας Μεγαλόπολης*



*Σχήμα 2.2. Ακτινοδιάγραμμα Ιπτάμενης Τέφρας Μεγαλόπολης*



Σχήμα 2.3. Ακτινοδιάγραμμα Ιπτάμενης Τέφρας Καρδιάς

Φαίνεται παραπάνω ότι οι YT Μεγαλόπολης και IT Καρδιάς περιέχουν οξείδιο του ασβεστίου (η IT Καρδιάς περιέχει και ασβεστίτη) ενώ η IT Μεγαλόπολης περιέχει ασβεστίτη και θευκό ασβέστιο.

Από τα παραπάνω προκύπτει ότι ενδέχεται η YT Μεγαλόπολης να έχει την καλύτερη συμπεριφορά ως συστατικό φαρίνας τσιμέντου καθώς περιέχει ήδη ελεύθερο CaO έτοιμο προς αντίδραση.

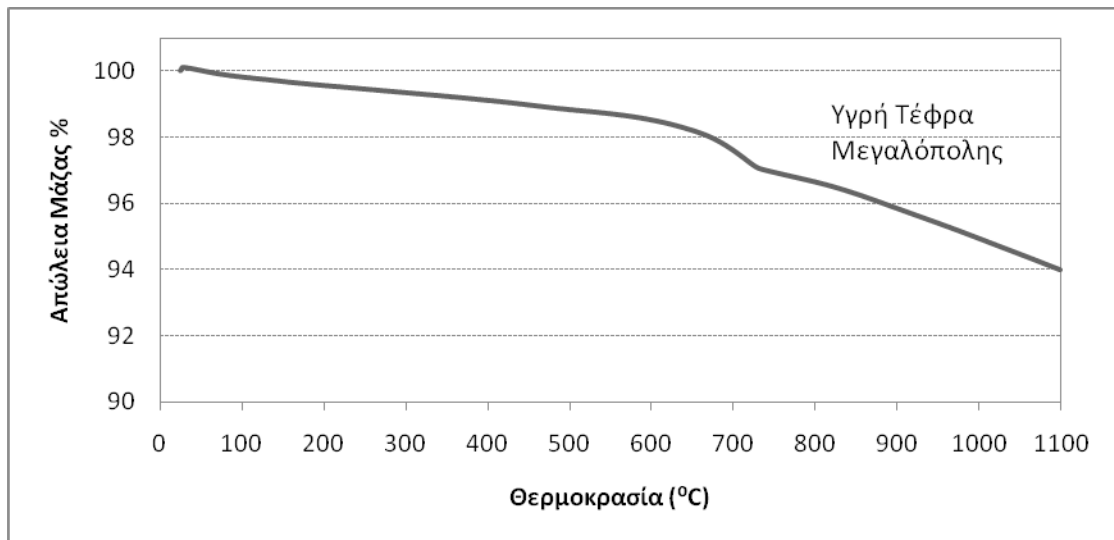
Οι βασικότερες ορυκτολογικές φάσεις του ανθρακικού ασβεστίου είναι αυτές του ασβεστίτη ( $\text{CaCO}_3$ ) που κρυσταλλώνεται στο εξαγωνικό σύστημα και έχει ειδικό βάρος  $2.7\text{g/cm}^3$ .

### 2.2.2.3. Θερμική Ανάλυση

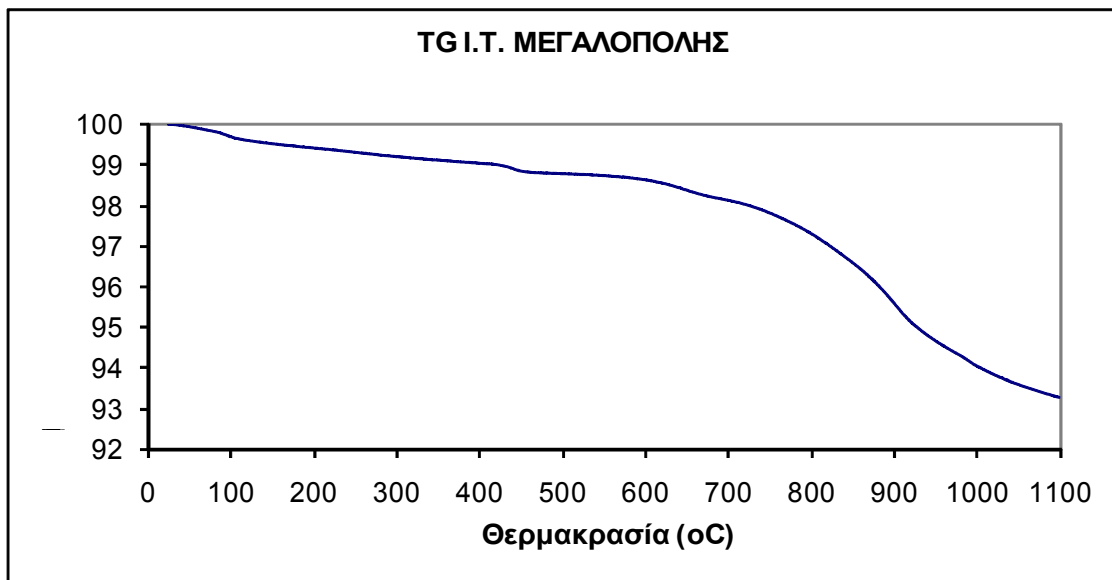
Η καταγραφή της μεταβολής της μάζας των εξεταζόμενων δειγμάτων κατά τη θέρμανση τους, πραγματοποιήθηκε με τη μέθοδο της θερμικής βαρυτομετρικής ανάλυσης χρησιμοποιώντας το όργανο TGA/SDTA 851 της METTLER TOLEDO. Οι συνθήκες εφαρμογής της μεθόδου ήταν οι εξής:

- Εισαγωγή των δειγμάτων, βάρους 50-70mg, σε χωνευτήριο πλατίνας με χωρητικότητα 70μL.
- Θερμική κατεργασία στην περιοχή από 25 °C έως 1100°C με σταθερό βήμα ανόδου της θερμοκρασίας 10°C/min.
- Αποφυγή ενανθράκωσης των δειγμάτων από τον ατμοσφαιρικό αέρα χρησιμοποιώντας άζωτο παροχής 50ml/min, ως αδρανές αέριο.

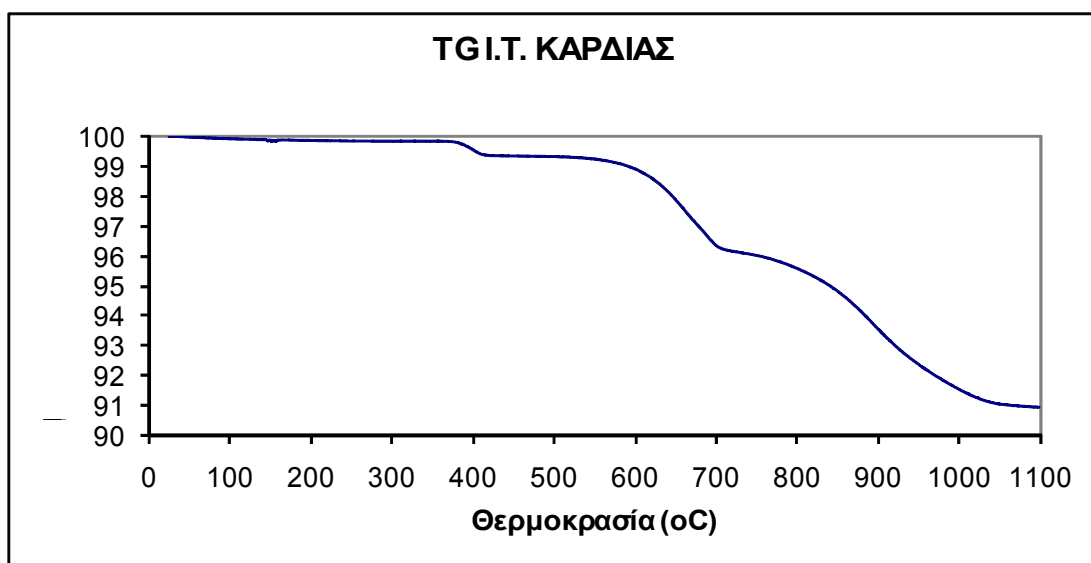
Στα σχήματα 2.4. – 2.6. αποδίδονται διαγραμματικά οι καμπύλες της θερμικής βαρυτομετρικής (TG) των δειγμάτων.



Σχήμα 2.4. TG καμπύλη δείγματος Υγρής Τέφρας Μεγαλόπολης



Σχήμα 2.5. TG καμπύλη δείγματος Ιπτάμενης Τέφρας Μεγαλόπολης

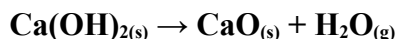


Σχήμα 2.6. TG καμπύλη δείγματος Ιπτάμενης Τέφρας Καρδιάς

Βάσει των παραπάνω καμπυλών TG προκύπτει ότι τα δείγματα Ι.Τ. εμφανίζουν ομοιότητες ως προς τη μεταβολή της μάζας τους κατά την θερμική τους κατεργασία.

Συγκεκριμένα, η πρώτη απώλεια μάζας παρατηρείται στη θερμοκρασιακή περιοχή από 25 °C έως 150°C και μπορεί να αποδοθεί στην απομάκρυνση της φυσικής υγρασίας καθώς και των κρυσταλλικών νερών.

Στη θερμοκρασιακή περιοχή από 400 °C έως 550 °C καταγράφεται απώλεια μάζας η οποία θα πρέπει αποδοθεί στη διάσπαση του πορτλαντίτη σύμφωνα με την αντίδραση:



Στη θερμοκρασιακή περιοχή από 600 °C έως 950°C η απώλεια μάζας που παρατηρείται οφείλεται στη διάσπαση του ανθρακικού ασβεστίου – CaCO<sub>3</sub>, σύμφωνα με την αντίδραση:



Τέλος στη θερμοκρασιακή περιοχή από 950°C έως 1100°C παρατηρείται η διάσπαση του CaSO<sub>4</sub>.



### 2.2.3. Χαρακτηρισμός Παραδοσιακών Πρώτων Υλών

Η χημική ανάλυση των πρώτων υλών έγινε από την τσιμεντοβιομηχανία Τιτάν και πραγματοποιήθηκε με την μέθοδο φθορισμού ακτίνων X (XRF) που αναλύθηκε στο κεφάλαιο 2.2.2.1.. Τα αποτελέσματα της χημικής ανάλυσης φαίνονται στον Πίνακα 2.2.

Οι κύριες πρώτες ύλες για την σύνθεση μίας βασικής βιομηχανικής φαρίνας είναι ο ασβεστόλιθος και ένα αργιλλοπυριτικό υλικό όπως ο σχίστης. Οι υπόλοιπες πρώτες ύλες έχουν τον ρόλο διορθωτικών συστατικών που χρησιμοποιούνται σε μικροποσότητες με σκοπό να ικανοποιούν οι φαρίνες τους αντίστοιχους δείκτες. Φαίνεται από τη χημική ανάλυση ότι τα διορθωτικά υλικά, δηλαδή η πυριτική άμμος και η σιδηροπυρίτης, έχουν πολύ υψηλό ποσοστό ενός ή δύο οξειδίων και μπορούν έτσι να ρυθμίσουν κάποιο οξείδιο της φαρίνας με προσθήκη ή αφαίρεση μικρής ποσότητας.

**Πίνακας 2.2**  
Χημική Ανάλυση Πρώτων Υλών

% Οξείδιο	Ασβεστόλιθος	Άργιλος	Σιδηροπυρίτης	Πυριτική Άμμος
SiO <sub>2</sub>	1,03	64,34	1,29	91,02
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,28	18,52	0	1,03
CaO	51,47	1,92	0	0,19
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,44	5,23	98,11	0,56
MgO	2,53	0,88	0	0,62
LOI	46,78	5,84	0,47	4,88

Λόγω της ύπαρξης υψηλού ποσοστού οξειδίου του μαγνησίου στον ασβεστόλιθο, καίριο θα ήταν να αναφερθούν οι τομείς στους οποίους αυτό επιδρά :

1. Μειώνει το ιξώδες και την επιφανειακή τάση της υγρής φάσης
2. Ευνοεί την διαλυτοποίηση των C<sub>2</sub>S και fCaO στις υψηλές θερμοκρασίες και επιτρέπει τον σχηματισμό του C<sub>3</sub>S πιο γρήγορα
3. Προκαλεί διόγκωση του τσιμέντου εξαιτίας του σχηματισμού του περικόλαστου (όταν MgO >2%)
4. Αυξάνει το ποσοστό του C<sub>3</sub>S και της υγρής φάσης ενώ δεν επηρεάζει το ποσοστό σε C<sub>2</sub>S (όταν MgO <2%)
5. Προκαλεί μη σταθερότητα όγκου όταν 2% ≤ MgO ≤ 6%.



## 2.3. Σύνθεση Φαρινών

### 2.3.1. Προσδιορισμός Συνθέσεων Φαρίνας Τσιμέντου

Για τις συνθέσεις των φαρινών πραγματοποιήθηκε εργαστηριακή διερεύνηση και παρασκευή συνθέσεων φαρίνας τσιμέντου που περιέχουν στο μίγμα των πρώτων υλών τις μέγιστες δυνατές ποσότητες τεφρών. Για τον προσδιορισμό των συνθέσεων ακολουθήθηκαν όλα τα στάδια που εφαρμόζονται στη βιομηχανική πρακτική, και αφορούν τους περιορισμούς που τίθενται α) από τους κύριους δείκτες των πρώτων υλών και β) από την ορυκτολογική σύσταση των παραγόμενων κλίνκερ υπολογιζόμενων με βάση τους τύπους του Bogue.

Ο προσδιορισμός των συνθέσεων των πρώτων υλών έγινε με τη βοήθεια υπολογιστικού προγράμματος (solver του excel) με σκοπό την παραγωγή τελικών προϊόντων με την μεγαλύτερη δυνατή ακρίβεια και αξιοπιστία.

Η παρασκευή των συνθέσεων προέβλεπε την δημιουργία 2kg για κάθε φαρίνα και ομογενοποίηση των προκυπτόντων μιγμάτων. Ο έλεγχος της ομοιογένειας πραγματοποιήθηκε με τον προσδιορισμό της απώλειας πύρωσης σε διάφορα σημεία για κάθε εξεταζόμενη φαρίνα.

#### 2.3.1.1. Υπολογιστικός Προσδιορισμός Συνθέσεων Φαρίνας

Όπως αναφέρθηκε ανωτέρω, για τον υπολογιστικό προσδιορισμό των αναλογιών ανάμιξης των πρώτων υλών με τις τέφρες τηρήθηκαν όλοι οι προβλεπόμενοι περιορισμοί που τίθενται σε βιομηχανική κλίμακα και σχετίζονται τόσο με τη διατήρηση των κύριων δεικτών των πρώτων υλών εντός των προβλεπόμενων ορίων τους όσο και με την παραγωγή κλίνκερ αποδεκτής ορυκτολογικής σύστασης, η οποία προσδιορίζεται με εφαρμογή των τύπων του Bogue.

Αναφορικά με τους κύριους δείκτες των πρώτων υλών (Πυριτικός δείκτης -  $Sm$ , Αργιλικός Δείκτης -  $Am$ , Βαθμός κορεσμού σε άσβεστο -  $LSF$ , και Υδραυλικός δείκτης -  $Hm$ ), ο υπολογισμός τους πραγματοποιήθηκε με τη χρήση των σχέσεων 2.1-2.4 που παρουσιάζονται ακολούθως[1]. Στον Πίνακα 2.3 δίνονται τα συνήθη και επιθυμητά όρια που πρέπει να κυμαίνονται οι τιμές των κύριων δεικτών των πρώτων υλών.

$$LSF = \quad (2.1)$$

$$Sm = S/(A+F) \quad (2.2)$$

$$Am = A/F \quad (2.3)$$

$$Hm = C/(S+A+F) \quad (2.4)$$

όπου C,S,A,F,M οι % περιεκτικότητες των  $CaO$ ,  $SiO_2$ ,  $Al_2O_3$ ,  $Fe_2O_3$  και  $MgO$  αντίστοιχα στο μίγμα πρώτων υλών (φαρίνα).

**Πίνακας 2.3**

Συνήθη και επιθυμητά όρια κύριων δεικτών

Κύριοι Δείκτες Πρώτων Υλών	$LSF$	$Sm$	$Am$	$Hm$
Συνήθη όρια	0,66 – 1,02	1,9 – 3,2	1,3 – 2,5	1,7 – 2,3
Επιθυμητά όρια	0,92 – 0,96	2,3 – 2,7	1,3 – 1,7	~2

### 2.3.1.2. Επιλογή Συνθέσεων Φαρίνας

Για την σύνθεση των τεσσάρων φαρινών της παρούσας εργασίας τέθηκαν οι παρακάτω συγκεκριμένες τιμές των δεικτών που ήταν ίδιες για κάθε φαρίνα:

**Πίνακας 2.4**

Τιμές δεικτών για την σύνθεση φαρινών

Κύριοι Δείκτες Πρώτων Υλών	LSF	Sm	Am	Hm
Τιμές	0,96	2,19	1,7	1,98

Έτσι, με τους παραπάνω προσδιορισμούς και με στόχο να επιτευχθεί η μέγιστη υποκατάσταση πρώτων υλών από την YT της εκάστοτε φαρίνας προέκυψαν από το solver του προγράμματος excel οι παρακάτω συνθέσεις φαρινών.

**Πίνακας 2.5**

Συνθέσεις Φαρινών

Πρώτη Ύλη	Φαρίνα Αναφοράς	Φαρίνα με IT Μεγαλόπολης	Φαρίνα με IT Καρδιάς	Φαρίνα με YT Μεγαλόπολης
Ασβεστόλιθος	78,38%	73,67%	58,53%	70,72%
Άργιλος	20,65%	9,72%	0,27%	4,40%
Σιδηροπυρίτης	0,97%	0,03%	0,56%	0,01%
Πυριτική Άμμος	0%	1,58%	6,63%	1,87%
Τέφρα	0%	15%	34%	23%

Από την σύνθεση φαρινών του πίνακα 2.5, φαίνεται αρχικά ο ρόλος των διορθωτικών υλικών που είτε δεν χρησιμοποιούνται καθόλου σε κάποιες φαρίνες ή χρησιμοποιούνται σε πολύ μικρές ποσότητες.

Ακόμη, συγκρίνοντας την φαρίνα αναφοράς με τις άλλες τρεις φαρίνες είναι προφανές ότι οι YT και IT Μεγαλόπολης αντικαθιστούν κυρίως τον άργιλο, γεγονός που ανεμένετο δεδομένου ότι ο άργιλος αποτελεί την πηγή SiO<sub>2</sub> της φαρίνας αναφοράς. Σε όλες τις περιπτώσεις των φαρινών με τέφρες βλέπουμε και μερική υποκατάσταση ασβεστόλιθου, γεγονός που μπορεί να βοηθήσει στην μείωση των εκπομπών του CO<sub>2</sub> κατά την διαδικασία της έψησης. Ενώ με την φαρίνα που περιέχει IT Καρδιάς έχουμε σχεδόν πλήρη υποκατάσταση της αργίλου και τη μεγαλύτερη υποκατάσταση σε ασβεστόλιθο σε σχέση με τις άλλες δύο συνθέσεις φαρινών με τέφρα.

Τέλος, αρκετά μεγάλο είναι το ποσοστό υποκατάστασης της IT Καρδιάς (34%) το οποίο αν και φαίνεται θετικό μπορεί να προκαλέσει δυσκολίες κατά την πορεία της πειραματικής διαδικασίας.

Σε ότι αφορά τον προσδιορισμό της ορυκτολογικής σύστασης των παραγόμενων κλίνκερ, χρησιμοποιήθηκαν οι τύποι του Bogue (σχέσεις 2.5-2.8) που αναφέρονται παρακάτω[1] και οι οποίοι συσχετίζουν την % περιεκτικότητα των κύριων ορυκτολογικών συστατικών του κλίνκερ με την % περιεκτικότητα (χωρίς όμως να λαμβάνεται υπόψη η απώλεια ύδρωσης – LOI) των τεσσάρων βασικών οξειδίων (CaO, SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> και Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) στο μίγμα των πρώτων υλών (φαρίνα).

$$C_3S=4.041C-7.6S-6.718A-1.43F$$

$$(2.5)$$

$$C_2S=2.867S-0.7544C_3S \quad (2.6)$$

$$C_3A=2.65A-1.692F \quad (2.7)$$

$$C_4AF=3.043F \quad (2.8)$$

Στο πρότυπο EN 197-1 δεν αναφέρεται κάποιος περιορισμός αναφορικά με τα όρια των τιμών των ορυκτολογικών συστατικών του κλίνκερ. Ωστόσο, στη βιομηχανική πρακτική, για την παραγωγή τσιμέντων Portland όλων των τύπων, τα όρια που επιλέγονται είναι τα εξής: C<sub>3</sub>S: 45-70%, C<sub>2</sub>S: 15-35%, C<sub>3</sub>A: 5-15% και C<sub>4</sub>AF: 5-15%.

Η επι της εκατό σύσταση των φαρινών στα βασικά οξείδια (CaO, SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> και Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) χωρίς την απώλεια πύρωσης (ignition free, i.f.) είναι περίπου ίδια και για τις τέσσερις φαρίνες και φαίνεται η δικύμανση της στον πίνακα 2.6. (κυρίως μεταξύ της φαρίνας αναφοράς και των υπολοίπων υπάρχει η διακύμανση που οφείλεται κυρίως στο ότι ο αβεστόλιθος έχει αρκετό ποσοστό οξειδίου του μαγνησιου)

**Πίνακας 2.6**

Χημική σύσταση των φαρινών (i.f.)

<b>Βασικά Οξείδια</b>	<b>% σύσταση</b>
<b>CaO</b>	63-64
<b>SiO<sub>2</sub></b>	22,3
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	6,4
<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	3,7
<b>Δευτερεύοντα Οξείδια</b>	
<b>MgO</b>	3-4

Από την χημική σύσταση των φαρινών χωρίς απώλεια πύρωσης προκύπτουν από τις σχέσεις 2.5 – 2.8 οι ορυκτολογικές φάσεις κατά Bogue όλων των φαρινών, όπως φαίνονται στον πίνακα 2.7. Βάσει αυτού του πίνακα παρατηρούμε ότι σ'όλες τις περιπτώσεις η ορυκτολογική σύσταση κατά Bogue βρίσκεται εντός των ορίων που επιλέγονται στη βιομηχανική πρακτική.

**Πίνακας 2.7**

Ορυκτολογικές φάσεις κατά Bogue των φαρινών

<b>Ορυκτολογική Φάση</b>	<b>% περιεκτικότητα (κ.β.)</b>
<b>C<sub>3</sub>S</b>	62,55
<b>C<sub>2</sub>S</b>	15,72
<b>C<sub>3</sub>A</b>	10,43
<b>C<sub>4</sub>AF</b>	11,3

### 2.3.2. Εργαστηριακή Παρασκευή Συνθέσεων Φαρίνας

Για την παρασκευή των τεσσάρων συνθέσεων φαρίνας ήταν αναγκαία η κατεργασία των πρώτων υλών. Όλες οι πρώτες ύλες τοποθετήθηκαν στο πυριατήριο στους 105°C με σκοπό την ξήρανσή τους, δηλαδή την απομάκρυνση της φυσικής τους υγρασίας.

Στη συνέχεια κρίθηκε αναγκαίο να αποκτήσουν την ίδια κοκκομετρία. Για τον σκοπό αυτό οι πρώτες ύλες λειοτριβήθηκαν με τη χρήση δονητικού λειοτριβητή πεπιεσμένου αέρα της εταιρίας Labtechnics. Για τον επαρκή έλεγχο της λεπτότητας του υλικού ήταν απαραίτητη η διακοπή της λειοτριβήσης ανά τακτά χρονικά διαστήματα και ο προσδιορισμός της λεπτότητας σε κόσκινο των 90μm. Ο προσδιορισμός του υπολείμματος στο κόσκινο των 90μm πραγματοποιήθηκε με κοσκίνιση προζυγισμένης ποσότητας υλικού στο χέρι, υποβοηθούμενη από πινέλο. Η τελική λεπτότητα των πρώτων υλών προσδιορίστηκε με χρήση κόσκινων τα οποία εμφάνισαν υπόλειμμα στα 90μm περίπου 15%, όπως ήταν επιθυμητό.

Η παρασκευή των εξεταζόμενων συνθέσεων φαρίνας πραγματοποιήθηκε λαμβάνοντας υπόψη τα ποσοστά συμμετοχής των πρώτων υλών που παρουσιάστηκαν στον πίνακα 2.5. Οι πρώτες ύλες προομογενοποιήθηκαν με τη βοήθεια πλαστικής σακούλας και κατόπιν αναμίχθηκαν προς πλήρη ομογενοποίησή τους σε εργαστηριακό σφαιρόμυλο χωρίς αλεστικά σώματα για να μην επηρεαστεί η κοκκομετρία τους.

Ο έλεγχος της ομοιογένειας του μίγματος των πρώτων υλών πραγματοποιήθηκε με τη συνήθη μέθοδο δειγματοληψίας κόνεων (1g) και υπολογισμό της απώλειας πύρωσής τους στους 1000°C για 1h. Η διαδικασία που ακολουθήθηκε περιγράφεται ακολούθως:

Συλλέχθηκαν δύο τυχαία δείγματα φαρίνας από διάφορα σημεία συνολικής ποσότητας 1,0000±0,0010g το καθένα και τοποθετήθηκαν σε προζυγισμένα χωνευτήρια, τα οποία μεταφέρθηκαν στο φούρνο σε θερμοκρασία 1000°C, όπου παρέμειναν για 1h και στη συνέχεια τοποθετήθηκαν σε ξηραντήρα. Μετά την ψύξη των δειγμάτων σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, πραγματοποιήθηκε ζύγισή τους. Ακολούθησε επανατοποθέτησή των δειγμάτων στο φούρνο για 15 λεπτά και εκ νέου ζύγισή τους μετά την ψύξη τους σε ξηραντήρα. Σε περίπτωση μη ύπαρξης ουσιαστικής μεταβολής της μάζας του δείγματος από την προηγούμενη ζύγιση, χρησιμοποιούταν η νέα τιμή της, διαφορετικά γινόταν επανάληψη του τελευταίου βήματος. Η απώλεια πύρωσης (Α.Π.) του κάθε δείγματος υπολογίζεται από τη σχέση 2.9:

$$ΑΠ = (mbb - mab) / mbb \quad (2.9)$$

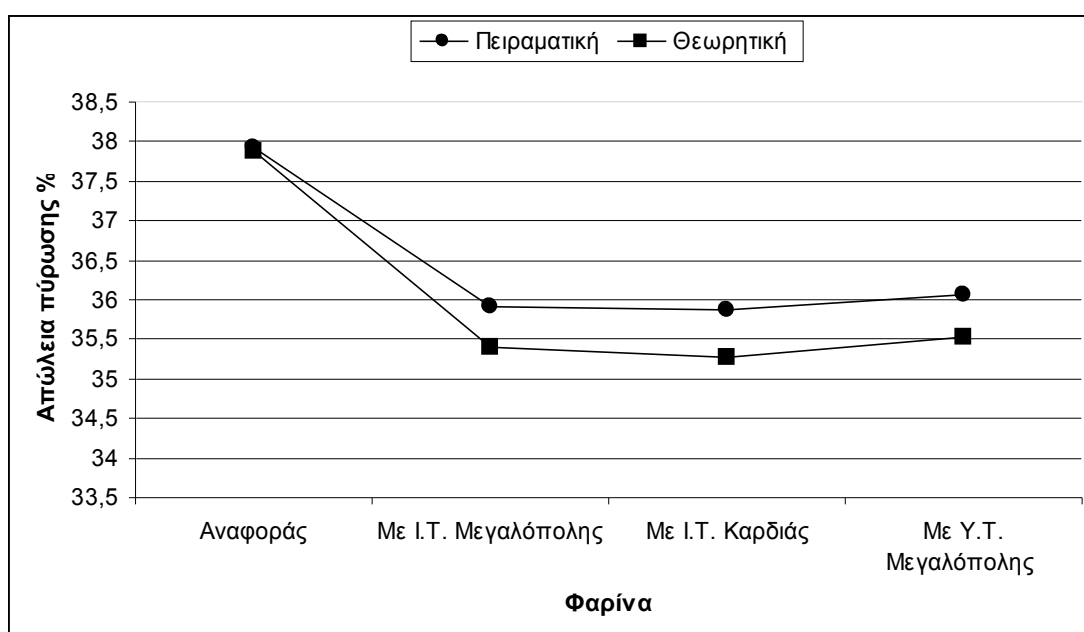
Όπου, mbb: η μάζα του δείγματος προ της πύρωσης

mab: η μάζα του δείγματος μετά την πύρωση

Ως απώλεια πύρωσης της φαρίνας λαμβάνεται ο μέσος όρος δύο μετρήσεων, ενώ η διαδικασία της ομογενοποίησης θεωρείται επιτυχημένη εάν οι μετρηθείσες απώλειες πύρωσης των δύο δειγμάτων δεν διαφέρουν περισσότερο από 1%.

**Πίνακας 2.8**  
 Προσδιορισμός Απώλειας Πύρωσης (θεωρητικής και πραγματικής)

Συνθέσεις Φαρινών	ΑΠΩΛΕΙΑ ΠΥΡΩΣΗΣ	
	Πειραματική απώλεια πύρωσης (%κ.β.) (μέσος όρος δύο μετρήσεων)	Θεωρητική απώλεια πύρωσης (%κ.β.)
Αναφοράς	37,92	37,88
Με Ι.Τ. Μεγαλόπολης	35,91	35,41
Με Ι.Τ. Καρδιάς	35,87	35,28
Με Υ.Τ. Μεγαλόπολης	36,07	35,52



Σχήμα 2.7 Διαγραμματική απεικόνιση απώλειας πύρωσης

Από τα αποτελέσματα του προσδιορισμού της απώλειας πύρωσης πιστοποιήθηκε η επάρκεια της ομοιογένειας των εξεταζόμενων συνθέσεων.

Ήδη από τις παραπάνω τιμές απώλειας πύρωσης παρατηρείται ότι οι φαρίνες που περιέχουν τέφρες στη σύστασή τους εμφανίζουν μικρότερα ποσοστά απωλειών πύρωσης, με διαφορά της τάξης του 2%, σε σχέση με τη φarina αναφοράς.

Οι παραπάνω απώλειες οφείλονται κυρίως στη διάσπαση των ανθρακικών με αποτέλεσμα την εκπομπή CO<sub>2</sub> στην ατμόσφαιρα την κύρια αιτία του φαινομένου του θερμοκηπίου.

## 2.4. Επιλογή Θερμοκρασίας Έψησης

### 2.4.1. Περιγραφή Διαδικασίας Έψησης

Η μελέτη της πορείας της έψησης των παραγόμενων φαρινών έγινε στο ακόλουθο θερμοκρασιακό εύρος 1350°C, 1375°C, 1400°C, 1425°C και 1450°C και για χρόνο παραμονής στο φούρνο υψηλών θερμοκρασιών 45 min.

Τα υλικά παρέμειναν στον φούρνο υψηλών θερμοκρασιών για 45min με κριτήριο να διασφαλιστεί η ολοκλήρωση των αντιδράσεων έψησης στις προαναφερθείσες θερμοκρασίες χωρίς να υπάρχει κίνδυνος υπερέψησης των εξεταζόμενων συνθέσεων.

Η προετοιμασία των προς έψηση δειγμάτων έγινε όπως παρουσιάζεται παρακάτω:

Με την προσθήκη απιονισμένου νερού σε κατάλληλη ποσότητα όλων των φαρινών (περίπου 100g ανά φαρίνα) σχηματίστηκαν κουφέτα τα όποια έπρεπε να είναι ομοιόμορφα και παρόμοιας διαμέτρου. Αυτά τα κουφέτα ξηράνθηκαν σε πυριατήριο στους 105°C για 24h.

Οι εψήσεις έγιναν με την προσθήκη αυτών των κουφέτων σε χωνευτήρια πλατίνας και την τοποθέτηση αυτών των χωνευτηρίων στον φούρνο υψηλών θερμοκρασιών για 45min στις θερμοκρασίες που προαναφέρθηκαν. Με το πέρας των 45min, τα δείγματα εξήχθησαν από τον φούρνο και ψύχθηκαν ταχέως με τη βοήθεια ψυχρού ρεύματος αέρα από μηχανικό ανεμιστήρα για την αποφυγή σχηματισμού ανεπιθύμητων ορυκτολογικών φάσεων (δηλαδή την μετάπτωση του β-C<sub>2</sub>S σε γ-C<sub>2</sub>S).

Κατόπιν τα παραγόμενα προϊόντα έψησης αποθηκεύτηκαν σε σακουλάκια πολυαιθυλενίου, τα οποία σφραγίστηκε ερμητικά προς αποφυγή επαφής των προϊόντων έψησης με τον ατμοσφαιρικό αέρα και την υγρασία.

## 2.4.2. Προσδιορισμός Τιμών fCaO

Το κριτήριο για την αξιολόγηση της διαδικασίας της έψησης είναι το ποσοστό της ελευθέρως ασβέστου (fCaO) που δεν αντέδρασε με κάποια από τα ορυκτολογικά συστατικά των παραγόμενων προϊόντων στις προαναφερθείσες θερμοκρασίες έψησης. Ο προσδιορισμός της fCaO έγινε σύμφωνα με το πρότυπο ASTM C 114-03, ακολουθώντας την εξής διαδικασία:

Με χρήση σιφωνίου εκροής παραλήφθηκαν 50ml αιθυλενογλυκόλης και μεταφέρθηκαν σε ποτήρι ζέσεως των 250 ml. Κατόπιν, με χρήση θερμαντικής εστίας η θερμοκρασία της αιθυλενογλυκόλης σταθεροποιήθηκε στους 80°C. Μετά την επίτευξη της επιθυμητής θερμοκρασίας, τέθηκε σε λειτουργία ο μαγνητικός αναδευτήρας και ζυγίστηκαν  $0,5000 \pm 0,0010$ g λειοτριβημένου κλίνκερ που προστέθηκαν στην αιθυλενογλυκόλη άμεσα, έτσι ώστε να αποφευχθεί η παρατεταμένη επαφή του κλίνκερ με τον ατμοσφαιρικό αέρα.

Ακολούθησε ανάδευση του συστήματος για  $5 \pm 1$  min. Στη συνέχεια, πραγματοποιήθηκε διήθηση του διαλύματος υπό κενό σε γυάλινη συσκευή Buchner με ηθμό λευκής ταινίας, και έκπλυση του ηθμού με επιπλέον 30ml αιθυλενογλυκόλης. Στο διήθημα προστέθηκε δείκτης κυανού της βρωμοθυμόλης (αλκοολικό διάλυμα 0,1-0,5% κ.ο.) και το διάλυμα χρωματίστηκε έντονο μπλε. Τέλος, το διάλυμα τιτλοδοτήθηκε με πρότυπο διάλυμα HCl, κανονικότητας 0,1N σε συσκευή ανάδευσης με μαγνητικό αναδευτήρα, μέχρι το χρώμα του διαλύματος να μεταβληθεί σε πράσινο ελαιώδες .

Η επί τοις εκατό περιεκτικότητα του κλίνκερ σε ελευθέρως άσβεστο (fCaO) υπολογίστηκε από τη σχέση (2.10):

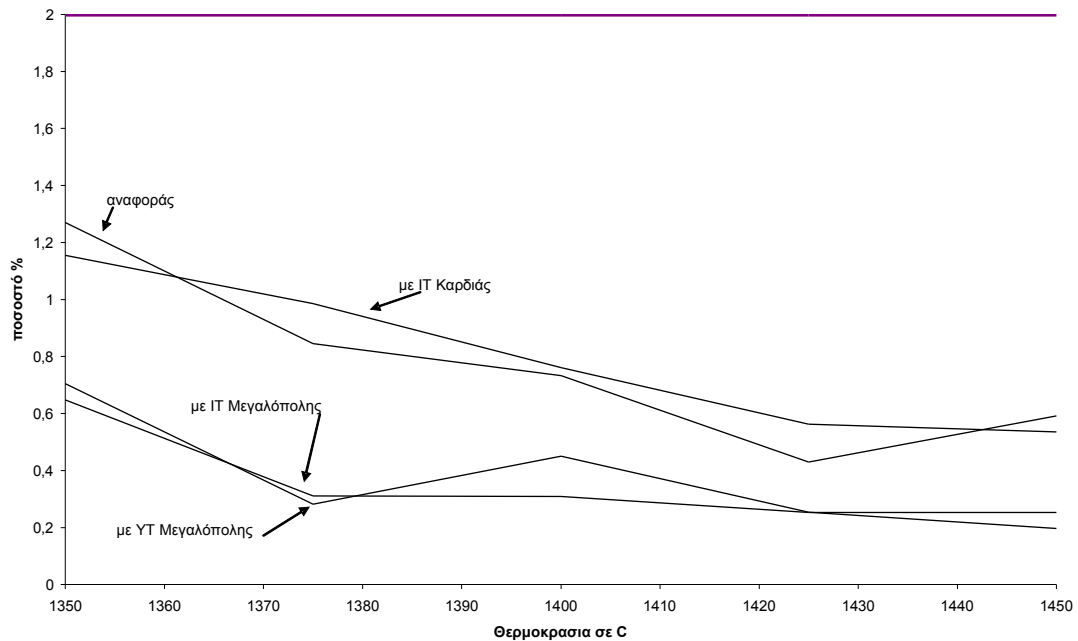
$$\%fCaO = 0,282(V_{\delta, HCl} / m_{\delta, \epsilon\gamma}) \quad (2.10)$$

Όπου,  $V_{\delta, HCl}$ : όγκος διαλύματος HCl κανονικότητας 0,1N που καταναλώθηκε (σε ml)  
 $m_{\delta, \epsilon\gamma}$ : η μάζα του δείγματος κλίνκερ (σε g)

**Πίνακας 2.9**

Τιμές Ελευθέρως Ασβέστου των Προϊόντων Έψησης

Θερμοκρασία °C	1350	1375	1400	1425	1450
Αναφοράς	1,27	0,846	0,733	0,43	0,592
Με IT Μεγαλόπολης	0,705	0,282	0,451	0,254	0,197
Με IT Καρδιάς	1,155	0,986	0,761	0,563	0,536
Με YT Μεγαλόπολης	0,648	0,311	0,309	0,253	0,253



Σχήμα 2.8 Διαγραμματική απεικόνιση ελευθέρως ασβέστου

## 2.5. Παρασκευή τσιμέντου και τσιμεντόπαστων

### Παρασκευή τσιμέντου

Από τον πίνακα 2.9 παρατηρείται ότι ήδη στους 1350 °C η ελευθέρως ασβέστος είναι μικρότερη του 2% και ιδιαίτερα στην περίπτωση κλίνκερ με τέφρες από τον ΑΗΣ Μεγαλόπολης. Η έψηση πραγματοποιήθηκε στους 1400 °C όπου η ελευθέρως ασβέστος είναι μικρότερη από 0.8% και μικρότερη των 1450 °C που είναι η θερμοκρασία κλινκεροποίησης.

Σε θερμοκρασία 1400 °C έγινε η έψηση της συνολικής ποσότητας από κάθε φαρίνα περίπου 2kg η καθένα. Ενώ στη συνέχεια το κλίνκερ που προέκυψε συναλέστηκε με 5% w/w με γύψο μέχρι να έχω λιγότερο από 5% υπόλειμμα από κόσκινο 90 μm.

Από το τσιμέντα που προέκυψαν κρατήθηκε 500 gr από κάθε ένα για την μελέτη ενυδάτωσης ενώ το υπόλοιπο (1 kg από το καθένα) δόθηκε στο εργαστήριο της Διεύθυνσης Έρευνας και Ποιότητας της Ανωδύμου Εταιρίας Τσιμεντών TITAN στο Καμάρι Βοιωτίας για την εξαγωγή πειραμάτων μέτρησης της αντοχής. Στο υποκεφάλαιο 2.6 που ακολουθεί παρουσιάζονται τα αποτελέσματα αυτά.

### Παρασκευή τσιμεντόπαστων

Για την μελέτη των προϊόντων και του ρυθμού ενυδάτωσης των εξεταζόμενων τσιμεντών Portland, παρασκευάστηκαν πάστες τσιμέντου με τιμή λόγου νερού/τσιμέντου (Water/Cement ratio) ίση με 0,5, σταθερή για όλα τα δείγματα.



Μετά την ανάμιξη του απιονισμένου νερού με το τσιμέντο σε ειδική διάταξη μηχανικού αναμικτήρα, τα μίγματα που προέκυψαν μορφοποιήθηκαν σε κατάλληλες μήτρες, οι οποίες διατηρήθηκαν για 24h σε χώρο με 90% υγρασία και στη συνέχεια εμβαπτίσθηκαν σε λουτρό με απιονισμένο νερό σε θερμοκρασία δωματίου. Η διακοπή της ενυδάτωσης για το σύνολο των παστών έγινε στις 2, 7, 28, και 90 ημέρες από την ημερομηνία παραγωγής τους.

Σε κάθε μια από τις παραπάνω καθορισμένες ηλικίες τα δοκίμια αποσπάστηκαν από το λουτρό. Κάθε πάστα στη συνέχεια εμβαπτίστηκε σε ακετόνη για 30 λεπτά και ακολούθως σε διαιθυλαιθέρα για άλλα 30 λεπτά. Ακολούθησε εισαγωγή τους σε ξηραντήρα κενού για 24h έτσι ώστε να απομακρυνθεί οποιαδήποτε περίσσεια φυσικής υγρασίας.

Ποσότητα από την καρδιά κάθε δείγματος λειοτριβήθηκε προς παραλαβή σκόνης που να διέρχεται από το κόσκινο των 125 $\mu$ m και οδηγήθηκε για εξέταση σε ανάλυση με τη μέθοδο περίθλασης ακτίνων X (X-Ray Diffraction – XRD) και θερμική ανάλυση με τη μέθοδο της βαρυτομετρικής (Thermal Gravimetric – TG) και διαφορικής βαρυτομετρικής (Differential Thermal Gravimetric – DTG) ανάλυσης. Στο υποκεφάλαιο 2.7 που ακολουθεί παρουσιάζονται τα αποτελέσματα αυτά.

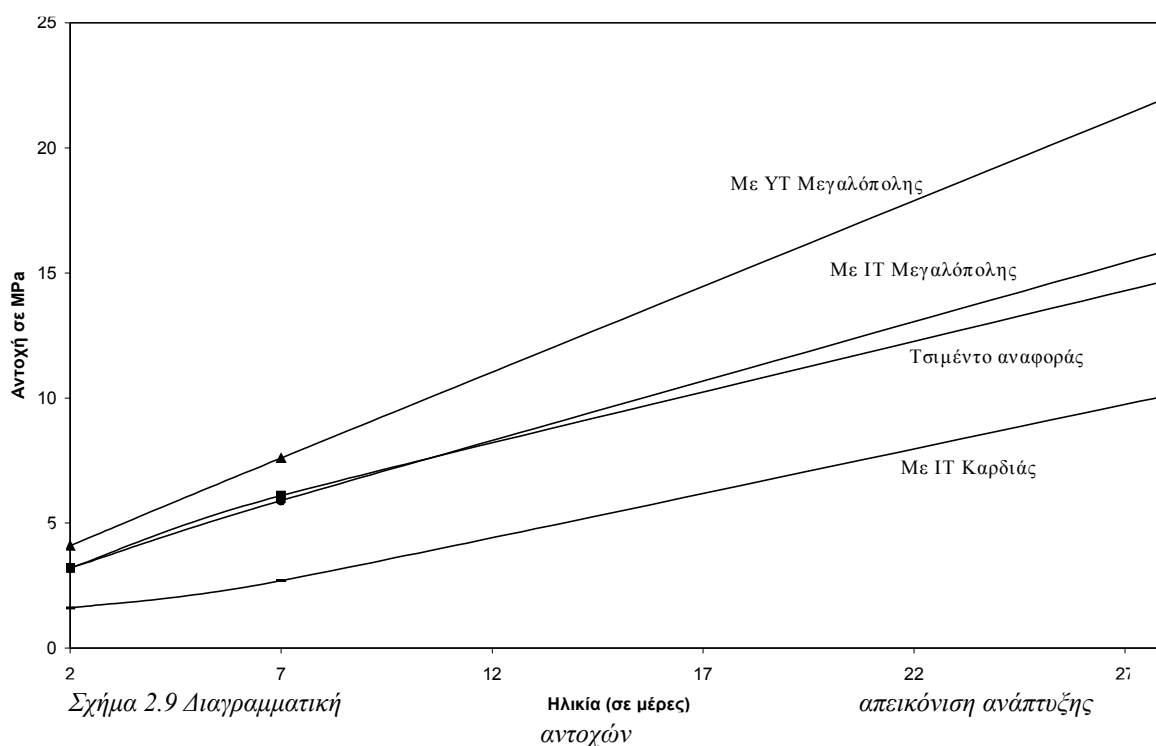
## 2.6. Μελέτη αντοχών

Η μελέτη αντοχών έγινε την διεύθυνση έρευνας και ποιότητας της ανωνύμου εταιρίας τσιμέντων ΤΙΤΑΝ στο Καμάρι Βοιωτίας και προέκυψαν τα αποτελέσματα του πίνακα 2.10 και διαγραμματικά στο σχήμα 2.8. Οι αντοχές που παρουσιάζονται αφορούν αντοχές θλίψεις στις 2,7 και 28 ημέρες.

**Πίνακας 2.10**

Αντοχές σε MPa και συγκριτικές ως προς τσιμέντο αναφοράς

Ηλικία	2 ημέρες		7 ημέρες		28 ημέρες	
<b>Αναφοράς</b>	3,2	100%	6,1	100%	14,7	100%
<b>Με ΙΤ Μεγαλόπολης</b>	3,2	100%	5,9	97%	15,9	108%
<b>Με ΙΤ Καρδιάς</b>	1,6	50%	2,7	44%	10,1	69%
<b>Με ΥΤ Μεγαλόπολης</b>	4,1	128%	7,6	125%	22	150%



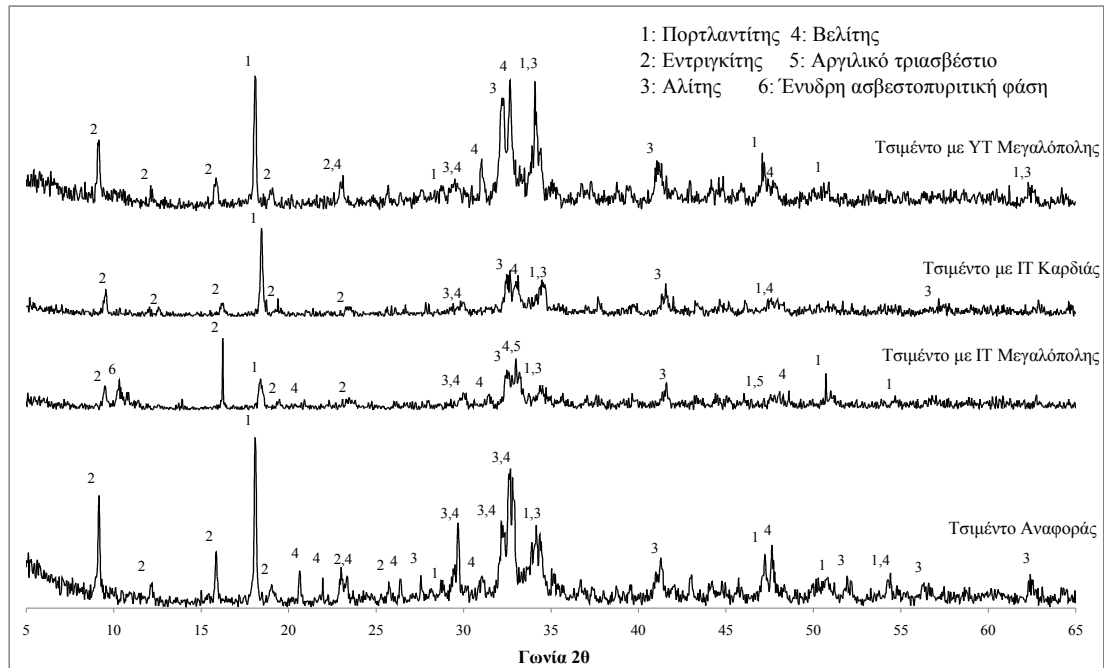
Από τα παραπάνω διαπιστώνεται ότι το τσιμέντο με ΙΤ Καρδιάς υπολείπεται σε αντοχές των υπολοίπων σε όλες τις ηλικίες. Συγκεκριμένα έχει 50% των αντοχών που έχει το τσιμέντο αναφοράς σε ηλικία 2 και 7 ημερών και περίπου 70% σε ηλικία 28 ημερών.

Ακριβώς αντίθετη περίπτωση είναι το τσιμέντο με ΥΤ Μεγαλόπολης που έχει τις μεγαλύτερες αντοχές όλων (25% υψηλότερες του τσιμέντου αναφοράς σε ηλικία 2 και 7 ημερών και περίπου 50% σε ηλικία 28 ημερών).

Το τσιμέντο με ΙΤ Μεγαλόπολης έχει παρόμοια συμπεριφορά με το αναφοράς σε ηλικία 2 και 7 ημερών και λίγο καλύτερη στις 28 ημέρες.

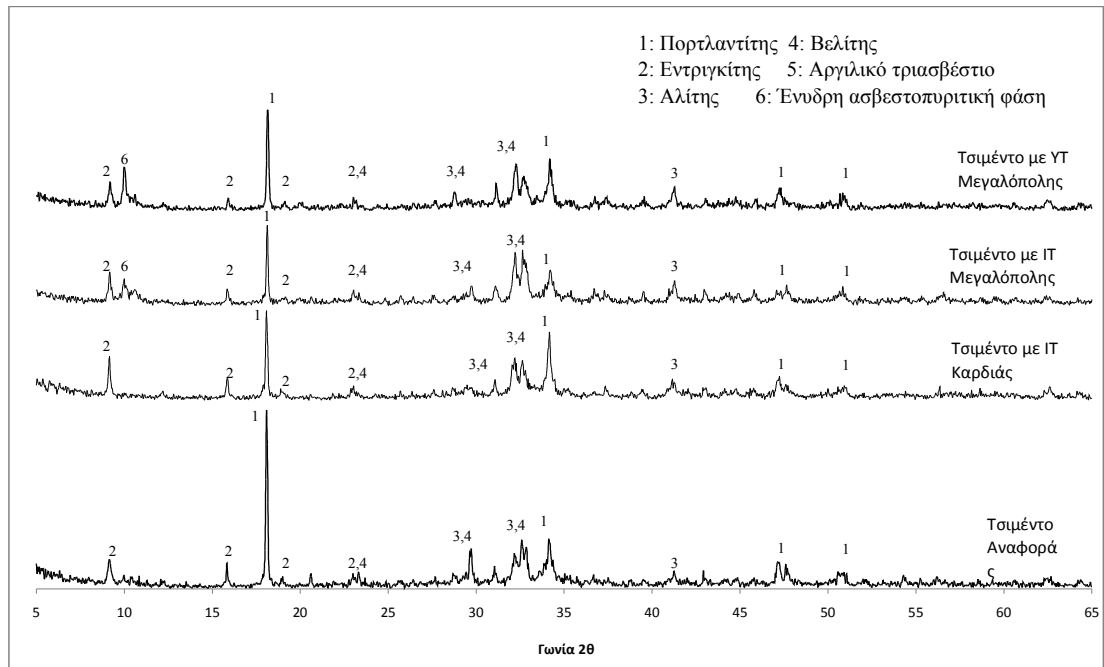
## 2.7. Μελέτη Ενυδάτωσης – Ποιοτικός Έλεγχος Προϊόντων

Για την πορεία της ενυδάτωσης θα εξεταστούν τα διαγράμματα XRD και TG – DTG.



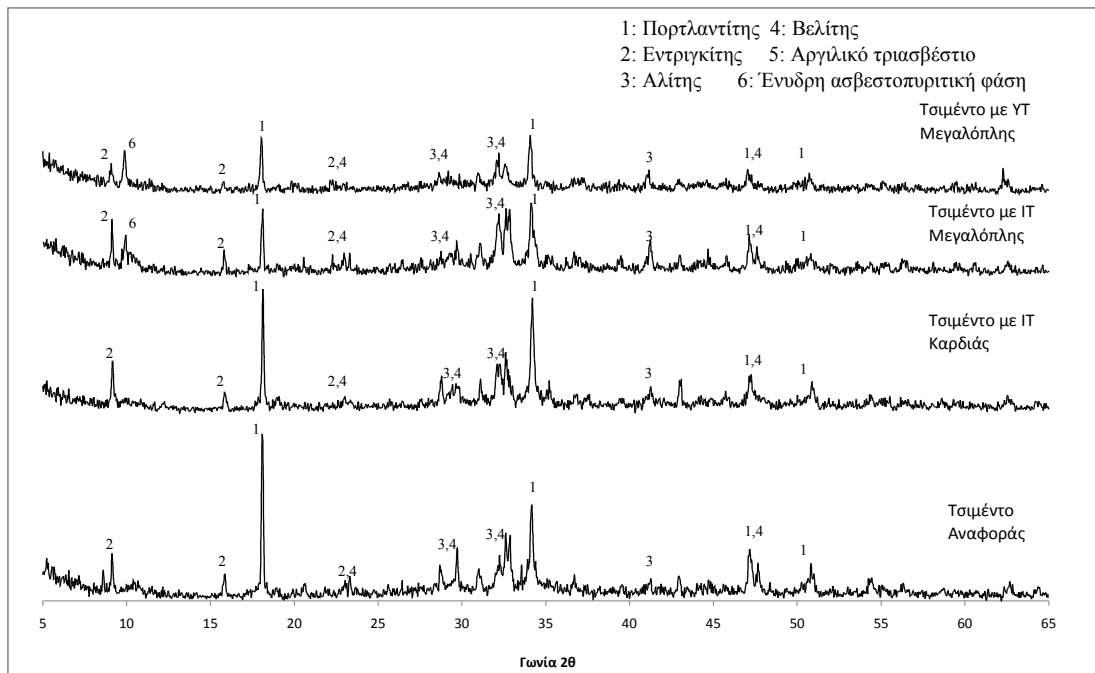
Σχήμα 2.10 XRD στις 2 Ημέρες

Στις 2 ημέρες παρατηρείται από το σχήμα 2.10 η παρουσία αρκετής ποσότητας αλίτη και βελίτη.

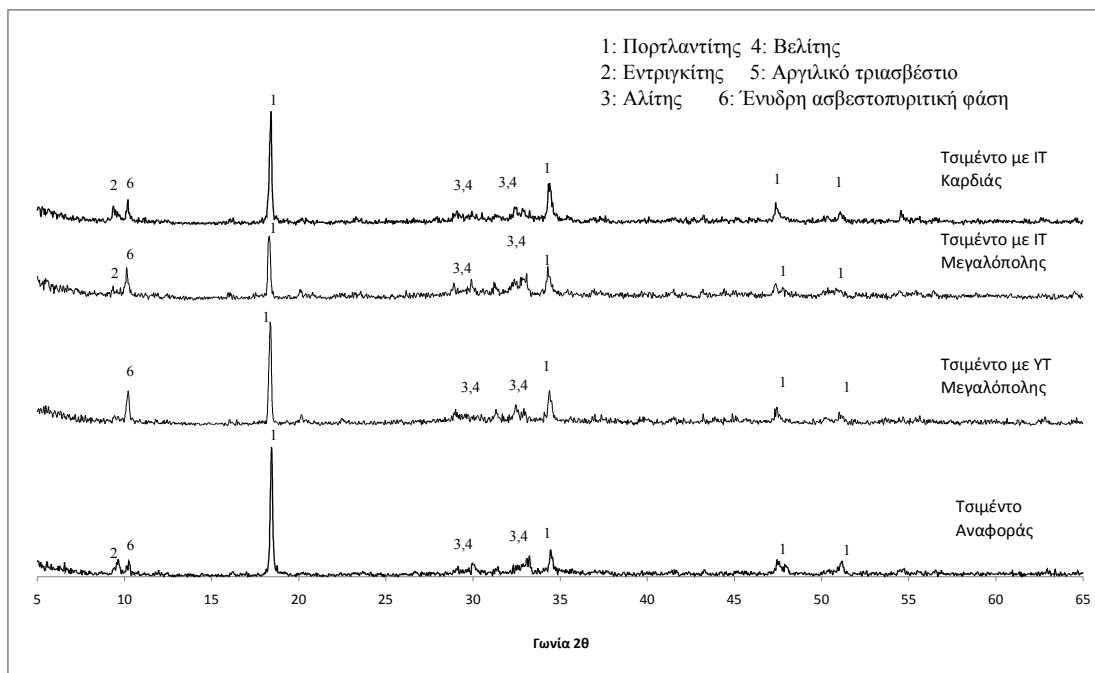


Σχήμα 2.11 XRD στις 7 Ημέρες

Από το σχήμα 2.11 διαφαίνεται η πορεία της ενυδάτωσης με μείωση της ποσότητας αλίτη και βελίτη και την αύξηση του πορτλαντίτη (πιο ψηλές κορυφές)



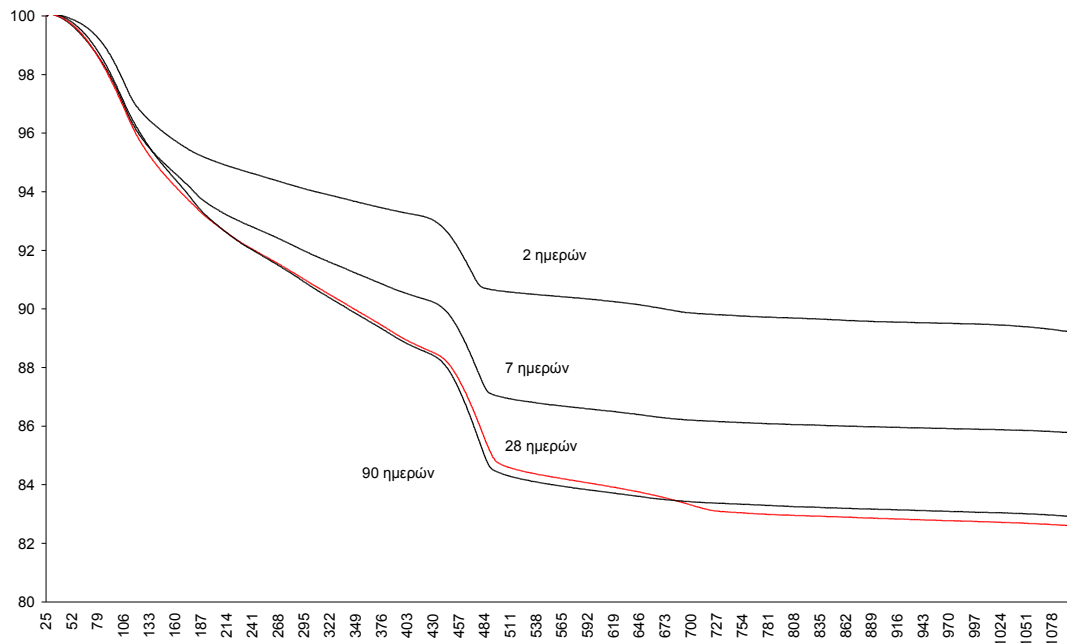
Σχήμα 2.12 XRD στις 28 Ημέρες



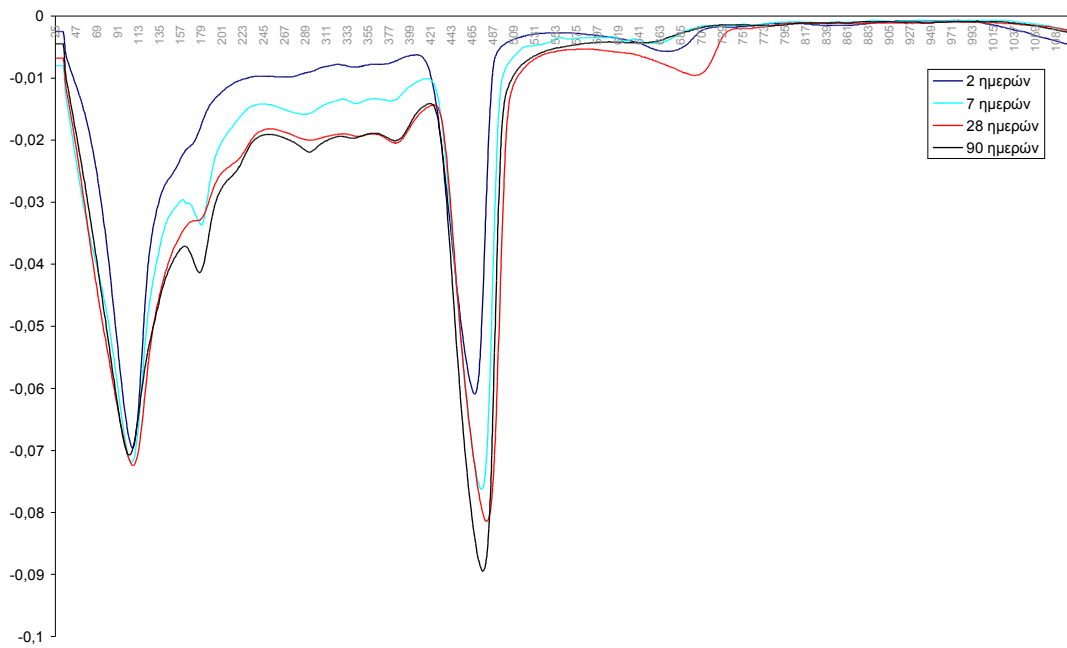
Σχήμα 2.13 XRD στις 90 Ημέρες

Από τα σχήματα 2.12 και 2.13 παρατηρείται μια ομοιογένεια μεταξύ των διαφορετικών τσιμέντων με την κατανάλωση του αλίτη και βελίτη καθώς και την παράλληλη μείωση του εντριγκίτη. Άξιο προσοχής είναι το γεγονός ότι ο πορτλαντίτης δε μειώνεται καθώς δεν υπάρχει κάποια ποζολάνη για τη δέσμευση του  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  παράλληλα ο πορτλαντίτης είναι η κύρια ουσία που δείχνει την πορεία ενυδάτωσης καθώς το C-S-H δεν είναι κρυσταλλικό.

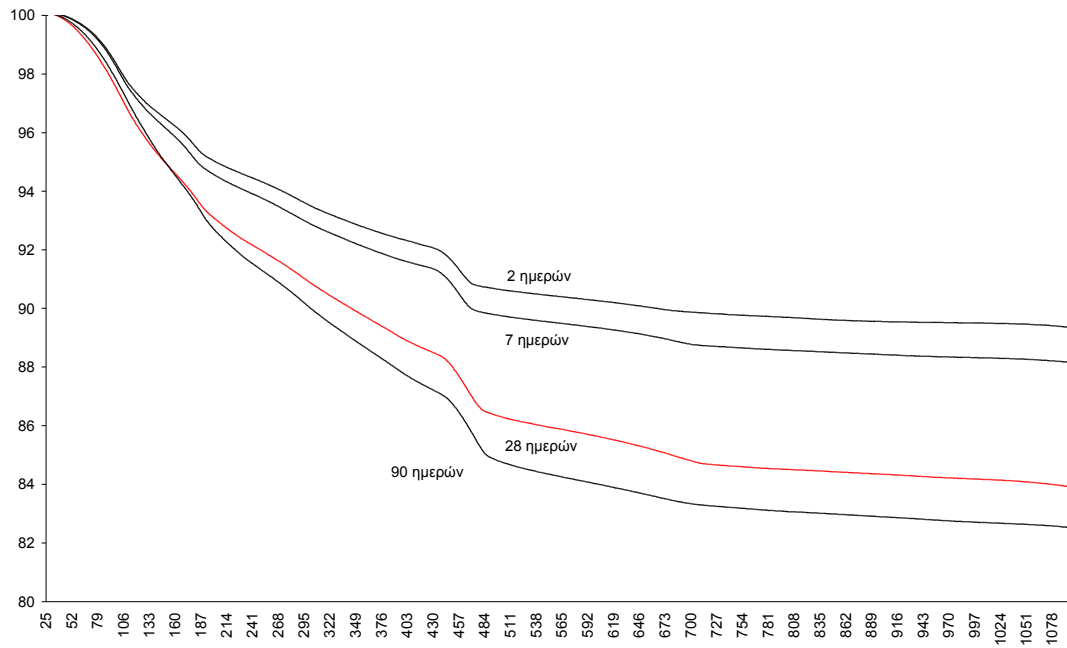
Στα σχήματα 2.14-2.21 που ακολουθούν φαίνονται τα διαγράμματα της θερμικής ανάλυσης(TG-DTG)



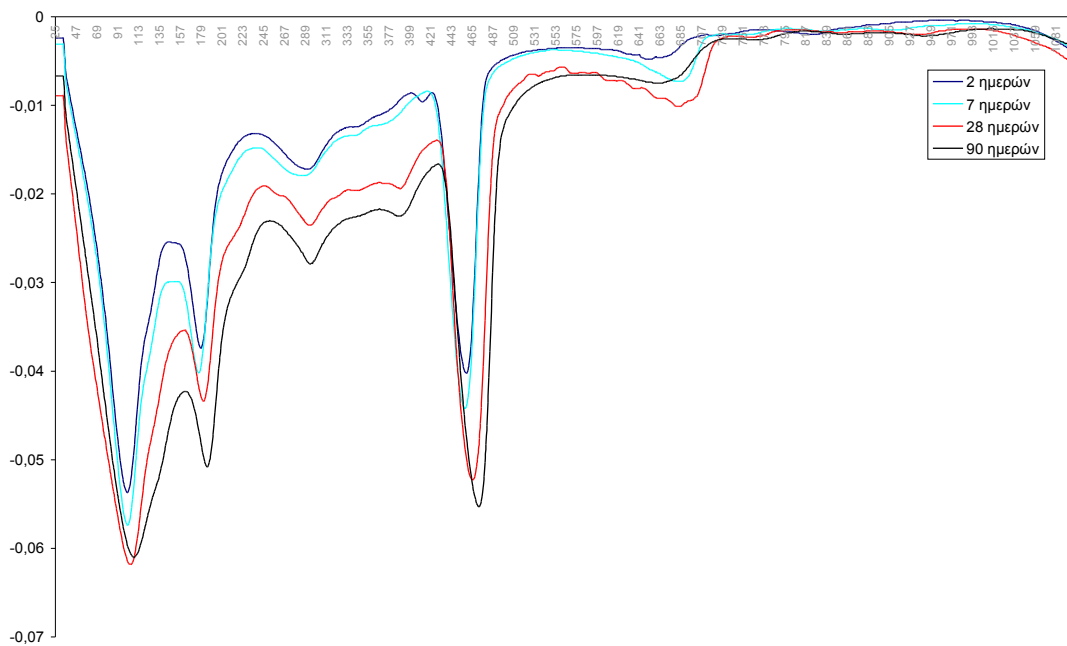
Σχήμα 2.14 TG για το τσιμέντο αναφοράς



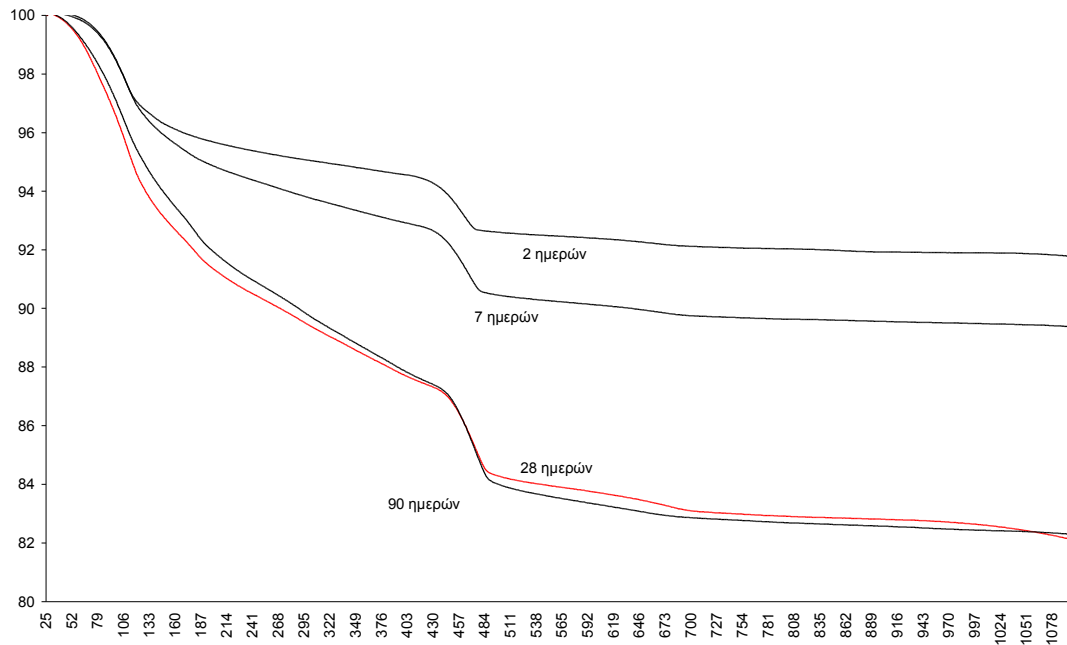
Σχήμα 2.15 DTG για το τσιμέντο αναφοράς



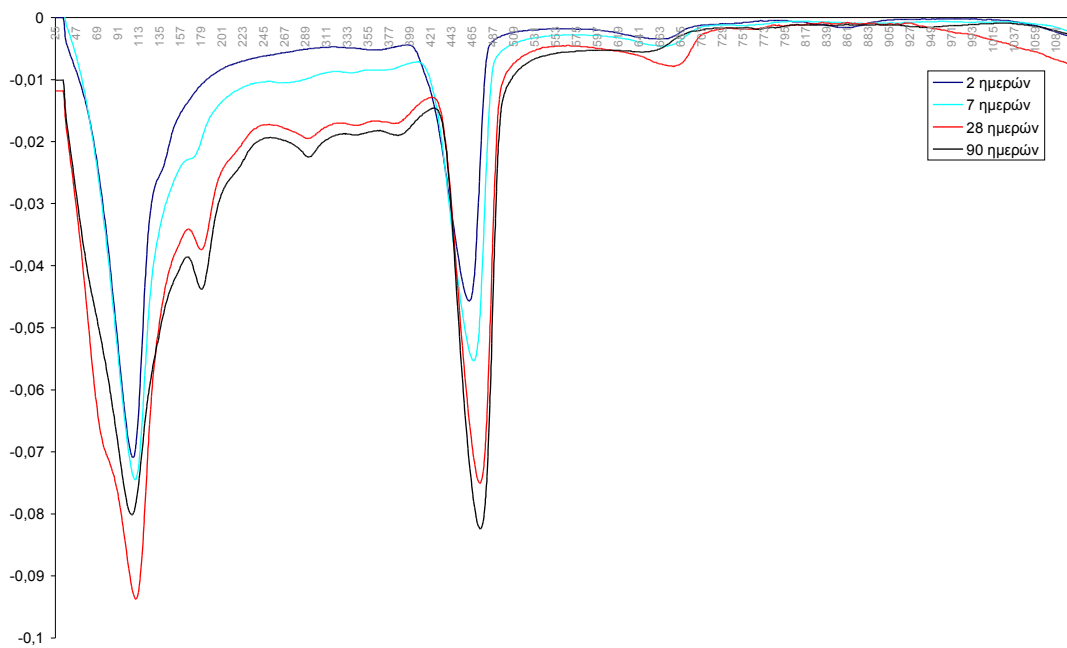
Σχήμα 2.16 TG για το τσιμέντο με IT Μεγαλόπολης



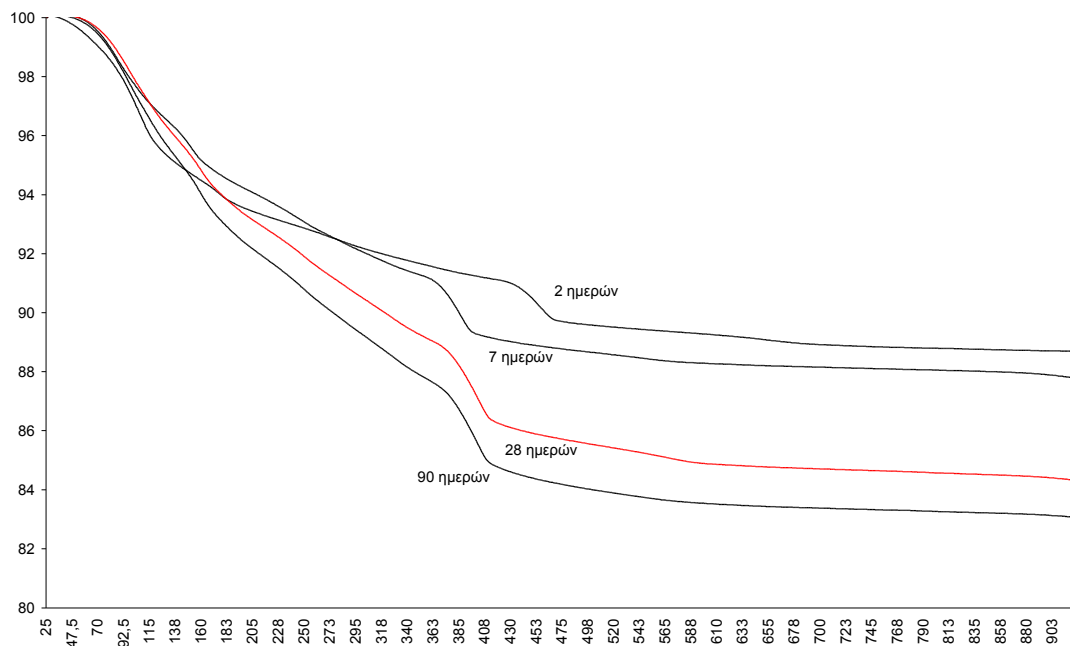
Σχήμα 2.17 DTG για το τσιμέντο με IT Μεγαλόπολης



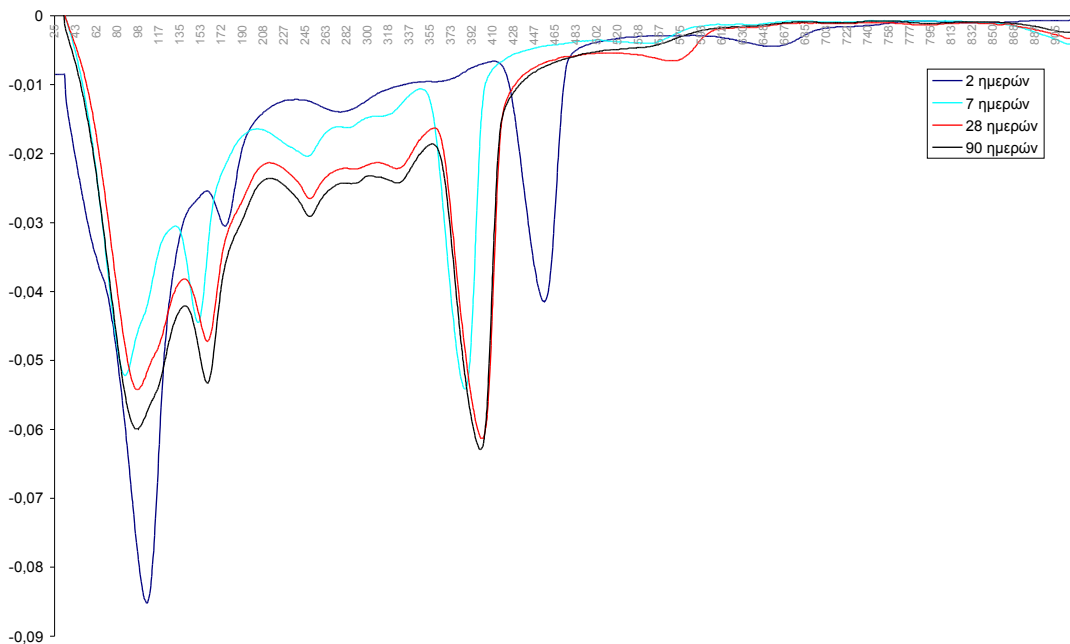
Σχήμα 2.18 TG για το τσιμέντο με IT Καρδιάς



Σχήμα 2.19 DTG για το τσιμέντο με IT Καρδιάς



Σχήμα 2.20 TG για το τσιμέντο με YT Μεγαλόπολης



Σχήμα 2.21 DTG για το τσιμέντο με YT Μεγαλόπολης

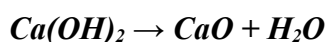
Από την αξιολόγηση των καμπυλών TG και DTG διαπιστώνεται η χαρακτηριστική ομοιότητα των εξεταζόμενων δειγμάτων ως προς την απώλεια μάζας κατά την θερμική τους κατεργασία στη περιοχή 25 – 1000 °C. Για το σύνολο των παστών τσιμέντου στα οποία έχει διακοπεί η ενυδάτωση στις 2, 7, 28 και 90 ημέρες διακρίνονται 4 θερμοκρασιακές περιοχές οι οποίες συνοδεύονται από απώλεια μάζας. Οι αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα σε αυτές τις θερμοκρασιακές περιοχές αναλύονται ακολούθως:



α) Στην θερμοκρασιακή περιοχή **25 - 70 °C** παρατηρείται σταδιακή απώλεια μάζας η οποία θα πρέπει να αποδοθεί στην απομάκρυνση της φυσικής υγρασίας των εξεταζόμενων δειγμάτων.

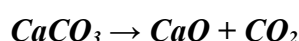
β) Η θερμοκρασιακή περιοχή **70 - 400 °C** συνοδεύεται από απώλεια μάζας η οποία αποδίδεται στην απομάκρυνση των χημικώς ενωμένων νερών των ενυδατωμένων προϊόντων. Η απομάκρυνση των χημικώς ενωμένων νερών γίνεται σταδιακά ανάλογα με την ενέργεια δεσμού που έχει το νερό με τις ενυδατωμένες φάσεις. Οι δράσεις που πραγματοποιούνται στη συγκεκριμένη περιοχή σχετίζονται με την απομάκρυνση του χημικώς ενωμένου νερού που υπάρχει στις ένυδρες ασβεστοπυριτικές ενώσεις (Calcium Silicates Hydrates – CSH), στον ετρινγκίτη ( $\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_2 \cdot 26\text{H}_2\text{O}$ ), στις ένυδρες ενώσεις αργλικού τριασβεστίου, στις ένυδρες ενώσεις της φερριτικής φάσης καθώς και στις ένυδρες ενώσεις που προκύπτουν από την συνδυαστική δράση των  $\text{C}_3\text{A}$ ,  $\text{C}_4\text{AF}$  και της γύψου (στην κατηγορία αυτή ανήκει η περίπτωση σχηματισμού του εντρινγκίτη).

γ) Στην θερμοκρασιακή περιοχή **400 - 550 °C** πραγματοποιείται η αντίδραση διάσπασης του πορτλαντίτη- $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , σύμφωνα με την αντίδραση:



Ο πορτλαντίτης αποτελεί προϊόν της αντίδρασης του νερού με τις ασβεστοπυριτικές ενώσεις ( $\text{C}_3\text{S}$  και  $\text{C}_2\text{S}$ ) του τσιμέντου Portland. Η αντίδραση του  $\text{C}_3\text{S}$  με το νερό είναι άμεση παράγοντας πορτλαντίτη από τις πρώτες ώρες ενυδάτωσης του τσιμέντου. Στην περίπτωση της αντίδρασης του  $\text{C}_2\text{S}$  με το νερό, αυτή πραγματοποιείται με βραδύτερο ρυθμό σε σχέση με την ενυδάτωση του  $\text{C}_3\text{S}$ .

δ) Στην θερμοκρασιακή περιοχή **650- 950 °C** λαμβάνει χώρα η διάσπαση του ασβεστίτη –  $\text{CaCO}_3$  που πιθανόν να έχει σχηματιστεί από την ενανθράκωση του πορτλαντίτη σύμφωνα με την αντίδραση:



Η ενανθράκωση του πορτλαντίτη είναι πιθανόν να έχει γίνει κατά τη συντήρηση των παστών τσιμέντου ή κατά την λειοτρίβηση τους από τη δέσμευση του  $\text{CO}_2$  της ατμόσφαιρας.

Η μέγιστη απώλεια μάζας συμβαίνει καταρχήν για τη θερμοκρασιακή περιοχή γ (δηλαδή τη διάσπαση του πορτλαντίτη).

## 2.8. Συζήτηση Αποτελεσμάτων – Συμπεράσματα

- Οι ελληνικές ιπτάμενες και υγρές τέφρες μπορούν να χρησιμοποιηθούν για να αντικαταστήσουν σε ικανοποιητικά ποσοστά (20-35%) τις πρώτες ύλες μίας βιομηχανίας τσιμέντου.
- Η μείωση της τιμής της απώλειας πύρωσης για τις φαρίνες με Ι.Τ. και Υ.Τ. αποτελεί ενθαρρυντική ένδειξη καθώς το μεγαλύτερο ποσοστό της απώλειας πύρωσης οφείλεται στο διοξείδιο του άνθρακα (CO<sub>2</sub>) που αποδεσμεύεται από τη διάσπαση των ανθρακικών (ασβεστίτης, δολομίτης). Η εισαγωγή λοιπόν των Ι.Τ. και Υ.Τ. στο μίγμα των πρώτων συμβάλλει στη μείωση της εκπομπής του συγκεκριμένου ρύπου και άρα στη μείωση του φαινομένου του θερμοκηπίου.
- Όπως μάλιστα φαίνεται από τις τιμές της ελευθέρως ασβέστου η προσθήκη τεφρών συμφέρει ενεργειακά καθώς μετατοπίζει τη θερμοκρασία κλινκεροποίησης σε μικρότερες τιμές .
- Στις θλιπτικές αντοχές των τσιμέντων παρουσιάζεται σημαντική διαφοροποίηση μεταξύ ΙΤ Μεγαλόπολης και ΙΤ Καρδιάς και πιο συγκεκριμένα οι μεν πρώτες εμφανίζουν τις ίδιες ή μεγαλύτερες αντοχές με το δείγμα αναφοράς ενώ οι δεύτερες υπολείπονται σημαντικά εμφανίζοντας τις μισές περίπου αντοχές. Αυτό θα πρέπει να αποδοθεί σε αδυναμία της τέφρας Καρδιάς στο μεγάλο ποσοστό προσθήκης της (34%) να συμβάλλει ουσιαστικά στο σχηματισμό των κύριων ορυκτολογικών φάσεων του κλίνκερ.
- Αντίστοιχα συμπεράσματα με το τσιμέντο που περιέχει ΙΤ Μεγαλόπολης, προκύπτουν και από το τσιμέντο που περιέχει ΥΤ Μεγαλόπολης. Ήδη από τους 1375°C παρουσιάζει καλύτερη συμπεριφορά από την φαρίνα αναφοράς ενώ και το τσιμέντο που προέκυψε από την έψηση στους 1400°C έδωσε καλύτερες αντοχές σε σύγκριση με το τσιμέντο αναφοράς.
- Αξιοσημείωτη είναι η παρατήρηση των αντοχών για τις 28 ημέρες όπου το τσιμέντο με Υ.Τ. Μεγαλόπολης εμφανίζει κατά 50% μεγαλύτερες αντοχές σε σχέση με το τσιμέντο αναφοράς.
- Η ενυδάτωση των παραγόμενων τσιμέντων με λιγνιτικές τέφρες παρουσιάζει ομάλη πορεία η οποία ταυτίζεται με το τσιμέντο αναφοράς καθώς και με τις βιβλιογραφικές αναφορές.
- Το τσιμέντο με ΥΤ Μεγαλόπολης παρουσιάζει την καλύτερη συμπεριφορά, τόσο σε μικρές ηλικίες όσο και μεταγενέστερα, σε σύγκριση με το τσιμέντο αναφοράς.
- Αντίθετα το τσιμέντο με ΙΤ Καρδιάς δεν παρουσιάζει και τη καλύτερη δυνατή συμπεριφορά και προτείνεται η διερεύνηση της συμπεριφοράς του με μικρότερο ποσοστό υποκατάστασης στο μίγμα των πρώτων υλών.

## Βιβλιογραφία

1. Τσίμας Σ. και Τσιβιλής Σ., «Χημεία και Τεχνολογία Τσιμέντου», 4η έκδοση, Ε.Μ.Π., Αθήνα 2004
2. ΕΛΟΤ EN 197-1, «Τσιμέντο – Μέρος 1: Σύνθεση, προδιαγραφές και κριτήρια συμμόρφωσης για τα κοινά τσιμέντα», 2000
3. Στουρνάς Σ., Λόης Ε. Και Ζαννίκος Φ., «Τεχνολογία Καυσίμων και Λιπαντικών», Ε.Μ.Π., Αθήνα 2006
4. Γκαλμπένης Χ.Τ., «Διερεύνηση της δυνατότητας αξιοποίησης οικοδομικών απορριμμάτων στην παραγωγή κλινκερ τσιμέντου», Διδακτορική Διατριβή, Ε.Μ.Π., Αθήνα 2008
5. Βαρδάκα Γ. , «Χρήση Ελληνικών Ιπτάμενων Τεφρών ως πρώτων υλών στην σύνθεση φαρίνας τσιμέντου», Διπλωματική Εργασία, Ε.Μ.Π. Σεπτέμβριος 2008.
6. Ζερβάκη Μ. , «Ελληνικές υγρές τέφρες. Παρούσα κατάσταση και προοπτικές αξιοποίησης», Ε.Μ.Π. , 2009.
7. Bhatti J.I., MacGrecor Miller F. & Kosmatka S.H., “Innovations in Portland Cement Manufacturing”, Portland Cement Association, USA, 2005.
8. Taylor H.F.W., «Cement Chemistry», 2nd edition, Thomas Telford Publishing, London, 1997
9. Bucchi R., 7th ICCC, Paris I, I – 1/3, 1980
10. Raina K. and Janakiraman L.K., «Use of mineralizer in black meal process for improved clinkerization and conservation of energy», Cement and Concrete Research, 28 (8), pp. 1093-1099, 1998
11. Anton N., Gamboa R., Amigo V. and Torralba J.M., «Liquid phase sintering of CMCs based on clinker Portland», Journal of the European Ceramic Society, 20 (12), pp. 2215-2224, 2000
12. Zhongyan L., Wenxi H. and Guanglang X., «The effect of composite mineralizers CaF<sub>2</sub>, CaSO<sub>4</sub> and ZnO on the formation of the Portland cement clinker in a rapid heating-up burning», 9th ICCC, Vol 1, pp. 386-392, New Delhi, India, 1992
13. <http://diocles.civil.duth.gr/links/home/museum/mater/cement/cement1>
14. Ίτσκος Σωκράτης, « Ιπτάμενη τέφρα, οι όψεις, βιομηχανικό απόβλητο ή παραπρόϊον», Πτολεμαΐδα 2000.
15. Βίκτωρ Ε. Στιβανάκης «Έρευνα και ανάπτυξη νέων δομικών υλικών από στερεά παραπροϊόντα λιγνιτικής καύσης ενεργειακού κέντρου Μεγαλόπολης», Διδακτορική Διατριβή, Πανεπιστήμιο Πατρών., 2003.
16. Bhatti J.I., Gajda J., and Miller F.M., “Use of Illinois Coal Fly Ash in Portland Cement Manufacturing”, Report 98-1/3.1C-2, ICCI, Caterville, IL, 1999.
17. Everett D., “Raw Materials are the Key to CKD Reduction”, Rock Products, Cement Edition, July 1995, pages 16-21.

18. Miller F.M., “Effect on Clinker Quality of the Fly Ash Insufflation, Kiln No. 86”, Report No.3: Evaluation of New Fly Ash Feeder, Low Slurry Moisture Level, and Reduced Kiln Feed Rate. Evaluation of Two Belgian Clinker's Produced with High-Ash Fuel, FI. Smidth, Róderal, Denmark, April 1980
19. Borgholm Hans E., and Nielsen Peter B., “Aalborg Portland Converts to the Semi-Dry Process”, IEEE Transactions on Industry Applications, Vol. 25, No. 3, May-June 1989, pages 486-494.
20. Borgholm H.E., “Reducing Environmental Pollution by Using Fly Ash as a Raw Material Component”, Zement-Kalk-Gips, Bauverlg GMBH/Maclean Hunter, Wiesbaden, Germany, Vol. 45:4, April 1992, pages 163-170.
21. Borgholm H.E., Herfort D., and Rasmussen S., “A New Blended Cement Based on Mineralised Clinker”, World Cement Research and Development, Vol. 48, pp. 27-32, 1995.
22. Mori T., “Features of Coal Storage and Coal Ash Treatment Systems for Large Scale Coal-Fired Power Generation at EPDC's Takehara Thermal Power Station, No.3 Extension Unit”, Sixth International Conference on Coal Research, National Coal Board, London, Paper F6, 1982, pages 705-725.
23. Harada M., “Recovery and Utilization of Coal Ash”, Shigen To Sozai, Japan, Vol.107:2, February 1991, pages 85-91.
24. Mullick A.K., and Ahluwalia S.C., “Utilization of Wastes in Indian Cement Industry” Cement Industry Solutions to Waste Management, First International Symposium, Calgary, Alberta, Canada, October 1992, pages 489-512.
25. ΕΛΟΤ EN 196-2, “Μέθοδοι ελέγχου τσιμέντου – Χημική ανάλυση τσιμέντου”, 2000.
26. Gore V.K., Khadilkar S.A., Lele P.G., Page C.H., and Chatterjee A.K., “Conservation of Raw Material through Use of Industrial Wastes in Cement Manufacture”, 9th International Congress on Chemistry of Cement, New Delhi, Vol. II-Theme I, 1992, pages 238-244.
27. Kelly R.J., “Coal Ash - A Useful Raw Material for Portland Cement Manufacture”, Ash - A Valuable Resource, Second International Symposium, Vol. 2, February 1994, South African Coal Ash Association Publication, Cresta, South Africa, 1994, pages 373-380.
28. Erel Y., Mattheews A., and Nathan Y., “Potential Use of Coal Ash in the Israel Cement Industry”, Cement and Concrete Research, Vol. 18, pp. 503-512, 1988.
29. <http://www.ecoba.com/ecobaccps.html>, ECOBA Statistics on Production and Utilization of CCPs in Europe
30. Dorn J.D., Cement and Concrete Research, Vol. 8, 635, 1970
31. Heilmann T., 3rd ISCC, London, p. 711, 1952.

32. F.L. Smidth & Co., "Kiln Operation and Optimization Training Module", International Cement Review, pp. 60-64, May 1997
33. Gosh S.N., "Cement and Concrete Science and Technology", Vol. 1Part I, ABI Books Pvt., New Delhi, India, 1991
34. Bogue R.H., "The Chemistry of Cement", Reinhold Publishing Corp, New York, 1960.
35. ASTM, "Book of Standards", Vol. 4.01, West Conshohocken, Pennsylvania, 1999.