

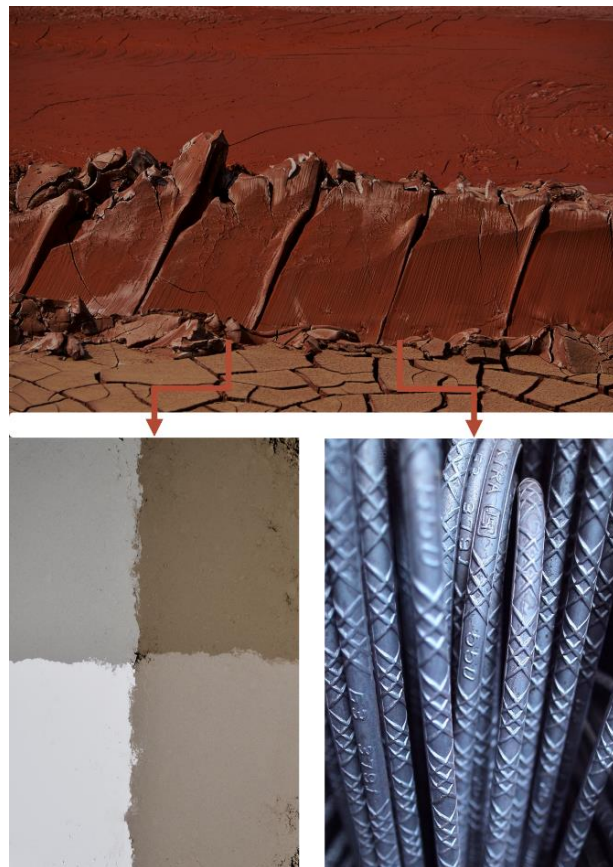


ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ  
ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ – ΜΕΤΑΛΛΕΙΩΝ  
ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΩΝ  
ΤΟΜΕΑΣ ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΙΑΣ

Μελέτη Αργλιοθερμικής Αναγωγής Βωξιτικών Καταλοίπων για  
την Παραγωγή Ασβεσταργιλικών Τσιμέντων

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

Τριανταφυλλίδης Κωνσταντίνος



Επιβλέπων: Πάνιας Δημήτριος

Καθηγητής

ΑΘΗΝΑ, ΟΚΤΩΒΡΙΟΣ 2022





ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ  
ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ – ΜΕΤΑΛΛΕΙΩΝ  
ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΩΝ  
ΤΟΜΕΑΣ ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΙΑΣ

Μελέτη Αργιλιοθερμικής Αναγωγής Βωξιτικών Καταλοίπων για  
την Παραγωγή Ασβεσταργιλικών Τσιμέντων

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

Τριανταφυλλίδης Κωνσταντίνος

Επιβλέπων: Πάνιας Δημήτριος, Καθηγητής

Εγκρίθηκε από την τριμελή επιτροπή στις 14/10/2022

Δημήτριος Πάνιας, Καθηγητής,.....(Υπογραφή)

Άνθμος Ξενίδης, Καθηγητής,.....(Υπογραφή)

Σπυρίδων Παπαευθυμίου, Αναπλ. Καθηγητής,.....(Υπογραφή)

## **ΠΡΟΛΟΓΟΣ – ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ**

Η παρούσα διπλωματική εργασία εκπονήθηκε στο Εργαστήριο Μεταλλουργίας της Σχολής Μηχανικών Μεταλλείων – Μεταλλουργών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου κατά την περίοδο Μαρτίου 2022 – Οκτωβρίου 2022.

Με την περάτωση της διπλωματικής εργασίας θα ήθελα να εκφράσω τις ευχαριστίες μου προς τον κ. Δημήτριο Πάνια, καθηγητή του Τομέα Μεταλλουργίας της Σχολής Μηχανικών Μεταλλείων – Μεταλλουργών του ΕΜΠ, για την εμπιστοσύνη που μου έδειξε στην εκπόνηση της παρούσας διπλωματικής εργασίας, αλλά και για την καθοριστική του επιστημονική καθοδήγηση καθ' όλη τη διάρκεια αυτής.

Ιδιαίτερες ευχαριστίες θα επιθυμούσα να εκφράσω στη μεταδιδακτορική ερευνήτρια κα. Γεωργία Φλέσουρα για την υπομονή της, την πολύτιμη καθοδήγησή της, τις συμβουλές της και γενικότερα τη μεταλαμπάδευση των γνώσεών της τόσο στο κομμάτι της διεξαγωγής των πειραμάτων, όσο και στο κομμάτι της συγγραφής αυτής της εργασίας.

Επίσης, ευχαριστώ θερμά τον ερευνητή κ. Δημήτριο Σπάρη για τη σημαντική του συμβολή στο κομμάτι της αποτελεσματικής περάτωσης των πειραματικών διεργασιών, καθώς και για τη βοήθεια και τη συνεχή του υποστήριξη.

Υψίστης σημασίας ήταν και η συνεισφορά του κ. Αποστόλη Κούρτη και ολόκληρου του προσωπικού του Εργαστηρίου Μεταλλουργίας λόγω της μεγάλης βοήθειας και των γνώσεων που παρείχαν.

Τέλος, θέλω από τα βάθη της καρδιάς μου να ευχαριστήσω και να εκφράσω την ευγνωμοσύνη μου προς την οικογένειά μου για τη στήριξή τους όλα αυτά τα χρόνια, καθώς, ακόμη και από μακριά, η συνεισφορά τους και η στήριξή τους ήταν σημαντική.

## ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η παρούσα διπλωματική εργασία εστιάζει στη μελέτη της αργιλιοθερμικής αναγωγής καταλοίπων βωξίτη για την παραγωγή υλικών τσιμεντοβιομηχανίας και συγκεκριμένα ασβεσταργιλικών τσιμέντων. Οι ποσότητες αναξιοποίητων βωξιτικών καταλοίπων σήμερα είναι τεράστιες, ενώ την ίδια στιγμή προστίθενται σε αυτές 160 εκατομμύρια τόνοι κάθε χρόνο. Παράλληλα, λόγω της περιβαλλοντικής, ενεργειακής και οικονομικής κρίσης, καθώς και λόγω της εξάντλησης των πόρων, που είναι ζητήματα τα οποία απασχολούν όλα τα κράτη παγκοσμίως, έχει στραφεί το ενδιαφέρον στη χρήση εναλλακτικών πρώτων υλών. Μέσω της χρήσης δευτερευουσών πρώτων υλών μπορεί να επιτευχθεί ταυτόχρονα μειωμένη κατανάλωση ενέργειας, μειωμένες εκπομπές διοξειδίων του άνθρακα, αλλά και αξιοποίηση βιομηχανικών παραπροϊόντων. Έτσι λοιπόν, στο πλαίσιο της κυκλικής οικονομίας και της βιωσιμότητας, εξετάζεται η ένταξη των βωξιτικών καταλοίπων στην παραγωγική διαδικασία των ασβεσταργιλικών τσιμέντων.

Για την επίτευξη αυτού του στόχου, στα βωξιτικά κατάλοιπα προστίθενται σκόνη αλουμινίου (Al) - που αποτελεί το αναγωγικό μέσο - και σκόνη οξειδίου του ασβεστίου (CaO) - που λειτουργεί ως συλλίπασμα – έτσι ώστε να πραγματοποιηθεί αργιλιοθερμική αναγωγή σε φούρνο αντιστάσεων. Οι δύο προαναφερθείσες προσθήκες στοχεύουν στην τροποποίηση της χημικής και ορυκτολογικής σύστασης των βωξιτικών καταλοίπων προκειμένου να δημιουργηθεί μία σκωρία, η οποία θα αποτελέσει την πρώτη ύλη για την παραγωγή, στη συνέχεια, ασβεσταργιλικών τσιμέντων. Αφού ληφθεί το προϊόν της αναγωγής, υπόκειται σε θραύση και λειοτριβήση κι έπειτα υφίσταται μαγνητικό διαχωρισμό για να λάβουμε το μαγνητικό μέρος (σιδηρούχα φάση) και το μη μαγνητικό. Το μη μαγνητικό μέρος (ασβεσταργιλική σκωρία), εν συνεχεία, αναμιγνύεται μαζί με ciment fondu, ημιένυδρο θεικό ασβέστιο και νερό. Η σκωρία προστίθεται σε διαφορετικά ποσοστά (10%, 20% και 30%) έτσι ώστε να υποκατασταθεί ο συνδέτης, δηλαδή το ciment fondu και το ημιένυδρο θεικό ασβέστιο και να παρασκευαστούν δοκίμια ασβεσταργιλικών τσιμέντων. Η αντοχή σε θλιπτική τάση των συγκεκριμένων δοκιμίων μετριέται έπειτα από 6 και 24 ώρες, σε σύγκριση με ένα πρότυπο δοκίμιο στο οποίο η προσθήκη σκωρίας ανέρχεται σε 0%.

Με τη χρήση του θερμοχημικού λογισμικού FactSage προσδιορίστηκε, μέσω θερμοδυναμικών υπολογισμών, η περιοχή στο τριμερές διάγραμμα  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  που δημιουργούνται οι απαιτούμενες φάσεις της σκωρίας για τα ασβεσταργιλικά τσιμέντα, αλλά

και το κατάλληλο ποσοστό προσθήκης αναγωγικού μέσου (18% Al) και συλλιπάσματος (15% και 35% CaO).

Η χημική και ορυκτολογική σύσταση της σκωρίας και της σιδηρούχας φάσης που προέκυψαν, έγιναν με τη χρήση των μεθόδων της περίθλασης ακτίνων X (XRD) και του φθορισμού ακτίνων X (XRF).

## ABSTRACT

The current thesis focuses on the aluminothermic reduction of bauxite residue for the production of cement materials and specifically calcium aluminate cements (CAC). The amount of unused bauxite residue today is massive, and at the same time 160 million tons are added to it every year. Alongside, due to the environmental, energy and economic crisis and due to the resource depletion, which are matters that concern the countries worldwide, there is a growing interest in the use of alternative raw materials. Through the use of secondary raw materials, reduced energy consumption, reduced carbon dioxide emissions and the use of industrial by-products can be achieved at the same time. In the context of circular economy and sustainability, the integration of bauxite residue in the production process of calcium aluminate cements is being considered.

In order to achieve this goal, aluminum powder (Al) is added to the bauxite residue – which is the reducing agent – and calcium oxide powder (CaO) as a flux, so that an aluminothermic reduction can take place inside a resistance furnace. These two additions aimed to modify the mineralogical and chemical composition of bauxite residue for a production of a slag which is later used as the raw material for the production of calcium aluminate cements. The resulting product of the reduction, after grinding, is separated via magnetic separation in order to receive the magnetic (ferrous phase) and the non-magnetic material (slag). After that, the non-magnetic material is mixed with ciment fondu, semi-hydrate gypsum and water. The slag is added in different ratio (10%, 20% και 30%) in order to substitute the binder, which is ciment fondu and semi-hydrate gypsum and then samples of calcium aluminate cements are prepared. The compressive stress resistance of these samples is measured after 6 and 24 hours compared to a sample, in which slag is added in the percentage of 0%.

Through thermochemical calculation based on FactSage software the aimed compositions for bauxite residue transformation to a slag prone to be used in calcium aluminate cements, were defined. These entailed the addition of 18wt% Al (reducing agent), while for CaO (flux) 15 and 35wt% respectively were determined as optimum additions in bauxite residue.

Non-magnetic and magnetic material characterization was performed by X-ray diffraction (XRD) and X-ray fluorescence (XRF).

## ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΠΡΟΛΟΓΟΣ – ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ .....	0
ΠΕΡΙΛΗΨΗ.....	1
ABSTRACT.....	3
1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....	6
2. ΑΝΤΙΚΕΙΜΕΝΟ ΠΑΡΟΥΣΙΑΣ ΕΡΕΥΝΑΣ .....	8
3. ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΑΛΟΥΜΙΝΙΟΥ.....	9
3.1. Γενικά.....	9
3.2. Βωξίτης .....	9
3.3. Αλουμίνα.....	11
3.4. Μέθοδος Bayer .....	13
4. ΚΑΤΑΛΟΙΠΑ ΒΩΞΙΤΗ & ΕΡΕΥΝΕΣ ΑΞΙΟΠΟΙΗΣΗΣ ΤΟΥΣ .....	16
4.1. Κατάλοιπα βωξίτη.....	16
4.3. Έρευνες αξιοποίησης καταλοίπων βωξίτη .....	22
4.3.1. Χρήση καταλοίπων βωξίτη για την προστασία του περιβάλλοντος.....	23
4.3.2. Ανάκτηση μετάλλων από κατάλοιπα βωξίτη.....	24
4.3.2.1. Μεταλλοθερμική αναγωγή.....	25
4.3.3. Χρήση καταλοίπων βωξίτη για την παραγωγή δομικών υλικών.....	27
5. ΑΣΒΕΣΤΑΡΓΙΛΙΚΑ ΤΣΙΜΕΝΤΑ.....	31
5.1. Ιστορική Αναδρομή.....	31
5.2. Γενικά.....	31
5.3. Διαδικασία Παραγωγής .....	33
5.4. Χημική Σύσταση.....	34
5.5. Ορυκτολογική Σύσταση.....	34
6. ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΟΙ ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΙ.....	36
7. ΣΧΕΔΙΑΣΜΟΣ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗΣ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑΣ.....	37



8. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ.....	40
9. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΠΑΡΑΤΗΡΗΣΕΙΣ.....	49
9.1. Αποτελέσματα θερμοδυναμικών υπολογισμών .....	49
9.2. Προσθήκες αναγωγικού μέσου και συλλιπάσματος.....	50
9.3. Αποτελέσματα ορυκτολογικής ανάλυσης .....	52
9.4. Αποτελέσματα Χημικής Ανάλυσης .....	54
9.5. Αποτελέσματα κοκκομετρικής ανάλυσης σκωριών και ciment fondu .....	55
9.6. Αποτελέσματα αντοχής των ασβεσταργλικών τσιμέντων σε θλιπτική τάση .....	55
10. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ .....	60
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....	62

## 1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Σήμερα, η παγκόσμια περιβαλλοντική, ενεργειακή και οικονομική κρίση που διανύουμε έχει επιφέρει την ανάγκη εύρεσης καινοτόμων και αποτελεσματικών λύσεων για την επίλυση των μείζονων αυτών θεμάτων. Παράλληλα, οι ανάγκες της αγοράς σε αλουμίνιο έχουν αυξηθεί, γεγονός που συνεπάγεται τόσο την επιταχυνόμενη παραγωγή παραπροϊόντων (κατάλοιπα βωξίτη), όσο και την αυξανόμενη παραγωγή εκπομπών άνθρακα που συμβαίνει παράλληλα με τη μεγάλη κατανάλωση ενέργειας. Αναλυτικότερα, το αλουμίνιο είναι το δεύτερο κατά σειρά μέταλλο με τη μεγαλύτερη παραγωγή και κατανάλωση, με αποτέλεσμα η βιομηχανία παραγωγής αλουμινίου να είναι υπεύθυνη για το περίπου 2% των εκπομπών άνθρακα παγκοσμίως. Για παράδειγμα, το 2018, που η παραγωγή αλουμινίου ανά τον κόσμο ανήλθε σε 96 μεγατόνους, επέφερε και την παραγωγή 1,1 γιγατόνων εκπομπών άνθρακα [1]. Ταυτόχρονα, η πρωτογενής παραγωγή αλουμινίου αποτελεί έναν από τους μεγαλύτερους καταναλωτές ενέργειας στον κόσμο, φτάνοντας το 2021 τα 10.045 MJ ανά τόνο αλουμίνιας [2].

Πέρα από τις εκπομπές άνθρακα και τη μεγάλη κατανάλωση ενέργειας, η βιομηχανία παραγωγής αλουμινίου είναι υπεύθυνη και για την παραγωγή τεράστιων ποσοτήτων αναξιοποίητων – μέχρι στιγμής – παραπροϊόντων. Τα παραπροϊόντα αυτά ονομάζονται βωξιτικά κατάλοιπα και προκύπτουν από το στάδιο της εκχύλισης των μεταλλευμάτων βωξίτη κατά τη μέθοδο Bayer [3]. Κατά τη μέθοδο Bayer, ο βωξίτης μετατρέπεται σε αλουμίνια, η οποία στη συνέχεια υπόκειται σε ηλεκτρολυτική αναγωγή, μέσω της μεθόδου Hall-Héroult, για να παραχθεί τελικώς πρωτογενές αλουμίνιο. Για κάθε έναν τόνο παραγόμενου αλουμινίου από βωξίτη, προκύπτουν από 2,5 μέχρι και 4 τόνοι βωξιτικών καταλοίπων [4] και η παραγωγή τους συνολικά φτάνει τους 160 εκατομμύρια τόνους ετησίως [5].

Την ίδια στιγμή, στην Ευρώπη παρουσιάζεται έλλειψη πρώτων υλών, ενώ οι μέθοδοι παραγωγής πρέπει να γίνονται πλέον στο πλαίσιο της Ευρωπαϊκής Πράσινης Συμφωνίας [6], γεγονός που συνεπάγεται ότι οφείλουν να έχουν μηδενικό περιβαλλοντικό αντίκτυπο. Κάτι τέτοιο ωστόσο είναι αδύνατο κι έτσι έχει αυξηθεί το ενδιαφέρον για χρήση δευτερευόντων πρώτων υλών που θα δώσουν λύση στο πρόβλημα της εξάντλησης των πόρων.

Ένα από τα υλικά για τα οποία παρουσιάζεται ενδιαφέρον, αποτελούν τα ασβεσταργγλικά τσιμέντα. Τα ασβεσταργγλικά τσιμέντα βρίσκονται σε συνεχή παραγωγή για πάνω από 100 χρόνια. Αυτού του είδους τσιμέντα παράγονται υπό αυστηρά ελεγχόμενες διαδικασίες, και

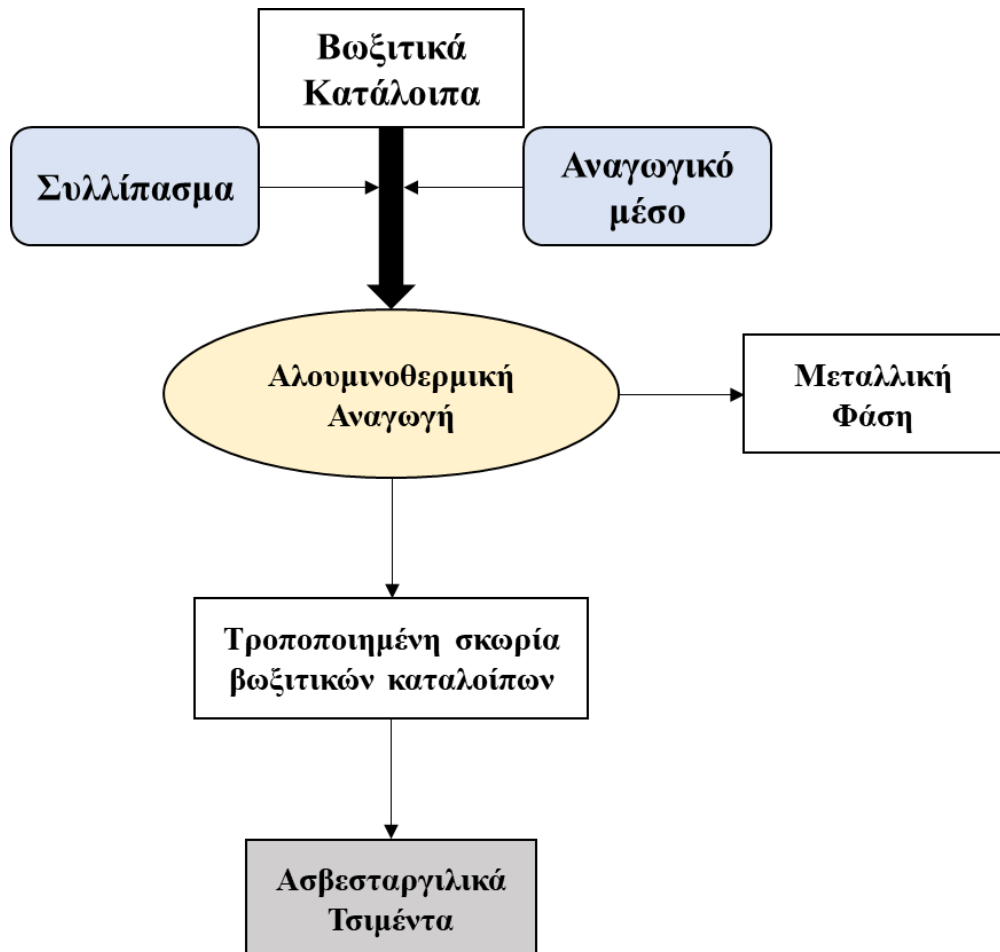
ως εκ τούτου, θεωρούνται προϊόντα υψηλής ποιότητας, των οποίων οι επιδόσεις σε συγκεκριμένες εφαρμογές είναι ισχυρές. Παράλληλα, αποτελούν μία εκ των δύο κατηγοριών τσιμέντων που μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως εναλλακτική λύση του κλασικού τσιμέντου Portland. Ωστόσο, ο όγκος παραγωγής των ασβεσταργλικών τσιμέντων είναι 1000 φορές μικρότερος από τον όγκο παραγωγής των τσιμέντων Portland και αυτό συμβαίνει λόγω της χαμηλής διαθεσιμότητας της κύριας πρώτης ύλης – του βωξίτη. Τα ασβεσταργλικά τσιμέντα είναι γνωστά για την ταχεία αύξηση της αντοχής τους, ιδίως σε χαμηλές θερμοκρασίες, και την αντοχή τους σε υψηλές θερμοκρασίες και σε χημικές προσβολές. Η ικανότητά τους να καταναλώνουν γρήγορα νερό κατά την ενυδάτωσή τους τα καθιστά προτιμητέο συστατικό στον κατασκευαστικό τομέα, καθώς αυτό συμβάλλει στη μείωση του χρόνου κατασκευής [7].

Για την παραγωγή των ασβεσταργλικών χρησιμοποιούνται ως πρώτες ύλες, κυρίως, ασβεστόλιθος και βωξίτης που υποβάλλονται σε διεργασίες τήξης ή σύντηξης μέσα σε ειδικές καμίνους για να παραχθεί τελικά κλίνκερ [8]. Ωστόσο, και οι δύο προαναφερθείσες πρώτες ύλες προκύπτουν από την εξόρυξη μεταλλευμάτων. Πέραν τούτου, κατά τη σύντηξη γίνεται υψηλή κατανάλωση ενέργειας και χρήση υψηλών θερμοκρασιών γεγονός που ευθύνεται για τις αυξημένες εκπομπές διοξειδίου του άνθρακα κατά την παραγωγή ασβεσταργλικών τσιμέντων [9].

Έτσι λοιπόν, από όλα τα παραπάνω, κατανοεί κανείς πως τα βωξιτικά κατάλοιπα θα μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν ως δευτερεύουσα πρώτη ύλη για την παραγωγή ασβεσταργλικών τσιμέντων. Αυτό το σενάριο θα μπορούσε να δώσει λύση σε τεράστια περιβαλλοντικά ζητήματα που αντιμετωπίζουμε σήμερα.

## 2. ΑΝΤΙΚΕΙΜΕΝΟ ΠΑΡΟΥΣΑΣ ΕΡΕΥΝΑΣ

Σκοπός της συγκεκριμένης έρευνας είναι η μετατροπή των βωξιτικών καταλοίπων σε προϊόντα τσιμεντοβιομηχανίας και συγκεκριμένα σε ασβεσταργιλικά τσιμέντα (Calcium Aluminate Cements - CAC) προκειμένου να αξιοποιηθεί το παραπροϊόν της μεθόδου Bayer. Για να επιτευχθεί αυτό, θα πρέπει αρχικά να τροποποιηθεί η χημική και ορυκτολογική σύσταση των βωξιτικών καταλοίπων. Καταλυτικός παράγοντας στην εν λόγω τροποποίηση, αποτελεί η διεργασία που εφαρμόζεται και ονομάζεται αλουμινοθερμική αναγωγή (aluminothermic reduction) κατά την οποία γίνεται χρήση σκόνης αλουμινίου (Al) που δρα ως αναγωγικό μέσο. Επίσης σημαντική κρίνεται και η χρήση του συλλιπάσματος, το οποίο είναι το οξείδιο του ασβεστίου (CaO), καθώς όχι μόνο ρίχνει το σημείο τήξης στο πείραμα που λαμβάνει χώρα, αλλά βοηθά και στο να επιτευχθεί η κατάλληλη χημική και ορυκτολογική σύσταση.



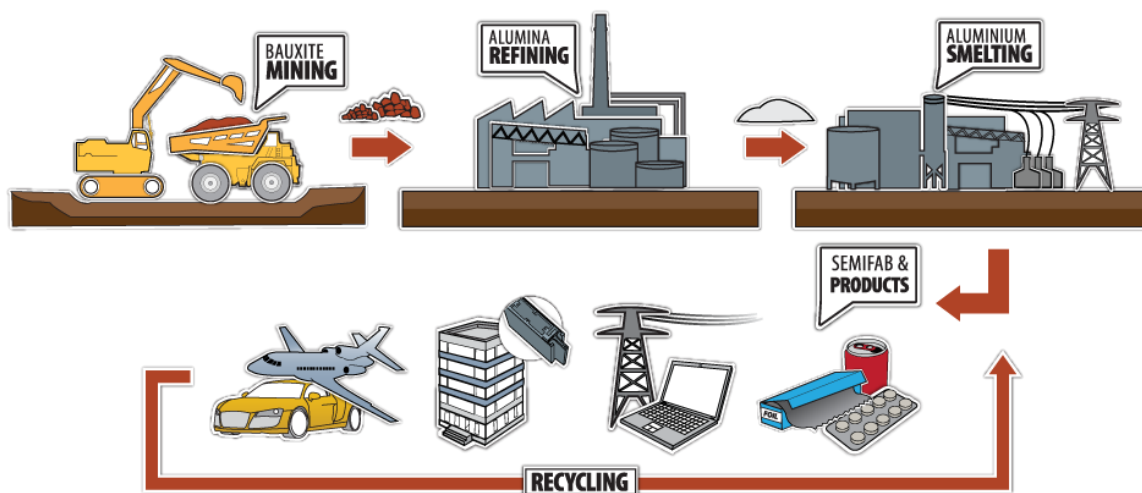
Σχήμα 1: Γενικευμένο διάγραμμα ροής πειραματικής διαδικασίας.

## 3. ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΑΛΟΥΜΙΝΙΟΥ

### 3.1. Γενικά

Η παγκόσμια εκβιομηχάνιση και αστικοποίηση έχουν επιφέρει αυξημένη ζήτηση σε αλουμίνιο, η οποία με τη σειρά της έχει επιταχύνει την παραγωγή παραπροϊόντων τόσο κατά τις διαδικασίες εξόρυξης του βωξίτη, όσο και κατά τη χημική του κατεργασία.

Η διαδικασία της πρωτογενούς παραγωγής αλουμινίου πραγματοποιείται σε τρία στάδια. Αρχικά, ο βωξίτης εξάγεται με εξόρυξη. Στη συνέχεια, μετατρέπεται σε αλουμίνα μέσω της διαδικασίας Bayer. Σύμφωνα με τον παγκόσμιο μέσο όρο, για την παραγωγή 1 τόνου αλουμίνας απαιτούνται 2,3 τόνοι βωξίτη. Το πρωτογενές αλουμίνιο παράγεται μέσω της διαδικασίας Hall-Héroult, μιας διαδικασίας ηλεκτρολυτικής αναγωγής σε λιωμένο λουτρό φυσικού και συνθετικού κρυολίθου. Δύο τόνοι αλουμίνας είναι απαραίτητοι για την παραγωγή 1 τόνου πρωτογενούς αλουμινίου [10].



Εικόνα 1: Παραγωγή Αλουμινίου. [11]

### 3.2. Βωξίτης

Ο βωξίτης είναι πέτρωμα, δηλαδή συνδυασμός ορυκτών, και αποτελεί το κυριότερο μέταλλευμα αργιλίου. Ανακαλύφθηκε το 1821 από το Γάλλο γεωλόγο Pierre Berthier στην πόλη Μπω (Les Baux-de-Provence) της νότιας Γαλλίας (Προβηγκία), από την οποία πήρε το όνομά του. Σχηματίζεται από την αποσάθρωση αργιλλοπυριτικών πετρωμάτων (κυρίως μαγματογενούς προελεύσεως), θεωρούμενος έτσι ιζηματογενές πέτρωμα.

Ο βωξίτης είναι μίγμα που αποτελείται κυρίως από:

- Υδροξείδια του αργιλίου (γιββσίτης,  $Al(OH)_3$ ), διάσπορο  $\alpha$ -( $AlO(OH)$ ), βοημίτης  $\gamma$ -( $AlO(OH)$ )
- Υδροξείδια / οξείδια του σιδήρου (γκαιίτης  $\alpha$ - $FeO(OH)$ , αιματίτης  $Fe_2O_3$ )
- Οξείδιο του τιτανίου (ανατάσης,  $TiO_2$ ).

Οικονομικά εκμεταλλεύσιμος θεωρείται ο βωξίτης, ο οποίος περιέχει περισσότερο από 45-50%  $Al_2O_3$ , λιγότερο από 20%  $Fe_2O_3$  και μέχρι 5% πυρίτιο (σε διάφορες μορφές) [12].

Το 1982 ο Ούγγρος κοιτασματολόγος G. Bardossy πρότεινε την ταξινόμηση των βωξιτών σε δύο κύριους τύπους κοιτασμάτων: κοιτάσματα λατεριτικού βωξίτη και κοιτάσματα καρστικού βωξίτη. Τα πρώτα δημιουργούνται *in situ* από τη λατεριτική αποσάθρωση πετρωμάτων πλούσιων σε αργιλοπυριτικά ορυκτά, ενώ τα δεύτερα από τη διάβρωση των λατεριτικών βωξιτών, τη μεταφορά του υλικού και την απόθεσή του σαν κλαστικού ιζήματος σε μηχανικές παγίδες καρστικών ασβεστολίθων.

Τα κοιτάσματα βωξίτη της Ελλάδας είναι «καρστικού» τύπου. Προήλθαν από τη λατεριτική αποσάθρωση των βασικών, κυρίως, μελών (βασάλτες, διαβάσες, γάββροι) των οφιολιθικών συμπλεγμάτων, τα οποία αφθονούν στην Υποπελαγονική Ζώνη. Τα μεγαλύτερα κοιτάσματα βωξίτη, στον Ελλαδικό Χώρο, απαντούν στην ενότητα Παρνασσού - Γκιώνας (Γκιώνα – Ελικώνας, Οίτη, Παρνασσός).



Εικόνα 2: Χάρτης των κύριων περιοχών παρουσίας κοιτασμάτων και εμφανίσεων βωξίτη στην Ελλάδα. [13]

Ο βωξίτης αποτελεί το μοναδικό μέταλλευμα πρώτη ύλη παραγωγής αλουμίνας και αλουμινίου και έχει ιδιαίτερη σημασία για τη χώρα μας. Άλλες χρήσεις του είναι στην τσιμεντοβιομηχανία, στην παραγωγή χυτοσιδήρου ως συλλίπασμα και ως συστατικό του πετροβάμβακα και των λειαντικών υλικών.

Η Ελλάδα κατέχει σημαντική θέση όχι μόνο στην Ευρωπαϊκή Ένωση αλλά και παγκοσμίως, καθώς είναι μία από τις σημαντικότερες βωξιτοπαραγωγές χώρες. Η εξόρυξη του βωξίτη στη χώρα μας, γίνεται κατά 90% με υπόγειες και 10% με υπαίθριες εκμεταλλεύσεις. Τα βέβαια αποθέματα βωξίτη της Ελλάδας, ανέρχονται περίπου σε 130.000.000 τόνους και η ετήσια παραγωγή ξεπερνά τους 2.000.000 τόνους [13]. Η παραγωγή της Δελφοί - Δίστομον Α.Μ.Ε., που τροφοδοτεί το Αλουμίνιο της Ελλάδος, ξεπερνά τους 570.000 τόνους βωξίτης ετησίως, καθιστώντας τη Δελφοί – Δίστομον Α.Μ.Ε. τον δεύτερο μεγαλύτερο παραγωγό βωξίτη στην Ελλάδα και στην Ευρώπη [14].



Εικόνα 3: Απόθεση εξορυγμένου βωξίτη στο Αλουμίνιο της Ελλάδος. [14]

### 3.3. Αλουμίνα

Τα ορυκτά που περιέχουν αλουμίνιο είναι άφθονα στον φλοιό της γης, με τους λατεριτικούς βωξίτες του Ισημερινού να αποτελούν τον κυρίαρχο πόρο που περιέχει αλουμίνιο και χρησιμοποιείται ως πρώτη ύλη για την παραγωγή οξειδίου του αργιλίου [15]. Το οξείδιο του αργιλίου ( $Al_2O_3$ ) ονομάζεται αλουμίνα. Η αλουμίνα είναι μια λευκή σκόνη που μοιάζει με επιτραπέζιο αλάτι. Έχει υψηλή θερμοκρασία τήξης άνω των  $2050^{\circ}C$  και είναι χημικά σταθερή. Η κανονική αλουμίνα παράγεται από βωξίτη με τη διαδικασία Bayer [16]. Λόγω των πολύ καλών μηχανικών της ιδιοτήτων, του υψηλού σημείου τήξεως και των μονωτικών της ιδιοτήτων, και του χαμηλού κόστους της είναι το περισσότερο χρησιμοποιούμενο κεραμικό. Θεωρείται ότι η αλουμίνα καλύπτει το 95% της παραγωγής των προηγμένων

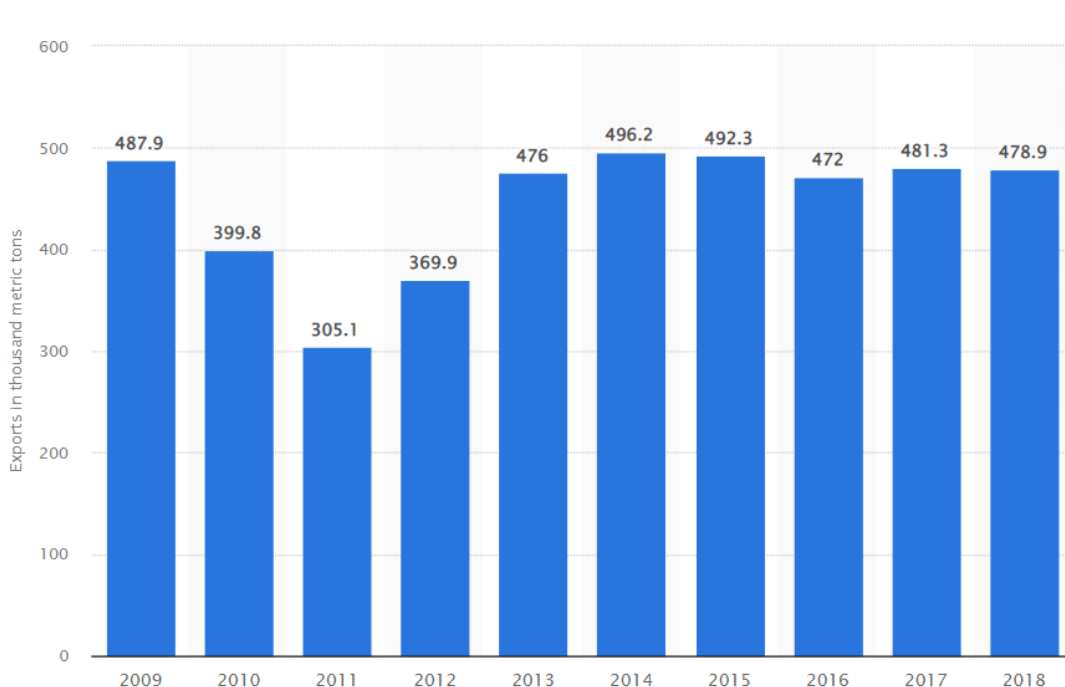
κεραμικών. Χρησιμοποιείται σε κοπτικά εργαλεία, σε εξαρτήματα μηχανών, σε αντιτριβικές και αντιδιαβρωτικές εφαρμογές, για ηλεκτρική ή και θερμική μόνωση, σε καταλυτικές και περιβαλλοντικές εφαρμογές, στην οδοντιατρική και την προσθετική ιατρική για βιοϊατρικές εφαρμογές. Ακόμη, σε μίγμα με άλλα οξείδια χρησιμοποιείται στην κατασκευή πυριμάχων [17].



Εικόνα 4: Αλουμίνα. [18]

Το έτος 2021, η συνολική παραγωγή αλουμίνας παγκοσμίως ανήλθε περίπου σε 141,5 εκατομμύρια μετρικούς τόνους, από περίπου 135,7 εκατομμύρια μετρικούς τόνους ένα χρόνο πριν [19]. Το 2018, οι εξαγωγές της Ελλάδας σε αλουμίνα ανήλθαν σε 478,9 χιλιάδες μετρικούς τόνους, παρουσιάζοντας μικρή μείωση σε σύγκριση με το προηγούμενο έτος, όπως φαίνεται και στο διάγραμμα παρακάτω [20].





Διάγραμμα 1: Εξαγωγές της Ελλάδας σε αλουμίνα κατά τα έτη 2009 - 2018 (σε 1.000 μετρικούς τόνους). [20]

### 3.4. Μέθοδος Bayer

Σήμερα η παραγωγή της αλουμίνας από τον βωξίτη σε παγκόσμια κλίμακα, πραγματοποιείται σχεδόν αποκλειστικά με την μέθοδο Bayer. Πρόκειται για μια υδρομεταλλουργική εξαγωγική μέθοδο, κατά την οποία ο βωξίτης, δηλαδή το μέταλλευμα ως πρώτη ύλη, τροφοδοτούμενο σε μία σειρά από μεταλλουργικούς αντιδραστήρες, τα αυτόκλειστα, εκχυλίζεται με πυκνό διάλυμα NaOH, με αποτέλεσμα να διαλυτοποιείται το περιεχόμενο στο μέταλλευμα ένδρο οξειδίου του αλουμινίου και στην συνέχεια να καταβυθίζεται με την μορφή κρυστάλλων  $Al(OH)_3$ . Με πύρωση εξάγεται το τελικό προϊόν, η άνυδρη αλουμίνα  $\alpha-Al_2O_3$  [21]. Κοινώς, τα στάδια της μεθόδου Bayer είναι έξι και έχουν ως εξής:

#### 1. ΘΡΑΥΣΗ ΤΟΥ ΒΩΞΙΤΗ

Το πρώτο στάδιο μετά την εξόρυξη του βωξίτη είναι η θραύση του ώστε να μετατραπεί σε μικρά τεμάχια. Με αυτό τον τρόπο επιτυγχάνεται μεγαλύτερη ταχύτητα εκχύλισης για τα επόμενα στάδια και επίσης απομακρύνονται τα πολύ ψιλά τεμάχια τα οποία θα καθυστερούσαν την καθίζηση του στερεού αποβλήτου σε επόμενα στάδια. Η θραύση του βωξίτη γίνεται σε δύο στάδια, το πρωτογενές και το

δευτερογενές ώστε να επιτευχθεί βέλτιστη λειτουργία. Μετά την θραύση το τεμάχιο έχει διαστάσεις μικρότερες των 35mm.

## 2. ΛΕΙΟΤΡΙΒΗΣΗ ΤΟΥ ΒΩΞΙΤΗ

Το επόμενο στάδιο είναι η λειοτρίβιση του βωξίτη, ώστε τα τεμάχια να αποκτήσουν μικρότερες διαστάσεις. Πιο συγκεκριμένα καυστικό νάτριο (NaOH) και διάλυμα αλουμινίου αναμιγνύονται με τον βωξίτη και το μείγμα στη συνέχεια περνά από διάφορες συσκευές ώστε τελικά να προκύψουν τεμάχια με διαστάσεις περίπου στα 63μm. Αυτές οι συσκευές είναι ο ραβδόμυλος, ο σφαιρόμυλος και ο υδροκυκλώνας.

## 3. ΑΝΑΜΕΙΞΗ ΚΑΙ ΕΚΧΥΛΙΣΗ ΜΕΙΓΜΑΤΟΣ

Ο βωξίτης μετά το στάδιο της λειοτρίβησης πηγαίνει στο στάδιο της ανάμειξης, όπου αναμειγνύεται με γαλάκτωμα οξειδίου του ασβεστίου (CaO) και μετά οδηγείται σε αυτόκλειστα δοχεία. Εκεί η θερμοκρασία αυξάνεται έως τους 250°C. Στη συνέχεια το μείγμα οδηγείται σε μια σειρά από εκτονωτές όπου η πίεση από τα 40 bar μειώνεται στο 1,5 bar. Στο στάδιο της εκχύλισης τώρα, χρησιμοποιούνται εναλλάκτες θερμότητας οι οποίοι τροφοδοτούνται με ατμό παραγόμενο από τα δοχεία εκτόνωσης. Στη συνέχεια το μείγμα που έχει θερμανθεί, αραιώνεται ώστε να μην διασπαστεί το αλουμινούχο διάλυμα. Το προκύπτον διάλυμα έχει κόκκινο χρώμα διότι περιέχει σίδηρο και ονομάζεται βωξιτικό κατάλοιπο. Από τα βωξιτικά κατάλοιπα, διαχωρίζεται το αλουμινούχο διάλυμα σε πυκνωτές με υπερχειλίση.

## 4. ΠΥΚΝΩΣΗ – ΕΚΠΛΥΣΗ - ΚΑΥΣΤΙΚΟΠΟΙΗΣΗ

Το μείγμα σε αυτά τα στάδια περνάει μέσα από πυκνωτές σε σειρά όπου υπερχειλίζονται, ενώ πλένεται με νερό κατά αντιρροή (απομάκρυνση διαλυμένων συστατικών). Πρώτα γίνεται η πύκνωση και μετά η έκπλυση με νερό, ενώ η καυστικοποίηση παρεμβάλλεται ανάμεσα στα στάδια της έκπλυσης. Με την πύκνωση επιτυγχάνεται η ανάκτηση της στερεάς αλουμίνας, ενώ με την καυστικοποίηση ρυθμίζεται η ποσότητα του CO<sub>2</sub>. Κατά την καυστικοποίηση γίνεται προσθήκη ασβεστίου σε αναδευόμενους αντιδραστήρες.

## 5. ΔΙΗΘΥΣΗ ΕΝΥΔΡΗΣ ΑΛΟΥΜΙΝΑΣ

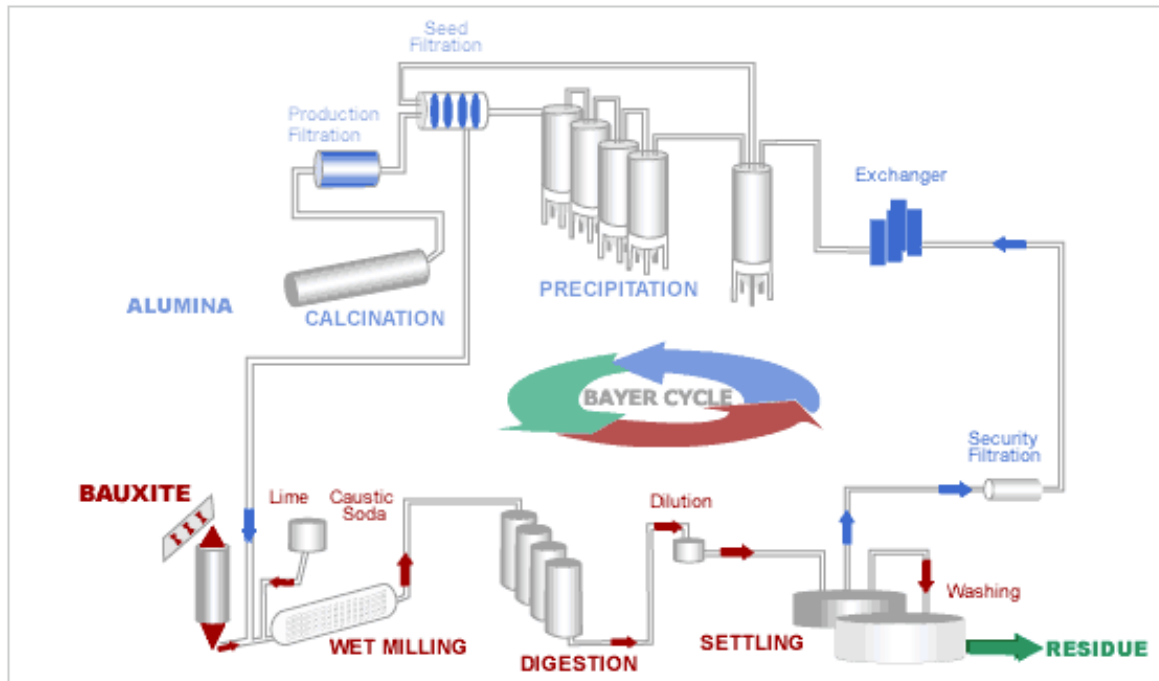
Αυτό το στάδιο της μεθόδου Bayer διαχωρίζει την αλουμίνα σε μορφή διαλύματος  $\text{Al}(\text{OH})_3$ . Πιο συγκεκριμένα, μέσα σε δοχεία διάσπασης πραγματοποιείται ο διαχωρισμός του Na από το Al με την παρακάτω αντίδραση:



## 6. ΠΥΡΩΣΗ ΤΗΣ ΕΝΥΔΡΗΣ ΑΛΟΥΜΙΝΑΣ

Είναι το έκτο και τελευταίο στάδιο της μεθόδου, στο οποίο από το διάλυμα αλουμίνας προκύπτει άνυδρη αλουμίνα. Η ένυδρη αλουμίνα εισάγεται σε κλίβανο πύρωσης και φτάνει την θερμοκρασία των  $1200^\circ\text{C}$  και μετατρέπεται σε άνυδρη αλουμίνα. Έτσι παράγεται η αλουμίνα από τον βωξίτη, η οποία στη συνέχεια θα μετατραπεί σε αλουμίνιο μέσω της διαδικασίας της ηλεκτρόλυσης [22].

Όλα τα προαναφερθέντα στάδια της μεθόδου Bayer περιγράφονται σχηματικά στην ακόλουθη εικόνα:



Εικόνα 5: Διαγραμματική απεικόνιση της Μεθόδου Bayer. [23]

## 4. ΚΑΤΑΛΟΙΠΑ ΒΩΞΙΤΗ & ΕΡΕΥΝΕΣ ΑΞΙΟΠΟΙΗΣΗΣ ΤΟΥΣ

### 4.1. Κατάλοιπα βωξίτη

Τα κατάλοιπα βωξίτη (ή βωξιτικά κατάλοιπα) είναι το αδιάλυτο υπόλειμμα ιλύος που παράγεται κατά το στάδιο της εκχύλισης των μεταλλευμάτων βωξίτη της μεθόδου Bayer. Τα βωξιτικά κατάλοιπα είναι έντονα αλκαλικά, έχουν υψηλή περιεκτικότητα σε άλατα, ηλεκτρική αγωγιμότητα και ιοντική ισχύ [3]. Αποτελούν ένα από τα μεγαλύτερα βιομηχανικά παραπροϊόντα στη σύγχρονη κοινωνία με τα παγκόσμια επίπεδα να εκτιμώνται στους 4 δισεκατομμύρια τόνους μέχρι το τέλος του 2015 [24], ενώ πλέον προστίθενται σε αυτά 160 εκατομμύρια τόνοι ετησίως [5]. Στην Ελλάδα το 2019 η παραγωγή καταλοίπων βωξίτη ανήλθε στους 700.000 τόνους [24].



Εικόνα 6: Κατάλοιπα Βωξίτη. [25]

Τα κατάλοιπα βωξίτη έχουν αρκετά πολύπλοκη σύσταση και οι κύριες φάσεις που εντοπίζονται είναι:

- Αιματίτης  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ : είναι από τα συστατικά που αρχικά υπήρχαν στον βωξίτη.
- Ασβεστίτης  $\text{CaCO}_3$ : προέρχεται από τον βωξίτη και από την κατεργασία του με  $\text{CaO}$ .
- Διάσπορο  $\text{AlO}(\text{OH})$ , αντιπροσωπεύει το διάσπορο του βωξίτη που δεν αντέδρασε.
- $\text{SiO}_2$  από τα αρχικά συστατικά του βωξίτη.
- Οξείδια  $\text{Ca-Al}$  που σχηματίστηκαν κατά την κατεργασία.

- Σύνθετα οξειδία Si- Na- Mg- Ca- Al που σχηματίστηκαν κατά την κατεργασία.

Γενικά τα βωξιτικά κατάλοιπα περιέχουν:

1. Τα αδιάλυτα ορυκτολογικά συστατικά του βωξίτη και
2. Νέες φάσεις που σχηματίζονται κατά την εκχύλιση [26].

Ο πίνακας που παρατίθεται παρακάτω περιέχει δεδομένα σχετικά με τη χημική και ορυκτολογική σύσταση των καταλοίπων βωξίτη.

Πίνακας 1: Χημική και Ορυκτολογική Σύσταση Καταλοίπων Βωξίτη. [3]

Οξειδία (α <sup>a</sup> )	Περιεχόμενο			Ορυκτά	Χημικός τύπος στοιχείου μοναδιαίας κυψελίδας
	Min	Avg ± std <sup>b</sup>	Max		
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (63)	6,8	40,9 ± 15,6	71,9	Αιματίτης Γκαιτίτης Μαγνητίτης	α-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> α-FeOOH Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (62)	2,12	16,3 ± 6,4	33,1	Βοημίτης Γιββσίτης Διάσπορο	γ-AlOOH γ-Al(OH) <sub>3</sub> γ-AlOOH
SiO <sub>2</sub> (63)	0,6	9,6 ± 6,7	23,8	Σοδαλίτης Κανκρινίτης Χαλαζίας Άλλα	Na <sub>6</sub> [Al <sub>6</sub> Si <sub>6</sub> O <sub>24</sub> ]·[2NaOH,Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ] Na <sub>6</sub> [Al <sub>6</sub> Si <sub>6</sub> O <sub>24</sub> ]·2[CaCO <sub>3</sub> ]·0[H <sub>2</sub> O] SiO <sub>2</sub> Ιλλίτης, Μοσχοβίτης
TiO <sub>2</sub> (61)	2,5	8,8 ± 4,4	22,6	Ρουτίλιο Ανατάση Περοβσκήτης Ιλμενίτης	TiO <sub>2</sub> TiO <sub>2</sub> CaTi <sup>IV</sup> O <sub>3</sub> Ti <sup>IV</sup> Fe <sup>II</sup> O <sub>3</sub>
CaO (76)	0,6	8,6 ± 9,4	47,2	Ασβεστίτης Περοβσκήτης Ενυδατωμένο Οξαλικό Ασβέστιο Τριχλωρικό Οξύ Υδροκαλουμίτης	CaCO <sub>3</sub> CaTi <sup>IV</sup> O <sub>3</sub> CaC <sub>2</sub> O <sub>4</sub> Ca <sub>3</sub> Al <sub>2</sub> (OH) <sub>12</sub> Ca <sub>4</sub> Al <sub>2</sub> (OH) <sub>12</sub> ·CO <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O
Na <sub>2</sub> O (78)	2,1	4,5 ± 3,3	12,4	Σοδαλίτης Κανκρινίτης Ντοσονίτης	Na <sub>6</sub> [Al <sub>6</sub> Si <sub>6</sub> O <sub>24</sub> ]·[2NaOH,Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ] Na <sub>6</sub> [Al <sub>6</sub> Si <sub>6</sub> O <sub>24</sub> ]·2[CaCO <sub>3</sub> ]·0[H <sub>2</sub> O] NaAl(OH) <sub>2</sub> ·CO <sub>3</sub>
LOI (46)	4,4	10,0 ± 2,8	21,1		

<sup>a</sup> α = αριθμός δειγμάτων

<sup>b</sup> Avg ± std = μέση τιμή ± πρότυπη απόκλιση του δείγματος

## 4.2. Απόθεση βωξιτικών καταλοίπων και προβλήματα

Παγκοσμίως, η αξιοποίηση καταλοίπων βωξίτη βρίσκεται σε χαμηλά επίπεδα. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα, το μεγαλύτερο μέρος του υλικού να απορρίπτεται με ειδικές τεχνικές απόθεσης. Ωστόσο, η απόθεση των βωξιτικών καταλοίπων αποτελεί σημαντικό ποσοστό του συνολικού κόστους παραγωγής αλουμίνιας (αύξηση του κόστους παραγωγής μέχρι και 5%) και αποτελεί ένα από τα κύρια προβλήματα της βιομηχανίας αλουμινίου. Οι τεχνικές απόθεσης των καταλοίπων βωξίτη επιλέγονται με βάση τον διαθέσιμο χώρο, τις κλιματολογικές συνθήκες και τους εκάστοτε περιβαλλοντικούς κανονισμούς. Για παράδειγμα σε χώρες με πολύ λίγο διαθέσιμο χώρο, όπως η Αγγλία, η Γαλλία, η Γερμανία και η Ιαπωνία, τα κατάλοιπα βωξίτη εναποτίθενταν είτε σε λίμνες είτε στη θάλασσα [27].

Πριν από τη δεκαετία του 1970, δύο ήταν οι τεχνικές απόθεσης που χρησιμοποιούνταν ευρέως, η απευθείας απόθεση στη θάλασσα και η απόθεση σε τεχνητές λίμνες. Η απευθείας απόθεση στη θάλασσα είναι η απλούστερη μέθοδος και σύμφωνα με αυτή, τα βωξιτικά κατάλοιπα οδηγούνται μέσω ενός αγωγού στη θάλασσα, όπου και απορρίπτονται. Όσον αφορά την απόθεση σε τεχνητές λίμνες (lagooning), τα κατάλοιπα βωξίτη διοχετεύονται σε περιοχές εντός φυσικών κοιλοτήτων που διαμορφώνονται κατάλληλα με την κατασκευή φραγμάτων και την πραγματοποίηση χωματουργικών έργων, τα οποία εξασφαλίζουν τον ασφαλή περιορισμό των περιεχόμενων βωξιτικών καταλοίπων.

Σήμερα, οι τεχνικές που χρησιμοποιούνται για την απόθεση των καταλοίπων βωξίτη είναι τέσσερις:

1. Απόθεση απευθείας στη θάλασσα
2. Απόθεση σε τεχνητές λίμνες (lagooning)
3. Μέθοδος dry stacking
4. Μέθοδος dry cake

Το 1981, το εργαστήριο UNEP/UNIDO κατέληξε στο ότι «η απόθεση (βωξιτικών καταλοίπων) σε ποτάμια έχει αποθαρρυνθεί εντόνως και η απόθεση στη θάλασσα θεωρείται ως η έσχατη λύση, εφόσον δεν υπάρχει κάποια περιοχή κατάλληλη για χερσαία απόθεση» (Οργανισμός Βιομηχανικής Ανάπτυξης Ηνωμένων Εθνών, 1985). Αυτό φαίνεται να αντικατοπτρίζει και τη γνώμη της πλειοψηφίας των εταιριών που εμπλέκονται στη διύλιση αλουμίνιας, καθώς δεν υπάρχουν διυλιστήρια που κατασκευάστηκαν μετά το 1970 τα οποία εφαρμόζουν την απόθεση βωξιτικών καταλοίπων στη θάλασσα. Μέχρι και το 2011 μόνο το 2-3% των καταλοίπων της παγκόσμιας παραγωγής αλουμίνιας κατέληγε στη θάλασσα, ενώ

από το 2015 χώρες όπως η Γαλλία, η Ιαπωνία και η Ελλάδα σταμάτησαν εντελώς την απόθεση καταλοίπων βωξίτη στη θάλασσα. Η συγκεκριμένη μέθοδος ελλοχεύει σημαντικούς κινδύνους. Σε πρώτη φάση, καλύπτεται ο πυθμένας της θάλασσας κι έτσι δεν υπάρχει η δυνατότητα ανάπτυξης του θαλάσσιου οικοσυστήματος, γεγονός που επηρεάζει άμεσα και την τροφική αλυσίδα. Στην καταστροφή του θαλάσσιου περιβάλλοντος συμβάλλει επίσης και η απελευθέρωση τοξικών μετάλλων που ενδεχομένως να περιέχονται στα βωξιτικά κατάλοιπα, ενώ η διασπορά αυτών στο νερό και ο σχηματισμός κολλοειδών ενώσεων μαγνησίου και αλουμινίου, επιφέρουν αυξημένη θολερότητα στο νερό [28].



Εικόνα 7: Απόθεση βωξιτικών καταλοίπων απευθείας στη θάλασσα. [29]

Τα κατάλοιπα βωξίτη μπορούν μόνο να αποθηκευτούν προσωρινά, εφόσον δεν υπάρχει κάποια μέθοδος αξιοποίησής τους μετά την παραγωγή τους. Οι δύο μέθοδοι αποθήκευσης είναι η υγρή αποθήκευση (wet storage) και η ξηρή αποθήκευση (dry storage).

Κατά την πρώτη μέθοδο αποθήκευσης (wet storage ή lagooning), τα βωξιτικά κατάλοιπα απορρίπτονται σε μία «πισίνα» ειδικά ανασκαμμένη, και το περιεχόμενο εντός αυτών νερό απορρίπτεται τελικά μέσω ενός συστήματος καθοδήγησης του νερού ή εξατμίζεται μέσω της ξήρανσης με τον αέρα (air drying). Αυτή η μέθοδος απαιτεί μία περιοχή απόθεσης την οποία δεν διαπερνά εύκολα το νερό. Σε περίπτωση που τα εντόνως αλκαλικά υγρά απόβλητα των καταλοίπων βωξίτη διεισδύσουν στο έδαφος κάτω από την περιοχή απόθεσης, τα υπόγεια ύδατα θα μολυνθούν, το έδαφος γύρω από την εν λόγω περιοχή θα αλκαλοποιηθεί,

θα επηρεαστεί η ανάπτυξη των καλλιεργειών κι έτσι θα αποτελέσει έναν μεγάλο κίνδυνο για την ανθρώπινη υγεία.



Εικόνα 8: Χώρος Απόθεσης βωξιτικών καταλοίπων με τη μέθοδο wet storage. [30]

Επί του παρόντος, η μέθοδος dry storage ή dry stacking είναι η πιο χρησιμοποιούμενη μέθοδος αποθήκευσης. Το μεγαλύτερο μέρος του νερού που εμπεριέχεται στα κατάλοιπα βωξίτη αφαιρείται με μία μέθοδο μηχανικής διήθησης υπό πίεση (48-55% στερεά [28]) και το υπολειπόμενο υλικό ξηραίνεται φυσικά μέσω του αέρα στην περιοχή απόθεσης [31], ώσπου το τελικό μίγμα να αποτελείται κατά 62-65% από στερεά [28]. Αναλυτικότερα, η συγκεκριμένη τεχνολογία υπερδιήθησης αναπτύχθηκε από την εταιρία Alcoa (Aluminum Company of America) και χρησιμοποιεί ένα μηχάνημα μεγάλης διαμέτρου για την αφυδάτωση των βωξιτικών καταλοίπων και την παραγωγή, τελικά, ενός παχύρρευστου πολφού. Στη συνέχεια, αυτός ο πολφός αντλείται μέσω ενός αγωγού σε ειδικούς χώρους ξήρανσης και αποθήκευσης. Ο εν λόγω πολφός μπορεί να απαιτεί την προσθήκη επιφανειοδραστικών ουσιών για την αύξηση της διασποράς των σωματιδίων, η οποία μειώνει το κόστος άντληση και ελαχιστοποιεί τις ζημιές στους αγωγούς [27]. Μετά την απόθεση και ξήρανση ενός στρώματος πολφού, αποτίθεται το επόμενο στρώμα, με αποτέλεσμα τελικά να δημιουργούνται πολλές και ογκώδεις στοίβες καταλοίπων βωξίτη [28].





Εικόνα 9: Χώρος απόθεσης βωξιτικών καταλοίπων με τη μέθοδο dry stacking. [32]

Μία ακόμη τεχνική απόθεσης καταλοίπων βωξίτη αποτελεί η μέθοδος dry cake (ξηρό κέικ), η οποία αναφέρεται στην τεχνική της μηχανικής απομάκρυνσης, με τη βοήθεια φιλτρόπρεσσας, όσο το δυνατόν μεγαλύτερου μέρους του νερού από τα κατάλοιπα για να παραχθεί τελικά ένα κέικ με περιεκτικότητα κατά βάρος σε στερεά μεγαλύτερη από 65% πριν την απόθεση. Η ειδική περίπτωση της μεθόδου dry cake δεν συναντάται πάντα με αυτό το όνομα στη διαθέσιμη βιβλιογραφία και ο τίτλος dry stacking τείνει να χρησιμοποιείται και για τις δύο τεχνικές απόθεσης που περιλαμβάνουν υψηλό ποσοστό περιεχομένων στερεών στα βωξιτικά κατάλοιπα. Αυτό το «κέικ» που τελικά σχηματίζεται δεν μπορεί να αντληθεί μέσω αγωγού, με αποτέλεσμα να μεταφέρεται στο χώρο απόθεσης με τη βοήθεια μεταφορικών ταινιών ή φορτηγών. Στο συγκεκριμένο χώρο δεν υπάρχει επίσης σημαντική περαιτέρω απομάκρυνση της υγρασίας και οι δύο αυτοί παράγοντες την κάνουν να διαφέρει από τη μέθοδο dry stacking [28].



Εικόνα 10: Χώρος απόθεσης βωξιτικών καταλοίπων με τη μέθοδο dry cake. [33]

Εν γένει με τις τεχνικές dry storage (dry stacking και dry cake), ο άνεμος παρασύρει τα εκτεθειμένα λεπτόκοκκα σωματίδια των καταλοίπων βωξίτη με αποτέλεσμα να μολύνεται. Αυτό δεν αποτελεί μόνο ένα σοβαρό ζήτημα περιβαλλοντικής ρύπανσης, αλλά και σπατάλη πόρων. Ακόμη ένα πρόβλημα της μεθόδου ξηρής αποθήκευσης είναι ότι απαιτεί μεγάλη ποσότητα εδαφικών πόρων. Επιπροσθέτως, τεράστιες ποσότητες συσσωρευμένων μεταλλικών στοιχείων στα βωξιτικά κατάλοιπα, όπως ο σίδηρος, δεν αξιοποιούνται, γεγονός που μεταφράζεται επίσης σε σπατάλη αποθεμάτων μετάλλων.

Πέραν όλων των προαναφερθέντων περιβαλλοντικών και οικονομικών ζητημάτων που προκύπτουν από τη συσσώρευση των καταλοίπων βωξίτη, έχει δημιουργηθεί μία συνεχής και ολοένα αυξανόμενη ανάγκη για διάθεση οικονομικών πόρων προκειμένου να πραγματοποιηθούν εργασίες κατασκευής και συντήρησης των περιοχών απόθεσης βωξιτικών καταλοίπων. Αυτό συμβαίνει για τον λόγο ότι οι χώροι απόθεσής τους είναι ασταθείς κι έτσι οι αναφορές για ατυχήματα λόγω διάρρηξης φραγμάτων σε αυτούς δεν αποτελεί ασυνήθιστο φαινόμενο [31].

### **4.3. Έρευνες αξιοποίησης καταλοίπων βωξίτη**

Στην εποχή της βιώσιμης ανάπτυξης γίνεται προσπάθεια ώστε η έννοια του βιομηχανικού καταλοίπου να εκλείψει. Λαμβάνοντας κανείς υπόψη το μέγεθος ενός παραπροϊόντος όπως τα βωξιτικά κατάλοιπα (160 εκ. τόνοι ετησίως) και τα μεγάλα περιβαλλοντικά και οικονομικά προβλήματα που επιφέρουν, τότε αντιλαμβάνεται παράλληλα και την επιτακτική ανάγκη εύρεσης τεχνικών βιώσιμης αξιοποίησής τους. Το κλειδί για την επίλυση των περιβαλλοντικών προβλημάτων που προκαλούνται από τα βωξιτικά κατάλοιπα είναι να αναπτυχθούν νέες τεχνολογίες, ικανές να τα μετατρέψουν σε έναν δευτερογενή πόρο, αξιοποιώντας ταυτόχρονα μεγάλες ποσότητες αυτής. Υπό αυτό το πρίσμα, ερευνητές παγκοσμίως έχουν εργαστεί εκτενώς ώστε να αναπτύξουν διάφορους οικονομικούς τρόπους αξιοποίησης των καταλοίπων βωξίτη.

Γενικά, τρεις μέθοδοι ερευνώνται για την αξιοποίηση των βωξιτικών καταλοίπων. Αυτές οι μέθοδοι περιλαμβάνουν την εξαγωγή πολύτιμων μετάλλων, τη μερική χρήση των βωξιτικών καταλοίπων ως δευτερογενή πρώτη ύλη (τσιμέντο, τούβλα και κεραμικά υλικά) και τη χρήση τους για την προστασία του περιβάλλοντος (διαχείριση υγρών αποβλήτων, αέρια απόβλητα και αποκατάσταση ρυπασμένων εδαφών) [24]. Αναλυτικότερα:

#### 4.3.1. Χρήση καταλοίπων βωξίτη για την προστασία του περιβάλλοντος

##### 1. Επεξεργασία υγρών αποβλήτων

Σήμερα, χρησιμοποιούνται πολλές μέθοδοι για την εξυγίανση των υγρών αποβλήτων, με την προσρόφηση να είναι η πιο διαδεδομένη από αυτές. Λόγω του υψηλού πορώδους του και της ισχυρής προσροφητικής του ικανότητας, ο γραφίτης είναι το πιο ευρέως χρησιμοποιούμενο υλικό σε αυτή τη μέθοδο. Ωστόσο, είναι ένα πολύ ακριβό υλικό κι έτσι δεν κρίνεται κατάλληλος για χρήση σε εγκαταστάσεις επεξεργασίας βιομηχανικών λυμάτων μεγάλης κλίμακας. Για αυτό λοιπόν, πιο οικονομικά και κυρίως φιλικά προς το περιβάλλον υλικά, διερευνώνται και δοκιμάζονται σε πραγματικές εφαρμογές. Τα βωξιτικά κατάλοιπα, ως προσροφητικό μέσο υδατικού διαλύματος, μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την αφαίρεση ανόργανων ανιόντων (φωσφορικά, φθοριούχα, σιδηροκυανιούχα, βόριο και νιτρικά), βαρέων μετάλλων (As, Cr, Pb, Cu κ.ά.) και οργανικών ρύπων. Τα κύρια πλεονεκτήματα χρήσης των καταλοίπων βωξίτη ως προσροφητικό υλικό περιλαμβάνουν το χαμηλό τους κόστος, την αφθονία τους και τέλος, την απλή διαδικασία λειτουργίας.

Συχνά, κρίνεται απαραίτητη η ενεργοποίηση των βωξιτικών καταλοίπων ούτως ώστε να αυξηθεί η προσροφητική τους ικανότητα. Η ενεργοποίησή τους περιλαμβάνει την ανάμιξη με οξέα (διάλυμα HCl ή HNO<sub>3</sub>), τη θερμική κατεργασία (στους 600-1000°C) και την εξουδετέρωση (με τη χρήση είτε θαλασσινού νερού είτε διοξειδίου του άνθρακα) [31].

##### 2. Επεξεργασία αέριων αποβλήτων

Πέρα από την αξιοποίηση των βωξιτικών καταλοίπων για την εξυγίανση των υγρών αποβλήτων, που έχει μελετηθεί εκτενώς, η χρήση των καταλοίπων βωξίτη στην επεξεργασία αέριων αποβλήτων έχει προσελκύσει την προσοχή πολλών ερευνητών. Οι περισσότερες πρόσφατες έρευνες έχουν επικεντρωθεί στην απομάκρυνση των SO<sub>2</sub>, CO, NO<sub>2</sub> κ.ά. από τα αέρια με τη βοήθεια των καταλοίπων βωξίτη [31].

##### 3. Αποκατάσταση ρυπασμένων εδαφών

Τα βωξιτικά κατάλοιπα έχει αποδειχθεί ότι μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την αποκατάσταση εδαφών που έχουν μολυνθεί από μεταλλικά/μεταλλοειδή στοιχεία και πιο συγκεκριμένα ψευδάργυρο, μόλυβδο, νικέλιο, κάδμιο και χαλκό. Αυτό επιτυγχάνεται με την προσθήκη μικρού ποσοστού βωξιτικών καταλοίπων στο χώμα και πιο συγκεκριμένα μέχρι 5%, ενώ πιο πρόσφατες έρευνες έχουν δείξει ότι αυτό το ποσοστό μπορεί να ανέλθει στο 20%. Αναλυτικότερα, ο μηχανισμός προσρόφησης των ρυπογόνων στοιχείων από τα κατάλοιπα βωξίτη περιλαμβάνει την απομάκρυνση των βαρέων μετάλλων και ιοντική

εναλλαγή. Συγκεκριμένα ορυκτολογικές φάσεις που περιέχονται στα βωξιτικά κατάλοιπα, όπως για παράδειγμα ο αιματίτης, παρέχουν σίδηρο και άλλες ενώσεις αλουμινίου στην αντίδραση καταβύθισης των βαρέων μετάλλων, κι από την άλλη η υψηλή αλκαλικότητα των βωξιτικών καταλοίπων δημιουργεί κατάλληλες συνθήκες προκειμένου να υπάρξει ιοντική εναλλαγή. Μελέτες έχουν δείξει ότι η δομή του πλέγματος του αιματίτη στα κατάλοιπα βωξίτη μπορεί να παγιδεύσει βαρέα μέταλλα [31].



Εικόνα 11: Χρήση Καταλοίπων Βωξίτη για την αποκτάσταση ρυπασμένων εδαφών. [34]

#### 4.3.2. Ανάκτηση μετάλλων από κατάλοιπα βωξίτη

Τα βωξιτικά κατάλοιπα περιέχουν κυρίως οξείδια όπως  $Fe_2O_3$ ,  $Al_2O_3$ ,  $SiO_2$ ,  $CaO$ ,  $Na_2O$  και  $K_2O$ . Λόγω της σημαντικής ποσότητας των καταλοίπων βωξίτη και λόγω του ότι περιέχουν στοιχεία με μεγάλη αξία, όπως Ga, Sc, Nb, Li, V, Rb, Ti και Zr, έχει μεγάλη σημασία η ανάκτηση μετάλλων και κυρίως σπάνιων γαιών από αυτά [35].

Λόγω της υψηλής περιεκτικότητας των βωξιτικών καταλοίπων σε σίδηρο, έχουν γίνει εκτεταμένες έρευνες για την ανάκτηση σιδήρου από αυτά από επιστήμονες σε όλο τον κόσμο. Οι μέθοδοι εξαγωγής σιδήρου από κατάλοιπα βωξίτη μπορούν να χωριστούν στην ανάκτηση μέσω πυρομεταλλουργικών διεργασιών και μέσω απευθείας μαγνητικού διαχωρισμού.

Λαμβάνοντας υπόψη ότι ο σίδηρος που περιέχεται στα βωξιτικά κατάλοιπα παρουσιάζεται ως αιματίτης και γκαιτίτης με όχι και τόσο ισχυρές μαγνητικές ιδιότητες, για την ανάκτησή του χρησιμοποιείται μαγνητικός διαχωριστής υψηλής ισχύος. Οι Hammond et. al χρησιμοποίησαν έναν μαγνητικό διαχωριστή μεγάλης ισχύος για τον διαχωρισμό του σιδήρου από τα βωξιτικά κατάλοιπα. Το εναπομείνον μη μαγνητικό μέρος συμπέραναν πως μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως κατασκευαστικό υλικό ή να προστεθεί πίσω πάλι στην

παραγωγική διαδικασία του αλουμινίου (μέθοδος Bayer), ενώ το μαγνητικό μέρος μπορεί να χρησιμοποιηθεί είτε ως πρώτη ύλη για την παραγωγή χυτοσιδήρου είτε ως χρωστική ουσία στην κεραμική [24].

Η πυρομεταλλουργική ανάκτηση σιδήρου από κατάλοιπα βωξίτη είναι μία από τις μεθόδους που έχουν μελετηθεί εκτενώς. Αναφορικά, μερικές τεχνικές πυρομεταλλουργικής ανάκτησης του σιδήρου είναι οι ακόλουθες:

- Παραγωγή σκόνης σιδήρου μέσω της αναγωγής με υδρογόνο ή μονοξείδιο του άνθρακα στους 300-400°C [36]
- Ανάκτηση του σιδήρου σε ποσοστό 90% έχει επιτευχθεί με τη χρήση φούρνου ηλεκτρικού τόξου (EAF), χρησιμοποιώντας το κωκ ως αναγωγικό μέσο [36]



Εικόνα 12: Ανάκτηση σιδήρου από κατάλοιπα βωξίτη με τη χρήση φούρνου ηλεκτρικού τόξου στο Αλουμίνιο της Ελλάδος (Φωτογραφία Αρχείου).

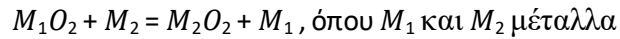
- Τροφοδοσία υψικαμίνου με κατάλοιπα βωξίτη στο πάνω μέρος της κι έπειτα προσθήκη υδρογόνου, αμμωνίας και καυσίμου από το κάτω μέρος [36]
- Επεξεργασία με μονοξείδιο του άνθρακα και υδρογόνο σε θερμοκρασίες μικρότερες των 350°C, έπειτα προσθήκη χλωριούχου ασβεστίου και θέρμανση στους 530-600°C [36]

#### **4.3.2.1. Μεταλλοθερμική αναγωγή**

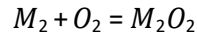
Η μέθοδος αναγωγής εξαρτάται από τη φύση του μεταλλεύματος, καθώς και από το μέταλλο που θα παραχθεί. Έτσι, υπάρχουν διάφορες μέθοδοι αναγωγής, όπως η αναγωγή

σε υψικάμνο (blast furnace reduction), τήξη σε ηλεκτρική κάμνο τόξου (electric arc furnace smelting), αναγωγή με αέριο (gaseous reduction) κ.ά. [37]

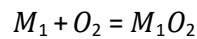
Για να πραγματοποιηθεί μία μεταλλοθερμική αναγωγή σε θερμοκρασία T



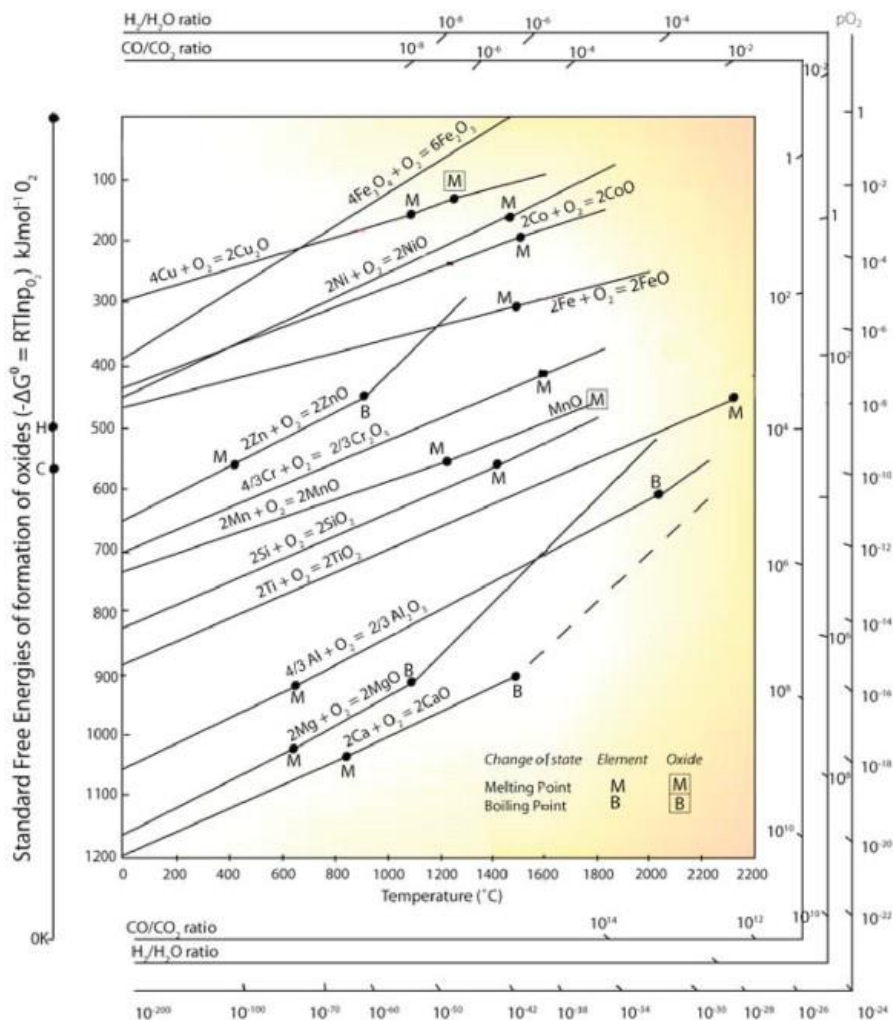
πρέπει η χημική συγγένεια προς το οξυγόνο του  $M_2$  στην θερμοκρασία T να είναι μεγαλύτερη από εκείνη του  $M_1$ . Θα πρέπει δηλαδή η ελεύθερη ενθαλπία της αντίδρασης



να είναι αρνητικότερη της ελεύθερης ενθαλπίας της αντίδρασης



Το διάγραμμα του Ellingham (Διάγραμμα 2) παρέχει την πληροφορία, αν ένα στοιχείο μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την αναγωγή ενός οξειδίου σε θερμοκρασία T [38].



Διάγραμμα 2: Διάγραμμα Ellingham. [39]

Σε περίπτωση που το αλουμίνιο χρησιμοποιηθεί ως αναγωγικό μέσο, τότε η διεργασία ονομάζεται αργιλιοθερμική (ή αλουμινοθερμική) αναγωγή. Για την αργιλιοθερμική αναγωγή των οξειδίων σιδήρου χρησιμοποιείται σκόνη αλουμινίου ως αναγωγικός παράγοντας και συλλίπασμα τόσο για τον έλεγχο της θερμοκρασίας, όσο και της παραγόμενης σκωρίας. Η αναγωγή των οξειδίων σιδήρου χρησιμοποιώντας το αλουμίνιο ως αναγωγικό μέσο, πραγματοποιείται με βάση την εξίσωση:



Από το Διάγραμμα Ellingham παρατηρείται ότι η χημική συγγένεια του αλουμινίου με το οξυγόνο είναι μεγαλύτερη από του σιδήρου, με αποτέλεσμα το αλουμίνιο να μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την αναγωγή του τρισθενούς οξειδίου του σιδήρου.

#### **4.3.3. Χρήση καταλοίπων βωξίτη για την παραγωγή δομικών υλικών**

Μεταξύ των τεχνικών αξιοποίησης των βωξιτικών καταλοίπων που ξεχωρίζουν, είναι αυτές που αφορούν την παραγωγή δομικών υλικών όπως τσιμέντο, τούβλα, κεραμίδια στέγης κ.ά. Μία μαζική παραγωγή τέτοιου είδους υλικών, θα μπορούσε να εξαλείψει το πρόβλημα της απόθεσης των βωξιτικών καταλοίπων. Ένα αξιοσημείωτο επιτυχημένο πιλοτικό έργο κατασκευής αναχώματος δρόμου με τη χρήση βωξιτικών καταλοίπων από το Αλουμίνιο της Ελλάδος, πραγματοποιήθηκε στο Εργαστήριο Οδοποιίας στο Α.Π.Θ. [40] Ωστόσο, τα κατάλοιπα βωξίτη στα πλαίσια της αξιοποίησής τους, μπορούν να βρουν εφαρμογή και σε διαφορετικά κατασκευαστικά υλικά, όπως αναφέρεται παρακάτω:

##### **1. Γεωπολυμερή**

Τα γεωπολυμερή είναι ένας όρος που καλύπτει μία κατηγορία συνθετικών αργιλοπυριτικών υλικών με δυνατότητες χρήσης σε διάφορους τομείς, κυρίως ως δομικά υλικά, αλλά και για προηγμένα σύνθετα υλικά υψηλής τεχνολογίας που βρίσκουν εφαρμογή στην αεροναυπηγική, σε αμυντικό εξοπλισμό, στη ναυτιλία, στην πετροχημεία κ.ά. Η διαδικασία γεωπολυμερισμού περιλαμβάνει μία χημική αντίδραση μεταξύ των καταλοίπων βωξίτη και πυριτικού διαλύματος αλκαλικών μετάλλων υπό εξαιρετικά αλκαλικές συνθήκες. Το προϊόν αυτής της αντίδρασης είναι μία άμορφη έως ημικρυσταλλική πολυμερική δομή, που μελετάται για πιθανές εφαρμογές στον κατασκευαστικό τομέα [35].



Εικόνα 13: Γεωπολυμερή κατασκευασμένα από Βωξιτικά Κατάλοιπα. [41]

## 2. Τσιμέντο Portland

Οι προοπτικές χρήσης καταλοίπων βωξίτη στο τσιμέντο Portland διερευνώνται εδώ και πάνω από 80 χρόνια με πολλές υποσχόμενες τεχνικές μελέτες και αρκετές επιτυχημένες εμπορικές πρωτοβουλίες μεγάλης κλίμακας.

Καθοριστικό ρόλο για την εξέταση χρήσης των βωξιτικών καταλοίπων στο στάδιο παραγωγής κλίνκερ τσιμέντου παίζουν οι φυσικοχημικές τους ιδιότητες. Ορισμένα οξείδια, όπως αυτά του ασβεστίου και του πυριτίου είναι ωφέλιμα για τη χρήση των καταλοίπων βωξίτη στο τσιμέντο, ενώ άλλα, όπως το νάτριο, είναι επιζήμια. Η επιτυχής παραγωγή τσιμέντου βασίζεται στον προσεκτικό έλεγχο του ασβεστίου, του πυριτίου, του αλουμινίου και του σιδήρου και στη λήψη των αναλογιών των απαραίτητων φάσεων.

Κάποιοι ακόμη παράγοντες που πρέπει να ληφθούν υπόψη είναι τα φυσικά χαρακτηριστικά, όπως η κατανομή του μεγέθους των σωματιδίων και ορισμένες μεταβλητές παράμετροι, όπως η περιεχόμενη υγρασία. Το ποσοστό περιεχόμενης υγρασίας ενδεχομένως να επηρεάσει τη διαδικασία χειρισμού του υλικού και το κόστος μεταφοράς, που είναι υψίστης σημασίας.

Με τα κατάλληλα βωξιτικά κατάλοιπα, το ποσοστό αξιοποίησής τους ως μέρος της παραγωγικής διαδικασίας κλίνκερ τσιμέντου, μπορεί να ανέλθει στο 3-5%.

Ο παρακάτω πίνακας συνοψίζει τις ήδη υπάρχουσες περιπτώσεις χρήσης βωξιτικών καταλοίπων στις τσιμεντοβιομηχανίες, μαζί με τις περιπτώσεις πιθανής χρήσης αυτών και τις εγκαταλελειμμένες προσπάθειες αξιοποίησής τους [42].



**Πίνακας 2:** Ήδη υπάρχουσες περιπτώσεις χρήσης βωξιτικών καταλοίπων στην τσιμεντοβιομηχανία, περιπτώσεις πιθανής χρήσης αυτών και εγκαταλελειμμένες προσπάθειες αξιοποίησής τους. [42]

Status	Bauxite residue source	User(s)	Quantity used (kt/y)
Actual usage			
Now	Mykolayiv, Ukraine	Formerly 10 plants (now 6)	Up to 250
Now	Distomon, Greece	TITAN plant, Patras Aget	80
Now	Shangdong, China	Integrated cement plant	?
Now	China – several plants	Local cement plans	?
Now	India – several plants	Approximately 40 cement plants	>900
Potential usage			
Potential	Distomon, Greece	Trial Lafarge, 3500 tonnes	300
Potential	India	Various	2500
Abandoned			
2011	Ewarton, Jamaica	St Catherine cement plant	100
2003/2004	Showa Denko, Japan	Trial 700 tonnes	
1986/1987	Ewarton, Jamaica	Caribbean Cement Limited, Kingston	40 - 50

### 3. Τσιμέντα ειδικού τύπου

Ειδικού τύπου τσιμέντα, όπως τα θειοασβεσταργιλικά απαιτούν υψηλότερη περιεκτικότητα σε  $Fe_2O_3$  και  $Al_2O_3$ , η οποία θα μπορούσε να επιτευχθεί με τη χρήση καταλοίπων βωξίτη. Πέραν ορισμένων ελπιδοφόρων μελετών για τη χρήση καταλοίπων βωξίτη σε ειδικά τσιμέντα δεν γίνεται χρήση αυτών σε βιομηχανική κλίμακα. Μελέτες σε Ινδία και Ευρώπη έχουν επιφέρει ικανοποιητικά αποτελέσματα. Σημαντική αδημοσίευτη έρευνα έχει πραγματοποιηθεί από ευρωπαϊκές τσιμεντοβιομηχανίες προκειμένου να αντικατασταθεί ο βωξίτης που χρησιμοποιείται στα θειοασβεσταργιλικά τσιμέντα με κατάλοιπα βωξίτη [43].

### 4. Συμπληρωματικά Τσιμεντοειδή Υλικά (Supplementary Cementitious Materials)

Σημαντική πρόοδος έχει σημειωθεί σε εργαστηριακή/πilotική κλίμακα όσον αφορά τη μελέτη χρήσης καταλοίπων βωξίτη ως συμπληρωματικό τσιμεντοειδές υλικό σε σύνθετα τσιμέντα (blended cements), ορισμένες φορές για τη βελτίωση των ποζολανικών τους ιδιοτήτων, αλλά και για τη βελτίωση διαφορετικών ιδιοτήτων, όπως η ρεολογία. Έχει παρατηρηθεί σε εργαστηριακή κλίμακα από διάφορες ομάδες ερευνητών ότι τα βωξιτικά

κατάλοιπα απευθείας μετά την παραγωγή τους ή πυρωμένα, καθαρά ή αναμειγμένα με άλλα πρόσθετα, μπορούν να αντικαταστήσουν με επιτυχία το κλίνκερ σε σύνθετα τσιμέντα σε περιεκτικότητες μεταξύ 10-20% κ.β. Εφόσον χρησιμοποιηθούν απευθείας μετά την παραγωγή τους, θα έχουν σημαντικό αντίκτυπο στις εκπομπές διοξειδίου του άνθρακα, καθώς η παραγωγή κλίνκερ είναι υπεύθυνη για το 85% των συνολικών εκπομπών ρύπων σε μία βιομηχανική μονάδα παραγωγής τσιμέντου [44].

## 5. ΑΣΒΕΣΤΑΡΓΙΛΙΚΑ ΤΣΙΜΕΝΤΑ

### 5.1. Ιστορική Αναδρομή

Η ανάπτυξη των ασβεσταργιλικών τσιμέντων (Calcium Aluminate Cements - CAC) ξεκίνησε περίπου στα τέλη του 19ου με αρχές του 20ου αιώνα, αρχικά ως απάντηση στην κακή ανθεκτικότητα των τσιμέντων Portland σε θειικά περιβάλλοντα. Έτσι, πραγματοποιήθηκαν πολλές έρευνες και κατοχυρώθηκαν διπλώματα ευρεσιτεχνίας σε διάφορες χώρες, όπως Γαλλία, Ηνωμένο Βασίλειο, Γερμανία και Ηνωμένες Πολιτείες Αμερικής. Ωστόσο, η ανάπτυξη του ασβεσταργιλικού τσιμέντου σε βιομηχανική κλίμακα έχει συνδεθεί κυρίως με το έργο του Jules Bied στα εργαστήρια της εταιρείας Lafarge στη Γαλλία, ο οποίος πέτυχε την κατοχύρωση διπλώματος ευρεσιτεχνίας το 1908. Σε αυτό το έργο, ο βωξίτης ή άλλο αργιλικό και σιδηρούχο υλικό χαμηλής περιεκτικότητας σε διοξείδιο του πυριτίου συντήχθηκε με ασβεστόλιθο και το αποτέλεσμα ήταν η κατασκευή ενός «λιωμένου τσιμέντου» (ciment fondu στα γαλλικά). Παρόλο που ο στόχος του έργου ήταν η εύρεση ενός τσιμέντου ανθεκτικού σε θειικά περιβάλλοντα, εντέλει διαπιστώθηκε ότι η σταθεροποίηση του νέου αυτού τσιμέντου πραγματοποιήθηκε πολύ γρηγορότερα από του τσιμέντου Portland. Η εμπορευματοποίηση των ασβεσταργιλικών τσιμέντων ξεκίνησε το 1918 και αργότερα, εκτεταμένη ήταν η χρήση τους στην οδοποιία. Μετά το 1980 άρχισε να αυξάνεται η εφαρμογή τους σε πυρίμαχα σκυροδέματα (refractory castables), καθώς πλεονεκτούν σε αντοχή σε υψηλές θερμοκρασίες και έχουν την ικανότητα να θερμαίνονται και να ψύχονται επανειλημμένα (ιδιότητα που δεν έχουν τα τσιμέντα Portland) [7].

### 5.2. Γενικά

Τα αλουμινούχα (ή ασβεσταργιλικά) τσιμέντα (HAC, High Alumina Cements) ή με τη σημερινή τους ονομασία CAC (Calcium Aluminate Cements) είναι ειδικού τύπου τσιμέντα τα οποία παράγονται από σύντηξη βωξίτη και ασβεστολίθου, είτε σε ειδικές καμίνους σχήματος L (Lafarge reverberatory kilns), είτε σε μικρότερες από τις συνήθεις περιστροφικές καμίνους. Η παγκόσμια παραγωγή τους αντιστοιχεί (δηλ.  $\approx 2.500.000$  τόνοι) στο ένα χιλιοστό περίπου της παγκόσμιας παραγωγής των άλλων τύπων τσιμέντου και εξαρτάται σημαντικά από το μεγάλο κόστος παραγωγής τους, όπως επίσης και από τις περιορισμένες χρήσεις που έχουν. Το υψηλό κόστος παραγωγής δικαιολογείται από την απαίτηση για προσεκτική επιλογή των πρώτων υλών και τις υψηλές θερμοκρασίες παραγωγής.



Εικόνα 14: Δείγματα Ασβεσταργλικών Τσιμέντων. [45]

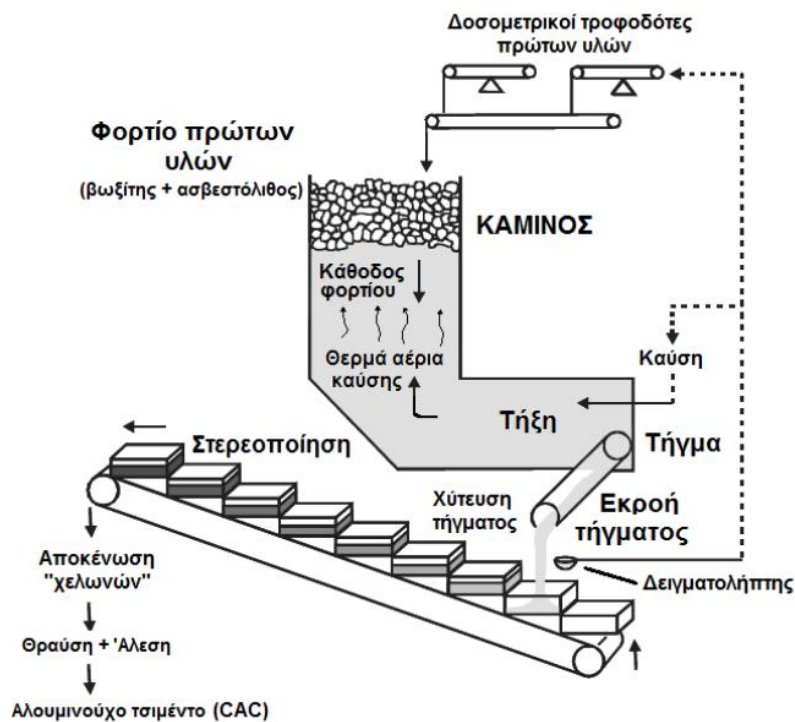
Τα ασβεσταργλικά τσιμέντα μπορεί να χρησιμοποιηθούν στις παρακάτω εφαρμογές για τις οποίες παρουσιάζουν αξιόλογα πλεονεκτήματα:

- σκυροδέματα και κονιάματα ταχείας αύξησης της πρώιμης αντοχής που επιτρέπουν τη γρήγορη αφαίρεση των ξυλοτύπων (καλουπιών) εντός χρονικού διαστήματος 6-24 ωρών
- σκυροδέματα μεγάλης αντοχής σε εκτριβή και μηχανικές καταπονήσεις, και σε έκθεση σε ενδιάμεσες θερμοκρασίες
- σκυροδέματα ανθεκτικά στη θερμότητα και πυρίμαχα σκυροδέματα με ειδικού τύπου αδρανή υλικά
- σε περιβάλλον σκυροδέτησης χαμηλών θερμοκρασιών, όπου λόγω θερμότητας που εκλύεται κατά την ταχεία διαδικασία ενυδάτωσης και πήξης, επιτρέπουν τη
- χρήση σε χαμηλές θερμοκρασίες περιβάλλοντος (μέχρι και  $-10^{\circ}\text{C}$ )
- για σκυροδέματα τα οποία υφίστανται χημική προσβολή, όπως σε γεωργικό περιβάλλον, στα δάπεδα βιομηχανιών τροφίμων (π.χ. βιομηχανίες επεξεργασίας γάλακτος), βιομηχανίες χαρτιού και χαρτοπολτού και στα συστήματα αποχέτευσης. Σε αυτές τις περιπτώσεις, τα αλουμινούχα τσιμέντα δεν παράγουν υδροξείδιο του ασβεστίου  $[\text{Ca}(\text{OH})_2]$  κατά την ενυδάτωση, αλλά αλουμίνα ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), η οποία είναι περισσότερο σταθερή σε όξινο περιβάλλον
- σε έργα πολιτικού μηχανικού, επειδή παρουσιάζουν μεγάλη ανθεκτικότητα σε προσβολή από θειικές ενώσεις, πάλι επειδή δεν παράγεται υδροξείδιο του ασβεστίου  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  κατά την ενυδάτωση
- σε ανάμιξη με τσιμέντα Portland σε διάφορες αναλογίες, όπου παράγονται σκυροδέματα ταχείας πήξης και κονιάματα για μη δομικές εφαρμογές, όπως η

σφράγιση διαρροών ή για προσωρινές επισκευές. Όμως, είναι απαραίτητη η προσεκτική επιλογή της αναλογίας των δύο τύπων τσιμέντου σε αυτές τις εφαρμογές ώστε να αποφεύγεται η ακαριαία πήξη [46].

### 5.3. Διαδικασία Παραγωγής

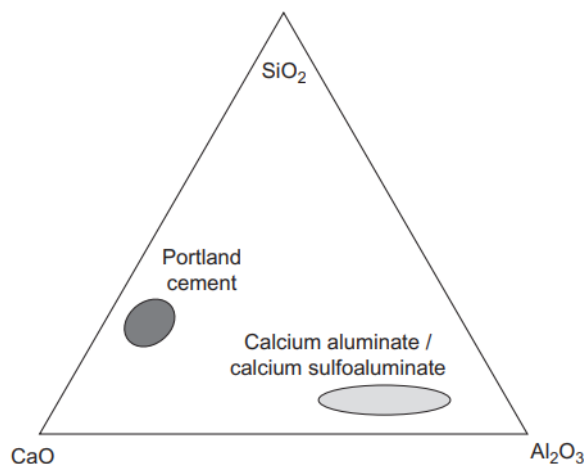
Η διαδικασία παραγωγής του ασβεσταργγλικού τσιμέντου είναι παρεμφερής με την πυρομεταλλουργική κατεργασία μεταλλευμάτων. Σε ειδική κάμινο, το μίγμα των πρώτων υλών (βωξίτης και ασβεστόλιθος με χαμηλή % περιεκτικότητα σε  $\text{SiO}_2$ ), υπό τη μορφή μεγάλων τεμαχίων ( $\approx 10\text{cm}$ ), τροφοδοτούνται και κατέρχονται αργά ως ενιαίο στρώμα με μεγάλο πορώδες (διάκενα) στον κατακόρυφο αγωγό της καμίνου, όπου λαμβάνει χώρα ανταλλαγή θερμότητας με τα καυσαέρια και πύρωση του ασβεστόλιθου. Στη βάση του κατακόρυφου αγωγού (εστία της καμίνου), λόγω των υψηλών θερμοκρασιών ( $1450\text{-}1600^\circ\text{C}$ ) που επικρατούν εκεί, λαμβάνει χώρα ολοκλήρωση της πύρωσης και πλήρης σύντηξη του φορτίου. Το τηγμένο προϊόν χυτεύεται σε καλούπια, όπου στερεοποιείται σε μεγάλες πλάκες. Κατόπιν, οι πλάκες του στερεοποιημένου υλικού θραύονται και αλέθονται με συμβατικές μεθόδους λειοτρίβησης προς παραγωγή του αλουμινούχου τσιμέντου σε λεπτότητα Blaine  $3600\text{-}4400\text{ cm}^2/\text{g}$  (ASTM C204) και υπόλειμμα σε κόσκινο  $90\ \mu\text{m}$   $<8\%$ , δηλαδή περίπου ίδια με αυτή του κοινού τσιμέντου Portland [46].



Εικόνα 15: Παραγωγική Διαδικασία Ασβεσταργγλικών Τσιμέντων κατά Lafarge. [46]

## 5.4. Χημική Σύσταση

Το φάσμα των συνθέσεων που καλύπτουν τα ασβεσταργιλικά τσιμέντα είναι πιο ευρύ από ό,τι για το τσιμέντο Portland, όπως φαίνεται και παρακάτω (Διάγραμμα 3) [7].



Διάγραμμα 3: Ζώνη ασβεσταργιλικών τσιμέντων στο τριμερές διάγραμμα CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>. [7]

Ανάλογα με την περιεκτικότητα σε οξείδια του τρισθενούς σιδήρου και σε αλούμινα διακρίνονται τέσσερις τύποι ασβεσταργιλικών τσιμέντων σύμφωνα με τον Πίνακα 3 που παρατίθεται παρακάτω [47]. Ο κύριος παράγοντας στον οποίο οφείλεται αυτή η κατηγοριοποίηση είναι οι απαιτήσεις της αγοράς πυρίμαχων υλικών για προϊόντα που μπορούν να αντέξουν σε πολύ υψηλές θερμοκρασίες, οδηγώντας έτσι στην ανάπτυξη τσιμέντων με υψηλότερη περιεκτικότητα σε αλούμινα και χαμηλότερα περιεχόμενα ακαθαρσιών, ιδίως διοξείδιο του πυριτίου και σιδήρου [7].

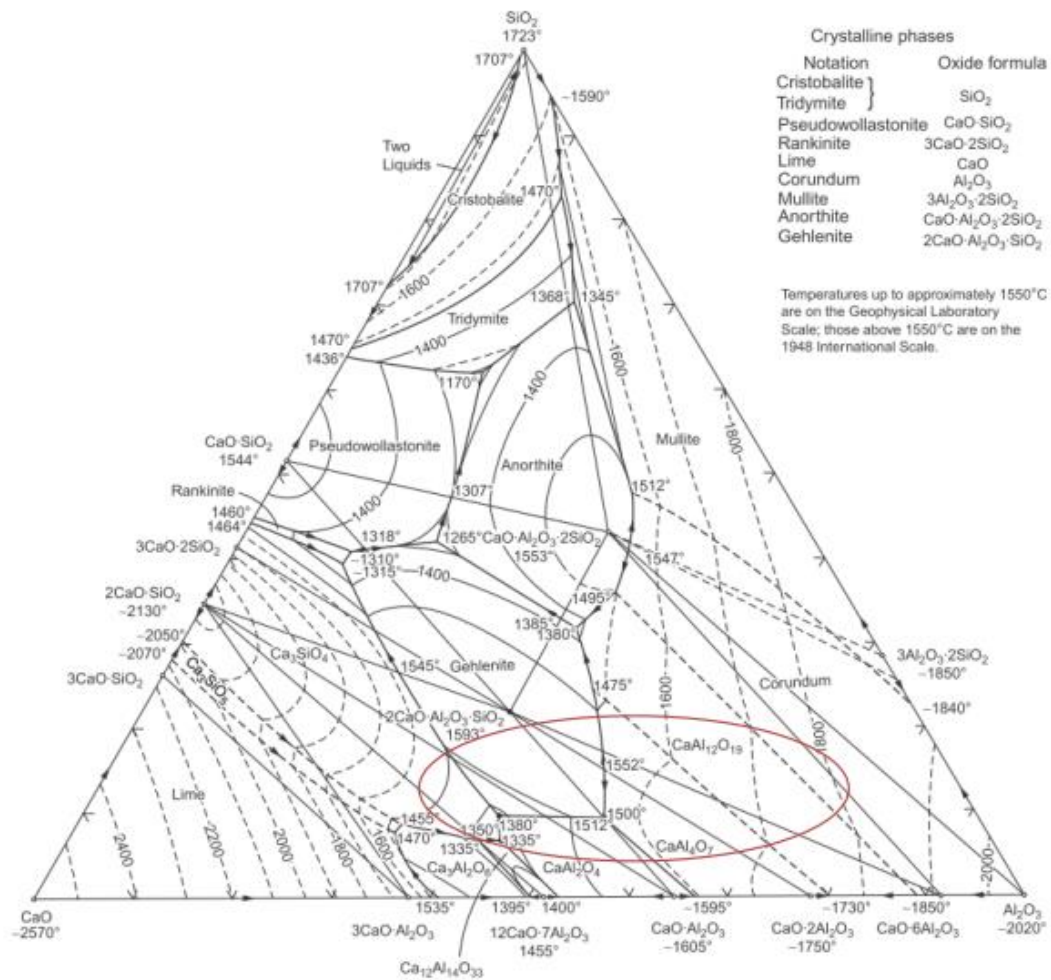
Πίνακας 3: Χημική Σύσταση των τεσσάρων τύπων ασβεσταργιλικών τσιμέντων. [47]

Τύπος	Χημική Σύσταση %				Πρώτη Ύλη
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	CaO	
1	37-40	11-17	3-8	36-40	Ερυθρός Βωξίτης
2	48-51	1-1,5	5-8	39-40	Ερυθρός Βωξίτης
3	51-60	1-2,5	3-6	30-40	Λευκός Βωξίτης
4	78-80	0-0,5	0-0,5	17-27	Αλούμινα

## 5.5. Ορυκτολογική Σύσταση

Η ορυκτολογική σύσταση των ασβεσταργιλικών τσιμέντων μπορεί να εκτιμηθεί με βάση το τριφασικό διάγραμμα CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> (Διάγραμμα 4) και μπορεί να εμφανιστούν οι ακόλουθες φάσεις: CA, CA<sub>2</sub>, C<sub>12</sub>A<sub>7</sub>, C<sub>2</sub>S, C<sub>2</sub>AS. Ωστόσο, η ορυκτολογική σύσταση είναι μεταβλητή και εξαρτάται κυρίως από τη χημική σύσταση, κατά την οποία πρωτεύοντα ρόλο

παίζουν ο σίδηρος και η ατμόσφαιρα: οξειδωτική (περιστροφικοί κάμινοι) ή αναγωγική (υψικάμινοι, κάμινοι σχήματος L), επομένως και η αναλογία  $Fe^{2+}/Fe^{3+}$ .



Διάγραμμα 4: Τριμερές Διάγραμμα φάσεων του συστήματος CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>. [7]

Την κύρια φάση αποτελεί το calcium monoaluminate, το οποίο μπορεί να περιέχει από 0,55 έως 4,7% Fe. Σε αυτή τη φάση μπορεί να εμφανίζονται τα ιόντα τρισθενούς σιδήρου. Η περιεκτικότητα της συγκεκριμένης φάσης (CA) σε σίδηρο σχετίζεται με την περιεκτικότητα του εκάστοτε ασβεσταργιακού τσιμέντου σε ciment fondu, καθώς και με το βαθμό αναγωγής του  $Fe^{3+}$  σε  $Fe^{2+}$  [47].

## 6. ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΟΙ ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΙ

Οι θερμοδυναμικοί υπολογισμοί πραγματοποιήθηκαν με τη βοήθεια του λογισμικού FactSage. Το FactSage είναι ένα από τα μεγαλύτερα λογισμικά παγκοσμίως που περιλαμβάνει πλήρως ολοκληρωμένα υπολογιστικά συστήματα βάσεων δεδομένων πάνω στη χημική θερμοδυναμική [48]. Με τη χρήση των εργαλείων Equilib και Phase Diagram υπολογίστηκαν η φάση ισορροπίας σε διαφορετικές θερμοκρασίες, αλλά και το σημείο τήξης της σκωρίας, καθώς και το αντίκτυπο της χρήσης των συλλιπασμάτων σε αυτή. Επίσης, στους υπολογισμούς συμπεριλήφθηκαν και τα οξειδία που βρίσκονται σε μεγάλο ποσοστό στα βωξιτικά κατάλοιπα ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{SiO}_2$  και  $\text{TiO}_2$ ).

Ανάμεσα στα υπολογιστικά συστήματα του FactSage, τρία εξ αυτών χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα εργασία:

1. FactPS (FACT pure substances database), το οποίο περιέχει δεδομένα καθαρών ουσιών για 4956 ενώσεις, αλλά και δεδομένα για εκείνες τις ενώσεις που έχουν αξιολογηθεί και βελτιστοποιηθεί ώστε να είναι θερμοδυναμικά συμβατές με τις υπόλοιπες βάσεις δεδομένων των υπολογιστικών συστημάτων του FactSage [49]
2. FToxid (FACT oxide databases), το οποίο περιλαμβάνει δεδομένα για καθαρά οξειδία και διαλύματα οξειδίων [50]
3. FSstel (steel alloy database), το οποίο περιέχει βάση δεδομένων που περιλαμβάνει διαγράμματα φάσεων σε ένα ευρύ φάσμα εμπορικών συνθέσεων χάλυβα, συνθήκες θερμικών κατεργασιών για την επίτευξη μίας επιθυμητής σύστασης κ.ά. [51]

Χρησιμοποιώντας τα προαναφερθέντα εργαλεία προσδιορίστηκε η ποσότητα των συλλιπασμάτων σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία, αλλά και τις φάσεις που σχηματίζονται.



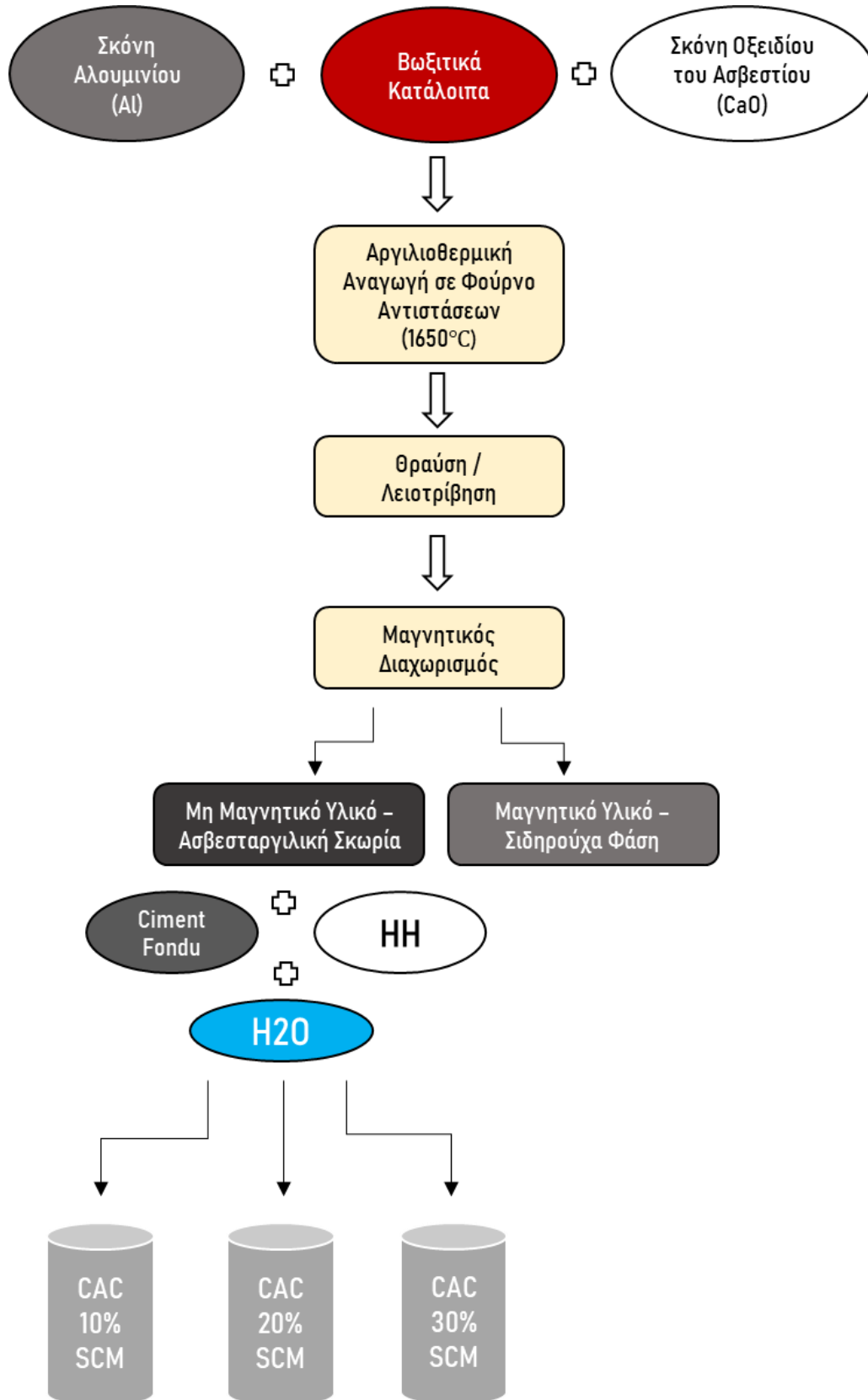
## 7. ΣΧΕΔΙΑΣΜΟΣ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗΣ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑΣ

Απώτερος σκοπός της παρούσας εργασίας είναι τόσο η τροποποίηση των βωξιτικών καταλοίπων (χημικά και ορυκτολογικά) για την παραγωγή μίας σκωρίας χρησιμοποιείται σε δεύτερη φάση στην παρασκευή ασβεσταργιλικών τσιμέντων, όσο και η ανάκτηση του περιεχόμενου μεταλλικού σιδηρού. Πιο συγκεκριμένα, η σκωρία παράγεται με αργιλοθερμική αναγωγή των οξειδίων σιδήρου που περιέχονται στα βωξιτικά κατάλοιπα, χρησιμοποιώντας σκόνη αλουμινίου (Al). Η προσθήκη αλουμινίου γίνεται σε ποσοστό 18% για να πραγματοποιηθεί η αναγωγή των οξειδίων σιδήρου. Στοιχειομετρικά, για να γίνει αναγωγή, απαιτείται προσθήκη αλουμινίου σε ποσοστό 13 ή 13,23%, ωστόσο για να επέλθει θερμοδυναμική ισορροπία, χρησιμοποιούμε περίσσεια. Παράλληλα, προστίθεται σκόνη οξειδίου του ασβεστίου (CaO), η οποία παίζει διπλό ρόλο. Αρχικά, λειτουργεί ως συλλίπασμα, καθώς η συγκεκριμένη αυτή ένωση θα ρίξει το σημείο τήξεως και εκτός αυτού, λειτουργεί ως βοηθητικό της σκωρίας, προκειμένου να επιτευχθεί η επιθυμητή χημική και ορυκτολογική σύσταση. Η προσθήκη της σκόνης οξειδίου του ασβεστίου γίνεται σε ποσοστά 15% και 35%. Έτσι, τα τρία προαναφερθέντα υλικά (βωξιτικά κατάλοιπα, σκόνη αλουμινίου και σκόνη οξειδίου του ασβεστίου) ομογενοποιούνται σε διαφορετικές κάθε φορά αναλογίες με αποτέλεσμα να λάβουμε τις εξής περιεκτικότητες δειγμάτων:

1. 18% Al και 15% CaO (18A\_15C)
2. 18% Al και 35% CaO (18A\_35C)

Έπειτα, το εκάστοτε δείγμα τήκεται σε φούρνο αντιστάσεων κι εν συνεχεία, ψύχεται αργά με στόχο να σχηματιστούν οι κατάλληλες ασβεσταργιλικές φάσεις. Οι εν λόγω φάσεις που είναι επιθυμητές είναι το monocalcium aluminate (CA), το calcium dialuminate (CA<sub>2</sub>) και η φάση του μαγενίτη (mayenite). Αργότερα, το εκάστοτε δείγμα θραύεται και λειοτριβείται και μέσω μαγνητικού διαχωρισμού διαχωρίζεται η σκωρία και η μεταλλική φάση (σιδηρούχα φάση). Τέλος, η παραγόμενη σκωρία αναμιγνύεται μαζί με ciment fondu, ημιένυδρο θεικό ασβέστιο (calcium sulfate hemihydrate - HH) και νερό (H<sub>2</sub>O) για να προκύψουν ασβεσταργιλικά τσιμέντα. Το ημιένυδρο θεικό ασβέστιο προστίθεται για να γίνει έλεγχος του χρόνου στερεοποίησης και τη δημιουργίας των κατάλληλων φάσεων κατά τη διάρκεια της ενυδάτωσης που υφίστανται τα τσιμέντα. Στόχος είναι να εξεταστεί η χρήση της τροποποιημένης σκωρίας από τα βωξιτικά κατάλοιπα ως συμπληρωματικό τσιμεντοειδές υλικό (supplementary cementitious material). Εξετάστηκε λοιπόν η υποκατάσταση μέρους του ciment fondu και του ημιένυδρου θεικού ασβεστίου από τη

σκωρία σε ποσοστά 10%, 20% και 30%. Όλη η ανωτέρω διαδικασία παρουσιάζεται σχηματικά στο Διάγραμμα που παρατίθεται παρακάτω.



Σχήμα 2: Σχηματική απεικόνιση της πειραματικής διαδικασίας.

Για την ορθή διεξαγωγή του πειράματος πρέπει να ληφθούν υπόψη ορισμένες σημαντικές παράμετροι. Σε πρώτη φάση, τα κατάλοιπα βωξίτη και η σκόνη μονοξειδίου του ασβεστίου θα πρέπει να έχουν παραμείνει στο πυραντήριο για 24 ώρες σε θερμοκρασία 105°C πριν τοποθετηθούν στο χωνευτήριο έτσι ώστε να μην περιέχεται υγρασία στο δείγμα. Αφότου ζυγιστούν οι πρώτες ύλες, αναμιγνύονται και τοποθετούνται σε χωνευτήριο. Σημαντική προϋπόθεση είναι να δημιουργηθούν οπές στο δείγμα προκειμένου να πραγματοποιηθεί ευκολότερα η απελευθέρωση των αερίων. Το χωνευτήριο τοποθετείται σε φούρνο αντιστάσεων, όπου πραγματοποιείται η αργιλιθερμική αναγωγή. Η θερμοκρασία στην οποία τίθεται ο φούρνος να φτάσει είναι 1650°C, δηλαδή 100°C πάνω από το σημείο τήξης που έχει προβλεφθεί από τους θερμοδυναμικούς υπολογισμούς και παραμένει στη θερμοκρασία αυτή για 2 ώρες. Παράλληλα, ο φούρνος τροφοδοτείται με αργό (Ar) έτσι ώστε να αποφευχθούν τυχόν οξειδωτικές συνθήκες. Αφού το χωνευτήριο κρυώσει, αφαιρείται από τον φούρνο και αυτό συμβαίνει μετά από περίπου μία ημέρα. Κατόπιν, το περιεχόμενο δείγμα θραύεται με σφυρί και λειοτριβείται είτε με τη βοήθεια πλανητικού σφαιρόμυλου είτε δισκόμυλου. Ο δισκόμυλος χρησιμοποιείται σε περίπτωση που τα τεμάχια που προκύπτουν από τη θραύση δεν είναι και τόσο ψαθυρά. Μετά από τη συγκεκριμένη διαδικασία, το υλικό υπόκειται σε μαγνητικό διαχωρισμό με τη χρήση μαγνήτη για να ανακτηθεί η σιδηρούχα φάση και το μη μαγνητικό μέρος (σκωρία) που χρησιμοποιείται ως πρώτη ύλη για την παρασκευή τσιμέντων. Τόσο το μαγνητικό, όσο και το μη μαγνητικό μέρος οδηγούνται για ανάλυση μέσω της μεθόδου XRD (X-Ray Diffraction) και XRF (X-Ray Fluorescence) στο Εργαστήριο Μεταλλουργίας του ΕΜΠ.

Όσον αφορά την παρασκευή των τσιμέντων, η σκωρία αναμιγνύεται μαζί με *ciment fondu* (Lafarge), ημιένυδρο θεικό ασβέστιο (Lafarge) και νερό τηρώντας 2 προϋποθέσεις όπως ορίζονται από την EN14647:2005 : θα πρέπει η αναλογία  $\frac{\text{ciment fondu}}{\text{ημιένυδρο θεικό ασβέστιο}} = 4,5$  και η αναλογία  $\frac{\text{νερό}}{\text{συνδέτης (=ciment fondu+σκωρία+ημιένυδρο θεικό ασβέστιο)}} = 0,4$ .

## 8. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Την πρώτη ύλη για τη διεξαγωγή του πειράματος αποτέλεσαν τα βωξιτικά κατάλοιπα από το Αλουμίνιο της Ελλάδος. Η επί τοις εκατό κατά βάρος περιεκτικότητα (wt%) των κύριων οξειδίων τους και η απώλεια πύρωσης διακρίνονται στον πίνακα που παρατίθεται παρακάτω. Τα βωξιτικά κατάλοιπα προτού υποβληθούν σε χημική και ορυκτολογική ανάλυση τοποθετήθηκαν εντός του πυραντηρίου για 24 ώρες.

Πίνακας 3: Επί τοις εκατό σύσταση των κύριων οξειδίων, οι αντίστοιχες τυπικές αποκλίσεις και η απώλεια πύρωσης της πρώτης ύλης του πειράματος (βωξιτικά κατάλοιπα από το Αλουμίνιο της Ελλάδος).

Σύσταση	wt %
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	39,13 ± 1,25
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	23,81 ± 0,52
CaO	8,07 ± 0,11
SiO <sub>2</sub>	7,68 ± 0,08
TiO <sub>2</sub>	5,03 ± 0,01
Na <sub>2</sub> O	3,44 ± 0,07
LOI	10

Επομένως, στα βωξιτικά κατάλοιπα εντοπίζονται κυρίως τα ακόλουθα οξείδια :

- Οξείδιο του σιδήρου (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)
- Οξείδιο του αργιλίου (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)
- Οξείδιο του ασβεστίου (CaO)
- Διοξείδιο του πυριτίου (SiO<sub>2</sub>)

Η ποσοτική ορυκτολογική ανάλυση, μέσω μεθόδου XRD για την ποιοτική και TOPAS για την ποσοτική ανάλυση, των βωξιτικών καταλοίπων επέφερε τα αποτελέσματα που διακρίνονται στον Πίνακα 4 παρακάτω. Σύμφωνα με αυτή, οι κύριες φάσεις των βωξιτικών καταλοίπων είναι ο αιματίτης, ο κατοΐτης, ο κανκρινίτης και το διάσπορο.

**Πίνακας 4:** Επί τοις εκατό κατά βάρος σύσταση των ορυκτολογικών φάσεων στα βωξιτικά κατάλοιπα.

Ορυκτολογική φάση	Χημική ένωση	wt%
Αιματίτης	$Fe_2O_3$	30,6
Κατοΐτης	$Ca_3Al_2(SiO_4)(OH)_8$	19,1
Κανκρινίτης	$Na_6Ca_2(Al_6Si_6O_{24})(CO_3)_2$	13,6
Διάσπορο	$AlO(OH)$	11,6
Γιββσίτης	$Al(OH)_3$	7,5
Γκαιτίτης	$FeOOH$	6,2
Καλσίτης	$CaCO_3$	4,41
Χαμοσίτης	$(Fe^{2+}, Mg, Al, Fe^{3+})_6(Si, Al)_4O_{10}(OH, O)_8$	3,2
Βοαιμίτης	$AlO(OH)$	2,5
Χαλαζίας	$SiO_2$	0,90
Περοβσκίτης	$CaTiO_3$	0,31
Ανατάσης	$TiO_2$	0,28

Για την πειραματική διαδικασία ζυγίζονται ξεχωριστά τα τρία υλικά:

1. κατάλοιπα βωξίτη
2. οξείδιο του ασβεστίου (CaO)
3. σκόνη αλουμινίου (Al)

, με σύνολο δείγματος 70 gr.

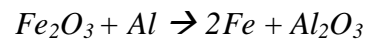


**Εικόνα 16:** Προετοιμασία δείγματος.

Αφού τα υλικά αναμειχθούν, τοποθετούνται σε χωνευτήριο από κρυσταλλικό φυσικό γραφίτη, ενώ απαραίτητο είναι να δημιουργήσουμε οπές στο δείγμα, προκειμένου τα αέρια να μπορέσουν να απελευθερωθούν ευκολότερα στην έντονα εξώθερμη αντίδραση που

πραγματοποιείται εντός του φούρνου. Κατόπιν, πάνω στο εκάστοτε χωνευτήριο τοποθετείται από ένα καπάκι και οδηγείται στο φούρνο αντιστάσεων του εργαστηρίου.

Στη συνέχεια, ο φούρνος αντιστάσεων ρυθμίζεται στο επιθυμητό πρόγραμμα· εν προκειμένω, ρυθμίζεται να φτάσει σε θερμοκρασία 1650°C κι έπειτα παραμένει στη θερμοκρασία αυτή για 2 ώρες. Πολύ σημαντική κρίνεται η παροχή αργού (Ar) εντός του φούρνου, έτσι ώστε να επιτευχθούν οι κατάλληλες αναγωγικές συνθήκες που απαιτούνται για την αντίδραση:



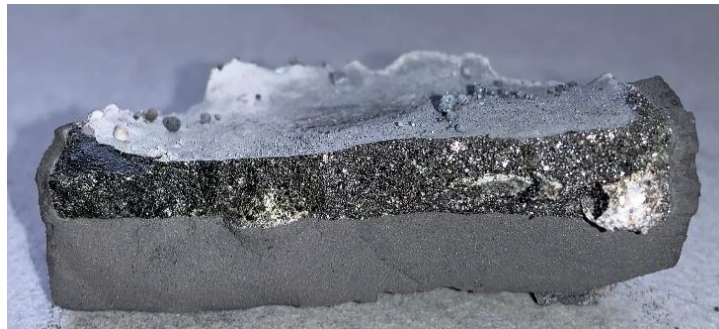
Εικόνα 17: Φούρνος Αντιστάσεων Εργαστηρίου Πυρομεταλλουργίας και Φιάλη Αργού.

Αφότου κρυώσει το χωνευτήριο, αφαιρείται από το φούρνο



Εικόνα 18: Χωνευτήριο με δείγμα μετά το πέρας της αργιλιθερμικής αναγωγής.

και σπάζεται με σφυρί έτσι ώστε να ανακτηθεί το περιεχόμενό του (σιδηρούχα φάση και σκωρία).



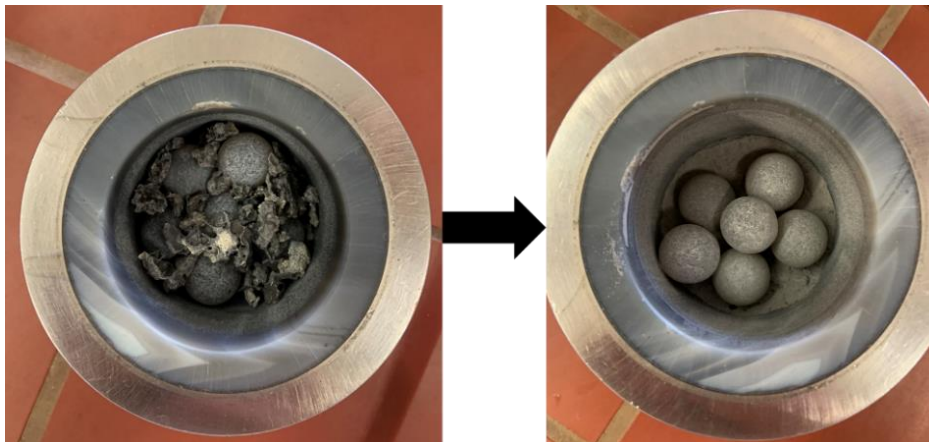
Εικόνα 19: Σκωρία και μεταλλική φάση μετά το πέρας της αργιλιθερμικής αναγωγής.

Έπειτα, το περιεχόμενο τοποθετείται σε σακουλάκι και οδηγείται στο στάδιο της λειοτρίβησης.

Η λειοτρίβηση πραγματοποιείται σε πλανητικό σφαιρόμυλο του Εργαστηρίου Μεταλλουργίας με τη βοήθεια αχάτινων σφαιρών μέχρις ότου το μέγεθος των κόκκων υλικού γίνει εύκολα διαχειρίσιμο.



Εικόνα 20: Πλανητικός Σφαιρόμυλος Εργαστηρίου Μεταλλουργίας.



Εικόνα 21: Δείγμα πριν (αριστερά) και μετά (δεξιά) τη λειοτρίβηση σε πλανητικό σφαιρόμυλο.

Σε περίπτωση που τα τεμάχια είναι μεγαλύτερα και δεν επιδέχονται λειοτρίβησης στο προαναφερθέν μηχάνημα, τότε το δείγμα οδηγείται στο Εργαστήριο Εμπλουτισμού, όπου υπόκειται σε λειοτρίβηση με τη χρήση δισκόμυλου.





Εικόνα 22: Δισκόμυλος Εργαστηρίου Εμπλουτισμού.



Εικόνα 23: Δείγμα πριν (αριστερά) και μετά (δεξιά) τη λειοτρίβηση σε δισκόμυλο.

Αμέσως μετά τη λειοτρίβηση, το εκάστοτε δείγμα οδηγείται σε μαγνητικό διαχωρισμό, ο οποίος πραγματοποιείται χειροκίνητα με τη βοήθεια μαγνήτη, προκειμένου να ληφθεί η σιδηρούχα φάση και το μη μαγνητικό μέρος, το οποίο θα αποτελέσει πρώτη ύλη για την παρασκευή ασβεσταργιλικών τσιμέντων.



Εικόνα 24: Μαγνητικός διαχωρισμός δείγματος με τη χρήση μαγνήτη.

Και τα δύο αυτά μέρη που προκύπτουν οδηγούνται για ανάλυση με XRD και XRF στο Εργαστήριο Μεταλλουργίας του ΕΜΠ. Επίσης, στο ciment fondu, που χρησιμοποιείται αργότερα στην παρασκευή ασβεσταργιλικών τσιμέντων, και στις σκωρίες που προκύπτουν, πραγματοποιείται κοκκομετρική ανάλυση χρησιμοποιώντας το μηχάνημα Malvern Mastersizer 3000 της Σχολής Χημικών Μηχανικών του ΕΜΠ. Αυτό αποσκοπεί στο να έχουν όλα τα υλικά το ίδιο κοκκομετρικό μέγεθος με το ciment fondu σύμφωνα με τον κανονισμό EN14647:2005.

Όσον αφορά την παραγωγή των ασβεσταργιλικών τσιμέντων, το μη μαγνητικό μέρος (σκωρία) αναμιγνύεται μαζί με ciment fondu (Lafarge), ημιένυδρο θεικό ασβέστιο (Lafarge) και νερό έτσι ώστε να προκύψουν δείγματα στα οποία έχει γίνει υποκατάσταση του συνδέτη (ciment fondu και ημιένυδρο θεικό ασβέστιο) από σκωρία σε ποσοστά 10%, 20% και 30%. Οι συνταγές που παρασκευάστηκαν παρατίθενται στον πίνακα 4. Οι ίδιες συνταγές πραγματοποιήθηκαν και για τις δύο σκωρίες (18Al\_15CaO και 18Al\_35CaO) και σε όλες τις περιπτώσεις διατηρήθηκαν σταθεροί οι λόγοι Ciment fondu/ΗΗ και Νερό/Συνδέτης (ciment fondu και ΗΗ). Παράλληλα, παρασκευάζεται και ένα δοκίμιο στο οποίο χρησιμοποιείται σκωρία σε ποσοστό 0%, το οποίο αποτελεί και το πρότυπο δοκίμιο.

**Πίνακας 4:** Συνταγές ασβεσταργιλικών τσιμέντων – Αντικατάσταση 10%,20%,30% του συνδετικού υλικού της πρότυπης συνταγής τσιμέντου από σκωρία.

Υλικό	Ποσοστό υποκατάστασης συνδέτη			
	0%	10%	20%	30%
Ciment fondu	63 g	63 g	63 g	63 g
ΗΗ	14 g	14 g	14 g	14 g
Σκωρία	0 g	7,7 g	15,4 g	23,1 g
Ciment fondu/ΗΗ	4,5	4,5	4,5	4,5
Νερό/Συνδέτης	0,4	0,4	0,4	0,4
Νερό	30,8 g	33,9 g	37 g	40 g

Για την παρασκευή των δοκιμίων, αρχικά ζυγίζονται τα υλικά ξεχωριστά για το κάθε ένα δοκίμιο, τοποθετούνται σε ένα μεγάλο ποτήρι ζέσεως και αναμιγνύονται επί ξηρού με μίξερ για λίγα δευτερόλεπτα χειρός προκειμένου να ομογενοποιηθούν. Αφού προστεθεί το νερό, πραγματοποιείται ανάμιξη πάλι με μίξερ χειρός, αυτή τη φορά για 2 λεπτά. Κατόπιν, η πάστα που προκύπτει χυτεύεται σε κυλινδρικά καλούπια διαστάσεων 45x30 mm. Η ωρίμανση των δοκιμίων γίνεται σε ατμοσφαιρικές συνθήκες στα αεροστεγή καλούπια. Με το πέρας των 6 ωρών τα δοκίμια ξεκαλουπώνονται (Εικόνα 25) και ωριμάζουν εν συνεχεία σε νερό μέχρι να πραγματοποιηθεί η μέτρηση αντοχής στις 24 ώρες.

Αξίζει να σημειωθεί πως μετά το πέρας των 6 ωρών, τα δοκίμια των οποίων η αντοχή σε θλιπτική τάση προορίζεται να μετρηθεί έπειτα από 24 ώρες, υφίστανται ωρίμανση σε νερό (Εικόνα 26).

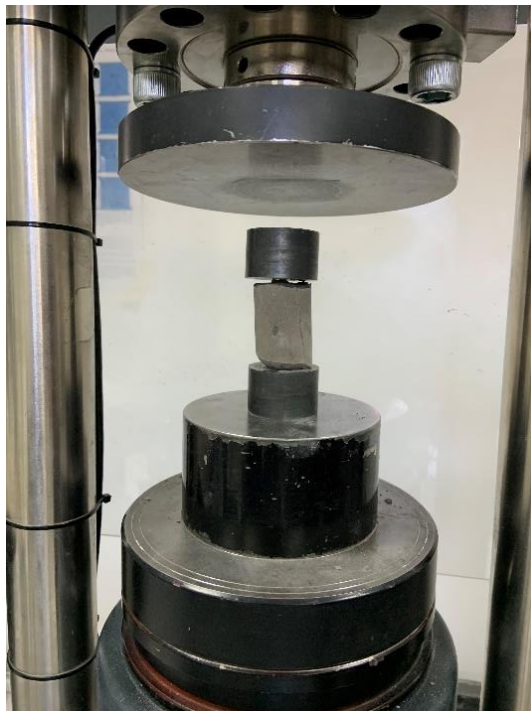


**Εικόνα 25:** Δοκίμιο ασβεσταργιλικού τσιμέντου.



Εικόνα 266: Ωρίμανση δοκιμίου σε νερό.

Τέλος, όλα τα δοκίμια οδηγούνται σε υδραυλική πρέσα έτσι ώστε να μετρηθεί η αντοχή τους σε θλιπτική τάση βάση του πρότυπου EN196-1. Ο ρυθμός φόρτισης ο οποίος ορίζεται στο μηχάνημα ισούται με 350 N/s.



Εικόνα 27: Δοκίμιο στην υδραυλική πρέσα πριν τη μέτρηση αντοχής σε θλιπτική τάση.

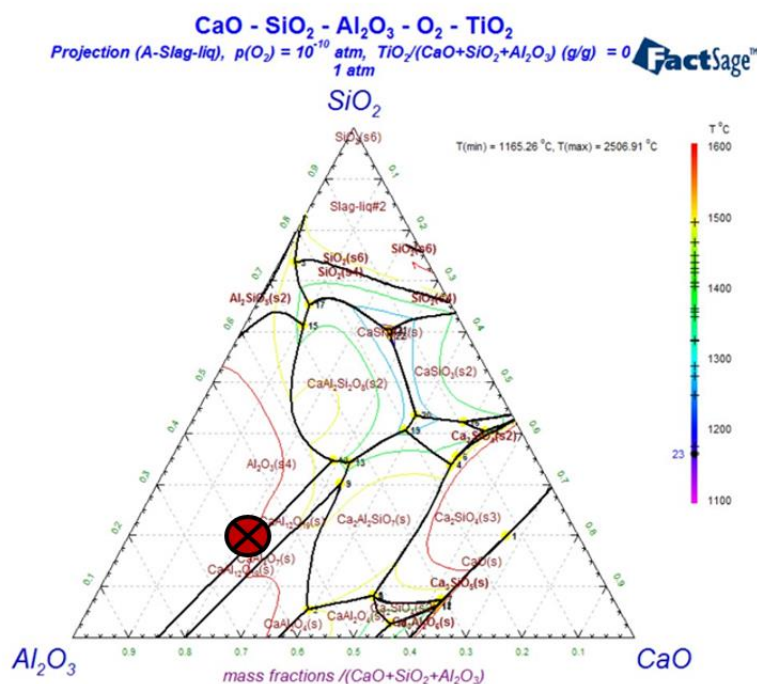
## 9. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΠΑΡΑΤΗΡΗΣΕΙΣ

Όπως προαναφέρθηκε (Κεφάλαιο 5), η χημική σύσταση των καταλοίπων βωξίτη είναι πλούσια σε οξείδια του σιδήρου ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), ωστόσο αυτό δεν συμβαίνει στην περίπτωση των ασβεσταργιλικών τσιμέντων, τα οποία αποτελούνται κυρίως από οξείδια του αργιλίου ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) και του ασβεστίου ( $\text{CaO}$ ).

### 9.1. Αποτελέσματα θερμοδυναμικών υπολογισμών

Με τη χρήση του εργαλείου Phase Diagram του λογισμικού FactSage δημιουργήθηκε το τριμερές διάγραμμα  $\text{SiO}_2\text{-CaO-Al}_2\text{O}_3$  (Διάγραμμα 5) στο οποίο μπορεί να εντοπιστεί η σύσταση των βωξιτικών καταλοίπων που χρησιμοποιήθηκαν στο πείραμα. Με τη χρήση του εργαλείου PhaseDiagram γίνεται εφικτός ο υπολογισμός, ο σχεδιασμός και η επεξεργασία μονομερών διμερών, τριμερών και πολυσύνθετων διαγραμμάτων φάσεων, όπου οι άξονες μπορεί να είναι συνδυασμοί όγκου, θερμοκρασίας, σύστασης, πίεσης κτλ. [52]. Στην προκειμένη περίπτωση δεν λήφθηκε υπόψη το οξείδιο του σιδήρου ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), καθότι ανάγεται σε μεταλλικό σίδηρο κατά τη αργιλιοθερμική αναγωγή, όπως και το οξείδιο του νατρίου ( $\text{Na}_2\text{O}$ ) λόγω της πηκτικότητάς του κατά την τήξη.

Ο σχεδιασμός του τριμερούς διαγράμματος βασίστηκε στην πρόβλεψη (projection) των φάσεων που δημιουργούνται στο θερμοκρασιακό εύρος  $1400\text{-}1700^\circ\text{C}$ , κρατώντας σταθερή την περιεκτικότητα του οξειδίου του τιτανίου ( $\text{TiO}_2$ ) που ισούται με  $5,03\text{ wt } \%$ .



Διάγραμμα 5: Τριμερές διάγραμμα  $\text{SiO}_2\text{-CaO-Al}_2\text{O}_3$  μέσω του λογισμικού FactSage.

## 9.2. Προσθήκες αναγωγικού μέσου και συλλιπάσματος

Αφού έχει ήδη προσδιορισθεί η σύσταση των βωξιτικών καταλοίπων στο τριμερές διάγραμμα  $\text{SiO}_2\text{-CaO-Al}_2\text{O}_3$  (Διάγραμμα 5), σκοπός πλέον είναι να τροποποιηθούν κατά τέτοιο τρόπο ώστε να βρεθούν εντός της περιοχής των ασβεσταργλικών τσιμέντων (Διάγραμμα 3). Σημαντικό ρόλο στην τροποποίηση αυτή παίζουν η προσθήκη αναγωγικού μέσου (αλουμίνιο) και συλλιπάσματος (οξειδίο του ασβεστίου). Η προσθήκη αλουμινίου στα κατάλοιπα βωξίτη βοηθά στο να αναχθεί το οξειδίο του σιδήρου ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) σε μεταλλικό σίδηρο, ενώ η προσθήκη οξειδίου του ασβεστίου συντελεί – εκτός των άλλων – στη δημιουργία ασβεσταργλικών φάσεων.

Με τη χρήση του εργαλείου Equilib του FactSage προσδιορίστηκαν τα βέλτιστα ποσοστά προσθήκης αναγωγικού μέσου και συλλιπάσματος. Το εν λόγω εργαλείο βασίζεται στην ελαχιστοποίηση της ενέργειας Gibbs και υπολογίζει τις συγκεντρώσεις χημικών ενώσεων ή στοιχείων όταν αυτά αντιδρούν για να φτάσουν σε μία κατάσταση χημικής ισορροπίας [53]. Έτσι λοιπόν, υπολογίστηκε ότι το στοιχειομετρικά απαιτούμενο αλουμίνιο για την αναγωγή του σιδηρού ισούται με 13 ή 13,23 wt%, όμως για τη διεξαγωγή του πειράματος προστέθηκε περίσσεια αλουμινίου σε ποσοστό 4,77 wt% προκειμένου να προκύψει τελικώς 18 wt% αλουμίνιο. Επιπροσθέτως, υπολογίστηκε ότι για να δημιουργηθούν οι κατάλληλες ασβεσταργλικές φάσεις, οι προσθήκες συλλιπάσματος πρέπει να γίνουν σε ποσοστά 15 και 35 wt%. Εν κατακλείδι, οι συνταγές που επιλέχθηκαν για το πείραμα παρατίθενται στον πίνακα παρακάτω:

Πίνακας 5: Σχεδιασμός μειγμάτων με προσθήκες και βωξιτικά κατάλοιπα στα οποία πραγματοποιήθηκε αργιλιοθερμική αναγωγή.

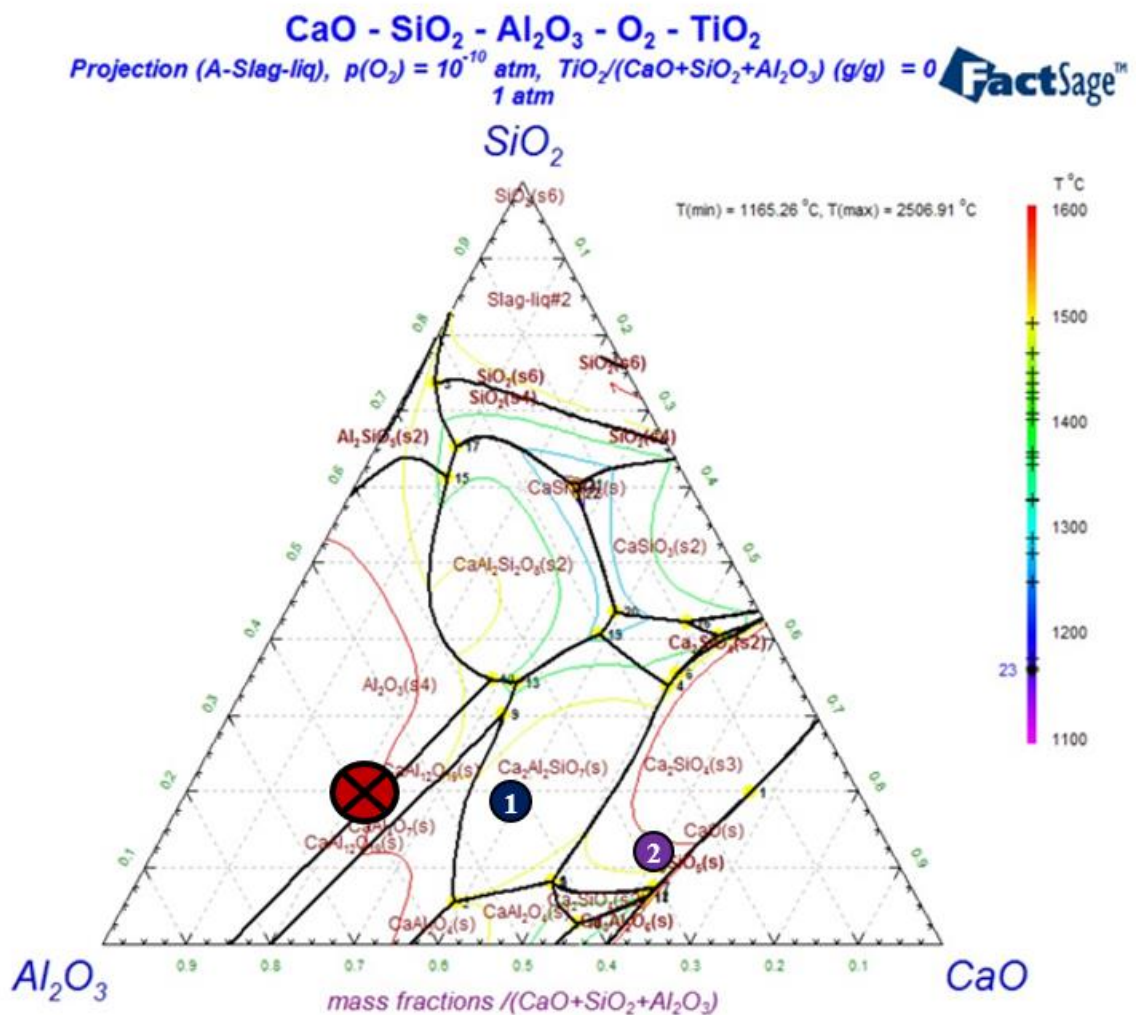
Αριθμός μίγματος / πειράματος	Κωδικός ονομασίας πειράματος	wt% προσθήκη Al	Μάζα σκόνης Al (g)	wt% προσθήκη CaO	Μάζα σκόνης CaO (g)	Συνολική μάζα μίγματος (g)
1	18Al_15CaO	18	12,60	15	10,50	70
2	18Al_35CaO	18	12,60	35	24,50	70

Οι ασβεσταργλικές αυτές φάσεις που προαναφέρθηκαν είναι κυρίως οι:

- CA (monocalcium aluminate)
- CA<sub>2</sub> (calcium dealuminate)

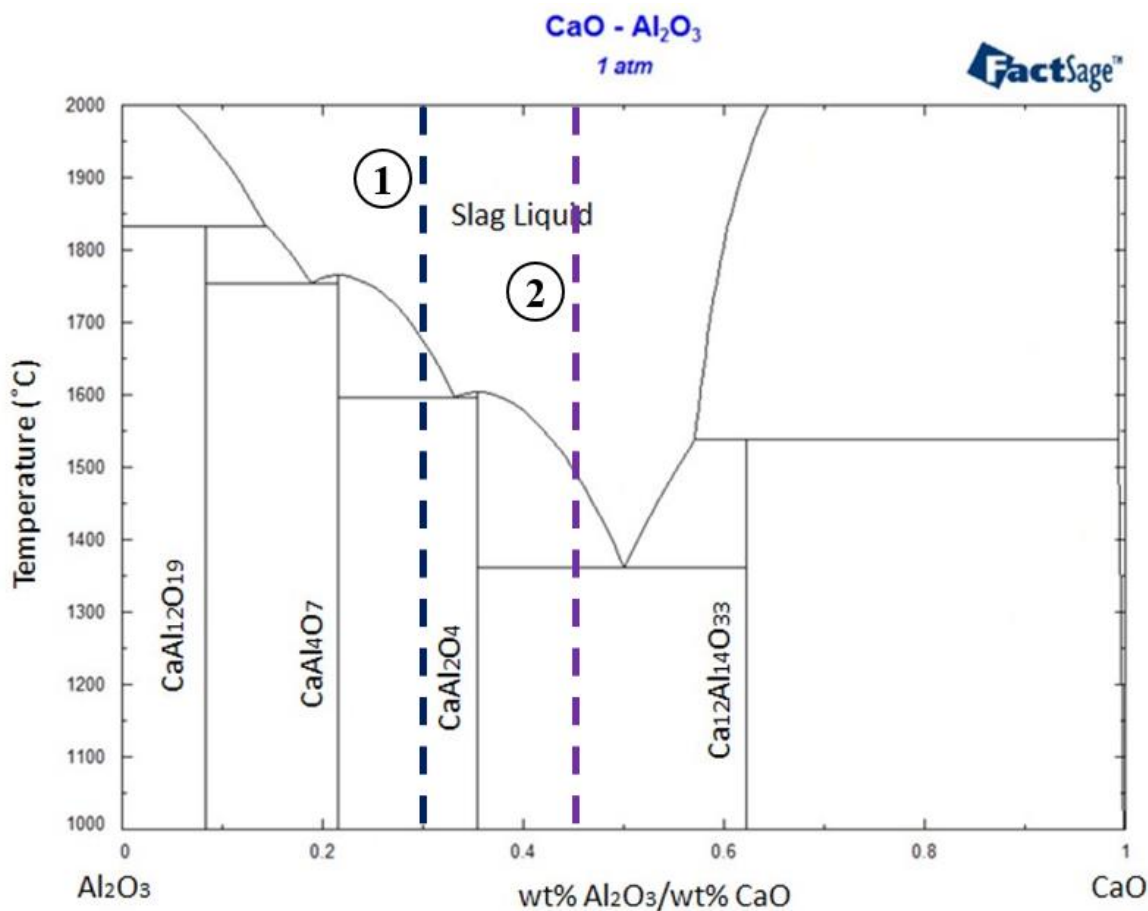
- $C_3A$  (tricalcium aluminate)
- $Ca_2Al_2SiO_7$  (gehlenite)
- $C_{12}A_7$  (mayenite)

Με τη βοήθεια του FactSage, προβλέφθηκε η τελική σύσταση των σκωριών κι έτσι δημιουργήθηκε το Διάγραμμα 6, στο οποίο διακρίνονται οι χημικές συστάσεις των σκωριών στο τριμερές διάγραμμα  $SiO_2$ - $CaO$ - $Al_2O_3$  μετά την αργιλιθερμική αναγωγή. Ο κάθε αριθμός μίγματος / πειράματος του Πίνακα 5 αντικατοπτρίζεται με τον ίδιο ακριβώς αριθμό και στο διάγραμμα που ακολουθεί:



Διάγραμμα 6: Τριμερές διάγραμμα  $SiO_2$ - $CaO$ - $Al_2O_3$  στο οποίο διακρίνονται η αρχική σύσταση των βωξιτικών καταλοίπων και η τελική σύσταση των σκωριών μετά την αργιλιθερμική αναγωγή.

Με τη βοήθεια του εργαλείου PhaseDiagram σχεδιάστηκε επίσης και ένα διμερές διάγραμμα φάσης CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Διάγραμμα 7), έτσι ώστε να απεικονισθούν πιο ξεκάθαρα σε αυτό οι αναμενόμενες ασβεσταργλικές φάσεις. Μελετώντας το παρατηρεί κανείς πως το μίγμα 1 (προσθήκη 15 wt% CaO) ανήκει στην περιοχή σχηματισμού του CA (monocalcium aluminate), εν αντιθέσει με το μίγμα 2 (προσθήκη 35 wt% CaO) που ανήκει στην περιοχή σχηματισμού της φάσης του C<sub>12</sub>A<sub>7</sub> (mayenite).



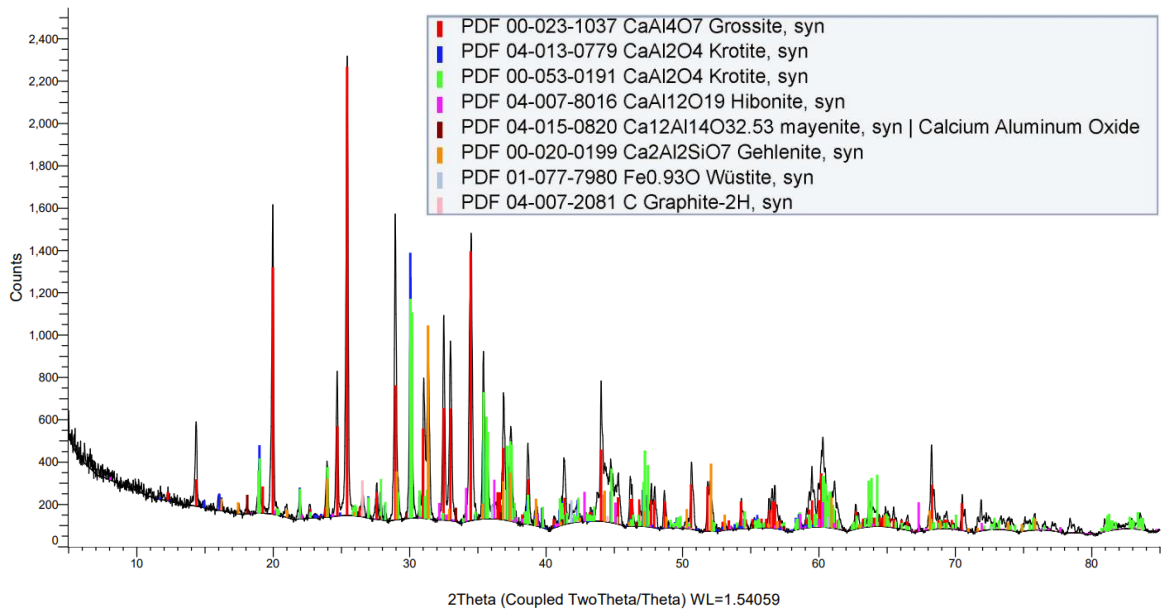
Διάγραμμα 7: Διμερές διάγραμμα Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – CaO. Με διακεκομμένες κάθετες στον άξονα x γραμμές παρουσιάζεται η προβλεπόμενη από το FactSage σύσταση των μιγμάτων.

### 9.3. Αποτελέσματα ορυκτολογικής ανάλυσης

Μετά το στάδιο του μαγνητικού διαχωρισμού, τα δείγματα οδηγήθηκαν για ορυκτολογική ανάλυση μέσω της μεθόδου XRD και προέκυψαν τα Διαγράμματα 8 και 9, όπου στο πρώτο μπορεί να διακρίνει κανείς τα αποτελέσματα της ορυκτολογικής ανάλυσης του Πειράματος 1 (18Al\_15CaO) και στο δεύτερο τα αποτελέσματα της ορυκτολογικής ανάλυσης του Πειράματος 2 (18Al\_35CaO).

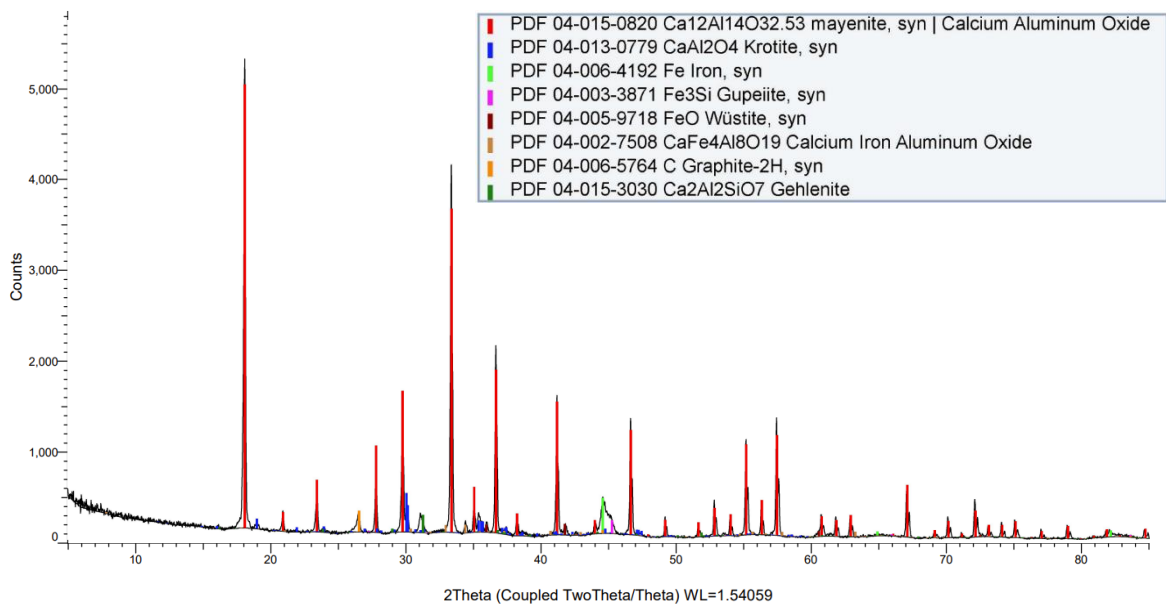


(Coupled TwoTheta/Theta)



Διάγραμμα 8: Αποτελέσματα της ορυκτολογικής ανάλυσης της σκωρίας του Πειράματος 1 μέσω XRD.

(Coupled TwoTheta/Theta)



Διάγραμμα 9: Αποτελέσματα της ορυκτολογικής ανάλυσης της σκωρίας του Πειράματος 2 μέσω XRD.

Σύμφωνα με το Διάγραμμα 8, παρατηρείται ότι με την προσθήκη σκόνης οξειδίου του ασβεστίου (CaO) σε ποσοστό 15%, οι κύριες φάσεις που προκύπτουν στη σκωρία είναι αυτές του γροσσίτη (grossite –  $\text{CaAl}_4\text{O}_7$ ) και του κροτίτη (krotite –  $\text{CaAl}_2\text{O}_4$ ) ή αλλιώς

monocalcium aluminate (CA). Επίσης, σε μικρότερα ποσοστά εμφανίζονται και οι φάσεις του μαγιενίτη (mayenite –  $C_{12}A_7$ ) και του γκελενίτη (gehlenite –  $Ca_2Al_2SiO_7$ ), φάση αναμενόμενη λόγω της περιεκτικότητας σε πυρίτιο.

Μελετώντας το Διάγραμμα 9, παρατηρείται ότι εφόσον γίνει μεγαλύτερη πλέον προσθήκη σκόνης οξειδίου του ασβεστίου (CaO) σε ποσοστό 35%, η κύρια φάση που εμφανίζεται στη σκωρία είναι αυτή του μαγιενίτη (mayenite –  $C_{12}A_7$ ). Σε μικρότερα ποσοστά κάνουν την εμφάνισή τους και οι φάσεις του του κροτίτη (krotite –  $CaAl_2O_4$ ) ή αλλιώς monocalcium aluminate (CA), αλλά και η φάση του γκελενίτη (gehlenite –  $Ca_2Al_2SiO_7$ ), που όπως προαναφέρθηκε, ήταν αναμενόμενη λόγω της περιεκτικότητας σε πυρίτιο.

Ωστόσο, πέραν των παραπάνω φάσεων, και στις δύο σκωρίες εμφανίζονται φάσεις στις οποίες περιέχεται σίδηρος, όπως ο βουσίτης (wüstite – FeO), μεταλλικός σίδηρος (Fe) κ.ά. Από το γεγονός αυτό, προκύπτει το συμπέρασμα ότι στις σκωρίες υπάρχουν σιδηρούχα προϊόντα κι ο σίδηρος δεν έχει αναχθεί πλήρως, αλλά εγκλωβίζεται μέσα στις ασβεσταργλικές φάσεις.

Εν κατακλείδι, οι αρχικές προβλέψεις που έγιναν μέσω του λογισμικού FactSage αντικατοπτρίζονται κατά έναν πολύ μεγάλο βαθμό με τα αποτελέσματα της ορυκτολογικής ανάλυσης. Στην περίπτωση προσθήκης οξειδίου του ασβεστίου σε ποσοστό 15 wt%, δημιουργείται με σκωρία με κύρια φάση το monocalcium aluminate (CA), ενώ μία προσθήκη οξειδίου του ασβεστίου της τάξεως του 35 wt% έχει ως αποτέλεσμα τη δημιουργία μίας μαγιενιτικής σκωρίας. Οι κύριες φάσεις που προέκυψαν αποτελούν και τις κυρίαρχες φάσεις του ciment fondu. Το ciment fondu αποτελεί το βασικότερο τύπο ασβεσταργλικού τσιμέντου.

#### 9.4. Αποτελέσματα Χημικής Ανάλυσης

Παρακάτω (Πίνακας 6), παρουσιάζεται η τυπική χημική σύσταση του ciment fondu. Στον Πίνακα 7 παρατίθενται τα αποτελέσματα της χημικής ανάλυσης μέσω της μεθόδου XRF, που πραγματοποιήθηκε στο εργαστήριο Μεταλλουργίας, που αφορούν στο μη μαγνητικό μέρος (ασβεσταργλική σκωρία), το οποίο προέκυψε μετά το πέρας του εκάστοτε πειράματος κι έχει υποστεί μαγνητικό διαχωρισμό.

Πίνακας 6: Χημική σύσταση ciment fondu.

Χημική Ένωση	wt%
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	<37
CaO	>41
SiO <sub>2</sub>	<6
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	<18,5
MgO	<1,5
TiO <sub>2</sub>	<4
Na <sub>2</sub> O+0,659K <sub>2</sub> O	<0,4

Πίνακας 7: Αποτελέσματα χημικής ανάλυσης μέσω XRF του μη μαγνητικού μέρους κάθε πειράματος.

Αριθμός πειράματος	Κωδικός ονομασίας πειράματος	Χημική σύσταση (wt%)						
		Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	SiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	TiO <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> O+0,659K <sub>2</sub> O
1	18Al_15CaO	49,82±0,81	24,65±0,01	6,86±0,08	12,32±0,05	0,42±0,03	4,36±0,02	1,56±0,11
2	18Al_35CaO	40,15±1,24	46,30±0,57	1,82±0,06	9,50±0,45	0,67±0,02	1,21±0,03	0,35±0,05

## 9.5. Αποτελέσματα κοκκομετρικής ανάλυσης σκωριών και ciment fondu

Τόσο στις σκωρίες των δύο πειραμάτων, όσο και στο ciment fondu που χρησιμοποιήθηκε κατά την παρασκευή των τσιμέντων, πραγματοποιήθηκε κοκκομετρική ανάλυση, τα αποτελέσματα της οποίας διακρίνονται στον πίνακα που ακολουθεί (Πίνακας 8). Σκοπός της κοκκομετρικής ανάλυσης ήταν η εξασφάλιση παρόμοιας κοκκομετρικής κατανομής των σκωριών και του ciment fondu, όπως προστάζει το EN14647:2005.

Πίνακας 8: Αποτελέσματα κοκκομετρικής ανάλυσης σκωριών και ciment fondu.

	d10 (μm)	d50 (μm)	d90 (μm)
Ciment Fondu	1,1	23,2	65,3
18Al_15CaO	1,2	15,1	52,5
18Al_35CaO	1,3	18,4	58,7

## 9.6. Αποτελέσματα αντοχής των ασβεσταργλικών τσιμέντων σε θλιπτική τάση

Όσον αφορά τα δοκίμια των ασβεσταργλικών τσιμέντων, παρασκευάστηκαν τηρώντας την αναλογία  $\frac{\text{ciment fondu}}{\text{ημιένυδρο θεικό ασβέστιο}} = 4,5$  και την αναλογία

$\frac{\text{νερό}}{\text{συνδέτης (=ciment fondu+σκωρία+ημιένυδρο θεικό ασβέστιο)}} = 0,4$ , δηλαδή με βάση το πρότυπο EN14647:2005. Σύμφωνα με αυτό το πρότυπο, θα πρέπει η αντοχή του ασβεσταργιλικού τσιμέντου μετά το πέρας 6 ωρών να ισούται με 20MPa και μετά το πέρας 24 ωρών να ισούται με 40MPa. Στον Πίνακα 9 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των μετρήσεων όλων των δοκιμών που αφορούσαν την πειραματική διαδικασία υπ' αριθμόν 1 (18Al\_15CaO), ενώ στον Πίνακα 10 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των μετρήσεων όλων των δοκιμών που αφορούσαν την πειραματική διαδικασία υπ' αριθμόν 2 (18Al\_35CaO), μαζί πάντα με τις μετρήσεις των προτύπων δοκιμών (0% SCM).

Πίνακας 9: Μετρήσεις αντοχής δοκιμών Πειράματος 1 σε θλιπτική τάση.

	Αντοχή σε θλιπτική τάση μετά από 6h	Αντοχή σε θλιπτική τάση μετά από 24h
<b>Ποσοστό υποκατάστασης συνδέτη</b>	<b>MPa</b>	<b>MPa</b>
0% SCM	16,32	34,36
10% SCM	9,73	17,26
20% SCM	8,63	13,91
30% SCM	8,91	14,53

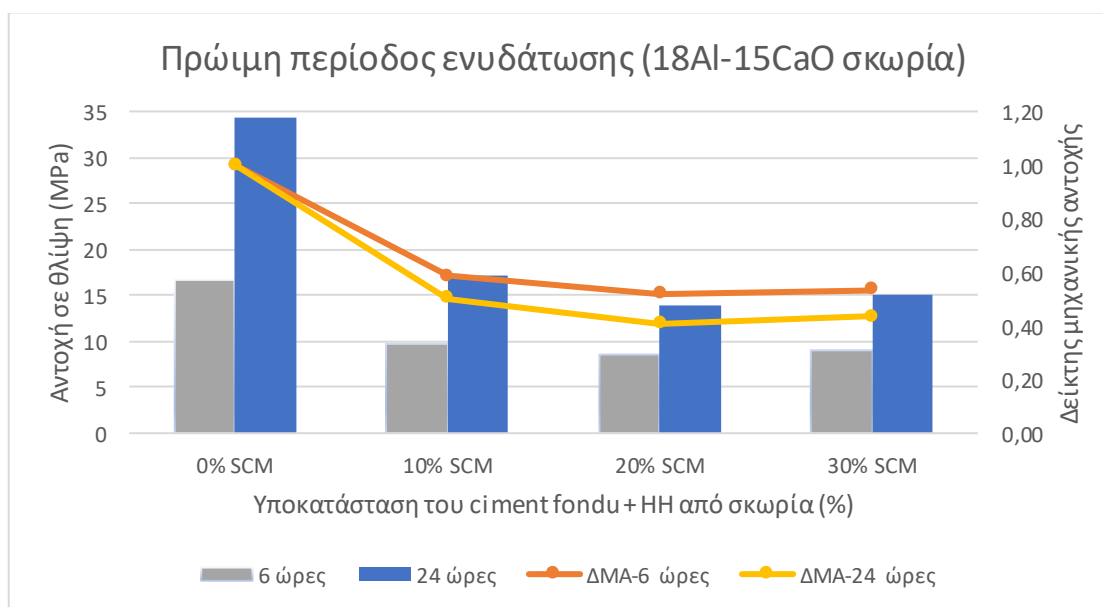
Πίνακας 10: Μετρήσεις αντοχής δοκιμών Πειράματος 2 σε θλιπτική τάση.

	Αντοχή σε θλιπτική τάση μετά από 6h	Αντοχή σε θλιπτική τάση μετά από 24h
<b>Ποσοστό υποκατάστασης συνδέτη</b>	<b>MPa</b>	<b>MPa</b>
0% SCM	16,64	35,01
10% SCM	8,57	16,04
20% SCM	5,38	22,73
30% SCM	7,15	17,95

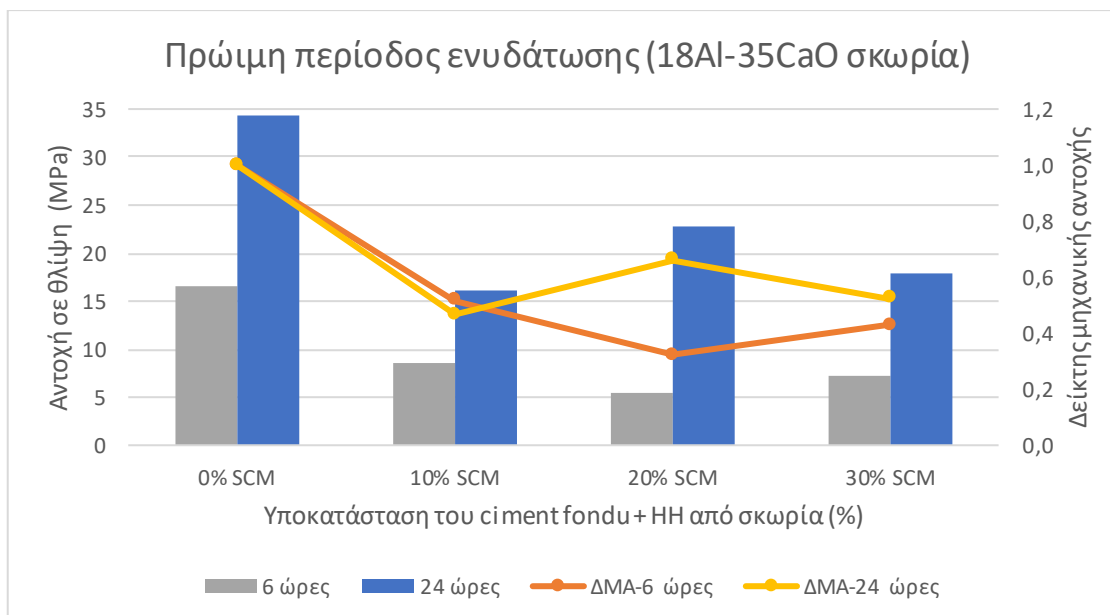
Τόσο στα αποτελέσματα των Πινάκων 9,10 και Διαγραμμάτων 10, 11, η αντοχή του πρότυπου δοκιμίου στο οποίο έχει παραλειφθεί η προσθήκη σε σκωρία (0% SCM) είναι σχεδόν ίδια γεγονός που μαρτυρά την καλή επαναληψιμότητα των αποτελεσμάτων αλλά επίσης είναι εντός των αναμενόνων τιμών αντοχής για ένα δοκίμιο ασβεσταργιλικού τσιμέντου, όπως ορίζεται από το πρότυπο EN14647:2005.

Στην περίπτωση χρήσης της σκωρίας 18Al\_15CaO ως SCM (Διάγραμμα 10) στην πρώτη περίοδο ενυδάτωσης των 6 ωρών παρουσιάζονται παρόμοια αποτελέσματα ανεξάρτητα από το ποσοστό υποκατάστασης (10, 20 ή 30%) του συνδετικού υλικού (ciment fondu + ΗΗ). Ωστόσο, με το πέρας των 24 ωρών τη μεγαλύτερη αύξηση αντοχής παρουσιάζει το δοκίμιο με υποκατάσταση 10%, ίση με 17,26 MPa.

Χρήση της σκωρίας 18Al\_35CaO ως SCM (Διάγραμμα 11) παρουσιάζει υψηλότερα αποτελέσματα αντοχής στις 24 ώρες απ' ό τι η χρήση της 18Al\_15CaO και η καλύτερη παρουσιάζεται στο δοκίμιο με 20% υποκατάσταση. Και στα δύο διαγράμματα παρουσιάζεται και ο δείκτης μηχανικής αντοχής, οποίος υπολογίσθηκε από το λόγο της αντοχής του εκάστοτε δοκιμίου προς την αντοχή του πρότυπου (0% σκωρία).



**Διάγραμμα 10:** Αποτελέσματα αντοχής πρώιμης περιόδου ενυδάτωσης για το πείραμα 1 (σκωρία: 18Al-15CaO).

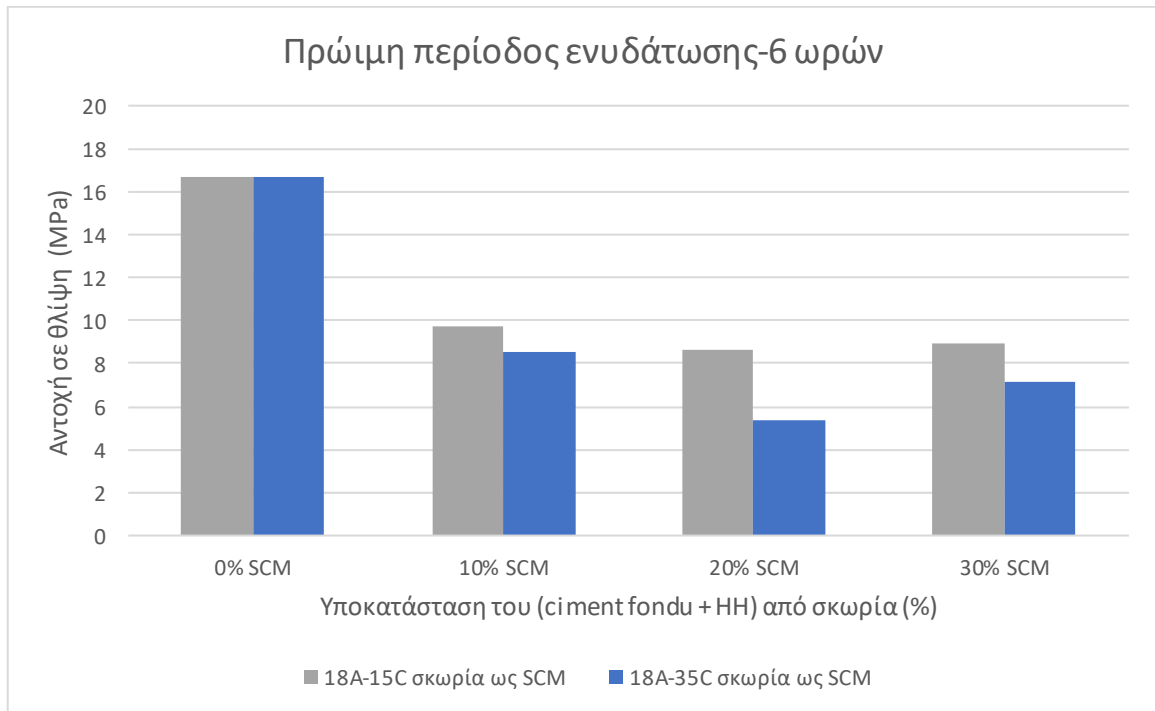


**Διάγραμμα 11:** Αποτελέσματα αντοχής πρώιμης περιόδου ενυδάτωσης για το πείραμα 2 (σκωρία: 18Al-35CaO).

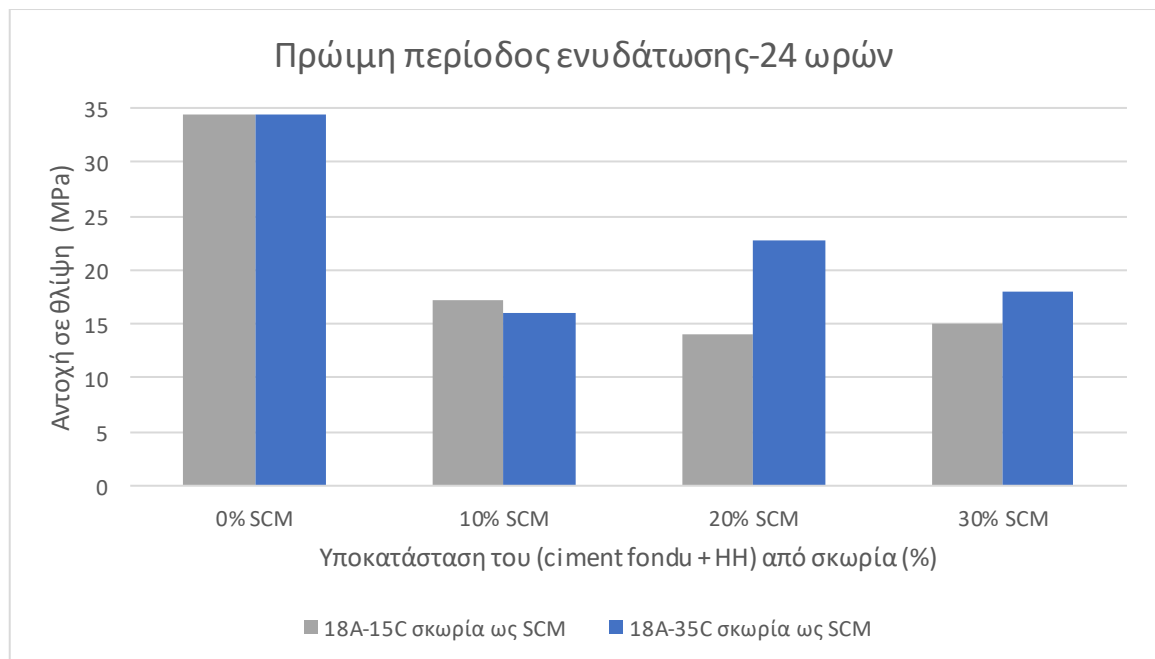
Συγκρίνοντας τη χρήση των δύο σκωριών ως SCM κατά την πρώιμη περίοδο ενυδάτωσης των 6 ωρών φαίνεται πως η ενυδάτωση των CA και CA2 κυρίως φάσεων που βρίσκονται στην 18Al\_15CaO σκωρία αποδίδει υψηλότερες τιμές αντοχής από αυτές της σκωρίας 18Al\_35CaO (Διάγραμμα 12), ενώ αντίθετα με το πέρασμα των 24 ωρών η διαλυτοποίηση της μαγιενιτικής σκωρίας φαίνεται να παρουσιάζει υψηλότερες αντοχές (Διάγραμμα 13).

Αξίζει να σημειωθεί πως σε αντίθεση με τη μάλλον συγκρίσιμη τάση που παρουσιάζει η εξέλιξη της αντοχής στις συνταγές που ακολουθήθηκαν και για τις δύο σκωρίες, η χρήση αυτών ως SCM επέφερε σημαντική μείωση των αντοχών της πρώιμης περιόδου ενυδάτωσης, συγκριτικά με τις τιμές που παρουσίασε το πρότυπο δοκίμιο. Το ίδιο αποτέλεσμα στην εξέλιξη της αντοχής πρώιμης ενυδάτωσης έχει παρουσιασθεί και σε άλλους τύπους βιομηχανικών παραπροϊόντων και αστικών αποβλήτων [54]. Αυτή η συμπεριφορά είναι άμεσα συνδεδεμένη με χαμηλή διαλυτοποίηση των παραπροϊόντων ή σκωριών, συγκριτικά με αυτή που παρουσιάζουν οι τσιμεντούχες φάσεις (cement fondu+HH), αποτυγχάνοντας συνεπώς να αποδώσουν μία σημαντική συνεισφορά στην αντοχή και λειτουργούν κυρίως ως αδρανή πληρωτικά. Η χαμηλή διαλυτοποίηση είναι ακόμα πιο εμφανής κατά τη χρήση των «παραδοσιακών» SCM [55]. Ο μηχανισμός της αντοχής κατά την πρώιμη περίοδο ενυδάτωσης θα μπορούσε να αξιολογηθεί καλύτερα σε μία ενδεχόμενη μελέτη του συνολικού ποσοστού έκλυσης θερμότητας της ενυδατωμένης

πάστας όταν γίνεται χρήση της σκωρίας ως SCM. Κάτι τέτοιο θα μπορούσε να αποτελέσει μέρος εξέτασης επόμενης διπλωματικής εργασίας.



Διάγραμμα 12: Σύγκριση των δύο σκωριών ως SCM μετά από περίοδο ενυδάτωσης 6 ωρών



Διάγραμμα 13: Σύγκριση των δύο σκωριών ως SCM μετά από περίοδο ενυδάτωσης 24 ωρών

## 10. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Η συγκεκριμένη εργασία αποσκοπούσε στην παραγωγή μίας σκωρίας από την αναγωγή βωξιτικών καταλοίπων και χρήση αυτής για την παρασκευή ασβεσταργιλικών τσιμέντων στο πλαίσιο της κυκλικής οικονομίας. Δέουσα προσοχή δόθηκε στη βασική πειραματική διεργασία που αποτέλεσε η αργιλιοθερμική αναγωγή. Όλοι οι θερμοδυναμικοί υπολογισμοί που αφορούσαν αυτή τη διεργασία, πραγματοποιήθηκαν με το θερμοχημικό λογισμικό FactSage, με τη χρήση του οποίου πραγματοποιήθηκαν προβλέψεις που αφορούν στην ορυκτολογική σύσταση της σκωρίας σε υψηλές θερμοκρασίες.

Μετά από τις προβλέψεις των θερμοδυναμικών υπολογισμών, τα αποτελέσματα των ορυκτολογικών και χημικών αναλύσεων, αλλά και τα αποτελέσματα της αντοχής των δοκιμών σε θλιπτική τάση, εξήχθησαν τα ακόλουθα συμπεράσματα:

1. Οι θερμοδυναμικοί υπολογισμοί που προέκυψαν παρουσιάζουν ότι με τις κατάλληλες προσθήκες αναγωγικού μέσου και συλλιπάσματος, η σκωρία που δημιουργείται είναι ασβεσταργιλική και μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως πρώτη ύλη στην παραγωγή ασβεσταργιλικών τσιμέντων.
2. Η προσθήκη οξειδίου του ασβεστίου ως συλλίπασμα κρίνεται απαραίτητη για τη δημιουργία είτε CA είτε  $C_{12}A_7$ , δηλαδή ασβεσταργιλικές φάσεις που περιέχονται στα ασβεσταργιικά τσιμέντα.
3. Ορισμένες ποσότητες μεταλλικού σιδήρου υπήρχαν στις σκωρίες. Αυτό μπορεί να οφείλεται είτε στη μέθοδο διαχωρισμού (μαγνητικός διαχωρισμός με μαγνήτη) που επιλέχθηκε στην παρούσα εργασία είτε στη χρήση του φούρνου αντιστάσεων. Έτσι, μία πρόταση για περαιτέρω μελέτη θα μπορούσε να αποτελέσει η χρήση διαφορετικού είδους φούρνου, όπως φούρνου ηλεκτρικού τόξου. Επίσης, θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί κάποιο οξειδωτικό μέσο για θερμική ενίσχυση, όπως χλωρικό κάλιο ( $KClO_3$ ) ή υπερχλωρικό κάλιο ( $KClO_4$ ).
4. Η πλήρης ταυτοποίηση των θερμοδυναμικών υπολογισμών και των πειραματικών αποτελεσμάτων καθιστά απαραίτητο τον σχεδιασμό μίας πυρομεταλλουργικής διεργασίας μέσω του FactSage.
5. Η ενσωμάτωση στα πρώτα στάδια του θερμοδυναμικού σχεδιασμού, έδωσε τη δυνατότητα μείωσης του αριθμού πειραμάτων και κατά συνέπεια του κόστους με το οποίο αυτά συνδέονται για το Εργαστήριο Πυρομεταλλουργίας στην παρούσα φάση, και για μια ολόκληρη μονάδα παραγωγής σε δεύτερη φάση.



6. Κατά την πρώιμη περίοδο ενυδάτωσης των 6 ωρών η 18Al-15CaO σκωρία αποδίδει υψηλότερες τιμές αντοχής από αυτές της σκωρίας 18Al\_35CaO. Αυτό συμβαίνει λόγω της ενυδάτωσης των CA και CA2 φάσεων που βρίσκονται στη σκωρία 18Al-15CaO. Αντιθέτως, με το πέρας των 24 ωρών η διαλυτοποίηση της μαγιενιτικής σκωρίας φαίνεται να παρουσιάζει υψηλότερες αντοχές
7. Κατά την πρώιμη περίοδο ενυδάτωσης, η χρήση των σκωριών ως SCM επέφερε σημαντική μείωση των αντοχών του τσιμέντου, συγκριτικά με τις τιμές που παρουσίασε το πρότυπο δοκίμιο. Το γεγονός αυτό οφείλεται στη χαμηλή διαλυτοποίηση των παραπροϊόντων ή σκωριών, συγκριτικά με αυτή που παρουσιάζουν οι τσιμεντούχες φάσεις (ciment fondu + HH). Έτσι λοιπόν, αποτυγχάνουν στο να αποδώσουν μία σημαντική συνεισφορά στην αντοχή. Αυτό τα κάνει να λειτουργούν κυρίως ως αδρανή πληρωτικά.
8. Ο μηχανισμός της αντοχής κατά την πρώιμη περίοδο ενυδάτωσης μπορεί να μελετηθεί μέσω του συνολικού ποσοστού έκλυσης θερμότητας της ενυδατωμένης πάστας όταν γίνεται χρήση της σκωρίας ως SCM σε μία επόμενη εργασία.

## ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] X. Yi, Y. Lu, G. He, H. Li, C. Chen, and H. Cui, “Global carbon transfer and emissions of aluminum production and consumption,” *J Clean Prod*, vol. 362, Aug. 2022, doi: 10.1016/j.jclepro.2022.132513.
- [2] “Metallurgical Alumina Refining Energy Intensity - International Aluminium Institute.” <https://international-aluminium.org/statistics/metallurgical-alumina-refining-energy-intensity/> (accessed Sep. 20, 2022).
- [3] Y. Pontikes and G. N. Angelopoulos, “Bauxite residue in cement and cementitious applications: Current status and a possible way forward,” *Resources, Conservation and Recycling*, vol. 73. pp. 53–63, 2013. doi: 10.1016/j.resconrec.2013.01.005.
- [4] “Catalyzing Commercialization: An Economically Viable Process to Recover High-Value Products from Red Mud.” <https://iucrc.nsf.gov/centers/achievements/red-mud/> (accessed Sep. 21, 2022).
- [5] “Opportunities for use of bauxite residue in Supplementary Cementitious Materials,” 2020. [Online]. Available: [www.world-aluminium.org](http://www.world-aluminium.org)
- [6] “Ευρωπαϊκή Πράσινη Συμφωνία - Consilium.” <https://www.consilium.europa.eu/el/policies/green-deal/> (accessed Sep. 21, 2022).
- [7] J. H. Ideker, K. L. Scrivener, H. Fryda, and B. Touzo, “Calcium aluminate cements,” in *Lea’s Chemistry of Cement and Concrete*, Elsevier, 2019, pp. 537–584. doi: 10.1016/B978-0-08-100773-0.00012-5.
- [8] H. Pöllmann, “Calcium aluminate cements - Raw materials, differences, hydration and properties,” *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, vol. 74. pp. 1–82, 2012. doi: 10.2138/rmg.2012.74.1.
- [9] C. H. (Charles H. Fentiman, R. J. Mangabhai, and K. L. Scrivener, *Calcium aluminates : proceedings of the international conference 2014, Palais des Papes, Avignon, France, 18-21 May 2014*.
- [10] H.-G. Schwarz, “Aluminum Production and Energy,” *Encyclopedia of Energy*, pp. 81–95, Jan. 2004, doi: 10.1016/B0-12-176480-X/00372-7.
- [11] “How Aluminium is Made | The Australian Aluminium Council.” <https://aluminium.org.au/how-aluminium-is-made/> (accessed Jul. 19, 2022).

- [12] “Βωξίτης.” <http://www.scientificlib.com/gr/Geologia/Orykta/Voxitis.html> (accessed Jul. 19, 2022).
- [13] “Βωξίτης.” <https://www.orykta.gr/oryktes-protos-yles-tis-ellados/metalleytika-orykta/131-boxitis> (accessed Jul. 19, 2022).
- [14] “Βωξίτης - MYTILINEOS.” <https://www.mytilineos.gr/el/i-drastiriotita-mas/tomeas-metallourgias/alouminion-tis-ellados/oi-egkatastaseis-mas/voksitis/> (accessed Jul. 19, 2022).
- [15] J. Metson, “Production of alumina,” *Fundamentals of Aluminium Metallurgy: Production, Processing and Applications*, pp. 23–48, Jan. 2011, doi: 10.1533/9780857090256.1.23.
- [16] J. D. R. Selvam, I. Dinaharan, and R. S. Rai, “Matrix and Reinforcement Materials for Metal Matrix Composites,” *Encyclopedia of Materials: Composites*, pp. 615–639, Jan. 2021, doi: 10.1016/B978-0-12-803581-8.11890-9.
- [17] Τσετσέκου Αθηνά, *ΚΕΡΑΜΙΚΑ*. Αθήνα, 2006. Accessed: Jul. 20, 2022. [Online]. Available: [http://mycourses.ntua.gr/courses/METAL1090/document/01\\_%D3%E7%EC%E5%E9%FE%F3%E5%E9%F2\\_%CA%E5%F1%E1%EC%E9%EA%DC.pdf](http://mycourses.ntua.gr/courses/METAL1090/document/01_%D3%E7%EC%E5%E9%FE%F3%E5%E9%F2_%CA%E5%F1%E1%EC%E9%EA%DC.pdf)
- [18] “Alumina.” <https://www.hydro.com/en/aluminium/products/bauxite--alumina/alumina/> (accessed Jul. 20, 2022).
- [19] “• Global alumina production 2021 | Statista.” <https://www.statista.com/statistics/799525/global-alumina-production/> (accessed Jul. 20, 2022).
- [20] “• Greece: alumina exports 2009-2018 | Statista.” <https://www.statista.com/statistics/1029060/greece-export-alumina/> (accessed Jul. 20, 2022).
- [21] Τσακίρης Νικόλαος, “ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΣΙΔΗΡΟΥ ΑΠΟ ΚΑΤΑΛΟΙΠΑ ΒΩΞΙΤΗ,” Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Αθήνα, 2009. Accessed: Jul. 21, 2022. [Online]. Available: [https://dspace.lib.ntua.gr/xmlui/bitstream/handle/123456789/3018/tsakirisn\\_pyrometallurgy.pdf?sequence=3](https://dspace.lib.ntua.gr/xmlui/bitstream/handle/123456789/3018/tsakirisn_pyrometallurgy.pdf?sequence=3)

- [22] Μπέλλος Ευάγγελος, “Ενεργειακή αξιοποίηση απορριπτόμενης θερμότητας βιομηχανικών διεργασιών,” Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Αθήνα, 2012. Accessed: Jul. 21, 2022. [Online]. Available: [https://dspace.lib.ntua.gr/xmlui/bitstream/handle/123456789/6613/bellose\\_waste.pdf?sequence=3](https://dspace.lib.ntua.gr/xmlui/bitstream/handle/123456789/6613/bellose_waste.pdf?sequence=3)
- [23] “Production – Red Mud Project.” <https://redmud.org/red-mud/production/> (accessed Jul. 21, 2022).
- [24] L. Wang, N. Sun, H. Tang, and W. Sun, “A review on comprehensive utilization of red mud and prospect analysis,” *Minerals*, vol. 9, no. 6. MDPI AG, 2019. doi: 10.3390/min9060362.
- [25] Balomenos Efthymios, “Bauxite Residue Handling Practice and Valorisation research in Aluminium of Greece,” May 2018. [http://conference2018.redmud.org/wp-content/uploads/2018/06/01\\_Balomenos\\_finalAM.pdf](http://conference2018.redmud.org/wp-content/uploads/2018/06/01_Balomenos_finalAM.pdf) (accessed Jul. 24, 2022).
- [26] “Dritsas\_Efthymios\_Dip\_2015”.
- [27] B. E. H. Jones and R. J. Haynes, “Bauxite processing residue: A critical review of its formation, properties, storage, and revegetation,” *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, vol. 41, no. 3. pp. 271–315, Jan. 2011. doi: 10.1080/10643380902800000.
- [28] G. Power, M. Gräfe, and C. Klauber, “Bauxite residue issues: I. Current management, disposal and storage practices,” *Hydrometallurgy*, vol. 108, no. 1–2, pp. 33–45, Jun. 2011, doi: 10.1016/j.hydromet.2011.02.006.
- [29] S. L. Wear and R. V. Thurber, “Sewage pollution: Mitigation is key for coral reef stewardship,” *Ann NY Acad Sci*, vol. 1355, no. 1, pp. 15–30, Oct. 2015, doi: 10.1111/NYAS.12785/EPDF.
- [30] “ARTICLE: Addressing the Challenge of Bauxite Residue - Light Metal Age Magazine.” <https://www.lightmetage.com/news/industry-news/smelting/article-addressing-the-challenge-of-bauxite-residue/> (accessed Jul. 31, 2022).
- [31] M. Wang and X. Liu, “Applications of red mud as an environmental remediation material: A review,” *Journal of Hazardous Materials*, vol. 408. Elsevier B.V., Apr. 15, 2021. doi: 10.1016/j.jhazmat.2020.124420.

- [32] “(43) Trash to treasure: how can we extract valuable resources from production waste? - YouTube.” <https://www.youtube.com/watch?v=QTn8EhcDeGs> (accessed Jul. 31, 2022).
- [33] “Disposal – Red Mud Project.” <https://redmud.org/red-mud/disposal/> (accessed Aug. 02, 2022).
- [34] “Transforming bauxite residue waste into critical materials | Elementus Minerals, LLC.” <https://elementusminerals.com/blog/transforming-bauxite-residue-waste-into-critical-materials> (accessed Sep. 13, 2022).
- [35] “Sutar432013ACSj7258\_1”.
- [36] “Bauxite Residue Management: Best Practice  
\*\*\*\*\* European Aluminium (EA),”  
2015. [Online]. Available: [www.world-aluminium.org](http://www.world-aluminium.org)
- [37] “5 REDUCTION OF OXIDES AND REDUCTION SMELTING,” 2016.
- [38] Π. Νέου - Συγκούνα, *ΕΞΑΓΩΓΙΚΗ ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΙΑ - ΠΥΡΟΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΙΚΕΣ ΚΑΙ ΥΔΡΟΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΙΚΕΣ ΔΙΕΡΓΑΣΙΕΣ*.
- [39] A. T. Tabereaux and R. D. Peterson, “Aluminum Production,” *Treatise on Process Metallurgy*, vol. 3, pp. 839–917, Jan. 2014, doi: 10.1016/B978-0-08-096988-6.00023-7.
- [40] F. Kehagia, “An Innovative Geotechnical Application of Bauxite Residue.” [Online]. Available: <https://www.researchgate.net/publication/242296762>
- [41] Balomenos Efthymios, “Remining Bauxite Residue or the pursue of zero waste and zero profit!”.
- [42] “Opportunities for using bauxite residue in Portland Cement clinker production,” 2020. [Online]. Available: [www.world-aluminium.org](http://www.world-aluminium.org)
- [43] “Opportunities for use of bauxite residue in special cements,” 2020. [Online]. Available: [www.world-aluminium.org](http://www.world-aluminium.org)
- [44] “Opportunities for use of bauxite residue in Supplementary Cementitious Materials,” 2020. [Online]. Available: [www.world-aluminium.org](http://www.world-aluminium.org)
- [45] “Calucem | Products.” <https://calucem.com/products/> (accessed Aug. 18, 2022).

- [46] T. G. Konstantinos and P. Ntua, “Use of bauxite in cement industry, calcium aluminate cements.”
- [47] W. Kurdowski, *Cement and concrete chemistry*, vol. 9789400779457. Springer Netherlands, 2014. doi: 10.1007/978-94-007-7945-7.
- [48] “FactSage - GTT-Technologies.” <https://gtt-technologies.de/software/factsage/> (accessed Sep. 28, 2022).
- [49] “FactSage Summary of Databases.” <https://www.crct.polymtl.ca/fact/documentation/FSData.htm#FACT53> (accessed Sep. 28, 2022).
- [50] “FACT oxide database - documentation.” [https://www.crct.polymtl.ca/fact/documentation/FToxid/FToxid\\_Documentation.htm](https://www.crct.polymtl.ca/fact/documentation/FToxid/FToxid_Documentation.htm) (accessed Sep. 28, 2022).
- [51] “An updated steel database containing the elements.” [https://www.crct.polymtl.ca/fact/documentation/FSstel/FSstel\\_Documentation.htm](https://www.crct.polymtl.ca/fact/documentation/FSstel/FSstel_Documentation.htm) (accessed Sep. 28, 2022).
- [52] “FactSage.com - Phase Diagram module.” [https://www.crct.polymtl.ca/factsage/fs\\_pd.php](https://www.crct.polymtl.ca/factsage/fs_pd.php) (accessed Sep. 29, 2022).
- [53] “FactSage.com - Equilib module.” [https://www.crct.polymtl.ca/factsage/fs\\_equilib.php](https://www.crct.polymtl.ca/factsage/fs_equilib.php) (accessed Sep. 29, 2022).
- [54] J. Astoveza, R. Trauchessec, R. Soth, J. Salminen, and Y. Pontikes, “ASSESSING THE REACTIVITY OF INDUSTRIAL BY-PRODUCTS IN CALCIUM ALUMINATE CEMENT-BASED FORMULATIONS.”
- [55] R. Snellings, G. Mertens, and J. Elsen, “Supplementary Cementitious Materials,” *Rev Mineral Geochem*, vol. 74, no. 1, pp. 211–278, Jan. 2012, doi: 10.2138/RMG.2012.74.6.