

ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΩΝ ΜΕΤΑΛΛΕΙΩΝ-ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΩΝ ΤΟΜΕΑΣ ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΙΑΣ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΥΛΙΚΩΝ ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΕΜΠΛΟΥΤΙΣΜΟΥ ΜΕΤΑΛΛΕΥΜΑΤΩΝ

Διπλωματική Εργασία

ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΣΥΝΘΕΤΩΝ ΤΣΙΜΕΝΤΩΝ ΜΕ ΧΡΗΣΗ ΘΕΡΜΙΚΑ ΕΝΕΡΓΟΠΟΙΗΜΕΝΩΝ ΑΡΓΙΛΩΝ

ΜΠΕΘΑΝΗ ΠΑΝΑΓΙΩΤΑ



Επιβλέπων Καθηγητής: Τσακαλάκης Κ.

A@HNA, 2022



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΩΝ ΜΕΤΑΛΛΕΙΩΝ-ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΩΝ ΤΟΜΕΑΣ ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΙΑΣ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΥΛΙΚΩΝ ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΕΜΠΛΟΥΤΙΣΜΟΥ ΜΕΤΑΛΛΕΥΜΑΤΩΝ

Διπλωματική Εργασία

ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΣΥΝΘΕΤΩΝ ΤΣΙΜΕΝΤΩΝ ΜΕ ΧΡΗΣΗ ΘΕΡΜΙΚΑ ΕΝΕΡΓΟΠΟΙΗΜΕΝΩΝ ΑΡΓΙΛΩΝ

ΜΠΕΘΑΝΗ ΠΑΝΑΓΙΩΤΑ

Επιβλέπων Καθηγητής: Τσακαλάκης Κ.

Τριμελής Εξεταστική Επιτροπή:

Ταξιάρχου Μ., Αναπληρώτρια Καθηγήτρια Ε.Μ.Π.

Τσακαλάκης Κ., Καθηγητής Ε.Μ.Π.

Τσακιρίδης Π., Επίκουρος Καθηγητής Ε.Μ.Π.

Με τη συμβολή και σε συνεργασία με την εταιρεία ΤΙΤΑΝ Α.Ε.

AOHNA, 2022

Copyright © Μπεθάνη Παναγιώτα, 2022. Με επιφύλαξη κάθε δικαιώματος. All rights reserved.

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η παρούσα διπλωματική εργασία, με θέμα «Παραγωγή Σύνθετων Τσιμέντων με Χρήση Θερμικά Ενεργοποιημένων Αργίλων», εκπονήθηκε στο Εργαστήριο Εμπλουτισμού των Μεταλλευμάτων της Σχολής Μηχανικών Μεταλλείων Μεταλλουργών και στις εγκαταστάσεις της Διεύθυνσης Έρευνας Καινοτομίας και Ποιότητας (ΔΕΚΠ), στο εργοστάσιο της ΤΙΤΑΝ ΑΕ στο Καμάρι.

Αντικείμενο της παρούσας διπλωματικής εργασίας, είναι η παραγωγή και σύγκριση σύνθετων τσιμέντων με χρήση θερμικά ενεργοποιημένων αργίλων (calcined clays), με δύο διαφορετικές μεθόδους άλεσης των συστατικών τους.

Με την ολοκλήρωση της παρούσας εργασίας, θα ήθελα αρχικά να ευχαριστήσω τον Καθηγητή μου κ. Τσακαλάκη Κωνσταντίνο, για την εμπιστοσύνη του στην ανάθεση αυτής της εργασίας, την επιστημονική του καθοδήγηση, την πολύτιμη υποστήριξή του και το αμείωτο ενδιαφέρον του καθ' όλη την διάρκεια αυτής της άριστης συνεργασίας μας.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω ιδιαιτέρως τον κ. Σαμμάς Ηλία, που ανήκει στο Εργαστηριακό και Διδακτικό Προσωπικό (ΕΔΙΠ) της Σχολής Μηχ. Μεταλλείων Μεταλλουργών για την προθυμία του, τις υποδείξεις του και το αληθινό ενδιαφέρον του.

Ακολούθως θα ήθελα να ευχαριστήσω τον Όμιλο ΤΙΤΑΝ Α.Ε, και συγκεκριμένα τη Διεύθυνση Έρευνας Καινοτομίας και Ποιότητας (ΔΕΚΠ), στο εργοστάσιο της ΤΙΤΑΝ ΑΕ στο Καμάρι για την εξαιρετική συνεργασία μας. Ο Όμιλος ΤΙΤΑΝ Α.Ε. διέθεσε τα υπό μελέτη γεωλογικά δείγματα καθώς και τις εγκαταστάσεις στις οποίες διεξήχθησαν αναλύσεις και τεχνικές δοκιμές απαραίτητες για την διεκπεραίωση της διπλωματικής εργασίας.

Ευχαριστώ θερμά την κ. Παπαργυρίου Δέσποινα, ερευνήτρια στη ΔΕΚΠ στο εργοστάσιο ΤΙΤΑΝ Καμαρίου, για την εμπιστοσύνη που μου έδειξε, την καθοδήγησή της, το ενδιαφέρον και την πολύτιμη συμβολή της στην ολοκλήρωση αυτής της εργασίας.

Ιδιαίτερες ευχαριστίες στον Προϊστάμενο Καινοτομίας, Έρευνας και Ποιότητας του Ομίλου ΤΙΤΑΝ, κ. Μάριο Κατσιώτη, ο οποίος δέχθηκε με χαρά να αναλάβω συνεργατικά με την εταιρεία την μελέτη της εργασίας αυτής. Επιπλέον, θα ήθελα ευχαριστήσω την κ. Τσίχλα Ολυμπία, τεχνικό εργαστηρίου στη ΔΕΚΠ στο εργοστάσιο ΤΙΤΑΝ Καμαρίου για την προθυμία της και την πολύτιμη βοήθειά της στη διεξαγωγή των εργαστηριακών δοκιμών στον χώρο του εργοστασίου.

Για την καθοδήγηση, τις υποδείξεις και την βοήθειά του, ευχαριστώ επιπλέον, τον κ. Μιχελή Δημήτριο, Quality Support Manager- R&D and Quality Department στο εργοστάσιο TITAN Καμαρίου.

Για την υποστήριξη και την βοήθειά της, επίσης, θα ήθελα να ευχαριστήσω την κ. Τέτσικα Στέλλα, χημική αναλύτρια στο εργοστάσιο ΤΙΤΑΝ Καμαρίου.

Επιπροσθέτως, θα ήθελα να ευχαριστήσω τους καθηγητές κ. Ταξιάρχου Μαρία και κ. Τσακιρίδη Πέτρο, για τη συμβολή τους στην ολοκλήρωση αυτής της εργασίας, ως μέλη της τριμελούς εξεταστικής επιτροπής.

Τέλος, ένα μεγάλο ευχαριστώ στην οικογένεια μου καθώς και στους φίλους μου για την πολύτιμη ηθική υποστήριξη που μου παρείχαν.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η χρήση θερμικά ενεργοποιημένων αργίλων (calcined clays) ως συμπληρωματικών τσιμεντοειδών υλικών (Supplementary Cementitious Materials) παρέχει τη δυνατότητα σημαντικής μείωσης των εκπομπών του διοξειδίου του άνθρακα της τσιμεντοβιομηχανίας. Ωστόσο, η χρήση τους σε παγκόσμια κλίμακα απαιτεί βαθιά κατανόηση της επεξεργασίας των αργίλων που πρόκειται να χρησιμοποιηθούν, ώστε να βελτιστοποιηθεί η δραστικότητά τους. Αντικείμενο της παρούσας διπλωματικής εργασίας είναι η παραγωγή σύνθετων τσιμέντων με χρήση θερμικά ενεργοποιημένων αργίλων, με διαφορετικές μεθόδους άλεσης. Η εργασία ολοκληρώθηκε σε τρία βασικά στάδια και επικεντρώθηκε σε δύο μεθόδους άλεσης, την ενιαία άλεση όλων των συστατικών του σύνθετου τσιμέντου (co-grinding) και στην χωριστή άλεση των επιμέρους υλικών αυτού (separate grinding).

Στο πρώτο στάδιο, έλαβαν χώρα εργαστηριακές δοκιμές για την αξιολόγηση και την προετοιμασία των πρώτων υλών (κλίνκερ, ασβεστόλιθος, calcined clays, γύψος). Αρχικά πραγματοποιήθηκε η κοκκομετρική ανάλυση, η θραύση και η ξήρανση του δείγματος. Έπειτα, διεξάχθηκε η Δοκιμή Μπλε του Μεθυλενίου για τον ασβεστόλιθο. Τέλος, πραγματοποιήθηκε ο Προσδιορισμός του Δείκτη Έργου Bond για τον ασβεστόλιθο, το κλίνκερ και το calcined clay. Κατά το δεύτερο στάδιο της εργασίας, έλαβαν χώρα οι αλέσεις των τσιμέντων. Παρασκευάστηκαν τρία (3) συνολικά σύνθετα τσιμέντα, με την ίδια σύσταση, αλλά διαφορετικές μεθόδους και διάρκεια άλεσης. Στο τρίτο και τελευταίο στάδιο πραγματοποιήθηκε η ανάλυση των δοκιμίων. Ειδικότερα, πραγματοποιήθηκε Έλεγχος Λεπτότητας του εκάστοτε τσιμέντου (R45), Μέτρηση Κοκκομετρίας με laser, Προσδιορισμός Ειδικού Βάρους και Ειδικής Επιφάνειας κατά Blaine, Προσδιορισμός Θλιπτικών (MPa) και Καμπτικών αντοχών, Προσδιορισμός Χρόνων Πήξης και τέλος έλαβε χώρα η Δοκιμή Εξάπλωσης.

Αξιολογώντας τις αναλύσεις των δοκιμίων, παρατηρήθηκε ότι τα κονιάματα που παρήχθησαν με χρήση των τσιμέντων διαφορετικής μεθόδου παραγωγής δηλ. με τις δύο μεθόδους άλεσης παρουσίασαν μικρές διαφορές στις μηχανικές τους ιδιότητες. Διαπιστώθηκε, επίσης, ότι τα δοκίμια παρουσίασαν εξίσου καλές ιδιότητες στον μισό χρόνο άλεσης. Έτσι, συμπεραίνεται ότι η επιλογή της κατάλληλης μεθόδου άλεσης, οφείλει να προσαρμόζεται ανάλογα στα εκάστοτε ενεργειακά, οικονομικά ή χρονικά κριτήρια.

ABSTRACT

The use of calcined clays as supplementary cementitious materials (SCM) provides the opportunity to significantly reduce the cement industry's carbon footprint; however, use at a global scale requires a deep understanding of the processing of the clays to be used, in order to optimize their reactivity. The subject of this thesis is the production of composite cements using calcined clays, with different grinding methods. The project was completed in three main stages and focused on two grinding methods, the co-grinding and the separate grinding method.

In the first stage, laboratory tests were carried out in order to evaluate and prepare the raw materials (clinker, limestone, calcined clays and gypsum). First of all, a Grain Size Analysis was conducted and then followed by the crushing and the drying of the samples. Afterwards, the Methylene Blue Test was performed for the limestone sample. Additionally, Bond Work Index was conducted for the limestone, clinker and calcined clay samples. The second stage of the project, included the grinding of the cements. A total of three (3) composite cements were produced. The cements had the same composition, but they were created with different grinding methods and grinding durations. In the third and final stage, the analysis of the cements was carried out. In particular, the Fineness of each cement (R45) was checked, as well as for the Particle Characterization by laser, the Specific Weight, the Blaine Surface Area, the Compressive (MPa) and Flexural Strengths, the Setting Times and the Slump Flow Test.

Evaluating the analyses, it was observed that the two grinding methods showed slight differences in the mechanical properties of the samples. Moreover, at half the grinding time, the cement samples had acquired equally satisfactory mechanical properties. It is therefore concluded that whether separate or intergrinding is preferred, it should depend on energy, economic or time criteria.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ	20
2. ΤΟ ΤΣΙΜΕΝΤΟ	21
2.1. Το τσιμέντο ως υλικό	21
2.2 Κλίνκερ	21
2.2.1. Ορυκτολογικές Φάσεις Κλίνκερ	22
2.3. Τύποι Τσιμέντου	22
2.3.1. Κατηγορίες αντοχής τσιμέντων	24
2.4. Παραγωγική Διαδικασία	25
2.4.1. Εξόρυξη Α' Υλών	25
2.4.2. Θραύση Α' Υλών – Επιλογή Θραυστήρα	26
2.4.3. Προ-Ομοιογένεια & Σιλό Α' Υλών	26
2.4.4. Άλεση και ξήρανση πρώτων υλών	26
2.4.5. Λειοτρίβηση και ομογενοποίηση της φαρίνας	26
2.4.6. Σύστημα Διαχωριστή	27
2.4.7. Προθέρμανση φαρίνας	27
2.4.8. Ασβεστοποιητής (Calciner)	
2.4.9. Κάμινος – Έψηση	
2.4.10. Ψύκτης Κλίνκερ	29
2.4.11. Άλεση του κλίνκερ και προσθήκη γύψου	29
2.4.12. Άλεση κλίνκερ- γύψου	29
2.4.13. Αποθήκευση τσιμέντου	
2.4.14. Συσκευασία και μεταφορά προϊόντος	30
2.5. Το τσιμέντο στη σύγχρονη κοινωνία	
2.6. Περιβάλλον & Κλιματική Αλλαγή	33

2.7. Πρόσθετα Τσιμέντου3	5
3. АРГІЛІКА ОРУКТА	8
3.1. Γενικά	8
3.2Κρυσταλλογραφική Δομή Αργίλων3	8
3.3. Calcined Clays	0
3.4. Limestone calcined clay cement (LC ³)4	.3
3.3.1. Χημικές Ιδιότητες LC ³ 4	4
3.3.2. Παραγωγή LC ³ 4	.7
3.3.3. Μηχανικές Ιδιότητες LC ³ 4	.9
3.3.4. LC ³ και CO ₂ 5	1
4. ΜΕΘΟΔΟΙ ΑΛΕΣΗΣ5	2
4.1. Άλεση κλίνκερ	2
4.2. Συσχέτιση της αλεστικότητας του κλίνκερ με τις φυσικομηχανικές ιδιότητές του5	6
4.3. Άλεση σύνθετων τσιμέντων LC^3	6
4.3.1. Ενιαία Άλεση (Co-grinding)5	7
4.2.2. Χωριστή Άλεση (Separate grinding)5	7
4.2.3. Σύγκριση Μεθόδων5	8
5. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΕΣ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΕΣ	0
5.1. Προετοιμασία Υλικών6	0
5.2. Δοκιμή Μπλε του Μεθυλενίου6	52
5.2.1. Γενικά6.	2
5.2.2. Πειραματική διαδικασία6	2
5.3. Δείκτης Έργου Bond	5
5.3.1. Γενικά6	5
5.3.2. Πειραματική διαδικασία6	6

5.4. Αλέσεις	.71
5.4.1 Ενιαία άλεση (Co-grinding)	.71
5.4.2. Χωριστή άλεση (Separate grinding)	.74
5.5. Έλεγχος Λεπτότητας Τσιμέντου (R45)	.75
5.6. Μέτρηση κοκκομετρίας με laser (CILAS)	.76
5.7. Προσδιορισμός Ειδικού Βάρους	.78
5.8. Προσδιορισμός Ειδικής Επιφάνειας Κατά Blaine	79
5.9. Προσδιορισμός Μηχανικών Αντοχών	.82
5.9.1. Γενικά	.82
5.9.2. Δοκιμές	.82
5.10. Προσδιορισμός Χρόνων Πήξης – Νερού Κανονικής Πλαστικότητας	.87
5.10.1. Γενικά	.87
5.10.2. Δοκιμές	.88
5.10.3. Δοκιμή Συνεκτικότητας	.90
5.10.4. Προσδιορισμός του χρόνου πήξεως τσιμέντου	.91
5.10.5. Προσδιορισμός αργής πήξεως	91
errore	.71
5.10.6. Προσδιορισμός τέλους πήξεως	.92
5.10.6. Προσδιορισμός τέλους πήξεως 5.11. Δοκιμή Εξάπλωσης	.92 .93
 5.10.6. Προσδιορισμός τέλους πήξεως 5.11. Δοκιμή Εξάπλωσης 6. ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΑΚΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ 	.92 93 95
 5.10.6. Προσδιορισμός τέλους πήξεως 5.11. Δοκιμή Εξάπλωσης 6. ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΑΚΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ 6.1. Προσδιορισμός Υγρασίας 	.92 93 95 95
5.10.6. Προσδιορισμός τέλους πήξεως 5.11. Δοκιμή Εξάπλωσης 6. ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΑΚΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ 6.1. Προσδιορισμός Υγρασίας 6.2. Κοκκομετρική Ανάλυση Κλίνκερ	.91 .92 .93 .95 .95
5.10.6. Προσδιορισμός τέλους πήξεως 5.11. Δοκιμή Εξάπλωσης 6. ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΑΚΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ 6.1. Προσδιορισμός Υγρασίας 6.2. Κοκκομετρική Ανάλυση Κλίνκερ 6.3. Δοκιμή Μπλε του Μεθυλενίου	.92 93 95 .95 .95
5.10.6. Προσδιορισμός τέλους πήξεως 5.11. Δοκιμή Εξάπλωσης 6. ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΑΚΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ 6.1. Προσδιορισμός Υγρασίας 6.2. Κοκκομετρική Ανάλυση Κλίνκερ 6.3. Δοκιμή Μπλε του Μεθυλενίου 6.4. Δείκτης Έργου Bond	.92 93 95 .95 .95 .98 .99
 5.10.6. Προσδιορισμός τέλους πήξεως 5.11. Δοκιμή Εξάπλωσης 6. ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΑΚΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ	92 93 95 95 95 95 98 99

6.4.3. Δείκτης Έργου Bond Ασβεστόλιθου	106
6.5. Έλεγχος Λεπτότητας Τσιμέντου (R45)	111
6.6. Μέτρηση κοκκομετρίας με laser (CILAS)	112
6.7. Προσδιορισμός Ειδικού Βάρους και Ειδικής Επιφάνειας Κατά Blaine	115
6.8. Προσδιορισμός Μηχανικών Αντοχών	116
6.8.1. Προσδιορισμός Θλιπτικών Αντοχών (MPa)	116
6.8.2. Προσδιορισμός Καμπτικών Αντοχών	
6.9. Προσδιορισμός Χρόνων Πήξης	119
6.10. Δοκιμή Εξάπλωσης	122
7. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	123
7.1. Κοκκομετρία παραγόμενων τσιμέντων	123
7.2. Μηχανικές Αντοχές	124
7.2.1. Θλιπτικές Αντοχές	124
7.2.2. Καμπτικές Αντοχές	124
7.3. Χρόνοι Πήξης	125
7.4. Δοκιμή Εξάπλωσης	125
8. ВІВЛІОГРАФІА	127

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΕΙΚΟΝΩΝ

Εικόνα 1.1.: Διαθεσιμότητα MCS παγκοσμίως (Carlos Hernando Aramburo Varela et al, 2021)
Εικόνα 3.1.: Τα πυριτικά τετράεδρα και τα αργιλικά οκτάεδρα στρώματα
Εικόνα 3.2.: Το πλέγμα των φυλλοπυριτικών ορυκτών
Εικόνα 3.3.: Θερμική συμπεριφορά των πιο κοινών αργίλων και η τελική ποζολανικότητα που προκύπτει σε κάθε θερμοκρασία (Carlos Hernando Aramburo Varela et al., 2021)40
Εικόνα 3.4.: Σύγκριση σύστασης τσιμέντου LC ³ με το κοινό τσιμέντο OPC (Meenakshi Sharma et al., 2021)
Εικόνα 3.5.: Κρυσταλλικές δομές α) καολινίτη, β) ιλλίτη και γ) μοντμοριλλονίτη (Carlos Hernando Aramburo Varela et al., 2021)46
Εικόνα 3.6.: Θερμοκρασιακό εύρος των αντιδράσεων που λαμβάνουν χώρα κατά την θερμική επεξεργασία των αργίλων (Theodore Hanein et al., 2022)
Εικόνα 4.1: Διαφορετικές διεργασίες άλεσης στην παραγωγή τσιμέντου (Τσακαλάκης, 2019)52
Εικόνα 4.2: Συμβατικό κύκλωμα άλεσης κλίνκερ και προσθέτων (Τσακαλάκης, 2019)53
Εικόνα 5.1.: Σιαγωνοτός σπαστήρας TM Engineering Rhino Jaw Crusher59
Εικόνα 5.2.: Τα υλικά (1. Ασβεστόλιθος, 2. Γύψος, 3. Calcined Clay, 4. Κλίνκερ) μετά από τον σπαστήρα60
Εικόνα 5.3: Ξήρανση δείγματος γύψου στους 60°C για 24 ώρες, σε φούρνο BINDER61
Εικόνα 5.4: Ξήρανση δείγματος γύψου στους 60°C για 24 ώρες, σε φούρνο BINDER61
Εικόνα 5.5.: Δοκιμή Μπλε του Μεθυλενίου. Διαδικασία προσθήκης 5 ml χρωστικής ουσίας και στη συνέχεια ανάδευσης, διάρκειας 1 λεπτού62
Εικόνα 5.6.: Επιτυχής «δοκιμή της κηλίδας» και δημιουργία στεφάνης, γύρω από την κεντρική απόθεση, η οποία διατηρήθηκε για 5 min63
Εικόνα 5.7: Δειγματολήπτης Jones65
Εικόνα 5.8: Ηλεκτρική συσκευή κοσκίνισης Rotap, TYLER66

Εικόνα 5.9: Σφαιρόμυλος για τον προσδιορισμό του δείκτη έργου Bond68
Εικόνα 5.10: Σφαιρόμυλος για τον προσδιορισμό του δείκτη έργου Bond68
Εικόνα 5.11: Η δοκιμή Bond70
Εικόνα 5.12: Βοηθητικό άλεσης τριισοπροπανολαμίνης (TIPA)71
Εικόνα 5.13: Παραγωγή co-grinding τσιμέντου, μετά από άλεση στον σφαιρόμυλο για 4
ώρες72
Εικόνα 5.14: Air Jet Sieve e200LS της εταιρείας Hosokawa Alpine74
Εικόνες 5.15: Air Jet Sieve e200LS της εταιρείας Hosokawa Alpine74
Εικόνα 5.16: Όργανο μέτρησης κοκκομετρίας με laser, CILAS 106475
Εικόνα 5.17: Το CILAS1064 συνδέεται με ηλεκτρονικό υπολογιστή και τα αποτελέσματα
των μετρήσεων αποτυπώνονται στην οθόνη75
Εικόνα 5.18: Φλάσκα Le Chatelier πληρωμένη με κηροζίνη76
Εικόνα 5.19: Η φλάσκα Le Chatelier μέσα στο υδατόλουτρο77
Εικόνα 5.20: Η φλάσκα Le Chatelier μετά την έξοδο της από το υδατόλουτρο77
Εικόνα 5.21: Πειραματική διάταξη Μεθόδου Blaine78
Εικόνα 5.22: Πειραματική διάταξη Μεθόδου Blaine79
Εικόνα 5.23: Η πρότυπη, φυσική, στρογγυλεμένη, πυριτική άμμος άμμος81
Εικόνα 5.24: Μηχανική ανάμειξη νερού, τσιμέντου και άμμου82
Εικόνα 5.25: Συσκευή συμπύκνωσης τσιμεντοκονιάματος με κρούση
Εικόνα 5.26: Το τσιμεντοκονίαμα στις μήτρες μετά την διαδικασία συμπύκνωσης82
Εικόνα 5.27: Διαμόρφωση επιφάνειας τσιμεντοκονιάματος με μεταλλικό έλασμα82
Εικόνα 5.28: Τοποθέτηση δοκιμίων σε νερό σταθερής θερμοκρασίας στους 20°C83
Εικόνα 5.29: Πρότυπη μηχανή ελέγχου της αντοχής σε κάμψη
Εικόνα 5.30: Πρότυπη συσκευή προσδιορισμού των μηχανικών αντοχών σε θλίψη85
Εικόνα 5.31: Συσκευή Vicat
Εικόνα 5.32: Συσκευή Vicat

Εικόνα 5.33: Τοποθέτηση τσιμεντοπολτού στην κατάλληλη κωνική μήτρα91
Εικόνα 5.34: Αφαίρεση κωνικής μήτρας και έναρξη κτυπημάτων από την παλλόμενη
τράπεζα92
Εικόνα 5.35: Κυκλικό σχήμα του τσιμεντοπολτού μετά το πέρας των κτυπημάτων. Μέτρηση
της διαμέτρου92

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ

Πίνακας 1.1.: Πρότυπο ΕΝ 197-122
Πίνακας 1.2.: Πέντε βασικοί τύπου τσιμέντου βάσει ΕΝ 197-1
Πίνακας 1.3.: Απαιτήσεις μηχανικές και φυσικές οριζόμενες ως χαρακτηριστικές τιμές23
Πίνακας 4.1.: Σύγκριση ειδικής κατανάλωσης ενέργειας μεταξύ διαφορετικών διαδικασιών άλεσης κλίνκερ (Τσακαλάκης, 2019)54
Πίνακας 5.1.: Επιτρεπτές τιμές μπλε του μεθυλενίου σύμφωνα με τις διεθνείς προδιαγραφές
Πίνακας 5.2: Διαστάσεις και κατανομή των χαλύβδινων σφαιρών φορτίου του μύλου Bond
Πίνακας 5.3: Ποσοστιαία αναλογία υλικών για την σύνθεση του τσιμέντου
Πίνακας 5.4: Κατά βάρος αναλογία υλικών για την παραγωγή του co-grinding τσιμέντου72
Πίνακας 5.5: Κατά βάρος αναλογία υλικών στην πρώτη ξεχωριστή άλεση κλίνκερ-γύψος73
Πίνακας 5.6: Κατά βάρος αναλογία υλικών στην δεύτερη ξεχωριστή άλεση calcined clay- limestone
Πίνακας 6.1: Περιεχόμενη υγρασία δειγμάτων93
Πίνακας 6.2. : Κοκκομετρική ανάλυση αρχικής τροφοδοσίας κλίνκερ
Πίνακας 6.3.: Κοκκομετρική ανάλυση αντιπροσωπευτικού (θραυσμένου) δείγματος της τροφοδοσίας για τη δοκιμή Bond97
Πίνακας 6.4.: Κοκκομετρική ανάλυση του προϊόντος μετά τη λειοτρίβησή του (προϊόν δοκιμής Bond)
Πίνακας 6.5.: Κοκκομετρική ανάλυση αντιπροσωπευτικού (θραυσμένου) δείγματος calcined clay της τροφοδοσίας για τη δοκιμή Bond
Πίνακας 6.6: Κοκκομετρική ανάλυση του προϊόντος calcined clay μετά τη λειοτρίβησή του (προϊόν δοκιμής Bond)
Πίνακας 6.7. : Κοκκομετρική ανάλυση αντιπροσωπευτικού (θραυσμένου) δείγματος limestone της τροφοδοσίας για τη δοκιμή Bond

Πίνακας 6.8.: Κοκκομετρική ανάλυση του προϊόντος limestone μετά τη λειοτρίβησή του
(προϊόν δοκιμής Bond)107
Πίνακας 6.9.: Μέσες τιμές δείκτη έργου (Wi) πετρωμάτων και μεταλλευμάτων109
Πίνακας 6.10.: Ποσοστό των σωματιδίων που παραμένει από το κόσκινο των 45 μm για τα τσιμέντα, μετά από 4 ώρες (4h) άλεσης
Πίνακας 6.11.: Ποσοστό των σωματιδίων που παραμένει στο κόσκινο των 45 μm για τα τσιμέντα, μετά από 2 ώρες (2h) άλεσης
Πίνακας 6.12: Αποτελέσματα ειδικού βάρους και της ειδικής επιφάνειας κατά Blaine των τετράωρων αλέσεων (4h) για κάθε δείγμα114
Πίνακας 6.13: Αποτελέσματα ειδικού βάρους και της ειδικής επιφάνειας κατά Blaine των δίωρων αλέσεων (2h) για κάθε δείγμα114
Πίνακας 6.14: Αποτελέσματα θλιπτικών αντοχών (MPa) για τα τσιμεντοκονιάματα που παράχθηκαν μετά από 4 ώρες άλεσης (4h)115
Πίνακας 6.15: Αποτελέσματα θλιπτικών αντοχών (MPa) για τα κονιάματα που παράχθηκαν μετά από 2 ώρες άλεσης (2h)
Πίνακας 6.16: Αποτελέσματα καμπτικών αντοχών για τα κονιάματα που παράχθηκαν μετά από 4 ώρες αλέσεων (4h)117
Πίνακας 6.17: Αποτελέσματα καμπτικών αντοχών για τα κονιάματα που παράχθηκαν μετά από 2 ώρες αλέσεων (2h)
Πίνακας 6.18: Αποτελέσματα δοκιμών πήξης για τα τσιμέντα της τετράωρης άλεσης (4h)
Πίνακας 6.19: Αποτελέσματα δοκιμών πήξης για το τσιμέντο δίωρης άλεσης (2h)120
Πίνακας 6.20: Αποτελέσματα δοκιμής εξάπλωσης για τα τσιμέντα τετράωρης άλεσης (4h)
Πίνακας 6.21: Αποτελέσματα δοκιμής εξάπλωσης για τα τσιμέντα δίωρης άλεσης (2h)121

KATAΛΟΓΟΣ ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΩΝ

Διάγραμμα 1.1: Σύγκριση παραγωγής τσιμέντου και ακατέργαστου χάλυβα με τον παγκόσμιο πληθυσμό. (Karen L. Scrivener et al., 2016)
Διάγραμμα 1.2.: Εκτιμώμενη κατανάλωση κοινών υλικών 2002–2005 (Karen L. Scrivener et al., 2016)
Διάγραμμα 1.3.: Ποσοστά % CO2 διεργασιών παραγωγής κλίνκερ τσιμέντου (Τσακαλάκης, 2019)
Διάγραμμα 1.4.: Ποσοστό % αντικατάστασης τσιμέντου από λειοτριβημένη σκωρία υψικαμίνων (Τσακαλάκης, 2019)35
Διάγραμμα 3.1.: Αυξημένες ποζολανικές ιδιότητες της αργίλου μετά από θερμική ενεργοποίηση. Δοκιμή Frattini. (Roger S. Almenaresa et al.,2017)
Διάγραμμα 3.2.: Επίδραση του επιπέδου αντικατάστασης του LC ² στη θερμότητα της ενυδάτωσης (Meenakshi Sharma et al., 2021)
Διάγραμμα 3.3.: Σύγκριση της θερμότητας ενυδάτωσης του OPC με το LC3, με διαφορετική ποσότητα γύψου (Meenakshi Sharma et al., 2021)45
Διάγραμμα 4.1.: Κατανομή κατανάλωσης Ηλεκτρικής Ενέργειας στην παραγωγή τσιμέντου (Τσακαλάκης, 2019)
Διάγραμμα 6.1.: Απεικόνιση της κοκκομετρικής ανάλυσης του κλίνκερ αρχικής τροφοδοσίας, σε διάγραμμα R-R95
Διάγραμμα 6.2.: Απεικόνιση της κοκκομετρικής ανάλυσης του υλικού τροφοδοσίας σε διάγραμμα Rosin-Rammler για τον προσδιορισμό του F
Διάγραμμα 6.3 Απεικόνιση της κοκκομετρικής ανάλυσης του προϊόντος λειοτρίβησης του μύλου Bond σε διάγραμμα Rosin-Rammler για τον προσδιορισμό του P
Διάγραμμα 6.4 Απεικόνιση της κοκκομετρικής ανάλυσης του υλικού τροφοδοσίας σε διάγραμμα Rosin-Rammler για τον προσδιορισμό του F
Διάγραμμα 6.5 Απεικόνιση της κοκκομετρικής ανάλυσης του προϊόντος λειοτρίβησης του μύλου Bond σε διάγραμμα Rosin-Rammler για τον προσδιορισμό του Ρ

Διάγραμμα 6.6.. Απεικόνιση της κοκκομετρικής ανάλυσης του υλικού τροφοδοσίας σε διάγραμμα Rosin-Rammler για τον προσδιορισμό του F......106 Διάγραμμα 6.7. Απεικόνιση της κοκκομετρικής ανάλυσης του προϊόντος λειοτρίβησης του μύλου Bond σε διάγραμμα Rosin-Rammler για τον προσδιορισμό του P......107 Διάγραμμα 6.8.: Αθροιστικό βάρος (%) προϊόντος άλεσης ασβεστόλιθου - calcined clay (4 Διάγραμμα 6.9.: Κλασματική κατανομή προϊόντος άλεσης (%) ασβεστολίθου - calcined clay (4 ώρες άλεση)......111 Διάγραμμα 6.10: Αθροιστικό βάρος (%) προϊόντος άλεσης κλίνκερ - γύψου (4 ώρες Διάγραμμα 6.11: Κλασματική κατανομή προϊόντος άλεσης (%) κλίνκερ - γύψου (4 ώρες Διάγραμμα 6.12: Αθροιστικό βάρος (%) προϊόντος άλεσης ασβεστόλιθου - calcined clay (2 Διάγραμμα 6.13: Κλασματική κατανομή προϊόντος άλεσης (%) ασβεστολίθου - calcined Διάγραμμα 6.14: Αθροιστικό βάρος (%) προϊόντος άλεσης κλίνκερ-γύψου (2 ώρες άλεση)......113 Διάγραμμα 6.15 Κλασματική κατανομή προϊόντος άλεσης (%) κλίνκερ-γύψου (2 ώρες άλεση)......113 Διάγραμμα 6.16.: Σύγκριση των θλιπτικών αντοχών μεταξύ του τσιμέντου που παράχθηκε από τέσσερις ώρες ενιαία άλεση και του τσιμέντου που παράχθηκε από 4 ώρες χωριστή άλεση......115 Διάγραμμα 6.17: Σύγκριση των θλιπτικών αντοχών του separate grinding, που παράχθηκε Διάγραμμα 6.18.: Σύγκριση των καμπτικών αντοχών μεταξύ του τσιμέντου που παράχθηκε από τέσσερις ώρες ενιαία άλεση και του τσιμέντου που παράχθηκε από τέσσερις ώρες χωριστή άλεση......117

(2h).....120

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Το τσιμέντο αποτελεί το προϊόν με την μεγαλύτερη μαζική παραγωγή στη Γη. Σήμερα, η παγκόσμια παραγωγή τσιμέντου διατηρεί σταθερά αυξητική πορεία, ξεπερνώντας τους 4 δισεκατομμύρια τόνους τσιμέντο ετησίως. Ωστόσο, όπως και με κάθε άλλη ενεργοβόρα βιομηχανία, η τσιμεντοβιομηχανία δημιουργεί μεγάλες ποσότητες εκπομπών ρύπων και κατέχει σημαντικό ρόλο στην περιβαλλοντολογική υποβάθμιση. Συγκεκριμένα, περίπου το οκτώ τοις εκατό των ανθρωπογενών εκπομπών CO₂ παγκοσμίως, προέρχονται από τη διαδικασία παραγωγής τσιμέντου.

Η συμφωνία του Παρισιού, αποτέλεσε κινητήριο μοχλό για την υιοθέτηση αυστηρότερων πολιτικών, με σκοπό τη μείωση των εκπομπών αερίων του θερμοκηπίου. Η προσοχή έχει επικεντρωθεί όλο και περισσότερο στους τρόπους με τους οποίους η βιομηχανία μπορεί να μειώσει αυτές τις εκπομπές χωρίς σημαντική αύξηση του κόστους ή μείωση της ποιότητας των προϊόντων. Μια πιθανή λύση που εξετάζεται ευρέως στη βιομηχανία τσιμέντου, είναι η μερική αντικατάσταση του κλίνκερ με συμπληρωματικά τσιμεντοειδή υλικά (SCM) για τη δημιουργία του λεγόμενου "πράσινου τσιμέντου", το οποίο χαρακτηρίζεται από ποικίλα περιβαλλοντικά και οικονομικά οφέλη.

Ο ασβεστόλιθος μαζί με τις θερμικά ενεργοποιημένες αργίλους (calcined clays), προσφέρουν εξαιρετικές ιδιότητες ως συμπληρωματικά τσιμεντοειδή υλικά (SCM). Σε αντίθεση, μάλιστα, με άλλα SCM, η διαθεσιμότητά τους είναι απεριόριστη. Τα σύνθετα τσιμέντα με ασβεστόλιθο και προσθήκη calcined clays (LC³), εκμεταλλεύονται την υψηλή δραστικότητα της θερμικά επεξεργασμένης αργίλου σε συνδυασμό με τη συνεργιστική δράση μεταξύ ασβεστόλιθου και αργίλου. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα τα τσιμέντα LC³ να προσφέρουν αντίστοιχες μηχανικές επιδόσεις με το κοινό τσιμέντο Πόρτλαντ (CEMI/OPC), με επιπλέον το πλεονέκτημα της μείωσης του κλίνκερ έως και 50%.

Οι ιδιότητες και η συμπεριφορά των σύνθετων τσιμέντων LC³, όπως και κάθε άλλου τσιμέντου, εξαρτώνται σε μεγάλο βαθμό από την κοκκομετρική του ανάλυση και την λεπτότητα κάθε συστατικού του. Για τον λόγο αυτό, η μελέτη και η επιλογή της κατάλληλης μεθόδου άλεσης του τσιμέντου παίζει καθοριστικό ρόλο στην παραγωγή του τελικού προϊόντος.

2. ΤΟ ΤΣΙΜΕΝΤΟ

2.1. Το Τσιμέντο ως υλικό

Το τσιμέντο αποτελεί ένα ανόργανο συνδετικό υλικό με υδραυλικές ιδιότητες, όπως η πήξη και η σκλήρυνση μέσα στο νερό. Τα δύο κύρια υλικά του τσιμέντου είναι το κλίνκερ και η γύψος, ενώ χρησιμοποιούνται επίσης επιπρόσθετα υλικά όπως οι σκωρίες υψικαμίνου, οι φυσικές ποζολάνες, η ιπτάμενη τέφρα και ο ασβεστόλιθος.

2.2. Κλίνκερ

Το κλίνκερ αποτελεί ένα τεχνητό υλικό το οποίο προκύπτει από την έψηση ενός λεπτοαλεσμένου υλικού, τη φαρίνα, στους 1450°C. Το μείγμα της φαρίνας πρέπει να είναι ομοιογενές και με καθορισμένη χημική σύσταση πρώτων υλών. Πρώτη ύλη αποτελεί ο ασβεστόλιθος, οι άργιλοι, η πυριτική άμμος, το σιδηρομετάλλευμα και ο βωξίτης από όπου στο κλίνκερ προσδίδεται CaO, SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃, MgO, K₂O, Na₂O, SO₃. Τα οξείδια CaO, SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃ αποτελούν το 95% περίπου της μάζας του κλίνκερ με τα υπόλοιπα οξείδια - MgO, K₂O, Na₂O, SO₃ – να καταλαμβάνουν το 5% αυτής (Τέτσικα, 2021).

Η ποσότητα και η ποιότητα των ορυκτολογικών συστατικών του κλίνκερ εξαρτάται από:

- Την χημική σύνθεση της φαρίνας και τους δείκτες ελέγχου (LSF, SR και AR)
- Την ομοιογένεια της φαρίνας
- Την λεπτότητα της φαρίνας
- Τις συνθήκες έψησης
- Τις συνθήκες ψύξης
- Το είδος των καυσίμων και το ποσοστό ενσωμάτωσής τους στο κλίνκερ

2.2.3. Ορυκτολογικές φάσεις κλίνκερ

Οι ορυκτολογικές φάσεις του κλίνκερ σχηματίζονται με την συνένωση των οξειδίων του ασβεστίου, πυριτίου, αργιλίου και σιδήρου κατά την έψηση της φαρίνας. Αποτελούν τεχνητές ενώσεις, δηλαδή ενώσεις που δεν υπάρχουν στη φύση, και είναι υπεύθυνες για τις υδραυλικές και μηχανικές ιδιότητες του κλίνκερ και κατ' επέκταση του τσιμέντου. Οι κύριες ορυκτολογικές φάσεις είναι οι εξής:

$3 \operatorname{CaO} + \operatorname{SiO}_2 \rightarrow \operatorname{C}_3 S$	Πυριτικό Τρι-Ασβέστιο ή Αλίτης (Alite)
$CaO + SiO_2 \rightarrow C_2S$	Πυριτικό Δι-ασβέστιο ή Μπελίτης (Belite)
$CaO + Al_2O_3 \rightarrow C_3A$	Αργιλικό Τρι-Ασβέστιο ή Αργιλική φάση (Brownmillerite)
$4 \operatorname{CaO} + \operatorname{Al}_2\operatorname{O}_3 * \operatorname{Fe}_2\operatorname{O}_3 \to \operatorname{C}_4\operatorname{A}_4$	AF Σιδηραργιλικό Τετρασβέστιο ή Σιδηραργιλική φάση
Το C3S και το C2S προσδίδου	ν αντοχές στο τσιμέντο. Συγκεκριμένα, το C3S ενισχύει τις
πρώιμες αντοχές, ενώ το C2S σ	υμμετέχει στις αντοχές μετά τις 28 ημέρες. Επιπλέον, το $ m C_3S$
και το C4AF διευκολύνουν μέσ	ω της υγρής φάσης τις διεργασίες πυροσυσσωμάτωσης στην
κάμινο (θερμοκρασία και ποσο	στά σχηματισμού των πυριτικών φάσεων C3S και C2S).

2.3. Τύποι τσιμέντου

Σύμφωνα με την Ευρωπαϊκή Οδηγία 89/106, από 01/04/01 τα τσιμέντα που κυκλοφορούν σε όλα τα κράτη μέλη πρέπει να είναι πιστοποιημένα, να φέρουν σήμανση CE και να είναι σύμφωνα με τα ισχύοντα Ευρωπαϊκά Πρότυπα:

EN 197-1: Τσιμέντο Μέρος - 1 : "Σύνθεση, προδιαγραφές και κριτήρια συμμόρφωσης για κοινά τσιμέντα" και

ΕΝ 197-2: Τσιμέντο Μέρος - 2 : "Αξιολόγηση συμμόρφωσης"

Στην Ελλάδα ισχύουν τα αντίστοιχα Ελληνικά Πρότυπα ΕΛΟΤ ΕΝ 197-1 και ΕΛΟΤ ΕΝ 197-2. Σύμφωνα με το πρότυπο ΕΝ 197-1 (Πίνακας 1.1.), υπάρχουν 27 συνολικά διαφορετικοί τύποι τσιμέντων, οι οποίοι χωρίζονται με βάση τα διάφορα χαρακτηριστικά ενός τσιμέντου, όπως είναι η χημική σύσταση του κλίνκερ, ο βαθμός άλεσης, το ποσοστό των συστατικών του, η αντοχή του τσιμέντου και η παρουσία ή όχι διαφόρων προσθέτων. Ο κάθε τύπος τσιμέντου, απαιτεί διαφορετική σύνθεση και υλικά.

			∑ໃນອີດຫາ (ຫາ ຫາດ ໃ√ ກາກຳ ແຕ່ໄດ)									1	
		Συνθεση (ετιτης % κατα μαζα) 🔟									Actor		
			<u> </u>		Te/			Kalán Izránov rímor		T	Τ		Destapedo via
Κύριοι	Ονομασία των 27 προϊόντων			Σκαρία	Πυστική	100	onum (110 000,20	a, tappa,	Ψημένος	Ασβε	εστό-	
τύποι	(τύποι κοινών τσιμ	ένταν)	Κλίνκερ	υψικα-	παπάλη	Φυσική	Φυσικη	TINIT	Ασβε-	σγιστόλιθος	λιθ	oc	συστατικά
				μίνου	β)	1 County	WILLEVIL	Indora	στούχος	-^			
		_	K	S	D	Р	Q	v	W	Т	L	LL	
CEMI	Τσιμέντο Πόρτλαντ	CEM I	95-100	-	-	-	-	_	-	-	-	-	0-5
	Τσιμέντο Πόρτλαντ με	CEM II/A-S	80-94	6-20	_	-	-	_	-	-	—	-	0-5
	Σκωρία Υψικαμίνων	CEM II/B-S	65-79	21-35	-	-	-	-	-	-	—	—	0-5
	Τσιμέντο Πόρτλαντ με	COM NUM D		-	6.10	-	-	_	-	-	_	-	
	πυριτική παιπάλη	CEM II/A-D	90-94		0-10								0-5
		CEM II/A-P	80-94	-	-	6-20	-	_	-	-	-	-	0-5
	Τσιμάντο Πόρτλαντ	CEM II/B-P	65-79	-	-	21-35	-	-	-	-	-		0-5
	με ποζολάνη	CEM II/A-Q	80-94	-	-	-	6-20	_	-	-	-	—	0-5
		CEM II/B-Q	65-79	-	_	-	21-35		-	-	_	-	0-5
		CEM II/A-V	80-94	-	-	-	-	6-20	-	-	_	—	0-5
	Τσιμέντο Πόρτλαντ	CEM II/B-V	65-79	—	—	-	—	21-35	—	—	—	—	0-5
CEMII	με πτάμενη τέφρα	CEM II/A-W	80-94	-	-	-	-	-	6-20	-	—	—	0-5
		CEM II/B-W	65-79	_	_	_	_	_	21-35	_	—	—	0-5
	Τσιμέντο Πόρτλαντ με γημένο σχιστόλιθο	CEM II/A-T	80-94	-	-	-	-	-	-	6-20	-	-	0-5
		CEM II/B-T	65-79	-	-	-	-	-	-	21-35	-	-	0-5
		CEM II/A-I	80.04	_	_	_	_		_	_	6.20	_	0.5
	Τσιμέντο Πόρτλαντ με	CEM II/B-L	65.70	_	_	_	-	_	_	-	21.25	_	0.5
	ασβεστόλιθο	CEM II/A-L1	80.04	_	_	_	_	_	_	_	21-55	6.20	0.5
		CEM II/B-LL	65-79	_	_	_	-	_		-	_	21-35	0-5
	Τστιμάντο Πόστλαντ- CEM ΙΙ/Α-Μ 80-04				0				->	0-5			
	σύνθετο "	CEM II/B-M	65-79		<21.35>							0-5	
		CEM III/A	35-64	36-65	—	_	_	_	_	—	—	—	0-5
CEMIII	Σκωριοτσιμέντο	CEM III/B	20-34	66-80	_	_	-	_	-	-	_	-	0-5
		CEM III/C	5-19	81-95	-	_	_	-	-	-	_	_	0-5
CEMIN	TRANSFER AND AND AND	CEM IWA	65-89	· <					-	-	0-5		
CEMIV	Ποζολανικό τσιμιαντο 🤟	CEM IV/B	45-64	-	<	<				_	0-5		
CENTR	The second second second	CEM WA	40-64	18-30	-	<	-18-30	>	-	_	_	-	0-5
CENTY ZOVEELO TOTHEVIO "		CEM V/B	20-38	31-50	-	جـــــــــــــــــــــــــــــــــــــ	1-50	>	-	-	_	-	0-5

Πίνακας 1.1.: Πρότυπο ΕΝ 197-1

Το πρότυπο ΕΝ 197-1 προδιαγράφει σε γενική μορφή τους εξής πέντε τύπους τσιμέντου.

ΤΥΠΟΣ	ПЕРІГРАФН		
CEM I	Τσιμέντο Portland		
CEM II	Σύνθετο τσιμέντο Portland		
CEM III	Σκωριοτσιμέντο		
CEM IV	Ποζολανικό τσιμέντο		
CEM V	Σύνθετο Τσιμέντο		

Πίνακας 1.2.: Πέντε βασικοί τύπου τσιμέντου βάσει ΕΝ 197-1

Το τσιμέντο τύπου Portland (CEM I), αποτελεί τον πιο διαδεδομένο τύπο τσιμέντου και παράγεται ύστερα από συνάλεση γύψου και κλίνκερ σε ποσοστό 95% και άνω. Πήρε την ονομασία του λόγω της ομοιότητάς του στην ορυκτολογική και στην χημική του σύσταση με το φυσικό πέτρωμα στην περιοχή Bill της Νότιας Αγγλίας. Ως τσιμέντο γενικής χρήσης είναι κατάλληλο για μια πληθώρα εφαρμογών, όπου δεν απαιτούνται οι ειδικές ιδιότητες άλλων τύπων τσιμέντου.

2.3.1. Κατηγορίες αντοχής τσιμέντων

Το πρότυπο ΕΝ 197-1 προδιαγράφει και 6 κατηγορίες αντοχών, στις οποίες τα τσιμέντα κατατάσσονται ανάλογα με την αντοχή σε θλίψη κονιάματος πρότυπης σύνθεσης και τρόπου παρασκευής, σύμφωνα με το πρότυπο ΕΛΟΤ ΕΝ 196-1 (Ενωση Τσιμεντοβιομηχανιών Ελλάδος: Μέθοδοι δοκιμών τσιμέντου - Μέρος 1: Προσδιορισμός αντοχών).

Κάθε κατηγορία αντοχής ορίζεται από ένα κατώτερο και ένα ανώτερο όριο αντοχής. Το κατώτερο όριο αντοχής σε θλίψη (28 ημερών) χαρακτηρίζει τη συγκεκριμένη κατηγορία. Κάθε μία από τις παραπάνω κατηγορίες περιλαμβάνει δύο υποκατηγορίες πρώιμης αντοχής Ν και R (Πίνακας 1.3).

Κατηγορία αντοχής	Αντοχή σε θλίψη, MPa (N/mm ²)			A	A	
	Αρχική αντοχή		Τυπική αντοχή (όρια)		- Αρχικος χρονος πήξης	(Διαστολή)
	2 ημέρες	7 ημέρες	28 ημέρες		min	mm
32.5 N	-	≥ 16.0	≥ 32.5	≤ 52.5	≥ 75	≤ 10
32.5 R	≥ 10.0	142				
42.5 N	≥ 10.0	1997 - 1997 - 1997 - 1997 - 1997 - 1997 - 1997 - 1997 - 1997 - 1997 - 1997 - 1997 - 1997 - 1997 - 1997 - 1997 -	≥ 42.5	≤ 62.5	≥ 60	
42.5 R	≥ 20.0	1997 - 1997 - 1997 - 1997 - 1997 - 1997 - 1997 - 1997 - 1997 - 1997 - 1997 - 1997 - 1997 - 1997 - 1997 - 1997 -				
52.5 N	≥ 20.0		≥ 52.5	-	≥ 45	
52.5 R	≥ 30.0					

Πίνακας 1.3.: Απαιτήσεις μηχανικές και φυσικές οριζόμενες ως χαρακτηριστικές τιμές

Η συμμόρφωση των τσιμέντων ως προς τα όρια αντοχών είναι στατιστική και περιγράφεται στο πρότυπο. Ο συμβολισμός των διαφόρων τσιμέντων, σύμφωνα με το πρότυπο ΕΛΟΤ ΕΝ 197-1, καθορίζεται από:

- τον κύριο τύπο τσιμέντου,
- το ποσοστό clinker,
- τον τύπο του δεύτερου κύριου συστατικού,

- την κατηγορία αντοχής,
- το επίπεδο της πρώιμης αντοχής

Για παράδειγμα, για το τσιμέντο CEM II/A-D 42.5 N:

CEM ΙΙ → Τύπος Τσιμέντου

- A → Περιεκτικότητα Προσθέτων
- D → Τύπος Προσθέτων (πυριτική παιπάλη)

42.5 → Κατηγορία Αντοχών

 $\mathbf{N} \rightarrow \mathbf{K}$ ανονική Ανάπτυξη Αντοχών

2.4. Παραγωγική Διαδικασία

2.4.1. Εξόρυξη Α' Υλών

Το πρώτο στάδιο της παραγωγικής διαδικασίας είναι η εξόρυξη των πρώτων υλών από τα λατομεία. Στη συνέχεια, ακολουθεί η φόρτωση με τη βοήθεια φορτωτών στα ειδικά φορτηγά dumper και η μεταφορά τους στο συγκρότημα θραύσης της εγκατάστασης. Ύστερα, γίνεται η θραύση αυτών και η μεταφορά τους μέσω της μεταφορικής ταινίας σε σωρούς όπου γίνεται μια πρώτη ομογενοποίηση (προ-ομογενοποίηση) του σωρού. Πριν το λατομείο τεθεί σε λειτουργία, λαμβάνει χώρα λεπτομερής γεωλογική χαρτογράφηση, γεωλογική, ορυκτολογική και μεταλλευτική μελέτη για την αξιοποίηση του χώρου. Ο πρωταρχικός στόχος στο στάδιο της εξόρυξης, είναι ο μικρότερος όγκος αποκάλυψης της πρώτης ύλης, έτσι ώστε να λάβει χώρα η μικρότερη δυνατή επέμβαση στον χώρο με τις εξορυκτικές διεργασίες. Σκοπός, επίσης, της εξορυκτικής διαδικασίας είναι το μικρότερο κόστος εκμετάλλευσης, η τήρηση περιβαλλοντικών όρων καθώς και η εξασφάλιση της υγείας και της ασφάλειας των εργαζομένων. (Τέτσικα, 2021).

2.4.2. Θραύση Α' Υλών – Επιλογή Θραυστήρα

Μετά την εξόρυξη των πρώτων υλών, ακολουθεί η πρωτοβάθμια θραύση τους, η οποία συνήθως πραγματοποιείται με μηχανήματα όπως σιαγωνοθραυστήρες ή σφυροθραυστήρες. Μέσω της θραύσης μειώνεται το μέγεθος των πετρωμάτων ώστε να ανταποκρίνεται στις απαιτήσεις της άλεσης. Το βασικό κριτήριο επιλογής του είδους θραυστήρα είναι το ύψος παραγωγής και τα φυσικομηχανικά χαρακτηριστικά κάθε πρώτης ύλης.

2.4.3. Προ-Ομοιογένεια & Σιλό Α' Υλών

Τα θραυσμένα υλικά μεταφέρονται και αποθηκεύονται χωριστά σε σιλό προ-ομοιογένειας, ώστε να ακολουθήσει περαιτέρω επεξεργασία στους τους μύλους συνάλεσης (μύλοι φαρίνας). Κατά την ομογενοποίηση του σωρού, επιτυγχάνεται ένα τελικό προϊόν μέσης σύστασης, το οποίο συμβάλλει στην ομαλή λειτουργία του κλιβάνου. Σε αυτό το στάδιο, το δείγμα είναι έτοιμο να μεταφερθεί στα ειδικά σιλό πρώτων υλών (Τέτσικα, 2021).

2.4.4. Άλεση και ξήρανση πρώτων υλών

Οι θραυσμένες πρώτες ύλες οδηγούνται με ζυγιστικούς ταινιόδρομους σε μύλους συνάλεσης, στους οποίους αλέθονται και στη συνέχεια ξεραίνονται μέχρι την παραγωγή της φαρίνας.

2.4.5. Λειοτρίβηση και ομογενοποίηση της φαρίνας

Πριν την έψηση της φαρίνας λαμβάνει χώρα επιπλέον λειοτρίβηση και η τελική ομογενοποίηση της φαρίνας, η οποία γίνεται στα σιλό αλεσμένης φαρίνας. Η διαδικασία της άλεσης είναι ιδιαίτερα κοστοβόρα ενεργειακά, καθώς απαιτεί το 75% της ηλεκτρικής ενέργειας που απαιτείται για την παραγωγή του κλίνκερ και του τσιμέντου.

2.4.6. Σύστημα Διαχωριστή

Ο διαχωριστής λειτουργεί σαν ένα μεγάλο περιστρεφόμενο κόσκινο, όπου το προϊόν της άλεσης του μύλου διαμοιράζεται σε χονδρόκοκκο και σε λεπτόκοκκο. Το λεπτόκοκκο υλικό αποτελεί το προϊόν της άλεσης, ενώ το χονδρόκοκκο επιστρέφει στον μύλο για συμπληρωματική άλεση. Η λεπτοαλεσμένη φαρίνα, μέσω των αναβατορίων, μεταφέρεται από τους μύλους στα Σιλό Ομοιογένειας.

2.4.7. Προθέρμανση φαρίνας

Πριν την έψηση, η φαρίνα εισάγεται στον προθερμαντή, όπου λαμβάνει χώρα μια πρώτη θέρμανση του υλικού, με προοδευτική θέρμανση μέχρι τους 900°C. Στο ανώτερο σημείο η θερμοκρασία των αερίων φτάνει τους 300°C και η φαρίνα τους 80°C. Στο κατώτατο σημείο τα αέρια έχουν θερμοκρασία 1000°C, ενώ η φαρίνα έχει ήδη 900°C, θερμοκρασία που την καθιστά έτοιμη για την είσοδό της στον προασβεστοποιητή.

Στην αρχή του προθερμαντή και στους πρώτους 100°C, η φαρίνα χάνει την υγρασία της, ενώ στους επόμενους 200°C αποδεσμεύεται το φυσικό νερό. Μεταξύ των 400 - 900°C χάνεται το χημικά δεσμευμένο νερό των αργίλων. Στους 600 – 900°C πραγματοποιείται διάσπαση ανθρακικών.

Μετά τον προθερμαντή, η φαρίνα εισάγεται στην περιστροφική κάμινο όπου μεταξύ 800-1450°C πραγματοποιείται ο σχηματισμός των ορυκτολογικών φάσεων του κλίνκερ.

2.4.8. Ασβεστοποιητής (Calciner)

Ο ασβεστοποιητής αποτελεί έναν χώρο μεταξύ του προθερμαντή και της καμίνου. Ο προασβεστοποιητής βοηθάει στην ομαλή και σταθερή λειτουργία της καμίνου. Συγκεκριμένα, ελέγχει την τροφοδοσία του ασβεστοποιητή με φαρίνα, όταν η φαρίνα εισέρχεται στην περιστροφική κάμινο. Επιπλέον, συμβάλει στην μείωση του θερμικού φορτίου που δέχεται η κάμινος, αφού φροντίζει την πυρίμαχη επένδυση, ωθεί στην αύξηση της παραγωγής και στην δυνατότητα χρήσης καυσίμων χαμηλής θερμογόνου δράσης. Όλα τα παραπάνω πλεονεκτήματα έχουν ως αποτέλεσμα τον περιορισμό εκπομπών και το χαμηλότερο κόστος κατασκευής και λειτουργίας.

Η βασική λειτουργία του ασβεστοποιητή έγκειται στο γεγονός ότι χρησιμοποιεί την θερμότητα ως μέσο διάσπασης του ανθρακικού ασβεστίου, έτσι ώστε να δημιουργήσει ελευθέρα άσβεστο (CaO) και διοξείδιο του άνθρακα.

$$CaCO_3 + \theta \varepsilon \rho \mu \acute{o} \tau \eta \tau \alpha \rightarrow CaO + CO_2 \tag{1}$$

Από όλες τις χημικές αντιδράσεις, η ασβεστοποίηση απαιτεί τα μεγαλύτερα ποσοστά ενέργειας, γι' αυτό και εκεί καταναλώνεται περίπου το 60-70% της θερμότητας των καυσίμων.

2.4.9. Κάμινος – Έψηση

Στη συνέχεια λαμβάνει χώρα η έψηση στην περιστροφική κάμινο. Η ειδική θερμοκρασία κλινκεροποίησης φτάνει τους 1450°C. Μέσα στην κάμινο δημιουργούνται ειδικές ορυκτολογικές φάσεις του κλίνκερ, στις οποίες βασίζονται οι αντοχές του τσιμέντου μετά την ενυδάτωσή του (ή κατά τη χρήση του).

Βασικό τμήμα της καμίνου αποτελεί ο καυστήρας (burner/beck), όπου και γίνεται η τροφοδότηση επεξεργασία και η έναυση των καυσίμων. Ο καυστήρας ρυθμίζει το σχήμα της φλόγας έτσι ώστε η θερμότητα να απελευθερώνεται στη σωστή θέση και ο σχηματισμός των ορυκτολογικών συστατικών στου κλίνκερ να εξελίσσεται με τον επιθυμητό τρόπο και να συμβάλλει στη χαμηλή δημιουργία αέριων ρύπων όπως NO_X, SO_X, CO, κ.ά. Επίσης πρέπει να είναι σε θέση να κάνει χρήση διαφορετικών ειδών καυσίμων, συμβατικών και μη. Τα μη συμβατικά καύσιμα δεν περνούν μέσω του καυστήρα, αλλά συνήθως καίγονται σε άλλη θέση κατά μήκος της καμίνου. Στην ουσία, η καύση πραγματοποιείται με ανάφλεξη, αφού μέσω του καυστήρα διοχετεύεται αέρας.

Υπάρχουν τρεις διαφορετικοί τύποι αέρα:

- Ο πρωτογενης αέρας, δηλαδή ο αέρας του περιβάλλοντος που εισέρχεται στην κάμινο μέσω του καυστήρα.
- Ο δευτερογενής αέρας, δηλαδή ο θερμός αέρας από τον ψύκτη που εισέρχεται στην κάμινο μέσω του «kiln hood».
- Ο αέρας καύσης που αποτελεί όλα τα παραπάνω.

Τα καύσιμα τροφοδοσίας της περιστροφικής καμίνου μπορεί να είναι: μαζούτ, φυσικό αέριο, ορυκτοί άνθρακες, πετρελαϊκό κώκ και εναλλακτικά καύσιμα.

2.4.10. Ψύκτης Κλίνκερ

Μετά την έξοδό του από την περιστροφικό κάμινο, το κλίνκερ οδηγείται στον ψύκτη και στη συνέχεια αποθηκεύεται στα ειδικά σιλό. Η διαδικασία της ψύξης θεωρείται απαραίτητη, καθώς η μεταφορά του κλίνκερ γίνεται ευκολότερη αφού αυτό ψυχθεί πρώτα. Επίσης, γίνεται ανάκτηση μέρους της περιεχόμενης θερμότητας στο κλίνκερ, αφού τα θερμά αέρια οδηγούνται σαν δευτερογενής αέρας καύσης στην κάμινο (Μουρίκης 2017).

Αν η ψύξη πραγματοποιηθεί απότομα, διατηρούνται οι κρυσταλλογραφικές δομές που είναι σταθερές μόνο σε υψηλές θερμοκρασίες και αυτό έχει ως αποτέλεσμα την δημιουργία μικρότερων κρυστάλλων C₃A και C₄AF, εξασφαλίζοντας έτσι πιο αργό χρόνο πήξης του τσιμέντου. Η απότομη ψύξη βελτιώνει, επιπροσθέτως, την αλεσιμότητα του κλίνκερ, λόγω της δημιουργίας εσωτερικών τάσεων και μικρορωγμών στα C₃S και C₂S. Η αργή ψύξη του κλίνκερ, αντίθετα, έχει καταστρεπτικό χαρακτήρα για τις αντοχές του τσιμέντου. Αυτό συμβαίνει διότι βοηθάει στην διαμόρφωση μεγαλύτερων κρυστάλλων MgO, ενώ μετατρέπει και ένα μέρος του C₃S σε C₂S και ελευθέρα άσβεστο CaO, επηρεάζοντας τη σύσταση του κλίνκερ στις πυριτικές φάσεις, φαινόμενο το οποίο έχει επιπτώσεις στις ιδιότητες του τσιμέντου που θα παραχθεί.

2.4.11. Άλεση του κλίνκερ και προσθήκη γύψου

Το κλίνκερ υπόκειται σε πρωτοβάθμια θραύση, ώστε η κοκκομετρία του να εξασφαλίζει την επιτάχυνση της αλευροποίησης του στην μετέπειτα επεξεργασία του. Εκεί, οδηγούνται, επίσης, η γύψος και τα απαραίτητα πρόσθετα υλικά, σε αυστηρά προκαθορισμένες και συνεχώς ελεγχόμενες δοσολογίες.

2.4.12. Άλεση κλίνκερ- γύψου

Το προϊόν τροφοδοτείται στους μύλους τσιμέντου (σφαιρόμυλοι) όπου τα υλικά αυτά συναλέθονται. Ο σφαιρόμυλος (ball mill) αποτελείται από έναν κύλινδρο, που

περιστρέφεται οριζόντια και περιέχει χαλύβδινες σφαίρες για τη θραύση του προς άλεση υλικού. Η περιστροφή μεταφέρει τις σφαίρες και τους κόκκους μέσα στο σφαιρόμυλο. Καθώς οι σφαίρες κατρακυλούν, συναντούν τους κόκκους και προκαλείται θραύση (Εργαστήριο Χημικής & Περιβαλλοντικής Τεχνολογίας, Τμήμα Χημείας Α.Π.Θ). Το τελικό προϊόν που προκύπτει είναι η λεπτή σκόνη τσιμέντου.

2.4.13. Αποθήκευση τσιμέντου

Το λεπτόκοκκο προϊόν εξέρχεται από τους μύλους, υποβάλλεται σε αεροταξινόμηση, συλλέγεται και οδηγείται σε ειδικά σιλό τσιμέντου για αποθήκευση μέσης χρονικής διάρκειας. Ο τρόπος και ο χρόνος αποθήκευσης του τσιμέντου επηρεάζουν σημαντικά την αντοχή του.

2.4.14. Συσκευασία και μεταφορά προϊόντος

Από τους χώρους αποθήκευσής του, το τσιμέντο οδηγείται, είτε σε συσκευαστικές μηχανές, στις οποίες συσκευάζεται σε χάρτινους σάκους, είτε φορτώνεται και μεταφέρεται χύδην σε ειδικού τύπου σιλοφόρα φορτηγά (για μέσες αποστάσεις), και σε τρένα και πλοία (για μεγαλύτερες αποστάσεις λόγω μεγάλου όγκου φορτίων).

2.5. Το τσιμέντο στη σύγχρονη κοινωνία

Το τσιμέντο αποτελεί το προϊόν με την μεγαλύτερη μαζική παραγωγή στη Γη καθώς επίσης, είναι το δεύτερο προϊόν σε κατανάλωση, μετά το νερό.

Το οικοδομικό περιβάλλον των σύγχρονων ανεπτυγμένων κοινωνιών, απαιτεί τη χρήση υλικών που βασίζονται στο τσιμέντο και τα οποία επιτρέπουν την κατασκευή οπουδήποτε και με χαμηλό κόστος. Τα τελευταία 65 χρόνια, η ποσότητα του παραγόμενου τσιμέντου αυξήθηκε σχεδόν 34 φορές, ενώ ταυτόχρονα ο παγκόσμιος πληθυσμός έχει αυξηθεί λιγότερο από 3 φορές. Αυτός ο ρυθμός αύξησης της παραγωγής είναι πολύ υψηλότερος από άλλα προϊόντα, όπως είναι ο χάλυβας (βλ. Διάγραμμα 1.1.) (Karen L. Scrivener et al., 2016). Έτσι, η διαθεσιμότητα του τσιμέντου, σχετίζεται αισθητά με το βελτιωμένο βιοτικό επίπεδο στο μεγαλύτερο μέρος του κόσμου.



Διάγραμμα 1.1: Σύγκριση παραγωγής τσιμέντου και ακατέργαστου χάλυβα με τον παγκόσμιο πληθυσμό.

Το 2015 παρήχθησαν συνολικά 4,6 δισεκατομμύρια τόνοι τσιμέντου. Αυτό ισοδυναμεί με περίπου 626 κιλά ανά κάτοικο, μια τιμή μεγαλύτερη από την ποσότητα της ανθρώπινης κατανάλωσης τροφής. Με αυτή την ποσότητα τσιμέντου, μπορούν να παραχθούν περίπου 4,8–5,5 τόνοι τσιμεντοειδών υλικών ανά κάτοικο. Το 2005, τα υλικά με βάση το τσιμέντο αντιπροσώπευαν περίπου το 30% της συνολικής παγκόσμιας χρήσης υλικών, συμπεριλαμβανομένων των ορυκτών καυσίμων, ενώ το 1950, τα υλικά αυτά αντιπροσώπευαν μόνο το 7%. Πρόκειται για τετραπλάσια αύξηση σε αναλογία μόνο σε 55 χρόνια (Karen L. Scrivener et al., 2016).

Το παρακάτω διάγραμμα παρουσιάζει τις οι ποσότητες άλλων κοινών δομικών υλικών όπως π.χ το ξύλο, ο χάλυβας, η άσφαλτος και το τούβλο — οι οποίες είναι πολύ μικρότερες σε σύγκριση με το σκυρόδεμα. Αυτά τα δομικά υλικά έχουν γενικά υψηλότερο περιβαλλοντικό αποτύπωμα από τα τσιμεντοειδή υλικά. Αλλά πέρα από το περιβαλλοντικό ζήτημα, η παραγωγή αυτών των υλικών δεν θα μπορούσε να αυξηθεί επαρκώς ώστε να αντικαταστήσει το σκυρόδεμα σε σημαντικό βαθμό.



Διάγραμμα 1.2.: Εκτιμώμενη κατανάλωση κοινών υλικών 2002-2005.

Επιπροσθέτως, το τρέχον κόστος παραγωγής τσιμέντου είναι σχετικά χαμηλό, συγκριτικά με άλλα δομικά υλικά. Ένας τόνος χύμα τσιμέντου στην Ευρώπη και στη Βόρεια Αμερική κοστίζει συνήθως 100–120 \$ USD και λιγότερο από 50 \$ στην Κίνα (Karen L. Scrivener et al., 2016).

Το χαμηλό κόστος του τσιμέντου προς τον υψηλό όγκο παραγωγής, είναι ένας λόγος ιδιαίτερα μικρός, γεγονός που καθιστά τις χερσαίες μεταφορές του τσιμέντου σε μεγάλες αποστάσεις αντιοικονομικές. Επίσης, οι πρώτες ύλες για την παραγωγή του τσιμέντου είναι ακόμη χαμηλότερης αξίας και για την ελαχιστοποίηση του κόστους μεταφοράς των πρώτων υλών, οι μονάδες παραγωγής τσιμέντου χωροθετούνται πολύ κοντά στις πηγές πρώτων υλών. Για τους παραπάνω λόγους, η μεγαλύτερη ποσότητα του παραγόμενου τσιμέντου πρέπει να διατίθεται σε περιοχές και μονάδες παραγωγής σκυροδέματος πολύ κοντά στα εργοστάσια παραγωγής του.

Ωστόσο, σε αντίθεση με άλλα υλικά, τα τσιμέντα αντιμετωπίζονται ως εμπορεύματα τα οποία πρέπει να έχουν κατάλληλες προδιαγραφές ποιότητας, και αυτό έχει ως αποτέλεσμα να υπόκεινται σε αυστηρά εθνικά και διεθνή πρότυπα. Αυτό καθιστά δύσκολη σε μεγάλο βαθμό την τροποποίηση των τσιμέντων για την προσαρμογή τους στις τοπικές οικονομικές και περιβαλλοντικές ανάγκες. Αυτό αποτελεί σημαντικό εμπόδιο για τη μεγιστοποίηση της βιωσιμότητας.

2.6. Περιβάλλον & Κλιματική Αλλαγή

Οι αυξημένες απαιτήσεις του σύγχρονου κόσμου, οδήγησαν σε μια περίοδο ραγδαίας τεχνολογικής και βιομηχανικής ανάπτυξης με σημαντικές περιβαλλοντικές συνέπειες, όπως είναι η κλιματική αλλαγή, η οποία αποτελεί ένα πρόβλημα παγκόσμιας κλίμακας.

Τα τελευταία χρόνια, λόγω των ανθρώπινων δραστηριοτήτων, έχουν αυξηθεί οι εκπομπές αερίων θερμοκηπίου, ενισχύοντας το φαινόμενο του θερμοκηπίου, το οποίο συμβάλλει έντονα στην εμφάνιση της κλιματικής αλλαγής. Η συστηματική μελέτη της κλιματικής αλλαγής του φυσικού περιβάλλοντος ξεκίνησε την δεκαετία του 1960. (Φρύδας, 2021). Εκ τότε ξεκίνησε και η καταγραφή στατιστικών στοιχείων τα οποία χρησιμοποιούνται για τις προβλέψεις των μελλοντικών περιβαλλοντικών επιπτώσεων.

Η ατμοσφαιρική ρύπανση και η συσσώρευση ρυπογόνων αερίων στην ατμόσφαιρα του πλανήτη, αποτελεί αναπόσπαστο κομμάτι αυτής της περιβαλλοντικής ρύπανσης. Μέχρι την Βιομηχανική Επανάσταση, η συγκέντρωση αερίων του θερμοκηπίου στην ατμόσφαιρα δεν ξεπερνούσε τα 300 μέρη ανά εκατομμύριο (ppm). Τις τελευταίες δεκαετίες, έλαβε χώρα μια τεράστια αύξηση των παγκόσμιων συγκεντρώσεων του διοξειδίου του άνθρακα, το οποίο ευθύνεται για το 60% της υπερθέρμανσης του πλανήτη, αλλά και συνολικά των αερίων του θερμοκηπίου. Οι συγκεντρώσεις αυτές, τα τελευταία χρόνια βρίσκονται πάνω και από τα 400 ppm. Αυτό οφείλεται κυρίως στην αύξηση των εκπομπών διοξειδίου από τον άνθρωπο λόγω της συστηματικής καύσης ορυκτών καυσίμων. Σήμερα, η συγκέντρωσή του διοξειδίου στην Εποχή πριν την Βιομηχανική Επανάσταση (Φρύδας, 2021).

Γίνεται λοιπόν αντιληπτή η ανάγκη για την λήψη δραστικών μέτρων παγκοσμίως, με σκοπό την μετάβαση των κοινωνιών σε μια οικονομία χαμηλών εκπομπών άνθρακα. Έχουν ήδη υπογραφεί πληθώρα περιβαλλοντικών δράσεων και πολιτικών σχεδιασμών τόσο σε Ευρωπαϊκό, όσο και σε παγκόσμιο επίπεδο. Οι σχεδιασμοί αυτοί αφορούν την προστασία του περιβάλλοντος από ανθρωπογενείς ενέργειες αλλά και τη βιώσιμη χρήση της ενέργειας. Βασικό στόχο αποτελεί η αντιμετώπιση της κλιματικής αλλαγής μέσω της μείωσης των εκπομπών του διοξειδίου του άνθρακα αλλά και των υπόλοιπων αέριων ρύπων που προκαλούν το Φαινόμενο του Θερμοκηπίου. Στο πλαίσιο αυτό, διαμορφώθηκε στην Ευρωπαϊκή Ένωση η «Πράσινη Συμφωνία - Green Deal». Ο στόχος αυτής της συμφωνίας, είναι η Ευρώπη να γίνει η πρώτη ήπειρος με μηδενικό περιβαλλοντικό αποτύπωμα μέχρι το

2050. Μέσα σε αυτή την συμφωνία, έχει προταθεί και η ελάττωση των εκπομπών των αερίων του θερμοκηπίου σε τουλάχιστον 55% μέχρι το 2030. Η πραγματοποίηση αυτής της μετάβασης, συνδέεται με την καθοριστική μείωση των παγκόσμιων εκπομπών διοξειδίου του άνθρακα από μεγάλες ανθρωπογενείς πηγές.

Μία από τις σημαντικότερες πηγές ανθρωπογενών εκπομπών διοξειδίου του άνθρακα στην ατμόσφαιρα, αποτελεί η τσιμεντοβιομηχανία. Συγκεκριμένα, το 2016 οι εκπομπές διοξειδίου του άνθρακα από την παραγωγή τσιμέντου αντιστοιχούσαν περίπου στο 9% των παγκόσμιων ανθρωπογενών εκπομπών.



Διάγραμμα 1.3.: Ποσοστά % CO2 διεργασιών παραγωγής κλίνκερ τσιμέντου (Τσακαλάκης, 2019)

Το CO₂ απελευθερώνεται σε δύο φάσεις κατά την παραγωγή κλίνκερ. Η πρώτη εκπομπή προέρχεται από τη χημική αποσύνθεση του ανθρακικού ασβεστίου (CaCO₃). Όπως αναφέρθηκε, στους 900 °C περίπου, στον ασβεστοποιητή, το ανθρακικό ασβέστιο μετατρέπεται σε ασβέστιο οξείδιο του ασβεστίου, απελευθερώνοντας CO₂ στην ατμόσφαιρα, σύμφωνα με την παρακάτω αντίδραση:

$$CaCO_3 + \theta \varepsilon \rho \mu \acute{o} \tau \eta \tau \alpha \rightarrow CaO + CO_2 \tag{2}$$

Αυτό αντιπροσωπεύει περίπου το 55% του CO₂ που εκπέμπεται κατά την παραγωγή τσιμέντου. Η καύση ορυκτών καυσίμων και η ηλεκτρική ενέργεια που εκλύει CO₂ από την καύση των ορυκτών καυσίμων, αντιπροσωπεύουν περίπου το υπόλοιπο 45%.

Η παγκόσμια παραγωγή τσιμέντου διατηρεί σταθερά αυξητική πορεία τα τελευταία χρόνια, μιας και ο κλάδος των κατασκευών σημειώνει ραγδαία άνοδο. Σημειώνεται ότι οι παγκόσμιες εκπομπές διοξειδίου ήταν 1.46 δισεκατομμύρια τόνοι το έτος 2016, ενώ το 1996, οι αντίστοιχες εκπομπές από τις τσιμεντοβιομηχανίες του πλανήτη δεν ξεπερνούσαν τους 800 εκατομμύρια τόνους διοξειδίου (T.A. Napp et al., 2013).

Πιο συγκεκριμένα, για την βιομηχανία παραγωγής τσιμέντου έως το 2050, αναμένεται μείωση των εκπομπών κατά 24%, συγκριτικά με τα τωρινά επίπεδα. Για την πραγματοποίηση αυτού του οράματος, απαιτείται η ανάπτυξη των διάφορων μεθόδων μείωσης των εκπομπών διοξειδίου του άνθρακα, όπως είναι η αξιοποίηση των εναλλακτικών καυσίμων με χαμηλότερα ποσοστά άνθρακα, αλλά και η μείωση του λόγου ποσοστού κλίνκερ με τη χρήση πρόσθετων υλικών στο τσιμέντο (IEA 2018, Technology Roadmap).

2.7. Πρόσθετα τσιμέντου

Η Συμφωνία του Παρισιού ("Paris Agreement", 12 Δεκεμβρίου 2015), που αποτελεί ορόσημο και υποστηρίζεται από 196 χώρες σε όλο τον κόσμο, αποτέλεσε κινητήριο μοχλό για την υιοθέτηση αυστηρότερων πολιτικών για τη μείωση των εκπομπών αερίων του θερμοκηπίου (Maia and Ladeira, 2021). Η βιομηχανία εστιάζει όλο και περισσότερο στους τρόπους με τους οποίους μπορεί να μειώσει αυτές τις εκπομπές χωρίς σημαντική αύξηση του κόστους ή μείωση της ποιότητας.

Μια πιθανή λύση που εξετάζεται ευρέως στη βιομηχανία του τσιμέντου είναι η μερική αντικατάσταση του κλίνκερ με συμπληρωματικά τσιμεντοειδή υλικά (Supplementary Cementitious Materials, SCM) για τη δημιουργία σύνθετων τσιμέντων, λεγόμενων «πράσινα τσιμέντα», τα οποία αποκαλούνται έτσι λόγω της πληθώρας των περιβαλλοντικών οφελών που έχουν.

Τα συμπληρωματικά αυτά υλικά (SCM), είναι άμορφα πυριτο-αλουμινούχα υλικά τα οποία εμφανίζουν υδραυλικές, ποζολανικές ιδιότητες ή είναι αδρανή. Τα SCM, προστιθέμενα στο τσιμέντο Πόρτλαντ (PC) σε ορισμένες ποσότητες, μπορούν να βελτιώσουν την κανονική

συμπεριφορά του, ενώ μερικές φορές μπορούν επίσης να παρέχουν κάποια πρόσθετη και ειδική θετική ιδιότητα στα χαρακτηριστικά του PC. Οι δημοφιλέστερες πηγές SCM τα τελευταία χρόνια, περιλαμβάνουν φυσικά ηφαιστειογενή υλικά, ασβεστόλιθο και βιομηχανικά υποπροϊόντα όπως η ιπτάμενη τέφρα και οι σκωρίες υψικαμίνου. Ωστόσο, η χρήση SCM έχει κάποιους περιορισμούς. Αρχικά, η υποκατάσταση του κλίνκερ περιορίζεται στο 35% στα περισσότερα διεθνή πρότυπα των τσιμεντοβιομηχανιών, με εξαίρεση τις σκωρίες, όπου το κλίνκερ μπορεί να υποκατασταθεί έως και 65%. Ο μέσος όρος υποκατάστασης κλίνκερ παγκοσμίως είναι περίπου 25% (Yudiesky Cancio Díaza et al., 2017).



Διάγραμμα 1.4.: Ποσοστό % αντικατάστασης τσιμέντου από λειοτριβημένη σκωρία υψικαμίνων (Τσακαλάκης, 2019).

Ακόμα ένα περιορισμό αποτελεί το γεγονός ότι δεν είναι όλα τα φυσικά υλικά διαθέσιμα παντού, η ιπτάμενη τέφρα είναι παραπροϊόν των σταθμών ηλεκτροπαραγωγής με καύση άνθρακα και συνεπώς πλέον αρχίζει να σπανίζει, και η σκωρία είναι επίσης έντονα αμφισβητούμενη, γεγονός που έχει οδηγήσει στην αύξηση του κόστους και στη μείωση διαθεσιμότητα της.
Αυτό είχε ως αποτέλεσμα τα calcined clays (θερμικά επεξεργασμένοι άργιλοι), γνωστά και ως υλικά με ποζολανικές ιδιότητες, να έχουν γίνει μια όλο και πιο δημοφιλής εναλλακτική λύση, λόγω της ευρείας διαθεσιμότητας και το χαμηλού κόστους τους. Αυτή η μορφή συνθετικού SCM έχει αποδειχθεί μια βιώσιμη εναλλακτική λύση, προσφέροντας περιβαλλοντικά και οικονομικά οφέλη στην παραγωγή, καθώς επίσης συμβάλλει και στην ενισχυμένη ανθεκτικότητα και πλαστικότητα στο σκυρόδεμα.



Εικόνα 1.1.: Διαθεσιμότητα MCS παγκοσμίως (Carlos Hernando Aramburo Varela et al., 2021)

Η Εικόνα 1.1. δείχνει την περιορισμένη διαθεσιμότητα των συμβατικών SCM σε σχέση με εκείνη του ασβεστόλιθου και των αργίλων. Η διαθεσιμότητα των calcined clays στον πλανήτη είναι αρκετά μεγάλη, δίνοντας τους μεγαλύτερες δυνατότητες στη βιομηχανία τσιμέντου ως SCM, σε συνδυασμό με την μελλοντική δραστική μείωσης της προμήθειας της ιπτάμενης τέφρας.

Η νέα τεχνολογία παραγωγής Calcined Clays συνεπάγεται μια βιομηχανική ανάπτυξη που θα επιφέρει μεγαλύτερη βιωσιμότητα στην τσιμεντοβιομηχανία, όχι μόνο λόγω της σημαντικής μείωσης των επιπέδων εκπομπών CO₂ κατά 70% σε σύγκριση με την παραγωγή κλίνκερ Πόρτλαντ, αλλά και λόγω της σημαντικής μείωσης της κατανάλωσης ενέργειας.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΑΡΓΙΛΙΚΑ ΥΛΙΚΑ

3.1. Γενικά

Οι άργιλοι είναι ετερογενή υλικά, με κυρία συστατικά τα αργιλικά ορυκτά. Συγκεκριμένα, η άργιλος είναι ένα φυσικό υλικό, αποτελούμενο από λεπτόκοκκα κλάσματα ορυκτών, το οποίο με ενυδάτωση παρουσιάζει πλαστικότητα, ενώ με ξήρανση ή καύση σκληραίνει (Bergaya and Lagaly, 2006). Το μέγεθός τους είναι μικρότερο από 2 μm και ανήκουν στα φυλλοπυριτικά ορυκτά του Al και του Mg. Ο σχηματισμός των αργίλων μπορεί να γίνει κάτω από το έδαφος (εδάφη, ιζήματα) ή υπόγεια (διαγένεση, υδροθερμικός σχηματισμός).

3.2. Κρυσταλλογραφική δομή αργίλων

Οι άργιλοι, είναι συνήθως κρυσταλλικά υλικά, των οποίων η δομή αποτελείται από την επανάληψη σύνθετων στρωμάτων από δύο ή τρία επίπεδα πλέγματα κατιόντων με τετραεδρική ή οκταεδρική σύνταξη (Κατερινόπουλος και Μαγγανάς, 2001).

Το τετραεδρικό στρώμα (T) έχει ως κεντρικό ιόν το Si_4^+ , το οποίο ισαπέχει από τέσσερα άτομα οξυγόνου ή ομάδες υδροξυλίου. Τα τετράεδρα του πυριτίου σχηματίζουν επαναλαμβανόμενες εξαγωνικές δομές, κι έτσι σχηματίζεται ένα πυριτικό τετράεδρο [Si(O,OH)4]. Το στρώμα αυτό δύναται να επεκταθεί και προς τις δύο διευθύνσεις απεριόριστα (Bergaya and Lagaly, 2006).

Το οκταεδρικό στρώμα (O), έχει ως κεντρικό ιόν το Al_{3^+} , το οποίο μπορεί να αντικατασταθεί από Fe^{3+} , Mg^{2+} , Li^+ . Το κεντρικό ιόν, συνδέεται με έξι άτομα O_{2^-} ή OH⁻ που βρίσκονται στις κορυφές του οκταέδρου, τέσσερα εκ των οποίων μοιράζεται με κάθε γειτονικό του οκτάεδρο (Λεοντόπουλος, 2012). Κάθε οκτάεδρο μοιράζεται τέσσερα οξυγόνα (ή υδροξύλια) με κάθε γειτονικό του κι έτσι σχηματίζεται ένα οκταεδρικό στρώματος, όπως φαίνεται στην Εικόνα 3.1. (Καρράς, 2019).



Εικόνα 3.1.: Τα πυριτικά τετράεδρα και τα αργιλικά οκτάεδρα στρώματα

Κάθε ιόν οξυγόνου έχει τη δυνατότητα να ανήκει και σε άλλο τετράεδρο ή οκτάεδρο. Αυτό το φαινόμενο καλείται πολυμερισμός (Κατερινόπουλος & Μαγγανάς, 2001). Τα άτομα οξυγόνου, προκειμένου να ικανοποιήσουν τις απαιτήσεις του ηλεκτρονιακού τους σθένους, συνδέονται επίσης με κατιόντα όπως K⁺, Na⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, Al³⁺, Fe³⁺ (Στυλιανού, 2012). Η συμπύκνωση των τετραεδρικών πυριτικών φύλλων με τα οκταεδρικά αργιλικά φύλλα, μέσω των ασύνδετων οξυγόνων τους, δίνει την τελική μορφή των φυλλόμορφων αργίλων, όπως φαίνεται στην Εικόνα 3.2. (Καρράς, 2019). Σε ένα στρώμα αργίλου, οι λόγοι των φύλλων που διαθέτουν τετραεδρική (Τ) και οκταεδρική (Ο) σύνταξη μπορεί να είναι 1:1 ή Τ-Ο (καολίνης, σερπεντίνης), 2:1 ή Τ-Ο-Τ (σμεκτίτες, παλυγορσκίτης, βερμικουλίτης) και 2:1:1 (χλωρίτης) (Λεοντόπουλος, 2012, Μπουρλίβα, 2013, Στυλιανού, 2012). Τα κυριότερα αργίλικά ορυκτά διακρίνονται στις υποομάδες του καολινίτη, του ιλλίτη και του μοντμοριλλονίτη.



Εικόνα 3.2.: Το πλέγμα των φυλλοπυριτικών ορυκτών

3.3. Calcined Clays (Θερμικά Επεξεργασμένες Άργιλοι)

Οι κοινές άργιλοι που είναι ευρέως διαθέσιμοι στο φλοιό της γης. Είναι δύσκολο να εκτιμηθεί η διαθεσιμότητα των αργιλικών πόρων, αλλά είναι πιθανό ότι σε παγκόσμιο επίπεδο υπερβαίνει τα πολλά εκατομμύρια τόνους. Τα αποθέματα αργίλων είναι τόσο μεγάλα ώστε να είναι ουσιαστικά απεριόριστα σε σύγκριση με την ποσότητα του παραγόμενου τσιμέντου. Σε χώρες με σημαντική βιομηχανική παραγωγή κεραμικών υλικών, όπως η Ινδία και η Κίνα, μεγάλα αποθέματα χρήσιμων αργίλων βρίσκονται συσσωρευμένα ως απόβλητα (Roger S. Almenaresa et al., 2017). Η εκμετάλλευση αυτών των αποθεμάτων αποτελεί μια δυνατότητα αύξησης της παγκόσμιας χρήσης των SCM. Ωστόσο, τα αποθέματα αργίλου σε άλλες χώρες μπορεί να είναι λιγότερο προσβάσιμα, για αυτό και η βιομηχανία τσιμέντου οφείλει επίσης να σεβαστεί την ανάγκη διατήρησης των φυσικών πόρων. Για λόγους βιωσιμότητας, η χρήση αργίλου πρέπει να είναι παράλληλη με την τάση της χρήσης ιπτάμενης τέφρας και της σκωρίας.

Αργιλοι όπως ο καολινίτης, ο μοντμοριλλονίτης και ο ιλλίτης, όταν υποβληθούν σε κατάλληλη θερμική επεξεργασία, παράγουν δραστικά υλικά (reactive materials). Συγκεκριμένα, οι άργιλοι αυτοί ενεργοποιούνται όταν θερμανθούν σε θερμοκρασία περίπου 700-850°C, όπου απομακρύνονται οι ομάδες OH⁻ από το κρυσταλλικό τους δίκτυο, μέσω της ακόλουθης χημικής αντίδρασης:

$$-0H^{-} + -0H^{-} \stackrel{\uparrow Q}{\to} H_2 0\uparrow + 0^{2-} \tag{3}$$

Η βέλτιστη θερμοκρασία για το σκοπό αυτό κυμαίνεται συνήθως από 600-800°C, ανάλογα με τη σύνθεση του αργιλικού ορυκτού. Η θερμική αποσύνθεση της αργίλου αρχίζει στους 120°C με την απώλεια υγρασίας (υγροσκοπικό, κολλοειδές νερό που έχει προσροφηθεί φυσικά ή έχει απορροφηθεί στους πόρους του υλικού). Καθώς αυξάνεται η θερμοκρασία της διεργασίας, οι υδροξυλομάδες αρχίζουν να διαχωρίζονται από το κρυσταλλικό δίκτυο (στάδιο αφυδροξυλίωσης). Σε θερμοκρασίες άνω των 920° C, το calcined clay γίνεται πολύ ασταθές καθιστώντας δυνατό το σχηματισμό σπινέλιου, ψευδο-μουλίτη ή προ-μουλίτη και ακόμη και μουλίτη. Στην Εικόνα 3.3. (Roger S. Almenaresa et al., 2017) παρουσιάζεται η θερμική συμπεριφορά των πιο κοινών αργίλων. Οι τιμές θερμοκρασίας που δίνονται εδώ αντιστοιχούν σε καολινιτικές αργίλους.



Εικόνα 3.3.: Θερμική συμπεριφορά των πιο κοινών αργίλων και η τελική ποζολανικότητα που προκύπτει σε κάθε θερμοκρασία (Carlos Hernando Aramburo Varela et al., 2021)

Η διαδικασία θερμικής ενεργοποίησης των αργίλων παράγει μια τεχνητή ποζολάνη με αργιλικό χημικό χαρακτήρα.



Διάγραμμα 3.1.: Αυξημένες ποζολανικές ιδιότητες της αργίλου μετά από θερμική ενεργοποίηση. Δοκιμή Frattini. (Roger S. Almenaresa et al.,2017)

Γενικά, τα σύνθετα τσιμέντα που περιέχουν μετακαολίνη, έχουν το πλεονέκτημα ότι αντιδρούν αρκετά γρήγορα, πιο γρήγορα από τις πυριτικές ιπτάμενες τέφρες και ακόμη πιο γρήγορα από τις σκωρίες. Ο μετακαολίνης, είναι ένα calcined clay που προκύπτει από τη θερμική επεξεργασία του καολίνη σε θερμοκρασίες από 550 μέχρι 850oC, σύμφωνα με την παρακάτω αντίδραση:

Kaolinite
$$\rightarrow$$
 metakaolin: Al₂Si₂O₅(OH)₄ \rightarrow Al₂Si₂O₇ + 2H₂O \uparrow 4)

Κατά την θέρμανση, το κρυσταλλικό πλέγμα του καολινίτη καταστρέφεται και απομακρύνονται υδροξύλια. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα ο προσανατολισμός του Al³⁺ να αλλάζει από οκταεδρικό σε τετραεδρικό.

Η καταλληλότητα του καολινίτη, αποδίδεται κυρίως στην αφθονία και τη θέση των ομάδων υδροξυλίου του. Σημαντικό ρόλο παίζει επίσης, η παρουσία σημαντικών ποσοτήτων πεντασυντεταγμένου Al του μετακαολίνη, το οποίο είναι ενεργειακά δυσμενές και συνεπώς ιδιαίτερα δραστικό (Nsesheye S. Msinjili et al., 2019). Έχει αποδειχθεί ότι και ο ορυκτά όπως ιλλίτης, ο μοντμοριλλονίτης και οι σμεκτίτες παρουσιάζουν αξιόλογες ποζολανικές ιδιότητες μετά από πύρωση σε κατάλληλες θερμοκρασίες. Ωστότο, αυτά τα ορυκτά απαιτούν υψηλότερες θερμοκρασίες έψησης και αποδίδουν χαμηλότερες αντοχές στα σύνθετα τσιμέντα.

Λόγω του γεγονότος ότι στον καολινίτη το οκταεδρικό φύλλο συνδέεται με ένα μόνο τετραεδρικό φύλλο, ο ρυθμός διάλυσής του σε αλκαλικό διάλυμα είναι υψηλότερος από εκείνον των σμεκτιτών, στους οποίους το οκταεδρικό φύλλο βρίσκεται ανάμεσα σε δύο τετραεδρικά φύλλα. Ανάλογα δομικά και κρυσταλλογραφικά χαρακτηριστικά στα ορυκτά, συμβάλλουν στις παρατηρούμενες διαφορές στην δραστικότητα μεταξύ του μετακαολίνη και των 2:1 calcined clays (αργιλικά ορυκτά με το οκταεδρικό φύλλο ανάμεσα σε δύο τετραεδρικά φύλλα), όπως ο ιλλίτης και οι σμεκτίτες (Nsesheye S. Msinjili et al., 2019).

Η υψηλή περιεκτικότητα σε αλουμίνα των calcined clays με καολινίτη, τα καθιστά ιδιαίτερα κατάλληλα για συνυποκατάσταση με ασβεστόλιθο.

3.4. Limestone calcined clay cement (Ασβεστολιθικό τσιμέντο με προσθήκη θερμικά επεξεργασμένων αργίλων)

Η χρήση τριμερών συνθέσεων τσιμέντου (Ternary blended cements) προσφέρει την υψηλότερη δυνατή αντικατάσταση κλίνκερ, μειώνοντας παράλληλα ανεπιθύμητες επιδράσεις που μπορεί να εμφανίζει ένα συγκεκριμένο SCM στην απόδοση του τσιμέντου.

Ένα πρόσφατα ανεπτυγμένο τριμερές σύνθετο τσιμέντο είναι το Limestone Calcined Clay Cement (LC³) (ασβεστολιθικό τσιμέντο με προσθήκη θερμικά επεξεργασμένων αργίλων). Στο LC³, η αλουμίνα από το calcined clay αντιδρά με το ανθρακικό άλας από τον ασβεστόλιθο δημιουργώντας μια συνέργεια μεταξύ των τριών πρωταρχικών συστατικών (κλίνκερ, calcined clay και ασβεστόλιθος). Αυτό επιτρέπει υψηλότερη αντικατάσταση κλίνκερ και οδηγεί στην ανάπτυξη μιας λεπτότερης μικροδομής, που προσδίδει στο τσιμέντο εξαιρετική μηχανική απόδοση και ανθεκτικότητα (Meenakshi Sharma et al., 2021).

Ενώ ο ασβεστόλιθος ως υποκατάστατο του κλίνκερ περιορίζεται συνήθως στο 15% κατά βάρος, η μέγιστη αντικατάσταση με calcined clays ανέρχεται στο 25%. Μείγματα LC³ με μόλις 40% κλίνκερ έχουν παραχθεί στο εργαστήριο (Meenakshi Sharma et al., 2021).

Δεδομένου ότι οι άργιλοι και ο ασβεστόλιθος είναι ευρέως διαθέσιμοι σε όλο τον πλανήτη, η παραγωγή LC³ είναι πρακτικά εφικτή. Άργιλοι από διάφορες χώρες, με διαφορετικές πηγές προέλευσης, όπως από την αποσάθρωση των πετρωμάτων, θαλάσσιες άργιλοι, ή ασβεστόλιθοι από μαρμαρόσκονη έχουν χρησιμοποιηθεί για την παραγωγή LC³. Επιπλέον, το συγκεκριμένο τσιμέντο μπορεί να παραχθεί χρησιμοποιώντας τεχνολογίες που είναι γνωστές και διαθέσιμες στην τσιμεντοβιομηχανία, ενώ η χρήση του δεν απαιτεί ειδική εκπαίδευση. Αυτό το γεγονός προσδίδει στο τσιμέντο ένα σαφές πλεονέκτημα έναντι προϊόντων που απαιτούν ειδικό χειρισμό και παραγωγή.

3.4.1. Χημικές Ιδιότητες LC³

Η ιδέα του σύνθετου τσιμέντου LC³ (Limestone calcined clay cement) βασίζεται στο γεγονός ότι τα τσιμέντα που περιέχουν αλουμίνα αντιδρούν με τις ανθρακικές φάσεις για να παράγουν καρβοαλουμινικές φάσεις, οι οποίες είναι σκληρές, κρυσταλλικές και συμβάλλουν στην ανάπτυξη και ενίσχυση της μικροδομής. Ενώ τα calcined clays έχουν καθιερωθεί ως ποζολανικά υλικά και ο ασβεστόλιθος χρησιμοποιείται επίσης ευρέως ως πληρωτικό υλικό στα τσιμέντα, η ιδέα του συνδυασμού αυτών των δύο υλικών με σκοπό την επίτευξη υψηλότερων επιπέδων αντικατάστασης κλίνκερ αναφέρθηκε για πρώτη φορά το 2012 (Meenakshi Sharma et al., 2021). Η σύσταση του LC³ σε σύγκριση με το κοινό τσιμέντο Πόρτλαντ (Ordinary Portland Cement, OPC) παρουσιάζεται στην Εικόνα 3.4.



Εικόνα 3.4.: Σύγκριση σύστασης τσιμέντου LC3 με το κοινό τσιμέντο OPC (Meenakshi Sharma et

al., 2021).

Στο Διάγραμμα 3.2. παρουσιάζεται η τυπική θερμότητα ενυδάτωσης του LC³ που παρατηρήθηκε κατά τη διάρκεια των πρώτων 24 ωρών, σε σύγκριση με εκείνη ενός τσιμέντου Πόρτλαντ (OPC) που παράγεται με την ίδια ποσότητα κλίνκερ. Στο Διάγραμμα 3.2., το LC³ παρασκευάστηκε με μερική αντικατάσταση του OPC με ένα μείγμα ασβεστόλιθου και calcined clays (LC²). Η εικόνα δείχνει ότι η επιτάχυνση μετά την περίοδο επαγωγής είναι ταχύτερη στην περίπτωση του LC³ και μια αιχμηρή κορυφή, που μοιάζει με εκείνη του C₃A στο OPC, παρατηρείται να εμφανίζεται μετά από την πρώτη κορυφή.

Επιπλέον, έχει επίσης αποδειχθεί ότι η θερμότητα που απελευθερώνεται κατά τη διάρκεια των πρώτων 72 ωρών είναι χαμηλότερη από την θερμότητα του OPC. Η πρώτη, πιο ήπια, κορυφή της ενυδάτωσης είναι αυτή των πυριτικών φάσεων στο κλίνκερ, ενώ η δεύτερη κορυφή αποδίδεται στην αλουμίνα που προέρχεται είτε από το κλίνκερ είτε από τα calcined clays.



Διάγραμμα 3.2.: Επίδραση του επιπέδου αντικατάστασης του LC² στη θερμότητα της ενυδάτωσης (Meenakshi Sharma et al., 2021)

Η θέση της δεύτερης κορυφής εξαρτάται από την περιεκτικότητα του τσιμέντου σε γύψο και την περιεκτικότητα του καολινίτη στην άργιλο (Διάγραμμα 3.3.). Η πρώιμη εμφάνιση της κορυφής του clay έχει συσχετιστεί με χαμηλότερη μακροχρόνια ανάπτυξη της αντοχής, οπότε είναι επιθυμητή η ρύθμιση της ποσότητας θειικών αλάτων έτσι ώστε αυτή η κορυφή να εμφανίζεται τουλάχιστον 1 ώρα μετά την πυριτική κορυφή. Αναφέρεται επίσης, μια τρίτη κορυφή, μετά την κορυφή των clays σε περίπου 34 ώρες, που σχετίζεται με το σχηματισμό καρβοαλουμινικών αλάτων (Meenakshi Sharma et al., 2021).

Οι βέλτιστες αναλογίες calcined clays προς ασβεστόλιθο κατά μάζα μέσα στο τσιμέντο (π.χ. 2:1), εξαρτώνται από τις φυσικές και χημικές ιδιότητες του κλίνκερ. Δεδομένου ότι και οι δύο αντιδράσεις, του calcined clay και του ασβεστόλιθου εξαρτώνται από τη διαθεσιμότητα του ασβέστη (CH) στο σύστημα, ο αλίτης και ο μπελίτης στο κλίνκερ επηρεάζει την ποσότητα της πυρωμένης αργίλου που μπορεί να αντιδράσει. Οι Krishnan et al. αναφέρουν ότι η ποσότητα του πυρωμένου καολινίτη (calcined kaolinite) που μπορεί να αντιδράσει στο LC³, εξαρτάται γραμμικά από την περιεκτικότητα του αλίτη και τον μπελίτη. (Krishnan et al., 2018)



Διάγραμμα 3.3.: Σύγκριση της θερμότητας ενυδάτωσης του OPC με το LC3, με διαφορετική ποσότητα γύψου (Meenakshi Sharma et al., 2021).

Εκτός από τη χαμηλή περιεκτικότητα σε CH, η χαμηλή εσωτερική σχετική υγρασία του LC³ επηρεάζεται και από τη μειωμένη δραστικότητα των αργιλικών σε μεταγενέστερες ηλικίες. Η μειωμένη εσωτερική σχετική υγρασία στο LC³ έχει ως αποτέλεσμα τη μείωση του πορώδους στους τριχοειδείς πόρους. Δεδομένου ότι η ενυδάτωση σε τσιμεντοειδή συστήματα λαμβάνει χώρα μέσω του πορώδους, η ανάπτυξη προϊόντων ενυδάτωσης είναι δυνατή μόνο στους κορεσμένους πόρους μικρού μεγέθους, περιορίζοντας τον διαθέσιμο χώρο για ανάπτυξη και συνεπώς περιορίζοντας την ενυδάτωση του clay.

3.3.2. Παραγωγή LC³

To LC³ παράγεται είτε με ξεχωριστή άλεση των υλικών είτε με κοινή άλεση με ανάμειξη των συστατικών του σε ένα ομοιογενές μείγμα. Οι περισσότερες μελέτες σχετικά με την LC³ έχουν διεξαχθεί χρησιμοποιώντας clays με κύριο ορυκτό τον καολινίτη. Αν και έχουν επίσης αναφερθεί μελέτες με χρήση ιλλίτη και μοντμοριλλονίτη, η δραστικότητα αυτών των ορυκτών έχει αναφερθεί ότι είναι χαμηλότερη από του καολινίτη.

Πριν από την προσθήκη στο τσιμέντο, τα clays θερμαίνονται ώστε να απομακρυνθούν τα μόρια νερού από τη δομή τους. Η δομή και οι τύποι των διαφόρων αργιλικών ορυκτών παρουσιάζονται στην Εικόνα 3.5. Η υψηλότερη δραστικότητα των καολινιτικών αργίλων έχει αποδοθεί στην ευκολότερη απομάκρυνση των μορίων νερού από τη δομή τους σε σύγκριση με τον ιλλίτη και μοντμοριλλονίτη.



Εικόνα 3.5.: Κρυσταλλικές δομές α) καολινίτη, β) ιλλίτη και γ) μοντμοριλλονίτη (Carlos Hernando Aramburo Varela et al., 2021)

Η απομάκρυνση αυτού του νερού προκαλεί διάρρηξη της κρυσταλλικής δομής, καθιστώντας τις αργίλους ευδιάλυτες σε αλκαλικές συνθήκες. Το νερό αυτό απομακρύνεται με την θέρμανσή τους σε θερμοκρασίες συνήθως άνω των 700°C. Η αύξηση της θερμοκρασίας του στερεού πάνω από 900°C μειώνει την δραστικότητά του, πρώτα λόγω πυροσυσσωμάτωσης και στη συνέχεια λόγω ανακρυστάλλωσης σε σπινέλιο, μουλλίτη και κριστοβαλίτη. Για την έψηση των αργιλικών ορυκτών, χρησιμοποιούνται περιστροφικοί κλίβανοι ή flash calciners (Maia and Ladeira, 2021). Η καλύτερη επιλογή μεταξύ αυτών των δύο, εξαρτάται από τους τύπους καυσίμων, το διαθέσιμο κεφάλαιο, την διαθεσιμότητα του εξοπλισμού και τα χαρακτηριστικά της πρώτης ύλης.

Αν η θερμική επεξεργασία των αργιλικών πραγματοποιηθεί σε περιστροφικό κλίβανο, η προξήρανση και η άλεση συνήθως παραλείπεται, καθώς η άργιλος μπορεί να θρυμματιστεί χονδροειδώς ή να προ-επεξεργαστεί σε ένα μύλο χωρίς προσθήκη νερού. Από την άλλη πλευρά, με τη χρήση flash calciner, απαιτείται προεπεξεργασία, κατά την οποία λαμβάνει χώρα η αφυδάτωση και την αποσυγκόλληση της ακατέργαστης, υγρής αργίλου σε ένα ξηρό αργιλικό υλικό, συνήθως με θερμοκρασία εξόδου 150°C και τελική περιεκτικότητα σε υγρασία < 1 % κ.β (Maia and Ladeira, 2021).

Το χρώμα των calcined clays ποικίλλει από γκρι έως διάφορες αποχρώσεις του κόκκινου, ανάλογα με την περιεκτικότητα σε σίδηρο (Fe%) στην πρώτη ύλη των αργίλων. Εάν το αργιλικό ορυκτό έχει υψηλή περιεκτικότητα σε σίδηρο (μεγαλύτερη από 4%), είναι σημαντικό να εξασφαλιστεί η αλλαγή του χρώματος του σε γκρι κατά τη διάρκεια της διαδικασίας θερμικής ενεργοποίησης, για τη δημιουργία ποζολανικών χαρακτηριστικών. Οι κύριες παράμετροι για την εξασφάλιση της αλλαγής του χρώματος, είναι ο ακριβής έλεγχος στα αέρια του εξοπλισμού ξήρανσης, ενεργοποίησης και ψύξης αλλά και η κατάλληλη θερμοκρασίας πύρωσης (Carlos Hernando Aramburo Varela et al., 2021).

Η αποτελεσματικότητα της πύρωσης (calcination) των αργιλικών υλικών μπορεί να μετρηθεί είτε με τον χαρακτηρισμό της αργίλου (characterisation of the clay) είτε με τη μέτρηση της δραστικότητάς τους. Η καταλληλότερη μέθοδος για να ελεγχθεί αν η άργιλος έχει πυρωθεί σωστά χωρίς να έχει υποστεί ανακρυστάλλωση, είναι η μέθοδος της περίθλασης ακτίνων Χ. Ωστόσο, πρέπει να σημειωθεί ότι κάποια απώλεια της δραστικότητας των αργίλων λαμβάνει χώρα και πριν από την ανακρυστάλλωση. Αυτό έχει αναφερθεί ότι οφείλεται στην πυροσυσσωμάτωση (sintering) των σωματιδίων της αργίλου (Carlos Hernando Aramburo Varela et al., 2021).

3.3.3. Μηχανικές Ιδιότητες LC³

Το κύριο πλεονέκτημα του LC³ είναι ότι μπορεί να παραχθεί με χαμηλά ποσοστά κλίνκερ που φτάνουν το 40%-50% χωρίς σημαντική μείωση των μηχανικών ιδιοτήτων του τσιμέντου (Theodore Hanein et al., 2022).

Ενώ τα περισσότερα αποτελέσματα δείχνουν ότι η αντοχή σε θλίψη 28 ημερών του LC³ είναι παρόμοια με εκείνη ενός OPC που παράγεται με χρήση κοινού κλίνκερ, υπάρχει κάποια διαφοροποίηση στα αποτελέσματα στις άλλες ηλικίες του τσιμέντου.

Έρευνες δείχνουν ότι η αντοχή 3 ημερών του LC³ και των σκυροδεμάτων του είναι ελαφρώς χαμηλότερη από εκείνη του OPC και είναι υψηλότερη από εκείνη των τσιμέντων με μείγμα σκωρίας ή ιπτάμενης τέφρας. Μέχρι τις 7 ημέρες, η αντοχή του LC³ έχει αναφερθεί ότι είναι παρόμοια ή υψηλότερη από εκείνη του OPC. Ορισμένες μελέτες μάλιστα έχουν αναφέρει μια ελάχιστη αύξηση της θλιπτικής αντοχής μετά από 28 ημέρες (Theodore Hanein et al., 2022).

Παράμετροι όπως η κοκκομετρία των συστατικών, η σύνθεση του κλίνκερ, η θερμοκρασία και η περιεκτικότητα σε αλκάλια παίζουν σημαντικό ρόλο στην ανάπτυξη της αντοχής του τσιμέντου. Η λεπτότητα των επιμέρους συστατικών θεωρείται ότι επηρεάζει την ανάπτυξη της αντοχής περισσότερο από τη συνολική λεπτότητα του τσιμέντου. Έχει αναφερθεί ότι ενώ η παρουσία λεπτότερων κόκκων κλίνκερ βελτιώνει την αντοχή, η επίδραση της λεπτότητας της αργίλου και του ασβεστόλιθου πέρα από ένα ορισμένο επίπεδο είναι μικρή. Αυτό οφείλεται κυρίως στη διαθεσιμότητα του πορτλανδίτη [Ca(OH)₂] που είναι ο περιοριστικός (ρυθμιστικός) παράγοντας για την ενυδάτωση των calcined clays και του ασβεστόλιθου (Theodore Hanein et al., 2022).

Η χημική σύσταση του ασβεστόλιθου φαίνεται να έχει περιορισμένη επίδραση στην ανάπτυξη της αντοχής. Αν ο ασβεστόλιθος αντικατασταθεί με δολομίτη, η ανάπτυξη της αντοχής είναι ελαφρώς πιο αργή, αν και η αντοχή 28 ημερών είναι παρόμοια με όταν χρησιμοποιείται καθαρός ασβεστίτης.

Κατά τη θέρμανση των ακατέργαστων αργίλων διακρίνονται τρία σημαντικά φαινόμενα που σχετίζονται με το αργιλοπυριτικό υλικό: η αφυδάτωση, η αφυδροξυλίωση και η ανακρυστάλλωση, όπως φαίνεται στην Εικόνα 3.6.

Η αφυδάτωση, όπως αναφέρθηκε νωρίτερα, είναι η απελευθέρωση του μοριακού νερού που μπορεί να είναι προσροφημένο ή παγιδευμένο εντός της δομής των πόρων ή των καναλιών, ή που είναι συνδεδεμένο με τα κατιόντα μεταξύ των στρωμάτων που είναι κοινά στα περισσότερα 2:1 αργιλικά ορυκτά. Το μέγεθος και το θερμοκρασιακό εύρος της αφυδάτωσης εξαρτάται από πολλούς παράγοντες όπως οι συνθήκες αποθήκευσης, η κρυσταλλικότητα των αργιλικών ορυκτών, και η φύση των κατιόντων στο ενδιάμεσο στρώμα.

Στο επόμενο θερμικό στάδιο, την αφυδροξυλίωση, τα δομημένα υδροξύλια απελευθερώνονται στην περιβάλλουσα ατμόσφαιρα σε ένα ευρύ φάσμα θερμοκρασιών. Το συγκεκριμένο θερμοκρασιακό διάστημα εξαρτάται από τον τύπο και την ποσότητα των αργιλικών ορυκτών που υπάρχουν στην πρώτη ύλη. Γενικά, η αφυδροξυλίωση αργίλου 1:1 ορυκτών πραγματοποιείται σε στενότερο εύρος θερμοκρασιών και σε χαμηλότερες θερμοκρασίες σε σύγκριση με την αφυδροξυλίωση αργιλικών ορυκτών 2:1. Στις φυσικές αργίλους, οι οποίες συχνά εμφανίζουν πολύπλοκη ορυκτολογική σύνθεση, υπάρχει κάποιος βαθμός επικάλυψης μεταξύ των θερμοκρασιακών περιοχών αφυδροξυλίωσης των αργιλικών 1:1 και 2:1. Τέτοιες διαφορές στο εύρος της αφυδροξυλίωσης μπορεί να καταστήσουν δύσκολη την επιλογή μιας βέλτιστης θερμοκρασία πύρωσης για αργίλους που περιέχουν τόσο 1:1 και 2:1 αργιλικά ορυκτά. Επίσης, τα αργιλικά ορυκτά με χαμηλότερη κρυσταλλικότητα παρουσιάζουν φαινόμενα αφυδροξυλίωσης σε γαμηλότερες θερμοκρασίες και σε ευρύτερο θερμοκρασιακό εύρος, σε σύγκριση με παρόμοια αργιλικά ορυκτά με υψηλότερη κρυσταλλικότητα, λόγω της ευρείας κατανομής της ενέργειας των δεσμών για τις ομάδες υδροξυλίου.

Τέλος, στις θερμοκρασίες υψηλότερες από ~ 850°C, λαμβάνει χώρα το φαινόμενο της ανακρυστάλλωσης, που υποδηλώνει τη μετατροπή των δομικά άτακτων φάσεων σε πιο σταθερές φάσεις, υψηλών θερμοκρασιών, οι οποίες δεν παρουσιάζουν καμία ποζολανική δραστικότητα (Theodore Hanein et al., 2022).



Εικόνα 3.6.: Θερμοκρασιακό εύρος των αντιδράσεων που λαμβάνουν χώρα κατά την θερμική επεξεργασία των αργίλων (Theodore Hanein et al., 2022).

3.3.4. LC³ kai CO₂

Δεδομένου ότι το LC³ αντικαθιστά το 50% του περιεχομένου κλίνκερ με 30% calcined clays και 15% μη πυρωμένο ασβεστόλιθο (non-calcined limestone), οι εκπομπές CO₂ που σχετίζονται με το κλίνκερ μειώνονται σημαντικά. Αυτή η νέα σύνθεση τσιμέντου, αντιπροσωπεύει κατά προσέγγιση μείωση έως και 40% στις εκπομπές CO₂ που συνδέονται με την παραγωγή τσιμέντου (K. Scrivener et al., 2019).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4: ΜΕΘΟΔΟΙ ΑΛΕΣΗΣ

4.1. Άλεση Κλίνκερ

Οι ιδιότητες και η συμπεριφορά του τσιμέντου, εξαρτώνται σημαντικά από τη λεπτότητά του, δηλαδή από την κατανομή του μεγέθους των σωματιδίων (Particle Size Distribution - PSD). Η λεπτότητα του τσιμέντου εκφράζεται από την τιμή του δείκτη Blaine, ως ειδική επιφάνεια. Οι μονάδες που χρησιμοποιούνται είναι συνήθως cm² επιφάνεια κόκκων του τσιμέντου ανά γραμμάριο τσιμέντου και κυμαίνονται 2800-6000 cm²/g, ανάλογα με την χρήση για την οποία προορίζεται το τσιμέντο. Υψηλές τιμές ειδικής επιφάνειας φανερώνουν λεπτά αλεσμένα τσιμέντα και συνήθως περισσότερο δραστικά (Τσακαλάκης, 2019).

Κατά την παραγωγή τσιμέντου, απαιτείται ηλεκτρική ενέργεια η οποία κυμαίνεται από 100-110 kWh/tonne τσιμέντου (Διάγραμμα 4.1.). Το 63.7% της ενέργειας που καταναλώνεται, αφορά τις διεργασίες θραύσης, λειοτρίβησης και ξήρανσης των πρώτων υλών και επίσης στην άλεση του κλίνκερ και των πρόσθετων. Η ενέργεια αυτή εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από το μέγεθος της τροφοδοσίας, το μέγεθος του προϊόντος, τα φυσικά και χημικά χαρακτηριστικά του υλικού (σκληρότητα, δείκτης έργου, πυκνότητα), τα χαρακτηριστικά του μύλου (διαστάσεις, σχέση μήκους προς διάμετρο) και τα χαρακτηριστικά λειτουργίας του (συντελεστής πλήρωσης, σύνθεση του φορτίου). Είναι επίσης γνωστό ότι η ειδική επιφάνεια του τσιμέντου (λεπτότητα) εξαρτάται από το μέγεθος των τεμαχίων του προϊόντος (Τσακαλάκης, 2019).



🛿 κατανάλωση Η.Ε. σε kWh 🗆 Ποσοστιαία κατανάλωση Η.Ε. στην παραγωγή τσιμέντου

Διάγραμμα 4.1.: Κατανομή κατανάλωσης Ηλεκτρικής Ενέργειας στην παραγωγή τσιμέντου (Τσακαλάκης, 2019).

Η ειδική ενέργεια άλεσης εκφράζεται ως συνάρτηση της σκληρότητας του κλίνκερ (δείκτης έργου ή δείκτης Bond work index) και της λεπτότητας Blaine (κοκκομετρία) του τσιμέντου που θα παραχθεί, σύμφωνα με τον τύπο:

$$E = 10^{(1.74 \times 10^{-4} \times F_{Bl} + 0.035 \times w_i + 0.4714)}$$
(5)

Όπου

Ε: η ενέργεια άλεσης του κλίνκερ σε kWh/tonne

 F_{BI} : η λεπτότητα του τσιμέντου (Blaine) σε cm²/g και

Wi: ο δείκτης έργου (work index) σε kWh/short ton.

Στους συντελεστές της εξίσωσης έχει ενσωματωθεί ο συντελεστής μετατροπής 1 short ton (s.t.) = 0.907 tonne (Τσακαλάκης, 2019).

Για την άλεση του κλίνκερ και των πρόσθετων υλικών χρησιμοποιούνται σφαιρόμυλοι άλεσης, κατακόρυφοι μύλοι περιστρεφόμενων κυλίνδρων μεγάλης απόδοσης ή συνδυασμοί κυλινδρόπρεσσας και σφαιρόμυλων για τη μείωση του κόστους, την αύξηση της δυναμικότητας της διάταξης και την αύξηση της λεπτότητας του προϊόντος

Στην Εικόνα 4.1. δίνεται η σημερινή κατάσταση όσον αφορά στις διεργασίες άλεσης στη βιομηχανία παραγωγής τσιμέντου.



Εικόνα 4.1: Διαφορετικές διεργασίες άλεσης στην παραγωγή τσιμέντου

Ακολούθως, στην Εικόνα 4.2. δίνεται ένα συμβατικό κύκλωμα άλεσης κλίνκερ και πρόσθετων (calcined clays, γύψου, ή σκωρίας υψικαμίνων), στην περίπτωση παραγωγής σύνθετων τσιμέντων.



Εικόνα 4.2: Συμβατικό κύκλωμα άλεσης κλίνκερ και προσθέτων (Τσακαλάκης, 2019).

Η διαδικασία της άλεσης διεξάγεται στον μύλο άλεσης, συγκεκριμένα σε έναν σφαιρόμυλο με δύο ή περισσότερα διαμερίσματα. Σε κάθε διαμέρισμα υπάρχουν χαλύβδινες σφαίρες διαφορετικών διαμέτρων, ανάλογα με το μέγεθος των συσφαιρωμάτων κλίνκερ με τα οποία τροφοδοτείται ο μύλος. Οι σφαίρες του πρώτου διαμερίσματος έχουν διαμέτρους που κυμαίνονται από 60-90 mm, ενώ του δεύτερου από 15-40 mm (Τσακαλάκης, 2019).

Στο κύκλωμα επίσης υπάρχουν στατικοί διαχωριστές και αεροδιαχωριστές για την ταξινόμηση και έλεγχο του μεγέθους του προϊόντος και σακκόφιλτρα για τον περιορισμό των εκπομπών τεμαχιδίων στην ατμόσφαιρα. Στο μύλο, επίσης, διοχετεύεται ρεύμα αέρα που αφαιρεί την υγρασία με απαγωγή, ώστε να αποφευχθεί η συσσωμάτωση και η πρώιμη ενυδάτωσης του τσιμέντου (Τσακαλάκης, 2019).

Σήμερα, αξιοποιούνται συνδυασμοί διαφορετικών μηχανημάτων ελάττωσης μεγέθους και άλεσης του κλίνκερ, με στόχο την μείωση του κόστους άλεσης και τον καλύτερο έλεγχο του προϊόντος.

Τα εναλλακτικά μηχανήματα που χρησιμοποιούνται για την αρχική ελάττωση μεγέθους είναι κυλινδρόπρεσσες σε συνδυασμό με σφαιρόμυλους για την τελική άλεση ή

αποκλειστικά κατακόρυφους μύλους άλεσης περιστρεφόμενων τροχών (Vertical roller mills).

Στην προκαταρκτική άλεση (pregrinding) του κλίνκερ με κυλινδρόπρεσσα (Roller press), λαμβάνει χώρα αρχικά στην κυλινδρόπρεσσα χονδρομερής άλεση στην αρχική τροφοδοσία και η τελική άλεση προς παραγωγή τσιμέντου γίνεται σε συμβατικό κλειστό κύκλωμα σφαιρόμυλου- ταξινομητή.

Στη διάταξη ημιτελικής άλεσης (semi-finish grinding), η κυλινδρόπρεσσα λειτουργεί σε κλειστό κύκλωμα με σύστημα ταξινόμησης και «απο-συσσωμάτωσης» τεμαχιδίων. Τα χονδρομερή τεμαχίδια από το διαχωρισμό οδηγούνται για τελική άλεση, σε σφαιρόμυλο μονού διαμερίσματος, ο οποίος τελικώς λειτουργεί σε κλειστό κύκλωμα με διαχωριστή μεγάλης απόδοσης δύο σταδίων.

Στον Πίνακα 4.1. παρουσιάζεται μια σύγκριση της ειδικής κατανάλωσης ενέργειας (kWh/t) μεταξύ τριών διαφορετικών διαδικασιών άλεσης του κλίνκερ. Συγκεκριμένα, συγκρίνονται η συμβατική μέθοδος άλεσης με σφαιρόμυλο σε κλειστό κύκλωμα με αεροδιαχωριστή, η διαδικασία χονδρομερούς προκαταρκτικής άλεσης του κλίνκερ σε κυλινδρόπρεσσα και τελική άλεση σε σφαιρόμυλο και η διαδικασία «ημιτελικής» άλεσης σε κυλινδρόπρεσσα και τελική άλεση σε κλειστό κύκλωμα σφαιρόμυλου-διαχωριστή (ταξινομητή) (Τσακαλάκης, 2019). Από τον πίνακα παρατηρείται η - σημαντική για το κόστος παραγωγής τσιμέντου - μείωση της ηλεκτρικής ενέργειας, όταν η άλεση του κλίνκερ υποβοηθάται από τη χρήση κυλινδρόπρεσσας στα αρχικά στάδια.

Πίνακας 4.1.: Σύγκριση ε	ειδικής κατανάλωσης	ενέργειας μεταξύ	διαφορετικών	διαδικασιών	άλεσης
	κλίνκερ (Τσ	ακαλάκης, 2019).			

Κατανάλωσι	Σύγκριση			
Είδος διάταξης άλεσης	Λεπτότητα 3500 Blaine			
	Κλειστό κύκλωμα	Αρχική άλεση με RP	Ημιτελική άλεση με RP	
Σφαιρόμυλος	37.5	28.0	17.1	
Κυλινδρόπρεσσα	-	4.8	9.6	
Αιροδιαχ/στής	1.2	1.2	1.2	
Διοχωριστής		20 E	0.6	
Αντμιστήρος διαχωριστή	2.3	2.3	3.6	
Ανεμοτήρος μόλου	0.8	0.6	0.5	
Βοηθητικά	1.2	1.6	1.8	
EYNOAO kWh/t	43.0	38.5	34.5	

Μια ακόμα εναλλακτική και σύγχρονη μεθοδολογία άλεσης, είναι η χρήση κατακόρυφων μύλων άλεσης.

4.2. Συσχέτιση της αλεστικότητας του κλίνκερ με τις φυσικομηχανικές ιδιότητές του

Η συμπεριφορά του κλίνκερ κατά την άλεση εξαρτάται από τη χημική, την ορυκτολογική, την κοκκομετρική ανάλυση (λεπτότητα) των συστατικών, την ποιότητα ομογενοποίησης των πρώτων υλών, τις συνθήκες πυροσυσσωμάτωσης (χρόνος παραμονής, θερμοκρασία) εντός της καμίνου και την ταχύτητα ψύξης του κλίνκερ. Αυτές οι ιδιότητες επηρεάζουν παράλληλα τη συμπεριφορά του τσιμέντου κατά την ενυδάτωσή του, καθώς ένα λεπτότερο τσιμέντο ενυδατώνεται γρηγορότερα, εκλύοντας μεγάλη ποσότητα θερμότητας και επιδρώντας σημαντικά στην πρώιμη ανάπτυξη αντοχών.

Επίσης, κατά την ενυδάτωση, μεγάλα ποσοστά ελεύθερης ασβέστου αλλά και περίκλαστου, μετατρέπονται σε υδροξείδια Ca(OH)₂ και Mg(OH)₂ (μπρουσίτης, brucite), τα οποία ευθύνονται για διογκώσεις στο σκυρόδεμα και προβλήματα σταθερότητας όγκου (Τσακαλάκης, 2019).

Οι κρύσταλλοι του αλίτη (C₃S) συνήθως είναι γωνιώδεις και θραύονται χωρίς σημαντική παραμόρφωση. Επίσης, οι κρύσταλλοι αλίτη περιέχουν μικρορωγματώσεις ως αποτέλεσμα της ταχείας ψύξης του κλίνκερ κι έτσι αλέθονται σχετικώς εύκολα. Αντίθετα, οι κρύσταλλοι του μπελίτη (C₂S) είναι αποστρογγυλεμένοι, συμπεριφέρονται πλαστικά και είναι πιο ανθεκτικοί στη θραύση. Η αναλογία δύο φάσεων αλίτη - μπελίτη στο κλίνκερ όπως επίσης και το μέγεθος των κρυστάλλων των φάσεων αυτών στο κλίνκερ, επηρεάζει σημαντικά την κατανάλωση ενέργειας κατά την άλεση του κλίνκερ τσιμέντου όπως και για την αναμενόμενη κοκκομετρική ανάλυση του τσιμέντου που θα παραχθεί (Τσακαλάκης, 2019).

4.3. Άλεση σύνθετων τσιμέντων LC³

Όπως αναφέρθηκε, οι ιδιότητες και η συμπεριφορά των τσιμέντων εξαρτώνται σε μεγάλο βαθμό από την κατανομή του μεγέθους των σωματιδίων (Particle Size Distribution - PSD), δηλαδή από την κοκκομετρική του ανάλυση. Κάθε ένα από τα διαφορετικά συστατικά του

σύνθετου τσιμέντου πρέπει να αποκτήσει συγκεκριμένη λεπτότητα (fineness) προκειμένου να είναι υδραυλικά ή ποζολανικά αποτελεσματικό.

Τα σύνθετα τσιμέντα LC³ μπορούν να παραχθούν με δύο τρόπους: με κοινή άλεση των συστατικών (co-grinding), δηλαδή του κλίνκερ και των υποκαταστάτων ή με την ξεχωριστή τους άλεση (separate grinding) και την μετέπειτα ανάμιξή τους.

4.3.1 Ενιαία Άλεση (Co-grinding)

Η πιο συνήθης διεργασία που λαμβάνει χώρα στα εργοστάσια τσιμέντου, είναι εκείνη της ενιαίας άλεσης ή συν-άλεσης (co-grinding). Στην ενιαία άλεση, τα συστατικά του σύνθετου τσιμέντου, δηλαδή το κλίνκερ, ο ασβεστόλιθος και τα calcined clays, αλέθονται μαζί. Με αυτόν τον τρόπο, κατά τη διάρκεια της άλεσης το τσιμέντο ομογενοποιείται κι έτσι στο εργοστάσιο σκυροδέματος απαιτείται μόνο ένα σιλό. Λόγω των αλληλεπιδράσεων μεταξύ των διαφορετικών συστατικών του τσιμέντου, τα οποία μεταξύ τους έχουν διαφορετικών συστατικών του τσιμέντου, τα οποία μεταξύ τους έχουν διαφορετικών συστατικών του σύνθετου τσιμέντου τσιμέντου και των διαφορετικών συστατικών είναι δύσκολο να ελεγχθεί (Klaartje De Weerdt, 2017).

Στα αρχικά στάδια άλεσης (χαμηλή τιμή λεπτότητας Blaine), το κλίνκερ, το οποίο είναι μακράν το σκληρότερο υλικό κατανέμεται στο πιο χονδρομερές κλάσμα, ενώ τα υπόλοιπα, πιο μαλακά συστατικά, συγκεντρώνονται στο λεπτότερο κλάσμα της κατανομής μεγέθους τεμαχίων. Το σκληρότερο συστατικό παραμένει πιο χονδρομερές και στην πορεία της διεργασίας «αποξέει» επιφανειακά το πιο μαλακό, αυξάνοντας συνεχώς το ποσοστό του λεπτομερούς υλικού που προέρχεται από το μαλακό συστατικό. Ως αποτέλεσμα, το μικρότερης αντοχής συστατικό αποκτά «ευρύτερη» κατανομή μεγέθους τεμαχίων (μικρότερο συντελεστή ομοιομορφίας), ενώ το σκληρότερο θα εμφανιστεί με στενότερη κατανομή (μεγαλύτερο συντελεστή). Το χονδρόκοκκο κλίνκερ σε συνδυασμό με την υπερβολική λεπτότητα των προσθέτων, μπορεί να οδηγήσει σε προβλήματα εργασιμότητας και χαμηλής πρώιμης αντοχής του τσιμέντου (Klaartje De Weerdt, 2017).

4.2.1. Χωριστή Άλεση (Separate grinding)

Ο δεύτερος τρόπος, αφορά την ξεχωριστή μεταξύ τους άλεση και αποθήκευση των υλικών και στο τέλος, την ανάμιξη τους σύμφωνα με τις επιθυμητές αναλογίες. Η διαδικασία αυτή

έχει πολλά πλεονεκτήματα. Αρχικά, υπάρχει η δυνατότητα ελέγχου της κατανομής του μεγέθους των σωματιδίων (PSD) του κάθε συστατικού ξεχωριστά αλλά και όλου του τσιμέντου και, ανάλογα με τη σκληρότητα των συστατικών και την απαιτούμενη λεπτότητα (finess), να επιλεχθεί ο κατάλληλος εξοπλισμός άλεσης.

Ακόμα, η χωριστή άλεση επιτρέπει την ευελιξία της άλεσης, με την εξειδίκευση των μύλων σε ένα βασικό προϊόν και όχι σε έναν τύπο τσιμέντου. Υπάρχει η δυνατότητα παραγωγής διαφόρων τύπων τσιμέντου στους Σταθμούς Ανάμειξης (Blending Stations). Ο χειριστής της αίθουσας ελέγχου είναι σε θέση να εξειδικεύσει τον μύλο του σε ένα μόνο «βασικό προϊόν» και να επιτύχει καλύτερη αποτελεσματικότητα, σταθερότητα και παραγωγικότητα στη διαδικασία άλεσης, καθώς δεν χρειάζεται να κάνει αλλαγές στο προϊόν ή στις ρυθμίσεις των μύλων του (Carlos Hernando Aramburo Varela et al., 2019).

Επιπλέον, η χωριστή άλεση επιτρέπει την ύπαρξη δύο «ενδιάμεσων προϊόντων», με το πρώτο να είναι ένα «βασικό τσιμέντο» και το δεύτερο, ένα «μείγμα» που περιέχει τα ευκολότερα υλικά προς άλεση. Το βασικό τσιμέντο μπορεί να σχηματίζεται μόνο από το κλίνκερ και τον ρυθμιστή πήξης ή/και από κάποια πρόσθετα SCM, ανάλογα με τους τύπους τσιμέντου που πρόκειται να παραχθούν. Το δεύτερο μίγμα, αντίθετα, μπορεί να σχηματίζεται από τα calcined clays, τα υπόλοιπα SCM και την κατάλληλη ποσότητα ρυθμιστή πήξης, ανάλογα με τη σύνθεσή του (Carlos Hernando Aramburo Varela et al., 2019). Τα ποσοστά ανάμιξης καθενός από τα ενδιάμεσα προϊόντα εξαρτώνται από την ποιότητα των συστατικών τους και τις ποιότητες ή τους τύπους του τσιμέντου που πρόκειται να παραχθούν.

Το μειονέκτημα της συγκεκριμένης μεθόδου, ωστόσο, είναι ότι σε αυτή την περίπτωση απαιτούνται αρκετά σιλό για την αποθήκευση των συστατικών στο εργοστάσιο σκυροδέματος, γεγονός που την καθιστά αρκετά πιο δαπανηρή.

4.2.3. Σύγκριση Μεθόδων

Ιδανικά, σε σύνθετα τσιμέντα LC³ το κλίνκερ θα πρέπει να αλέθεται πρώτα με γύψο, ξεχωριστά από τα υπόλοιπα πρόσθετα, και στο τέλος να αναμιγνύεται με τα calcined clays και τον ασβεστόλιθο. Αυτή η διαδικασία βέβαια είναι προφανές ότι αυξάνει την πολυπλοκότητα της διεργασίας άλεσης και επιφέρει επίσης αύξηση του κόστους παραγωγής, λόγω του συμπληρωματικού εξοπλισμού που απαιτείται και της επιπλέον κατανάλωσης ηλεκτρικής ενέργειας για τη λειτουργία του.

Εάν δεν υπάρχουν διαθέσιμες ξεχωριστές εγκαταστάσεις άλεσης, τότε τα προβλήματα της διαφορετικής σκληρότητας μεταξύ του κλίνκερ και των πρόσθετων ίσως ελαχιστοποιηθούν αν τοποθετηθούν τα calcined clays και ο ασβεστόλιθος στην είσοδο ενός αεροδιαχωριστή, έτσι ώστε τα λεπτά σωματίδια να αλέθονται περαιτέρω (Klaartje De Weerdt, 2017).

Η άλεση σύνθετων τσιμέντων LC³, είναι επίσης πιθανό να επωφεληθεί από τη χρήση ειδικών βοηθητικών άλεσης για την λειοτρίβιση του κλίνκερ, ώστε να ελαχιστοποιηθεί η ανάγκη χρήσης υπερπλαστικοποιητών προσθέτων.

Όπως αναφέρθηκε, η άλεση του τσιμέντου είναι μια διαδικασία, ιδιαίτερα ενεργειακά κοστοβόρα. Ως εκ τούτου, η κοινή άλεση των συστατικών (co-grinding) είναι μια μέθοδος η οποία προτιμάται στις βιομηχανίες τσιμέντου, καθώς αποτελεί έναν δυνητικό τρόπο εξοικονόμησης σημαντικής ποσότητας ενέργειας.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5: ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΕΣ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΕΣ

5.1. Προετοιμασία Υλικών

Για την παρασκευή των δύο σύνθετων τσιμέντων, χρησιμοποιήθηκε κλίνκερ, ασβεστόλιθος (limestone), calcined clays και γύψος, της εταιρείας TITAN.

Αρχικά, πραγματοποιήθηκε κοκκομετρική ανάλυση στο δείγμα του κλίνκερ, ώστε να προσδιοριστεί η αναλογία με την οποία περιέχονταν τα διάφορα μεγέθη κόκκων στο υλικό. Για τον προσδιορισμό της κοκκομετρικής σύνθεσης του κλίνκερ, λήφθηκε ένα αντιπροσωπευτικό δείγμα του υλικού και με τη χρήση συγκεκριμένης σειράς κοσκίνων, έγινε η ταξινόμησή του σε κοκκομετρικά κλάσματα, δηλαδή ομάδες τεμαχίων με περίπου τις ίδιες διαστάσεις (μεταξύ δύο ορίων). Το δείγμα λήφθηκε μέσω δειγματοληψίας αντιπροσωπευτικής ποσότητας κλίνκερ σε έναν δειγματολήπτη (splitter). Ο προσδιορισμός της κοκκομετρικής διαβάθμισης έγινε με ηλεκτροκίνητη συσκευή, στην οποία τοποθετήθηκαν διαδοχικά τα πρότυπα κόσκινα με σειρά μεγέθους οπών. Στο κάτω μέρος τοποθετήθηκε πρώτο το «τυφλό» κόσκινο, δηλαδή το κόσκινο χωρίς οπές. Στο πάνω και τελευταίο μέρος, τοποθετήθηκε το κόσκινο με τη μεγαλύτερη διάσταση οπών.

Μετά την κοκκομετρική ανάλυση του κλίνκερ, καθένα από τα 4 υλικά τροφοδοσίας, πέρασε από σιαγωνοτό σπαστήρα (TM Engineering Rhino Jaw Crusher) με άνοιγμα 4 mm, με επανειλημμένες ανακυκλώσεις του κοκκομετρικού κλάσματος + 3.327 mm με σκοπό όλο το παραγόμενο υλικό να ήταν κάτω από 3.327 mm.



Εικόνα 5.1.: Σιαγωνοτός σπαστήρας TM Engineering Rhino Jaw Crusher 60



Εικόνα 5.2.: Τα υλικά (1. Ασβεστόλιθος, 2. Γύψος, 3. Calcined Clay, 4. Κλίνκερ) μετά από τον σπαστήρα.

Ακολούθησε ο προσδιορισμός της υγρασίας μέσω ξήρανσης των υλικών, σε όσα υλικά ήταν απαραίτητο. Συγκεκριμένα ξηράνθηκε ο ασβεστόλιθος και η γύψος. Για να γίνει αυτό, λήφθηκε μια ποσότητα υλικού, τοποθετήθηκε σε ένα πιάτο και ζυγίστηκε. Στη συνέχεια, το πιάτο με το υλικό εισάχθηκε στον φούρνο στους 100°C, αν το υλικό ήταν ασβεστόλιθος, ή στους 60°C, αν το υλικό ήταν γύψος. Το δείγμα παρέμεινε στον φούρνο για μία ημέρα, και στη συνέχεια, μόλις βγήκε, ξαναζυγίστηκε. Η περιεχόμενη υγρασία του δείγματος υπολογίστηκε από τη διαφορά των βαρών και την αναγωγή της επί του αρχικού βάρους.



Εικόνες 5.3 & 5.4: Ξήρανση δείγματος γύψου στους 60°C για 24 ώρες, σε φούρνο BINDER.

4.2. Δοκιμή Μπλε του Μεθυλενίου

4.2.1. Γενικά

Τα αργιλικά ορυκτά τα οποία βρίσκονται στα αδρανή υλικά, είναι συνδεδεμένα με επιβλαβείς συνέπειες στις μηχανικές ιδιότητες του σκυροδέματος. Μια μέθοδος προσδιορισμού των ενεργών αργιλικών ορυκτών στα αδρανή, είναι η μέθοδος του Μπλε του Μεθυλενίου. Ο έλεγχος βασίζεται στην αρχή της προσρόφησης των μορίων του μπλε του μεθυλενίου, από την ενεργή επιφάνεια των αργιλικών ορυκτών.

Στην συγκεκριμένη εργασία, η δοκιμή έλαβε χώρα με σκοπό τον προσδιορισμό των επιβλαβών αργιλικών ορυκτών σε δείγμα ασβεστόλιθου (limestone) της εταιρείας ΤΙΤΑΝ. Κατά τη δοκιμή, μετρήθηκε η ποσότητα μπλε του μεθυλενίου για τη μοριακή επικάλυψη όλων των αργιλικών συστατικών των αδρανών. Η δοκιμή πραγματοποιήθηκε σύμφωνα με την προδιαγραφή ΕΛΟΤ ΕΝ 933-09.

4.2.2. Πειραματική Διαδικασία

30 g ξηρής ποσότητας limestone (κοκκομετρικό κλάσμα 0/0,125mm), προστέθηκαν σε 500+5ml αποσταγμένου νερού. Το μείγμα αναδεύτηκε για 5 λεπτά και μετά το πέρας της ανάδευσης, εισάχθηκαν στο διάλυμα 5 ml χρωστικής ουσίας (μπλε του μεθυλενίου). Στη

συνέχεια, πραγματοποιήθηκε νέα ανάδευση, διάρκειας 1 λεπτού. Έπειτα, έγινε μια δοκιμή «κηλίδας».

Κατά τη δοκιμή της «κηλίδας», λαμβάνει χώρα ο σχηματισμός μιας κηλίδας με μία σταγόνα διαλύματος πάνω σε διηθητικό χαρτί. Η κηλίδα αποτελείται από μία κεντρικά αποτιθέμενη ουσία με στερεό έντονο μπλε χρώμα, που περιβάλλεται από μία άχρωμή ζώνη. Η δοκιμή θεωρείται θετική, όταν σχηματιστεί περιφερειακά της κεντρικής απόθεσης, μία στεφάνη χρώματος ανοιχτού μπλε, γύρω στο 1 mm (Λυκούδης, 2009 και Νικολαΐδης, 2005).

Εάν με την προσθήκη της αρχικής ποσότητας των 5 ml χρωστικού διαλύματος δεν εμφανιστεί η στεφάνη, προστίθενται ακόμα 5 ml μπλε του μεθυλενίου, πραγματοποιείται ανάδευση για 1 λεπτό και γίνεται μία δεύτερη δοκιμή «κηλίδας». Εάν εξακολουθεί να μην εμφανίζεται η στεφάνη, η διαδικασία επαναλαμβάνεται, όσες φορές χρειάζεται, έως ότου αυτή να εμφανιστεί. Η στεφάνη πρέπει να παραμείνει για 5 min, ώστε να θεωρηθεί ότι η δοκιμή ολοκληρώθηκε επιτυχώς.



Εικόνα 5.5.: Δοκιμή Μπλε του Μεθυλενίου. Διαδικασία προσθήκης 5 ml χρωστικής ουσίας και στη συνέχεια ανάδευσης, διάρκειας 1 λεπτού.



Εικόνα 5.6.: Επιτυχής «δοκιμή της κηλίδας» και δημιουργία στεφάνης, γύρω από την κεντρική απόθεση, οποία διατηρήθηκε για 5 min.

Η τιμή του μπλε του μεθυλενίου, MB, εκφρασμένη σε γραμμάρια χρωστικής ουσίας ανά χιλιόγραμμο αδρανούς υλικού κλάσματος 0/2mm, δίνεται από την Εξίσωση:

$$MB_f = \frac{V_i}{M_i} * 10 \tag{6}$$

Όπου:

Μί = μάζα του δείγματος σε γραμμάρια

Vi = ο συνολικός όγκος του προστιθέμενου χρωστικού διαλύματος σε χιλιοστόλιτρα.

	Επιτρεπτές τιμές μπλε του μεθυλενίου			
Αδρανή υλικά γιά :	Κατά NF XP P 18-540		Προσχέδια νέων Ελληνικών προδιαγραφών	
	MB	MB_{F}	MB	MB_{F}
Βάσεις και υποβάσεις, ή Ασφαλτικές βάσεις, ή Συνδετικές στοώσεις	≤2.0 όταν S.E.<60 ≤2.5 όταν S.E. <50 ≤3.0 όταν S.E.<40	≤10	(≤3.0 ^(α))	$(\leq 10^{(\alpha)})$ ≤ 10 < 10
Επιφανειακές ασφαλτικές στρώσεις	≤2	≤10	-	≤10
Σκυροδέματα	≤1	≤10	<u>~</u>	-
Σιδηροδρομικές γραμμές: Βάσεις έδρασης	1ή2	-	-	-
Burger de confrance de la provinsión de la confrance de la confran	Επιτρεπτές	τιμές μπλε τ	ου μεθυλενίου	B)
Ψυχρά ασφαλτομίγματα για μικρο-επιφανειακές στρώσεις				

Πίνακας 5.1.: Επιτρεπτές τιμές μπλε του μεθυλενίου σύμφωνα με τις διεθνείς προδιαγραφές

(a) Κατά Εγνατία Οδό Α.Ε., απόφαση 354/12/29.8.03

(β) Σύμφωνα με προδιαγραφές άλλων χωρών

5.3. Ο Δείκτης Έργου Bond

5.3.1. Γενικά

Ο δείκτης έργου Bond (Wi) αντιπροσωπεύει την ειδική ενέργεια κατάτμησης ενός τόνου υλικού με θεωρητικά άπειρο μέγεθος τεμαχίων, σε προϊόν με χαρακτηριστικό μέγεθος τεμαχίων 100 μm. (Τσακίρη, 2012). Ο δείκτης αυτός, χρησιμοποιείται ευρέως από τις βιομηχανίες για την σύγκριση υλικών από πλευράς απαιτούμενης κατανάλωσης ενέργειας (kWh/t) για την ελάττωση μεγέθους του υλικού. Μέσω αυτού, εκτιμάται η απαιτούμενη ενέργεια για την κατάτμηση ενός υλικού και συνεπώς, πραγματοποιείται η κατάλληλη επιλογή μηχανών κατάτμησης ως προς την απαιτούμενη ισχύ τους (kW) για συγκεκριμένη όμως δυναμικότητα σε (t/h).

Ο δείκτης έργου (Wi) προσδιορίζεται μέσω της δοκιμής Bond, μια αυτοτελή δοκιμή ξηρής λειοτρίβησης κλειστού κυκλώματος κατάτμησης, όπου η μηχανή κατάτμησης (σφαιρόμυλος) συνδυάζεται με μηχανή ταξινόμησης (κόσκινο αναφοράς) σε κλειστό κύκλωμα. Η διαδικασία λειοτρίβησης επαναλαμβάνεται μέχρι να επιτευχθεί κυκλοφορούν φορτίο 250% (Τσακίρη, 2012). Η ολοκληρωμένη εκτενής διαδικασία περιλαμβάνει 7 – 10 κύκλους λειοτρίβησης. Στην παρούσα διπλωματική εργασία, ακολουθήθηκε η απλοποιημένη μεθοδολογία Magdalinovic (1989), έτσι ώστε ο υπολογισμός του δείκτη έργου να προκύψει ικανοποιητικά από δύο μόνο στάδια άλεσης.

5.3.2. Πειραματική Διαδικασία

Πραγματοποιήθηκε ο προσδιορισμός του δείκτη έργου Bond για τον ασβεστόλιθο, το κλίνκερ και το calcined clay.

Αρχικά, όπως περιεγράφηκε και πάνω, κάθε υλικό προς εξέταση, πέρασε από σιαγωνοτό σπαστήρα (TM Engineering Rhino Jaw Crusher) με άνοιγμα 4 mm, έτσι ώστε το μέγεθος των τεμαχίων του να ήταν μικρότερο από 3.327 mm. Στο υλικό θραύσης (-3.327 mm), πραγματοποιήθηκε δειγματοληψία, με τον δειγματολήπτη Jones, έτσι ώστε να προετοιμαστούν κατάλληλα τα δείγματα για τον μύλο.



Εικόνα 5.7: Δειγματολήπτης Jones

Έπειτα, πραγματοποιήθηκε κοκκομετρική ανάλυση αντιπροσωπευτικού δείγματος της τροφοδοσίας, με χρήση συγκεκριμένης σειράς κοσκίνων. Με αυτόν τον τρόπο προσδιορίστηκε το μέγεθος της βροχίδας του κόσκινου από το οποίο περνάει το 80% του υλικού τροφοδοσίας (F). Για την ταξινόμηση του υλικού χρησιμοποιήθηκε η εργαστηριακή συσκευή κοσκίνισης Rotap, TYLER.



Εικόνα 5.8: Ηλεκτρική συσκευή κοσκίνισης Rotap, TYLER.

Σε ογκομετρικό σωλήνα, συλλέχθηκαν δειγματοληπτικά 700 cm³ δείγματος αρχικής τροφοδοσίας και ακολούθησε η ζύγιση του δείγματος (βάρος M). Το φαινόμενο βάρος του υλικού υπολογίστηκε σύμφωνα με την παρακάτω εξίσωση:

$$Φ$$
αινόμενο βάρος = M/700 (g/cm³) (7)

Ο υπολογισμός του υπερμεγέθους R πραγματοποιήθηκε σύμφωνα με την εξίσωση:

$$R = (2.5/3.5)*M$$
(8)

Ο προσδιορισμός του δείκτη έργου έγινε σε δύο στάδια άλεσης, επομένως προετοιμάστηκαν δύο δείγματα. Από επαρκές δείγμα της αρχικής τροφοδοσίας, συλλέχθηκε υπερμέγεθος

μάζας 2R, αρκετό για τα δύο στάδια. Επιπροσθέτως, συλλέχθηκαν δύο δείγματα από την αρχική τροφοδοσία, με συνολική μάζα το καθένα:

$$U = (1/3.5)^* M$$
(9)

Το υπερμέγεθος μάζας R αναμίχθηκε με δείγμα από την αρχική τροφοδοσία, μάζας U, κι έτσι παρασκευάστηκε το συνολικό δείγμα (M) που τροφοδοτήθηκε στον μύλο.

$$M = R + U = (2.5/3.5)*M + (1/3.5)*M$$
(10)

Πριν την άλεση, προσδιορίστηκε το κλάσμα υπερμεγέθους (r_o), το οποίο ήταν απαραίτητο για τον υπολογισμό της μάζας Ro του υπερμεγέθους που υπάρχει στη συνολική τροφοδοσία Μ. Συγκεκριμένα, το Ro υπολογίστηκε σύμφωνα με την εξίσωση:

$$\mathbf{R}_{\mathrm{o}} = \mathbf{r}_{\mathrm{o}}^* \mathbf{M} \tag{11}$$

Ακολούθησε η τροφοδοσία του δείγματος στον σφαιρόμυλο, όπου λειοτριβήθηκε για έναν αυθαίρετα επιλεγμένο αριθμό περιστροφών (N = 100 rev/min). Ο σφαιρόμυλος είχε μήκος 305 mm, διάμετρο 305 mm και χωρητικότητα 21.2 lt. Περιείχε 285 χαλύβδινες σφαίρες συγκεκριμένων μεγεθών, κατανεμημένες από πλευράς μεγέθους όπως φαίνεται στον ακόλουθο Πίνακα 5.2., με συνολικό φορτίο μάζας 20160.6 g.

Διάμετρος χαλύβδινης σφαίρας (cm)	Πλήθος σφαιρών
3.8	5
3.5	14
3.15	31
3	42
2.9	9
2.7	2
2.55	22
2.15	67
1.9	93

Πίνακας 5.2: Διαστάσεις και κατανομή των χαλύβδινων σφαιρών φορτίου του μύλου Bond.



Εικόνες 5.9, 5.10: Σφαιρόμυλος για τον προσδιορισμό του δείκτη έργου Bond

Μετά τη λειοτρίβηση, το δείγμα συλλέχθηκε, κοσκινίστηκε και υπολογίστηκε η μάζα του υπερμεγέθους μετά την άλεση (R) αλλά και του υπομεγέθους. Κατόπιν, υπολογίστηκε η σταθερά k, που αφορά στο ρυθμό παραγωγής υπομεγέθους από το υπερμέγεθος της τροφοδοσίας του μύλου:

$$k = \left(\frac{n}{N}\right) * \ln\left(\frac{R_o}{R}\right) = \frac{n}{N} * \ln(R_o - \ln R)$$
(12)

όπου:

- n: ο αριθμός περιστροφών του μύλου ανά λεπτό (rev/min)
- Ν: ο αριθμός των περιστροφών που έκανε ο μύλος για τη διεξαγωγή της δοκιμής
- R: η μάζα του υπερμεγέθους
- Ro: η μάζα του υπερμεγέθους στην αρχή της άλεσης

Το δεύτερο δείγμα τροφοδοτήθηκε στον μύλο, όπου και αλέστηκε για N_c αριθμό περιστροφών. Ο συνολικός αριθμός περιστροφών του μύλου για τη δεύτερη δοκιμή, υπολογίστηκε από την παρακάτω εξίσωση:

$$N_c = \left(\frac{n}{k}\right) * \ln(1 + 0.4 * r_o)$$
(13)

Όπου:

N_c: ο συνολικός αριθμός περιστροφών, που δίνει υπερμέγεθος, μετά τη δοκιμή, βάρους (2.5/3.5)*M και το οποίο αντιστοιχεί σε κυκλοφούν φορτίου 250%

ro: το κλάσμα του υπερμεγέθους στην αρχική τροφοδοσία, όπως υπολογίστηκε για το δεύτερο δείγμα από ταξινόμηση στο κόσκινο αναφοράς

Μετά τη λειοτρίβηση, μετρήθηκε η μάζα του υπερμεγέθους και του υπομεγέθους. Έγινε κοκκομετρική ανάλυση του λειοτριβημένου δείγματος και προσδιορίστηκε γραφικά το μέγεθος P, που αντιστοιχούσε στη βροχίδα του κόσκινου από την οποία περνάει το 80% του παραχθέντος υπομεγέθους.

Ακόμα, υπολογίστηκε το μέγεθος G, δηλαδή το παραγόμενο υπομέγεθος σε γραμμμάρια ανά περιστροφή (g/rev) του μύλου κατά το δεύτερο στάδιο:

$$G = \left(\frac{m}{Nc}\right) * \left(\frac{1}{3.5}\right) * \left(\frac{M}{Nc}\right) * (1 - ro)$$
(14)

Τέλος, υπολογίστηκε ο δείκτης έργου (Wi), ο οποίος εκφράζει την ειδική ενέργεια λειοτρίβησης σε kWh/t για την ελάττωση μεγέθους του υλικού (-3.327 mm) της αρχικής τροφοδοσίας από μέγεθος F (80% διερχόμενο της τροφοδοσίας) σε υπομέγεθος (-P, 80% διερχόμενο του προϊόντος), με κυκλοφορούν φορτίο 250%.

$$W_i = 1.1 * \frac{44.5}{P_c^{0.23} * G^{0.82} * (\frac{10}{P^{0.5}} - \frac{10}{F^{0.5}})}$$
(15)

Όπου:

Pc: το μέγεθος της βροχίδας του κόσκινου αναφοράς, δηλαδή το μέγεθος προϊόντος στο οποίο αντιστοιχεί ο υπολογιζόμενος δείκτης Bond.

G: το παραγόμενο υπομέγεθος σε γραμμάρια ανά περιστροφή του μύλου

p: το μέγεθος της βροχίδας του κόσκινου από την οποία περνάει το 80% του παραχθέντος υπομεγέθους

F: το μέγεθος της βροχίδας του κόσκινου από την οποία περνάει το 80% του υλικού τροφοδοσίας



Εικόνα 5.11: Η δοκιμή Bond

5.4. Αλέσεις

Σκοπός της παρούσας εργασίας είναι η παραγωγή και σύγκριση του ίδιου σύνθετου τσιμέντου με δύο διαφορετικές μεθόδους άλεσης: την ενιαία άλεση ή συνάλεση (cogrinding) και την χωριστή άλεση των υλικών (separate grinding). Η κάθε άλεση έγινε με συνολικό μίγμα 3.6 kg υλικού, και πραγματοποιήθηκε στον σφαιρόμυλο που περιγράφηκε ανωτέρω, χωρητικότητας 21.2 lt.

5.4.1 Ενιαία άλεση (Co-grinding)

Αρχικά πραγματοποιήθηκε η μέθοδος της ενιαίας άλεσης ή συν-άλεσης (co-grinding). Το κλίνκερ, ο ασβεστόλιθος, η γύψος και το calcined clay αλέστηκαν ως ένα ενιαίο μίγμα 3.6 κιλών στον σφαιρόμυλο για 4 ώρες. Σε κάθε άλεση, προστέθηκε επιπλέον 0.035% w/w τριισοπροπανολαμίνη (TIPA) ως βοηθητικό άλεσης (Grinding Aid). Η χρήση βοηθητικού άλεσης (GA) είναι απαραίτητη, καθώς η απόδοση των περισσότερων μονάδων άλεσης είναι

χαμηλή. Κατά την άλεση, τα σωματίδια του τσιμέντου μπορούν να επικαλύψουν τις χαλύβδινες σφαίρες (μέσο άλεσης) εντός του σφαιρόμυλου, να συσσωματωθούν και να σχηματίσουν μικρές πλάκες οι οποίες απορροφούν την κρούση. Οι σφαίρες εντός του περιστρεφόμενου μύλου δεν συνθλίβουν μόνο τα υπάρχοντα σωματίδια κλίνκερ, αλλά και τα συμπιέζουν έντονα, γεγονός που οδηγεί στο σχηματισμό ηλεκτροστατικών επιφανειακών φορτίων αντίθετης πολικότητας. Ως αποτέλεσμα των δυνάμεων έλξης που ασκούνται, τα σωματίδια τσιμέντου συσσωματώνονται, μειώνοντας την απόδοση του μύλου. Το φαινόμενο αυτό χαρακτηρίζεται από αύξηση της κατανάλωσης ενέργειας με ταυτόχρονη διατήρηση σταθερής της επιφάνειας Blaine (M. Katsioti et al., 2009). Ο βαθμός της συσσωμάτωσης εξαρτάται από:

- τα ιδιαίτερα χαρακτηριστικά των προς άλεση υλικών
- τις παραμέτρους λειτουργίας του μύλου
- την απόδοση και την κατανομή των μέσων άλεσης
- τη λεπτότητα των σωματιδίων του τσιμέντου
- τις εσωτερικές συνθήκες λειτουργίας του μύλου (υγρασία, θερμοκρασία, εξαερισμός, κατάσταση της θωράκισης κ.λπ.)

Το φαινόμενο της συσσωμάτωσης παραμένει μια από τις προτεραιότητες των τσιμεντοβιομηχανιών, το οποίο ενισχύει τη σημασία των βοηθητικών υλών άλεσης (Μ. Katsioti et al., 2009). Εκτός από τη μείωση της συσσωμάτωσης, ωστόσο, η χρήση των GA βοηθάει επίσης:

- στην ολική ή μερική εξάλειψη του φαινομένου της "επικάλυψης" των μέσων άλεσης
- στη βελτίωση της απόδοσης του διαχωριστή λόγω της αυξημένης ρευστότητας των λεπτών σωματιδίων,
- στη μείωση των προβλημάτων συσσωμάτωσης σε σιλό αποθήκευσης και φορτηγά μεταφοράς
- στην αυξημένη ποιότητα χύμα τσιμέντου και σε σάκους
- στη βελτιωμένη διαχείριση των υλικών λόγω βελτιωμένης ρευστότητας,
- στη βελτιωμένη παραγωγική ικανότητα άλεσης


Εικόνα 5.12: Βοηθητικό άλεσης τριισοπροπανολαμίνης (ΤΙΡΑ).

Η ανάμειξη των υλικών για την παραγωγή του σύνθετου τσιμέντου, προέκυψε από τις παρακάτω αναλογίες, όπως αυτές παρουσιάζονται στον Πίνακα 5.3.

Σύνθεση Τσιμέντου			
Υλικό	Βάρος (%)		
Κλίνκερ	68		
Calcined Clay	17.04		
Ασβεστόλιθος	11.36		
Γύψος	3.6		

Πίνακας 5.3: Ποσοστιαία αναλογία υλικών για την σύνθεση του τσιμέντου

Συγκεκριμένα, για το co-grinding τσιμέντο, η ανάμιξη των υλικών έγινε με τις εξής αναλογίες κατά βάρος:

Συνάλεση (Co-grinding)			
Υλικά	Βάρος (kg)		
Κλίνκερ	2.45		
Calcined Clay	0.61		
Ασβεστόλιθος	0.41		
Γύψος	0.13		
Συνολικό Βάρος (kg)	3.6		

Πίνακας 5.4: Κατά βάρος αναλογία υλικών για την παραγωγή του co-grinding τσιμέντου



Εικόνα 5.13: Παραγωγή co-grinding τσιμέντου, μετά από άλεση στον σφαιρόμυλο για 4 ώρες.

5.4.2. Χωριστή άλεση (separate grinding)

Για την παραγωγή του ιδίου σύνθετου τσιμέντου με την μέθοδο των χωριστών αλέσεων (separate grinding), πραγματοποιήθηκαν δύο ξεχωριστές αλέσεις των υλικών. Στην πρώτη, αλέσθηκαν μαζί το κλίνκερ και η γύψος, ενώ στην δεύτερη άλεση αλέσθηκαν μαζί το calcined clay και ο ασβεστόλιθος. Αντίστοιχα με την διαδικασία της ενιαίας άλεσης (cogrinding), το συνολικό μίγμα των υλικών σε κάθε ξεχωριστή άλεση είχε βάρος 3.6 κιλά και παρέμεινε στον σφαιρόμυλο για 4 ώρες. Σε κάθε άλεση, προστέθηκε 0.035% w/w τριισοπροπανολαμίνη (TIPA) ως βοηθητικό άλεσης (grinding aid).

Άλεση 1: Κλίνκερ – Γύψος			
Υλικά	Βάρος (kg)		
Κλίνκερ	3.42		
Γύψος	0.18		
Συνολικό Βάρος (kg)	3.6		

Πίνακας 5.5: Κατά βάρος αναλογία υλικών στην πρώτη ξεχωριστή άλεση κλίνκερ-γύψος

Πίνακας 5.6: Κατά βάρος αναλογία υλικών στην δεύτερη ξεχωριστή άλεση calcined clay-limestone

Άλεση 2: Calcined Clay – Ασβεστόλιθος			
Υλικά	Βάρος (kg)		
Ασβεστόλιθος	1.44		
Calcined Clay	2.16		
Συνολικό Βάρος (kg)	3.6		

Τα δύο προϊόντα των ξεχωριστών αλέσεων, ενώθηκαν σε ένα σύνθετο τσιμεντοκονίαμα, σύμφωνα με τις δοθείσες αναλογίες του Πίνακα 5.4.

Η διαδικασία του separate grinding επαναλήφθηκε, επίσης, με δύο αλέσεις οι οποίες διήρκεσαν το μισό χρονικό διάστημα, δηλαδή 2 ώρες αντί για 4.

5.5. Έλεγχος Λεπτότητας Τσιμέντου (R45)

Για τον έλεγχο λεπτότητας του τσιμέντου, επιδιώκεται η πλειονότητα των σωματιδίων να διέρχεται από το κόσκινο των 45 μm.

Το κοσκίνισμα πραγματοποιήθηκε με αναρρόφηση αέρα μέσω του διάτρητου πλέγματος με το όργανο Air Jet Sieve e200LS της εταιρείας Hosokawa Alpine. Χρησιμοποιήθηκε κόσκινο με πλέγμα μεγέθους 325 Mesh = 325 οπές ανά γραμμική ίντσα του κόσκινου, δηλαδή οπής = 45μm.

Τα αποτελέσματα καταγράφηκαν ως % ποσοστό του υλικού που συγκρατήθηκε από το κόσκινο με πλέγμα 45μm (π.χ. R45 = 5.2%). Το % υπόλειμμα (συγκρατούμενο) σε πλέγμα μεγέθους 45μm επηρεάζει την αντοχή του τσιμέντου. Συγκεκριμένα, μείωση του R45 επιφέρει αύξηση της αντοχής και της ταχύτητας ενυδάτωσης και αντίστροφα, λόγω της αύξησης της λεπτότητάς του.



Εικόνες 5.14, 5.15: Air Jet Sieve e200LS της εταιρείας Hosokawa Alpine.

5.6. Μέτρηση κοκκομετρίας με laser (CILAS)

Για τον προσδιορισμό της κοκκομετρίας του υλικού, χρησιμοποιήθηκε το όργανο CILAS 1064. Η αρχή λειτουργίας των οργάνου στηρίζεται στην μέτρηση του μεγέθους των σωματιδίων (σκόνη, χρώματα και αιωρήματα) χρησιμοποιώντας την περίθλαση και διάχυση μιας δέσμης laser.

Το φάσμα μέτρησης του όργανου είναι από 0,04 μm έως 500 μm. Το όργανο συνδέεται με μονάδα ηλεκτρονικού υπολογιστή και τα αποτελέσματα της μέτρησης, η οποία διαρκεί λίγα λεπτά, καθώς και η καμπύλη κατανομής αποτυπώνονται στην οθόνη και υπό μορφή ηλεκτρονικού αρχείου.

Κατά τη συγκεκριμένη πειραματική διαδικασία, για τον προσδιορισμό των κόκκων χρησιμοποιήθηκε η θεωρία του Mie, η οποία στηρίζεται στην περίθλαση και διάχυση των ακτίνων laser (diffraction and diffusion).



Εικόνα 5.16: Όργανο μέτρησης κοκκομετρίας με laser, CILAS 1064



Εικόνα 5.17: Το CILAS1064 συνδέεται με ηλεκτρονικό υπολογιστή και τα αποτελέσματα των μετρήσεων αποτυπώνονται στην οθόνη.

5.7. Προσδιορισμός Ειδικού Βάρους

Ο υπολογισμός του ειδικού βάρους των υπό εξέταση υλικών αλλά και των παραγόμενων σύνθετων τσιμέντων πραγματοποιείται βάσει του προτύπου ASTM C 188-95 (2002). Σύμφωνα με αυτό, χρησιμοποιήθηκε φλάσκα Le Chatelier κυκλικής διατομής των 240ml και κηροζίνη, με πυκνότητα μεγαλύτερη των 0.73 g/ml σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Κατά την πειραματική διαδικασία, η φιάλη, μέσα στην οποία υπήρχε ένας μαγνητικός αναδευτήρας μέσα σε teflon, πληρώθηκε με κηροζίνη ως την χαραγή. Η κηροζίνη είναι αδρανής και δεν αντιδράει με το τσιμέντο. Αρχικά, σημειώθηκε η ένδειξη της στάθμης της κηροζίνης της φιάλης από την χαραγή.



Εικόνα 5.18: Φλάσκα Le Chatelier πληρωμένη με κηροζίνη

Στη συνέχεια, ζυγίστηκαν και εισάχθηκαν 50 g του υπό εξέταση υλικού ή 64 g, αν το υλικό ήταν τσιμέντο. Η εισαγωγή του δείγματος στην φλάσκα έγινε σταδιακά, ώστε να μην προσκολλάται ποσότητα τσιμέντου στα τοιχώματα της φιάλης. Αφού εισάχθηκε όλη η ποσότητα, η φιάλη έκλεισε με ειδικό πώμα και ακολούθησε η ανάδευση του δείγματος από τον αναδευτήρα για 1-2 λεπτά. Η φιάλη βυθίστηκε στο υδατόλουτρο για μισή ώρα και σημειώθηκε η τελική ένδειξη του υγρού. Για κάθε δείγμα πραγματοποιήθηκαν δύο δοκιμές ειδικού βάρους, ως έλεγχος εγκυρότητας.



Εικόνες 5.19, 5.20: Αριστερά η φλάσκα Le Chatelier μέσα στο υδατόλουτρο. Δεξιά η φλάσκα μετά την έξοδο της από το υδατόλουτρο.

Η τιμή του ειδικού βάρους προκύπτει από το τύπο:

$$\rho = \frac{m}{v} \tag{16}$$

όπου:

m: η μάζα του τσιμέντου που έχει εισαχθεί

V: η διαφορά όγκου κατά την εισαγωγή του τσιμέντου

5.8. Προσδιορισμός Ειδικής Επιφάνειας Κατά Blaine

Η μέτρηση της ειδικής επιφάνειας πραγματοποιείται σύμφωνα με το πρότυπο ΕΛΟΤ ΕΝ 196-6 (2000), και αφορά τον προσδιορισμό λεπτότητας του υλικού. Η λεπτότητα της άλεσης χαρακτηρίζεται από την ειδική επιφάνεια, δηλαδή το συνολικό εμβαδό σε cm² της επιφάνειας των κόκκων ενός γραμμαρίου τσιμέντο, το οποίο υπολογίζεται σε cm²/g. Η ειδική επιφάνεια των συμβατικών τσιμέντων λαμβάνει τιμές από 2.500 - 5.000 cm²/g.

Η συσκευή αεροδιαπερατότητας Blaine δίνει την δυνατότητα διέλευσης καθορισμένης ποσότητας αέρα από μια κλίνη υλικού, καθορισμένων διαστάσεων και πορώδους. Από μια τέτοια κλίνη διέρχεται μια ορισμένη ποσότητα αέρα και μετριέται ο χρόνος διέλευσής του. Με την μέθοδο Blaine δύναται να μετρηθεί πόσο λεπτόκοκκο παρουσιάζεται προς εξέταση υλικό ή τσιμέντο, και κατ' επέκταση πόσο μεγαλύτερη ειδική επιφάνεια καλύπτει. Ανάλογα με το υλικό του οποίου μετρείται η λεπτότητα, γίνεται και η βαθμονόμηση της συσκευής σύμφωνα με το πρότυπο υλικό αναφοράς. Για τον υπολογισμό της ειδικής επιφάνειας είναι απαραίτητος ο υπολογισμός του ειδικού βάρους του υλικού μέτρησης, όπως αυτός περιεγράφηκε παραπάνω (Ουσταδάκης, 2014).

Η πειραματική διάταξη της μεθόδου είναι η εξής:



Εικόνα 5.21: Πειραματική διάταξη Μεθόδου Blaine



Εικόνα 5.22: Πειραματική διάταξη Μεθόδου Blaine

Αρχικά, στην κυψελίδα διαπερατότητας (1) εισάχθηκε ο στρογγυλός, διάτρητος δίσκος (2) έτσι ώστε να κάτσει στο δάπεδό της. Έπειτα με τη βοήθεια μιας ράβδου, τοποθετήθηκε ένα στρογγυλό φίλτρο, ώστε με την τοποθέτηση του υλικού, το ίδιο να μην διαφύγει από τις τρύπες του δίσκου. Ζυγίστηκαν 2.9021 g υλικού και στη συνέχεια τοποθετήθηκαν μέσα στην κυψελίδα, μέσω ενός πλαστικού χωνιού. Μετά την τροφοδότηση του υλικού, τοποθετήθηκε ξανά ένα στρογγυλό, χάρτινο φίλτρο και με το έμβολο (3) πιέστηκε προσεχτικά το υλικό, μέχρι να ακουστεί ο μεταλλικός χαρακτηριστικός ήχος. Στη συνέχεια, η κυψελίδα διαπερατότητας στερεώθηκε στην κωνική υποδοχή (4), η οποία βρίσκεται πάνω από το μανόμετρο (5). Πιέστηκε το πουάρ (6), και στη συνέχεια αφέθηκε ελαφρά, μέχρις ότου το υγρό του μανομέτρου να φτάσει στην πάνω επιθυμητή χαραγή (8), όπου και ανοίχθηκε η κάθετη βαλβίδα (7). Από εκείνη τη στιγμή, ξεκίνησε η χρονομέτρηση του υγρού του μανομέτρου, δηλαδή πόσο χρονικό διάστημα χρειάζεται για να περάσει από την πρώτη χαραγή, στη δεύτερη (8). Η μεταβολή του όγκου υπολογίζεται με τη βοήθεια υδραργύρου, που πληρώνει την κλίνη με το εκάστοτε υλικό. Στην ουσία ο όγκος του υδραργύρου που καταλαμβάνεται από τη μάζα του υλικού, παρουσιάζει τη μεταβολή του όγκου του. Για τον υπολογισμό του Blaine, χρησιμοποιείται η παρακάτω σχέση:

$$\sqrt{t} \times \chi = A\rho \iota \theta \mu \delta \varsigma \ Blaine \tag{17}$$

Όπου:

χ: αριθμός που αλλάζει κάθε φορά ανάλογα το μηχάνημα που χρησιμοποιείται και εξαρτάται από την θερμοκρασία που λήφθηκε η μέτρηση, την πυκνότητα και το βάρος του δείγματος t: ο χρόνος που χρειάστηκε το υγρό του μανομέτρου να φτάσει από την πρώτη χαραγή στη δεύτερη

Η μέτρηση της ειδικής επιφάνειας πραγματοποιήθηκε για κάθε ένα από τα τρία δείγματα (co-grinding τσιμέντο, separate grinding clinker-gypsum και separate grinding calcined clay-limestone) ξεχωριστά.

5.9. Προσδιορισμός Μηχανικών Αντοχών

5.9.1. Γενικά

Οι μηχανικές αντοχές των δοκιμίων προσδιορίζονται βάσει προτύπου, του ΕΝ 196-1:2016. Η διαδικασία περιλαμβάνει την προετοιμασία του τσιμεντοκονιάματος, την προετοιμασία και τη συντήρηση των δοκιμίων και τέλος τη μέτρηση των θλιπτικών αντοχών. Η μέθοδος αυτή καθορίζει τρόπο προσδιορισμού αντοχών πλαστικών κονιαμάτων τσιμέντου σε θλίψη και κάμψη.

5.9.2. Δοκιμές

Το τσιμεντοκονίαμα παράχθηκε με δεδομένη σύσταση, βάσει του προτύπου. Συγκεκριμένα, στα τέσσερα μέρη, το ένα μέρος του τσιμεντοκονιάματος αποτελούνταν από τσιμέντο και τα τρία υπόλοιπα μέρη, από στεγνή άμμο πιστοποιημένη βάσει του προτύπου. Επίσης, χρησιμοποιήθηκε μισό μέρος πόσιμου νερού, με αναλογία: λόγος νερό / τσιμέντο = 0,5.



Εικόνα 5.23: Η πρότυπη άμμος είναι φυσική, στρογγυλεμένη, πυριτική άμμος.

Ο έλεγχος διεξάχθηκε σε παρτίδες δοκιμίων, με κάθε παρτίδα να αποτελείται από 3 δοκίμια. Για κάθε δοκίμιο αναμίχθηκαν 450g \pm 2g τσιμέντο, 1350g \pm 5g άμμος και 225g \pm 1g νερό.

Τα τρία συστατικά ομογενοποιήθηκαν και στη συνέχεια πραγματοποιήθηκε μηχανική ανάμιξη σε μικρή ταχύτητα για 30sec. Μέχρις ότου συμπληρώθηκε το 1min, προστέθηκε επίσης σταδιακά η συνολική ποσότητα της άμμου. Η ανάμιξη συνεχίστηκε για ακόμη 30sec, ενώ η ταχύτητα αυξήθηκε. Το μίγμα στη συνέχεια αφέθηκε σε ηρεμία για 90sec, ενώ για τα επόμενα 15sec απομακρύνθηκε το επικολλημένο μίγμα των τοιχωμάτων του δοχείου. Τέλος, αναμείχθηκε εκ νέου το κονίαμα για 1min (Κεχαγιά, 2020).



Εικόνα 5.24: Μηχανική ανάμειξη νερού, τσιμέντου και άμμου. 83

Μετά την παρασκευή του, το τσιμεντοκονίαμα οδηγήθηκε ειδικά καλούπια (μήτρες), όπου βάσει προτύπου, η διάσταση των δύο ακμών τους ήταν 40mm και η διάσταση του μήκους 160mm. Το υλικό αποχύθηκε στα καλούπια, συμπυκνώθηκε και διαμορφώθηκε η επιφάνειά του με μεταλλικό έλασμα.



Εικόνα 5.25: Συσκευή συμπύκνωσης τσιμεντοκονιάματος με κρούση



Εικόνες 5.26, 5.27: Το τσιμεντοκονίαμα στις μήτρες μετά την διαδικασία συμπύκνωσης (αριστερά). Διαμόρφωση επιφάνειας τσιμεντοκονιάματος με μεταλλικό έλασμα (δεξιά).

Τα δοκίμια απομακρύνθηκαν από τα καλούπια μετά την πάροδο 24hr. Εμβαπτίστηκαν μέσα σε νερό σταθερής θερμοκρασίας στους 20°C, από το οποίο εξήλθαν 15min πριν υποβληθούν στη δοκιμή θλιπτικών αντοχών.



Εικόνα 5.28: Τοποθέτηση δοκιμίων σε νερό σταθερής θερμοκρασίας στους 20°C

Σύμφωνα με το πρότυπο, πραγματοποιήθηκαν δοκιμές στις δύο (2) και επτά (7) ημέρες για την εύρεση των πρώιμων αντοχών και στις είκοσι οκτώ (28) για τις τυπικές αντοχές (Προεδρικό διάταγμα 244/80 - Άρθρο 7). Για τον προσδιορισμό της θλιπτικής αντοχής σε κάθε τυπική ημέρα αντοχών (2η -7η – 28η ημέρα) χρειάστηκε και από μία παρτίδα τριών δοκιμίων. Στην αρχή, κάθε δοκίμιο χωρίστηκε στα δύο με άσκηση καμπτικών δυνάμεων, με σκοπό το κάθε μισό δοκίμιο που προέκυψε, να υποβληθεί σε θλίψη.



Εικόνα 5.29: Πρότυπη μηχανή ελέγχου της αντοχής σε κάμψη

Το κάθε μισό δοκίμιο που λήφθηκε από την δοκιμή κάμψης, μεταφέρθηκε στην πρότυπη συσκευή προσδιορισμού των μηχανικών αντοχών σε θλίψη, όπου υποβλήθηκε σε σταθερά αυξανόμενη θλίψη μέχρι να επιτευχθεί η θραύση του υλικού. Το αποτέλεσμα της αντοχής σε θλίψη προέκυψε ως ο μέσος όρος των τιμών των μισών πρισμάτων.

Ο ρυθμός αύξησης της θλιπτικής δύναμης είναι τα 2400 ± 200 N/s. Η θλιπτική αντοχή (Rc) δίνεται από τον τύπο:

$$Rc = \frac{Fc}{A} = \frac{Fc}{40*40} = \frac{Fc}{1600}$$
(18)

Όπου:

Fc: Η max θλιπτική δύναμη στο σημείο θραύσης (N)

A: Το εμβαδόν επιφανείας δοκιμίου (40mm x 40mm)



Εικόνα 5.30: Πρότυπη συσκευή προσδιορισμού των μηχανικών αντοχών σε θλίψη

5.10. Προσδιορισμός Χρόνων Πήξης - Νερού Κανονικής Πλαστικότητας

5.10.1. Γενικά

Ως πήξη ορίζεται η απόκτηση στερεοποιημένης μορφής των κονιαμάτων τσιμέντου σε ορισμένο διάστημα μετά την ενυδάτωση του τσιμέντου. Μετά την πήξη, το κονίαμα χάνει την πλαστικότητα του και μετατρέπεται σε ένα σκληρό και άκαμπτο υλικό.

Η πήξη διακρίνεται σε δύο χρόνους, στον αρχικό και στον τελικό χρόνο πήξης. Ως αρχικός, ορίζεται ο χρόνος κατά τον οποίο το κονίαμα αρχίζει να αποκτά στερεή μορφή και χάνει την πλαστικότητα του. Ο τελικός χρόνος πήξης, καθορίζει την τελική πήξη και στερεοποίηση του κονιάματος. Κάθε κατηγορία αντοχής τσιμέντου έχει διαφορετικό χρόνο αρχής πήξης.

Οι χρόνοι πήξης κονιαμάτων και της ποσότητας του νερού κανονικής πλαστικότητας, προσδιορίζονται μέσω δοκιμών διείσδυσης με συσκευές Vicat και Gillmore. Ως νερό κανονικής πλαστικότητας, ορίζεται το νερό το οποίο απαιτείται στην παραγωγή του τσιμεντοπολτού, έως ότου ο ίδιος να αποκτήσει την τελική στερεοποιημένη μορφή του. Η δοκιμή διεξάγεται σύμφωνα με το πρότυπο ΕΝ 196-3:2016-TC.

Συγκεκριμένα, η δοκιμή βασίζεται στη βύθιση μίας βελόνας στον τσιμεντοπολτό, όπου καταμετρείται ο χρόνος που απαιτείται για τη βύθιση αυτής μέχρι την τιμή που καθορίζεται από το πρότυπο. Η πειραματική διαδικασία περιλαμβάνει αρχικά την προετοιμασία του τσιμεντοπολτού, την προετοιμασία των δοκιμίων και τέλος τη μέτρηση των χρόνων πήξης και του νερού κανονικής πλαστικότητας (Προεδρικό διάταγμα 244/80 - Άρθρο 7).

5.10.2. Δοκιμές

Πραγματοποιήθηκαν δοκιμές για τα δύο εξεταζόμενα τσιμέντα, δηλαδή για το ένα τσιμέντο που προέκυψε από συν-άλεση (co-grinding: κλίνκερ, γύψος, ασβεστόλιθος και calcined clay), και για το δεύτερο τσιμέντο το οποίο προέκυψε από την ανάμειξη δύο ξεχωριστών αλέσεων (separate grinding: κλίνκερ-γύψος και calcined clay-ασβεστόλιθος).

Για την προετοιμασία του εκάστοτε τσιμεντοπολτού, ζυγίστηκαν 500g του αντίστοιχου τσιμέντου και νερό ποσότητας 125 g. Στο δοχείο ανάμιξης τοποθετήθηκε το νερό και στη συνέχεια προστέθηκε το τσιμέντο σταδιακά, με την προσθήκη να διαρκεί από 5sec έως 20sec. Ο χρόνος κατά τον οποίο ολοκληρώθηκε η προσθήκη του τσιμέντου στο νερό, ορίστηκε ως ο χρόνος μηδέν, δηλαδή το σημείο αναφοράς της δοκιμής.

Στη συνέχεια το μίγμα αναμείχθηκε μηχανικά σε χαμηλή ταχύτητα για 90 sec. Η λειτουργία του αναμικτήρα διακόπηκε για 15 sec, κατά την διάρκεια των οποίων ξύθηκε, με ελαστική ξύστρα, ο τσιμεντοπολτός που είχε κολλήσει στα τοιχώματα και στον πυθμένα, ώστε να μεταφερθεί στη ζώνη αναμίξεως. Η ανάμιξη του τσιμεντοπολτού συνεχίστηκε με την υψηλή ταχύτητα για άλλα 90 sec. Με το πέρας της ανάμιξης, ο τσιμεντοπολτός, μεταφέρθηκε αμέσως σε ειδικό καλούπι, την κολουροκωνική μήτρα, της οποίας η πλάκα στηρίξεως είχε λιπανθεί ελαφρά. Το καλούπι πληρώθηκε καλά με το υλικό, χωρίς κρούσεις και δόνηση. Στη συνέχεια αφαιρέθηκε το περίσσευμα του με μυστρί, μετακινούμενο πριονωτά πάνω στα χείλη της μήτρας, ώστε να επιτευχθεί λεία επιφάνεια.

Για την μέτρηση των χρόνων πήξης και του νερού κανονικής πλαστικότητας, χρησιμοποιήθηκε η συσκευή Vicat.

Η συσκευή Vicat αποτελείται από ένα πλαίσιο που φέρει δυο δακτυλίους, μέσα στους οποίους κινείται κατακόρυφα και χωρίς τριβές ένας χαλύβδινος κύλινδρος. Στο άνω μέρος του κυλίνδρου προσαρμόζεται ένας δίσκος, που μπορεί να δέχεται πρόσθετα βάρη, για τη

διόρθωση του συνολικού βάρους του κυλίνδρου. Στο κάτω άκρο του κυλίνδρου μπορούν να προσαρμόζονται το έμβολο της κανονικής συνεκτικότητας και οι βελόνες Vicat. Στον κύλινδρο είναι προσαρμοσμένος δείκτης, που κινείται μπροστά από κατακόρυφη κλίμακα. Σ' αυτή γίνεται απ' ευθείας ανάγνωση σε mm της αποστάσεως ανάμεσα στο κατώτερο άκρο του εμβόλου συνεκτικότητας ή της βελόνας Vicat και της πλάκας στηρίξεως του κολουροκωνικού δακτυλίου. Το έμβολο εισχωρεί στη μάζα του πολτού και η σύσταση του πολτού είναι τέτοια που επιτρέπει το έμβολο να εισέρχεται στη μάζα του απέχοντας 6mm από την κάτω γυάλινη επιφάνεια. Το τμήμα της συσκευής που κινείται, έχει βάρος 300g σύμφωνα με την πρότυπη δοκιμή (Μοροπούλου και Λαμπρόπουλος, 2014).



Εικόνα 5.31: Συσκευή Vicat



Εικόνα 5.32: Συσκευή Vicat

5.10.3. Δοκιμή συνεκτικότητας

Η συσκευή Vicat ρυθμίστηκε από πριν, ώστε ο δείκτης να είναι στο μηδέν, όταν το έμβολο κανονικής συνεκτικότητας ακουμπά στην πλάκα στηρίξεως της κολουροκωνικής μήτρας. Το έμβολο της δοκιμής, βάσει προτύπου, είναι κατασκευασμένο από ανοξείδωτο λείο μέταλλο, σε μορφή τέλειου κυλίνδρου, και έχει ενεργό μήκος 50 ± 1 mm και διάμετρο 10 ± 0.05 mm.

Η γεμάτη με τσιμεντοπολτό κολουροκωνική μήτρα τοποθετήθηκε αμέσως στη συσκευή Vicat κάτω από το έμβολο, έτσι που ο άξονάς του να περνάει από τα κέντρα των βάσεων της μήτρας. Στη συνέχεια, το έμβολο αφέθηκε να κατέβει κατακόρυφα και ακινητοποιήθηκε, όταν ήρθε σε επαφή με την επιφάνεια του τσιμεντοπολτού. Αφού πέρασαν 5 min από το χρόνο μηδέν, απελευθερώθηκε γρήγορα το έμβολο και βυθίστηκε στον τσιμεντοπολτό, χωρίς αρχική ταχύτητα η επιτάχυνση, με την επίδραση μόνο του βάρους του κινητού μέρους της συσκευής Vicat (300 ± 1 g).

Μετά από 30 sec, διαβάστηκε στην κλίμακα η απόσταση του κάτω άκρου του εμβόλου από την πλάκα στηρίξεως και καταγράφηκε μαζί με την αντίστοιχη ποσότητα νερού στα 100 μέρη μάζας του τσιμέντου. Η δοκιμή επαναλήφθηκε με κονιάματα διαφορετικής ποσότητας νερού, με σκοπό την εύρεση ενός μίγματος, στο οποίο το έμβολο θα διεισδύσει 6mm ±1mm απόκλιση.

Ως κανονικός τσιμεντοπολτός, ορίζεται ο τσιμεντοπολτός, που κατά τη δοκιμή συνεκτικότητας, δίνει απόσταση εμβόλου πλάκας στηρίξεως 6 ± 1 mm. Η αντίστοιχη ποσότητα νερού στα 100 μέρη μάζας τσιμέντου, είναι το νερό της κανονικής συνεκτικότητας.

5.10.4. Προσδιορισμός του χρόνου πήξεως τσιμέντου

Οι κολουροκωνικές μήτρες γεμίστηκαν με κανονικό τσιμεντοπολτό και επιπεδώθηκαν. Στη συνέχεια, οι γεμισμένες κολουροκωνικές μήτρες τοποθετήθηκαν στο χώρο συντηρήσεως και διατηρήθηκαν εκεί μέχρι τέλους της όλης δοκιμής, στα νεκρά στάδια των δοκιμών.

5.10.5 Προσδιορισμός αρχής πήξεως

Στη συσκευή Vicat, τοποθετήθηκε η βελόνα αρχής πήξεως, και ρυθμίζεται η συσκευή, ώστε ο δείκτης να είναι στο μηδέν, όταν η βελόνα ακουμπά στην πλάκα στηρίξεως της κολουροκωνικής μήτρας. Η βελόνα αρχής πήξεως, είναι κατασκευασμένη από ανοξείδωτο λείο χάλυβα, σε μορφή τέλειου κυλίνδρου, που έχει ενεργό μήκος 50 ± 1 mm και διάμετρο 1.13 ± 0.05 mm (διατομής 1 mm²).

Στον κατάλληλο χρόνο μεταφέρθηκε η γεμισμένη κολουροκωνική μήτρα στη συσκευή VICAT, κάτω από τη βελόνα αρχής πήξεως. Η βελόνα αρχής πήξεως αφέθηκε να κατέβει σιγά - σιγά και να έλθει σε επαφή με την επιφάνεια του τσιμεντοπολτού, όπου και ακινητοποιήθηκε για λίγο. Από τη θέση αυτή και χωρίς αρχική ταχύτητα ή επιτάχυνση με την επίδραση μόνο του βάρους του κινητού μέρους της συσκευής, η βελόνα αφέθηκε να βυθισθεί κατακόρυφα στον τσιμεντοπολτό. Μετά από 30 sec διαβάστηκε στην κλίμακα και καταγράφεται η απόσταση του κάτω άκρου της βελόνας από την πλάκα στηρίξεως.

παρασκευής του κανονικού τσιμεντοπολτού. Αμέσως μετά τη δοκιμή καθαρίστηκε η βελόνα Vicat.

Στη συνέχεια επαναλήφθηκαν οι δοκιμές με την προηγούμενη διαδικασία, στην ίδια μήτρα, σε θέσεις που απέχουν από τα τοιχώματα και προηγούμενες βυθίσεις τουλάχιστον 10 mm. Οι δοκιμές αυτές γίνονταν κατά μικρά χρονικά διαστήματα (15 min), που μίκραιναν όσο πλησιάζουν οι ενδείξεις αρχής πήξεως. Ο χρόνος που πέρασε από τον χρόνο μηδέν της παρασκευής του κανονικού τσιμεντοπολτού μέχρι τη στιγμή της δοκιμής, που η απόσταση του κάτω άκρου της βελόνας από την πλάκα στηρίξεως είναι 5 ± 1 mm, είναι ο χρόνος αρχής πήξεως και καταγράφηκε στρογγυλεμένος στο πλησιέστερο πεντάλεπτο.

5.10.6. Προσδιορισμός τέλους πήξεως.

Στη συσκευή VICAT τοποθετήθηκε η βελόνα τέλους πήξεως. Η εν λόγω βελόνα είναι κατασκευασμένη, όπως και η βελόνα αρχής πήξεως με τη μόνη διαφορά ότι, στο κάτω μέρος της, είναι προσαρμοσμένος δακτύλιος για την εύκολη και σωστή παρατήρηση μικρών βυθίσεων της βελόνας.

Μετά τη δοκιμή αρχής πήξεως αναποδογυρίστηκε ο κολουροκωνικός δακτύλιος με τον τσιμεντοπολτό πάνω στην πλάκα στηρίξεως του. Οι δοκιμές για το τέλος πήξεως έγιναν στη νέα άνω επιφάνεια του τσιμεντοπολτού και σε χρονικά διαστήματα σχετικά μεγάλα (30 min), που μίκραιναν, όσο ο έλεγχος πλησίαζε στο τέλος πήξεως.

Μεταφέρθηκε ο κολουροκωνικός δακτύλιος με τη βάση στηρίξεως στη συσκευή VICAT, κάτω από τη βελόνα τέλους πήξεως. Η βελόνα αφέθηκε να κατέβει ελαφρά και να έλθει σε επαφή με την επιφάνεια του τσιμεντοπολτού. Από τη θέση αυτή και χωρίς αρχική ταχύτητα ή επιτάχυνση, με την επίδραση μόνο του βάρους του κινητού μέρους της συσκευής VICAT αφέθηκε η βελόνα να βυθιστεί κατακόρυφα. Η διαδικασία αυτή επαναλήφθηκε μέχρι εκείνη τη δοκιμή, που η βελόνα βυθίστηκε μέσα στον τσιμεντοπολτό 0.5 mm. Αυτό επιβεβαιώθηκε όταν για πρώτη φορά ο δακτύλιος δεν άφησε σημάδι πάνω στην επιφάνεια του τσιμεντοπολτού.

Ο χρόνος που πέρασε από το χρόνο μηδέν της παρασκευής του κανονικού τσιμεντοπολτού, μέχρι τη στιγμή, που η βελόνα βυθίζεται στον τσιμεντοπολτό 0.5 mm, είναι ο χρόνος τέλους πήξεως και καταγράφηκε στρογγυλεμένος στο πλησιέστερο δεκάλεπτο.

5.11. Δοκιμή εξάπλωσης

Η δοκιμή εξάπλωσης (flow table) πραγματοποιείται για τον προσδιορισμό της συνεκτικότητας και της εργασιμότητας του τσιμεντοκονιάματος (Prusty et al., 2016).

Η δοκιμή έλαβε χώρα με βάση τον κανονισμό της ASTM για τον υπολογισμό της εξάπλωσης σε τσιμεντοκονίαμα (ASTM C230/C230M-08 Standard Specification for Flow Table in Tests of Hydraulic Cement και ASTM C1437 – 07 Standard Test Method for Flow of Hydraulic Cement Mortar). Η εξάπλωση ως μέτρο εργασιμότητας εκφράζεται με τη μέση διάμετρο σε cm που αποκτά μια κωνική στήλη νωπού κονιάματος, η οποία μορφώνεται επάνω στην τράπεζα εξάπλωσης (255 ± 2.5 mm).

Συγκεκριμένα, ο τσιμεντοπολτός τοποθετήθηκε σε μια κωνική μήτρα, που είχε ύψος 50 ± 0.5 mm, η διάμετρος στο άνω άνοιγμα ήταν 70 ± 0.5 mm, και η διάμετρος του ανοίγματος στον πυθμένα ήταν 100 ± 0.5 mm.



Εικόνα 5.33: Τοποθέτηση τσιμεντοπολτού στην κατάλληλη κωνική μήτρα

Όταν το μείγμα παρέμεινε μέσα στον κωνικό δακτύλιο για 1 λεπτό, αφαιρέθηκε ο δακτύλιος και εκτελέστηκε ορισμένος αριθμός αναπηδήσεων της τράπεζας. Πραγματοποιήθηκαν 25 χτυπήματα σε διάρκεια 15 δευτερολέπτων.



Εικόνα 5.34: Αφαίρεση κωνικής μήτρας και έναρξη κτυπημάτων από την παλλόμενη τράπεζα.

Το μείγμα μετά τα κτυπήματα εξαπλώθηκε και απέκτησε κυκλικό σχήμα. Στη συνέχεια, μετρήθηκε η διάμετρός του, και κρίθηκε, έτσι, αν το μείγμα έχει σωστή ποσότητα νερού ή όχι.



Εικόνα 5.35: Κυκλικό σχήμα του τσιμεντοπολτού μετά το πέρας των κτυπημάτων. Μέτρηση της διαμέτρου.

Η εξάπλωση ως ποσοστό εκφράζεται ως εξής:

$$flow = \frac{\tau \epsilon \lambda \iota \kappa \eta \, \delta \iota \dot{\alpha} \mu \epsilon \tau \rho o \varsigma}{\alpha \rho \chi \iota \kappa \eta \, \delta \iota \dot{\alpha} \mu \epsilon \tau \rho o \varsigma} * 100\%$$
(18)
94

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6: ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΑΚΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

6.1. Προσδιορισμός υγρασίας

Η περιεχόμενη υγρασία των δειγμάτων υπολογίστηκε από τη διαφορά του βάρους τους, πριν και μετά την ξήρανση στον φούρνο. Τα αποτελέσματα της υγρασίας των υλικών παρουσιάζονται στον ακόλουθο Πίνακα 6.1.:

Ποσοστιαία περιεχόμενη υγρασία (%)		
Γύψος	10.10	
Ασβεστόλιθος	1.06	
Calcined clay	0.23	

Πίνακας 6.1: Περιεχόμενη υγρασία δειγμάτων

6.2. Κοκκομετρική Ανάλυση Κλίνκερ

Στην παρούσα διπλωματική εργασία, η παρουσίαση των αποτελεσμάτων από μια διαδικασία ταξινόμησης, γίνεται με την συνάρτηση των Rosin και Rammler, η οποία είναι μια εξίσωση κατανομής που συσχετίζει το μέγεθος των τεμαχίων (ή κάποια συνάρτησή του) με το βάρος (ή κάποια συνάρτησή του). Η εξίσωση έχει την μορφή:

$$R = 100e^{\left[-\left(\frac{x}{k}\right)^n\right]} \tag{19}$$

Όπου:

R: το αθροιστικό (%) παραμένον σε κόσκινο ανοίγματος x

k, n σταθερές, χαρακτηριστικές του υλικού

Αν είναι γνωστές οι τιμές των k και n για ένα ορισμένο υλικό, για το οποίο μπορεί να εφαρμοστεί η εξίσωση των Rosin - Rammler, τότε η κατανομή μεγέθους είναι πλήρως καθορισμένη.

Η εξ. (19) μπορεί να τακτοποιηθεί με τον παρακάτω μορφή:

$$\ln\left[\ln\left(\frac{100}{R}\right)\right] = n * \ln(x) - n * \ln(k)$$
(20)

Από την εξ. (2) προκύπτει ότι το *n* είναι η κλίση της γραμμής $\ln \left[\ln \left(\frac{100}{R} \right) \right]$ ως προς $\ln(x)$ και ότι η τομή της γραμμής με τον άξονα των τεταγμένων ισούται με τ $n * \ln(k)$. Αν στην τελευταία τεθεί x = k, τότε προκύπτει:

$$R = 100e^{[-(1)^n]} = \frac{100}{e} = 36.8\%$$
(21)

Αυτό σημαίνει ότι η σταθερά k (συντελεστής μεγέθους της κατανομής) είναι το άνοιγμα της βροχίδας που θα συγκρατήσει το 36.8% του δείγματος. Η τιμή του n (κλίση της ευθείας) ονομάζεται συντελεστής ομοιομορφίας της κατανομής, αντιστοιχεί στην εφαπτομένη της γωνίας a που σχηματίζει η ευθεία με τον οριζόντιο άξονα και περιγράφει την ομοιομορφία του υλικού. Η γραφική παράσταση της συνάρτησης απλοποιείται με τη χρήση του ειδικού λογαριθμικού διαγράμματος Rosin – Rammler (Τσακίρη, 2012).

Η κοκκομετρική ανάλυση του κλίνκερ έγινε σε δείγμα πρωτογενούς κλίνκερ που στάλθηκε από την εταιρεία ΤΙΤΑΝ Α.Ε. και προέκυψε από δειγματοληψία με δειγματολήπτη Jones. Η κοσκίνιση πραγματοποιήθηκε στην ηλεκτρική εργαστηριακή μηχανή κοσκίνισης με διάρκεια 10 min και τα μεγέθη (ανοίγματα) των κοσκίνων (σε mm) που χρησιμοποιήθηκαν ήταν τα ακόλουθα: 25.4, 19.5, 9.5, 8, 4, 1.7, 1.18 και 0.6.

Υπολογίστηκε το βάρος κάθε κοκκομετρικού κλάσματος και το επί τοις εκατό ποσοστό του ως προς το συνολικό βάρος του δείγματος, το αθροιστικό % παραμένον βάρος σε κάθε επόμενο κόσκινο και το αθροιστικό % διερχόμενο βάρος από κάθε κόσκινο. Τα αποτελέσματα της κοκκομετρικής ανάλυσης της αρχικής τροφοδοσίας παρουσιάζονται στον Πίνακα 6.1. Από τα δεδομένα του Πίνακα 6.2.., κατασκευάστηκε του ειδικού τύπου διάγραμμα Rosin – Rammler (Διάγραμμα 6.1.).

Μέγεθος	Βάρος	Κλασματικό	Αθροιστικό Βάρος	Αθροιστικό Βάρος
(mm)	Υλικού (g)	Βάρος Υλικού (%)	Παραμένοντος (%)	Διερχομένου (%)
+25.40	56.90	2.98	2.98	
-25.4 + 19.5	89.20	4.67	7.65	97.02
-19.5 + 9.5	374.50	19.61	27.26	92.35
-9.5 + 8	91.20	4.78	32.04	72.74
-8+4	410.70	21.51	53.55	67.96
-4 + 1.7	360.90	18.90	72.45	46.45
-1.7 + 1.18	116.00	6.07	78.52	27.55
-1.18 + 0.6	194.40	10.18	88.70	21.48
-0.60	215.70	11.30	100.00	11.30
Σύνολο	1909.5	100		

Πίνακας 6.2. : Κοκκομετρική ανάλυση αρχικής τροφοδοσίας κλίνκερ

ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ R-R



Διάγραμμα 6.1.: Απεικόνιση της κοκκομετρικής ανάλυσης του κλίνκερ αρχικής τροφοδοσίας, σε

διάγραμμα R-R

6.3. Δοκιμή Μπλε του Μεθυλενίου

Η επιτυχής «δοκιμή της κηλίδας» και η δημιουργία στεφάνης 1 mm, πραγματοποιήθηκε μετά την προσθήκη 30 ml χρωστικού διαλύματος.

Σύμφωνα με την εξ. (6), η τιμή του μπλε του μεθυλενίου υπολογίζεται ως:

$$MB_f = \frac{30}{30} * 10 = 10$$

Σύμφωνα με τις διεθνείς προδιαγραφές, όπως αυτές παρουσιάζονται στον Πίνακα 5.1., η τιμή του μεθυλενίου που υπολογίστηκε για το δείγμα limestone αποδίδει την ιδιαίτερα υψηλή του περιεκτικότητα σε αργιλικά ορυκτά.

6.4.Δείκτης Έργου Bond

6.4.1. Δείκτης Έργου Bond Κλίνκερ

<u>Ι. Υπολογισμός του φαινόμενου ειδικού βάρους (φ.ε.β.) και της ελάχιστης αναγκαίας</u> ποσότητας δείγματος δοκιμών.

Το φ.ε.β. δείγματος ήταν:

M/700 = 1.8 g/cm³ ή kg/lt, (όπου M = 1266.2 g η μάζα θραυσμένου υλικού όγκου 700 cm³).

Οπότε, η ελάχιστη απαιτούμενη ποσότητα δείγματος για τον προσδιορισμό του δείκτη έργου Bond υπολογίστηκε:

$$2*(700 \text{ cm}^3)*1.8 \text{ g/cm}^3 = 2520 \text{ g Kal}$$

R = $(2.5/3.5)*1266.2 = 904.4 \text{ g}$,

Οπότε, συνολικό υπερμέγεθος (+90 μm) 2R = 1808.84 g (δύο δείγματα).

U= (1/3.5) * 1266.2 = 361.77 g

M = R + U = 904.42 + 361.77 = 1266.19 g (Τροφοδοσία πρώτης δοκιμής άλεσης)

<u>ΙΙ. Υπολογισμός του δείκτη έργου Bond</u>

Η κοκκομετρική ανάλυση της τροφοδοσίας του δείγματος μετά από τη θραύση του υπερμεγέθους σε μέγεθος -3.327 mm δίνεται στον Πίνακα 6.3. και στο Διάγραμμα 6.2..

Επίσης, η κοκκομετρική ανάλυση των προϊόντων της δοκιμής Bond (άλεση δείγματος M) δίνεται στον Πίνακα 6.4. και Διάγραμμα 6.3.

		Κλασματικό	Αθροιστικό Βάρος	Αθροιστικό Βάρος
Μέγεθος (mm)	Βάρος Υλικού (gr)	Βάρος Υλικού (%)	Παραμένοντος (%)	Διερχομένου (%)
-3.327+2.36	233.7	18.47	18.47	
-2.36+1.68	183.20	14.48	32.95	81.53
-1.68+1.18	156.50	12.37	45.32	67.05
-1.18+0.85	105.70	8.36	53.68	54.68
-0.85+0.6	86.60	6.85	60.52	46.32
-0.6+05	39.40	3.11	63.64	39.48
-0.5+0.3	80.60	6.37	70.01	36.36
-0.3+0.212	45.90	3.63	73.64	29.99
-0.18+0.15	9.50	0.75	74.39	26.36
-0.15+0.106	55.80	4.41	78.80	25.61
-0.106+0.09	110.20	8.71	87.51	21.20
-0.09	158.00	12.49		12.49
Σύνολο	1265.10	100.00		

Πίνακας 6.3.: Κοκκομετρική ανάλυση αντιπροσωπευτικού (θραυσμένου) δείγματος της τροφοδοσίας για τη δοκιμή Bond

ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ R-R



Διάγραμμα 6.2.: Απεικόνιση της κοκκομετρικής ανάλυσης του υλικού τροφοδοσίας σε διάγραμμα Rosin-Rammler για τον προσδιορισμό του F.

Πίνακας 6.4.: Κοκκομετρική ανάλυση του προϊόντος μετά τη λειοτρίβησή του (προϊόν δοκιμής Bond).

Μέγεθος (mm)	Βάρος Υλικού (g)	Κλασματικό Βάρος Υλικού (%)	Αθροιστικό Βάρος Παραμένοντος (%)	Αθροιστικό Βάρος Διερχομένου (%)
-3.327+2.36	89	7.05	7.05	
-2.36+1.68	50.50	4.00	11.04	92.95
-1.68+1.18	45.20	3.58	14.62	88.96
-1.18+0.85	23.50	1.86	16.48	85.38
-0.85+0.6	35.00	2.77	19.25	83.52

-0.6+05	26.30	2.08	21.34	80.75
-0.5+0.3	159.70	12.64	33.98	78.66
-0.3+0.212	135.70	10.74	44.72	66.02
-0.18+0.15	38.80	3.07	47.80	55.28
-0.15+0.106	142.00	11.24	59.04	52.20
-0.106+0.09	157.40	12.46	71.50	40.96
-0.09+0.045	70.00	5.54	77.04	28.50
-0.045	290.00	22.96		22.96
Σύνολο	1263.10	100.00		



Διάγραμμα 6.3.. Απεικόνιση της κοκκομετρικής ανάλυσης του προϊόντος λειοτρίβησης του μύλου Bond σε διάγραμμα Rosin-Rammler για τον προσδιορισμό του P.

Από όλη τη διαδικασία προέκυψαν τα εξής:

 $R_0=1110.2 \text{ g}, -0.09 \text{ mm} (-90 \text{ }\mu\text{m}) = 158 \text{ g}, \text{ ev} \text{ }\omega \text{ }R = 906.72 \text{ g}, -0.09 \text{ mm} = 290 \text{ g}.$

To k υπολογίστηκε από την εξ. (12) ως: k = 0.6899.

Και από την εξ.(12), υπολογίστηκε ο απαιτούμενος αριθμός περιστροφών του μύλου Bond για επίτευξη κυκλοφορούντος φορτίου 250% ως: Nc ≈ 287 περιστροφές

Επιπλέον:

Βάρος υπομεγέθους -90 μm στο προϊόν λειοτρίβησης = 260 g

Βάρος περιεχομένου υπομεγέθους -90 μm στην τροφοδοσία του μύλου = 158g

Βάρος παραχθέντος υπομεγέθους -90 μm (καθαρό) = 260-158 = 102g

Αριθμός περιστροφών μύλου Nc = 287

Σύμφωνα με την εξ. (14), η μάζα του λεπτομερούς υλικού (-90 μm) που παράγεται ανά περιστροφή (g/rev) του μύλου Bond, προέκυψε: G = 0.75 g/rev

Εφαρμόζοντας την εξ. (15) στα παραπάνω εργαστηριακά δεδομένα προέκυψε ότι ο δείκτης έργου του δείγματος είναι:

$$Wi = 15.88 \text{ kWh/t}$$

6.4.2. Δείκτης Έργου Bond Calcined Clay

Ι. Υπολογισμός του φ.ε.β. και της ελάχιστης αναγκαίας ποσότητας δείγματος δοκιμών

Από τη διαδικασία υπολογισμού του φ.ε.β. του δείγματος προέκυψε ότι:

To φ.ε.β. δείγματος ήταν M/700 = 1.58 g/cm³ ή kg/lt, (όπου M = 1109 g η μάζα θραυσμένου υλικού όγκου 700 cm³). Επίσης, υπολογίστηκε: R = 955 g.

Οπότε, προέκυψε συνολικό υπερμέγεθος (+90 μm) 2R = 1910 g (δύο δείγματα)

$$U = 154 g$$

M = R + U = 955 + 154 = 1109 g (Τροφοδοσία πρώτης δοκιμής άλεσης)

ΙΙ. Υπολογισμός του δείκτη έργου Bond

Η κοκκομετρική ανάλυση της τροφοδοσίας του δείγματος μετά από τη θραύση του υπερμεγέθους σε μέγεθος -3.327 mm δίνεται στον Πίνακα 6.5. και στο Διάγραμμα 6.4. Επίσης, η κοκκομετρική ανάλυση των προϊόντων της δοκιμής Bond (άλεση δείγματος M) δίνεται στον Πίνακα 6.6. και Διάγραμμα 6.5.

Πίνακας 6.5.: Κοκκομετρική ανάλυση αντιπροσωπευτικού (θραυσμένου) δείγματος calcined clay της τροφοδοσίας για τη δοκιμή Bond.

		Κλασματικό Βάρος	Αθροιστικό Βάρος	Αθροιστικό Βάρος
Μεγεθος (mm)	Βαρος Υλικου (g)	¥ ЛІКОŬ (%)	Παραμενοντος (%)	Διερχομενου (%)
-3.327+2.36	252.6	22.91	22.91	
-2.36+1.68	190.00	17.24	40.15	77.09
-1.68+1.18	131.10	11.89	52.04	59.84
-1.18+0.85	89.50	8.12	60.16	47.95
-0.85+0.6	82.40	7.47	67.63	39.83
-0.6+05	44.80	4.06	71.70	32.36
-0.5+0.3	81.70	7.41	79.11	28.30
-0.3+0.212	58.90	5.34	84.45	20.88
-0.18+0.15	37.50	3.40	87.85	15.54
-0.15+0.106	56.60	5.13	92.99	12.14
-0.106+0.09	13.00	1.18	94.17	7.01
-0.09+0.045	64.30	5.83		5.83
Σύνολο	1102.4			

ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ R-R



Διάγραμμα 6.4.. Απεικόνιση της κοκκομετρικής ανάλυσης του υλικού τροφοδοσίας σε διάγραμμα Rosin-Rammler για τον προσδιορισμό του F.

Πίνακας 6.6: Κοκκομετρική ανάλυση του προϊόντος calcined clay μετά τη λειοτρίβησή του (προϊόν δοκιμής Bond).

Μέγεθος (mm)	Βάρος Υλικού (g)	Κλασματικό Βάρος Υλικού (%)	Αθροιστικό Βάρος Παραμένοντος (%)	Αθροιστικό Βάρος Διερχομένου (%)
-3.327+2.36	127	11.71	11.71	
-2.36+1.68	74.80	6.90	18.61	88.29
-1.68+1.18	38.80	3.58	22.18	81.39
-1.18+0.85	22.80	2.10	24.29	77.82
-0.85+0.6	26.00	2.40	26.68	75.71
-0.6+05	17.50	1.61	28.30	73.32

-0.5+0.3	68.20	6.29	34.58	71.70
-0.3+0.212	99.60	9.18	43.77	65.42
-0.18+0.15	182.90	16.86	60.63	56.23
-0.15+0.106	55.00	5.07	65.70	39.37
-0.106+0.09	26.00	2.40	68.10	34.30
-0.09+0.045	346.00	31.90		31.90
Σύνολο	1084.6			

Διάγραμμα 6.5.. Απεικόνιση της κοκκομετρικής ανάλυσης του προϊόντος λειοτρίβησης του μύλου Bond σε διάγραμμα Rosin-Rammler για τον προσδιορισμό του P.

ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ R-R



Από όλη τη διαδικασία προέκυψαν τα εξής:

 $R_0=1044g$, -0.09 mm (-90 μ m) = 188 g, evá R = 955 g, -0.09 mm = 346 g, opóte:

To k υπολογίστηκε από την εξ. (12) ως: k = 0.05.

Και από την εξ.(12), υπολογίσθηκε ο απαιτούμενος αριθμός περιστροφών του μύλου Bond για επίτευξη κυκλοφορούντος φορτίου 250% ως: Nc ≈ 356 περιστροφές.

Βάρος υπομεγέθους -90 μm στο προϊόν λειοτρίβησης = 346 g

Βάρος περιεχομένου υπομεγέθους -90 μm στην τροφοδοσία του μύλου = 64.3g

Βάρος παραχθέντος υπομεγέθους -90 μm (καθαρό) =346-188 = 281.7 g

Αριθμός περιστροφών μύλου Nc= 356

Σύμφωνα με την εξ. (14), η μάζα του λεπτομερούς υλικού (-90 μm) που παράγεται ανά περιστροφή (g/rev) του μύλου Bond, προέκυψε: G = 0.9 g/rev.

Εφαρμόζοντας την εξ. (15) στα παραπάνω εργαστηριακά δεδομένα προέκυψε ότι ο δείκτης έργου του δείγματος είναι:

$$Wi = 14.45 \text{ kWh/t}$$

6.4.3. Δείκτης Έργου Bond Ασβεστόλιθου

Ι. Υπολογισμός του φ.ε.β. και της ελάχιστης αναγκαίας ποσότητας δείγματος δοκιμών

Το φ.ε.β. δείγματος ήταν:

M/700 = 1.88 g/cm³ ή kg/lt, (όπου M = 1321.6 g η μάζα θραυσμένου υλικού όγκου 700 cm³).

Οπότε, η ελάχιστη απαιτούμενη ποσότητα δείγματος για τον προσδιορισμό του δείκτη έργου Bond υπολογίστηκε:

$$2*(700 \text{ cm}^3)*1.88 \text{ g/cm}^3 = 2643,2 \text{ g kai}$$

$$R = (2.5/3.5) * 1321.6 = 944 g,$$

Οπότε, συνολικό υπερμέγεθος (+90 μm) 2R = 1888 g (δύο δείγματα)

U= (1/3.5) * 1321.6 = 377.6 g

M = R + U = 944 + 377.6 = 1321.6g (Τροφοδοσία πρώτης δοκιμής άλεσης)

<u>ΙΙ. Υπολογισμός του δείκτη έργου Bond</u>

Η κοκκομετρική ανάλυση της τροφοδοσίας του δείγματος μετά από τη θραύση του υπερμεγέθους σε μέγεθος -3.327 mm δίνεται στον Πίνακα 6.7. και στο Διάγραμμα 6.6.. Επίσης, η κοκκομετρική ανάλυση των προϊόντων της δοκιμής Bond (άλεση δείγματος M) δίνεται στον Πίνακα 6.8. και στο Διάγραμμα 6.7.

Πίνακας 6.7. : Κοκκομετρική ανάλυση αντιπροσωπευτικού (θραυσμένου) δείγματος limestone της τροφοδοσίας για τη δοκιμή Bond.

Μέγεθος (mm)	Βάρος Υλικού (g)	Κλασματικό Βάρος Υλικού (%)	Αθροιστικό Βάρος Παραμένοντος (%)	Αθροιστικό Βάρος Διερχομένου (%)
+2.5	196.83	19.35	19.35	
-2.5+1.68	211.62	20.81	40.16	80.65
-1.68+1.18	133.44	13.12	53.28	59.84
-1.18+0.85	87.36	8.59	61.87	46.72
-0.85+0.60	72.63	7.14	69.01	38.13
-0.60+0.50	22.86	2.25	71.26	30.99
-0.50+0.30	81.64	8.03	79.29	28.74
-0.30+0.212	40.17	3.95	83.24	20.71
-0.212+0.15	29.30	2.88	86.12	16.76
-0.15+0.106	42.67	4.20	90.32	13.88
-0.106+0.075	46.93	4.61	94.93	9.68
-0.075	51.56	5.07		5.07
Σύνολο	1017.01			

ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ R-R



διάγραμμα Rosin-Rammler για τον προσδιορισμό του F.

Πίνακας 6.8.: Κοκκομετρική ανάλυση του προϊόντος limestone μετά τη λειοτρίβησή του (προϊόν δοκιμής Bond).

Μέγεθος (mm)	Βάρος Υλικού (g)	Κλασματικό Βάρος Υλικού (%)	Αθροιστικό Βάρος Παραμένοντος (%)	Αθροιστικό Βάρος Διερχομένου (%)
-3.327+2.5	92.3	9.28	9.28	
-2.5+1.68	90.60	9.11	18.38	90.72
-1.68+1.18	38.10	3.83	22.21	81.62
-1.18+0.85	10.00	1.01	23.22	77.79
-0.85+0.6	48.90	4.91	28.13	76.78
-0.6+0.5	11.50	1.16	29.29	71.87
-0.5+0.3	71.90	7.23	36.51	70.71
--------------	--------	--------	-------	-------
-0.3+0.212	55.10	5.54	42.05	63.49
-0.212+0.15	58.00	5.83	47.88	57.95
-0.15+0.106	107.00	10.75	58.63	52.12
-0.106+0.090	94.60	9.51	68.14	41.37
-0.09	317.00	100.00		31.86
Σύνολο	995.00			

ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ R-R



αγραμμα 0.7. Απεικονιση της κοκκομετρικής αναλύσης του προιοντος λειοτριρησης του μυλο Bond σε διάγραμμα Rosin-Rammler για τον προσδιορισμό του P.

Από όλη τη διαδικασία προέκυψαν τα εξής:

 R_0 =1094.27 g, -0.09 mm (-90 μm) = 188 g, ενώ R = 906.72 g, -0.09 mm = 311,9 g, οπότε: Το k υπολογίστηκε από την εξ. (12) ως: k = 0.150407. Από την εξ.(12), υπολογίστηκε ο απαιτούμενος αριθμός περιστροφών του μύλου Bond για επίτευξη κυκλοφορούντος φορτίου 250% ως: Nc ≈ 152 περιστροφές.

Βάρος υπομεγέθους -90 μm στο προϊόν λειοτρίβησης = 447 g

Βάρος περιεχομένου υπομεγέθους -90 μm στην τροφοδοσία του μύλου = 188g

Βάρος παραχθέντος υπομεγέθους -90 μm (καθαρό) =447-188 = 259 g

Αριθμός περιστροφών μύλου Nc = 152

Σύμφωνα με την εξ. (14), η μάζα του λεπτομερούς υλικού (-90 μm) που παράγεται ανά περιστροφή (g/rev) του μύλου Bond, προέκυψε: G 1.080 g/rev.

Εφαρμόζοντας την εξ. (15) στα παραπάνω εργαστηριακά δεδομένα υπολογίστηκε ότι ο δείκτης έργου του δείγματος είναι:

$$Wi = 11.01 \text{ kWh/t}$$

Ενδεικτικά, για λόγους σύγκρισης, στον παρακάτω Πίνακα 6.9. παρουσιάζονται οι μέσες τιμές δείκτη έργου (Wi) μερικών γνωστών πετρωμάτων και μεταλλευμάτων.

Ασβεστόλιθος (συμπαγής)	11.61
Χαλαζίτης	12.77
Γνεύσιος	20
Ασβεστόλιθος για τσιμέντο	10.18
Μετάλλευμα χρωμίτη	9.8
Σκουριά	15.76
Δολομίτης	15.59
Συηνίτης	14.9

Πίνακας 6.9.: Μέσες τιμές δείκτη έργου (Wi, kWh/t) πετρωμάτων και μεταλλευμάτων

Από τα παραπάνω εργαστηριακά αποτελέσματα προκύπτει ότι ο συγκεκριμένος ασβεστόλιθος παρουσιάζει μικρή αντοχή στη λειοτρίβηση, δηλαδή δεν απαιτεί μεγάλη ποσότητα ενέργειας για την ελάττωση μεγέθους του.

6.5. Έλεγχος Λεπτότητας Τσιμέντου (R45)

Τα αποτελέσματα καταγράφηκαν ως % ποσοστό του υλικού που συγκρατήθηκε από το κόσκινο με πλέγμα 45μm.

Τα αποτελέσματα των τετράωρων αλέσεων παρουσιάζονται στον Πίνακα 6.10:

Πίνακας 6.10.: Ποσοστό των σωματιδίων που παραμένει από το κόσκινο των 45 μm για τα τσιμέντα, μετά από 4 ώρες άλεση.

Ονομα	R45 (%)
Co-grinding τσιμέντο	9.83
Μίγμα κλίνκερ-γύψος	11.05
Μίγμα calcined clay-ασβεστόλιθος	14.5

Τα αποτελέσματα των δίωρων αλέσεων παρουσιάζονται στον Πίνακα 6.10:

Πίνακας 6.11.: Ποσοστό των σωματιδίων που παραμένει στο κόσκινο των 45 μm για τα κονιάματα, μετά από 2 ώρες άλεση.

Ονομα	R45 (%)
Μίγμα κλίνκερ-γύψος	10.24
Μίγμα calcined clay-ασβεστόλιθος	13.5

6.6. Μέτρηση κοκκομετρίας με laser (CILAS)

Τα αποτελέσματα της κοκκομετρίας του υλικού, όπως προέκυψαν από το όργανο CILAS 1064, παρατίθενται παρακάτω, υπό μορφή διαγραμμάτων.



Διάγραμμα 6.8.: Αθροιστικό βάρος (%) προϊόντος άλεσης ασβεστόλιθου - calcined clay (4 ώρες άλεση)

Διάγραμμα 6.9.: Κλασματική κατανομή (%) προϊόντος άλεσης ασβεστόλιθου - calcined clay (4 ώρες άλεση)





Διάγραμμα 6.10: Αθροιστικό βάρος (%) προϊόντος άλεσης κλίνκερ - γύψου (4 ώρες άλεση)





Διάγραμμα 6.12: Αθροιστικό βάρος (%) προϊόντος άλεσης ασβεστόλιθου - calcined clay (2 ώρες άλεση)



Διάγραμμα 6.13: Κλασματική κατανομή (%) προϊόντος άλεσης ασβεστόλιθου - calcined clay (2 ώρες άλεση)



Διάγραμμα 6.14: Αθροιστικό βάρος (%) προϊόντος άλεσης κλίνκερ-γύψου (2 ώρες άλεση)





Διάγραμμα 6.15: Κλασματική κατανομή προϊόντος άλεσης (%) κλίνκερ-γύψου (2 ώρες άλεση)

6.7. Προσδιορισμός Ειδικού Βάρους και Ειδικής Επιφάνειας Κατά Blaine

Τα αποτελέσματα των υπολογισμών του ειδικού βάρους και της ειδικής επιφάνειας κατά Blaine για τις τετράωρες αλέσεις (4h) παρουσιάζονται στον Πίνακα 6.12:

Πίνακας 6.12: Αποτελέσματα ειδικού βάρους και της ειδικής επιφάνειας κατά Blaine των τετράωρων αλέσεων (4h) για κάθε δείγμα.

Δείγμα	Ειδικό Βάρος	Θερμοκρασία (°C)	Blaine
	(g/cm ³)		(cm²/g)
Άλεση Ασβεστόλιθου - Calcined Clay	2.73	27	9225
Άλεση Κλίνκερ - Γύψος	3.16	27	4338
Τσιμέντο Ενιαίας Άλεσης	3.012	27	5571

Τα αποτελέσματα των υπολογισμών του ειδικού βάρους και της ειδικής επιφάνειας κατά Blaine για τις δίωρες αλέσεις (2h) παρουσιάζονται στον Πίνακα 6.12:

Πίνακας 6.13: Αποτελέσματα ειδικού βάρους και της ειδικής επιφάνειας κατά Blaine των δίωρων αλέσεων (2h) για κάθε δείγμα.

Δείγμα	Ειδικό Βάρος	Θερμοκρασία (°C)	Blaine
	(g/cm ³)		(cm ² /g)
Άλεση Ασβεστόλιθου - Calcined Clay	2.73	27	8455
Άλεση Κλίνκερ - Γύψος	3.15	27	3809

6.8. Προσδιορισμός Μηχανικών Αντοχών

6.8.1. Προσδιορισμός Θλιπτικών Αντοχών (MPa)

Στον Πίνακα 6.14, παρουσιάζονται οι θλιπτικές αντοχές της 1^{ης,} της 2^{ης}, της 7^{ης} και της 28^{ης} ημέρας κάθε τσιμέντου, μετά από 4 ώρες άλεσης (4h).

Πίνακας 6.14: Αποτελέσματα θλιπτικών αντοχών (MPa) για τα τσιμεντοκονιάματα που παράχθηκαν μετά από 4 ώρες άλεσης (4h).

Σύνθεση	Ημέρα 1	Ημέρα 2	Ημέρα 7	Ημέρα 28
Ενιαία Άλεση	13.5	25.0	41.7	50.725
(Co-Grinding)				
Χωριστή Άλεση	11.6	25.5	41.9	51.1
(Separate Grinding)				



Διάγραμμα 6.16.: Σύγκριση των θλιπτικών αντοχών μεταξύ του τσιμεντοκονιάματος που παράχθηκε από τέσσερις ώρες ενιαία άλεση και του κονιάματος που παράχθηκε από 4 ώρες χωριστή άλεση. Στον Πίνακα 6.15, παρουσιάζονται οι θλιπτικές αντοχές της 1^{ης,} της 2^{ης}, της 7^{ης} και της 28^{ης} ημέρας κάθε κονιάματος, μετά από 2 ώρες άλεσης (2h).

Σύνθεση	Ημέρα 1	Ημέρα 2	Ημέρα 7	Ημέρα 28
«Τυφλό Δείγμα" (Κλίνκερ-Γύψος)	16.15	32.1	51.1	66.8
Χωριστή Άλεση (Seperate Grinding)	11.05	22.4	39.3	50.7

Πίνακας 6.15: Αποτελέσματα θλιπτικών αντοχών (MPa) για τα κονιάματα που παράχθηκαν μετά από 2 ώρες άλεσης (2h).



Διάγραμμα 6.17: Σύγκριση των θλιπτικών αντοχών του τσιμεντοκονιάματος separate grinding, που παράχθηκε από 2 και 4 ώρες άλεσης αντίστοιχα.

6.8.2. Προσδιορισμός Καμπτικών Αντοχών

Στον Πίνακα 6.16, παρουσιάζονται οι καμπτικές αντοχές της $1^{\eta\varsigma}$, της $2^{\eta\varsigma}$, της $7^{\eta\varsigma}$ και της $28^{\eta\varsigma}$ ημέρας κάθε κονιάματος, μετά από 4 ώρες άλεσης (4h).

Πίνακας 6.16: Αποτελέσματα καμπτικών αντοχών για τα κονιάματα που παράχθηκαν μετά από 4	4
ώρες αλέσεων (4h).	

Σύνθεση	Ημέρα 1	Ημέρα 2	Ημέρα 7	Ημέρα 28	
Ενιαία Άλεση	3.03	4.3	6.93	8.02	
(Co-Grinding)					
Χωριστή Άλεση	2.52	4.0	7.43	7.715	
(Separate Grinding)					



Διάγραμμα 6.18.: Σύγκριση των καμπτικών αντοχών μεταξύ του τσιμέντου που παράχθηκε από τέσσερις ώρες ενιαία άλεση και του τσιμέντου που παράχθηκε από τέσσερις ώρες χωριστή άλεση.

Στον Πίνακα 6.17, παρουσιάζονται οι καμπτικές αντοχές της $1^{\eta\varsigma}$, της $2^{\eta\varsigma}$, της $7^{\eta\varsigma}$ και της $28^{\eta\varsigma}$ ημέρας κάθε κονιάματος, μετά από 2 ώρες άλεσης (2h).

Πίνακας 6.17: Αποτελέσματα καμπτικών αντοχών για τα κονιάματα που παράχθηκαν μετά από 2 ώρες αλέσεων (2h).

Σύνθεση	Ημέρα 1	Ημέρα 2	Ημέρα 7	Ημέρα 28
«Τυφλό» Δείγμα	3.64	5.3	7.03	8.75
(Κλίνκερ-Γύψος)				
Χωριστή Άλεση	2.68	4.4	6.0	7.94
(Separate Grinding)				



Διάγραμμα 6.19: Σύγκριση των καμπτικών αντοχών του separate grinding, που παράχθηκε από 2 και 4 ώρες άλεσης αντίστοιχα.

6.9. Προσδιορισμός Χρόνων Πήξης

Στον Πίνακα 6.18, παρουσιάζεται η απαίτηση σε νερό κανονικής πλαστικότητας για το κάθε τσιμέντο που παράχθηκε από τις αλέσεις των τεσσάρων ωρών (4h). Υπολογίστηκε, επίσης, η αναλογία απαιτούμενου νερού προς τσιμέντο (w/c), για κάθε δείγμα 500 g τσιμέντου.

Τέλος, στον Πίνακα 6.18 παρουσιάζεται το χρονικό διάστημα, από τον χρόνο μηδέν, έως ότου την αρχή και το τέλος πήξεως.

Δείγμα	Απαίτηση σε νερό (ml)	Χρονικό Διάστημα μέχρι την Αρχή Πήξης (h)	Χρονικό Διάστημα μέχρι την Τελική Πήξη (h)	Χρονικό Διάστημα μέχρι την Αρχή Πήξης (min)	Χρονικό Διάστημα μέχρι την Τελική Πήξη (min)	w/c
Ενιαία Άλεση (Co-grinding)	131	3:00	3:25	180	205	0.26
Χωριστή Άλεση (Separate grinding)	128	3:05	3:35	185	215	0.26

Πίνακας 6.18: Αποτελέσματα δοκιμών πήξης για τα τσιμέντα της τετράωρης άλεσης (4h)



Διάγραμμα 6.20: Σύγκριση χρόνων πήξης μεταξύ του τσιμέντου ενιαίας άλεσης (co-grinding) και του τσιμέντου χωριστής άλεσης (separate grinding). Αντίστοιχα, στον Πίνακα 6.19, παρουσιάζεται η απαίτηση σε νερό κανονικής πλαστικότητας, η αναλογία (w/c) και οι χρόνοι πήξης για το τσιμέντο χωριστής άλεσης που παράχθηκε με δίωρη (2h) άλεση.

Δείγμα	Απαίτηση σε νερό (ml)	Χρονικό Διάστημα μέχρι την Αρχή Πήξης (h)	Χρονικό Διάστημα μέχρι την Τελική Πήξη (h)	Χρονικό Διάστημα μέχρι την Αρχή Πήξης (min)	Χρονικό Διάστημα μέχρι την Τελική Πήξη (min)	w/c
Χωριστή Άλεση (Separate grinding)	127	2:30	2:55	150	175	0.25

Πίνακας 6.19: Αποτελέσματα δοκιμών πήξης για το τσιμέντο δίωρης άλεσης (2h)



Διάγραμμα 6.21: Σύγκριση χρόνων πήξης για το τσιμέντο χωριστής άλεσης (separate grinding) που παράχθηκε μετά από τετράωρη (4h) άλεση και μετά από δίωρη άλεση (2h).

6.10. Δοκιμή Εξάπλωσης

Στον ακόλουθο Πίνακα 6.20, παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της δοκιμής εξάπλωσης για τα τσιμέντα που προέκυψαν μετά από τετράωρη άλεση.

	Εξάπλωση (cm)
Ενιαία Άλεση (Co-Grinding)	19.50
Χωριστή Άλεση (Separate Grinding)	19.50

Πίνακας 6.20: Αποτελέσματα δοκιμής εξάπλωσης για τα τσιμέντα τετράωρης άλεσης (4h)

Αντίστοιχα στον Πίνακα 6.21, παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της δοκιμής εξάπλωσης για τα τσιμέντα που προέκυψαν μετά από δίωρη άλεση.

Πίνακας 6.21: Αποτελέσματα δοκιμής εξάπλωσης για τα τσιμέντα δίωρης άλεσης (2h)

	Εξάπλωση (cm)
Τυφλό Δείγμα (Κλίνκερ-Γύψος)	19.20
Χωριστή Άλεση (Separate Grinding)	20.50

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7: ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

7.1 Κοκκομετρία παραγόμενων τσιμέντων

Στους Πίνακες 6.10 και 6.11, καταγράφτηκαν τα αποτελέσματα του ελέγχου λεπτότητας των παραγόμενων τσιμέντων (R45), όπως αυτός πραγματοποιήθηκε για την τετράωρη και τη δίωρη άλεση αντίστοιχα. Μέσα από τα αποτελέσματα γίνεται αντιληπτό ότι η δίωρη άλεση του separate grinding τσιμέντου παρουσιάζει ελαφρώς μικρότερο % ποσοστό υλικού που συγκρατήθηκε από το κόσκινο με πλέγμα 45μm. Παρόμοια συμπεράσματα προκύπτουν, επιπροσθέτως, κατά την σύγκριση των αποτελεσμάτων του προσδιορισμού της κοκκομετρίας του υλικού με ακτίνες laser (CILAS 1064), όπως φαίνεται στα Διαγράμματα του Κεφαλαίου 6.5. Συνεπώς, με τον μισό χρόνο άλεσης, επιτυγχάνεται παρόμοια ή ελαφρώς καλύτερη κοκκομετρία στο παραγόμενο τσιμέντο χωριστής άλεσης. Μάλιστα, κατά την διεξαγωγή των τετράωρων αλέσεων, παρατηρήθηκαν φαινόμενα συσσωμάτωσης των σωματιδίων των υλικών, τα οποία πιθανώς οφείλονται στην υπεράλεση των τσιμέντων.

Παράλληλα, πραγματοποιήθηκε ο υπολογισμός του Ειδικού Βάρους καθώς και της Ειδικής Επιφάνειας κατά Blaine για τον προσδιορισμό λεπτότητας των παραγόμενων τσιμέντων. Τα αποτελέσματα των μετρήσεων για τις δύο αλέσεις παρουσιάζονται στον Πίνακα 6.12 και 6.13. Συγκρίνοντας τη δίωρη και την τετράωρη άλεση για το separate grinding τσιμέντο, παρατηρείται ότι υπολογίστηκε σχεδόν το ίδιο Ειδικό Βάρος μετά από κάθε άλεση. Ωστόσο, το τσιμέντο της τετράωρης άλεσης παρουσίασε ελαφρώς μεγαλύτερη λεπτότητα (επιφάνεια κόκκων του τσιμέντου σε cm² ανά g τσιμέντου).

Συμπεραίνεται, λοιπόν, ότι με τη μείωση του χρόνου άλεσης, εκτός του ότι επιτυγχάνεται ικανοποιητική λεπτότητα στο τσιμέντο, αποφεύγοντας φαινόμενα υπεράλεσης και συσσωμάτωσης, παράλληλα πραγματοποιείται σημαντική εξοικονόμηση στην κατανάλωση ηλεκτρικής ενέργειας και κατά συνέπεια μείωση του κόστους παραγωγής του τσιμέντου.

7.2. Μηχανικές Αντοχές

7.2.1. Θλιπτικές αντοχές (MPa)

Όπως παρουσιάστηκε στον Πίνακα 6.14 και στο Διάγραμμα 6.16, το τσιμέντο που παράχθηκε με ξεχωριστή άλεση τεσσάρων ωρών (separate grinding), παρουσίασε ελαφρώς καλύτερες τιμές θλιπτικών αντοχών, συγκριτικά με το τσιμέντο που παράχθηκε με ενιαία άλεση τεσσάρων ωρών (co-grinding). Ωστόσο, οι εν λόγω διαφορές των τιμών μεταξύ των δύο μεθόδων άλεσης δεν θεωρούνται αξιοσημείωτες. Συμπεραίνεται, λοιπόν, ότι η παραγωγή του συγκεκριμένου σύνθετου LC³ τσιμέντου, παρουσιάζει τις ίδιες θλιπτικές αντοχές και με τις δύο μεθόδους άλεσης. Συνεπώς, η επιλογή της κατάλληλης μεθόδου άλεσης, θα γίνει λαμβάνοντας υπόψη άλλες παραμέτρους, όπως το ενεργειακά ή τα χρονικά πλεονεκτήματα της εκάστοτε διαδικασίας.

Στη συνέχεια, πραγματοποιήθηκε επαναληπτική άλεση για το τσιμέντο separate grinding, στον μισό χρόνο, δηλαδή για δύο ώρες. Όπως αποτυπώθηκε στα αποτελέσματα του Πίνακα 6.14, του Πίνακα 6.15 και του Διαγράμματος 6.17, οι τιμές των θλιπτικών αντοχών για τη δίωρη άλεση, παρουσιάζονται σχεδόν το ίδιο καλές με εκείνες της τετράωρης άλεσης. Αν και οι τιμές της τετράωρης άλεσης προκύπτουν λίγο υψηλότερες από εκείνες της δίωρης άλεσης, οι διαφορές αυτές, δεν είναι ιδιαίτερα σημαντικές. Έτσι, συμπεραίνεται ότι η άλεση του τσιμέντου μπορεί πραγματοποιηθεί στον μισό χρόνο, δίνοντας εξίσου καλά αποτελέσματα στις μηχανικές ιδιότητες του τσιμέντου και κατ' επέκταση και των κονιαμάτων και των σκυροδεμάτων.

7.2.2. Καμπτικές αντοχές

Στον Πίνακα 6.16 και στο Διάγραμμα 6.18 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των καμπτικών αντοχών για το τσιμέντο ενιαίας και χωριστής άλεσης τεσσάρων ωρών. Όπως παρατηρείται, το τσιμέντο που παράχθηκε με τη μέθοδο co-grinding, παρουσιάζει ελαφρώς υψηλότερες τιμές αντοχών για τις ημέρες 1, 2 και 28, ενώ το τσιμέντο που παράχθηκε με τη μέθοδο separate grinding παρατηρείται ότι παρουσιάζει λίγο υψηλότερη τιμή για την 7^η ημέρα.

Ακολούθως, στον Πίνακα 6.17 και Διάγραμμα 6.19 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των καμπτικών αντοχών για την επαναληπτική δίωρη άλεση του τσιμέντου separate grinding. Αντίστοιχα, το τσιμέντο που παράχθηκε με δίωρη άλεση, παρουσιάζει ελαφρώς υψηλότερες τιμές αντοχών για τις ημέρες 1, 2 και 28, ενώ το τσιμέντο που παράχθηκε με τετράωρη άλεση παρατηρείται ότι παρουσιάζει λίγο υψηλότερη τιμή για την 7^η ημέρα. Από αυτά τα αποτελέσματα προκύπτει, όπως και προηγουμένως, ότι η τετράωρη άλεση του τσιμέντου, έχει τη δυνατότητα να αντικατασταθεί από τη δίωρη άλεση των συστατικών του. Οι μηχανικές ιδιότητες των παραγόμενων τσιμέντων προκύπτουν ίδιες, και μάλιστα, με λίγο καλύτερες τιμές εκείνες των δίωρων αλέσεων, εξοικονομώντας σημαντικά ποσά ενέργειας.

7.3 Χρόνοι Πήξης

Στον Πίνακα 6.18 και στο Διάγραμμα 6.20 παρουσιάζονται οι εκάστοτε χρόνοι πήξης για τα τσιμέντα χωριστής και ενιαίας άλεσης, μετά από τέσσερις ώρες άλεσης. Όπως παρατηρείται, το τσιμέντο separate grinding, έχει μικρότερη απαίτηση σε νερό και απαιτεί μικρότερο χρονικό διάστημα μέχρι την Τελική Πήξη.

Στη συνέχεια, οι δοκιμές επαναλήφθηκαν για το τσιμέντο χωριστής άλεσης, για άλεση στο μισό χρονικό διάστημα, δηλαδή σε δύο ώρες. Όπως φαίνεται και από τον Πίνακα 6.19 και το Διάγραμμα 6.21, το τσιμέντο δίωρης άλεσης, χρειάστηκε ακόμα μικρότερη απαίτηση σε νερό και σημαντικά λιγότερο χρόνο μέχρι την Τελική Πήξη, συγκριτικά με τα άλλα δύο τσιμέντα.

7.4 Δοκιμή Εξάπλωσης

Στην Δοκιμή Εξάπλωσης, όπως φαίνεται από τον Πίνακα 6.20, τα δύο τσιμέντα co-grinding και separate grinding των τετράωρων αλέσεων, έδωσαν ακριβώς τα ίδια εκατοστά εξάπλωσης. Το τσιμέντο δίωρης άλεσης separate grinding, ωστόσο, έδωσε κατά ένα εκατοστό μεγαλύτερη εξάπλωση από τα δύο προηγούμενα, όπως φαίνεται στον Πίνακα 6.21.

Συμπερασματικά, παρατηρείται ότι για το συγκεκριμένο τσιμέντο LC³, δεν παρατηρούνται αξιοσημείωτες διαφορές στις μηχανικές αντοχές του τσιμέντου μεταξύ των δύο εξεταζόμενων μεθόδων άλεσης. Ωστόσο, συμπεραίνεται ότι μετά από τις δύο ώρες άλεσης, στο τσιμέντο έχει επιτευχθεί η κατάλληλη κοκκομετρική σύσταση, ώστε αυτό να αποδώσει τις απαραίτητες μηχανικές αντοχές. Έτσι, η επιλογή της κατάλληλης μεθόδου άλεσης, οφείλει να προσαρμόζεται ανάλογα στα εκάστοτε το ενεργειακά, οικονομικά ή χρονικά κριτήρια.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8: ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- Ένωση Τσιμεντοβιομηχανιών Ελλάδος: Πρότυπα Κανονισμοί http://www.hcia.gr/el/cement-concrete/cement/codes-standards/
- Καρράς Βασίλειος (2019). Αργιλικά ορυκτά και Ζεόλιθοι ως προσροφητικά υλικά στην Επεξεργασία Υγρών Αποβλήτων, Σχολή Θετικών Επιστημών, Διαχείριση Αποβλήτων.
- Κατερινόπουλος, Α. & Μαγγανάς, Α. (2001). Συστηματική Ορυκτολογία. Εθνικό και Καποδιστριακό Πανεπιστήμιο Αθηνών, Τμήμα Γεωλογίας, Αθήνα.
- Κεχαγιά Παναγιώτα (2020). Πειραματική Διερεύνηση της Προσθήκης Ανακυκλωμένου Υαλοτρίμματος στην Παραγωγή Σύνθετων Τσιμέντων, Σχολή Θετικών Επιστημών και Τεχνολογίας, Μεταπτυχιακό Πρόγραμμα «Διαχείρισης Στερεών Αποβλήτων».
- Κινητική Θραύση, Εργαστήριο Χημικής & Περιβαλλοντικής Τεχνολογίας, Τμήμα Χημείας https://www.eng.auth.gr/~chemtech/foititika/eisxt/ergastirio/07_kinitiki_thrafsis.pd f
- Λεοντόπουλος, Χ. (2012). Μελέτη της προσροφητικής ικανότητας ελληνικού μπεντονίτη. Διδακτορική Διατριβή. Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Σχολή Χημικών Μηχανικών, Αθήνα.
- Λυκούδης Σ. (2009). Χρήση του Μπλε του Μεθυλενίου για τον Προσδιορισμό των Επιβλαβών Λεπτόκοκκων στην Άμμο Σκυροδέματος. 16ο Συνέδριο Σκυροδέματος, ΤΕΕ, ΕΤΕΚ, Πάφος, Κύπρος
- Μοροπούλου Α., Λαμπρόπουλος, Κ. (2014). Δομικά Υλικά: Τσιμέντο και Σκυρόδεμα. Αθήνα: Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο.
- Μουρίκης Κωνσταντίνος (2017). Μελέτη Τεχνολογίας Παραγωγής Τσιμέντου Συστήματα Αποκονίωσης, Τεχνολογικό Εκπαιδευτικό Ιδρυμα Δυτικής Ελλάδας,
 Σχολή Τεχνολογικών Εφαρμογών, Τμήμα Μηχανολόγων Μηχανικών ΤΕ.

- Μπουρλίβα Α. (2013). Χρήση φυσικών αργίλων στην απομάκρυνση βαρέων μετάλλων από υδατικά διαλύματα και αστικά και βιομηχανικά λύματα. Διδακτορική Διατριβή, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, Τμήμα Γεωλογίας, Θεσσαλονίκη.
- Νικολαΐδης Αθ.Φ, Μάνθος Ε., Σαραφείδου Μ. (2005), Ισοδύναμο Άμμου και Μπλε του Μεθυλενίου Αδρανών Υλικών Οδοποιίας. 2ο Πανελλήνιο Συνέδριο Οδοποιίας, Βόλος.
- Νομοσκόπιο, Νομοθεσία για Μηχανικούς, Προεδρικό διάταγμα 244/80 Άρθρο 7: Δοκιμασία τσιμέντων. http://www.nomoskopio.gr/pd_244_80_7.php?toc=0&printWindow&
- Όμιλος TITAN/Titan Cement International SA, TITAN GREECE https://www.titan.gr/el
- Ουσταδάκης, Π.Θ. (2014). Καθαρισμός νικελιούχου μεταλλοφόρου διαλύματος από την εκχύλιση λατεριτών με θειικό οξύ, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Σχολή Μηχανικών Μεταλλείων-Μεταλλουργών, Τομέας Μεταλλουργίας και Τεχνολογίας Υλικών, Εργαστήριο Μεταλλουργίας.
- Στυλιανού Μ. (2012). Απομάκρυνση βαρέων μετάλλων από υδατικά διαλύματα με χρήση φυσικών ορυκτών. Διδακτορική Διατριβή, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Σχολή Χημικών Μηχανικών, Αθήνα.
- Τέτσικα Στυλιανή Α. (2021). Προσθήκη βαρύτη, κρυόλιθου ή φθορίτη στην φαρίνα κλίνκερ με σκοπό την μείωση της θερμοκρασίας έψησης και του αποτυπώματος άνθρακα, Τμήμα Γεωλογίας και Γεωπεριβάλλοντος, Τομέας Οικονομικής Γεωλογίας και Γεωχημείας, Εθνικό και Καποδιστριακό Πανεπιστήμιο Αθηνών.
- Τσακαλάκης Κώστας (2019). Θεωρία και Τεχνολογία Παραγωγής Τσιμέντου και Σκυροδέματος, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Σχολή Μηχανικών Μεταλλείων-Μεταλλουργών, Τομέας Μεταλλουργίας και Τεχνολογίας Υλικών, Εργαστήριο Εμπλουτισμού Μεταλλευμάτων.
- Τσακίρη Δανάη Π. (2012). Επίδραση της κοκκομετρίας ασβεστολιθικών αδρανών στον προσδιορισμό του δείκτη έργου Bond, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο,

Διατμηματικό Πρόγραμμα Μεταπτυχιακών Σπουδών «Επιστήμη και Τεχνολογία των Υλικών».

- Τσίμας Σ. και Τσιβιλής Σ. (2004). Χημεία και Τεχνολογία Τσιμέντου, 4η έκδοση, Ε.Μ.Π., Αθήνα.
- Φρύδας Φοίβος Χρήστος (2021). Μείωση αποτυπώματος άνθρακα στην τσιμεντοβιομηχανία: Συγκριτική μελέτη τεχνολογιών δέσμευσης CO2 με χρήση του υπολογιστικού εργαλείου Aspen Plus, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, Τμήμα Χημικών Μηχανικών.
- Bergaya, F. and Lagaly, G. (2006) General Introduction: Clays, Clay Minerals, and Clay Science. In: Bergaya, F., Theng, B.K.G. and Lagaly, G., Eds., Handbook of Clay Science: Developments in Clay Science, Vol. 1, Elsevier, Amsterdam, 1-18.
- Hanein, Theodore & Thienel, Christian & Zunino, Franco & Marsh, Alastair & Maier, Matthias & Wang, Bin & Canut, Mariana & Juenger, Maria & Ben Haha, Mohsen & Avet, François & Parashar, Anuj & Al-Jaberi, Layth & Reyes, Roger Samuel & Alujas, Adrian & Scrivener, Karen & Bernal, Susan & Provis, John & Sui, Tongbo & Bishnoi, Shashank & Martirena Hernandez, Jose Fernando. (2021). Clay calcination technology: state-of-the-art review by the RILEM TC 282-CCL. Materials and Structures.
- IEA (2018), Technology Roadmap Low-Carbon Transition in the Cement Industry, IEA, Paris.
- Jnyanendra Kumar Prusty, Sanjaya Kumar Patro, S.S. Basarkar (2016). Concrete using agro-waste as fine aggregate for sustainable built environment – A review, International Journal of Sustainable Built Environment, Volume 5, Issue 2.
- Joel Maia, FCT-Combustion GmbH, Austria, and Pedro Ladeira, FCT-Combustion Inc, USA (2021). Clay calcining technologies: the rotary kiln approach.
- K. Scrivener, A. Dekeukelaere, F. Avet, L. Grimmeissen (2020). Financial Attractiveness of LC3, École Polytechnique Fédérale de Lausanne (EPFL).
- Karen L. Scrivener, Vanderley M. John, Ellis M. Gartner (2016). Eco-efficient cements: Potential, economically viable solutions for a low-CO2, cementbased

materials industry, United Nations Environment Programme.

- Klaartje De Weerdt (2017). Separate grinding versus intergrinding, SINTEF Building and Infrastructure, COIN Concrete Innovation Centre.
- M. Katsioti, P.E. Tsakiridis, P. Giannatos, Z. Tsibouki, J. Marinos (2009). Characterization of various cement grinding aids and their impact on grindability and cement performance, Construction and Building Materials, Volume 23, Issue 5.
- Meenakshi Sharma, Shashank Bishnoi, Fernando Martirena, Karen Scrivener, (2021). Limestone calcined clay cement and concrete: A state-of-the-art review, Cement and Concrete Research, Volume 149.
- Msinjili, N.S., Gluth, G.J.G., Sturm, P. et al. Comparison of calcined illitic clays (brick clays) and low-grade kaolinitic clays as supplementary cementitious materials. Mater Struct 52, 94 (2019).
- Reyes, Roger Samuel & Vizcaino, Leng & Damas, Salvador & Antoni, Mathieu & Alujas, Adrian & Martirena Hernandez, Jose Fernando. (2017). Industrial calcination of kaolinitic clays to make reactive pozzolans. Case Studies in Construction Materials.
- S. Krishnan, S.K. Kanaujia, S. Mithia, S. Bishnoi (2018). Hydration kinetics and mechanisms of carbonates from stone wastes in ternary blends with calcined clay, Constr. Build. Mater.
- T.A. Napp, A. Gambhir, T.P. Hills, N. Florin, P.S Fennell (2014). A review of the technologies, economics and policy instruments for decarbonising energy-intensive manufacturing industries, Renewable and Sustainable Energy Reviews, Volume 30.
- Varela, C. H. A., de Pinho, L. F., Nieto-Márquez, C. P., & Morales, R. T. (2021). Activated Clays and Their Potential in the Cement Industry. In (Ed.), Clay and Clay Minerals. IntechOpen.
- Yudiesky Cancio Díaz, Sofia Sánchez Berriel, Urs Heierli, Aurélie R. Favier, Inocencio R. Sánchez Machado, Karen L. Scrivener, José Fernando Martirena Hernández, Guillaume Habert (2017). Limestone calcined clay cement as a lowcarbon solution to meet expanding cement demand in emerging economies, Development Engineering, Volume 2.