ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΩΝ ΙΧΝΟΣΤΟΙΧΕΙΩΝ ΤΩΝ ΕΝΑΛΛΑΚΤΙΚΩΝ ΚΑΥΣΙΜΩΝ ΚΑΙ ΠΡΩΤΩΝ ΥΛΩΝ ΣΤΗ ΔΟΜΗ ΚΑΙ ΤΙΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΤΟΥ ΚΛΙΝΚΕΡ ΤΣΙΜΕΝΤΟΥ ΠΟΡΤΛΑΝΤ

Υποβληθείσα στη Σχολή Χημικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου

Υπό Ιωάννη Α. Καραγιάννη Γεωλόγου Πανεπιστημίου Αθηνών

Για την απόκτηση του τίτλου του Διδάκτορα του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου

Επιβλέπων Καθηγητής: Χρήστος Φτίκος

Αθήνα, Οκτώβριος 2012

Τριμελής Συμβουλευτική Επιτροπή:

Χρήστος Φτίκος, Ομότιμος Καθηγητής ΕΜΠ, Βασιλεία Ρηγοπούλου-Κασελούρη, Ομότιμη Καθηγήτρια ΕΜΠ, Ανδρέας Γεωργιάδης, Επίκουρος Καθηγητής ΕΜΠ.

Επταμελής Εξεταστική Επιτροπή:

Χρήστος Φτίκος, Ομότιμος Καθηγητής ΕΜΠ, Βασιλεία Ρηγοπούλου-Κασελούρη, Ομότιμη Καθηγήτρια ΕΜΠ, Ανδρέας Γεωργιάδης, Επίκουρος Καθηγητής ΕΜΠ, Σταμάτης Τσίμας, Καθηγητής ΕΜΠ, Αγγελική Μουτσάτσου, Καθηγήτρια ΕΜΠ, Σωτήρης Τσιβιλής, Καθηγητής ΕΜΠ, Γλυκερία Κακάλη, Αναπληρώτρια Καθηγήτρια ΕΜΠ.

Η έγκριση της διδακτορικής διατριβής από την Ανωτάτη Σχολή Χημικών Μηχανικών του Ε.Μ. Πολυτεχνείου δεν υποδηλώνει αποδοχή των γνωμών του συγγραφέα. (Ν. 5343/1932, Άρθρο 202)

"Où finit le télescope, le microscope commence. Lequel des deux a la vue la plus grande?" Victor Hugo, Les Miserables, St. Denis, bk. III, ch. 3

"Εκεί που τελειώνει το τηλεσκόπιο, το μικροσκόπιο ξεκινά. Ποιο από τα δυο έχει την ομορφότερη θέα;" Βίκτωρ Ουγκό, Οι Άθλιοι, St. Denis, Βιβ. ΙΙΙ, Κεφ. 3 Στη σύζυγό μου, Αλίκη και στον γιο μας, Θανάση

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Με την ολοκλήρωση της παρούσας διατριβής θα ήθελα να ευχαριστήσω πρωτίστως τον επιβλέποντα και μέλος της τριμελούς επιτροπής, κ. Χρήστο Φτίκο, ομότιμο, πλέον, Καθηγητή της Σχολής Χημικών Μηχανικών του Ε.Μ.Π. για την ακούραστη στήριξη και την παρότρυνση που μου παρείχε καθόλη την διάρκεια της εργασίας. Η υπομονή του και το ενδιαφέρον του συνέβαλαν τα μέγιστα στην ολοκλήρωση αυτής της εργασίας.

Επιπλέον, τα μέλη της τριμελούς επιτροπής κα Βασιλεία Ρηγοπούλου – Κασελούρη, ομότιμη Καθηγήτρια της Σχολής Χημικών Μηχανικών του ΕΜΠ, καθώς και τον κ. Ανδρέα Γεωργιάδη, Επίκουρο Καθηγητή της Σχολής Χημικών Μηχανικών του ΕΜΠ, οι οποίοι με τις συμβουλές και τις υποδείξεις τους βοήθησαν στην βελτίωση αυτού του πονήματος.

Ο κύριος όγκος των δοκιμών και μετρήσεων πραγματοποιήθηκε στις εγκαταστάσεις των εργαστηρίων του Ελληνικού Κέντρου Ερευνών Τσιμέντου (ΕΚΕΤ) της Α.Γ.Ε.Τ. Ηρακλής. Για τον λόγο αυτό θα ήθελα να ευχαριστήσω, την απελθούσα διευθύντρια του Κέντρου, κα Ζωή Τσιμπούκη και ιδιαιτέρως τον τεχνικό του διευθυντή, Δρ. Βασίλειο Καλοϊδά για την πολύτιμη βοήθειά τους και την διάθεση προσωπικού και εξοπλισμού. Επίσης να ευχαριστήσω το έμπειρο και καταρτισμένο τεχνικό προσωπικό του ΕΚΕΤ για την συνδρομή τους σε ορισμένες δοκιμές και την διασφάλιση αξιόπιστων μετρήσεων.

Ευχαριστώ επίσης τους Δρ. Βασίλη Δρακόπουλο, Ερευνητή του ITE/ΕΙΧΥΜΗΘ και Δρ. Πέτρο Τσακιρίδη του τομέα Μεταλλουργίας & Τεχνολογίας Υλικών της Σχολής Μηχ. Μεταλλείων-Μεταλλουργών του ΕΜΠ, για την ειδικευμένη γνώση τους στις μετρήσεις του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (SEM).

Ακόμη, ευχαριστώ τα μέλη της επταμελούς επιτροπής για τις συμβουλές τους και την υποστήριξη στην τελική διαμόρφωση της διατριβής.

Τέλος, ευχαριστώ τους ανθρώπους που πάντοτε στηρίζουν τις προσπάθειές μου - τους γονείς μου - Θανάση και Κατερίνα. Την γυναίκα μου Αλίκη και τον τρίχρονο γιό μας, Θανάση, για την κατανόηση αλλά και την χαρά και την ολοκλήρωση που μου προσφέρουν. Αποτελούν το δικό μου, αστείρευτο, «καύσιμο». Μέσα από τα βάθη της καρδιάς μου τους ευχαριστώ και τους εύχομαι να είναι πάντα καλά και να χαμογελούν.

ΠΙΝΑΚΑΣ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΩΝ

E	ισα	γωγή	1			
	Τοποθέτηση του θέματος					
	Λόγοι που οδήγησαν στην εκπόνηση της συγκεκριμένη μελέτης					
1		Παραγωγή τσιμέντου	3			
	1.1	Εξόρυξη και θραύση των πρώτων υλών (1 και 2)	3			
	1.2	Προ-ομογενοποίηση και άλεση της φαρίνας (3)	4			
	1.3	Προθέρμανση (4)	4			
	1.4	Προ-ασβεστοποίηση (5)	4			
	1.5	Παραγωγή κλίνκερ στον περιστροφικό κλίβανο (6)	5			
	1.6	Ψύξη του κλίνκερ και αποθήκευση (7)	5			
	1.7	Άλεση τσιμέντου και προσθήκη συνείσακτων υλικών (8 και 9)	5			
	1.8	Αποθήκευση τσιμέντου (10)	6			
	1.9	.9 Συνεισφορά της παραγωγής τσιμέντου στις εκπομπές CO2				
	1.10	1.10 Μοχλοί μείωσης των εκπομπών CO2				
	1.11	1.11 Εναλλακτικά καύσιμα (ΕΚ)				
	1.12	.12 Η κατάσταση στον ελληνικό χώρο				
	1.13					
	1.14					
	1.15 Γενικοί περιορισμοί, τεχνικές και άλλες δυσκολίες στην καύση ΕΚ					
	1.16 Η παγκόσμια προοπτική στην χρήση ΕΚ					
	Κεφάλαιο 1 - Βιβλιογραφία					
	Παράρτημα Α1					
2		Βιομάζα				
	21		25			
	2.1	2.1.1 Στελέχη βαμβακιού				
		2.1.2 Φλοιοί ρυζιού				
	2.2	Τεχνολογίες παραγωγής ενέργειας από βιομάζα	27			
	2.3	Κριτήρια επιλογής				
	2.4	Ποσοστό υποκατάστασης συμβατικών καυσίμων				
	2.5	Εκπομπές2				
	2.6	Κύριες τεχνικές προκλήσεις κατά την καύση βιομάζας σε ΠΚ				
	2.7	Γεωγραφική διασπορά				
	Κεφάλαιο 2 - Βιβλιογραφία					
3		Πρακτικές στον τομέα της παραγωγής και της χρήσης του RDF	34			
	3.1	Εισαγωγή	34			
	3.2	Ευρωπαϊκή νομοθεσία για την χρήση του RDF				
	3.3	Διαδικασία παραγωγής RDF από MSW				
		3.3.1 Στάδια επεξεργασίας MSW και παραγωγής RDF				
	3.4	Ποιοτικά χαρακτηριστικά του RDF				

		3.4.1 τοιμεντο	Προδιαγραφές ποιότητας για την παραγωγή και χρήση του RDF στην βιομηγαγία	41	
	3.5	Η κατά	γ ο ματο από το RDF στα Ευρωπαϊκά κράτη		
		3.5.1	Ελλάδα	43	
	3.6	Αξιολόγ	ηση των χαρακτηριστικών του RDF ως υποψήφιου εναλλακτικού καυσίμου		
		3.6.1	Τεχνολογικά ζητήματα		
		3.6.2	Περιβαλλοντικά ζητήματα	45	
	Keq	ζεφάλαιο 3 - Βιβλιογραφία		46	
4		Παραγ	ωγή εργαστηριακών τσιμέντων	47	
	4.1	Εισαγωγή		47	
	4.2	Προετοι	μασία και χαρακτηρισμός των υλικών		
		4.2.1	Φαρίνα εψήσεων		
		4.2.2	Συμβατικά και εναλλακτικά καύσιμα	50	
		4.2.3	Παραγωγή τέφρας		
	4.3	μός και παρασκευή εργαστηριακών μιγμάτων φαρίνας με τέφρα			
	ενα	ν καυσίμων - ΕΚ	53		
		4.3.1	Χαρακτηρισμός μιγμάτων	54	
		4.3.2	Συζήτηση αποτελεσμάτων		
	4.4	Η Παραγωγή εργαστηριακών κλίνκερ			
		4.4.1	Εισαγωγή	68	
		4.4.2	Διαδικασία παραγωγής εργαστηριακών κλίνκερ	68	
		4.4.3	Χαρακτηρισμός εργαστηριακών κλίνκερ	71	
		4.4.4	Μελέτη συγκεντρώσεων των ιχνοστοιχείων στα εργαστηριακά κλίνκερ		
		4.4.5	Συζήτηση αποτελεσμάτων	97	
	4.5	Σχεδιασ	μός και παραγωγή εργαστηριακών τσιμέντων		
		4.5.1	Εισαγωγή		
		4.5.2	Χαρακτηρισμός εργαστηριακών τσιμέντων		
		4.5.3	Συζήτηση αποτελεσμάτων		
	4.6	6 Μελέτη ενυδάτωσης των εργαστηριακών τσιμέντων			
		4.6.1	Εισαγωγή	109	
		4.6.2	Κατασκευή παστών τσιμέντου	110	
		4.6.3	Μελέτη ενυδάτωσης των παστών τσιμέντου		
		4.6.4	Συζήτηση αποτελεσμάτων	116	
	Κεφάλαιο 4 - Βιβλιογραφία				
	Пα	ράρτημα	A2	128	
5		Σύνοψ	η συμπερασμάτων	143	

Περίληψη

Ένα από τα βασικότερα και πλέον ενεργοβόρα στάδια κατά την παραγωγική διαδικασία τσιμέντου αποτελεί το στάδιο της έψησης. Το στάδιο αυτό περιλαμβάνει την ανάφλεξη καυσίμων μαζί με διάφορα είδη πρώτων υλών σε θερμοκρασία 1450 °C περίπου προς παραγωγή κλίνκερ. Το κόστος των συμβατικών καυσίμων, αλλά και περιβαλλοντικές ανησυχίες, έχουν ωθήσει την παγκόσμια βιομηχανία παραγωγής τσιμέντου στην αναζήτηση εναλλακτικών υλικών προς αντικατάσταση των συμβατικών καυσίμων. Τα υλικά αυτά αποκαλούνται εναλλακτικά καύσιμα (Ε.Κ.). Προς αυτή την κατεύθυνση, οι παραγωγοί τσιμέντου έχουν στραφεί στους μεγάλους απορριμμάτων διαθέσιμους όγκους апо βιομηχανικές και άλλες δραστηριότητες. Οι βιομηχανίες παραγωγής τσιμέντου επιδιώκουν την κατά το δυνατό υψηλότερη εξοικονόμηση συμβατικών καυσίμων και ταυτόχρονα την διατήρηση της ποιότητας του τσιμέντου, με ελαχιστοποίηση του περιβαλλοντικού αποτυπώματος. Τα κριτήρια για την επιλογή ενός υλικού για χρήση του ως εναλλακτικό καύσιμο αφορούν τόσο στις φυσικές, όσο και στις χημικές του ιδιότητες. Η διερεύνηση των κριτηρίων αυτών αποτελεί και τον βασικό στόχο της παρούσας διατριβής.

Σκοπός, επομένως, της παρούσας διατριβής είναι να ερευνήσει σε βάθος την επίδραση των χημικών συστατικών των εναλλακτικών καυσίμων στις πρώτες ύλες, στη δομή και τις ιδιότητες του κλίνκερ τσιμέντου Πόρτλαντ, ώστε να κριθεί η δυνατότητα να χρησιμοποιηθούν ορισμένα από τα βιομηχανικά, ή οικιακά απόβλητα ως εναλλακτικά καύσιμα για την παραγωγή κλίνκερ τσιμέντου τύπου Πόρτλαντ, χωρίς να επιβαρύνουν το περιβάλλον και την ποιότητα του παραγόμενου τσιμέντου. Η προσέγγιση του στόχου αυτού έγινε με την εφαρμοσμένη και βασική έρευνα παραγωγής κλίνκερ τσιμέντου με ενεργειακή υποκατάσταση έως και 100% των συμβατικών από εναλλακτικά καύσιμα και την επίπτωση της σύστασης των τελευταίων στο περιβάλλον και τις ιδιότητες του παραγόμενου τσιμέντου.

Στα στάδια που αναφέρονται στην εφαρμοσμένη έρευνα διερευνώνται:

Η κατανομή των βαρέων μετάλλων – ιχνοστοιχείων στις φαρίνες και στα κλίνκερ

 Η δραστικότητα (εψησιμότητα) των μιγμάτων φαρίνας – εναλλακτικών καυσίμων

 Η θεωρητικά απαιτούμενη ενέργεια μετατροπής των μιγμάτων σε κλίνκερ

- Η παραγωγή κλίνκερ χαμηλού LSF
- Οι φυσικές, χημικές και μηχανικές ιδιότητες των τελικών προϊόντων (κλίνκερ, τσιμέντου)

Στην βασική έρευνα διερευνώνται:

- Η ορυκτολογία του κλίνκερ
- Η κατανομή των στοιχείων στις φάσεις του κλίνκερ
- Η κρυσταλλογραφία των φάσεων του κλίνκερ
- Η μελέτη ενυδάτωσης τσιμέντων με χαμηλό λόγο w/c ίσο προς 0.25

Οι συνδυασμοί καυσίμων που χρησιμοποιήθηκαν περιλάμβαναν μίγμακάρβουνου και πετ-κοκ ως επίπεδο αναφοράς, ενώ τα υλικά που επιλέχθηκαν ως εναλλακτικά καύσιμα ήταν στερεά τεμαχισμένα απόβλητα (solid shreded waste - RDF) και βιομάζα υπολειμμάτων αγροτικής καλλιέργειας (φλοιοί ρυζιού και στελέχη βάμβακος).

Η διαδικασία που ακολουθήθηκε κατά το πειραματικό στάδιο της διατριβής περιλάμβανε αρχικά την αναγνώριση των υλικών που χρησιμοποιήθηκαν ως ΕΚ, μέσω του προσδιορισμού των κρίσιμων φυσικών και χημικών παραμέτρων των ιδιοτήτων τους. Ακολούθως, έγινε ο σχεδιασμός της σύστασης των εργαστηριακών μιγμάτων, σύμφωνα με τα βιομηχανικά δεδομένα και με στόχο την 100% ενεργειακή υποκατάσταση συμβατικών από ΕΚ. Τέλος παρασκευάστηκαν σφαιρίδια από την ανάμιξη βιομηχανικής φαρίνας και τέφρας των συνδυασμών των καυσίμων που χρησιμοποιήθηκαν και ψήθηκαν σε εργαστηριακή ηλεκτρική κάμινο στους 1450 °C.

Στα μίγματα μελετήθηκε η θερμική συμπεριφορά και η δραστικότητά τους, ενώ υπολογίστηκε η απαιτούμενη θερμότητα μετατροπής τους σε κλίνκερ. Αξιολογήθηκαν η κατανομή και τα κρυσταλλογραφικά χαρακτηριστικά των κυρίων φάσεων των παραγόμενων κλίνκερ. Ακολούθησε παρασκευή τσιμέντων με συνάλεση των παραχθέντων κλίνκερ και την προσθήκη γύψου. Στα τσιμέντα που παρασκευάστηκαν μελετήθηκαν τα φαινόμενα ενυδάτωσης και μετρήθηκαν οι φυσικές και μηχανικές τους ιδιότητες, ενώ τέλος προσδιορίστηκαν και ποσοτικοποιήθηκαν τα προϊόντα ενυδάτωσης παστών τσιμέντου.

Τα αποτελέσματα που εξήχθησαν από την πειραματική διαδικασία της παρούσας διατριβής οδήγησαν σε αξιόλογα συμπεράσματα σε ότι αφορά στην επίδραση των ΕΚ στις φαρίνες, στα εργαστηριακά κλίνκερ και στα εργαστηριακά τσιμέντα που παρήχθησαν. Αυτά μπορούν να συνοψισθούν στα τα ακόλουθα:

Η υποκατάσταση των συμβατικών από εναλλακτικά καύσιμα οδήγησε σε μεταβολές των συγκεντρώσεων των ιχνοστοιχείων στα μίγματα και κατ' επέκταση στα εργαστηριακά κλίνκερ. Όμως, σε όλα τα μίγματα οι συγκεντρώσεις παραμένουν χαμηλές, μέσα στα προβλεπόμενα όρια των κανονισμών, επιτρέποντας, επομένως, την χρήση των συγκεκριμένων αποβλήτων ως εναλλακτικών καυσίμων στην παραγωγή τσιμέντου.

Επιπλέον, το ισοζύγιο μάζας των ιχνοστοιχείων που πραγματοποιήθηκε μεταξύ φαρινών και κλίνκερ, απέδειξε ότι τα ιχνοστοιχεία σε κάθε περίπτωση δεσμεύονται στις φάσεις του κλίνκερ. Ωστόσο η υψηλή περιεκτικότητα Cl ορισμένων ΕΚ όπως του RDF επιδρά στην πτητικότητα των ιχνοστοιχείων αυξάνοντάς την.

Σε σχέση με το μίγμα αναφοράς, η χρήση των φλοιών ρυζιού οδηγεί σε ουσιαστική βελτίωση της εψησιμότητας κυρίως μέσω της μείωσης του δείκτη LSF. Ενώ αντίθετα στην περίπτωση του RDF και των στελεχών βαμβακιού οδηγεί σε εμφανή επιβάρυνση. Τα χαρακτηριστικά αυτά αποτυπώνονται και στην υπολογιζόμενη θεωρητικά απαιτούμενη ενέργεια (Θ.Α.Ε) μετατροπής τους σε κλίνκερ. Η χρήση φλοιών ρυζιού, μειώνει σημαντικά την απαιτούμενη ενέργεια μετατροπής σε κλίνκερ σε σχέση με την φαρίνα αναφοράς. Η χρήση του συγκεκριμένου υλικού ενέχει πολλαπλά οφέλη τόσο προς την κατεύθυνση της μείωσης του κόστους καυσίμων, όσο και προς εκείνη της μείωσης εκπομπών μέσω, για παράδειγμα, της μείωσης της μέγιστης θερμοκρασίας έψησης.

Η χημική σύσταση των μιγμάτων φαρίνας – εναλλακτικών καυσίμων επιδρά επίσης, στον όγκο της στοιχειώδους κυψελίδας (Σ.Κ.) των κύριων φάσεων του κλίνκερ. Στην περίπτωση του αλίτη, η συνδυαστική υποκατάσταση ιόντων Al³⁺, Mg⁺² και Fe³⁺ στο πλέγμα των κρυστάλλων του, προκαλεί μείωση του όγκου της Σ.Κ. Ειδικότερα, η μείωση φαίνεται να είναι αντιστρόφως ανάλογη του λόγου των συγκεντρώσεων MgO/Al₂O₃. Η αυξημένη περιεκτικότητα των κρυστάλλων του αλίτη σε MgO, οδηγεί σε αλίτη τύπου M3 μονοκλινούς κρυστάλλωσης.

Ο όγκος της Σ.Κ. του βελίτη παρουσίασε μικρότερες μεταβολές, που αποδίδονται στην μεγαλύτερη ικανότητα του κρυσταλλικού πλέγματος του βελίτη να αποδέχεται ιόντα ξένων στοιχείων.

Στην περίπτωση του φερρίτη, οι μεταβολές της συγκέντρωσης του Al_2O_3 στα κλίνκερ επιδρούν στο όγκο της Σ.Κ., αυξάνοντάς τον. Αυτό οφείλεται στην φύση του στερεού διαλύματος του φερρίτη, που είναι της μορφής $C_2A_pF_{1-p}$ (0<p<0.7) και το οποίο μεταβάλλεται ανάλογα με τον λόγο των συγκεντρώσεων των οξειδίων Al_2O_3/Fe_2O_3 του κλίνκερ.

Η χρήση φλοιών ρυζιού επιβαρύνει την αλεστικότητα του κλίνκερ λόγω του αυξημένου δείκτη SR και του χαμηλότερου ποσοστού υγρής φάσης. Αντίθετα, το κλίνκερ που παρήχθη με χρήση RDF χαρακτηρίζεται ως το πλέον ευάλεστο, ενώ η επίδραση των στελεχών βαμβακιού στην αλεστικότητα είναι ουσιαστικά ουδέτερη.

Τα τσιμέντα που παρασκευάσθηκαν με την χρήση των εναλλακτικών καυσίμων, έδειξαν αρκετά καλές αντοχές και χρόνους πήξης. Με βάση τις προδιαγραφές του προτύπου ΕΝ197-1 αυτά κατατάσσονται στην κατηγορία CEM I.

Τέλος, πρέπει να αναφερθεί ότι η σύσταση των εναλλακτικών καυσίμων όχι μόνο δεν επιδρά αρνητικά στο περιβάλλον και στην ποιότητα του παραγόμενου τσιμέντου, αλλά ορισμένα από αυτά έχουν θετική επίδραση. Το τσιμέντο που περιείχε τέφρα φλοιών ρυζιού εμφανίζει τις υψηλότερες αντοχές, στις 28, 90 και 365 ημέρες, ως αποτέλεσμα του υψηλότερου περιεχόμενου βελίτη σε σχέση με τα υπόλοιπα.

Το γεγονός αυτό σε συνδυασμό με τα αποτελέσματα της μελέτης θερμικής συμπεριφοράς, δείχνουν ότι στην περίπτωση των φλοιών ρυζιού, η χρήση τους ως ΕΚ ενέχει πολλαπλά οφέλη τόσο προς την κατεύθυνση της μείωσης του κόστους καυσίμων, όσο και προς εκείνη της μείωσης εκπομπών μέσω, για παράδειγμα, της μείωσης της μέγιστης θερμοκρασίας έψησης, δίνοντας την δυνατότητα σχεδιασμού ενός πιο φιλικού περιβαλλοντικά, τσιμέντου από κλίνκερ χαμηλού LSF με ενισχυμένες μακροχρόνιες αντοχές.

Summary

Reasons that lead to this study

Cement will remain the key material to satisfy global housing and modern infrastructure needs. Cement is manufactured by intergrinding of clinker, gypsum and/or other supplementary cementetitious materials. The production process of clinker requires a burning temperature of up to 1500 oC that is maintained through feeding with large amounts of fuel energy. Thus fuel costs can easily reach even 40% of total cement production costs. At the same time, cement producers are considered as polluters due to CO₂ gas and dust emitted from the limestone calcination which is essential for clinker production. As a consequence, the cement industry worldwide strives to cope with ever growing challenges of conserving material and energy resources, as well as reducing its costs and CO₂ emissions. All these, without compromising the quality of the final product. According to the International Energy Agency, the main levers for cement producers are the increase in energy efficiency and the use of alternative materials, being it as fuel or raw materials. Accordingly, the use of alternative fuels has already increased significantly in recent years, but potential for further increases still exists. In cement, the reduction of the clinker factor remains a key priority: tremendous progress has already been made. Nevertheless, appropriate materials are limited in their regional availability. Furthermore it has to be pointed out that land filling of waste has a highly detrimental effect from the climate protection point of view. The natural decomposition of organic waste materials leads not only to release of CO₂. On the contrary during the naturally occurring uncontrolled decomposition process, other gases with much higher greenhouse gas potentials (e.g. methane) are emitted, leading to a greater potential damage to the environment. Greece together with Portugal have, among European nations, the highest amount of wastes managed in this manner.

Scope

The results of this study concern the applied and basic research in the production of Portland cement clinker and cement using various alternative fuels and based on a scenario of 100% thermal substitution. This high substitution rate was considered to help in tracking and better quantifying - any variations. Besides, in many countries utilising alternative fuels for many years now, technology and know-how are mature enough to the point that almost full substitution in many cement producing plants is already a reality. Minor and trace elements introduced into cement manufacturing system from the wastes are incorporated into clinker minerals to change their composition and crystal structure, or form new compounds. Doing so, they affect the temperature at which the main melt begins to form, the viscosity of clinker liquid phase and phase equilibrium at the burning temperature. The efficient usage of wastes as alternative raw materials and fuel for cement manufacturing, requires a well understanding of the influence that these

minor and trace elements can have on clinker formation as well as on the character, type and quantities of phases that constitute clinker.

The variations induced in clinker by the use of alternative fuels (AF) are related both to their physical properties (moisture, fineness, heating value) and chemistry (heavy metals, chlorine etc.), and while the former affect mainly the clinkerisation process, the latter affect additionally clinker properties and ultimately cement characteristics and usage qualities.

In this context clinkers were produced by firing mixtures of industrial raw mix with fuel ash in a laboratory furnace. For this reason ash of a fuel mix consisting of coal-and pet-coke was introduced in the raw mix that served as the zero basis, while the other three mixtures were prepared with the addition of ashes originating from:

1. Household wastes in the form of refuse derived fuel (RDF)

RDF is the high calorific value fraction from the separation of municipal solid waste (Municipal Solid Waste - MSW), obtained by conventional separation devices. The production process of RDF is roughly divided into two parts. The first involves the reception and separation of MSW into high and low calorific value fraction. The second one involves the treatment of the fraction, being thermal or biological. The production of RDF includes a series of processes (modules) that aim to a sequential removal of undesirable constituents regulating in this way the required qualities of the resulting RDF. In general, processing stages include the primary control, shredding and size reduction, classification, separation of glass, metals, organic contaminants in liquid form, and finally drying and compaction. These stages can be rearranged depending on the composition of the incoming MSW and the required properties of the produced RDF.

The crucial feature of RDF for use as an alternative fuel is its heating value. Quality assurance in the production of RDF for such use requires a high calorific value and at the same time low content in toxic compounds, heavy metals and chlorine. To this end, some European countries have established criteria for the combustion of RDF in cement plants: Switzerland - Buwal, Finland - SFS, Italy - MA, Germany - RAL. The LHV of RDF is around 15 MJ/kg for the low quality and reaches up to 20 MJ/kg for the high quality RDF depending on the humidity content. Five MSW operating units exist in Greece utilising MBT (mechanical biological treatment) technology two of which are located in Crete. The processing unit of Attica located in Liosia has a capacity of up to 350 tons/day. RDF production in Greece is expected to reach and surpass 400 thousand tons within the next 2 to 3 years. The RDF used in the experiments comes from a Greek unit and consisting of woven fabric, plastic and paper.

2. Agricultural biomass (rice husks and cotton stalks).

The term biomass is used to describe two main types of waste including farming and meat processing byproducts, paper, wood etc. Cotton stalks and rice husks used in this study fall in the first category, among a few similar materials being used as alternative fuels in the cement industry. The major advantage of biomass is that it is neutral as to the emission of CO₂ into the

atmosphere. According to the committee of Inter-govermental Panel on Climate Change, the biomass is considered carbon-neutral because the CO_2 emitted during combustion is equal to that absorbed by the corresponding quantity of plants during their growth. In other words, plants absorb carbon dioxide during photosynthesis. This cycle continues as long as trees are planted to absorb carbon dioxide, to "cancel out" the carbon dioxide released from combustion of the cultivated biomass. That is why sustainable biomass is considered to be carbon-neutral, with no net increase of carbon dioxide into the atmosphere. Additionally, a similar characterization for biomass as an alternative fuel is included in the conclusions of the Kyoto Protocol.

In Greece, the available quantity for cotton stalks - the remains of cotton cultivation and processing are estimated to reach some 3.5 million tones annually. The LHV of cotton stalks is around 12 MJ/kg, for an average humidity of 15%.

Regarding rice husks, the Greek production is estimated at 35 thousand tones, originating from 175 thousand tones of rice crops. The available quantity of rice husks counts for 10 thousand tones of oil equivalent or 10 Mtoe. The LHV of rice husks is between 13,2 and 16,2 MJ/kg and the average humidity is 10%.

The clinkering behavior of the mixtures was assessed by differential thermal analysis-scanning calorimetry (DTA-DSC). The microstructure of the resulting clinkers was investigated by x-ray diffraction (XRD) and Rietveld method, as well as scanning electron microscopy (SEM) and optical microscopy (OM). The physical and mechanical properties for EN 197-1 type mortars of the laboratory prepared cements, were also assessed in terms of fineness, water demand and compressive strengths for curing ages of up to one year. Finally the hydration behavior of cement pastes was followed by quantitative x-ray diffraction analysis and DTA/DSC.

On the basis of applied research the following topics were investigated:

- Concentration of heavy metals in mixtures and produced clinkers
- Reactivity and burnability of the mixtures

• The theoretical energy requirement for the convertion of mixtures to clinker

• Low LSF clinker

• The physical, chemical and mechanical properties of final products (clinker, cement)

On the basis of basic research the following topics were investigated:

- The mineralogy of the clinkers
- Elemental dsitribution within the main clinker phases
- The crystallography of main clinker phases
- The study of cement hydration with a low w/c equal to 0.25

Moreover, the chemical analysis of clinkers was determined by XRF and a combined XRD/Rietveld - SEM/EDAX method and the results of comparison are reported.

Conclusions

The results obtained from the experimental procedure of this study led to significant conclusions concerning the influence of alternative fuels (AF) on the raw meal as well as on the laboratory produced clinkers and cements. These conclusions can be summarized as follows:

The substitution of conventional fuels by AF leads to changes in the concentrations of heavy metals in the raw meals and by extension in laboratory clinkers. In any case though, the concentrations remain well below the specified limits of the regulations, thus allowing the use of these wastes as alternative fuels in cement production.

Moreover, the heavy metals mass balance that was carried out between raw meal and clinker, proved that in all cases heavy metals are bound in the clinker phases. However, the Cl content of some AF like RDF in this case, can increase the volatily of heavy metals by the formation of chlorides.

Compared to the reference mixture, the use of rice husks leads to substantial improvement of raw meal burnability mainly through the reduction of LSF. Whilst, in the use of RDF and cotton strains lead to a negative effect. These observations are reflected in the calculated theoretical heat requirement (THR) for conversion of raw meals into clinker. The use of rice husks significantly reduces the energy required for conversion into clinker compared to the reference raw meal. This poses multiple benefits to both the direction of reducing fuel costs, and to that of reducing emissions through, for example, reducing the maximum burning temperature.

The chemical composition of the mixtures, also acts on the unit cell volume of the main crystalline phases of clinkers. In the case of alite, the combined substitution of Al³⁺, Mg⁺² and Fe³⁺ in its crystal lattice, causes a reduction in the unit cell volume. In particular, the decline appears to be inversely proportional to the concentration ratio MgO/Al₂O₃. Besides, the increased MgO content of alite crystals, leads to M3 type alite of monoclinic crystallization.

The unit cell volume of belite shows smaller changes, attributed to the greater ability of its crystal lattice to accommodate foreign ions.

In the case of ferrite, the changes in the concentration of Al_2O_3 in clinker increase its unit cell volume. This is due to the nature of ferrite's solid solution being of the form $C_2A_pF_{1-p}$ (0<p<0.7), which varies in composition, depending on the concentration ratio Al_2O_3/Fe_2O_3 in clinker.

The use of rice husks has a negative influence on clinker grindability, as it increases the silica ratio and lowers the amount of liquid phase. On the contrary, the use of RDF favours clinker grindability, while the use of cotton stalks has no significant effect.

The laboratory cements prepared with the use of alternative fuels, showed fairly good strength and setting. According to the requirements of EN197-1 standard are classified as CEM I. Besides, the cement containing rice husks ash shows the higher compressive strengths at 28, 90 and 365 days as a result of its higher belite content.

The use of alternative fuels as revealed by the present study, not only can preserve natural resources, but also can have a profound positive effect on the quality of the product. In the case of rice husks, the results show that their use, favours burnability, resulting in significantly reduced THR value compared to the reference mixture. At the same time the clinker originating from the rice husk ash-mixture exhibited a solid performance in compressive strengths at all time periods examined.

As such it is concluded that the specific material when used as alternative fuel in an industrial kiln, could enable the design of a low LSF clinker with the benefits of both fuel saving and reduced emissions, resulting in an environmental friendly product, without compromising quality. However, economico-technical factors such as transport costs, material sourcing and equipment investment costs should be subjected to feasibility studies to better support the case.

Εισαγωγή

Τοποθέτηση του θέματος

Το τσιμέντο θα παραμείνει το βασικό υλικό για την ικανοποίηση των αναγκών στέγασης και κατασκευής σύγχρονων υποδομών ανά την υφήλιο. Η σύγχρονη παραγωγή τσιμέντου τύπου Πόρτλαντ χρησιμοποιεί διάφορες πρώτες ύλες, περίπλοκες εγκαταστάσεις και περιλαμβάνει στενά παρακολουθούμενες διεργασίες. Όλα αυτά τα επί μέρους στοιχεία είναι σχεδιασμένα έτσι ώστε να εξελίξουν ένα προϊόν που ικανοποιεί τις απαιτήσεις κατασκευής σε ολόκληρο τον κόσμο - το τσιμέντο. Το τσιμέντο παράγεται από ένα μίγμα φυσικών υλικών τα οποία συντήκονται σε πολύ υψηλή θερμοκρασία ώστε να παραχθεί το κλίνκερ. Το τελευταίο συναλέθεται, με την κατάλληλη ποσότητα γύψου, σε συγκεκριμένη κοκκομετρία και το τελικό προϊόν καλείται τσιμέντο. Το τσιμέντο αποτελεί το θεμελιώδες συστατικό του σκυροδέματος, που χρησιμοποιείται για την κατασκευή δρόμων, γεφυρών, κτιρίων, φραγμάτων και αμέτρητες άλλες ανθρωπογενείς κατασκευές. Ωστόσο, η παραγωγή τσιμέντου απαιτεί υψηλές θερμοκρασίες της τάξης των 1500 °C και οι οποίες θα πρέπει να διατηρούνται για σχετικά μεγάλο χρονικό διάστημα, κάτι το οποίο επιτυγχάνεται με την παροχή μεγάλων όγκων καυσίμων. Ως αποτέλεσμα, το κόστος καυσίμων μπορεί σε ορισμένες περιπτώσεις να αγγίξει έως και το 40% του συνολικού κόστους. Δεδομένου ότι σε περιόδους μεγάλης ζήτησης ένα εργοστάσιο μπορεί να λειτουργεί επί 24ώρου βάσης, κανείς αντιλαμβάνεται την σημασία των καυσίμων για την εν λόγω διεργασία. Η πλειοψηφία αυτών των καυσίμων έχουν προέλθει από μη ανανεώσιμες πηγές. Ως συνέπεια των παραπάνω, η βιομηγανία τσιμέντου παγκοσμίως αντιμετωπίζει αυξανόμενες προκλήσεις που αφορούν στην εξοικονόμηση υλικών και ενεργειακών πόρων, καθώς και στη μείωση των εκπομπών διοξειδίου του άνθρακα - CO2, αλλά και του λειτουργικού κόστους. Ταυτόχρονα η ποιότητα του παραγόμενου προϊόντος οφείλει να παραμείνει, όχι μόνο ανεπηρέαστη, αλλά και συνεχώς βελτιούμενη. Προς αυτή την κατεύθυνση και σύμφωνα με τον Διεθνή Οργανισμό Ενέργειας, οι κυριότεροι μοχλοί για τους παραγωγούς τσιμέντου, είναι η αύξηση, ή και βελτιστοποίηση της ενεργειακής απόδοσης κατά ένα μέρος με χρήση εναλλακτικών υλικών, είτε ως καύσιμα, είτε ως πρώτες ύλες. Ως εκ τούτου, η χρήση τέτοιων υλικών έχει ήδη αυξηθεί σημαντικά τα τελευταία χρόνια, αλλά εξακολουθεί να υφίσταται περιθώριο για περαιτέρω αύξηση. Τα υλικά αυτά (εναλλακτικά καύσιμα και πρώτες ύλες) περιορίζονται ωστόσο, από την τοπική διαθεσιμότητα, αλλά κυρίως την πολύπλοκη σύστασή τους. Επιπρόσθετα θα πρέπει να τονισθεί ότι οι τρέχουσες πρακτικές διαχείρισης απορριμμάτων, όπως η υπαίθρια απόθεση και η καύση, ενέχουν σημαντικούς κινδύνους για το περιβάλλον. Η φυσική αποσύνθεση των απορριμμάτων οδηγεί αφενός σε απελευθέρωση CO2 στην ατμόσφαιρα, αφετέρου, κατά την ανεξέλεγκτη αποσύνθεση, αέρια όπως το μεθάνιο απελευθερώνονται επίσης και μάλιστα με σημαντικά πιο υψηλή συνεισφορά στο φαινόμενο του θερμοκηπίου και ακόμη μεγαλύτερο κίνδυνο για το περιβάλλον.

Λόγοι που οδήγησαν στην εκπόνηση της συγκεκριμένη μελέτης

Η πολύπλοκη σύσταση των αποβλήτων και κυρίως τα δευτερεύοντα στοιχεία και ιχνοστοιχεία που εισέρχονται στο σύστημα παραγωγής τσιμέντου μέσω των αποβλήτων που χρησιμοποιούνται ως καύσιμα, ή και ως πρώτες ύλες, δεν επηρεάζουν μόνο την θερμοκρασία στην οποία σχηματίζεται η υγρή φάση αλλά και το ιξώδες της, καθώς και τις θερμοκρασίες σχηματισμού των κυρίων φάσεων του κλίνκερ. Η έγκλειση ορισμένων από τα στοιχεία αυτά, ακόμη και σε μικρά ποσοστά, μπορεί να μεταβάλλει τη σύσταση των κύριων φάσεων του κλίνκερ, την κρυσταλλική δομή τους, ή ακόμη και να οδηγήσει στον σχηματισμό νέων συστατικών.

Επομένως, η επιτυχής αξιοποίηση των εναλλακτικών καυσίμων και πρώτων υλών προϋποθέτει την πλήρη αναγνώριση των φυσικών και χημικών ιδιοτήτων τους, την κατανόηση της δράσης τους κατά την διαδικασία έψησης του κλινκερ και τέλος στην επίδρασή τους, κατά την ενυδάτωση του τελικού προϊόντος, δηλαδή του τσιμέντου. Αυτό αποτελεί και το στόχο της παρούσας διατριβής.

Για την προσέγγιση του στόχου αυτού, γίνεται, αρχικά, μια επιλογή ορισμένων από τα απόβλητα που διατίθενται στον ελληνικό χώρο. Στη συνέχεια, γίνεται μια συστηματική και πλήρη διερεύνηση των φυσικών και χημικών τους ιδιοτήτων. Ακολούθως, για πρώτη φορά, μελετάται σε βάθος η επίδραση της σύστασης αυτών των υλικών, και κυρίως των δευτερευόντων στοιχείων και ιχνοστοιχείων που περιέχουν στην ενεργότητα / εψησιμότητα, την θερμική συμπεριφορά του μίγματος των πρώτων υλών κατά την έψηση στον περιστροφικό κλίβανο και την επίπτωση τους στο περιβάλλον. Επίσης, μελετάται η επίδραση των δευτερευόντων στοιχείων και ιχνοστοιχείων στην επίπτωση τους στο περιβάλλον. Επίσης, μελετάται η επίδραση των δευτερευόντων στοιχείων και ιχνοστοιχείων στην επίπτωση τους στο περιβάλλον. Επίσης, μελετάται η επίδραση των δευτερευόντων στοιχείων και χημικών του όημιουργία του κλίνκερ, την κατανομή και κρυσταλλογραφία των κυρίων φάσεων που το απαρτίζουν, καθώς επίσης και των φυσικών και χημικών του ιδιοτήτων. Τέλος, μελετώνται τα φαινόμενα ενυδάτωσης, και διερευνώνται οι φυσικές και μηχανικές ιδιότητες του τοιμέντου που παρήχθη με τη χρήση των εναλλακτικών καυσίμων που χρησιμοποιήθηκαν.

1 Παραγωγή τσιμέντου

Η παραγωγή τσιμέντου έχει υποστεί μια τεράστια ανάπτυξη από το ξεκίνημά της εδώ και 200 χρόνια κι ενώ η χρήση του τσιμέντου στο σκυρόδεμα έχει μια ιστορία, εντούτοις η βιομηχανική παραγωγή τσιμέντου πολύ μακρά ξεκίνησε μόλις στο μέσον του 19ου αιώνα, με τους κατακόρυφους κλιβάνους (shaft kilns) οι οποίοι αργότερα αντικαταστάθηκαν από περιστροφικούς των οποίων η χρήση θεωρείται πλέον ως επικρατούσα σε όλο τον κόσμο. Η ετήσια παγκόσμια παραγωγή τσιμέντου ανέρχεται σήμερα σε συνολικά - 2,8 δισ. Τόνους και αναμένεται να αυξηθεί σε 4 δισεκατομμύρια τόνους, λόγω κυρίως σημαντικής αύξησης σε χώρες όπως η Κίνα, η Ινδία καθώς επίσης και σε περιοχές της Μέσης Ανατολής και της Βόρειας Αφρικής (Εικ.1-1) [1-1]. Παράλληλα, η βιομηχανία τσιμέντου αντιμετωπίζει προκλήσεις, όπως την επάρκεια - ποιοτική και ποσοτική - σε πρώτες ύλες, την πιεστική αύξηση του κόστους της απαιτούμενης ενέργειας αλλά ταυτόχρονα και την έντονη πλέον, απαίτηση για μείωση των εκπομπών CO₂.



Εικόνα 1-1: Εξέλιξη και τάση της παγκόσμιας παραγωγής τσιμέντου έως το 2050 με βάση τα σενάρια χαμηλής και υψηλής ζήτησης [1-2].

Η βασική διαδικασία παραγωγής του τσιμέντου αποτελείται από τα ακόλουθα στάδια: Περιγράφονται τα τυπικά στάδια που ακολουθούνται κατά την ξηρή μέθοδο (dry process) παραγωγής τσιμέντου. Η ξηρή μέθοδος με χρήση προθέρμανσης και προασβεστοποίησης είναι η πλέον σύγχρονη και ενεργειακά αποδοτική εκ των υπολοίπων (υγρή, ημίξηρη) [1-3] και ως εκ τούτου θεωρείται η ευνοϊκότερη διάταξη για την καύση πολύ μεγάλου εύρους εναλλακτικών καυσίμων σε σταθερά υψηλούς όγκους και για τον λόγο αυτό υιοθετείται διαρκώς σε νέες αλλά και υπάρχουσες εγκαταστάσεις παραγωγής κλίνκερ. (Ta νούμερα σε παρένθεση δίπλα στους τίτλους των υποπαραγράφων, παραπέμπουν στα αντίστοιχα στάδια παραγωγής της Εικόνας 1-2).

1.1 Εξόρυξη και θραύση των πρώτων υλών (1 και 2)

Αρχικά πραγματοποιείται η εξόρυξη των πρώτων υλών (κυρίως ασβεστόλιθου) δίπλα ή σε μικρή απόσταση από το εργοστάσιο παραγωγής και

στη συνέχεια μεταφέρονται στους θραυστήρες για την αρχική μείωση μεγέθους.

1.2 Προ-ομογενοποίηση και άλεση της φαρίνας (3)

Κατόπιν, οι πρώτες ύλες διαστρώνονται σε σωρούς ομογενοποίησης ανάλογα με την απαιτούμενη χημική σύσταση. Ακολουθεί συνάλεση των πρώτων υλών σε μίγμα το οποίο καλείται «φαρίνα».

1.3 Προθέρμανση (4)

Η φαρίνα τροφοδοτείται στον φούρνο μέσω ενός κυκλώματος προθέρμανσης και/ή προ-ασβεστοποίησης. Πρόκειται για μία κατακόρυφη στήλη κυκλώνων που κατά το πρώτο μέρος της (προθέρμανση) λειτουργεί ως εναλλάκτης θερμότητας και δια μέσου των οποίων η φαρίνα διερχόμενη, αναμιγνύεται με τα στροβιλιζόμενα θερμά απαέρια που κινούνται προς την αντίθετη κατεύθυνση ερχόμενα από τον περιστροφικό κλίβανο. Σε αυτούς τους κυκλώνες η θερμική ενέργεια που ανακτάται προθερμαίνει την φαρίνα, προετοιμάζοντάς την για την είσοδό της στον περιστροφικό κλίβανο, ώστε να επιταχυνθούν οι απαιτούμενες χημικές αντιδράσεις και να γίνουν πιο αποδοτικές.

1.4 Προ-ασβεστοποίηση (5)

Κατά το δεύτερο στάδιο συντελείται η προ-ασβεστοποίηση της φαρίνας. Πρόκειται για την αντίδραση διάσπασης του ασβεστίτη – CaCO₃ σε οξείδιο του ασβεστίου – CaO και διοξείδιο του άνθρακα – CO₂. Ένα μέρος της αντίδρασης λαμβάνει χώρα στο κατώτερο σημείο της κολώνας των κυκλώνων και το υπόλοιπο μέρος έως τα πρώτα μέτρα μετά την είσοδο του περιστροφικού κλιβάνου. Κατά την φάση της προ-ασβεστοποίησης εκπέμπεται το 55-65% των συνολικών εκπομπών CO₂.



Εικόνα 1-2: Σχηματική απεικόνιση των σταδίων μίας τυπικής διάταξης παραγωγής τσιμέντου βασιζόμενη στην ξηρή μέθοδο.

1.5 Παραγωγή κλίνκερ στον περιστροφικό κλίβανο (6)

Η προετοιμασμένη φαρίνα εισέρχεται στον φούρνο. Η θερμοκρασία από την απευθείας διοχέτευση καυσίμου στον φούρνο αγγίζει τους 1450°C. Καθώς ο κλίβανος περιστρέφεται, με 3-5 στροφές / λεπτό περίπου, το υλικό ολισθαίνει κινούμενο σε ζώνες σταδιακά υψηλότερης θερμοκρασίας εντός του κλιβάνου. Η θερμότητα που παρέχεται από την καύση προκαλεί φυσικο-χημικές αντιδράσεις που οδηγούν την φαρίνα αρχικά σε ρευστοποίηση και στη συνέχεια σε κλίνκερ.

1.6 Ψύξη του κλίνκερ και αποθήκευση (7)

Το κλίνκερ εξέρχεται του περιστροφικού κλιβάνου σε θερμοκρασίες κοντά στους 1350-1400°C και πέφτει σε ψυχόμενους από ισχυρούς ανεμιστήρες θαλάμους, όπου η θερμοκρασία του μειώνεται στους 100°C για να αποθηκευτεί στη συνέχεια σε σιλό και από εκεί προς άλεση στους μύλους για την παραγωγή του τελικού προϊόντος - του τσιμέντου.

1.7 Άλεση τσιμέντου και προσθήκη συνείσακτων υλικών (8 και 9)

Το κλίνκερ συν-αλέθεται με γύψο προς παραγωγή τσιμέντου τύπου Πόρτλαντ - Ordinary Portland Cement - OPC. Συνάλεση με άλλα συνείσακτα υλικά προς αντικατάσταση μέρους του κλίνκερ (πχ.. Τέφρα, ποζολάνη) είναι συνήθης στην παραγωγή σύνθετων τσιμέντων. Η συνάλεση γίνεται κατά

κύριο λόγο σε σφαιρόμυλους (ball mils), ωστόσο κάθετοι μύλοι (vertical mills) αλλά χρησιμοποιούνται επίσης και πρέσες (roller presses) με τις τελευταίες μάλιστα να θεωρούνται ως οι πλέον αποτελεσματικές διατάξεις άλεσης.

1.8 Αποθήκευση τσιμέντου (10)

Το τελικό προϊόν ομογενοποιείται και αποθηκεύεται σε σιλό, από όπου στη συνέχεια οδηγείται σε συσκευασία ή φόρτωση πριν την τελική διάθεση του.

1.9 Συνεισφορά της παραγωγής τσιμέντου στις εκπομπές CO2

Η παραγωγή ενός τόνου τσιμέντου αποδίδει εκπομπές τυπικά 0,65 με 0,95 τόνων CO₂, ανάλογα με την αποδοτικότητα της μεθόδου παραγωγής, τα χρησιμοποιούμενα καύσιμα και βεβαίως τον τύπο του παραγώγής σε τσιμέντου. Επομένως, λαμβάνοντας υπόψη τον όγκο παραγωγής σε παγκόσμιο επίπεδο, ακόμη και μία μικρή μείωση στις μέσες εκπομπές ανά τόνο τσιμέντου έχει ισχυρό συνολικά αντίκτυπο προς αυτή την κατεύθυνση. Κάθε 10 ποσοστιαίες μονάδες μείωσης των εκπομπών CO₂, έως το 2050 θα μπορούσε να εξοικονομήσει 0.4 Gt CO₂ [1-4] και να συνεισφέρει σημαντικά στην επιβράδυνση της κλιματικής αλλαγής.

Μία σημαντική διαφορά μεταξύ της βιομηχανίας τσιμέντου και άλλων βιομηχανιών, είναι ότι η κατανάλωση καυσίμου δεν αποτελεί τον μόνο παράγοντα που συνεισφέρει στις εκπομπές CO₂. Το κλίνκερ αποτελεί το κύριο συστατικό του τσιμέντου και βρίσκεται σε ποσοστό έως και 95% στα "καθαρά" λεγόμενα τσιμέντα ή αλλιώς τύπου Ι με βάση το EN 197-1 [1-5]. Τυπικά, (Εικόνα 1-3) το 50% περίπου των εκπομπών CO₂ από την παραγωγή κλίνκερ, προέρχεται από την αντίδραση διάσπασης του ασβεστόλιθου (κυρίως CaCO₃) σε άσβεστο (CaO) με ταυτόχρονη απελευθέρωση αερίου CO₂ σύμφωνα με την ακόλουθη αντίδραση διάσπασης:

 $CaCO3 \rightarrow CaO + CO_2$ (g).

Ο περιστρεφόμενος κλίβανος στον οποίο λαμβάνει χώρα μέρος αυτής της αντίδρασης θερμαίνεται έως τους 1450°C. Η συγκεκριμένη αντίδραση απαιτεί 1700 MJ/t φαρίνας [1-6].

Ποσοστό 40% των εκπομπών προέρχεται από την διεργασία καύσης ώστε να παραχθεί η απαραίτητη θερμική ενέργεια για την συγκεκριμένη αντίδραση.

Το υπόλοιπο περίπου 5% των εκπομπών CO₂ θεωρείται έμμεσο, καθότι προκύπτει από την χρήση ηλεκτρικής ενέργειας για την λειτουργία του εργοστασίου. Η καταναλισκόμενη ηλεκτρική ενέργεια είναι κατά μέσο όρο 100 με 110 kWh/t τσιμέντου σε Kiva και την Ευρώπη [1-7]. Το ποσοστό αυτό μπορεί να κυμαίνεται από λιγότερο του 1% έως και πάνω από 10%, αναλόγως της μεθόδου παραγωγής της ηλεκτρικής ενέργειας και της σχετιζόμενης αποδοτικότητάς της. Τέλος, ένα ποσοστό 5% χρεώνεται σε διάφορες πηγές σχετιζόμενες με την εξόρυξη και την μεταφορά.

Τυπικά η ενέργεια στην βιομηχανία τσιμέντου καταλαμβάνει ποσοστό της τάξης του 30 με 50% του συνολικού κόστους παραγωγής [1-8].



Εικόνα 1-3: Κατανομή των ποσοστών εκπομπής CO₂ κατά την διεργασία παραγωγής τσιμέντου. Μέσες τιμές παγκοσμίως. Θεωρούμενη μέθοδος παραγωγής: ξηρή μέθοδος με προθέρμανση / προ-ασβεστοποίηση.

Ο πλέον κατάλληλος δείκτης για την απόδοση των εκπομπών CO₂ στην τσιμεντοβιομηχανία είναι ο λόγος του κλίνκερ προς τσιμέντο: Clinker (CR) Ratio : CR = Clinker (τόνοι) / Cement (τόνοι) και χρησιμοποιείται ευρέως για να αποτυπώσει την διακύμανση των εκπομπών. Αυτό γιατί, το ποσοστό συμμετοχής του κλίνκερ ποικίλει ανάλογα με τον τύπο του παραγόμενου τσιμέντου, αφού σε μερικούς τύπους ένα μέρος του αντικαθίσταται από άλλα "συνείσακτα" υλικά όπως ποζολάνη, τέφρα, ελαφρόπετρα κλπ. Έτσι κάθε αναφορά τιμής εκπομπών, εκφραζόμενη ανά μονάδα κλίνκερ ή τσιμέντου δεν είναι αντιπροσωπευτική.

Με μέτρα βελτίωσης της ενεργειακής απόδοσης, μπορούν να μειωθούν σημαντικά οι εκπομπές και το κόστος του καυσίμου. Για παράδειγμα, η χρήση της βιομάζας ως εναλλακτικό καύσιμο των συμβατικών μπορεί να συνεισφέρει σημαντικά προς αυτή την κατεύθυνση. Εάν δε σε ένα τέτοιο σενάριο, συνυπολογιστούν και η εξοικονόμηση ηλεκτρικής ενέργειας, τότε για ένα εργοστάσιο παραγωγής τσιμέντου η συνολική μείωση εκπομπών θα μπορούσε να φτάσει το 10%. Στη συνέχεια παρουσιάζονται συνοπτικά οι μοχλοί μείωσης των εκπομπών CO₂.

1.10 Μοχλοί μείωσης των εκπομπών CO2

Η μείωση των εκπομπών CO₂ έχει αγγίξει το 30% τα τελευταία χρόνια, ευνοούμενη κυρίως από την ανάπτυξη και την υιοθέτηση περισσότερο ενεργειακά αποδοτικών - συστημάτων έψησης φαρίνας και παραγωγής κλίνκερ. Η εντυπωσιακή αυτή μείωση ωστόσο, αφήνει λίγα περιθώρια για περαιτέρω βελτίωση των μεθόδων και τεχνολογιών. Πλέον, το όποιο δυναμικό μείωσης των εκπομπών εντοπίζεται κυρίως στην αυξημένη χρήση ανανεώσιμων εναλλακτικών καυσίμων και στον σχεδιασμό και την παραγωγή σύνθετων τσιμέντων.

Πολλές είναι οι μελέτες εκείνες που επικεντρώνονται στις πιθανές λύσεις προς την κατεύθυνση μείωσης των εκπομπών CO₂ στην τσιμεντοβιομηχανία (IEA (2008, 2009), CSI (2009), ECRA (2009), CCAP (2008), McKinsey (2008)). Χρησιμοποιώντας διαφορετικά σενάρια, σημεία αναφοράς αλλά και

προβλέψεις για την μελλοντική ζήτηση τσιμέντου, καταλήγουν σε πολύ κοντινά συμπεράσματα, τονίζοντας τη σημασία τεσσάρων βασικών μοχλών στην κατεύθυνση μείωσης των εκπομπών [1-9]:

Βελτιστοποίηση της ενεργειακής απόδοσης (θερμικής και ηλεκτρικής).
 Εφαρμογή δηλαδή, των πλέον σύγχρονων τεχνολογικά, λύσεων στον τομέα παραγωγής και διαχείρισης της ενέργειας τόσο σε νέες μονάδες παραγωγής τσιμέντου, όσο και σε ήδη υπάρχουσες (εφόσον στη δεύτερη περίπτωση, αυτό είναι οικονομικά συμφέρον).

 Εναλλακτικά καύσιμα (αναλυτικά στην Παράγραφο 1.5) – χρήση λιγότερων συμβατικών καυσίμων και περισσότερων εναλλακτικών (συμπεριλαμβανομένης της βιομάζας) στην διαδικασία παραγωγής τσιμέντου. Τα εναλλακτικά καύσιμα περιλαμβάνουν απορρίμματα που σε άλλη περίπτωση θα οδηγούνταν σε αποτέφρωση, υπαίθρια απόθεση ή καταστροφή συνήθως - με μη προβλεπόμενες μεθόδους

 Δημιουργία σύνθετων τσιμέντων με ελάττωση του περιεχόμενου κλίνκερ – αντικαθιστώντας μέρους του ενεργοβόρου κλίνκερ, με άλλα λιγότερο ενεργοβόρα υλικά με υδραυλικές ιδιότητες.

Σύλληψη και αποθήκευση αερίου CO₂ – σύλληψη του αερίου CO₂, πριν αυτό απελευθερωθεί στην ατμόσφαιρα και η ασφαλής και μόνιμη αποθήκευσή του.



Εικόνα 1-4: Αποτελεσματικότητα των βασικών μοχλών (μέτρων) μείωσης των εκπομπών CO₂ που σχετίζονται με την παραγωγή τσιμέντου (πρόβλεψη).

Μεταξύ της δυναμικότητας κάθε ενός από τους παραπάνω μοχλούς μείωσης εκπομπών έχει διαπιστωθεί μία αλληλεπίδραση (Εικόνα 1-4). Έτσι για παράδειγμα, η χρήση εναλλακτικών καυσίμων (μοχλός 2) μπορεί να οδηγήσει σε αύξηση της ειδικής θερμικής κατανάλωσης (π.χ. λόγω υψηλότερων επιπέδων υγρασίας των εναλλακτικών καυσίμων) λειτουργώντας εις βάρος μίας βέλτιστης ενεργειακής απόδοσης (μοχλός 1).

1.11 Εναλλακτικά καύσιμα (ΕΚ)

Η χρήση εναλλακτικών καυσίμων και πρώτων υλών (AFR) για την παραγωγή κλίνκερ είναι αναμφίβολα ιδιαίτερης σημασίας για την τσιμεντοβιομηχανία, αλλά και ολόκληρη την κοινωνία. Η αξιοποίηση εναλλακτικών καυσίμων ξεκίνησε στα μέσα της δεκαετίας του '80 - αρχικά στις γραμμές ασβεστοποίησης, όπου ποσοστά χρήσης έως και 100% έγιναν γρήγορα πραγματικότητα. Στην Εικόνα 1-5 φαίνεται μια κατανομή της συνολικής κατανάλωσης καυσίμων ανά είδος καυσίμου [1-10]. Τα εναλλακτικά καύσιμα είναι συνήθως χρησιμοποιημένα ελαστικά, ζωικά υπολείμματα, λάσπη λυμάτων, απορρίμματα ελαίων καθώς και διάφορα «μίγματα» υλικών. Τα τελευταία είναι για παράδειγμα ανακτημένα στερεά απορρίμματα καυσίμων προεργόμενα από βιομηγανικά απορρίμματα, αλλά και από οικιακή χρήση. Αυτά τα προερχόμενα από απόρριψη καύσιμα (refuse derived fuels - RDF) είναι ουσιαστικά προ-επεξεργασμένα ελαφρά κλάσματα - προϊόντα μηχανικού διαχωρισμού ή αερο-διαχωρισμού. Περιέχουν συνήθως τεμάχια χαρτιού, πλαστικού, μεταλλικά φύλλα, υφάσματα και αντικείμενα από καουτσούκ καθώς επίσης και μικρές ποσότητες μετάλλων και ορυκτών.



Εικόνα 1-5: Κατανομή της συνολικής κατανάλωσης καυσίμων ανά είδος καυσίμου [1-10].

Τα εναλλακτικά καύσιμα επιτρέπουν την αντικατάσταση κατ' αρχήν μέρους των συμβατικών καυσίμων (κυρίως κάρβουνου και/ή πετ-κοκ), που παρέχουν την απαιτούμενη θερμική ενέργεια στον ΠΚ, με άλλα εναλλακτικά - συμπεριλαμβανομένου του φυσικού αερίου και της βιομάζας. Ένα τέτοιο μίγμα καυσίμων μπορεί να έχει έως και 25% λιγότερες εκπομπές CO₂ από το κάρβουνο (IEA - Παράρτημα Ι3). Οι ΠΚ είναι ιδιαιτέρως κατάλληλες διατάξεις για την καύση ΕΚ για δύο βασικούς λόγους. Ο πρώτος είναι ότι η περιεχόμενη ενέργεια των ΕΚ αντικαθιστά σε αναλογία τα συμβατικά καύσιμα, και ο δεύτερος ότι το ανόργανο μέρος των ΕΚ (τέφρα) ενσωματώνεται στο παραγόμενο κλίνκερ. Οι αναλύσεις του κύκλου ζωής των ΕΚ δείχνουν ότι εάν σε αντίθετη περίπτωση τα υλικά αυτά οδηγούνταν σε αποτέφρωση θεωρούμενα ως κοινά απόβλητα, τότε α) θα απαιτούνταν επιπλέον συμβατικά καύσιμα για την διεργασία της αποτέφρωσης τους, εκπέμποντας επιπλέον CO₂ και β) η χρήση τους ως ΕΚ αποτρέπει την ανεπιθύμητη υπαίθρια διάθεση. Ορισμένα τυπικά ΕΚ που χρησιμοποιούνται ή μπορούν να χρησιμοποιηθούν στην τσιμεντοβιομηχανία είναι τα ακόλουθα1:

Προ-επεξεργασμένα βιομηχανικά και οικιακά απορρίμματα (οικιακά απόβλητα)

- Χρησιμοποιημένα ελαστικά οχημάτων φορτηγών
- Χρησιμοποιημένα έλαια και διαλύτες
- Πλαστικό, ύφασμα και υπολείμματα επεξεργασίας χάρτου
- Βιομάζα, όπως:
- Ζωικά άλευρα
- Απορρίμματα επεξεργασίας ξύλου
- Ανακυκλωμένη ξυλεία και χαρτί
- Υπολείμματα αγροτικής καλλιέργειας και επεξεργασίας αγροτικών προϊόντων (π.χ. φλοιοί ρυζιού, στελέχη βαμβακιού κ.ά.)
- Λάσπη λυμάτων
- Καλλιέργειες βιομάζας

Τεχνικά, πολύ μεγάλα ποσοστά υποκατάστασης μη ανανεώσιμων καυσίμων από ΕΚ είναι εφικτά. Σε ορισμένες Ευρωπαϊκές χώρες το μέσο ποσοστό αντικατάστασης είναι άνω του 50% για την βιομηχανία τσιμέντου και φτάνει το 98% ετησίως ανά μεμονωμένη μονάδα παραγωγής. Καθώς οι σχετιζόμενες με τα καύσιμα εκπομπές CO₂ της βιομηχανίας τσιμέντου είναι περίπου 40% των συνολικών εκπομπών της, η δυνητική μείωση των εκπομπών μπορεί να είναι πολύ σημαντική. Λόγω των υψηλών πλέον τιμών ανταλλαγής δικαιωμάτων εκπομπής CO₂ αλλά και των υψηλότερων τιμών που θα αγγίξουν τα συμβατικά καύσιμα έως το 2050, φαίνεται ιδιαίτερα ελκυστική από οικονομικής άποψης μία στροφή από το πετ-κοκ και το κάρβουνο στα ΕΚ. Καθώς τα τελευταία έχουν σημαντικά χαμηλότερο περιεχόμενο CO₂ από τα συμβατικά καύσιμα, η επίδραση μιας τέτοιας αλλαγής θα είναι βαρύτερη από την π.χ. βελτιστοποίηση της διαχείρισης ενέργειας ή την ελάττωση και αντικατάσταση του κλίνκερ στο τσιμέντο.

1.12 Η κατάσταση στον ελληνικό χώρο

Ο κλάδος της παραγωγής τσιμέντου αποτελεί μία από τις λίγες βαριές βιομηχανίες στην Ελλάδα με σημαντική προστιθέμενη αξία για την Ελληνική οικονομία. Στην Ελλάδα δραστηριοποιούνται οι ακόλουθες τρεις βιομηχανίες τσιμέντου (Εικόνα 1-6): ΤΙΤΑΝ, ΑΓΕΤ Ηρακλής (μέλος του ομίλου Lafarge) και ΧΑΛΥΨ (μέλος του ομίλου Italcementi) που συνολικά λειτουργούν 8

¹ Πλήρης οδηγός στα εναλλακτικά καυσίμων βρίσκεται στο παράρτημα Α1 του κεφαλαίου.

εργοστάσια και με συνολική παραγωγή που για το 2008 άγγιξε συνολικά² τους 14,8 εκ. τόνους [1-11]. Κύριες πηγές ενέργειας των μονάδων αποτελούν άνθρακας, ο πετρελαϊκός άνθρακας (πετ-κοκ), το μαζούτ και το φυσικό αέριο. Οι βιομηχανίες ΤΙΤΑΝ και ΑΓΕΤ έχουν υλοποιήσει την αντικατάσταση των συμβατικών καυσίμων όπως άνθρακας και πετ-κοκ με εναλλακτικά όπως ελαστικά αυτοκινήτων, ξηρή λάσπη λυμάτων, υπολείμματα αγροτικής καλλιέργειας, στερεά και υγρά εναλλακτικά καύσιμα προερχόμενα από βιομηχανικά απόβλητα κλπ. Το ποσοστό αντικατάστασης της μονάδας του ΤΙΤΑΝ στο Καμάρι ανήλθε στο 8% το 2010, ενώ στις μονάδες της ΑΓΕΤ στον Βόλο και στο Μυλάκι τα ποσοστά ανήλθαν σε 4% και 2% αντιστοίχως [1-12, 1-13]. Την ίδια στιγμή αντίστοιχες μονάδες παραγωγής στην Βόρεια Ευρώπη έχουν επιτύχει ποσοστά της τάξης του 30% έως και 90%. Το ποσοστό χρήσης εναλλακτικών καυσίμων στην Ελλάδα παραμένει εξαιρετικά χαμηλό ως αποτέλεσμα σειράς προβλημάτων και καθυστερήσεων που σχετίζονται μεταξύ άλλων με την έκδοση αδειών από τις αρμόδιες κρατικές υπηρεσίες καθώς και τις επιφυλάξεις ορισμένων περιβαλλοντικά ευαισθητοποιημένων, κοινωνικών ομάδων.

Οι Ελληνικές τσιμεντοβιομηχανίες έχουν ήδη θέσει στόχους ως προς την ενεργειακή εκμετάλλευση αποβλήτων στα πλαίσια της εταιρικής κοινωνικής ευθύνης και βιώσιμης ανάπτυξης με επιδίωξη την εισαγωγή υπολειμμάτων ανακύκλωσης αστικών αποβλήτων (solid shredded waste – SSW) και την συνολική αύξηση του ποσοστού χρήσης εναλλακτικών καυσίμων.

1.13 Προβλήματα στη διεργασία παραγωγής κατά την καύση ΕΚ

Η χρήση εναλλακτικών καυσίμων στους περιστροφικούς κλιβάνους τσιμέντου βρίσκεται σε μία διαρκή εξέλιξη. Ωστόσο, ενώ σε κάποιες χώρες τα ποσοστά υποκατάστασης των συμβατικών από εναλλακτικά καύσιμα αγγίζει πλέον το 100%, σε άλλες η τοπική διαθεσιμότητα δεν επιτρέπει την επίτευξη υψηλότερων ποσοστών. Σε κάθε περίπτωση η χρήση εναλλακτικών καυσίμων και πρώτων υλών προϋποθέτει την προσαρμογή της διεργασίας της καύσης. Οι μοντέρνοι καυστήρες πολλαπλών καναλιών που έχουν σχεδιαστεί ειδικά για την καύση εναλλακτικών καυσίμων και τα διάφορα θερμικά συστήματα επιτρέπουν τον έλεγχο του σχήματος της φλόγας ώστε να βελτιστοποιήσουν την συμπεριφορά των καυσίμων κατά την καύση και τις συνθήκες έψησης του κλίνκερ [1-14]. Η εύρεση της βέλτιστης θέσης του καυστήρα στον περιστροφικό κλίβανο, θεωρείται "κλειδί" για την διεργασία της έψησης και την ποιότητα του παραγόμενου κλίνκερ. Ο εμπλουτισμός σε οξυγόνο του πρωτογενούς και δευτερογενούς αέρα, που απαιτείται για την καύση, είναι πολύτιμος για την καύση εναλλακτικών καυσίμων. Για ένα σενάριο χρήσης 100% εναλλακτικών καυσίμων, σε ένα συμβατικό περιστροφικό κλίβανο με προθέρμανση, (χωρίς προ-ασβεστοποίηση) το μέγιστο ποσοστό καύσης εναλλακτικών καυσίμων που μπορεί να τροφοδοτηθεί είναι μεταξύ 25-30%. Αυτό σημαίνει ότι 70%-75% θα πρέπει να τροφοδοτηθεί στον κυρίως

² Περιλαμβάνεται το εξαχθέν κλίνκερ

καυστήρα. Σε ΠΚ με προ-ασβεστοποίηση, το 65% της συνολικής θερμικής ενέργειας τροφοδοτείται στον ασβεστοποιητή και το υπόλοιπο τουλάχιστον 35% στον κυρίως καυστήρα. Ως συνέπεια, στις συγκεκριμένες διατάξεις (με ασβεστοποιητή) οι διακυμάνσεις στην ποιότητα του καυσίμου, οι οποίες σχετίζονται άμεσα με το είδος του καυσίμου, έχουν μικρότερο αντίκτυπο στην απόδοση του κλιβάνου. Από την άλλη, οι μεταβολές ή διακυμάνσεις στον κυρίως καυστήρα έχουν πολύ σοβαρό αντίκτυπο τόσο στην λειτουργία του ίδιου του κλιβάνου, όσο και στην ποιότητα του κλίνκερ. Κατά συνέπεια οι περισσότεροι χειριστές ΠΚ, όταν χρησιμοποιούν εναλλακτικά καύσιμα, αυξάνουν πρώτα το ποσοστό υποκατάστασης στον προ-ασβεστοποιητή και στη συνέχεια αυξάνουν σταδιακά την αναλογία εναλλακτικών προς συμβατικά καύσιμα στον κυρίως καυστήρα.



Εικόνα 1-6: Τυπική απόκλιση της θερμογόνου δύναμης ανά είδος καυσίμου

Ενώ η χρήση ΕΚ για την παραγωγή κλίνκερ αντικαθιστά επιτυχώς τα συμβατικά καύσιμα, μπορεί παράλληλα να επιφέρει ορισμένες παρενέργειες στις ιδιότητες του κλίνκερ. Αυτό, γιατί η συμπεριφορά των περισσότερων ΕΚ διαφέρει σημαντικά από εκείνη των συμβατικών, λόγω μεγαλύτερου μεγέθους των σωματιδίων, πυκνότητας και χαρακτηριστικών μεταφοράς. Αυτές οι αλλάξουν έψησης του διαφορές μπορούν vα το προφίλ ΠК συμπεριλαμβανομένων της θερμοκρασίας και του μήκους της ζώνης έψησης και των συνθηκών ψύξης. Οι μεταβολές αυτές με την σειρά τους επιδρούν αρνητικά σε χαρακτηριστικά του κλίνκερ, όπως είναι η ποιότητα της έψησης, το πορώδες των κόκκων, το μέγεθος κρυστάλλων των ορυκτολογικών φάσεων και εν τέλει την δραστικότητά τους. Η ποσότητα και η σύσταση της τέφρας που εισάγονται στο υλικό κατά την έψηση διαφέρουν πολύ από εκείνη των

συμβατικών καυσίμων. Οι ιδιότητες ορισμένων από τα πλέον συχνά απαντόμενα στοιχεία σχολιάζονται ακολούθως.

1.14 Επίδραση των δευτερευόντων συστατικών και ιχνοστοιχείων των ΕΚ στο κλίνκερ.

Το μαγνήσιο χαμηλώνει την θερμοκρασία έναρξης σχηματισμού της υγρής φάσης, αυξάνει το ποσοστό και μειώνει ελαφρώς το ιξώδες της, επιταχύνοντας τον σχηματισμό των φάσεων του κλίνκερ.

Το θείο σταθεροποιεί τον βελίτη και την ελευθέρα ἀσβεστο στην θερμοκρασία έψησης, αυξάνοντας το μέγεθος των κρυστάλλων του αλίτη, αλλά μειώνοντας το ποσοστό του στο κλίνκερ [1-15].

Τα αλκάλια (K, Na) χαμηλώνουν την θερμοκρασία έναρξης σχηματισμού της υγρής φάσης και μειώνουν το ιξώδες του. Ωστόσο το ιξώδες αυξάνεται όταν τα αλκάλια συνυπάρχουν με θείο.

Το τιτάνιο (Τi) χαμηλώνει την θερμοκρασία έναρξης σχηματισμού της υγρής φάσης και μειώνει τόσο το ιξώδες της, όσο και την της επιφανειακή τάση. 1% Τι μειώνει την θερμοκρασία από 50-100°C [1-16]. Το Τi λειτουργεί ως ευτηκτικός παράγοντας και ως mineralizer προωθώντας τον σχηματισμό του αλίτη, σε μεγαλύτερο βαθμό από ότι το CaF2 [1-17].

Μικρά ποσοστά φωσφόρου (Ρ) προάγουν την αντίδραση των όξινων συστατικών με το ασβέστιο - Ca στην στερεά φάση και την σχηματισμό των κρυστάλλων στο κλίνκερ [1-18]. Ωστόσο, σε υψηλές συγκεντρώσεις (>2.5%) εμποδίζει τον σχηματισμό του αλίτη, ελαχιστοποιώντας την περιοχή σχηματισμού του [1-19]. Ένα χαρακτηριστικό παράδειγμα είναι τα ζωϊκά άλευρα (meat and bone meal - MBM) και τα λύματα υπονόμων (sewage sludge) που περιέχουν ικανές συγκεντρώσεις Ρ. Το οξείδιο του φωσφόρου (P2O5) ενσωματώνεται κατά κύριο λόγο στους κρυστάλλους ενός στερεού διαλύματος σύστασης μεταξύ του βελίτη (C2S) και της φάσης C3P. Για ένα δεδομένο ποσοστό συμμετοχής της φάσης C3P στον βελίτη, ο τελευταίος καθίσταται "ανενεργός" - δεν αντιδρά δηλαδή με το διαθέσιμο ασβέστιο (CaO) προς σχηματισμό αλίτη (C₃S) προκαλώντας τον σχηματισμό περιοχών στο κλίνκερ εμπλουτισμένων σε βελίτη και οξείδιο του ασβεστίου. Επιπρόσθετα, οι ιοντικές υποκαταστάσεις μεταξύ πυριτίου (Si), αργιλίου (Al) και φωσφόρου (P) οδηγούν σε περαιτέρω αύξηση του ποσοστού βελίτη με ταυτόχρονη μείωση του ποσοστού αργιλικού τρι-ασβεστίου (C3A) στο κλίνκερ. Οι διαφοροποιήσεις αυτές προκαλούν μία σειρά από παρενέργειες στην απόδοση του παραγόμενου τσιμέντου, όπως για παράδειγμα χαμηλές πρώιμες αντοχές ή μεγαλύτερη διάρκεια χρόνου πήξης [1-20].

Το φθόριο (F) επιταχύνει την διάσπαση του ανθρακικού ασβεστίου (CaCO₃) [1-21], χαμηλώνει την θερμοκρασία έναρξης σχηματισμού της υγρής φάσης και μειώνει το ιξώδες και την επιφανειακή της τάση. Επίσης μειώνει την

θερμοκρασία σχηματισμού του αλίτη και επιμηκύνει την περιοχή σχηματισμού του. Όταν η συγκέντρωσή του στο κλίνκερ ξεπερνά το 0.6% περίπου Σχηματίζει στερεά διαλύματα με την αργιλική φάση της μορφής $C_{11}A_7.CaF_2$ σε θερμοκρασίες χαμηλότερες των 1440°C [1-22]. Ενώ σε μεγαλύτερα ποσοστά ελαχιστοποιεί την συγκέντρωση της αργιλικής φάσης. Η δράση του F ποικίλει, ανάλογα με το στοιχείο με το οποίο συνδέεται και μειώνεται με την ακόλουθη σειρά: MgF₂, LiF₂ > NaF>CaF₂>SrF₂ > BaF₂, KF₂ [1-23]. Το F Μπορεί να προστεθεί στο μίγμα πρώτων υλών (φαρίνα) σε ποσοστά όχι μεγαλύτερο από 0.50-0.6%.

Το χλώριο όπως και όλα τα υπόλοιπα αλογόνα (F, Br, I) σχηματίζουν πτητικές ενώσεις με τα αλκάλια στον ΠΚ και ανακυκλώνονται στο σύστημα έψησης μαζί με τα αέρια της καύσης. Στις περιοχές χαμηλότερης θερμοκρασίας όπως τα τοιχώματα του ασβεστοποιητή, του ψυγείου και η είσοδος του ΠΚ οι ουσίες αυτές συμπυκνώνονται και εναποτίθενται σχηματίζοντας εύτηκτες ενώσεις όπως KCl, και σύμπλοκα θειικά άλατα. Οι επικαθήσεις αυτές με την πάροδο του χρόνου δυσχεραίνουν την λειτουργία του ΠΚ και μπορεί να προκαλέσουν ακόμη και το σταμάτημα της λειτουργίας του για την απομάκρυνσή τους. Το Cl προάγει τον σχηματισμό του βελίτη δρώντας ως ευτηκτικός παράγοντας [1-24, 1-25]. Σε περιεκτικότητες μεγαλύτερες του 0.03%, που είναι το μέγιστο επιτρεπτό όριο συγκέντρωσης στο κλίνκερ, το χλώριο οδηγεί στην σταθεροποίηση του βελίτη και την ανάσχεση του σχηματισμού αλίτη. Η συμπεριφορά αυτή οφείλεται στον σχηματισμό συστατικών όπως C₃S.CaCl₂, C₂S.CaCl₂ καθώς και C₁₁Α₇CaF₂.

Το χρώμιο (Cr) τείνει να συγκεντρώνεται στο κλίνκερ [1-26]. Η παρουσία του Cr σε συγκεντρώσεις έως 1% περίπου, προάγει την τον σχηματισμό των φάσεων του κλίνκερ, μειώνοντας το ιξώδες και την επιφανειακή τάση της υγρής φάσης στο κλίνκερ [1-27]. Σε μεγαλύτερες συγκεντρώσεις (>1.5%) η παρουσία του επιφέρει τα αντίθετα αποτελέσματα. Πάντως περιβαλλοντικοί λόγοι και λόγοι υγείας δεν επιτρέπουν η συγκέντρωσή του στο κλίνκερ να ξεπερνά τα 150ppm (BUWAL, 2009).

Το μαγγάνιο (Mn) όπως και το F, προάγει την διάσπαση του ανθρακικού ασβεστίου διευκολύνοντας τον σχηματισμό του αλίτη με συνέπεια τη μείωση του υπολειμματικού ελεύθερου ασβεστίου στο κλίνκερ [1-28].

Ο ψευδάργυρος (Zn) μειώνει το ιξώδες της υγρής φάσης [1-29].

Το στρόντιο (Sr) και το βάριο (Ba) χαμηλώνουν την θερμοκρασίας έναρξης σχηματισμού της υγρής φάσης στο κλίνκερ και προάγουν τον σχηματισμό του αλίτη. Ωστόσο σε υψηλότερα επίπεδα το Sr διευρύνει την περιοχή συστάσεων του ελεύθερου CaO στην θερμοκρασία κλινκεροποίησης, οδηγώντας στην διάσπαση του αλίτη.

Ο χαλκός (Cu) εισάγεται στο κλίνκερ κυρίως μέσω των πρώτων υλών της φαρίνας. Ο χαλκός επιδρά στον σχηματισμό του αλίτη ακόμη και σε μικρές συγκεντρώσεις. Περίπου 0.5% CuO επιφέρει αποτελέσματα ισοδύναμα με εκείνα συγκεντρώσεων 2% ή και παραπάνω Zn και Mn στο κλίνκερ [1-30]. Η περιεκτικότητά του ωστόσο στο κλίνκερ είναι συνήθως μικρότερη από 200 ppm, και συγκεντρώνεται επιλεκτικά στα στερεά διαλύματα της φερριτικής φάσης και στον αλίτη.

Το βανάδιο (V) προέρχεται κατά κύριο λόγο από την τέφρα των καυσίμων και μειώνει το ιξώδες της υγρής φάσης. Η συγκέντρωσή του στο κλίνκερ είναι συνήθως μικρότερη από 200 ppm και εντοπίζεται επιλεκτικά στον βελίτη.

Άλλα στοιχεία που εντοπίζονται στο κλίνκερ σε συγκεντρώσεις συνήθως χαμηλότερες των 200 ppm, είναι τα Cd, Hg και Pb. Τα στοιχεία αυτά ως ιδιαίτερα πτητικά έχουν την τάση να συγκεντρώνονται κατά μεγάλο μέρους τους στην σκόνη των ηλεκτρόφιλτρων (ESP dust). Ωστόσο όταν απόβλητα χρησιμοποιούνται ως καύσιμα, τότε ενδέχεται τα τελευταία να συνεισφέρουν σημαντικές ποσότητες τέτοιων ισνοστοιχείων στο κλίνκερ, επιβαρύνοντας ταυτόχρονα και τις εκπομπές των μονάδων παραγωγής. Ένας επιπλέον σημαντικός λόγος παρακολούθησής τέτοιων ιχνοστοιχείων είναι η αρνητική επίδραση στην ανθρώπινη υγεία. Πάντως σε τόσο χαμηλές συγκεντρώσεις, οι επιδράσεις τους στο κλίνκερ θεωρούνται αμελητέες.

Ο κατάλληλος τρόπος για την πρόληψη των αρνητικών συνεπειών είναι ο περιορισμός στις αναλογίες των επιβλαβών συστατικών στο κλίνκερ. Με στενό έλεγχο του επιπέδου των ανεπιθύμητων συστατικών στα εναλλακτικά καύσιμα, μπορεί να υπολογιστεί και καθοριστεί η μέγιστη επιτρεπόμενη αναλογία. Γενικά, η διεργασία παραγωγής και τα υλικά πρέπει να παρακολουθούνται στενότερα όταν γίνεται χρήση υψηλού ποσοστού ΕΚ.

1.15 Γενικοί περιορισμοί, τεχνικές και άλλες δυσκολίες στην καύση ΕΚ

Παρόλο που τεχνικά, οι περιστροφικοί κλίβανοι θα μπορούσαν να χρησιμοποιήσουν 100% εναλλακτικά καύσιμα, υπάρχουν ορισμένοι πρακτικοί περιορισμοί. Οι φυσικές και χημικές ιδιότητες των περισσοτέρων ΕΚ διαφέρουν σημαντικά από εκείνες των συμβατικών καυσίμων. Ενώ τα ζωικά άλευρα) μπορούν ορισμένα (п.х. σχετικά εύκολα vα χρησιμοποιηθούν στην τσιμεντοβιομηχανία, αρκετά άλλα παρουσιάζουν αρκετές τεχνικές δυσκολίες. Αυτές σχετίζονται με την χαμηλή θερμογόνο δύναμή τους, το υψηλό ποσοστό υγρασίας, καθώς και το υψηλό περιεχόμενο σε χλώριο ή άλλα συστατικά. Για παράδειγμα, τα πτητικά μέταλλα (υδράργυρος, κάδμιο, θάλιο) πρέπει να ελέγχονται προσεκτικά και γι' αυτό η εμπλουτισμένη σε τέτοια συστατικά, σκόνη των φίλτρων θα πρέπει να απομακρύνεται με κατάλληλο τρόπο. Ορισμένες φορές καθίσταται απαραίτητη, μια προ-επεξεργασία των ΕΚ, ώστε να διασφαλίζεται μία

ομοιόμορφη χημική σύσταση και μία ομαλή καύση. Ωστόσο, η επίτευξη υψηλών ποσοστών αντικατάστασης έχει και ορισμένα τεχνικά, πολιτικά, αλλά και νομικά φράγματα. Μερικά από τα πλέον σημαντικά μπορούν να συνοψισθούν στα εξής:

Το νομικό πλαίσιο που διέπει την διαχείριση αποβλήτων επιδρά σημαντικά στην διαθεσιμότητα. Υψηλά ποσοστά υποκατάστασης μπορούν να υλοποιηθούν μόνον όταν η νομοθεσία σε εθνικό (χώρα) ή ανώτερο (π.χ. ΕΕ) επίπεδο- απαγορεύει ή περιορίζει σημαντικά την υπαίθρια απόρριψη και/ή αποκλειστική αποτέφρωση και επιτρέπει την ελεγχόμενη συγκέντρωση και επεξεργασία των εναλλακτικών καυσίμων.

• Επάρκεια των τοπικών δικτύων συλλογής αποβλήτων.

Το κόστος των εναλλακτικών καυσίμων αναμένεται να αυξηθεί μαζί με το κόστος του CO₂, και τότε μπορεί να είναι αρκετά δύσκολο για την τσιμεντοβιομηχανία να εξασφαλίσει σημαντικές ποσότητες βιομάζας σε ανεκτές τιμές. Η χρήση ΕΚ θα είναι ελκυστική λύση για την τσιμεντοβιομηχανία έως το 2030, όταν οι τιμές τους θα φθάσουν περίπου στο 30% των συμβατικών καυσίμων αγγίζοντας το 70% έως το 2050 [1-31].

• Το επίπεδο της κοινωνικής αποδοχής για την χρήση των ΕΚ από τα εργοστάσια παραγωγής τσιμέντου μπορούν να επηρεάσουν σημαντικά την εξάπλωσή τους. Συχνά υπάρχουν ενδοιασμοί για τις επικίνδυνες εκπομπές, παρόλο που αυτές ελέγχονται και παρακολουθούνται επαρκώς από τα εργοστάσια και μάλιστα ανεξάρτητα από το εάν τα καύσιμα που χρησιμοποιούνται είναι απόβλητα ή όχι. Επιπρόσθετα, η χρήση εναλλακτικών καυσίμων συνδέεται με την τάση αύξησης της ειδικής θερμικής κατανάλωσης, ιδιαίτερα όταν οι ιδιαιτερότητες του ΕΚ επιβάλλουν κάποιου βαθμού προ-επεξεργασία.

Τα υλικά που χαρακτηρίζονται ως κατάλληλα ή δυνητικώς κατάλληλα για χρήση ως ΕΚ, θα πρέπει να αναγνωρίζονται και να ταξινομούνται. Η τεχνογνωσία γύρω από την χρήση ΕΚ θα πρέπει να διαχέεται, ώστε να καθίσταται εφικτή η χρήση ΕΚ σε σταθερά υψηλούς όγκους. Ερευνητικοί φορείς και εκπαιδευτικά ιδρύματα μπορούν να συνεισφέρουν κατευθύνοντας την έρευνα - άμεσα εμπλεκόμενα και σε συνέργεια με την πολιτεία και τις βιομηχανίες.

1.16 Η παγκόσμια προοπτική στην χρήση ΕΚ

Η χρήση των ΕΚ ως πηγή ενέργειας ποικίλει αρκετά ανά περιοχές και κράτη, επηρεαζόμενη από το είδος της τοπικής βιομηχανίας, το επίπεδο ανάπτυξης της νομοθεσίας διαχείρισης απορριμμάτων, το ρυθμιστικό πλαίσιο, την υπάρχουσα υποδομή περισυλλογής και βεβαίως την τοπική περιβαλλοντική ευαισθησία.



Εικόνα 1-7: Εκτιμώμενη χρονική εξέλιξη της χρήσης ΕΚ 2006-2050. Πηγή: ECRA Technology Papers (2009), Getting the Numbers Right data 2006 (WBCSD), IEA (2009)

Περαιτέρω γεωγραφική ανάλυση [1-32] δείχνει ότι τα ΕΚ συνεισφέρουν το 20% της ενέργειας που απαιτείται στα Ευρωπαϊκά εργοστάσια τσιμέντου (εκ του οποίου το 15% είναι φυσικό αέριο (φ.α. και το υπόλοιπο 5% - βιομάζα). Στην Β. Αμερική και την Ωκεανία μαζί με την Ιαπωνία το ποσοστό αυτό είναι στο 10% (6% φ.α. – 4% βιομάζα). Στην Ασία το ποσοστό είναι μόλις 4% (2% φ.α. – 2% βιομάζα), ενώ στην Αφρική, και την Μέση Ανατολή είναι ασήμαντο. Ακόμη και μεταξύ ανεπτυγμένων περιοχών το ποσοστό χρήσης ΕΚ παρουσιάζει έντονες διακυμάνσεις. Για παράδειγμα στις Κάτω Χώρες αγγίζει το 98%, ενώ στην Ισπανία το 0%. Ένα σημαντικό εμπόδιο και σημείο – κλειδί για τους υψηλούς όγκους χρήσης είναι συνήθως η διαθεσιμότητα και πρόσβαση σε πηγές ΕΚ. Έτσι για στην περίπτωση της Ολλανδίας το 2008 το ποσοστό χρήσης ΕΚ ανήλθε στο 98%, αλλά έπεσε στο 89% το 2009 λόγω μειωμένης διαθεσιμότητας. Επιπλέον, για την Ιαπωνία το 2030 σε μόλις 20% για τον ίδιο λόγο.

Η δυσκολία, τέλος, εύρεσης εδάφους προς απόρριψη αποβλήτων είναι εκείνη που οδηγεί υψηλότερα το επίπεδο περιβαλλοντικής ευαισθησίας και εν μέρει κατευθύνει τον σχεδιασμό του ρυθμιστικού – νομοθετικού πεδίου στην διαχείριση των απορριμμάτων.

Κεφάλαιο 1 - Βιβλιογραφία

- [1-1] International Energy Agency World Business Council for Sustainable Development, Cement Technology Roadmap 2009: Carbon Emissions Reductions up to 2050, 2009.
- [1-2] International Energy Agency, [on-line], Cement roadmap targets, 2009. http://www.iea.org/papers/2009/Cement_Roadmap_targets_viewin g.pdf, Μάρτιος 2011.
- [1-3] G. Habert, C. Billard, P. Rossi, C. Chen, N. Roussel, Cement production technology improvement compared to factor 4 objectives, Cement and Concrete Research 40 (2010) 820–826
- [1-4] Cement Technology Roadmap 2009 Carbon emissions reductions up to 2050
- [1-5] EN 197-1
- [1-6] Dipl.-Ing. Anja Pauksztat. Chair of Technical Thermodynamics, Aachen University, Germany. (October 15-16 2004) Benchmarking as Basis for a Technical Oriented Allocation Method of CO₂-Emissions. Retrieved at: www1.kueichstaett.de/WWF/VWF/ICP/9th/pauksztat.ppt
- [1-7] Vattenfall AB. (June 2006). Global Mapping of Industry Greenhouse Gas Abatement Opportunities up to 2030: Industry Sector Deep-dive retrieved on the page 15 to 17 from: http://www.vattenfall.com/www/ccc/ccc/Gemeinsame_Inhalte/D OCUMENT/567263vattenfall/P0272863.pdf
- [1-8] Word Cement Council for Sustainable development, Cement Technology Roadmap 2009 – carbon emission reductions up to 2050, 2009
- [1-9] Getting the Numbers Right data 2006, World Business Council for Sustainable Development
- [1-10] Getting the Numbers Right data 2006, WBCSD
- [1-11] http://www.hcia.gr, Οκτώβριος 2011
- [1-12] http://report2010.titan.gr/el/environmental footprint/thermaland-electrical-energy/
- [1-13] http://www.lafarge.gr/Sustainability_Report_2010_gr.pdf, Οκτώβριος 2011
- [1-14] R. Wirthwein, B. Emberger, Burners for alternative fuels utilisation: optimisation of kiln firing systems for advanced alternative fuel co-firing, Cement International8 (4) (2010) 42–46.
- [1-15] Uchikawa, H., Hanehara, S., Shirasaka, T. and Hashimoto, S., Influence of Burning Atmosphere on Distribution of Minor and Trace Element in Clinker and Formation of Brown Color Clinker, JCA Proceeding of Cement and Concrete 46: pp.32- 37 (1992).
- [1-16] Knofel, D., Beeinflussung elmger Eigenschaften der Portlandzementklinkers und des Portlandzements durch Ti02, Zement-Kalk-Gips 30: 191-196 (1977).

- [1-17] Royak, S.M., Astreyeva, O.M. and Lukina, M.N., Effect of Titanium Dioxide on Clinker Formation Processes, Tsement 21 (3): 12 (1955).
- [1-18] Akatsu, K., Maeda, K. and Ikeda, I., The Effect of Cr203 and P20 S on the Strength and Color of Portland Cement Clinker, CAJ Review of the 24th General Meeting 24 pp.20-23 (1970).
- [1-19] Timashev, V. V., Galperina, T.YA, Bykova, S. N., Sevostianova, L.I. and Yankova, N.F., Effect of Phosphorous on Phase Composition and Properties of Cement Produced of Hjgh- alkali Raw Materials, Tsement 45(3) 6-7 (1979).
- [1-20] S. Puntke, M. Schneider, Effects of phosphate on clinker mineralogy and cement properties, Cement International 6 (5) (2008) 80–93.
- [1-21] Klemm, W.A, Holub, K.1. and Skalny, 1., The Effects of Fluxes and Mineralizers in Lowering Cement Kiln Temperatures, Progress Report Nol, July 1977 (Prepared for Div. Adv. Energy and Resources), Research and Technology National Science Foundation, Washington (1977).
- [1-22] Timashev, V.V., The Kinetics of Clinker Formation The Structure and Composition of Clinker and its Phases, 7th International Congress on the Chemistry of Cement Paris, Vol.l pp. 1-311-20 (1980).
- [1-23] Johansen, V. and Christensen, N.H., Rate of Formation of C₃S in the System CaO-Si02-Ah03-Fe203-MgO with Addition of CaF₂, Cem. Concr. Res. 9 1-5 (1979).
- [1-24] Irnlach, 1.A, The Influence of Heating Conditions on the Production of Fluorine Containing Portland Cement Clinker, Cement Technology 5: 403-406 (1974).
- [1-25] Courtault, B., Etude des reactions a l'etat solide jusqu'à 1600°C au moyen de l'analyse thermique differentielle, Rev. Mater. Constr. (569): 37-47, (570): 67-78, (571): 110-124, (572): 143-156, (573): 190-203 (1963).
- [1-26] Moir, G.K and Glasser, F.P., Mineralisers, Modifiers and Activators in the Clinkering Process, 9th International Congress on the Chemistry of Cement, New Delhi, voU pp.125-152 (1992).
- [1-27] Fitkos, C., Georgiades, A and Philippou, T., Preparation and Hydration Study of Alinite Cement, Cem. Concr. Res., 21 1129-1136 (1991).
- [1-28] Krishnan, N.A, Gore, V.K, Khadllkar, S.A, Hargave, R. V., Page, C.R. and Chatterjee, AK, Trace Element Balances in Kiln System of a Few Indian Cement Plants, 9th International Congress on the Chemistry of Cement, New Delhi, vol.II pp. 67-73 (1992).
- [1-29] Butt, YM., Timashev, V.V. and Osokin, A.P., The Mechanism of Clinker Formation, Processes and the Modification of Its Structure, 6th International Congress on the Chemistry of Cement, Moscow, pp.I-3/1-33 (1974).
- [1-30] Parkash, R., Ahluwalia, S.c., Kathal, N.K. and Mathur, V.K., Role of Manganese on the Kinetics of Formation and Hydration of C3S Phase, 9th International Congress on the Chemistry of Cement, New Delhi, vol. I: pp.420-426 (1992).
- [1-31] Odler, I. and Abdul-Maula, S., Effect of Mineralisers on the Burning of Portland Cement Clinker, Part 2: Mode of Action of the Mineralisers, Zement-Kalk-Gips, 33: 278-282 (1980).
- [1-32] Word Cement Council for Sustainable development, Cement Technology Roadmap 2009 – carbon emission reductions up to 2050, 2009
- [1-33] ECRA Technology Papers (2009), Getting the Numbers Right data 2006 (WBCSD), IEA (2009)

Παράρτημα Α1

Οδηγός στα εναλλακτικά καύσιμα και τις εναλλακτικές Α ύλες

Το κείμενο που ακολουθεί αποτελεί έναν συνοπτικό οδηγό στα είδη των υλικών που μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως ΕΚ αντί των παραδοσιακών καυσίμων και πρώτων υλών στην παραγωγή τσιμέντου.

Στο πρώτο μέρος παρουσιάζονται οι πλέον γνωστοί τύποι εναλλακτικών καυσίμων και στο δεύτερο εκείνοι των εναλλακτικών πρώτων υλών. Καταβλήθηκε προσπάθεια για την - κατά το δυνατόν – ακριβέστερη απόδοση των αγγλικών κατά κύριο λόγο όρων στα ελληνικά. Σε ελάχιστες περιπτώσεις έχουν διατηρηθεί οι αγγλικοί όροι.

Ι. ΕΝΑΛΛΑΚΤΙΚΑ ΚΑΥΣΙΜΑ

Ως εναλλακτικά καύσιμα μπορούν να θεωρηθούν τα υπολείμματα μιας βιομηχανικής διεργασίας καθώς και της δραστηριότητας των ανθρώπων ή των ζώων. Αντικαθιστούν τα μη ανανεώσιμα ορυκτά καύσιμα που χρησιμοποιούνται από την τσιμεντοβιομηχανία όπως για παράδειγμα κάρβουνο, πετ-κωκ, λάδια, ή φυσικό αέριο.

Τύποι εναλλακτικών καυσίμων.

Διαλύτες (Solvents)

Οι τύποι διαλυτών που χρησιμοποιούνται κατά κύριο λόγο ως εναλλακτικά καύσιμα στην τσιμεντοβιομηχανία είναι οι ακόλουθοι:

Πάρα-προϊόντα πετρελαιοειδών (hexane, toluene, xylene, white spirit);

Αλκοόλες (μεθανόλη, αιθανόλη, ισοπροπυλική αλκοόλη)

Εστέρες (ethyl, butyl acetates);

Κετόνες, αλδεΰδες (ακετόνη, MEC, MiBC)

Οι διαλύτες αυτοί προέρχονται από διαφορετικούς βιομηχανικούς τομείς όπως φάρμακα, χημικά – πετροχημικά, χρώματα – βερνίκια, πετρελαιοειδή καθώς και εγκαταστάσεις προ-επεξεργασίας αποβλήτων. (mechanical and wastes pre-treatment installations)

Οι συνήθεις ονομασίες που χρησιμοποιούνται για αυτά τα είδη υπολειμμάτων είναι: απορριφθέντα ή ανακυκλωμένα υγρά καύσιμα (Refused or Recycled Liquid Fuel - RLF), Fuel Quality Waste - FQW, Combustible Substitution Liquids -CSL.

Χρησιμοποιημένα έλαια (Used Oils)

Αυτή η κατηγορία περιλαμβάνει ορυκτά έλαια όπως:

Χρησιμοποιημένα έλαια που προέρχονται από κινητήρες

Τα λάδια από κιβώτια ταχυτήτων των οχημάτων

Τα λάδια που χρησιμοποιούνται για την λίπανση κοπτικών διατάξεων που απαντώνται σε διάφορες δραστηριότητες.

Άλλοι υδρογονάνθρακες / ορυκτά καύσιμα (Hydrocarbons / Fossils) Λάσπη υδρογονανθράκων.

Απορρίμματα προερχόμενα από εγκαταστάσεις αποθήκευσης υδρογονανθράκων, λάστη προερχόμενη από την διήθηση προϊόντων κοπής, όπως γαλακτώματα κλπ. Εάν οι ιπτάμενες τέφρες που προστίθενται στην φαρίνα είναι πλούσιες σε περιεχόμενο άνθρακα θεωρούνται επίσης εναλλακτικά καύσιμα.

Ελαστικά οχημάτων (Tires)

Χρησιμοποιημένα ελαστικά οχημάτων (ολόκληρα ή τεμαχισμένα), απορρίμματα της παραγωγής (σκάρτα, εκτός προδιαγραφών κλπ).

Στερεά απορρίμματα (Solid shredded waste)

Μη επιβλαβή βιομηχανικά απορρίμματα, το ξηραμένο μέρος των οικιακών απορριμμάτων, πλαστικά, χαρτί, χαρτόνι και συνθετικά υφάσματα. Η γενική ονομασία τους είναι καύσιμα προερχόμενα από απορρίμματα (Refuse Derived Fuel - RDF) και CDR (καύσιμα προερχόμενα από τα οικιακά απορρίμματα (fuel derived from the household waste).

Εγκυβωτισμένη σκόνη (πριονίδι) (Impregnated sawdust)

Μίγμα από περίπου 60 με 70% λάσπης (οργανικής, υδρογονανθράκων, υπολείμματα διύλισης κλπ) και περίπου 30 με 40% απορροφητικά στερεά (πριονίδι, ξύλο, τεμαχίδια καπνού χαρτιού και χαρτονιού). Η συνήθης ονομασία που χρησιμοποιείται είναι στερεά υποκατάστατα καυσίμων (Resofuel ή Combustible Substitution Solids - CSS).

Άλλα στερεά

Στερεά απορρίμματα που δεν ταξινομούνται στις προηγούμενες κατηγορίες

Ζωικά άλευρα (Animal Meal)

Οι διάφοροι τύποι αλεύρων που συγκεντρώνονται κάτω από τον όρο «ζωικά άλευρα» ή «κρεατάλευρα» είναι οι ακόλουθοι: άλευρα προερχόμενα από: κρέας και κόκαλα ζώων (meat and bone meal – MBM), πούπουλα (feather meal), πουλερικά (poultry meal), κόκαλα (bone meal) και ψάρια (fish meal).

Παρατηρήσεις

1. Η χρήση ζωικών αλεύρων για την σίτιση άλλων ζώων που στην συνέχεια καταναλώνονται από τους ανθρώπους, απαγορεύεται.

2. Τα ζωικά άλευρα παράγονται από πτώματα ζώων, άλλα ποτέ από ζώα μολυσμένα με την νόσο της σπογγώδους εγκεφαλοπάθειας (Bovine Spongiform Encephalopathy - BSE). Τα τελευταία πρέπει να καταστρέφονται σε κλιβάνους αποτέφρωσης προορισμένους αποκλειστικά για αυτόν τον σκοπό.

3. Συνήθως υπάρχει μία διάκριση ανάμεσα σε υψηλού και χαμηλού ρίσκου ζωικά άλευρα. Η διάκριση αυτή ωστόσο δεν είναι συστηματική σε όλες τις χώρες και δεν βασίζεται πάντα σε συγκρίσιμους (κοινούς) ορισμούς.

4. Το ζωικό λίπος κατατάσσεται στην κατηγορία «Άλλοι τύποι Βιομάζας» (βλ. ακολούθως) και όχι ως ζωικό άλευρο.

Άλλοι τύποι βιομάζας

Η κατηγορία αυτή περιλαμβάνει όλα εκείνα τα οργανικά απορρίμματα που μπορούν να επαναχρησιμοποιηθούν, όπως τα κελύφη διάφορων αγροτικών προϊόντων (ηλίανθοι, ρύζι, φοίνικες), τα φυτικά έλαια, τα απορρίμματα από την επεξεργασία του ξύλου, το ζωικό λίπος, το mycellium, moinha,τους κατεστραμμένους σπόρους (ανεξάρτητα από το εάν έχει γίνει χρήση μικροβιοκτόνων).

Λάσπη λυμάτων (Sewage sludge)

Είναι τα προϊόντα που παράγονται στις εγκαταστάσεις επεξεργασίας ύδατος καθώς και στις εγκαταστάσεις βιολογικού καθαρισμού βιομηχανικών ή οικιακών λυμάτων. Αυτά μπορούν να χρησιμοποιηθούν στις περιστροφικές καμίνους των εργοστασίων παραγωγής τσιμέντου με την μορφή ξηρών οβόλων (pellets) ή λάστης.

Νερό αποβλήτων (Wastewater)

Υγρά απόβλητα με υψηλό περιεχόμενο σε οργανική υλη προερχόμενο από την χημική βιομηχανία (εγκαταστάσεις απόπλυσης ή χημικής επεξεργασίας), νερό από επεξεργασία φίλμ, ελαιώδη βιομηχανικά γαλακτώματα. Η κατώτερη θερμογόνος δύναμη - LHV των υλικών αυτών είναι συνήθως πολύ χαμηλή (πιθανώς χαμηλότερη από 6000 KJ/kg).

Άλλα

Απόβλητα χημικής προέλευσης που δεν ταξινομούνται ούτε ως διαλύτες, ούτε ως νερό αποβλήτων.

Παραδείγματα: απόβλητα από την βιομηχανία καλλυντικών (ελαττωματικά προϊόντα, μπογιές), μελάνια από εγκαταστάσεις εκτύπωσης, κλπ.

Εναλλακτικά καύσιμα που χρησιμοποιούνται για την εκκίνηση του περιστροφικού κλιβάνου και την ξήρανση της φαρίνας.

Επειδή ορισμένα από τα παραπάνω υλικά που αναφέρθηκαν μπορούν να χρησιμοποιηθούν κατά την εκκίνηση του ΠΚ, είναι καλό να διαχωρίζονται εξ' αρχής από τα υπόλοιπα που χρησιμοποιούνται αποκλειστικά ως εναλλακτικά καύσιμα για την αποφυγή διπλής λογιστικής απογραφής. Θα πρέπει δηλαδή να καταγράφεται εκ των προτέρων πιο υλικό (μίας εκ των ως άνω κατηγοριών) θα χρησιμοποιείται για την εκκίνηση και την ξήρανση.

ΙΙ. ΕΝΑΛΛΑΚΤΙΚΕΣ ΠΡΩΤΕΣ ΥΛΕΣ

Οι εναλλακτικές πρώτες ύλες είναι παραπροιόντα ή απόβλητα προερχόμενα από ποικίλες βιομηχανικές πηγές. Χρησιμοποιούνται για να αντικαταστήσουν τις κοινές πρώτες ύλες που προέρχονται από την εκμετάλλευση λατομείων (πχ ασβεστόλιθος, άργιλος κλπ).

Τύποι εναλλακικών πρώτων υλών μπορούν να συνοψισθούν στους εξής:

Al_2O_3

Όλα τα απόβλητα ή τα βιομηχανικά παραπροιόντα που έχουν υψηλό περιεχόμενο σε αλούμινα.

Παραδείγματα: λάστη εμπλουτισμένη σε οξείδια του αλουμινίου, καταλυτικοί παράγοντες αλουμινίου, ιπτάμενη τέφρα, χρησιμοποιημένοι καταλύτες διυλιστηρίων "Fluid cracking catalyst" (FCC), απόβλητα εγκαταστάσεων επεξεργασίας νερού κλπ.

Fe₂O₃

Όλα τα απόβλητα ή τα βιομηχανικά παραπροιόντα που έχουν υψηλό περιεχόμενο σε οξείδιο του σιδήρου.

Παραδείγματα: Λάσπη εμπλουτισμένη σε οξείδια του σιδήρου, απόβλητα από την επεξεργασία μεταλλικών επιφανειών, σκόνη από τον καθαρισμό καμινάδων, σιδηροπυρίτης, κλπ.

SiO₂

Όλα τα απόβλητα ή τα βιομηχανικά παραπροιόντα που έχουν υψηλό περιεχόμενο σε πυρίτιο.

Παραδείγματα: Σκόνη χυτηρίων (φαινόλη<50ppm), χρησιμοποιημένοι καταλύτες διυλιστηρίων "Fluid cracking catalyst" (FCC) διυλιστηρίων, σκόνη αμμοβολών, διαβρωτική άμμος, πυριτκή λάσπη, κλπ.

CaO

Όλα τα απόβλητα ή τα βιομηχανικά παραπροιόντα που έχουν υψηλό περιεχόμενο σε ασβέστιο.

Παραδείγματα: Λάστη εμπλουτισμένη σε ασβέστιο, εξουδετερωμένο υλικό φθορίτη (calcium fluoride-CaF2) προερχόμενο από την βιομηχανία γυαλιού, την βιομηχανία παραγωγής ολοκληρωμένων ηλεκτρονικών κυκλωμάτων, την βιομηχανία κεραμικών, κλπ.

SO₃

Όλα τα απόβλητα ή τα βιομηχανικά παραπροιόντα που έχουν υψηλό περιεχόμενο σε θείο.

Παράδειγμα: Συνθετική γύψος.

2 Βιομάζα

2.1 Γενικά χαρακτηριστικά

Η βιομάζα θεωρείται εναλλακτικό καύσιμο, με την ιδιαιτερότητα όμως της βιολογικής προέλευσης. Βιομάζα που είναι διαθέσιμη για χρήσης ως εναλλακτικό καύσιμο, μπορεί να βρεθεί ανάμεσα στα παραπροϊόντα της αγροτικής καλλιέργειας, της βιομηχανίας τροφίμων και ορισμένων αστικών εγκαταστάσεων Ο όρος βιομάζα περιγράφει τα ακόλουθα υλικά και διακρίνεται, σε γενικές γραμμές, σε δύο κατηγορίες

α. Γεωργική βιομάζα: Τα υπολείμματα και/ή απορρίμματα αγροτικής καλλιέργειας, υλοτομίας, και γεωργικών βιομηχανιών.

β. Παραπροϊόντα ζώων, όπως λίπος, MBM (meat and bone), αλλά και υλικά όπως λάστη αστικών λυμάτων, λύματα επεξεργασίας χάρτου, απορρίμματα επεξεργασίας ξύλου κ.ά. (μη - γεωργική βιομάζα).

Το ποσοστό χρήσης βιομάζας στην τσιμεντοβιομηχανία είναι ακόμη πολύ χαμηλό, παρόλο που σε χώρες όπως η Βραζιλία το ποσοστό αγγίζει το 40% [2-1]. Στις περισσότερες αναπτυσσόμενες χώρες ωστόσο, το ποσοστό μετά βίας αγγίζει το 5%, παρόλο που το τροπικό κλίμα ευνοεί την γρήγορη ανάπτυξη της βιομάζας. Ο στόχος θα μπορούσε μακροπρόθεσμα να ανέλθει στο 40% έως το 2050, με την προϋπόθεση δημιουργίας μιας εφοδιαστικής αλυσίδας βιομάζας προερχόμενης από την δασοκομία και τα διάφορα είδη βιολογικών αποβλήτων.

Τα υπολείμματα βιομάζας αγροτικής προέλευσης που χρησιμοποιούνταν ως εναλλακτικά καύσιμα στην παραγωγή τσιμέντου ανέρχονταν μόλις στο 0.25% της παγκόσμιας κλίμακας το 2001 [2-2]. Η χρήση περιοριζόταν στις αναπτυσσόμενες περιοχές όπως την Ινδία, την Ταϊλάνδη και τη Μαλαισία . Ο τύπος βιομάζας που χρησιμοποιείται στην παραγωγή τσιμέντου έχει γενικά υψηλές διακυμάνσεις και συνήθως βασίζεται σε τοπικές καλλιέργειες. Οι πλέον συνήθεις ποικιλίες διεθνώς περιλαμβάνουν φλοιούς ρυζιού, καρύδας, καφέ, κελύφη φοινικόδενδρων (palm trees) κ.ά. Ο πίνακας 2.1 συνοψίζει τα κύρια χαρακτηριστικά ορισμένων τύπων βιομάζας στον Ελλαδικό χώρο, που αντιπροσωπεύουν την πρώτη βασική κατηγορία και μπορούν vα χρησιμοποιηθούν ως ΕΚ στις μονάδες παραγωγής τσιμέντου. Στην Ελλάδα η διαθεσιμότητα των ειδών αυτών αγγίζει περίπου τους 10 εκ. τόνους ετησίως [2-3]. Η βιομάζα χρησιμοποιείται ως δευτερεύον καύσιμο, διοχετευόμενη στην μονάδα προθέρμανσης (pre heater) του συστήματος τους περιστροφικού κλιβάνου.

		100 100 300 3		
Καύσιμο	Θερμογόνος Ισχύς (Kcal/kg)	GJ/t	Υγρασία (%)	Τέφρα (%)
Ξύλο υγρό	2500	10460	37	0-1,5
Ξύλο (φυσική ξήρανση)	3700	15480	15	0-1,5
Χαρτί	3500	14644	6	6
Φλοιός βαμβακόσπορων	3300	13807	9	12
Φλοιός ξηρών καρπών	3200-4400	15899	11-24	1-4
Άχυρο	3400	14226	8	2
Φλοιοί ρυζιού	2900	12133	9	18-20
Απορρίμματα				
εκκοκκιστηρίου βάμβακος	3500	14644	13	16

Πίνακας 2.1: Χαρακτηριστικά Ελληνικής βιομάζας

2.1.1 Στελέχη βαμβακιού

Το βαμβάκι είναι ένα από τα κύρια αγροτικά προϊόντα των χωρών της ανατολικής Μεσογείου. Η συνολική παραγωγή στην Ελλάδα αγγίζει το 1.2 εκ. τόνους/έτος με συνολική καλλιεργούμενη έκταση 4x10⁶ m². Τα στελέχη βαμβακιού αποτελούν το υπόλειμμα που παραμένει μετά την συλλογή του βαμβακιού και ανέρχεται σε περίπου 1.4 εκ. τόνους/έτος. Σε ορισμένες περιοχές της Ελλάδας, όπως στη Θεσσαλία, η διαθεσιμότητα ξεπερνά τους 250 χιλ τόνους ετησίως [2-3]. Η Καθαρή Θερμογόνος Δύναμη (ΚΘΔ) του ξηρού υλικού είναι περίπου 14 GJ/t και η μέση υγρασία 15% περίπου. Η χρήση τους ως εναλλακτικό καύσιμο στην τσιμεντοβιομηχανία θεωρείται σημαντική μελλοντική προοπτική για την Ελλάδα. Ωστόσο η καύση του στον κυρίως καυστήρα του περιστροφικού κλιβάνου απαιτεί την μείωση μεγέθους του υλικού λόγω του επιμήκους σχήματός του.

2.1.2 Φλοιοί ρυζιού

Οι φλοιοί ρυζιού προέρχονται από τη διαδικασία αποφλοίωσης του ρυζιού κατά την διεργασία της τυποποίησής του στις σχετικές βιομηχανίες. Θεωρείται παραπροϊόν και η συνήθης μέθοδος απόρριψής του είναι μέσω της υπαίθριας καύσης με σοβαρούς κινδύνους για την υγεία και το περιβάλλον [2-4]. Στην Ελλάδα καλλιεργούνται 250 χιλ. στρέμματα ρύζι και παράγονται 700 kg ανά στρέμμα ρύζι, δηλαδή 175 χιλ. τόνοι. Κατά την επεξεργασία του ρυζιού παράγονται 35 χιλ. τόνοι απορρίμματα (φλοιός), δηλαδή 10 χιλ. τόνοι ισοδυνάμου πετρελαίου³ [2-5]. Η ΚΘΔ των φλοιών ρυζιού βρίσκεται μεταξύ 13,2-16,2 GJ/t και η μέση υγρασία τους είναι 10% περίπου.

³ 1ΜΤΙΠ= 10⁶ ΤΙΠ, όπου ΤΙΠ σημαίνει: Τόνοι Ισοδύναμου Πετρελαίου• 1 ΜΤΙΠ = 1 Mtoe (Mega tons oil equivalent) • 1 τόνος ξηρής ουσίας βιομάζας ισοδυναμεί με 0,4 τόνους ισοδύναμου πετρελαίου (ΤΙΠ) • 1 ποτιστικό στρέμμα παράγει 3-4 τόνους ξηρής ουσίας, ήτοι 1-1,6 ΤΙΠ. • 1 ξηρικό στρέμμα παράγει 2-3 τόνους ξηρής ουσίας, ήτοι 0,7-1,2 ΤΙΠ.

Όπως φαίνεται στο σχήμα 2-1, η χρήση τους ως εναλλακτικό καύσιμο για την παραγωγή κλίνκερ, περιλαμβάνει τις ακόλουθες εγκαταστάσεις και στάδια [2-6].

- Εκφόρτωση του υλικού
- Καδοφόρος ανελκυστήρας
- Σιλό με χαμηλό σημείο ρυθμιζόμενης ταχύτητας της μηχανικής εξαγωγής του υλικού (π.χ. σιλό τσιμέντου)
- Αγωγό πεπιεσμένου αέρα για την μεταφορά του υλικού προς την είσοδο του ΠΚ
- Κεντρικό σημείο ελέγχου της μεταφοράς και τροφοδοσίας του υλικού.



Σχήμα 2.1: Διάγραμμα ροής για την τροφοδοσία φλοιών ρυζιού στον ΠΚ [2-6].

2.2 Τεχνολογίες παραγωγής ενέργειας από βιομάζα

Η εκμετάλλευση του ενεργειακού δυναμικού της βιομάζας υλοποιείται με διάφορους τρόπους, με την επιλογή του πλέον κατάλληλου να εξαρτάται από: το ή τα διαθέσιμα είδη και την προέλευσή της, την τελική χρήση της εφαρμογής, τις υφιστάμενες (ή διαθέσιμες) υποδομές και απαιτήσεις της εφαρμογής, τους περιβαλλοντικούς περιορισμούς και βέβαια το συνολικό κόστος της εφαρμογής [2-7].

Οι τεχνολογίες εκμετάλλευσης του ενεργειακού δυναμικού της βιομάζας διακρίνονται σε τρεις κύριες κατηγορίες: (α) θερμοχημική, (β) βιοχημική και (γ) φυσικομηχανική. Οι μονάδες παραγωγής τσιμέντου κάνουν χρήση της θερμοχημικής τεχνολογίας στους ΠΚ για την έψηση και την παραγωγή του κλίνκερ, οι οποίες θεωρούνται ιδανικές διατάξεις λόγω των υψηλών θερμοκρασιών του υλικού, που αγγίζουν τους 1500 °C και τους σχετικά μεγάλους χρόνους παραμονής του υλικού σε υψηλές θερμοκρασίες (άνω των 30 λεπτών). Ως εκ τούτου η πυρόλυση και η καύση, που αποτελούν θερμοχημικές διαδικασίες, συντελούνται με ιδιαίτερα υψηλή απόδοση. Οι μονάδες παραγωγής τοιμέντου έχουν διευρυμένες δυνατότητες επιλογής είδους βιομάζας και σχετική ευελιξία κατά την αλλαγή από ένα είδος βιομάζας σε άλλο.

2.3 Κριτήρια επιλογής

Η θερμογόνος δύναμη (Θ.Δ.) της βιομάζας είναι ένα από τα πλέον ευμετάβλητα χαρακτηριστικά της, εξαρτώμενη από τον τύπο ή το είδος της. Καθώς η παραγωγή του κλίνκερ στον περιστροφικό κλίβανο γίνεται σε επίπεδα θερμοκρασιών που κυμαίνονται από τους 450 έως και τους 1500 °C, η θερμική συμπεριφορά και η αποδοτική εφαρμογή της βιομάζας έχουν ιδιαίτερη σημασία. Έτσι, για παράδειγμα, τα χαμηλά επίπεδα θερμότητας που απαιτούνται (μέχρι την προ-ασβεστοποίηση) μπορούν συνήθως να επιτευχθούν με απευθείας καύση της βιομάζας. Αντίθετα, η μετατροπή της βιομάζας σε βιοκαύσιμο θεωρείται καταλληλότερος τρόπος, για την χρήση της ως καύσιμο στον κυρίως καυστήρα του κλιβάνου.

Το περιεχόμενο σε νερό (υγρασία) είναι μία ακόμη ιδιαίτερα μεταβαλλόμενη παράμετρος και αποτελεί σημαντικό κριτήριο επιλογής του είδους της βιομάζας και ταυτόχρονα περιορισμό στο ποσοστό αντικατάστασης των συμβατικών καυσίμων από ένα τέτοιο υλικό. Το υψηλό επίπεδο υγρασίας επιδρά αρνητικά στην διεργασία της έψησης του κλίνκερ. Για τον λόγο αυτό, είναι απολύτως αναγκαίο η βιομάζα να ξηραθεί ικανοποιητικά πριν την χρήση της. Η ανάγκη αυτή μπορεί να ικανοποιηθεί με την λειτουργία μονάδας προετοιμασίας της βιομάζας, ως ενδιάμεσο στάδιο μεταξύ της παραλαβής και της καύσης. Ορισμένες μέθοδοι περιλαμβάνουν άλεση της βιομάζας, συμπύκνωσή της για την απομάκρυνση της υγρασίας και τέλος ξήρανσή της με χρήση των αποβαλλόμενων θερμών αερίων (waste gases) του συστήματος έψησης. Σε περιοχές με επαρκή ηλιοφάνεια η ξήρανση της βιομάζας μπορεί να επιτευχθεί ικανοποιητικά με φυσικό τρόπο.

Συνεπώς, η ποσότητα βιομάζας που απαιτείται για την πλήρη υποκατάσταση σε θερμική (ενεργειακή) βάση ενός συμβατικού καυσίμου, εξαρτάται από την θερμογόνο δύναμη και την περιεχόμενη υγρασία της. Έτσι, στην περίπτωση της πλήρους θερμιδικής υποκατάστασης ενός τόνου κάρβουνου με μία τυπική τιμή KΘΔ ίση προς 26.3 GJ/t από κάποιο από τα είδη βιομάζας του Πίνακα 2-1 και λαμβάνοντας υπόψη τις μέσες τιμές του πίνακα, υπολογίζεται ότι η απαιτούμενη ποσότητα βιομάζας κυμαίνεται από 1.7 έως 2.5 τόνους βιομάζας για κάθε τόνο κάρβουνου (Σχήμα 2-2). Το τρίτο κριτήριο στην επιλογή βιομάζας είναι ο τρόπος παραγωγής της. Η αξιολόγηση της περιβαλλοντικής και κοινωνικής βιωσιμότητας των πηγών βιομάζας είναι προαπαιτούμενο. Η παραγωγή και χρήση της βιομάζας ως καύσιμο, συνδέεται σημαντικά με την χρήση γης και την καλλιέργεια τροφής και ως εκ τούτου, οι τυχόν επιπτώσεις σε αυτούς του τομείς θα πρέπει να αξιολογούνται επαρκώς και διαρκώς.



Σχήμα 2.2: Απαιτούμενη ποσότητα βιομάζας (σε τόνους) για την αντικατάσταση ενός τόνου κάρβουνου. Οι τιμές εξαρτώνται από την ΚΘΔ και την περιεχόμενη υγρασία. Οι υπολογισμοί βασίζονται στις μέσες τιμές του πίνακα και σε τιμή ΚΘΔ του κάρβουνου ίση προς 26.3 GJ/t.

2.4 Ποσοστό υποκατάστασης συμβατικών καυσίμων

Ως πρακτικός κανόνας, ένα ποσοστό υποκατάστασης, σε θερμιδική (ενεργειακή) βάση ίσο προς 20%, είναι εύκολα εφικτό στους περιστροφικούς κλιβάνους. [2-8]. Ωστόσο, επειδή η βιομάζα είναι ένα ιδιαίτερα ευμετάβλητο υλικό, η χρήση της σε υψηλότερα ποσοστά, παρότι είναι εφικτή, καθιστά τον έλεγχο της κύριας φλόγας καύσης και της θερμοκρασίας στον κλίβανο, ένα δύσκολο έργο. Παρόλα αυτά, έχουν αναφερθεί ποσοστά υποκατάστασης μεγαλύτερα ακόμη και του 50%. Απαιτούν ωστόσο ορισμένες τροποποιήσεις από την πλευρά των μονάδων παραγωγής, κυρίως σε ότι αφορά στον χειρισμό της βιομάζας [Demirbas, 2003].

2.5 Εκπομπές

Σύμφωνα με το διακυβερνητικό επιτροπή για την κλιματική αλλαγή (Intergovernmental Panel on Climate Change - IPCC), τα καύσιμα από βιομάζα θεωρούνται ουδέτερα ως προς τις εκπομπές, καθότι το CO₂ που απελευθερώνεται κατά την καύση αφαιρείται από την ατμόσφαιρα από τα φυτά κατά την φάση της ανάπτυξής τους [2-9]. Δεδομένου ότι η ανάπτυξη της βιομάζας και η χρήση της ως καυσίμου λαμβάνει χώρα σε σχετικά σύντομο χρονικό διάστημα, ο συνολικός κύκλος χρήσης της θεωρείται ότι έχει μηδενική καθαρή επίδραση στις ατμοσφαιρικές εκπομπές CO₂. Θα πρέπει ωστόσο να διευκρινιστεί ότι η καλλιέργεια φυτών για χρήση τους ως βιομάζα, καθώς και η μεταφορά της στον χώρο καύσης, απαιτούν την χρήση λιπασμάτων και καυσίμων, αντιστοίχως, τα οποία από κοινού συνεισφέρουν στο περιβαλλοντικό της αποτύπωμα.

Όταν η βιομάζα που καλλιεργείται προορίζεται αποκλειστικά για χρήση της ως καύσιμο, τότε στο οικολογικό της αποτύπωμα εμπεριέχονται η χρήση λιπασμάτων, η συλλογή της και η μεταφορά της στον χώρο της εγκατάστασης

προς καύση. Όταν ο τύπος βιομάζας που χρησιμοποιείται αποτελείται από υπολείμματα αγροτικής καλλιέργειας, τότε στο οικολογικό αποτύπωμα περιλαμβάνεται ουσιαστικά μόνο το λίπασμα, ιδιαίτερα στην περίπτωση που κανονικά το υλικό αυτό θα έμενε στην καλλιεργούμενη έκταση για εμπλουτισμό του καλλιεργούμενου εδάφους.



Σχήμα 2.3: Σύγκριση μεταξύ βιομάζας ως ΕΚ και κάρβουνου

Επιπλέον της χρήσης της ως αντιστάθμισμα της ζήτησης για μη ανανεώσιμα καύσιμα, η χρήση της βιομάζας ως εναλλακτικό καύσιμο συνεισφέρει επιπλέον στην μείωση των εκπομπών NOx του περιστροφικού κλιβάνου κατά την παραγωγή του κλίνκερ. Εμπειρικά στοιχεία έχουν δείξει ότι η μείωση αυτή οφείλεται στο γεγονός ότι το περιεχόμενο άζωτο (N) της βιομάζας απελευθερώνεται ως αμμωνία (NH₃) η οποία δρα ως αναγωγικός παράγοντας των NOx προς παραγωγή N₂. Ωστόσο, θα πρέπει να αναφερθεί ότι δεν υπάρχουν επαρκή επιστημονικά δεδομένα τα οποία να καταδεικνύουν ισχυρή συσχέτιση μεταξύ του περιεχόμενου N₂ της βιομάζας και της μείωσης των εκπομπών NOx [2-10].

2.6 Κύριες τεχνικές προκλήσεις κατά την καύση βιομάζας σε ΠΚ

Όπως με όλα τα καύσιμα, έτσι και η βιομάζα έχει ορισμένα ιδιαίτερα χαρακτηριστικά και απαιτήσεις τις οποίες οι χειριστές των ΠΚ θα πρέπει να επιτυχία, προκειμένου αντιμετωπίσουν με vα εξασφαλίσουν την αποτελεσματική λειτουργία τους. Η σχετικά χαμηλή θερμογόνος δύναμη της βιομάζας μπορεί να οδηγήσει σε αστάθεια της φλόγας, κάτι το οποίο μπορεί να αντισταθμιστεί με χαμηλότερα ποσοστά αντικατάστασης, αλλά και με την δυνατότητα προσαρμογής της ροής αέρα και του σχήματος της φλόγας [2-11]. Η βιομάζα ως φυσικό υλικό έχει την τάση να αλλοιώνεται με τον χρόνο και γι' αυτό θα πρέπει το χρονικό διάστημα που μεσολαβεί από τον ποιοτικό έλεγχο έως την χρήση κάθε παρτίδας υλικού να είναι όσον το δυνατό μικρότερο.

Επιπλέον, κάθε νέα παραλαβή θα πρέπει να αποθηκεύεται στην βάση των αποθηκευτικών χώρων, ώστε οι παλαιότερες παραλαβές να καταναλώνονται πρώτες. Ιδιαίτερα στις περιπτώσεις που χρησιμοποιούνται περισσότερα από ένα είδος βιομάζας, θα πρέπει η τροφοδοσία της στον ΠΚ προς καύση να γίνεται από τους χειριστές του ΠΚ με τέτιοι τρόπο που να εξασφαλίζει σταθερά την απαιτούμενη θερμογόνο δύναμη.

Η παρουσία αλογόνων (π.χ.. χλωρίου -Cl, αλκαλίων - K, Na) σε ορισμένα είδη βιομάζας, όπως το άχυρο σιταριού και τους φλοιούς ρυζιού, μπορεί να αποτελέσουν απειλή για την σταθερή λειτουργία του ΠΚ, αλλά και πηγές διάβρωσής του. Ωστόσο αυτό μπορεί να αποφευχθεί στις περιπτώσεις εκείνες που η χρήση της γίνεται παράλληλα με καύσιμα που περιέχουν θείο (όπως για παράδειγμα το κάρβουνο). Τα αλογόνα τείνουν να δεσμεύονται από το θείο αποτρέποντας τον σχηματισμό ιδιαίτερα επιβλαβών ουσιών όπως (KCl, NaCl) [2-8, 2-10].

2.7 Γεωγραφική διασπορά

Η γεωγραφική προέλευση της βιομάζας είναι ένας ιδιαίτερα σημαντικός παράγοντας στην αξιολόγηση της χρήσης της ως ΕΚ στην βιομηχανία τοιμέντου. Σε περιπτώσεις όπου η βιομάζα παρουσιάζει έντονη διασπορά σε πολλές μικρές ιδιωτικές εκτάσεις, τα κόστη μεταφοράς, αλλά και οι σχετιζόμενες με την μεταφορά εκπομπές, μπορούν να υποβαθμίσουν το όποιο όφελος από την χρήση της ως ΕΚ. Σε αυτές τις περιπτώσεις τα οφέλη για το περιβάλλον μπορεί να είναι μεγαλύτερα εάν η βιομάζα οδηγηθεί σε άλλες χρήσεις, όπως για παράδειγμα ως βελτιωτικό εδάφους για καλλιεργούμενες εκτάσεις μετά από κομποστοποίηση, ή ως πηγή ενέργειας προοριζόμενη για οικιακή χρήση (π.χ. θέρμανση, μαγείρεμα) με την μορφή pellets. Σε ότι δε αφορά στην χρήση της ως ΕΚ και τις ρυπογόνες εκπομπές της, η βιομάζα δεν περιέχει ουσίες που να μην μπορούν να διαχειριστούν τα συστήματα ελέγχου εκπομπών των περιστροφικών κλιβάνων της τσιμεντοβιομηχανίας.

Οι τσιμεντοβιομηχανίες θα πρέπει να ορίσουν μακροπρόθεσμους στόχους για την χρήσης της βιομάζας και μαζί με τους υπόλοιπους εταίρους (κρατική διοίκηση, περιβαλλοντικούς φορείς κλπ) να ορίσουν χρονοδιαγράμματα εκπλήρωσης αυτών των στόχων. Ο στόχος για 50% χρήση βιομάζας έως το 2050 θα μπορούσε έτσι να καταστεί εφικτός, δεδομένου μάλιστα ότι είναι κοντά στα σημερινά τεχνολογικά όρια. Βασική προϋπόθεση ωστόσο παραμένει η παράλληλη διασφάλιση μίας βιώσιμης εφοδιαστικής αλυσίδας της βιομάζας (Πίνακας 2-2).

Συνιστώσες	Επιλογές	Μεταβλητές	
Παραγωγή	Υπολ. υλοτομίας	Χρονικό περιθώριο συγκομιδής	
	Ενεργειακές σοδειές	Κόστη παραγωγής	
	Οργανικά απόβλητα αγροτικής βιομηχανίας	Εξαρτώνται έντονα από την περιοχή	
Προετοιμασία & προ- επεξεργασία	Αποθήκευση	Δυναμικότητα εγκαταστάσεων	Ποσότητα φορτίων
	Τεμαχισμός	Κόστος	Απωλειες λογω υγρασίας, απώλειες σε ξηρό υλικό
	Ξήρανση	Απαιτούμενη	
	Πελλετοποίηση (pelletizing) Δεματοποίηση (baling)	ενέργεια (ηλεκτρική, καύσιμο, θέρμανση)	
Μεταφορά	Φορτηγά	Απόσταση	Κόστος κεφαλαίου
	Τρένα	Ταχύτητα	Κατανάλωση καυσίμου
	Πλοία	Χωρητικότητα, βάρος & όγκος προϊόντος,	Ποσότητα φορτίων
			Χρόνος και κόστος μεταφοράς
Παραγωγή	Ηλεκτρική	Αποδοτικότητα	Κόστος κεφαλαίου
11 5	Μεθανόλη		Ποσότητες φορτίων
	Πυρόληση		1 1

Πίνακας 2.2 Επιλογές και κρίσιμες μεταβλητές του συστήματος της εφοδιαστικής αλυσίδας της βιομάζας [2-12].

Κεφάλαιο 2 - Βιβλιογραφία

- [2-1] World Wide Fund for Nature WWF (2007). A blueprint for a climate friendly cement industry, www.panda.org/climatesavers.
- [2-2] Cement Sustainability Initiative (2005). Guidelines for the Selection and Use of Fuels and Raw Materials in the Cement Manufacturing Process, World Business Council for Sustainable Development: 38.
- [2-3] Μ. Χρήστου, (2010). Δυναμικό Βιομάζας στην Ελλάδα, 25/11/2010, Κ.Α.Π.Ε., Παρουσίαση.
- [2-4] I. Rostovsky, Nikoly Barovsky, Ivan Uzunov Rice Hush Ash -Active Mineral Addition to Cement Based Composites. Proceedings of a 12th International Conference, September 22-24, 2009, Varna, Bulagaria.
- [2-5] C. Koroneos, A. Boura, N. Moussiopoulos, A. Zambaniotou and N. Filippopoulos Technical, Environmental, Economical and Energy Analysis of Alternative Methods for the Exploitation of Agricultural Wastes in Greece. Proc. of the 1st World Conference and Exhibition on Biomass for Energy and Industry. Seville, Spain. June 2000.
- [2-6] United Nations Framework Convention on Climate Change (UNFCCC) CDM - Executive Board (2010) Monitoring Report Form (CDM-MR) version 01
- [2-7] A. Karagiannidis, A. Mamidakis Inventorying the available biomass potential for energy production: A case for Central Macedonia, Greece
- [2-8] Demirbas (2003). Sustainable cofiring of biomass with coal.Energy Conversion and Management 44(9): 1465-1479.ICPP, 2006
- [2-9] IPCC (2006). IPCC Emissions Factor Database, Intergovenmental Panal on Climate Change.
- [2-10] McIlveen-Wright, D. R., Huang, Y., Rezvani, S., Wang, Y. (2007). A technical and environmental analysis of co-combustion of coal and biomass in fluidised bed technologies. Fuel 86(14): 2032-2042.
- [2-11] M. Vaccaro (2006). Burning alternative fuels in rotary cement kilns Cement Industry Technical Conference, 2006. Conference Record. IEEE.
- [2-12] E. Iakovou, A. Karagiannidis, D. Vlachos, Z. Samaras and A. Malamakis Logistics issues related to the collection and pre-treatment of organic substrates for energy production via thermal and biological processes, Proceedings of the 10th Toulon-Verona Conference 'Quality in Services: Higher Education, Health Care, Local Government, Tourism, Logistics', Thessaloniki, Greece, September 2007:262-67.

3 Πρακτικές στον τομέα της παραγωγής και της χρήσης του RDF

3.1 Εισαγωγή

Επεξεργασμένα αστικά στερεά απόβλητα (Municipal Solid Waste – MSW) υψηλής θερμογόνου δύναμης - ΘΔ χρησιμοποιούνται σε εργοστάσια παραγωγής ενέργειας αλλά και ως συμπληρωματικά καύσιμα σε πολλές βιομηχανικές διεργασίες οδηγώντας σε εξοικονόμηση καυσίμων προερχόμενων από μη ανανεώσιμες πηγές.

Στην πράξη, ο όρος RDF χρησιμοποιείται ευρέως κυρίως στο Ηνωμένο Βασίλειο για το επεξεργασμένο υψηλής θερμογόνου δύναμης στερεό κλάσμα, το οποίο απομένει μετά την ανάκτηση ανακυκλώσιμων στοιχείων προερχόμενων από τα αστικά στερεά απόβλητα.

Ως RDF, χαρακτηρίζεται ένα ευρύ φάσμα απορριμμάτων, τα οποία έχουν υποστεί επεξεργασία τέτοια ώστε να αποκτήσουν υψηλή θερμογόνο δύναμη σύμφωνα με τις οδηγίες, τις πρακτικές και τις βιομηχανικές προδιαγραφές για χρήση ως καύσιμα.

Γενικά, τα καύσιμα προερχόμενα από απόβλητα (waste derived fuels) περιλαμβάνουν υπολείμματα από την ανακύκλωση αστικών στερεών αποβλήτων, βιομηχανικών αποβλήτων, λάσπης λυμάτων, επεξεργασίας βιομάζας κλπ. Άλλες ονομασίες για το RDF είναι: Recovered Fuel - REF, Packaging Derived Fuel - PDF, Paper and Plastic Fraction - PPF and Process Engineered Fuel - PEF [3-1, 3-2].

Το ASTM (2006) δίνει έναν διαφορετικό ορισμό, σύμφωνα με το οποίο: το RDF είναι τεμαχισμένο καύσιμο προερχόμενο από MSW, από το οποίο έχουν αφαιρεθεί (διαχωριστεί) το μέταλλο, το γυαλί, και άλλα ανόργανα υλικά και του οποίου το 95% κ.β. διέρχεται από το κόσκινο 2 in (50 mm).

Σύμφωνα με το ASTM E856-83 (2006), το RDF μπορεί να ταξινομηθεί σε επτά (7) κατηγορίες ως εξής:

• RDF-1: Απόβλητα που μπορούν να χρησιμοποιηθούν "ως έχουν", χωρίς δηλαδή, κάποιου είδους επεξεργασία.

 RDF-2 (Χονδρό RDF): Επεξεργασμένα απόβλητα με ή χωρίς διαχωρισμό των σιδηρούχων συστατικών. Η μέση διάμετρος των σωματιδίων είναι τέτοια ώστε το 95% κατά βάρος να διέρχεται από κόσκινο 6 ιντσών.

• RDF-3: (Fluff RDF) Πρόκειται για απόβλητα από τα οποία έχουν διαχωριστεί το γυαλί, τα μεταλλικά και τα ανόργανα συστατικά. Η μέση διάμετρος των σωματιδίων είναι τέτοια ώστε το 95% κατά βάρος να διέρχεται από κόσκινο 2 ιντσών.

• RDF-4: (RDF - σκόνη ή πούδρα). Απόβλητα επεξεργασμένα ώστε το 95% κατά βάρος του υλικού να διέρχεται από 10 mesh screen (0.035 in square).

• RDF-5: (Συμπιεσμένο RDF) Η συμπίεση του υλικού γίνεται σε μορφή ταμπλετών, κύβων κλπ.

• RDF-6: (RDF - πολφός) Επεξεργασμένα απόβλητα με την μορφή υγρών καυσίμων.

• RDF-7: : (RDF syngas) Επεξεργασμένα απόβλητα με την μορφή αερίων καυσίμων.

Ως αποτέλεσμα της προέλευσής τους, η σύσταση των αστικών στερεών αποβλήτων – MSW διαφέρει αναλόγως την περιοχή, την εποχή και τις βιοτικές συνήθειες. Το ακατέργαστο MSW έχει υψηλή περιεχόμενη υγρασία, χαμηλή θερμογόνο δύναμη, μεγάλο εύρος μεγέθους σωματιδίων και υψηλό περιεχόμενο σε τέφρα. Τα χαρακτηριστικά αυτά καθιστούν το ακατέργαστο MSW μη ελκυστικό για χρήση ως καύσιμο, σε αντίθεση με το RDF το οποίο παρουσιάζει υψηλή θερμογόνο δύναμη και μάλιστα σχετικά σταθερή ομοιομορφία στην φυσική και χημική σύσταση, ευκολία στην αποθήκευση, τον χειρισμό και την μεταφορά, χαμηλότερες εκπομπές και μειωμένη απαίτηση σε περίσσεια αέρα για την καύση του [3-3].

3.2 Ευρωπαϊκή νομοθεσία για την χρήση του RDF

Το Ευρωπαϊκό Κοινοβούλιο έχει εισαγάγει μέσω ενός ρυθμιστικού πλαισίου, οδηγίες που ελέγχουν και επηρεάζουν την παραγωγή και χρήση του RDF. Ως η πλέον καθοριστικής σημασίας, θεωρείται η οδηγία 2000/76/EC [3-4] που αφορά στην αποτέφρωση των αποβλήτων και έχει ως στόχο την σύγκλιση των απαιτήσεων μεταξύ αποτέφρωσης και συν-αποτέφρωσης. Με βάση την οδηγία, εισάγονται όρια εκπομπής για την συν-αποτέφρωση αποβλήτων με σκοπό την ανάκτηση ενέργειας - τα οποία ευθυγραμμίζονται με εκείνα της αποτέφρωσης. Επίσης σημαντική θεωρείται η οδηγία 75/442/EC που αφορά στο πλαίσιο διαχείρισης των αποβλήτων καθώς και η οδηγία 1999/31/EC για την ταφή τους, που καθορίζει σε μεγάλο βαθμό την αγορά RDF και η οποία ουσιαστικά προωθεί λύσεις που είναι υψηλότερα στην ιεραρχία διαχείρισης των αποβλήτων, όπως είναι η ανακύκλωση και αποτέφρωση, έναντι της ταφής τους.

3.3 Διαδικασία παραγωγής RDF από MSW

Στην διαδικασία παραγωγής του RDF διακρίνονται δύο θεμελιώδη υποσυστήματα που καλούνται "front end" και "back end" αντιστοίχως. Το front end ή σύστημα προ-επεξεργασίας αναλαμβάνει την παραλαβή των στερεών αστικών απορριμμάτων (MSW) και τον διαχωρισμό σε καύσιμα και μη κλάσματα, για να τροφοδοτήσει στη συνέχεια το δεύτερο υποσύστημα ή "back end". Το τελευταίο επιτελεί θερμικά ή βιολογικά, την μετατροπή του τροφοδοτούμενου υλικού σε RDF. Τα ποιοτικά χαρακτηριστικά του τελικού προϊόντος δηλαδή του RDF, εξαρτώνται από εκείνα των επιμέρους συστατικών που περιέχονται στο εισερχόμενο MSW (Πίνακας 3.1).

Η γραμμή παραγωγής του RDF αποτελείται από διάφορες λειτουργικές μονάδες εν σειρά που αναλαμβάνουν να διαχωρίσουν τα ανεπιθύμητα

συστατικά, να διαμορφώσουν το υλικό σε καύσιμο και να του προσδώσουν τα απαιτούμενα χαρακτηριστικά.

[5 5].								
Συστατικά RDF	%C	%H	% O	%N	% S	%C1	%H ₂ O	%Ash
Χαρτί	34,4	4,72	32,4	0,16	0,21	0,24	21	4,62
Πλαστικό	56,4	7,79	8,05	0,85	0,29	3	15	8,59
Ξύλο	41,2	5,03	34,5	0,02	0,07	0,09	16	2,82
Ύφασμα	37,2	5,02	27,1	3,1	0,28	0,27	25	1,98
Δέρμα, ελαστικό	43,1	5,37	11,6	1,34	0,17	4,97	10	22,5

Πίνακας 3.1: Κατά βάρος στοιχειακή ανάλυση των επιμέρους συστατικών του RDF [3-5].

Οι γενικές λειτουργίες των επιμέρους μονάδων περιλαμβάνουν διαχωρισμό, τεμαχισμό, μείωση μεγέθους, ταξινόμηση, ξήρανση και τέλος συμπύκνωση. Το πλεονέκτημα των διακριτών λειτουργικών μονάδων έγκειται στο ότι αυτές μπορούν να αναδιαταχθούν με διαφορετικούς τρόπους, ανάλογα με την σύσταση της εισερχόμενης πρώτης ύλης (MSW) και την απαιτούμενη ποιότητα του τελικού προϊόντος (RDF).

Μερικά παραδείγματα διατάξεων παραγωγής RDF από παλαιότερες και πιο σύγχρονες εγκαταστάσεις δίνονται στην Εικόνα 3.1. Από το αριστερό και προς το δεξιό μέρος της εικόνας εμφανίζονται οι διάφορες διαμορφώσεις της γραμμής παραγωγής με σειρά ιστορικής εξέλιξης.

Τυπικά, τα εισερχόμενα απόβλητα πριν τον τεμαχισμό, διαχωρίζονται ώστε να απομακρυνθεί το ανακυκλώσιμο τμήμα (π.χ. μέταλλο), το αδρανές τμήμα (γυαλί) και να διαχωριστεί το υγρό κλάσμα (π.χ. τρόφιμα) το οποίο είναι φορέας υψηλής υγρασίας και τέφρας. Τα υγρά ενόργανα συστατικά στη συνέχεια υποβάλλονται σε επεξεργασία που περιλαμβάνει κομποστοποίηση ή αναερόβια χώνεψη ώστε να χρησιμοποιηθούν ως λιπάσματα ή απορρίπτονται δια υπαίθριας ταφής. Σε ορισμένες περιπτώσεις το υγρό τμήμα παραμένει ώστε να ξηραθεί αργότερα μέσω της διαδικασίας που είναι γνωστή ως ξηρή σταθεροποίηση (dry stabilization). Μετά τον τεμαχισμό και κατά την κοσκίνηση, το χονδρό κλάσμα είτε απορρίπτεται, είτε οδηγείται εκ νέου για τεμαχισμό. Το κλάσμα που αποτελείται από χαρτί, ξύλο, πλαστικό και ύφασμα μπορεί να χρησιμοποιηθεί απευθείας ως χονδρό καύσιμο (c-RDF) ή να ξηραθεί και να μετατραπεί σε παστίλιες προς καύση (d-RDF). Οι τεχνολογίες που έχουν αναπτυχθεί για την παραγωγή c- RDF υψηλής θερμογόνου δύναμης από MSW είναι:

• Μηχανικής-βιολογικής επεξεργασίας - mechanical biological treatment - MBT (Εικόνα 3.2).

Οι εγκαταστάσεις MBT διαχωρίζουν το μέταλλο και το γυαλί, ενώ το οργανικό μέρος οδηγείται προς περαιτέρω σταθεροποίηση με κομποστοποίηση. Παράγεται έτσι ένα κλάσμα υψηλής θερμογόνου δύναμης που αποτελείται κυρίως από χαρτί, πλαστικό και ύφασμα.

• Ξηρής σταθεροποίησης - dry stabilization.

Κατά την μέθοδο αυτή, το υλικό μετά την απομάκρυνση μετάλλου και γυαλιού υποβάλλεται σε ξήρανση μέσω κομποστοποίησης αφήνοντας ένα καύσιμο υπόλειμμα υψηλής θερμογόνου δύναμης. Το συγκεκριμένο υλικό είναι εμπορικά εκμεταλλεύσιμο και στην Γερμανία καλείται "Trockenstabilat". Ανώτερες ποιότητες RDF που προκύπτουν αпό διαχωρισμό στην πηγή μόνο των ξηρών συστατικών που είναι κατάλληλα για καύση καλούνται packaging derived fuel (PDF) ή process engineered fuel (PEF).



Εικόνα 3-1: Παραδείγματα διατάξεων προ-επεξεργασίας του RDF



Εικόνα 3-2: Σχηματική απεικόνιση της μεθόδου ΜΒΤ

3.3.1 Στάδια επεξεργασίας MSW και παραγωγής RDF

1. Αρχικός διαχωρισμός

Στο πρώτο αυτό στάδιο διαχωρίζονται με το χέρι από μεταφορική ταινία τα ογκώδη αντικείμενα όπως συσκευές (οικιακές, ηλεκτρονικές κλπ) καθώς και επικίνδυνα συστατικά πριν την μηχανική επεξεργασία. Το στάδιο αυτό εξυπηρετεί επίσης και την διαδικασία ανακύκλωσης για το χαρτί, το γυαλί, το πλαστικό και το αλουμίνιο.

2. Μείωση μεγέθους / τεμαχισμός

Ο όρος τεμαχισμός στην επεξεργασία στερών αποβλήτων είναι παρόμοιος με τον μικρο-διαχωρισμό (shredding) και την άλεση (grinding). Το στάδιο αυτό είναι ιδιαίτερα σημαντικό για την ομοιομορφία του παραγόμενου RDF. Ο τεμαχισμός του υλικού σε μέγεθος 10 cm είναι συνήθης σε πολλές εγκαταστάσεις επεξεργασίας αποβλήτων. Σε ορισμένες περιπτώσεις ακολουθείται από δευτερογενή και τριτογενή τεμαχισμό ώστε να επιτευχθεί μείωση μεγέθους κάτω και από τα 10 cm.

Υπάρχουν διάφοροι τύποι συσκευών τεμαχισμού που βασίζονται στην κρούση (Hammermills) ή στην διάτμηση (Shear shredders).

3. Κλασματικός διαχωρισμός

Το στάδιο αυτό είναι απαραίτητο για την κατανομή μεγέθους των τεμαχιδίων. Διαιρεί το υλικό τροφοδοσίας σε δύο κλάσματα υλικού που καλούνται συγκρατούμενο και διερχόμενο κλάσμα αντιστοίχως.

Στους τύπους κόσκινων που χρησιμοποιούνται σε αυτό το στάδιο ανήκουν:

Τα κόσκινα τύπου Trommel που είναι ουσιαστικά κυλινδρικές, επικλινείς διατάξεις στην άκρη των οποίων τοποθετείται η σήτα διαχωρισμού του υλικού. Πρόκειται για ιδιαίτερα αποδοτικές και αξιόπιστες διατάξεις στην επεξεργασία MSW και γι' αυτό τον λόγο είναι οι πλέον διαδεδομένες.

Τα κόσκινα δίσκων αποτελούνται από παράλληλους άξονες που φέρουν ο καθένας εγκάρσιους δίσκους και περιστρέφονται προς την ίδια κατεύθυνση. Η κίνηση των αξόνων επιτρέπει στο λεπτό υλικό να πέφτει ανάμεσα από τους άξονες και να συλλέγεται, ενώ τα υπερμεγέθη αντικείμενα παραμένουν επάνω στο σύστημα των κινούμενων αξόνων και απομακρύνονται.

4. Ταξινόμηση με αέρα

Τα τεμαχισμένα πλέον απορρίμματα, αλληλεπιδρούν με το διοχετευόμενο ρεύμα αέρα και την βαρύτητα. Το υλικό διαχωρίζεται έτσι σε ελαφρύ κλάσμα εμπλουτισμένο σε πλαστικό, και χαρτί και σε βαρύ κλάσμα εμπλουτισμένο σε μεταλλικά τεμάχια και γυαλί.

5. Μαγνητικός διαχωρισμός

Κατά το στάδιο αυτό ένας ηλεκτρομαγνήτης αναλαμβάνει να απομακρύνει τα σιδηρούχα μεταλλικά αντικείμενα.

6. Ξήρανση και συμπύκνωση

Ο στόχος της ξήρανσης είναι η βελτίωση της ποιότητας του παραγόμενου RDF και εκείνος της συμπύκνωσης είναι η παρασκευή του σε μορφή παστίλιας ή κύβων για καύσιμα.



Εικόνα 3-3: Τυπική διάταξη παραγωγής RDF

3.4 Ποιοτικά χαρακτηριστικά του RDF

Η διασφάλιση ποιότητας για το RDF απαιτεί υψηλή θερμογόνο δύναμη και χαμηλή συγκέντρωση σε τοξικές ενώσεις - ειδικότερα σε βαρέα μέταλλα και χλώριο. Η ποιότητα του RDF, η οποία καθορίζει και τον βαθμό αποδοχής και εφαρμογής του, επηρεάζεται από τρεις διαφορετικές, ως προς τις αντιλήψεις τους περί ποιότητας – ομάδες: τους παραγωγούς RDF, τους αγοραστές και τις αρμόδιες αρχές [3-6].

Η εικόνα αυτή αποτυπώνεται και στα διαθέσιμα πρότυπα ποιότητας για την χρήση RDF ως ΕΚ στην τσιμεντοβιομηχανία, όπως συνοψίζονται στον Πίνακα 3.2.

		Χώρα (πηγἑς)		
	Ελβετία (Buwal, 1998) mg/MJ	Φινλανδία (SFS, 2000) mg/MJ	Ιταλία (Ministero dell'ambiente, 1998) mg/MJ	Γερμανία (RAL, 2001) mg/MJ
As	0,6	n.a.	0,5	0,7
Be	0,2	n.a.	n.a.	0,1
Cd	0,1	0,3	0,4	0,5
Со	0,8	n.a.	n.a.	0,7
Cr	4	n.a.	6	14
Cu	4	n.a.	17	56
Hg	0,02	0,03	n.a.	0,07
Ni	4	n.a.	2	8,9
Pb	8	n.a.	11	n.a.
Sb	0,2	n.a.	n.a.	3,3
Se	0,2	n.a.	n.a.	0,3
Sn	0,4	n.a.	n.a.	3,9
Te	n.a.	n.a.	n.a.	0,3
T1	0,12	n.a.	n.a.	0,11
V	4	n.a.	n.a.	1,4
Zn	16	n.a.	28	n.a.
Cl	n.a.	1,5% к.β.	0,9% к.β.	Μόνο αναφορά

Πίνακας 3.2: Επισκόπηση των ποιοτικών προτύπων του RDF

Τα βαρέα μέταλλα όπως (Cd, Cr, Cu, Hg, Pb, Sb, Sn) επιδρούν στην διεργασία έψησης του κλίνκερ και επηρεάζουν την μετέπειτα συμπεριφορά του στο τσιμέντο [3-7].

Τα επίπεδο χλωρίου στο RDF αποτελεί παράγοντα με ιδιαίτερη βαρύτητα στις αποφάσεις για την χρήση του στις μονάδες παραγωγής τσιμέντου. Το χλώριο, εκτός από οικολογική επιβάρυνση στις εκπομπές των μονάδων παραγωγής, αποτελεί επιπλέον περιοριστικό παράγοντα και για τεχνικούς λόγους που σχετίζονται με την πολύ υψηλή πτητικότητά του και την επίδρασή του στην διεργασία έψησης, προκαλώντας ανεπιθύμητες εμφράξεις στο σύστημα των κυκλώνων και σχηματισμό ανεπιθύμητων φάσεων που μεταβάλουν την διάταξη των ζωνών στον περιοτροφικό κλίβανο [3-8].

Άλλα πρότυπα για το RDF ορίζουν την ελάχιστη θερμογόνο δύναμη, περιεχόμενη υγρασία και το περιεχόμενο ποσοστό τέφρας (Πίνακας 3.3).

Παράμετροι	Φινλανδία	Ιταλία	Ην. Βασίλειο
Θερμογόνος δύναμη (MJ/kg)	13-16	15	18,7
Υγρασία (%)	25-35	25 max	7-28
Τέφρα (%)	5-10	20	12
Θείο (%)	0,1-0,2	0,6	0,1-0,5
Χλώριο (%)	0,3-1	0,9	0,3-1,2

Πίνακας 3.3: Ποιοτικές προδιαγραφές χρήσης του RDF σε ορισμένες Ευρωπαϊκές χώρες

3.4.1 Προδιαγραφές ποιότητας για την παραγωγή και χρήση του RDF στην τσιμεντοβιομηχανία

Έχει αναφερθεί [3-9] ότι η παράλληλη καύση αποβλήτων ως ΕΚ στους περιστροφικούς κλιβάνους παραγωγής τσιμέντου ενέχει σημαντικά πλεονεκτήματα έναντι της συμβατικής αποτέφρωσης και βεβαίως της ταφής των αποβλήτων. Η υψηλή θερμοκρασία έψησης – (1800°C στον κύριο καυστήρα και σχεδόν 1000°C στον ασβεστοποιητή, οι μεγάλοι χρόνοι παραμονής (5-6 sec στους 1800°C και 2-6 sec στους 800°C και άνω) οδηγούν σε πλήρη καύση, αλλά και ενσωμάτωση της εναπομένουσας τέφρας στο τελικό προϊόν. Έτσι, καθιστούν τους περιστροφικούς κλιβάνους ιδιαιτέρως κατάλληλες διατάξεις γι' αυτό τον σκοπό. Τα οφέλη περιλαμβάνουν επίσης την αξιοποίηση του ενεργειακού περιεχομένου των επεξεργασμένων αποβλήτων όπως το RDF, και παράλληλα την διαφύλαξη των μη ανανεώσιμων πηγών ενέργειας [3-10,] (Εικόνα 3-4).



Εικόνα 3-4: Σχηματική απεικόνιση του όγκου των εκπομπών κατά την χρήση περιστροφικών κλιβάνων για την καύση των αποβλήτων, έναντι εκείνων της (α) αποκλειστικής διάθεσης σε εξειδικευμένες διατάξεις αποτέφρωσης και (β) της λύσης της υγειονομικής ταφής [3-11].

Οι προδιαγραφές ποιότητας για το RDF, διαφοροποιούνται ανάμεσα στα κράτη μέλη της ΕΕ τα οποία καθορίζουν ελάχιστες απαιτήσεις (Ιταλία, Φιλανδία, Ελβετία) αλλά και σήματα πιστοποίησης ή καταλληλότητας (Γερμανία) για την καύση του στους περιστροφικούς κλιβάνους. Υπάρχουν επίσης ποιοτικά πρότυπα που αφορούν σε συμπληρωματικά ή δευτερογενή και εναλλακτικά καύσιμα – όπως το RDF - και που έχουν καθοριστεί από την τοιμεντοβιομηχανία για να διασφαλίσουν την σωστή διεργασία έψησης, όπως στο Ηνωμένο Βασίλειο και τη Σουηδία. Τέλος, χώρες, όπως το Βέλγιο εφαρμόζουν πρότυπα του ευρωπαϊκού φορέα EURITS - European Association of Waste Thermal Treatment Companies for Specialised Waste, ο οποίος έχει εκδώσει κριτήρια για την συν-αποτέφρωση αποβλήτων σε μονάδες παραγωγής τσιμέντου υπό την μορφή εναλλακτικών καυσίμων (Πίνακας 3.4). Τα κριτήρια θεωρούνται από την τσιμεντοβιομηχανία αυστηρά, ιδιαίτερα σε ότι αφορά στην ελάχιστη απαιτούμενη θερμογόνο δύναμη.

			Τιμή	
Παρἁμετρος	Μονάδα	EURITS	Σουηδία (Specialbransie A)	Σουηδία (Lattbransie)
Θερμογόνος δύναμη	MJ/kg	15	23,9-31,4	25,1-31,4
Cl	%	0,5	<1	<1
S	%	0,4	N/A	<0,5
Br	%	0,01	N/A	N/A
Ν	%	0,7	N/A	N/A
F	%	0,1	N/A	N/A
Be	mg/kg	1	N/A	N/A
Hg/Ti	mg/kg	2	N/A	<5
As, Se (Te), Sb	mg/kg	10	N/A	N/A
Cd	mg/kg	10	10<	<5
Мо	mg/kg	20	N/A	N/A
Co, Cu, Mn, Sn	mg/kg	200	N/A	N/A
V	mg/kg	200	N/A	N/A
Cr	mg/kg	200	<300	N/A
Pb	mg/kg	200	<350	<100
Ni	mg/kg	200	N/A	<10
Zn	mg/kg	500	<2000	N/A
Τέφρα	%	5	5-10	0,6-0,8

Πίνακας 3.4: Κριτήρια για την καύση του RDF στους περιστροφικούς κλιβάνους παραγωγής κλίνκερ

Όταν το RDF χρησιμοποιείται ως συμπληρωματικό καύσιμο, η εμπειρία έχει δείξει ότι με θερμογόνο δύναμη μεταξύ 12,000 to 16,000 J/g (επί υγρής βάσης) μπορεί να συνεισφέρει με επιτυχία έως και το 30% της απαιτούμενης ενέργειας. Θα πρέπει εδώ να αναφερθεί ότι το RDF έχει πλεονεκτήματα ως καύσιμο έναντι του MSW, λόγω υψηλής ομοιογένειας των φυσικο-χημικών

χαρακτηριστικών του. Εντούτοις, έχει και το μειονέκτημα ότι το κόστος του RDF σχετίζεται με την προ-επεξεργασία κατά την οποία ανακτάται το ενεργειακά χρήσιμο κομμάτι, ενώ η "ειδική" ενέργειά του (kJ/kg) είναι πολύ χαμηλότερη από εκείνη του MSW. Ορισμένες προδιαγραφές των φυσικών ιδιοτήτων του RDF για καύση στους περιστροφικούς κλιβάνους συνοψίζονται στον Πίνακα 3.5.

Πίνακας 3.5: Ττ	οπικές παράμετρ	οι για τ	ην καύση	RDF or	περιστροφικούς
κλιβάνους παραγ	γωγής κλίνκερ				

Παράμετρος	Τροφοδοσία στον κυρίως καυστήρα	Τροφοδοσία στον ασβεστοποιητή
Θερμογόνος δύναμη (MJ/kg)	Min 20	Min 15
Μέση διάμετρος (mm)	<20	<25 (σε σφαιρίδια)
Τέφρα (%)	Χαμηλό	Έως 20%
Χλώριο (%)	<1%	<1%

3.5 Η κατάσταση με το RDF στα Ευρωπαϊκά κράτη

Η παραγωγή και χρήση RDF γνωρίζει ανάπτυξη συνολικά στις ανεπτυγμένες χώρες της ΕΕ ως συνέπεια εφαρμογής της οδηγίας 1999/31 της ΕΕ περί υγειονομικής ταφής των απορριμμάτων, η οποία απαιτεί τον διαχωρισμό των βιο-διασπόμενων αποβλήτων πριν τη ταφή . Μάλιστα η αύξηση του παραγόμενου RDF είναι ιδιαίτερα εντυπωσιακή ανερχόμενη από 1,4 εκ τόνους το 2000, σε 12,4 εκ. τόνους το 2005 [3-12]. Η εικόνα αυτή αποτυπώνεται στα διαγράμματα της εικόνας 3-5.



Εικόνα 3-5: Εξέλιξη της κατανομής του παραγόμενου RDF σε χώρες της ΕΕ.

3.5.1 Ελλάδα

Στην Ελλάδα λειτουργούν πέντε μονάδες ανακύκλωσης απορριμμάτων τεχνολογίας MBT σε Αττική, Κεφαλονιά, Καλαμάτα καθώς και δύο μονάδες στην Κρήτη. Η μονάδα που βρίσκεται στην Αττική και συγκεκριμένα στα Νέα Λιόσια έχει δυναμικότητα παραγωγής RDF που αγγίζει τους 350 τόνους την

ημέρα. Η παραγωγή RDF στην Ελλάδα ανέρχεται σε 100 kt/έτος περίπου και αναμένεται να αυξηθεί έως και τις 400 kt/έτος στα επόμενα χρόνια σε ευθυγράμμιση με την κοινοτική οδηγία 1999/31 ΕΕ που οδηγεί σε εγκατάλειψη ή σημαντική μείωση της πρακτικής της ταφής των απορριμμάτων. Ενώ η διαθεσιμότητα του RDF είναι υψηλή, η ζήτηση αντίστροφα παραμένει ιδιαίτερα περιορισμένη, σε ότι αφορά την ενεργειακή αξιοποίησή του σύμφωνα και με τα συμπεράσματα των? [3-13]. Στους δυνητικούς χρήστες RDF στην Ελλάδα συγκαταλέγονται τρεις τσιμεντοβιομηχανίες με οκτώ συνολικά, μονάδες παραγωγής κλίνκερ και ακολούθως τσιμέντου. Η συν-αποτέφρωση RDF στις μονάδες παραγωγής κλίνκερ θα μπορούσε να συνεισφέρει σημαντικά στην αποτελεσματική διαχείριση των αστικών οικιακών αποβλήτων, στην εξοικονόμηση μη ανανεώσιμων πηγών ενέργειας με ταυτόχρονη μείωση του κόστους καυσίμων. Οι λόγοι που αποθαρρύνουν την ενεργειακή αξιοποίηση του RDF εκπίπτουν του αντικειμένου διερεύνησης της παρούσης διατριβής.

3.6 Αξιολόγηση των χαρακτηριστικών του RDF ως υποψήφιου εναλλακτικού καυσίμου

Η αντικατάσταση συμβατικών καυσίμων από εναλλακτικά, μη συμβατικά, στις μονάδες παραγωγής τσιμέντου θα πρέπει να αξιολογειθεί τόσο με τεχνολογικά, όσο και με περιβαλλοντικά κριτήρια, τα οποία θίγονται σε γενικές γραμμές παρακάτω.

3.6.1 Τεχνολογικά ζητήματα

Το RDF, όπως και πολλά άλλα εναλλακτικά καύσιμα, παρουσιάζουν θερμογόνο δύναμη η οποία είναι χαμηλότερη από εκείνη των συμβατικών καυσίμων, όπως π.χ. του πετ-κοκ. Το τελευταίο παρουσιάζει θερμογόνο δύναμη της τάξης των 34000 kJ/kg, έναντι μόλις 15000-20000 kJ/kg του RDF. Απαιτείται επομένως να τροφοδοτούνται μεγαλύτερες ποσότητες RDF για την ίδια θερμική κατανάλωση του περιστροφικού κλιβάνου. Αυτό συνεπάγεται την παροχή μεγαλύτερου όγκου του στοιχειομετρικά απαιτούμενου δευτερογενούς αέρα για την σωστή καύση. Ακόμη, το εργοστάσιο θα πρέπει να εξασφαλίσει αφενός την ομαλή τροφοδοσία του RDF στην ποσότητα που απαιτείται (αναλόγως του ποσοστού υποκατάστασης που επιδιώκει), αφετέρου να προσαρμόσει την διεργασία έψησης στις απαιτήσεις του νέου καυσίμου.

Ένα δεύτερο σημείο προς αξιολόγηση είναι τα επίπεδα χλωρίου, αζώτου και θείου στο RDF, σε σύγκριση με εκείνα των συμβατικών καυσίμων. Και τα τρία αυτά στοιχεία συνεισφέρουν σημαντικά στα επίπεδα ανεπιθύμητων εκπομπών και θα πρέπει να διατηρούνται εντός ορίων. Οι συγκεντρώσεις των NOx συνδέονται άμεσα με το χρησιμοποιούμενο καύσιμο, αλλα επιπλέον επηρεάζονται ακαριαία από το θερμοκρασιακό προφίλ έψησης. Η ευαισθησία τους μάλιστα είναι τόσο μεγάλη που καθιστούν τα επίπεδα εκπομπής NOx ως την πρώτη άμεση ένδειξη μεταβολής της θερμοκρασίας στον φούρνο και γι' αυτό τον λόγο παρακολουθούνται διαρκώς. Το θείο συνδέεται με τον σχηματισμό ανεπιθύμητων φάσεων στην είσοδο του περιστροφικού κλιβάνου, οι οποίες μεταφέρονται με τα απαέρια προς την έξοδό του, όπου διασπόνται αυξάνοντας με αυτό τον τρόπο την συγκέντρωσή τους στο σύστημα, δημιουργώντας έναν κύκλο ενίσχυσης. Η αυξανόμενη συγκέντρωσή θείου στο σύστημα μπορεί να οδηγήσει σε πολύ σοβαρές εμφράξεις στους κυκλώνες του ασβεστοποιητή, μπλοκάροντας την κίνηση της φαρίνας. Ωστόσο, το αλκαλικό περιβάλλον και οι κύριες φάσεις του κλίνκερ είναι σε θέση να απορροφήσουν ένα μέρος του θείου και να το εξάγουν από το σύστημα μετριάζοντας τον κύκλο ενίσχυσης [3-14]. Το χλώριο συμπεριφέρεται παρόμοια με το θείο, δημιουργώντας επίσης έναν κύκλο ενίσχυσης και προκαλώντας ανάλογα προβλήματα στην ροή του υλικού στον κλίβανο. Σε περιπτώσεις υψηλών συγκεντρώσεων χλωρίου και θείου, μία από τις πλέον δημοφιλείς λύσεις είναι η κατασκευή συστήματος παράκαμψης "by pass" η οποία επιτρέπει την απομάκρυνση μέρους των δύο αυτών στοιχείων με την μορφή αερίων, με σημαντική επίδραση ωστόσο στην ειδική θερμική κατανάλωση του συστήματος έψησης, καθότι παράλληλα επιτρέπει την διαφυγή θερμότητας [3-15].

3.6.2 Περιβαλλοντικά ζητήματα

Τα κύρια περιβαλλοντικά ερωτήματα που καθορίζουν το είδος και την ποσότητα των αποβλήτων που μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως ΕΚ για την παραγωγή τσιμέντου, αφορούν το ύψος των εκπομπών CO2 την σκόνη, τον σχηματισμό κατά την καύση - αέριων επιμολυντικών ουσιών, καθώς και τους κινδύνους από τα επίπεδα βαρέων μετάλλων που περιέχονται στα απόβλητα. Σε ότι αφορά στις εκπομπές CO2, το RDF θεωρείται ότι προσφέρει μείωση, ενώ ταυτόχρονα αποτελεί οικονομικά συμφέρουσα λύση, στο πλαίσιο της αγοράς δικαιωμάτων εκπομπών CO2 [3-16]. Η επίδραση των αέριων επιμολυντικών ουσιών είναι επίσης μικρή, λόγω των γενικά χαμηλών συγκεντρώσεων Cl και S που εν μέρει δεσμεύονται στο αλκαλικό μικρο-περιβάλλον του τσιμέντου. Από την άλλη μεριά, οι εκπομπές NO_x ενδέχεται να είναι μειωμένες λόγω των αλλαγών στις συνθήκες έψησης που επιφέρει η χρήση RDF και που συνήθως οδηγούν σε χαμηλότερες θερμοκρασίες έψησης ή χαμηλότερη περίσσεια αέρα [3-17]. Εκείνο που έχει ιδιαίτερη σημασία είναι η συμπεριφορά των βαρέων μετάλλων που περιέχονται στο RDF δεδομένου ότι οι συγκεντρώσεις τους είναι υψηλότερες από ότι στα συμβατικά καύσιμα, όπως για παράδειγμα το πετ-κοκ. Ωστόσο, η τελική επιβάρυνση στις εκπομπές, και στην ποιότητα του κλίνκερ, από την είσοδο των βαρέων μετάλλων μέσω του RDF, εξαρτάται από το ποσοστό συμμετοχής του RDF (ή τελικά οποιουδήποτε EK) στο μίγμα καυσίμων της μονάδας, που με τη σειρά του εξαρτάται από την θερμογόνο δύναμη του χρησιμοποιούμενου RDF.

Κεφάλαιο 3 - Βιβλιογραφία

- [3-1] UNEP 2005 United Nations Environment Programme (UNEP). (2005). Solid Waste Management Volume I.
- [3-2] Gendebien, A., Leavens, A., Blackmore, K., Godley, A., Lewin, K., Whiting, K. J., et al. 2003). Refuse Derived Fuel, Current Practice and Perspectives Final Report. European Commission.
- [3-3] Caputo, A. C. & Pelagagge, P. M. (2002). RDF production plants: I Design and costs. Applied Thermal Engineering, 22, 423-437.
- [3-4] 2000/76 EC
- [3-5] Maria, F. D. & Pavesi, G. (2006). RDF to energy plant for a central Italian region SUW management system: Energetic and economical analysis. Applied Thermal Engineering 26, 1291-1300.
- [3-6] Rotter, V. S., Kost, T., Winkler, J. and Bilitewski, B. (2004). Material flow analysis of RDF-production processes. Waste Management. 24, 1005-1021.
- [3-7] Bhatty, Javed I., Effect of Minor Elements on Clinker and Cement Performance: A Laboratory Analysis, RD130, Portland Cement Association, Skokie, Illinois, U.S.A., 2006, 99 pages.
- [3-8] P. Pipilikaki a, M. Katsioti, D. Papageorgiou, D. Fragoulis, E. Chaniotakis "Use of tire derived fuel in clinker burning" Cement & Concrete Composites 27 (2005) 843–847
- [3-9] Environmental Benefits of Using Alternative Fuels in Cement Production, CEMBUREAU, 20xx
- [3-10] G. Habert, C. Billard, P. Rossi, C. Chen, N. Roussel, Cement production technology improvement compared to factor 4 objectives, Cement and Concrete Research 40 (2010) 820–826
- [3-11] Co-Processing of Alternative Fuels and Raw Materials in the European cement industry. CEMBUREAU, 20xx
- [3-12] Bilitewski, B. (2006). State of the Art and New Developments of Waste to Energy Technologies. In Proceedings of Biomass and Waste to Energy Symposium, Venice.
- [3-13] Α. Καραγιαννίδης, Α. Παπαγεωργίου (2009) «Αξιολόγηση σεναρίων επεξεργασίας ΑΣΑ στην Αττική»
- [3-14] Bhatty, J. I., Role of Minor Elements in Cement Manufacture and Use, Research and Development Bulletin RD109T, Portland Cement Association, Skokie, Illinois, U.S.A., 1995.
- [3-15] Kurdowski, W., 1983. Cement burning technologies. Advances in Cement Technology. Pergamon Press, Ghosh, pp. 115–174.
- [3-16] European Commission, Directorate General Environment, 2003. Refuse Derived Fuels, current practice and perspectives. Final report.
- [3-17] G. Genon, E. Brizio Perspectives and limits for cement kilns as a destination for RDF, Waste Management 28 (2008) 2375–2385

4 Παραγωγή εργαστηριακών τσιμέντων

4.1 Εισαγωγή

Οι μεταβολές που επιφέρει στην παραγωγή κλίνκερ η χρήση εναλλακτικών καυσίμων - ΕΚ, είναι αποτέλεσμα τόσο των φυσικών ιδιοτήτων τους (υγρασία, λεπτότητα, θερμογόνος δύναμη κλπ.), όσο και του χημισμού τους (περιεκτικότητα σε βαρέα μέταλλα, χλώριο κλπ.). Ενώ οι πρώτες επηρεάζουν ουσιαστικά την διεργασία έψησης, οι δεύτερες επηρεάζουν (και) τα ποιοτικά χαρακτηριστικά του κλίνκερ και τελικά του τσιμέντου. Σκοπός της παρούσας διατριβής είναι η μελέτη της επίδρασης ορισμένων ΕΚ, τόσο στα ποιοτικά χαρακτηριστικά του κλίνκερ, δηλαδή την χημική και ορυκτολογική σύσταση, και την κρυσταλλική δομή των ορυκτολογικών του φάσεων, όσο και στην ενυδάτωση και τις φυσικο-μηχανικές ιδιότητες του τελικού προϊόντος - του τσιμέντου, όπως αυτές αξιολογούνται μέσω της ανάπτυξης αντοχών, απαίτησης σε νερό και χρόνου πήξης. Επίσης αξιολογήθηκαν τα επίπεδα βαρέων μετάλλων, όπως αυτά διαμορφώθηκαν μετά την προσθήκη τέφρας ΕΚ.

Η διαδικασία για την προσέγγιση του στόχου αυτού ήταν η ακόλουθη: Επιλέχθηκαν ουσιαστικά δύο τύποι απορριμμάτων (α) καύσιμα προερχόμενα από στερεά τεμαχισμένα απόβλητα (Refuse derived Fuel - RDF) και (β) δύο είδη βιομάζας (στελέχη βάμβακος και φλοιοί ρυζιού). Η επίδραση των συγκεκριμένων ΕΚ μελετήθηκε σε μίγματα εργοστασιακής φαρίνας - τέφρας ΕΚ. Αυτό γιατί, κατά την έψηση της φαρίνας σε βιομηχανικό κλίβανο η τέφρα του καυσίμου εναποτίθεται στο στρώμα του υλικού και τελικά αναμειγνύεται με αυτό πριν την έξοδό του από τον περιστροφικό κλίβανο και την είσοδό του στο ψυγείο [4-1, 4-2].

Τα μίγματα αυτά μελετούνται σε σύγκριση πάντα με το δείγμα αναφοράς, που αποτέλεσε ανάλογο μίγμα φαρίνας με τέφρα συμβατικού καυσίμου, προερχόμενη από την καύση μίγματος πετ-κοκ και κάρβουνου. Στο μίγμα αναφοράς, η ποσότητα της τέφρας του καυσίμου καθορίστηκε από την ανάλογη θερμιδική του αξία και την θερμιδική απαίτηση για την μετατροπή της φαρίνας σε κλίνκερ, σύμφωνα με τη βιομηχανική πρακτική. Στα υπόλοιπα μίγματα, η ποσότητα τέφρας συμβατικού καυσίμου αντικαταστάθηκε πλήρως με ποσότητα τέφρας ΕΚ, ίσης όμως θερμιδικής αξίας. Έτσι, το ποσοστό υποκατάστασης των συμβατικών από εναλλακτικά καύσιμα που διερευνά η συγκεκριμένη μελέτη φτάνει μέχρι 100%. Αυτό γιατί κρίνεται σκόπιμο να καταγραφούν στο μέγιστο βαθμό οι ποιοτικές ή/και ποσοτικές μεταβολές στο κλίνκερ και το τσιμέντο και να αποτυπωθούν εντονότερα οι τάσεις των μεταβολών αυτών. Δεδομένου, ότι τόσο στο διεθνή, αλλά σύντομα και στον ελληνικό χώρο, θεωρείται ότι έχουν πλέον ωριμάσει οι συνθήκες αλλά και η τεχνολογία και τεχνογνωσία που απαιτούνται για την αντιμετώπιση των προβλημάτων που σχετίζονται με την καύση ΕΚ.

Στις παραγράφους του παρόντος κεφαλαίου περιγράφεται αναλυτικά η διαδικασία που ακολουθήθηκε κατά το πειραματικό στάδιο της διατριβής. Γίνεται επιλογή των υλικών που χρησιμοποιήθηκαν, γίνεται η χημική και φυσική αναγνώρισή τους, προσδιορίζονται οι ιδιότητες και τα χαρακτηριστικά τους, εξηγείται ο σχεδιασμός των πειραμάτων καθώς και η κατασκευή των μιγμάτων. Τέλος μελετάται η θερμική συμπεριφορά των μιγμάτων φαρίνας - τέφρας, ο χαρακτηρισμός των προϊόντων (κλίνκερ, τσιμέντο, πάστες τσιμέντου) και μελέτη αυτών με τις κατάλληλες μεθόδους και γίνεται συζήτηση των αποτελεσμάτων που οδηγεί στην εξαγωγή των συμπερασμάτων της διερεύνησης μας.

4.2 Προετοιμασία και χαρακτηρισμός των υλικών

4.2.1 Φαρίνα εψήσεων

Για την κατασκευή των μιγμάτων προς παραγωγή των εργαστηριακών κλίνκερ χρησιμοποιήθηκε βιομηχανική φαρίνα φαιού τύπου που προήλθε από εργοστάσιο παραγωγής τσιμέντου. Αυτό έγινε προκειμένου να διασφαλιστούν τόσο η απαιτούμενη ομοιογένεια του υλικού, όσο και η λεπτότητα – στοιχεία με ιδιαίτερη βαρύτητα στην εψησιμότητα της φαρίνας. Ως πρώτες ύλες για την παραγωγή της φαρίνας χρησιμοποιήθηκαν ασβεστόλιθος, άργιλος, μηλόχωμα και καλαμίνα. Η χημική σύσταση της φαρίνας φαίνεται στον Πίνακα 4.1 μαζί με τους δείκτες σύνθεσης SR, AR και LSF (βλ. Παράρτημα Α.2-1)

Οξείδιο	Περιεκτικότητα (%κ.β.)
SiO ₂	13.18
Al_2O_3	4.15
Fe ₂ O ₃	2.24
CaO	42.75
MgO	1.39
$\check{SO_3}$	0.46
K ₂ O	0.22
Na ₂ O	0.03
TiO ₂	0.22
Απ. Πύρωσης στους 950 °C	35.40
Σύνολο	100.04
Δείκτες	; σύνθεσης
Πυριτικός δείκτης - SR	2.06
Αργιλικός δείκτης - AR	1.85
Δείκτης κορεσμού σε Ca - LSF	98.8
Λεπ	τότητα
R45 - Υπόλειμμα στα 45 μm (%)	24.0
R90 - Υπόλειμμα στα 90 μm (%)	11.3
R200 - Υπόλειμμα στα 200 μm (%)	1.1

Πίνακας 4.1: Χημική σύσταση (εκφρασμένη σε κατά βάρος περιεκτικότητα οξειδίων) και λεπτότητα της εργοστασιακής φαρίνας

Η χημική ανάλυση της φαρίνας πραγματοποιήθηκε με φασματόμετρο ακτινών X – (X-ray fluorescence - XRF), ενώ η αναγνώριση των περιεχόμενων ορυκτολογικών της φάσεων, καθώς και ο ποσοτικός προσδιορισμός αυτών,

έγιναν με περιθλασιμετρία ακτινών X (X-ray diffraction - XRD) και την χρήση της μεθόδου Rietveld [4-3]. Στο Σχήμα 4.1 δίνεται το ακτινογράφημα που ελήφθει από την ποιοτική ανάλυση της φαρίνας με XRD, ενώ στον Πίνακα 4.2 αναφέρονται τα αποτελέσματα που προέκυψαν από το ποσοτικό προσδιορισμό των ορυκτολογικών συστατικών με τη μέθοδο Rietveld. Τέλος μετρήθηκε η περιεκτικότητα των φαρινών σε βαρέα μέταλλα (Πίνακας 4.3) με την τεχνική επαγωγικά συζευγμένου πλάσματος - φασματομετρίας μάζας (Inductively Coupled Plasma - Optical Emission Spectrometry ICP-OES).



Σχήμα 4.1: Διάγραμμα ορυκτολογικής ανάλυσης της εργοστασιακής φαρίνας

πινακάς 4.2. Οροκτολογική συστασή της φαρτνάς (μεσοσος πιετνεία)				
Ορυκτό - χημική φόρμουλα	Περιεκτικότητα (%κ.β.)			
$A σ β ε σ τ i τ η ς - Ca CO_3$	78.6			
Χαλαζίας – SiO2	5.4			
Δ ολομίτης – CaMg(CO ₃) ₂	2.2			
Μοσχοβίτης - KAl ₃ Si ₃ O ₁₀ (OH) ₂	3.9			
Χλωρίτης - (Mg,Fe,Al) ₆ (Si,Cr) ₄ O ₁₀ (OH) ₈	2.7			
Αλβίτης - Na(AlSi ₃ O ₈)	3.4			
Ιλλίτης - K(AlFe)2AlSi3O10(OH)2 H2O	0.7			
Πλαγιόκλαστο - (K,Na)(Si ₃ Al)O ₈	1.1			
Mg, Fe – Κεροστίλβη -	2.0			
NaCa2(Mg,Fe)4Al3Si6O22(OH)2	2.0			
Σύνολο	100.0			

Πίνακας 4.2: Ορυκτολογική σύσταση της φαρίνας (μέθοδος Rietveld)

Στοιχείο	mg/kg (ppm)	
As	20	
В	<0.5	
Ba	60	
Be	0.5	
Cd	<0.3	
Со	8	
Cr	76	
Cu	25	
Mn	258	
Мо	2	
Ni	46	
Pb	11	
Sb	1	
Se	<0.5	
Sn	3	
Sr	277	
Те	6	
T1	<1.0	
V	38	
Zn	40	
Hg	0.058	

Πίνακας 4.3: Συγκεντρώσεις βαρέων μετάλλων στην φαρίνα

4.2.2 Συμβατικά και εναλλακτικά καύσιμα

Κατά την έψηση των πειραματικών κλίνκερ, για συγκριτικούς λόγους, χρησιμοποιήθηκαν τέφρες από τα δύο βασικά συμβατικά καύσιμα που χρησιμοποιούνται στην ελληνική τσιμεντοβιομηχανία, όπως επίσης και ορισμένα από τα εναλλακτικά καύσιμα που υπάρχουν στον ελληνικό χώρο. Οι ιδιότητες και τα κύρια χαρακτηριστικά των καυσίμων που χρησιμοποιήθηκαν στα πειράματα, μετρήθηκαν με τις μεθόδους που προβλέπονται από τα αντίστοιχα πρότυπα δοκιμής και συνοψίζονται στον Πίνακα 4.4.

4.2.2.1 Μίγμα συμβατικών καυσίμων

Ως συμβατικό καύσιμο χρησιμοποιήθηκε μίγμα λιθάνθρακα και πετ κωκ σε αναλογία 1:1 περίπου. Τα δύο καύσιμα προήλθαν από αντίστοιχους σωρούς εργοστασίου παραγωγής τσιμέντου.

4.2.2.2 Στερεά τεμαχισμένα απόβλητα (refuse derived fuel - RDF)

Το υλικό προήλθε από την μονάδα επεξεργασίας στερεών αποβλήτων στα νέα Λιόσια Αττικής, δυναμικότητας 350t/d. Επρόκειτο για μίγμα πλαστικού, χαρτιού και υφάσματος με ποσοστό περιεχόμενης υγρασίας 37,86% και καθαρή θερμογόνο δύναμη (ΚΘΔ) ίση προς 19678 kj/kg.

4.2.2.3 Βιομάζα (φλοιοί ρυζιού, στελέχη βαμβακιού)

Τόσο οι φλοιοί ρυζιού, όσο και τα στελέχη βαμβακιού προήλθαν από εγχώριες αγροτικές καλλιέργειες και την βιομηχανία ρυζιού. Οι ΚΘΔ και η υγρασία των στελεχών βάμβακος βρέθηκαν αντίστοιχα 20260 kj/kg και 6,91%, ενώ για τους φλοιούς ρυζιού 16334 kj/kg και 8,85%.

<u>Apriorponou</u>	JIKUV					
Ιδιότητα	Πρότυπο δοκιμής	Λιθάνθρακας	Pet coke	RDF	Στελέχη βαμβακιού	Φλοιοί ρυζιού
ΚΘΔ επί						
ξηρού		29317	33603	19678	20260	16334
(kJ/gr)						
Υγρασία		10.9/	6.87	37.86	6 91	8 85
(%)		10.74	0.02	57.00	0.71	0.00
Πτητ.						
ενώσεις επί	ISO 562	37.47	12.75	78.20	77.19	59.7
ξηρού (%)						
Τέφρα επί	ISO 1171	9 82	0 99	11.8	5 24	16.2
ξηρού (%)	100 11/1	<i></i>	0.77	11.0	0.21	10.2
C επί ξηρού	ASTM D	74 00	87 46	_	17.57	13 20
(%)	5373	7 1.00	07.10		17107	10.20
Η επί ξηρού	ASTM D	4.22	3.07	_	-	_
(%)	5373					
Ν επί ξηρού	ASTM D	1.66	2.07	_	_	_
(%)	3179					
S επί ξηρού	ISO 351	2.22	/			0.40
(%)	ASTM D	0.99	5.54	-	-	0.60
	4294					

Πίνακας 4.4: Χαρακτηριστικά και ιδιότητες των καυσίμων που χρησιμοποιήθηκαν

4.2.3 Παραγωγή τέφρας

Η παραγωγή της τέφρας των υλικών που χρησιμοποιήθηκαν ως εναλλακτικά καύσιμα στην μελέτη, πραγματοποιήθηκε σε εργαστηριακή ηλεκτρική κάμινο με έψηση αυτών σε θερμοκρασία 750°C. Στην τέφρα που παράχθηκε πραγματοποιήθηκαν χημική ανάλυση με XRF για τον προσδιορισμό των βασικών οξειδίων και μετάλλων. Ο Πίνακας 4.5 παρουσιάζει τα αποτελέσματα των χημικών αναλύσεων των τεφρών.

Οξείδιο	Λιθάνθρακας	RDF	Στελέχη βαμβακιού	Φλοιοί ρυζιού	
	Περιεκτικότητα (%κ.β.)				
SiO ₂	53.15	17.83	18.22	84.78	
Al_2O_3	20.81	13.55	2.82	0.89	
Fe_2O_3	7.91	27.91	2.90	0.85	
CaO	6.59	30.41	22.77	4.00	
MgO	1.31	1.99	7.00	0.76	
K ₂ O	1.61	0.65	30.53	2.69	
Na ₂ O	1.42	1.90	3.82	0.24	
SO_3	2.29	0.54	8.01	0.32	
TiO ₂	0.92	1.97	0.15	3.70	
А.П.4 950 °С	2.41	0.76	3.75		
P_2O_5				0.980	
Cr_2O_3	0.035	0.150	0.043	0.240	
ZnO	0.010	0.188	0.026	0.018	
PbO	0.016	0.032	0.010	0.000	
Mn_2O_3	0.040	0.076	0.088	0.140	
CuO	0.009	0.056	0.020	0.006	
NiO	0.355	0.050	0.045	0.081	
V_2O_5	1.490		0.000		
CoO	0.012	0.010	0.010		
Cl		0.800			
LOI 1000 °C		0.00		0.74	
LOI 1200 °C		0.99			
Σύνολο	100.39	99.87	100.21	100.44	

Thursday	A E. V.	united =	0008.000	and m		
πινακας	, 4.5: AI	μικοι π	ροσοιορι	ισμοι τη	ς ιεφρας	καυοιμων

 $^{^4}$ Α.Π.: Απώλεια Πύρωσης

4.3 Σχεδιασμός και παρασκευή εργαστηριακών μιγμάτων φαρίνας με τέφρα εναλλακτικών καυσίμων - ΕΚ

Αρχικά έγινε ο θεωρητικός υπολογισμός της ποσότητας του συμβατικού καυσίμου που απαιτείται σύμφωνα με τα βιομηχανικά δεδομένα για την μετατροπή 3 kg φαρίνας σε κλίνκερ. Ως συμβατικό καύσιμο επελέγη μίγμα καυσίμων αποτελούμενο από κάρβουνο και πετ-κωκ ως πλέον ρεαλιστικό σενάριο σε σχέση με την βιομηχανική πρακτική.

Στην συνέχεια υπολογίστηκε η ποσότητα της παραγόμενης τέφρας από την καύση του εν λόγω μίγματος καυσίμων με σκοπό την ανάμιξή της με την φαρίνα για την παραγωγή εργαστηριακού κλίνκερ κατ'αναλογία με τον περιστροφικό κλίβανο, όπου η παραγόμενη τέφρα κατά την καύση ενσωματώνεται στο υλικό

Με βάση αυτούς τους υπολογισμούς και τις προηγούμενες αναλύσεις, σχεδιάστηκαν και τα υπόλοιπα μίγματα φαρίνας με προσθήκη τέφρας προερχόμενη από την καύση των εναλλακτικών καυσίμων. Η προσθήκη τέφρας έγινε επιτρέποντας την διακύμανση των δεικτών σύνθεσης φαρίνας (LSF, SR και AR) με σκοπό την αποτύπωση της δυνητικής επίδρασης του χημισμού των στην εψησιμότητα των μιγμάτων. Για τον λόγο αυτό, κατά την φάση του σχεδιασμού της φαρίνας σε βιομηχανικό επίπεδο, η χημική συνεισφορά της τέφρας του καυσίμου λαμβάνεται υπ'όψη όταν αυτή θεωρείται ότι θα επηρεάσει τον χημισμό της και κατ'επέκταση την ορυκτολογική σύνθεση του παραγόμενου κλίνκερ.

Το ποσοστό συμμετοχής της τέφρας ΕΚ στο μίγμα καθορίστηκε βεβαίως από την θερμογόνο δύναμη του εναλλακτικού καυσίμου και την περιεχόμενη υγρασία του, έτσι ώστε να είναι θερμιδικά ισοδύναμο του μίγματος με συμβατικό καύσιμο. Οι αναλογίες μάζας που προέκυψαν ανήχθησαν στην ποσότητα παραγωγής του εργαστηριακού κλίνκερ (3 kg φαρίνας ή 2kg κλίνκερ). Οι ποσότητες της τέφρας που υπολογίστηκαν για την παραγωγή 2 Kg κλίνκερ για κάθε ένα από τα καύσιμα και για κάθε μίγμα συνοψίζονται στον Πίνακα 4.6. (Αναλυτικός πίνακας υπολογισμών δίνεται στο Παράρτημα A2-2).

Καύσιμο	Απαιτούμενη ποσότητα τέφρας (g)			
Λιθάνθρακας	11			
Pet coke	1			
RDF	61			
Φλοιοί ρυζιού	64			
Στελέχη βαμβακιού	16			

Πίνακας 4.6: Ο πίνακας παρουσιάζει την απαιτούμενη ποσότητα τέφρας στη φαρίνα για την τελική παραγωγή 2 kg κλίνκερ

Με βάση τις αναλογίες που προέκυψαν κατά τον σχεδιασμό έγιναν οι αντίστοιχες ζυγίσεις φαρίνας και τέφρας εναλλακτικών καυσίμων - ΕΚ. Η τεφρα αλέστηκε σε κοκκομετρία μικρότερη των 56μm σε εργαστηριακό αχάτη πριν από την ανάμιξή της με την φαρίνα και τα τελικά μίγματα ομογενοποιήθηκαν σε σφαιρόμυλο στις 2000 στροφές και ταχύτητα 75 rpm. Με τον τρόπο αυτό παρασκευάσθηκαν τα ακόλουθα τέσσερα μίγματα φαρίνας - τέφρας ΕΚ τα οποία χαρακτηρίστηκαν με τις παρακάτω ονομασίες:

- μίγμα αναφοράς με μίγμα τέφρας καυσίμων (RM-RF),
- μίγμα φαρίνας με τέφρα RDF (RM-RD),
- μίγμα φαρίνας με τέφρα στελεχών βαμβακιού (RM-CS)
- μίγμα με τέφρα φλοιών ρυζιού (RM-RH).

Η %κ.β. σύνθεση των μιγμάτων που παρασκευάστηκαν συνοψίζεται στον Πίνακα 4.7.

Πίνακας 4.7: Χαρακτηρισμός και σύνθεση των μιγμάτων προ της έψησης για την παραγωγή εργαστηριακών κλίνκερ.

	RM-RF (αναφορἁς)	RM-RD	RM-CS	RM-RH
Φαρίνα (%)	99.61	98.01	99.46	97.90
Τέφρα μίγματος καυσίμων (%)	0.39			
Τέφρα RDF (%)		1.99		
Τέφρα στελεχών βαμβακιού (%)			0.54	
Τέφρα φλοιών ρυζιού (%)				2.10

4.3.1 Χαρακτηρισμός μιγμάτων

4.3.1.1 Χημική ανάλυση

Η χημική σύσταση των παραπάνω μιγμάτων φαρίνας – τεφρών που παρασκευάστηκαν πραγματοποιήθηκε με XRF. Τα αποτελέσματα των χημικών αναλύσεων των τεσσάρων μιγμάτων, εκπεφρασμένα σε οξείδια, παρουσιάζονται στον Πίνακα 4.8, μαζί με τους δείκτες σύνθεσης φαρίνας, SR, AR και LSF καθώς και τον υπολογισμό του δυνητικού ποσοστού υγρής φάσης, όπως υπολογίστηκαν από την χημική ανάλυση. Επίσης, για την σύγκριση της εψησιμότητας των μιγμάτων υπολογίστηκε ο Παράγοντας Εψησιμότητας – Π.Ε. ή Burnability Factor – B.F. [4–4]. Πρόκειται για έναν εμπειρικό δείκτη συγκριτικής αξιολόγησης της εψησιμότητας της φαρίνας. Υψηλότερη τιμή B.F. δηλώνει μεγαλύτερη δυσκολία στην έψηση (οι φόρμουλες υπολογισμού των δεικτών δίνονται στο Παράρτημα A2-3 και A2-4).

			D) (66	DI (DII		
	KM-KF	KM-KD	RM-CS	KM-KH		
Οξείδιο	к.β. %					
SiO_2	13.34	13.25	13.09	14.69		
Al_2O_3	4.22	4.29	4.18	4.07		
Fe_2O_3	2.26	2.62	2.24	2.21		
CaO	42.61	42.57	42.59	41.75		
MgO	1.45	1.46	1.42	1.36		
K ₂ O	0.46	0.46	0.57	0.51		
Na ₂ O	0.22	0.25	0.23	0.28		
SO ₃	0.04	0.04	0.05	0.04		
TiO ₂	0.22	0.25	0.23	0.22		
А.П. 950°С	35.27	34.89	35.25	34.72		
Σύνολο	100.1	100.06	99.85	99.87		
Υγρή φάση (%) [4–5]	27.07	28.48	26.84	26.01		
Δείκτες σύνθεσης μιγμάτων φαρίνας - ΕΚ						
SR	2.06	1.92	2.04	2.34		
AR	1.86	1.64	1.87	1.85		
LSF	97.3	97.1	98.9	88.1		
B.F.	111	110	113	105		

Πίνακας 4.8: Χημική σύσταση μιγμάτων φαρίνας - ΕΚ και του μίγματος αναφοράς (RM-RF) με τέφρα συμβατικών καυσίμων

Η μελέτη των τιμών του Πίνακα 4.8 φανερώνει την επίδραση της προσθήκης τέφρας ΕΚ στην χημική σύσταση των μιγμάτων. Ως αποτέλεσμα οι αντίστοιχοι δείκτες σύνθεσης παρουσίασαν διακυμάνσεις που για τον LSF κυμαίνονται μεταξύ 97.5 (RM-RF) και 88.1 (RM-RH), για τον δείκτη SR μεταξύ 1.87 (RM-RD) - 2.34 (RM-RH) και για τον δείκτη AR μεταξύ 1.57 (RM-RD) - 1.87 (RM-RF και RM-CS). Τέλος το ποσοστό υγρής φάσης κυμαίνεται μεταξύ 26.01 (RM-RH) και 28.48 (RM-RD).

4.3.1.2 Αναλύσεις ιχνοστοιχείων

Οι περιεκτικότητες των ιχνοστοιχείων σε κάθε ένα από τα μίγματα μελέτης καθώς και στην καθαρή φαρίνα, μετρήθηκαν με συσκευή Επαγωγικά Συζευγμένου Πλάσματος (Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry - ICP-OES) και συνοψίζονται στον Πίνακα 4.9.
	RM-RF RM-RD RM-C		RM-CS	RM-RH
Στοιχείο		mg/kg	(ppm)	
As	18	20	18	17
В	1.6	1.4	<0.451	<0.451
Ba	63	74	64	60
Be	0.5	0.5	0.5	0.5
Cd	<0.3	<0.3	<0.3	<0.3
Co	7	8	8	8
Cr	<u>70</u>	<u>73</u>	<u>69</u>	<u>70</u>
Cu	25	<u>109</u>	25	26
Mn	255	250	252	264
Mo	2	2	1	1
Ni	60	41	45	41
Pb	13	17	13	13
Sb	<0.893	3	<0.893	1
Se	<0.549	<0.549	<0.549	<0.549
Sn	2	4	2	2
Sr	280	280	277	269
Те	5	4	5	4
T1	1	<1.017	<1.017	<1.017
V	128	38	39	40
Zn	37	104	43	41
Hg	0.056	0.054	0.056	0.056

Πίνακας 4.9: Συγκέντρωση ιχνοστοιχείων των μιγμάτων φαρίνας - τέφρας ΕΚ

4.3.1.3 Μελέτη θερμικής συμπεριφοράς

Η πλέον χαρακτηριστική και κρίσιμη αντίδραση κατά την παραγωγή του κλίνκερ είναι η ενδόθερμη διάσπαση του κρυσταλλικού ανθρακικού ασβεστίου (ασβεστίτη - CaCO₃) σε οξείδιο του ασβεστίου με ταυτόχρονη απελευθέρωση διοξειδίου του άνθρακα και η οποία λαμβάνει χώρα σε ένα θερμοκρασιακό εύρος μεταξύ 750-900 °C περίπου. Δεδομένου ότι ο ασβεστίτης αποτελεί το 75% περίπου στην σύνθεση μίας τυπικής εργοστασιακής φαρίνας προερχόμενος κυρίως από τον ασβεστόλιθο, το ποσοστό ολοκλήρωσης της συγκεκριμένης αντίδρασης χαρακτηρίζει την συμπεριφορά ολόκληρου του μίγματος των πρώτων υλών κατά την έψηση και ταυτόχρονα αποτελεί κρίσιμη ποιοτική παράμετρο του παραγόμενου κλίνκερ.

Για τον λόγο αυτό κρίθηκε απαραίτητη η μελέτη της θερμικής συμπεριφοράς των μιγμάτων φαρίνας - καυσίμων. Η μελέτη αυτή πραγματοποιήθηκε με την τεχνική της διαφορικής ανιχνευτικής θερμιδομετρίας (DTA/DSC) και θερμοβαρυμετρίας (TG).

Σύμφωνα με την μέθοδο, τα δείγματα υποβάλλονται στο ίδιο προφίλ θέρμανσης και καταγράφεται η διαφορά θερμοκρασίας ΔΤ μεταξύ του δείγματος και του υλικού αναφοράς όπως για παράδειγμα α-Al₂O₃. Έτσι σε ένα διάγραμμα της μορφής ΔT=f(T), τα εξώθερμα και τα ενδόθερμα φαινόμενα εμφανίζονται ως κορυφές επάνω και κάτω από την οριζόντια γραμμή βάσης, αντιστοίχως. Με τον τρόπο αυτό λαμβάνονται πληροφορίες για το θερμοκρασιακό εύρος, και το είδος των φαινομένων, ενώ είναι εφικτή η πραγματοποίηση ποσοτικών προσδιορισμών του ύψους (ή της έντασης) και του εμβαδού κάθε κορυφής. Έτσι, οι μετρήσεις σε ένα διάγραμμα DTA/ DSC - TG μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την εξαγωγή ποιοτικών και ποσοτικών συμπερασμάτων.

Ειδικότερα, κατά την θέρμανση ενός μίγματος φαρίνας η μέθοδος DTA/ DSC - TG μας επιτρέπει την παρακολούθηση σε πραγματικό χρόνο της αλληλουχίας των αντιδράσεων κλινκεροποίησης, αλλά και τις θερμοκρασίες έναρξης και ολοκλήρωσης των φαινομένων που θεωρούνται κρίσιμες στην μετατροπή της φαρίνας σε κλίνκερ [4–6].



Σχήμα 4.2: Γράφημα θέρμανσης υλικού (30°C→1450°C) για την παρακολούθηση της θερμικής συμπεριφοράς των μιγμάτων στην συσκευή DTA-TG.

Τα πειράματα της συγκεκριμένης μελέτης πραγματοποιήθηκαν με την συσκευή SETARAM SETSYS Evolution η οποία δίνει την δυνατότητα ταυτόχρονης παρακολούθησης και καταγραφής δεδομένων θερμότητας αντιδράσεων (DTA/DSC) και μεταβολών βάρους (TG) σε θερμοκρασίες έως 1500 °C. Ως φέρον αέριο χρησιμοποιήθηκε αέρας υψηλής καθαρότητας 99,999% και ως προστατευτικό αέριο, Αργό-Ar. Ποσότητα δείγματος ίση με 60 mg περίπου, τοποθετήθηκε σε πυράντοχο κυάθιο πλατίνας-Pt και ακολούθως στον μικροζυγό της συσκευής. Στην συνέχεια το δείγμα θερμάνθηκε από τους 30 °C έως την θερμοκρασία κλινκεροποίησης του υλικού στους 1450 °C με ρυθμό ανόδου 10 °C/min, παρέμεινε για 30 min και ακολούθως ψύχθηκε έως τους 30 °C με ρυθμό 30°C/min σύμφωνα με το θερμοκρασιακό γράφημα του Σχήματος 4.2. Με την μέθοδο αυτή συλλέχθηκαν δεδομένα που αξιοποιήθηκαν στην συγκριτική αξιολόγηση της θερμικής συμπεριφοράς

καθώς και του υπολογισμού της σχετικής θερμικής κατανάλωσης των μιγμάτων.



Σχήμα 4.3: Διάγραμμα DTA/DSC-TG του μίγματος αναφοράς με τις καμπύλες μεταβολής θερμοκρασίας, μάζας και θερμικής ροής σε σχέση με το χρόνο. Δμ: (%) μεταβολή βάρους του δείγματος. Οι αριθμοί εντός των πλαισίων χαρακτηρίζουν τα αντίστοιχα στάδια στο κείμενο. Η περιοχή 6 εμφανίζεται σε μεγέθυνση στο Σχήμα 4.4.

Το διάγραμμα θερμοβαρυμετρίας της φαρίνας αναφοράς RM-RF παρουσιάζεται στο Σχήμα 4-3. Οι μεταβολές βάρους και ροής θερμότητας που καταγράφονται κατά την θέρμανση του δείγματος έως και την ψύξη του, μπορούν να διακριθούν σε 7 στάδια [4–7] τα οποία σημειώνονται στο διάγραμμα του Σχήματος 4-3 και ερμηνεύονται ακολούθως.

Η πρώτη ευρεία ενδόθερμη κορυφή (1) στους 100°C συνδέεται με την εξάτμιση της υγρασίας. Η δεύτερη ευρεία και χαμηλής έντασης ενδόθερμη κορυφή (2), στους 500°C περίπου - συνδέεται με την απομάκρυνση του μοριακά συνδεδεμένου – κρυσταλλικού - νερού των αργιλικών ορυκτών. Μετά τους 800 °C το ανθρακικό - CaCO₃ ασβέστιο, διασπάται σε CaO με ταυτόχρονη έκλυση αερίου CO₂. Το φαινόμενο διάσπασης αντιπροσωπεύεται από μία έντονη, ενδόθερμη κορυφή (3). Η εμφανής εξώθερμη κορυφή (4) μετά τους 910°C περίπου, συνδέεται με την έναρξη σχηματισμού του βελίτη - C₂S. Στους 1000°C ξεκινά ο σχηματισμός του αργιλικού τριασβεστίου – C₃A και του σιδηραργιλικού τετρασβεστίου – C₄AF (5), ενώ η διάσπαση του ανθρακικού ασβεστίου έχει ολοκληρωθεί.

Ιδιαίτερη έμφαση δίνεται στην περιοχή θερμοκρασιών 1000 και 1450 °C λόγω της πυκνότητας των φαινομένων και της ιδιαίτερης σημασίας που κατέχουν στην θερμική συμπεριφορά των μιγμάτων, για τον λόγο αυτό παρουσιάζεται αποσπασματικά στο Σχήμα 4.4.



Σχήμα 4.4: Διάγραμμα ροής θερμότητας - heat flow (μV) του μίγματος αναφοράς RM-RF ως συνάρτηση του χρόνου (sec) και της θερμοκρασίας (°C) στην περιοχή μεταξύ 1000-1450°C.

Η εμφάνιση δύο διαδοχικών εξώθερμων κορυφών μεταξύ 1160 και 1280 °C πιθανότατα συνδέεται με τον σχηματισμό βελίτη, ενώ από τους 1280 -1295 °C εμφανίζεται μία τρίτη κορυφή χαμηλής έντασης συνδεόμενη με την ανάπτυξη των κρυστάλλων του βελίτη. Η ενδόθερμη κορυφή μεταξύ 1295 - 1330°C, αποδίδεται στον σχηματισμό της υγρής φάσης, ενώ μετά τους 1330 °C έως τους 1410°C ο σχηματισμός κρυστάλλων αλίτη από την υγρή φάση προκαλεί μία ήπιας έντασης εξώθερμη κορυφή. Το τελευταίο σημαντικό φαινόμενο (7 στο Σχήμα 4.3) αντιπροσωπεύεται από μία έντονη και οξεία κορυφή που παρουσιάζεται κατά την ψύξη του δείγματος και συνδέεται με την κρυστάλλωση και των διαχωρισμό των κρυστάλλων των C₃A και C₄AF [4–8, 4–9].

4.3.1.4 Υπολογισμός θεωρητικά απαιτούμενης ενέργειας (Θ.Α.Ε.) για την μετατροπή της φαρίνας σε κλίνκερ

Θεωρητικά, η παραγωγή του κλίνκερ απαιτεί όχι περισσότερο από 420-430 kcal/kg ενέργειας για τον σχηματισμό των τυπικών του φάσεων. Ωστόσο στην πράξη, λαμβάνοντας υπόψη τις απώλειες θερμότητας στους περιστροφικούς κλιβάνους, και για π.χ. την ξηρή μέθοδο παραγωγής (dry process) - η πραγματική τιμή βρίσκεται περίπου μεταξύ 800-950 kcal/kg παραγόμενου κλίνκερ [4–10]. Η απαιτούμενη ενέργεια σχηματισμού του κλίνκερ αποτελεί το αλγεβρικό άθροισμα της απαιτούμενης ή εκλυόμενης ενέργειας κάθε ενός συστατικού που δημιουργείται ή διασπάται κατά την διαδικασία της κλινκεροποίησης.

Για τον υπολογισμό της Θ.Α.Ε. στην προκειμένη περίπτωση χρησιμοποιήθηκαν τα δεδομένα από την μελέτη της ροής θερμότητας των διαγραμμάτων DTA/TG-DSC (Σχήμα 4.5). Έτσι στο διάγραμμα κάθε μίγματος, μετρήθηκαν τα εμβαδά των επιφανειών (μV*s) ανά στάδιο και παρουσιάζονται στον Πίνακα 4.10.

		RM-	RM-	RM-	RM-
		RF	RD	CS	RH
Θερμοκρασία (°C)	Φαινόμενο	Εμβ	αδό κορυ	φής (mV	.sec)
30-500	Απώλεια υγρασίας και κρυσταλλικών νερών	1121,2	1407,9	1750,1	1492,5
500-900	Διάσπαση ασβεστίτη	14242,8	14568,3	15249,2	12715,6
900-1000	Έναρξη σχηματισμού βελίτη	-410,6	-99,9	-247,9	-63,1
1000-1160	Έναρξη αντιδράσεων Μεταξύ CaO και Al, σχηματισμός CA, C2F	-43,6	-92,7	-83,3	-130,8
1160-1220	Σχηματισμός βελίτη	-140,9	-83,3	-77,2	-111,4
1220-1280	Σχηματισμός βελίτη	-254,5	-214,3	-252,6	-197,4
1280-1330	Δημιουργία κρυστάλλων βελίτη Σχηματισμός υγρής φάσης*	344,6	333,6	326,2	292,1
1330-1440	Ανάπτυξη κρυστάλλων βελίτη και αλίτη	-602,4	-496,7	-542,1	-454,1

Πίνακας 4.10: Μετρήσεις εμβ	3αδού επιφανειών	από διαγράμματα	DTA/DSC
των χαρακτηριστικών κορυφο	ών κατά τα στάδια	της κλινκεροποίης	σης

*συνολικά ενδόθερμη

Οι καμπύλες ροής θερμότητας ως προς τον χρόνο παρέχουν τα δεδομένα απευθείας των μετρήσεων σε μονάδες mV.sec Για τον λόγο αυτό έγινε βαθμονόμηση της συσκευής με πρότυπα υλικά γνωστής θερμότητας διάσπασης, και προσδιορίστηκαν οι συντελεστές μετατροπής των μV.sec σε Joule (J). Η καμπύλη βαθμονόμησης της συσκευής φαίνεται στο Σχήμα 4-6.



Σχήμα 4.5: Διάγραμμα ροής θερμότητας - heat flow (μV) των τεσσάρων μιγμάτων ως συνάρτηση του χρόνου (sec) και της θερμοκρασίας (°C) στην περιοχή 30-1450°C.

Ως πρότυπα υλικά για την βαθμονόμηση, χρησιμοποιήθηκαν μέταλλα υψηλής καθαρότητας όπως αλουμίνιο-Al, άργυρος-Ag, χρυσός-Au και νικέλιο-Ni, αλλά και ασβεστόλιθος υψηλής καθαρότητας (99,95%) που καλύπτουν το εύρος θερμοκρασιών μεταξύ 600 και 1460 °C (βλ. Παράρτημα A2-4).

Ως Θ.Α.Ε. θεωρείται το αλγεβρικά αθροιζόμενο, εμβαδό σε μV*s των επιμέρους επιφανειών στο διάγραμμα θερμικής ροής – θερμοκρασίας [4-9]. Η μετατροπή σε J έγινε με την χρήση της καμπύλης βαθμονόμησης (Σχήμα 4.6). Οι τιμές δίνονται σε kcal/kgcli. Τα βήματα υπολογισμού καθώς και οι διαφορές (Δ, kcal/kgcli) της Θ.Α.Ε. μεταξύ των μιγμάτων, συνοψίζονται στον Πίνακα 4.11.



Σχήμα 4.6: Καμπύλη βαθμονόμησης συσκευής DTA/TG-DSC για την μετατροπή της ποσότητας μV^* s σε Joule.

Πίνακας 4.11: Βήματα υπολογισμού της Θεωρητικά Απαιτούμενη Ενέργειας
(Θ.Α.Ε.) για την παραγωγή των κύριων φάσεων του κλίνκερ

Μίγμα	RM-RF	RM-RD	RM-CS	RM-RH
Βάρος δείγματος (mg)	60,561	60,817	59,897	60,598
Συνολικό εμβαδό (mV.sec)	14257,0	15322,8	16122,5	13543,3
Θ.Α.Ε. (J)	1031,9	1104,4	1179,9	979,7
Θ.A.E. (kcal/kg)	246,6	263,9	282,0	234,1
А.П. DTA (%)	35,1	34,7	35,0	34,5
Θ.A.E. (Kcal/kg _{cli})	380,3	404,0	433,5	357,7
Δ (Kcal/kg _{cli})	-	23,7	53,2	-22.6

4.3.2 Συζήτηση αποτελεσμάτων

4.3.2.1 Επίδραση της χημικής σύστασης των μιγμάτων στην θερμική συμπεριφορά τους

Η προσθήκη τέφρας ΕΚ επέφερε σημαντικές μεταβολές στην χημική σύσταση των μιγμάτων οι οποίες αποτυπώνονται στις αναλύσεις οξειδίων και των δεικτών σύνθεσης των μιγμάτων (LSF, SR, και AR) του Πίνακα 4.8.

Η επίδραση είναι ιδιαίτερα έντονη στην περίπτωση του μίγματος RM-RH, όπου η προσθήκη τέφρας φλοιών ρυζιού η οποία κατά κύριο λόγο είναι πυριτικής σύστασης (84.78% SiO₂) - αυξάνει εμφανώς το ποσοστό του SiO₂ και ταυτόχρονα μειώνει εκείνο του CaO σε σχέση με το μίγμα αναφοράς - RM-RF. Οι μεταβολές στο RM-RH ενισχύονται και από το σχετικά υψηλό ποσοστό προσθήκης (2.10%) της τέφρας στο συγκεκριμένο μίγμα. Μικρότερης έντασης επιδράσεις παρατηρούνται και στα υπόλοιπα μίγματα. Οι δείκτες σύνθεσης παρουσίασαν διακυμάνσεις που για τον LSF κινούνται μεταξύ 97.5 (RM-RF) και 88.1 (RM-RH), για τον δείκτη SR μεταξύ 1.87 (RM-RD) - 2.34 (RM-RH) και για τον δείκτη AR μεταξύ 1.57 (RM-RD) - 1.87 (RM-RF και RM-CS). Τέλος το ποσοστό υγρής φάσης κινείται μεταξύ 26.01% (RM-RH) και 28.48% (RM-RD).

Τα φαινόμενα διάσπασης του ασβεστίτη και της έναρξης σχηματισμού του βελίτη και της υγρής φάσης επελέγησαν ως κριτήρια για την συγκριτική αξιολόγηση των μιγμάτων, δεδομένου ότι και τα τρία αυτά αποτελούν όπως είδαμε χαρακτηριστικά στάδια και καθοριστικά της θερμικής συμπεριφοράς της φαρίνας κατά την έψηση. Για κάθε ένα από τα παραπάνω στάδια, μετρήθηκαν από το διάγραμμα, οι θερμοκρασίες έναρξης οξείδωσης (onset point temperature/ °C) οι θερμοκρασίες μέγιστου ρυθμού οξείδωσης (peak point temperature/ °C) και το εμβαδό της αντίστοιχης επιφάνειας (μV*s). Τα αποτελέσματα των μετρήσεων παρουσιάζονται στον Πίνακα 4.12.

Πίνακας 4.12: Παράμετροι ορισμένων σημαντικών κορυφών του διαγράμματος DTA-TG κατά την θέρμανση των μιγμάτων φαρίνας.

		Θερμ.	Μετ.	Onset	Peak
Μίγμα	Φαινόμενο	εύρος	βάρους	point	point
·		(°C)	(%)	(°C)	(°C)
RM-RF	А.П.	30-950	35.14	-	-
	Διάσπαση CaCO ₃	471-915	34.28	775.9	884.0
	Σχημ. βελίτη	1160-1280	-	1215.5	1250.5
	Σχημ. υγρής φάσης	1286-1339	-	1291.7	1310.1
RM-RD	А.П.	30-950	34.67	-	-
	Διάσπαση CaCO3	471-915	33.76	769.3	883.4
	Σχημ. βελίτη	1160-1280		1206.3	1242.1
	Σχημ. υγρής φάσης	1286-1339		1283.6	1303.0
RM-CS	А.П.	30-950	34.96	-	-
	Διάσπαση CaCO3	471-915	34.27	773.8	882.9
	Σχημ. βελίτη	1160-1280	-	1277.8	1285.5
	Σχημ. υγρής φάσης	1286-1339	-	1286.9	1307.3
RM-RH	А.П.	30-950	34.54	-	-
	Διάσπαση CaCO3	471-915	33.63	769.6	876.7
	Σχημ. βελίτη	1160-1280	-	1231.4	1256.1
	Σχημ. υγρής φάσης	1286-1339	-	1300,9	1314.0

Από τα δεδομένα του Πίνακα 4.12 παρατηρούμε ότι η θερμοκρασίες έναρξης (onset point) σχηματισμού της υγρής φάσης και του βελίτη μειώνονται με την ακόλουθη σειρά: RM-RH, RM-RF, RM-CS και RM-RD. Η μείωση αυτή πιθανότατα οφείλεται (α) στον δείκτη SR οποίος έχει αντιστρόφως ανάλογη επίδραση στην θερμοκρασία έψησης ,καθώς και (β) στην συνεισφορά του MgO ως ευτηκτικού παράγοντα στην μείωση της θερμοκρασίας. Τα παραπάνω αποτυπώνονται γραφικά στα Σχήματα 4.7και 4.8, αντιστοίχως.







Σχήμα 4.8: Διακύμανση θερμοκρασιών onset points και MgO των μιγμάτων.

Η διακύμανση των τιμών του Παράγοντα Εψησιμότητας - Π.Ε. (Burnability Factor – B.F.) μεταξύ των μιγμάτων αποτυπώνεται γραφικά στο Σχήμα 4.9.

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα του Παράγοντα Εψησιμότητας, το μίγμα RM-CS θεωρείται δυνητικά ως το πλέον δύσψηστο, ενώ το RM-RH, ως το πλέον εύψηστο. Το συμπέρασμα αυτό επαληθεύεται από τα αποτελέσματα της μελέτης της θερμικής συμπεριφοράς των μιγμάτων με την χρήση διαφορικής ανιχνευτικής θερμιδομετρίας (DTA/DSC) και θερμοβαρυμετρίας (TG). Συγκεκριμένα, και σύμφωνα με τα τους υπολογισμούς της θεωρητικά απαιτούμενης ενέργειας (Θ.Α.Ε) για την μετατροπή των μιγμάτων σε κλίνκερ του Πίνακα 4.11, - προκύπτει ότι το μίγμα RM-CS, έχει την υψηλότερη τιμή ίση προς 433.5 kcal/kgcli, ενώ το μίγμα RM-CH έχει την χαμηλότερη, ίση προς 357.7 kcal/kgcli. Σημειώνεται επίσης ότι το μίγμα RM-RH παρουσίασε τον υψηλότερο δείκτη SR (2.34) και το χαμηλότερο ποσοστό υγρής φάσης (26.01%) έναντι των υπολοίπων στοιχεία επιβαρυντικά για την εψησιμότητα, εντούτοις η παράμετρος με την μεγαλύτερη τελικά βαρύτητα ήταν η χαμηλή τιμή του δείκτη LSF (88) με αποτέλεσμα το μίγμα RM-RH να απαιτήσει την μικρότερη ποσότητα θερμότητας έναντι των υπολοίπων. Επομένως η κατάταξη των μιγμάτων φαρίνας - ΕΚ κατά αύξουσα τιμή Θ.Α.Ε είναι η ακόλουθη:

RM-RH<RM-RF<RM-RD<RM-CS

Η σχέση μεταξύ του Παράγοντα Εψησιμότητας και της Θ.Α.Ε. καθώς και η επίδραση του δείκτη κορεσμού σε ασβέστιο - LSF στην Θ.Α.Ε, αποτυπώνονται γραφικά στα Σχήματα 4.10 και 4.11 αντιστοίχως.



Σχήμα 4.9: Διακύμανση του Παράγοντα Εψησιμότητας μεταξύ των μιγμάτων.



Σχήμα 4.10: Σχέση μεταξύ Παράγοντα Εψησιμότητας (Burnability Factor) και Θ.Α.Ε.



Σχήμα 4.11: Επίδραση του δείκτη LSF στην Θ.Α.Ε. μετατροπής των μιγμάτων φαρίνας σε κλίνκερ

Με βάση τα παραπάνω καθίστανται φανερές οι διαφορές μεταξύ των μιγμάτων σε ότι αφορά στην χημική τους σύσταση αλλά και την θερμική τους συμπεριφορά μετά την προσθήκη των εναλλακτικών καυσίμων. Η χρήση φλοιών ρυζιού, φαίνεται να ευνοεί σημαντικά την εψησιμότητα των φαρινών και να μειώνει την απαιτούμενη ενέργεια σε σχέση με την φαρίνα αναφοράς. Στην βιομηχανική παραγωγή ένα τέτοιο στοιχείο θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί προς εξοικονόμηση πόρων και μείωση εκπομπών μέσω για παράδειγμα της μείωσης της μέγιστης θερμοκρασίας έψησης. Θα πρέπει ωστόσο να ληφθεί υπόψη ότι στη βιομηχανική πρακτική όπου η χημική συνεισφορά της τέφρας συνυπολογίζεται στον σχεδιασμό της φαρίνας, τα οφέλη αυτά ενδέχεται να μετριαστούν.

Καταδεικνύεται τέλος η αξία της χρήσης της μεθόδου DTA/DSC-TG στην συγκριτική αξιολόγηση της απαιτούμενης θερμότητας για την μετατροπή των μιγμάτων σε κλίνκερ η οποία και αποτελεί μέτρο της εψησιμότητάς τους.

4.3.2.2 Συγκεντρώσεις ιχνοστοιχείων βαρέων μετάλλων

Σε ότι αφορά στις συγκεντρώσεις των βαρέων μετάλλων του Πίνακα 4.9, αυτές παρουσιάζουν περιορισμένες διακυμάνσεις μεταξύ των μιγμάτων οφειλόμενες στην συνεισφορά των καυσίμων. Έτσι, σύμφωνα με τα αποτελέσματα του Πίνακα 4.9, βλέπουμε ότι στην περίπτωση του δείγματος αναφοράς RM-RF με τέφρα συμβατικών καυσίμων, η συνεισφορά του λιθάνθρακα ενισχύει το επίπεδο των V και Ni έναντι των υπολοίπων μιγμάτων. Αντίστοιχα στην περίπτωση του μίγματος RM-RD η προσθήκη RDF ενισχύει τα επίπεδα ψευδαργύρου - Zn και χαλκού - Cu.

Ωστόσο, σε όλα τα μίγματα, οι συγκεντρώσεις των ιχνοστοιχείων των βαρέων μετάλλων παραμένουν χαμηλές και μάλιστα εντός των ορίων BUWAL.

4.4 Παραγωγή εργαστηριακών κλίνκερ

4.4.1 Εισαγωγή

Το κλίνκερ αποτελεί το σημαντικότερο συστατικό του τσιμέντου αφού οι φάσεις που περιέχονται σε αυτό είναι κατά κύριο λόγο υπεύθυνες για τις ιδιότητες του τσιμέντου τόσο κατά την άλεσή του με γύψο (στην περίπτωση του τύπου Πόρτλαντ) όσο και για την συμπεριφορά του κατά την ενυδάτωση και την ανάπτυξη των αντοχών. Ως εκ τούτου, η μελέτη της χημικής και ορυκτολογικής του σύστασης, έχουν ιδιαίτερη σημασία, ιδιαίτερα όταν χρησιμοποιούνται εναλλακτικά καύσιμα κατά την παραγωγή του. Τα δευτερεύοντα συστατικά και τα ιχνοστοιχεία που περιέχονται στα εναλλακτικά καύσιμα και τις πρώτες ύλες, διοχετεύονται στο κλίνκερ κατά την παραγωγή του και ενσωματώνονται στο κρυσταλλικό πλέγμα των κύριων φάσεων, μεταβάλλοντας τις διαστάσεις του, την σύσταση των φάσεων, ενώ οδηγούν και στο σχηματισμό νέων συστατικών. Τις κύριες ορυκτολογικές φάσεις του κλίνκερ αποτελούν το πυριτικό τριασβέστιο ή C3S - 3CaO.SiO2 σε ποσοστό (40-70% κ.β.), το πυριτκό διασβέστιο C2S - 2CaO.SiO5 (5-20% κ.β.), το αργιλικό τριασβέστιο ή C3A - 3CaO.Al2O3 (5-10%) και ο φερρίτης σιδηραργιλικό τετρασβέστιο ή C₄AF (περίπου 10%). Στις δευτερεύουσες φάσεις περιλαμβάνονται συνήθως την ελευθέρα άσβεστο (CaO) και το περίκλαστο (MgO). Οι χημικοί αυτοί τύποι δεν λαμβάνουν υπόψη ωστόσο, την ενσωμάτωση στο πλέγμα των φάσεων αυτών, ιόντων άλλων στοιχείων (Mg, Fe, Si, K, Na, Tι κλπ) που κατά την ψύξη του κλίνκερ οδηγούν ουσιαστικά στον σχηματισμό στερεών διαλυμάτων και όχι καθαρών φάσεων. Έτσι, ως αντιπροσωπευτικές συστάσεις των τεσσάρων κυρίων φάσεων του κλίνκερ θεωρούνται οι ακόλουθες [4-11] και παρουσιάζονται με τις συνήθεις ονομασίες τους:

- Αλίτης (C₃S): [3(Ca_{0.98}Mg_{0.01}Al_{0.067}Fe_{0.0033})][(Si_{0.97}Al_{0.03})]O₅
- Beliths (C_2S) : $[2(Ca_{0.975}K_{0.01}Na_{0.05}Mg_{0.01})][(Fe_{0.02}Al_{0.06}Si_{0.9}P_{0.01}S_{0.01})]O_{3.9}$
- Αργιλική φάση (C₃A):

-Κυβικής κρυστάλλωσης: [3(K_{0.03}Na_{0.06}Ca_{2.76}Mg_{0.08}Ti_{0.01})][(Fe _{0.22}Al_{1.6}Si_{0.18})]O₆ -Ορθορομβικής κρυστάλλωσης: [3(Na_{0.292}Ca_{2.792})][(Fe_{0.15}Al_{1.725}Si_{0.125})]O₆

Φερρίτης (C₄AF): Ca₂(Al_xFe_{2-x})₂O₅

4.4.2 Διαδικασία παραγωγής εργαστηριακών κλίνκερ

Η παραγωγή κλίνκερ από τα μίγματα φαρίνας - καυσίμων πραγματοποιήθηκε σε διακριβωμένο εργαστηριακό κλίβανο με δυνατότητα ηλεκτρονικού ελέγχου θερμοκρασίας. Από κάθε μίγμα φαρίνας - τέφρας ΕΚ ετοιμάστηκαν σφαιρίδια διαμέτρου 2-3 cm με την χρήση αποσταγμένου νερού. Ακολούθησε ξήρανση των σφαιριδίων σε θερμοκρασία 105 °C για 24 ώρες (Εικόνα 4.1, 4.2).



Εικόνα 4.1: Τα σφαιρίδια των μιγμάτων (α) αμέσως μετά την κατασκευή και (β) μετά την ξήρανση στους 104°C.

Μετά το πέρας της ξήρανσης, τα σφαιρίδια τοποθετήθηκαν σε κάψες πλατίνας και στη συνέχεια εισήλθαν στον ηλ. κλίβανο, στους 120°C. Η θερμοκρασία στον κλίβανο ανήλθε μέχρι τους 1450°C με ρυθμό 17°C/min. Οι παστίλιες παρέμειναν στην μέγιστη θερμοκρασία για 30 λεπτά της ώρας για να εξαχθούν στην συνέχεια (Εικόνα 4.2) και να ψυχθούν βίαια με κρύο αέρα μέχρι την θερμοκρασία περιβάλλοντος. Αυτό έγινε προς αποφυγή αργής ψύξης η οποία επιφέρει υποβάθμιση των κρυσταλλικών χαρακτηριστικών και των ιδιοτήτων των φάσεων του κλίνκερ και κατά συνέπεια σημαντική επίπτωση στην δραστικότητά του. Το θερμοκρασιακό διάγραμμα της έψησης φαίνεται στο Σχήμα 4.12.





Εικόνα 4.2: Το κλίνκερ (α) αμέσως μετά την εξαγωγή του από τον κλίβανο και (β) μετά από απότομη ψύξη.

Ακολούθησε η θραύση του υλικού σε κοκκομετρία κάτω των 4mm και ο τετραμερισμός του, προκειμένου να εξαχθούν δείγματα για χημική και ορυκτολογική ανάλυση, καθώς και για την μελέτη στο πετρογραφικό και το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο. Με τον τρόπο αυτό από την έψηση των τεσσάρων μιγμάτων φαρίνας - τέφρας ΕΚ προέκυψαν τα αντίστοιχα κλίνκερ τα οποία χαρακτηρίστηκαν με τις εξής κωδικές ονομασίες:

- κλίνκερ αναφοράς με μίγμα τέφρας καυσίμων (KK-RF),
- κλίνκερ φαρίνας με τέφρα RDF (KK-RD),

- κλίνκερ φαρίνας με τέφρα στελεχών βαμβακιού (KK-CS) και
- κλίνκερ με τέφρα φλοιών ρυζιού (KK-RH).



Σχήμα 4.12: Θερμοκρασιακό γράφημα της έψησης των μιγμάτων στον εργαστηριακό κλίβανο.

4.4.3 Χαρακτηρισμός εργαστηριακών κλίνκερ

4.4.3.1 Ανάλυση οξειδίων και λοιποί χημικοί προσδιορισμοί

Η χημική σύσταση των κλίνκερ που παρασκευάστηκαν πραγματοποιήθηκε με την τεχνική φθορισμού ακτίνων X (XRF). Επιπλέον προσδιορίστηκαν οι συγκεντρώσεις διαλυτών αλκαλίων Κ και Να με την μέθοδο της φασματομετρίας ατομικής απορρόφησης (Atomic Absorption Spectroscopy – AAS) καθώς και η περιεκτικότητα της ελευθέρας ασβέστου με την μέθοδο της συμπλοκομετρίας (βλ. παράρτημα A2-5). Τα αποτελέσματα όλων των αναλύσεων εκφρασμένα σε οξείδια, παρουσιάζονται στον Πίνακα 4.13

	KK-RF	KK-RD	KK-CS	KK-RH
Οξείδιο			%)	
SiO ₂	20.37	20.45	19.92	21.91
Al_2O_3	5.99	6.17	5.60	5.98
Fe ₂ O ₃	3.55	3.50	4.04	3.29
CaO	66.09	66.16	64.96	63.82
MgO	2.24	2.24	2.21	2.12
K ₂ O	0.42	0.36	0.52	0.46
Na ₂ O	0.54	0.56	0.55	0.50
SO_3	0.07	0.09	0.04	0.03
TiO ₂	0.36	0.39	0.33	0.33
LOI	0.70	0.30	0.95	0.59
Σύνολο	100.33	100.22	99.11	99.03
Cl*	Δ/A	Δ/A	Δ/A	Δ/A
CaOf **	3.88	2.96	3,62	0.91
K ₂ O sol	0.24	0.27	0.24	0.20
Na ₂ O sol	0.16	0.18	0.16	0.15
Na ₂ O eq sol ⁵	0.32	0.36	0.32	0.28
SO ₃ /alk	0.07	0.10	0.04	0.03

Πίνακας	4.13: Χημική	σύσταση	(εκφρασμ	ιένη σε	κατά	βάρος	περιεκτι	κότητα
οξειδίων) και λοιποί χη	μικοί προ	σδιορισμ	οί των ι	κλίνκε	ρ		

* Δ/ Α: Δεν ανιχνεύθηκε, ** μέσος όρος 2 μετρήσεων

4.4.3.2 Ποιοτική ορυκτολογική ανάλυση – αναγνώριση κρυσταλλικών φάσεων στα κλίνκερ

Η ποιοτική και ποσοτική ορυκτολογική ανάλυση των κλίνκερ που παρασκευάσθηκαν με την μέθοδο της περιθλασιμετρίας ακτίνων X (X-Ray Diffraction - XRD). Πριν την ανάλυση τα δείγματα λειοτριβίθηκαν με την βοήθεια αυτόματου μύλου άλεσης (αχάτη) σε λεπτή σκόνη κοκκομετρίας <56 μm και τοποθετήθηκαν σε επίπεδους κυκλικούς δειγματοφορείς ρητίνης ωφέλιμης διαμέτρου 2 cm. Η σάρωση των δειγμάτων έγινε στο εύρος γωνίας 2θ μεταξύ 5°-70°, σε βήματα των 0.02°. Έγινε χρήση μονοχρωματικής

 $^{5 [}Na_2Oeq sol] = [Na_2Osol]+0.658*K_2Osol$

ακτινοβολίας λυχνίας KaCu υπό συνθήκες τάσης/έντασης 40 kV/35 mA. Τα αποτελέσματα της ποιοτικής ορυκτολογικής ανάλυσης, έδειξαν την ύπαρξη όλων των κύριων τυπικών φάσεων του κλίνκερ όπως φαίνεται στο Σχήμα 4.13.

Κατά την παρατήρηση των διαγραμμάτων XRD των κλίνκερ ταυτοποιήθηκε αλίτης τύπου M3 μονοκλινούς κρυστάλλωσης (Σχήμα 4.14) στο εύρος γωνίας 2θ μεταξύ 31 και 32° [4–12] καθώς και βελίτης μονοκλινούς συστήματος κρυστάλλωσης στην γωνία 37° περίπου. Η μονή κορυφή στις 33° αποδόθηκε σε σε C₃A κυβικής κρυστάλλωσης και η διπλή κορυφή μεταξύ 33 - 33.5° σε C₃A ορθορομβικής κρυστάλλωσης. Ο φερρίτης ορθορομβικής κρυστάλλωσης ταυτοποιήθηκε στην διπλή κορυφή στο εύρος 2θ μεταξύ 33.5 - 34° και την δευτερεύουσα χαρακτηριστική κορυφή στις 12°

Οι δευτερεύουσες φάσεις περιελάμβαναν κατά κύριο λόγο περίκλαστο - MgO (47°) και ελευθέρα άσβεστο - CaO (37.5°), μέρος της οποίας είχε μετατραπεί σε πορτλανδίτη - Ca(OH)₂ (8° και 34°) λόγω επίδρασης της υγρασίας.



Σχήμα 4.13: Διαγράμματα XRD των κλίνκερ. αλίτης(\odot), βελίτης (\bigcirc), κυβικό C₃A (\Box), ορθορομβικό C₃A (\blacklozenge), φερρίτης (\checkmark), ελ. άσβεστος (Δ), πορτλανδίτης (*****).



Σχήμα 4.14: Διάγραμμα περιθλασιμετρίας ακτίνων Χ μεταξύ 31° και 33,5° με τις χαρακτηριστικές κορυφές του πολυμόρφου M3 μονοκλινούς κρυστάλλωσης του αλίτη.

4.4.3.3 Μελέτη κατανομής ορυκτολογικών φάσεων στα κλίνκερ με την μέθοδο Rietveld

Τα δεδομένα που συλλέχθηκαν με την μέθοδο XRD για την ταυτοποίηση (ποιοτική ανάλυση) των ορυκτολογικών φάσεων στα κλίνκερ, εισήχθησαν στη συνέχεια σε λογισμικό πρόγραμμα για τον ποσοτικό προσδιορισμό των %κ.β. συγκεντρώσεών τους με την μέθοδο Rietvled. Η συγκεκριμένη μέθοδος βασίζεται στην σύγκριση παραμέτρων της πειραματικής ομάδας κρυσταλλογραφικών δεδομένων που συλλέγονται από το XRD με μια αντίστοιχη - κατασκευασμένη - ομάδα δεδομένων που περιέχει τις κρυσταλλικές δομές των ορυκτολογικών φάσεων που περιέχονται στο δείγμα (Πίνακας 4.14). Οι κρυσταλλικές δομές των φάσεων που περιέχουν πληροφορίες για το σύστημα κρυστάλλωσης, τις διαστάσεις του πλέγματος καθώς και τις θέσεις τις οποίες καταλαμβάνουν τα ιόντα των στοιχείων στη δομή των κρυστάλλων.

Όνομα κρυσταλλικής δομής και αναφορά βιβλιογραφίας	Χημ. τύπος	PDF Κωδ. [4-13]
Αλίτης [4-14]	C_3SiO_5	01-085-1378
β-Βελίτης [4-15]	C_2SiO_4	00-049-1673
Κυβικό C ₃ Α [4-16]	$Ca_3Al_2O_6$	00-038-1429
Ορθορομβικό C3A [4-17]	Ca _{8.5} NaAl ₆ O ₁₈	00-032-0150
C ₄ AF [4–18]	C ₂ AlFeO ₅	01-071-0667
Ελεύθερο CaO [4-19]	CaO	00-043-1001
Περίκλαστο [4-20]	MgO	00-045-0946
Χαλαζίας [4-21]	SiO ₂	01-083-2465
Αρκανίτης [4-22]	K_2SO_4	01-070-1488
Αφθιταλίτης [4-23]	K ₃ Na(SO ₄) ₂	01-074-0398
Πορτλανδίτης [4-24]	$Ca(OH)_2$	01-072-0156

Πίνακας 4.14: Κρυσταλλικές δομές των φάσεων που χρησιμοποιήθηκαν για την ποσοτική ορυκτολογική ανάλυση των κλίνκερ

Για κάθε φάση, οι θέσεις 2θ των κορυφών σε ένα ακτινογράφημα XRD καθορίζονται από το σύστημα κρυστάλλωσης στο οποίο ανήκει η ορυκτολογική φάση, τις διαστάσεις του κελιού της και το μήκος κύματος της ακτινοβολίας σάρωσης (στην συγκεκριμένη περίπτωση CuKa). Στη συνέχεια η μέθοδος συσχετίζει έναν συντελεστή (scale factor) με την περιεκτικότητα κάθε φάσης και υπολογίζει τις σχετικές συγκεντρώσεις μέσα από την ελαχιστοποίηση της ποσότητας W_p όπως αυτή περιγράφεται με την ακόλουθη εξίσωση <1> [4-25, 4-26]:

$$W_p = (S_p(ZMV)_p) / (\sum [S(ZMV)]) \quad <1>$$

Όπου Wp είναι το ποσοστό στο δείγμα της φάσης p, S είναι ο συντελεστής περιεκτικότητας (scale factor) της φάσης, Z είναι ο αριθμός των θεμελιωδών κυψελίδων της , M είναι η μάζα και V ο όγκος της θεμελιώδους κυψελίδας. Η μέθοδος μέσα από διαδοχικά βήματα σύγκρισης, καταλήγει σε επιτυχή σύγκλιση μεταξύ των δύο ομάδων δεδομένων, όταν το σφάλμα όλων των παραμέτρων έχει ελαχιστοποιηθεί και τότε οι συντελεστές περιεκτικότητας προσδιορίζουν την %κ.β. συμμετοχή κάθε φάσης στο κλίνκερ Κατά την διάρκεια της ελαχιστοποίησης, όλες οι παραπάνω παράμετροι πλην του Z μεταβάλλονται. Ως πλέον σύνηθες και αξιόπιστο μέτρο αξιολόγησης της επιτυχίας της διαδικασίας σύγκλισης, χρησιμοποιείται η οπτική επιθεώρηση του γραφήματος διαφοράς (Εικόνα 4-3) με το πέρας των υπολογισμών - σε συνδυασμό με την ποσότητα R_{wp} [4–27] που υπολογίζεται από την ακόλουθη εξίσωση:

$$R_{wp} = \left[\frac{\sum_{i} \frac{(y_{i} - y_{i})^{2}}{y_{i}}}{\sum_{i} y_{i}}\right]^{1/2} <2>$$

Όπου y_i είναι η μετρούμενη ένταση στο σημείο i. Η μέθοδος λαμβάνει επίσης υπόψη παραμέτρους όπως ατέλειες στο κρυσταλλικό πλέγμα, φαινόμενα προσανατολισμού κρυστάλλων κ.ά.

Τα δεδομένα εισήχθηκαν στο λογισμικό πρόγραμμα ποσοτικοποίησης TOPAS®. Το υπόβαθρο προσομοιώθηκε με χρήση πολυωνυμικής συνάρτησης Chebychev 5^{ου} βαθμού. Για την περιγραφή των κορυφών των φάσεων χρησιμοποιήθηκε συνάρτηση pseudo-Voight. Οι παράμετροι που συμπεριλήφθηκαν στην διαδικασία ελαχιστοποίησης ήταν οι σταθερές των κρυσταλλικών πλεγμάτων, οι συντελεστές περιεκτικότητας, και ο συντελεστής διόρθωσης απόκλισης του οργάνου. Με τον τρόπο αυτό υπολογίστηκαν οι % συγκεντρώσεις των φάσεων στα κλίνκερ (Πίνακας 4.15).



Εικόνα 4.3: Διάγραμμα ποσοτικής ορυκτολογικής ανάλυσης Rietveld του κλίνκερ αναφοράς (KK-RF). Μπλε γραμμή: πειραματικό γράφημα - κόκκινη γραμμή: υπολογιζόμενο γράφημα, γκρι γραμμή: διαφορά μεταξύ πειραματικού και υπολογιζόμενου γραφήματος. Οι κατακόρυφες γραμμές στο κάτω μέρος της εικόνας αντιστοιχούν στις κρυσταλλογραφικές έδρες των φάσεων.

Από τα αποτελέσματα της ποσοτικής ορυκτολογικής ανάλυσης του Πίνακα 4.15 προκύπτει σε κάθε περίπτωση, μία τυπική κατανομή φάσεων με μόνη διαφορά το υψηλό ποσοστό ελεύθερου ασβεστίου που μετρήθηκε σε όλα τα κλίνκερ, πλην εκείνου που παρήχθη με την χρήση φλοιών ρυζιού (KK-RH). Στο τελευταίο η συγκέντρωση του ελεύθερου ασβεστίου βρέθηκε ίση προς 0.9% ως άμεση συνέπεια του χαμηλού δείκτη LSF (88.1). Το συγκεκριμένο κλίνκερ παρουσίασε παράλληλα τον χαμηλότερο λόγο αλίτη προς βελίτη (3.6) έναντι των υπολοίπων.

Ένα κοινό χαρακτηριστικό όλων των κλίνκερ της παρούσας μελέτης είναι το υψηλό ποσοστό ορθορομβικής αργιλικής φάσης - C₃A. Αυτό αποδίδεται στον πολύ χαμηλό μοριακό λόγο των θειικών προς τα αλκάλια (Alkali Sulphatization Grade – ASG) Όπως προκύπτει από τα αποτελέσματα των χημικών προσδιορισμών του Πίνακα 4.13, η συγκέντρωση των θειικών είναι ιδιαίτερα χαμηλή σε όλα τα κλίνκερ, γεγονός που οφείλεται στον ιδιαίτερα πτητικό χαρακτήρα των θειικών - σε σχέση με τα αλκάλια - τα οποία απομακρύνονται κατά την έψηση στον εργαστηριακό κλίβανο. Αυτό οδηγεί σε μη επαρκή δέσμευση των αλκαλίων με συνέπεια αυτά να ενσωματώνονται στο κρυσταλλικό πλέγμα των κύριων φάσεων του κλίνκερ, μεταξύ των οποίων και στην αργιλική φάση. Οι μεταβολές που προκαλεί η ενσωμάτωση αλκαλίων, κυρίως Na, στην αργιλική φάση οδηγεί στην μετατροπή του συστήματος κρυστάλλωσης από κυβικό σε ορθορομβικό (βλ. Παρ. 4.4.3.4).

Φάση	KK-	RF	KK-	KK-RD		KK-CS		RH	
Αλίτης (%)	61.6	(0.6)	60.1	(0.7)	61.4	(0.8)	57.7	(0.3)	
Βελίτης (%)	8.4	(0.5)	9.4	(0.5)	8.7	(0.6)	16.0	(0.5)	
Κυβικό C ₃ A (%)	3.2	(0.2)	3.3	(0.1)	3.2	(0.2)	3.8	(0.3)	
Ορθορομβικό C ₃ A (%)	9.2	(0.1)	10.1	(0.4)	9.0	(0.5)	8.9	(0.7)	
Φερρίτης (%)	11.5	(0.9)	10.8	(0.5)	11.0	(0.6)	11.5	(0.3)	
Ελεύθερο CaO (%)	3.1	-	2.2	-	3.7	-	-	(0.4)	
Περίκλαστο (%)	0.9	(0.1)	1.0	(0.1)	0.9	(0.1)	0.7	(0.1)	
Χαλαζίας (%)	0.2	(0.1)	0.6	(0.7)	0.1	(0.1)	0.1	(0.0)	
Αρκανίτης (%)	0.1	(0.1)	0.0	(0.0)	0.1	(0.1)	0.0	(0.1)	
Πορτλανδίτης (%)	1.7	-	2.5	-	1.9	-	0.5	-	
Αφθιταλίτης	0.0	(0.0)	0.0	(0.0)	0.0	(0.0)	0.2	(0.0)	
Σύνολο	100.0		100.0		100.0		100.0		
Συνολικό C ₃ A (%)	12.4		13.4		12.2		12.7		
Ισοδύναμο	1 1	$(0, \epsilon)$	11	(0.8)	51	(0, 7)	0.0	(0.1)	
Ελεύθερο CaO (%)*	4.4	(0.0)	4.1	(0.0)	5.1	(0.7)	0.9	(0.1)	
Λόγος Αλίτη/Βελίτη	7.4		6.4		7.1		3.6		
*[Igo Shugata E) ablaga	$C_{2}O_{1} =$	$\left[\frac{1}{1}\right]$	c_{α}	$\overline{0}$			Si1		

Πίνακας 4.15: Ορυκτολογική σύσταση εργαστηριακών κλίνκερ. Σε παρένθεση οι τυπικές αποκλίσεις των μετρήσεων (±σ). Μετρήθηκαν 4 διαφορετικά δείγματα από κάθε μίγμα⁶.

[Ισοδύναμο Ελεύθερο CaO] = [Ελεύθερο CaO] +0.75[*Πορτλανδίτη]

Ανάλογα με τις συνθήκες ψύξης του κλίνκερ, μπορεί να ενσωματωθεί στις φάσεις του κλίνκερ έως και 1.5% MgO, ενώ η εναπομένουσα ποσότητα κρυσταλλώνεται ως περίκλαστο [4-11]. Η διαπίστωση αυτή επαληθεύεται στην συγκεκριμένη μελέτη από τα χαμηλά ποσοστά (0.7-1%) περίκλαστου που ανιχνεύθηκαν στα κλίνκερ με XRD/Rietveld σε συνδυασμό με τις συγκεντρώσεις MgO (2.12-2.24%) των αντίστοιχων χημικών αναλύσεων.

⁶ Οι τυπικές αποκλίσεις των μετρήσεων για την ελευθέρα άσβεστο - CaOf και τον πορτλανδίτη Ca(OH)₂ δεν αναφέρονται, καθότι η ελευθέρα άσβεστος τείνει να ενυδατώνεται προς πορτλανίδτη, αλλοιώνοντας τις μερήσεις και την τυπική τους απόκλιση, παρ'όλες τις προφυλάξεις και την συντήρηση των δειγμάτων. Για τον λόγο αυτό η τυπική απόκλιση αναγράφεται μόνο για την ποσότητα του ισοδύναμου ελεύθερου ασβεστίου – CaOf eq.

4.4.3.4 Υπολογισμός παραμέτρων της στοιχειώδους κυψελίδας -Σ.Κ. των κρυσταλλικών φάσεων του κλίνκερ με την μέθοδο Rietveld

Η ενσωμάτωση στο πλέγμα ιόντων ξένων ως προς τη σύσταση του κρυστάλλου, επιφέρει μεταβολές στις διαστάσεις του πλέγματος και συνεπώς στον όγκο της στοιχειώδους κυψελίδας. Στη μέθοδο Rietveld ο όγκος της στοιχειώδους κυψελίδας των κρυσταλλικών φάσεων, καθώς και οι διαστάσεις των κρυσταλλικών πλεγμάτων συμμετέχουν παράλληλα στην διαδικασία ελαχιστοποίησης, ώστε να αντισταθμίσουν τις μεταβολές που προκαλεί η ενσωμάτωση άλλων στοιχείων στο κρυσταλλικό πλέγμα.

Οι αρχικές κρυσταλλικές δομές των φάσεων του Πίνακα 4.14 εισήχθησαν στο λογισμικό πρόγραμμα της μεθόδου Rietveld και υπολογίστηκαν οι όγκοι των στοιχειωδών κυψελίδων (Σ.Κ.) των τεσσάρων κυρίων φάσεων των κλίνκερ. Τα αποτελέσματα των υπολογισμών αυτών συνοψίζονται στον Πίνακα 4.16. Η δεύτερη γραμμή μετά τις τιμές των όγκων περιλαμβάνει τις τιμές τυπικής απόκλισης (±σ).

	KK-RF	KK-RD	KK-CS	KK-RH
Κρυσταλλική φάση		Όγκο	ος (ų)	
Αλίτης	4306.1	4307.0	4305.6	4303.4
(±ơ)	(3.22)	(0.54)	(2.13)	(2.72)
Βελίτης	345.26	345.34	345.08	346.28
(±ơ)	(0.23)	(0.18)	(0.49)	(0.35)
Φερρίτης	432.33	432.31	432.62	432.45
(±ơ)	(0.27)	(0.27)	(0.13)	(0.23)
Κυβικό C3Α	3567.541	3566.2	3567.5468	3567.5486
(±ơ)	(0.013)	(1.73)	(0.0046)	(0.0020)
Ορθορομβικό C3A	1779.8	1778.5	1782.0	1783.0
(±o)	(1.35)	(0.33)	(0.97)	(0.89)

Πίνακας 4.16: Μέσες τιμές τεσσάρων μετρήσεων όγκου στοιχειώδους κυψελίδας των κυρίων φάσεων των κλίνκερ

Όπως προκύπτει από την μελέτη των αποτελεσμάτων του Πίνακα 4.16, η τιμή του όγκου Σ.Κ. του αλίτη μεταβάλλεται μεταξύ των κλίνκερ κυμαινόμενη από 4303.4 έως 4307.0 Å³, παρουσιάζοντας ωστόσο μεγάλες τιμές τυπικής απόκλισης (Σχήμα 4.15,). Ειδικότερα, σε σχέση με το κλίνκερ αναφοράς KK-RF (4306.1 Å³), η τιμή αυξάνει στο κλίνκερ KK-RD (4307.0 Å³) και μειώνεται διαδοχικά στα KK-CS (4305.6 Å³) και KK-RH (4303.4 Å³) (Σχήμα 4.16α).

Η στοιχειακή ανάλυση EDAX των κρυστάλλων του αλίτη φανέρωσε την ύπαρξη Mg, Al, και Fe (βλ. Πίν. 4.17, Παρ. 4.4.3.5). Στο πλέγμα του αλίτη το Mg²⁺ εισέρχεται σε θέσεις Ca²⁺, ενώ τα Fe³⁺ και Al³⁺ σε θέσεις Ca²⁺ ή Si⁴⁺ [4–28]. Από την μελέτη των αποτελεσμάτων προκύπτει ότι η μείωση του όγκου Σ.Κ. του αλίτη στα κλίνκερ της μελέτης μειώνεται αυξανομένου του λόγου MgO/Al₂O₃ (Σχήμα 4.15). Σε εργαστηριακά κλίνκερ προερχόμενα από καθαρές πρώτες ύλες η αύξηση του περιεχόμενου MgO στο κρυσταλλικό πλέγμα του αλίτη οδηγεί σε μείωση του όγκου της Σ.Κ. [4–29].

Επιπλέον, η συνδυαστική υποκατάσταση Al³⁺, Mg⁺² και Fe³⁺ στο πλέγμα των κρυστάλλων αλίτη προκαλεί γενικά μείωση της τιμής όγκου της Σ.Κ του αλίτη [4–30]. Τα αποτελέσματα της μελέτης είναι γενικά σε συμφωνία με αυτές τις διαπιστώσεις. Αναφέρεται τέλος ότι οι αναλύσεις με SEM των κρυστάλλων αλίτη του κλίνκερ KK-RD το οποίο παρουσίασε την υψηλότερη τιμή όγκου Σ.Κ., δεν ανιχνεύθηκε σίδηρος.



Σχήμα 4.15: Διακύμανση του όγκου Σ.Κ. του αλίτη σε σχέση με τον λόγο MgO/Al₂O₃

Ο όγκος Σ.Κ. του Βελίτη (Σχήμα 4.16β) παρουσιάζει μικρή διακύμανση (μεταξύ 345.1 και 345.3 Å³), με εξαίρεση την υψηλή τιμή στο δείγμα KK-RH (346.3 Å³). Η διαφορά αυτή μπορεί να αποδοθεί στην στοιχειακή σύσταση των κρυστάλλων του βελίτη στο συγκεκριμένο κλίνκερ (βλ. Παρ.4.4.3.5).

Στην αργιλική φάση ορθορομβικής κρυστάλλωσης (Σχήμα 4.16γ και δ) το Na⁺ καταλαμβάνει θέσεις στο πλέγμα του C₃A όπου αντικαθιστά Ca²⁺. Η συγκέντρωσή του σε ποσοστά πάνω από το όριο του 4.6% μεταβάλλει τις κρυσταλλικές παραμέτρους του πλέγματος μετατρέποντάς το από κυβικής σε ορθορομβικής κρυστάλλωσης [4–31]. Ωστόσο, στην περίπτωση μη καθαρής φάσης (στοιχειομετρικής σύστασης) C₃A, αλλά όπως σε αυτή την περίπτωση, φάσης στερεού διαλύματος όπως στην προκειμένη περίπτωση, η κρίσιμη συγκέντρωση του Na μπορεί μειωθεί σε μόλις 1%, και αυτό λόγω ήδη υπαρχόντων ατελειών στο πλέγμα του, καθώς και διαφόρων άλλων υποκαταστάσεων. Οι τιμές όγκου Σ.Κ. που καταγράφονται σε σχέση με τα είδη υποκατάστασης στο πλέγμα της αργιλικής φάσης, βρίσκονται σε συμφωνία με τα αποτελέσματα μετρήσεων άλλων ερευνητών [4–32].

Στην περίπτωση του φερρίτη, οι μεταβολές της συγκέντρωσης του Al_2O_3 στα κλίνκερ φαίνεται να επιδρούν στο όγκο της Σ.Κ (Σχήμα 4.17). Αυτό οφείλεται στην φύση του στερεού διαλύματος του φερρίτη της μορφής $C_2A_pF_{1-p}$ (0<p<0.7) η οποία μεταβάλλεται ανάλογα με τον λόγο των συγκεντρώσεων των οξειδίων Al_2O_3 /Fe₂O₃ στο κλίνκερ.



Σχήμα 4.16: Γραφική απεικόνιση της μεταβολής όγκου της στοιχειώδους κυψελίδας των τεσσάρων κυρίων φάσεων σε κάθε κλίνκερ. Αλίτης (α), Βελίτης (β), Φερρίτης (γ), αργιλική φάση ορθορομβικής (δ) και κυβικής (ε) κρυστάλλωσης.



Σχήμα 4.17: Σχέση μεταξύ συγκέντρωσης Al₂O₃ στο κλίνκερ και του όγκου Σ.Κ. του φερρίτη.

4.4.3.5 Μελέτη χημικής σύστασης των κύριων ορυκτολογικών φάσεων των κλίνκερ με ηλεκτρονικό μικροσκόπιο (SEM/EDAX)

Η χημική σύσταση των κύριων ορυκτολογικών φάσεων των κλίνκερ μελετήθηκε με την χρήση ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (Scanning Electron Microscopy - SEM). Δείγματα των τεσσάρων κλίνκερ κοκκομετρίας <4 mm εγκιβωτίστηκαν σε κυλινδρικούς δειγματοφορείς διαμέτρου 3 cm με προσθήκη μίγματος κατάλληλης εποξικής ρητίνης και σκληρυντή σε αναλογία 15:2. Τα δοκίμια αφού υποβλήθηκαν σε αφαίρεση του αέρα, παρέμειναν 24 ώρες για την σκλήρυνσή τους και στη συνέχεια οι επιφάνειες μελέτης λειάνθηκαν σε διαδοχικά στάδια μέχρι στιλβώσεως με την χρήση κατάλληλων αιωρημάτων. Στην συνέχεια επικαλύφθηκαν με στρώμα άνθρακα ώστε οι επιφάνειές τους να αποκτήσουν την απαιτούμενη αγωγιμότητα για την συλλογή εικόνων SEM μέσω της απεικόνισης οπισθοσκεδαζώμενων ηλεκτρονίων (Backscattered Electron Imaging - BEI). Με την χρήση της διάταξης φασματοσκοπίας ενεργειακής διασποράς ακτίνων X (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy - EDAX) του SEM ελήφθησαν στοιχειακές αναλύσεις από ικανό αριθμό κρυστάλλων όλων των κύριων φάσεων ώστε να προσδιορισθεί η χημική τους σύσταση και να μελετηθεί ο τρόπος κατανομής των κύριων και δευτερευόντων στοιχείων. Για την εκτέλεση των στοιχειακών αναλύσεων επιλέχθηκε τάση ίση προς 15V. Η επιλογή αυτής της τάσης έγινε ώστε να καλύπτει την ανάγκη για υψηλή ανάλυση και χαμηλή απορρόφηση των ακτίνων από τα ελαφρύτερα στοιχεία, αλλά και να παρέχει ικανοποιητική υπέρταση (over-voltage) για τα βαρύτερα στοιχεία όπως ο σίδηρος. Στις περιπτώσεις λήψης εικόνων στοιχειακής χαρτογράφησης (element mapping) χρησιμοποιήθηκε τάση 30V.

Σύμφωνα με την παρατήρηση των εικόνων στο SEM, οι κρύσταλλοι του αλίτη παρουσίαζαν ιδιόμορφο γωνιώδες σχήμα, ενώ οι κρύσταλλοι του βελίτη παρουσίαζαν στρογγυλό σχήμα με πολύπλοκες δομές στην επιφάνειά τους που αποδίδονται σε περιοχές απόμιξης (Εικόνα 4.4). Η φάση του φερρίτη παρουσιαζόταν με την μορφή πλέγματος, αποτελούμενο από διακριτούς επιμήκεις κρυστάλλους σφηνοειδούς μορφής. Η αργιλική φάση εμφανίζοταν, επίσης, με επιμήκεις κρυστάλλους, ανάμεσα και κάτω από εκείνους του φερρίτη (Εικόνα 4.5). Η διάταξη αυτή των κρυστάλλων, κατέστησε ιδιαίτερα δύσκολη την συλλογή δεδομένων αναλύσεων EDAX για την αργιλική φάση. Συγκεκριμένα, σε όλες σχεδόν τις περιπτώσεις, οι αναλύσεις της αργιλικής φάσης παρουσίαζαν αυξημένα επίπεδα σιδήρου και πυριτίου που με βάση τις ως άνω παρατηρήσεις, θα πρέπει να αποδοθούν στην παρεμβολή των κρυστάλλων του φερρίτη κατά την μέτρηση. Στα αίτια θα πρέπει επιπλέον να συμπεριληφθεί εκτός από την διάταξη των κρυστάλλων στον χώρο, και οι περιορισμοί των Energy Dispersive διατάξεων [4-33].



Εικόνα 4.4: BSE λήψεις όπου απεικονίζονται (α) γωνιώδεις κρύσταλλοι αλίτη - δείγμα KK-RF και κρύσταλλοι βελίτη - δείγμα KK-CS (β).



Εικόνα 4.5: Εικόνα BSE του κλίνκερ KK-CS.



Εικόνα 4.6: Εικόνες BSE και αντίστοιχα διαγράμματα στοιχειακής ανάλυσης EDAX (+), κρυστάλλων ασβεσταργιλικής φάσης. KK-RF (a), KK-RD (β)

Τα αποτελέσματα των πλήρων αναλύσεων με την τεχνική EDAX των κρυστάλλων αλίτη, βελίτη, φερρίτη και ασβεσταργιλικής φάσης, εκφρασμένες σε οξείδια, αναφέρονται στον Πίνακα 4.17 εκφρασμένες σε οξείδια. Οι Εικόνες 4.7 έως 4.10 είναι ενδεικτικές αυτών των μετρήσεων.



Εικόνα 4.7: Λήψη οπισθοσκεδαζώμενων (backscattered – BS) ηλεκτρονίων, σε περιοχή του κλίνκερ αναφοράς KK-RF και αντίστοιχο διάγραμμα EDAX στοιχειακής ανάλυσης αλίτη (+).



Εικόνα 4.8: Λήψη BS σε περιοχή του κλίνκερ αναφοράς KK-RD και αντίστοιχο διάγραμμα EDAX στοιχειακής ανάλυσης εγκλείσματος αλίτη (+).



Εικόνα 4.9: Λήψη BS σε περιοχή του κλίνκερ KK-CS και αντίστοιχο διάγραμμα EDAX στοιχειακής ανάλυσης βελίτη (+).



Εικόνα 4.10: Λήψη BS σε περιοχή του κλίνκερ KK-RH και αντίστοιχο διάγραμμα EDAX στοιχειακής ανάλυσης ασβεσταργιλικής φάσης (+).

Από τα αποτελέσματα του Πίνακα 4.17 προκύπτει ότι τόσο τα κύρια, όσο και τα δευτερεύοντα στοιχεία κατανέμονται επιλεκτικά μεταξύ των κυρίων φάσεων των κλίνκερ. Οι δε μέσες αναλύσεις των κύριων φάσεων πλησιάζουν εκείνες άλλων μελετών [4-34]. Συγκεκριμένα το Al κατανέμεται σχεδόν εξίσου μεταξύ του αλίτη (1.7-2.87%) και του βελίτη (2.5-2.6%), ενώ υπάρχει σε υψηλά ποσοστά στον φερρίτη (18.1-21.0%) και στην ασβεσταργιλική φάση (16.3-18.8%). Το Mg συμμετέχει σε υψηλά ποσοστά στον φερρίτη (3.8-5.4%) και

στην ασβεσταργιλική φάση (5.3-7.5%), ενώ στον αλίτη βρίσκεται σε ποσοστά της τάξης του 1.6-1.8% και στον βελίτη σε χαμηλότερα (1.1-1.2%) με εξαίρεση το δείγμα KK-RH όπου η μέση τιμή βρέθηκε ίση προς 1.9%. Το Mg εφόσον βρίσκεται στον αλίτη σε συγκεντρώσεις μεταξύ 1.45-2% θεωρείται υπεύθυνο για την σταθεροποίηση του αλίτη στον τύπο M3 μονοκλινούς κρυστάλλωσης [4-35] όπως πράγματι έδειξε η ορυκτολογική ανάλυση με XRD στα κλίνκερ της μελέτης (Σχήμα 4.1.4).

Ο Fe κατανέμεται εκτός από τον φερρίτη (12.4-18%) στην ασβεσταργιλική φάση (11.1-12.1%). Τα ποσοστά Fe στον αλίτη κυμαίνονται μεταξύ 0.87-1.71%, Η μέση σύσταση του αλίτη στο δείγμα KK-RD βρέθηκε να μην περιέχει σίδηρο, ενώ παράλληλα παρουσίασε και το χαμηλότερο ποσοστό φερρίτη. Σε ότι αφορά στα αλκάλια, αυτά φαίνεται να συγκεντρώνονται κατά κύριο λόγο στον φερρίτη και στην ασβεσταργιλική φάση, ενώ στον αλίτη και τον βελίτη οι συγκεντρώσεις τους είναι πιο χαμηλές. Τέλος η παρουσία του Τί παρατηρείται στον φερρίτη και την ασβεσταργιλική φάση. Στον φερρίτη βρέθηκε σε ορισμένες περιπτώσεις Mn.

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	TiO ₂	Mn_2O_3
				0	ξείδιο ((%)			
Αλίτης									
KK-RF	24,7	1,9	0,9	69,3	1,6	0,6	1,0		
KK-RD	24,9	2,9		70,4	1,8				
KK-CS	22,9	2,0	1,7	71,0	1,6		0,8		
KK-RH	24,2	1,7	1,7	69,6	1,6	0,6	0,6		
Βελίτης									
KK-RF	31,9	2,4		63,3	1,9		0,5		
KK-RD	33,0	2,6		63,2	1,2				
KK-CS	33,1	2,4		62,5	1,2	0,8			
KK-RH	31,6	2,5		61,5	1,1	0,9	1,2	1,2	
Φερρίτη	IS								
KK-RF	4,6	21,0	12,4	51,8	5,4	2,0	1,6		1,2
KK-RD	6,0	18,3	16,1	53,3	5,0	0,7			0,6
KK-CS	5,5	18,2	16,3	50,5	4,7	1,4	1,1	2,3	
KK-RH	5,3	18,1	18,0	51,4	3,8	0,6	0,6	2,2	
Αργιλικ	ή φάσι	J							
KK- RF	11,0	16,6	11,4	49,4	5,9	2,4	1,4		
KK-RD	11,2	18,8	11,1	47,9	6,1	1,7	1,8		
KK-CS	11,8	16,7	11,3	50,0	7,5	1,8	0,9		
KK-RH	12,4	16,3	12,1	50,1	5,3	1,6	1,1		

Πίνακας 4.17: Μέσες συστάσεις των κυρίων φάσεων των κλίνκερ εκφρασμένες σε οξείδια (%κ.β.)⁷.

*σε μεμονωμένο δείγμα

⁷ Όλες οι μετρήσεις καθώς και οι αντίστοιχες τιμές τυπικής απόκλισης παρουσιάζονται αναλυτικά στο Παράρτημα Α2.-9.

Τα δεδομένα όλων των αναλύσεων που πραγματοποιήθηκαν στα κλίνκερ χρησιμοποιήθηκαν, περαιτέρω, για την διερεύνηση των σχημάτων υποκατάστασης στα πλέγματα των κρυσταλλικών φάσεων. Στην συνέχεια ακολουθήθηκε μια διαδικασία συσχετισμού μεταξύ των οξειδίων (κατ' στοιχείων) βασιζόμενη στα προτεινόμενα αναλογία των σχήματα υποκατάστασης από την βιβλιογραφία [4-36, 4-37, 4-38, 4-39]. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα, που απεικονίζονται γραφικά στα Σχήματα 4.16 και 4.17 παρατηρείται ότι στο πλέγμα των κρυστάλλων του αλίτη το Mg υποκαθιστά το Ca, ενώ τα Al και Fe υποκαθιστούν Ca ή Si. Στο πλέγμα του βελίτη το Mg και τα αλκάλια υποκαθιστούν Ca, ενώ υποκαταστάσεις ανάλογες με του βελίτη παρατηρούνται στην περίπτωση της φερριτικής φάσης. Σε ορισμένες περιπτώσεις στους κρυστάλλους του φερρίτη εντοπίστηκε επιπλέον, Mn.



Σχήμα 4.18: Αναλύσεις κρυστάλλων αλίτη. (α) διακύμανση του CaO ως συνάρτηση του μαγνησίου στα κλίνκερ (β) διακύμανση CaO+SiO₂ ως συνάρτηση του $Fe_2O_3+Al_2O_3$.



Σχήμα 4.19: Αναλύσεις κρυστάλλων βελίτη (α) και φερρίτη (β). Διακύμανση CaO ως συνάρτηση του αθροίσματος MgO+αλκαλίων.

Σε ότι αφορά τέλος, στα ιχνοστοιχεία, η ιδιαίτερα χαμηλή περιεκτικότητά τους (<400 ppm) στα κλίνκερ σε συνδυασμό με την χαμηλή διακριτική ικανότητα των διατάξεων EDAX, δεν επέτρεψαν την ασφαλή εκτίμηση ποσοτικών συμπερασμάτων. Ωστόσο, παρουσιάζεται μια ποιοτική στοιχειακή απεικόνιση ορισμένων περιοχών (element mapping) των κλίνκερ (Εικόνα

4.11). Η συμπεριφορά των ιχνοστοιχείων κατά την έψηση και η ενσωμάτωσή τους στο κλίνκερ μελετάται και σχολιάζεται με βάση τα αποτελέσματα που ελήφθησαν από τις μετρήσεις με την τεχνική ICP-OES στην Παράγραφο 4.4.4, που ακολουθεί.



Εικόνα 4.11: Στοιχειακή χαρτογράφηση περιοχών των κλίνκερ KK-RF (α) και KK-RD και τα αντίστοιχα διαγράμματα των αναλύσεων EDAX, KK-RF (γ) και KK-RD (δ).

Προκειμένου να ελεγχτεί η συνέπεια των αποτελεσμάτων XRD/Rietveld και SEM/EDAX στα κλίνκερ, οι μετρήσεις των μέσων στοιχειακών αναλύσεων στις κύριες κρυσταλλικές φάσεις των κλίνκερ, που ελήφθησαν με την τεχνική EDAX (Πίνακας 4.17) συνδυάστηκαν με εκείνες της ποσοτικής ορυκτολογικής ανάλυσης με XRD/Rietveld (Πίνακας 4.15) για τον υπολογισμό μίας αναμενόμενων χημικής σύστασης των κλίνκερ. Τα αποτελέσματα των αναμενώμενων χημικών αναλύσεων συγκριθηκαν στη συνέχεια με τις αντίστοιχες χημικές αναλύσεις που έγιναν με την μέθοδο XRF (Πίνακας 4.13). Έτσι, η συγκέντρωση X(% κ.β.) κάθε οξειδίου στο κλίνκερ υπολογίστηκε από την σχέση <3>:

$X_i(\% \kappa.\beta.) = \Sigma x_{ij} * y_j \quad <3>$

Όπου x_{ij} είναι η % κ.β. συγκέντρωση x του οξειδίου i σε μία κρυσταλλική φάση του κλίνκερ j και y_j η %κ.β. συγκέντρωση y της φάσης που το περιέχει, στο κλίνκερ. Για τις φάσεις του αρκανίτη - K₂SO₄ και του αφθιταλίτη - K₃Na(SO₄)₂, που η συγκέντρωσή τους στο κλίνκερ είναι πολύ μικρή, χρησιμοποιήθηκαν οι στοιχειομετρικές αναλογίες όπως προκύπτουν από τον χημικό τους τύπο.

Τα αποτελέσματα των παραπάνω υπολογισμών συνοψίζονται στον Πίνακα 4.18, ενώ η συγκριτική μελέτη τους με τα αποτελέσματα των μετρήσεων μέσω της μεθόδου XRF παρίσταται γραφικά στο Σχήμα 4.15.

Πίνακας 4.18: Χημικές αναλύσεις των κλίνκερ εκφρασμένες σε οξείδια υπολογισμένες απ τα συνδυαστικά δεδομένα των χημικών αναλύσεων των μεθόδων EDAX και XRD/Rietveld.

	KK-RF	KK-RD	KK-CS	KK-RH		
Οξείδιο	Υπολογ. Συγκέντρωση (%)					
SiO ₂	20,2	20,9	19,2	21,3		
Al_2O_3	5,9	6,5	5 <i>,</i> 5	5,7		
Fe_2O_3	3,3	3,3	4,2	4,8		
CaO	64,1	64,2	65,7	63,0		
MgO	3,3	3,4	3,3	2,7		
K ₂ O	0,9	0,3	0,5	0,8		
Na ₂ O	1,0	0,3	0,8	0,8		
SO_3	0,05	0,05	0,05	0,2		
TiO ₂	0,2	0,2	0,3	0,6		
Mn_2O_3	0.15	0.07	0.07			
А.П.	0,7	0,9	0,8	0,1		



Σχήμα 4.20 Σύγκριση μεταξύ υπολογιζόμενης και πειραματικής χημικής ανάλυσης των κλίνκερ της μελέτης. KK-RF (α), KK-RD (β), KK-CS (γ) και KK-CS (δ).

Η μελέτη των γραφημάτων του Σχήματος 4.20 φανερώνει μία αρκετά καλή συμφωνία μεταξύ των υπολογιζόμενων και των μετρημένων με XRF, τιμών. Συγκεκριμένα, οι απόλυτες διαφορές Δ μεταξύ των τιμών είναι σε πολλές περιπτώσεις μικρότερες του ±0.5% (Σχήμα 4.21). Λαμβάνεται ωστόσο υπόψη το γεγονός ότι οι υπολογιζόμενες τιμές αποτελούν τον συνδυασμό αποτελεσμάτων δύο μεθόδων, κάτι που επιβαρύνει το συνολικό σφάλμα που υπεισέρχεται στον υπολογισμό των τιμών. Οι κυριότερες διαφορές εντοπίστηκαν στα CaO (-0.8 έως +2.0%) και MgO (-1.0 έως -0.6%), ενώ μια απόκλιση ίση προς -1.5% καταγράφηκε για τον Fe₂O₃ στο δείγμα KK-RH.



Σχήμα 4.21: Διακύμανση διαφορών Δ των τιμών οξειδίων μεταξύ XRF και EDAX για τα κλίνκερ της μελέτης. Οι κόκκινες γραμμές αναπαριστούν τα όρια διαφοράς ±0.5%.

4.4.4 Μελέτη συγκεντρώσεων των ιχνοστοιχείων στα εργαστηριακά κλίνκερ

Οι συγκεντρώσεις των ιχνοστοιχείων των βαρέων μετάλλων προσδιορίστηκαν με την τεχνική ICP-OES και συνοψίζονται στον Πίνακα 4.19. Από την μελέτη των αποτελεσμάτων, προκύπτει ότι οι συγκεντρώσεις των ιχνοστοιχείων βρίσκονται εντός των ορίων BUWAL [4-40].

Μόνες εξαιρέσεις είναι το Cr στο δείγμα KK-RF (160 ppm έναντι 150) και το Ni (102 ppm έναντι 100), με την τιμή του δεύτερου να βρίσκεται εντός του ορίου σφάλματος της ανάλυσης.

	KK-RF	KK-RD	KK-CS	KK-RH	Όρια BUWAL	
Στοιχείο	mg/kg (ppm)					
As	30	25	30	34	40	
В	5	5	3.20	4.50	Δ/A	
Ba	114	155	105	109	600	
Ве	0.8	1	0.8	0.8	5	
Cd	0.3	0	0.3	0.3	1.5	
Co	20	25	22	19	50	
Cr	160	145	149	144	150	
Cu	46	145	43	46	100	
Mn	395	410	375	410	Δ/A	
Мо	7	9	9	7	Δ / A	
Ni	102	80	71	72	100	
Pb	13	22	13	14	100	
Sb	1.1	4	2.8	1.8	5	
Se	0.6	1	0.6	0.6	5	
Sn	4	6	3	3.8	25	
Sr	419	390	411	413	Δ/A	
Te	9.6	0	9.5	9.5	Δ/A	
T1	1	0	1	1	2	
V	177	80	62	74	200	
Zn	70	120	68	78	500	
Hg	0.0014	0.001	0.0014	< 0.0014	0.5	

Πίνακας 4.19: Συγκεντρώσεις ιχνοστοιχείων στα κλίνκερ

Δ/Α: Δεν αναφέρεται

Χρησιμοποιώντας τις απώλειες πύρωσης (Α.Π.) και τις συγκεντρώσεις των ιχνοστοιχείων των μιγμάτων φαρίνας - ΕΚ, υπολογίστηκαν οι θεωρητικές (ή οι αναμενόμενες) συγκεντρώσεις των ιχνοστοιχείων στα αντίστοιχα κλίνκερ (Πίνακας 4.20). Τα αποτελέσματα της σύγκρισης αυτής δείχνουν, με αρκετή ασφάλεια, πολύ καλή συσχέτιση μεταξύ των αναμενόμενων τιμών και των πειραματικών μετρήσεων στην συντριπτική πλειοψηφία των ιχνοστοιχείων, επιβεβαιώνοντας την συγκράτησή τους στο κλίνκερ. Οι διαφορές που καταγράφονται στην περίπτωση του Sr και - σε πολύ μικρότερο βαθμό - του Pb των οποίων οι πραγματικές συγκεντρώσεις στα κλίνκερ είναι μικρότερες από τις αναμενόμενες, μπορούν να εξηγηθούν από την υψηλή πτητικότητα των εν λόγω στοιχείων [4-41]. Το Cr παρουσιάζει γενικά πολύ μικρή πτητικότητα σε σχέση με τα υπόλοιπα ιχνοστοιχεία [4-42], όπως αντίστοιχα και τα Ba και Ni. Σε ότι αφορά στα στοιχεία Cu και Zn, οι πραγματικές συγκεντρώσεις τους στο δείγμα KK-RD, βρέθηκαν χαμηλότερες από τις αναμενόμενες, ενώ αντίθετα, στα υπόλοιπα κλίνκερ παρουσιάζονται υψηλότερες. Αυτό μπορεί να αποδοθεί στο γεγονός ότι η πτητική συμπεριφορά των συγκεκριμένων στοιχείων μεταβάλλεται ανάλογα με την συνύπαρξη ορισμένων άλλων πτητικών συστατικών, όπως για παράδειγμα το Cl. Η πτητικότητα, των Cu και Zn στην μεταλλική τους μορφή είναι

χαμηλότερη από τις αντίστοιχες ενώσεις τους με Cl [4-43]. Έτσι στην περίπτωση του κλίνκερ KK-RD, η τέφρα RDF περιέχει 0.8% Cl, (Πίνακας 4.5) το οποίο αυξάνει την πτητικότητα των Cu και Zn, με αποτέλεσμα οι πραγματικές συγκεντρώσεις τους στο κλίνκερ να εμφανίζονται μικρότερες από τις αναμενόμενες. Το V ως ελάχιστα πτητικό στοιχείο εμφανίζει εμπλουτισμό στα κλίνκερ με εξαίρεση το κλίνκερ αναφοράς. Η φαρίνα του κλίνκερ αναφοράς έχει υψηλή συγκέντρωση σε V λόγω της συνεισφοράς του καρβούνου. Μετά την έψηση ένα μόνο μέρος συγκρατείται στο κλίνκερ και το υπόλοιπο διαφεύγει. Ως αποτέλεσμα η συγκέντρωση του V στο κλίνκερ αναφοράς προσδιορίστηκε χαμηλότερη από την αναμενόμενη. Η σύγκριση μεταξύ πειραματικών και θεωρητικών συγκεντρώσεων παρουσιάζεται με την μορφή γραμμικών συσχετισμών και συγκριτικών γραφημάτων στα Σχήματα 4.23 και 4.24, αντίστοιχα

	KK-RF Calc	KK-RD calc	KK-CS Calc	KK-RH Calc			
Στοιχείο	mg/kg (ppm)						
As	28	31	28	26			
В	2,5	2,1	0,7	0,7			
Ba	97	113	99	92			
Be	0,8	0,7	0,7	0,7			
Cd	0,5	0,5	0,5	0,5			
Co	11	12	12	12			
Cr	108	112	106	107			
Cu	39	167	39	40			
Mn	393	383	388	403			
Мо	2,8	2,9	2,0	2,1			
Ni	93	63	69	63			
Pb	20	26	20	20			
Sb	1,4	4	1,4	1,7			
Se	0,9	0,8	0,9	0,8			
Sn	3	6	3	4			
Sr	432	429	426	411			
Te	7	6	7	7			
T1	1,9	1,6	1,6	1,6			
V	197	58	60	61			
Zn	57	159	66	63			

Πίνακας 4.20: Θεωρητικές συγκεντρώσεις ιχνοστοιχείων στα κλίνκερ



Σχήμα 4.22: Διαγράμματα γραμμικής συσχέτισης μεταξύ πειραματικών και αναμενώμενων τιμών συγκεντρώσεως ιχνοστοιχείων στα κλίνκερ KK-RF (α), KK-RD (β), KK-CS (γ) και KK-RH (δ).


(δ)

Σχήμα 4.23: Συγκριτικά διαγράμματα μεταξύ πειραματικών και αναμενόμενων τιμών συγκεντρώσεως ιχνοστοιχείων στα κλίνκερ KK-RF (α), KK-RD (β), KK-CS (γ) και KK-RH (δ). *Meas: τιμή ICP-OES (μετρημένη), Calc: τιμή υπολογισμένη με βάση την απώλεια πύρωσης της αντίστοιχης φαρίνας.*

4.4.4.1 Οπτική μικροσκοπία (Ο.Μ.)- Μελέτη στιλπνών τομών κλίνκερ

Τα μορφολογικά χαρακτηριστικά (σχήμα, μέγεθος, αλλοιώσεις) των κρυστάλλων που αποτελούν τις κύριες φάσεις του κλίνκερ, μελετήθηκαν με την χρήση οπτικού μικροσκοπίου υπό ανακλώμενο φως.

Ως δοκίμια για την παρατήρηση, χρησιμοποιήθηκαν οι στιλπνές τομές που κατασκευάστηκαν για την μελέτη στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο (βλ. Παρ. 4.4.3.5)

Πριν την παρατήρηση των τομών, έγινε χημική προσβολή της επιφάνειας μελέτης της τομής με τους ακόλουθους χημικούς παράγοντες:

- διάλυμα αραιού Na(OH)2 1% με χρόνο προσβολής 5 sec και
- υδατικό διάλυμα NH4Cl με χρόνο προσβολής 15 sec περίπου

Η συγκεκριμένη διαδικασία χημικής προσβολής διαφοροποιεί χρωματικά τις δύο κύριες φάσεις στο κλίνκερ (αλίτη, βελίτη) επιτρέποντας την ταχεία αναγνώρισή τους στο οπτικό μικροσκόπιο.

Αντιπροσωπευτικές φωτογραφίες από την μελέτη των τεσσάρων κλίνκερ που παρασκευάστηκαν φαίνονται στην Εικόνα 4.12.





Εικόνα 4.12: Τυπικοί, ιδιόμορφοι κρύσταλλοι αλίτη. KK-RF (α), KK-RD (β), KK-CS (γ) και KK-RH (δ). Στις περιπτώσεις των δειγμάτων KK-RF και KK-CS παρατηρούνται συμφύσεις κρυστάλλων. Στο κέντρο της φωτογραφίας (α) διακρίνονται οι πεπλατυσμένοι επιμήκεις κρύσταλλοι της αργιλικής φάσης - ορθορομβικής κρυστάλλωσης.

Η παρατήρηση των κλίνκερ στο οπτικό μικροσκόπιο έδειξε την ύπαρξη γενικά ιδιόμορφων, γωνιωδών κρυστάλλων αλίτη με μέσο μέγεθος που κυμαίνεται μεταξύ 26.7 και 29.1 μm (Πίνακας 4.21). Σε αρκετές περιπτώσεις οι κρύσταλλοι παρουσίαζαν συμφύσεις. Τα χαρακτηριστικά αυτά αποτυπώνονται στις Εικόνες 4.12 α έως δ.

Χαρακτηριστικό των κλίνκερ που παρασκευάζονται σε εργαστηριακό κλίβανο είναι η παρουσία των κρυστάλλων βελίτη υπό την μορφή συσσωματωμάτων αποκαλούμενων και "clusters" (Εικόνα 4.13). Τα clusters βελίτη είναι το αποτέλεσμα μίας της μη δυναμικής διαδικασίας έψησης που συμβαίνει στον εργαστηριακό φούρνο σε αντίθεση με την βιομηχανική παραγωγή η οποία περιλαμβάνει κίνηση και δυναμική ανάμιξη του υλικού στον περιστροφικό κλίβανο.

Οι κρύσταλλοι του βελίτη παρουσιάζονται σε όλες τις περιπτώσεις με το τυπικό στρογγυλό σχήμα (Εικόνα 4.13) και μέσο μέγεθος κυμαινόμενο μεταξύ 21.9 και 24.4 μm.



Εικόνα 4.13: Τυπικοί στρογγυλού σχήματος, κρύσταλλοι βελίτη. ΚΚ-RF (α), ΚΚ-RD (β), ΚΚ-CS (γ) και ΚΚ-RH (δ). Διακρίνονται πολύπλοκες δομές των επιφανειών απομίξης αποτελούμενες από δέσμες - που αναπτύσσονται κατά την μετατροπή του βελίτη από την α στην α' μορφή. Οι ρηγματώσεις που διακρίνονται στην επιφάνεια των κρυστάλλων στα δείγματα ΚΚ-CS και ΚΚ-RH είναι αποτέλεσμα της ταχείας ψύξης του κλίνκερ.

Στην επιφάνεια των κρυστάλλων βελίτη διακρίνονται επίσης χαρακτηριστικές ταινίες, αποτελούμενες από φυλλοειδείς δομές (λαμέλλες -

lamellae). Οι ταινίες αυτές σχηματίζονται κατά την ψύξη του κλίνκερ και εφόσον κατά την θέρμανση του υλικού η θερμοκρασία έχει ξεπεράσει τους 1160 °C [4-44]. Στην περιοχή αυτή ο βελίτης μετατρέπεται από την μορφή α στην μορφή α' όπως φαίνεται στο Σχήμα 4.17. Η φάση αυτή σταθεροποιείται με τον σχηαμτισμό στερεού διαλύματος με την παρουσία άλλων στοιχείων όπως Fe, Mn και Mg [4-45].



Σχήμα 4.24: Περιοχές σταθερότητας των μορφών του C₂S κατά την θέρμανση και ψύξη στοιχειομετρικού μίγματος C₂S. Ως εκ τούτου ενδέχεται να διαφοροποιούνται στην περίπτωση του βελίτη [4–46].

Όσον αφορά στην υγρή φάση - που κρυσταλλώνεται κατά την ψύξη του κλίνκερ - τα συστατικά που την απαρτίζουν (αργιλική φάση και φερρίτης) περιλάμβαναν διακριτούς μεταξύ τους κρυστάλλους με χαρακτηριστικό σχήμα όπως φαίνεται στην Εικόνα 4.14.





Εικόνα 4.14: Κρύσταλλοι αργιλικής φάσης ορθορομβικής κρυστάλλωσης (λευκά βέλη) και του φερρίτη (κόκκινα βέλη). KK-RF (α), KK-RD (β), KK-CS (γ) και KK-RH (δ). Οι κρύσταλλοι της αργιλικής φάσης διακρίνονται από το επίμηκες και πεπλατυσμένο σχήμα τους. Οι κρύσταλλοι του φερρίτη διαθέτουν επίσης επίμηκες, αλλά σφηνοειδές σχήμα.

Κρυσταλλικό MgO ή περίκλαστο παρατηρήθηκε σε μία μόνο περίπτωση, λόγω της ιδιαίτερα χαμηλής περιεκτικότητάς του στα κλίνκερ (Εικόνα 4.15α). Σε όλα τα δείγματα παρατηρήθηκαν χαρακτηριστικοί κρύσταλλοι ελευθέρας ασβέστου περίπου σφαιρικού σχήματος (Εικόνα 4.15β).



Εικόνα 4.15: (α) Στρογγυλοί κρύσταλλοι ελευθέρας ασβέστου στο κέντρο της φωτογραφίας, (β) τραπεζοειδείς κρύσταλλοι περίκλαστου (βέλη)

Το δεύτερο σκέλος της μελέτης των δειγμάτων με Ο.Μ., περιλάμβανε την σάρωση της επιφάνειας και την λήψη ικανού αριθμού ψηφιακών φωτογραφιών (30 ανά δείγμα). Στις επιφάνειες των φωτογραφιών αυτών έγινε μέτρηση του μεγέθους κρυστάλλων αλίτη και βελίτη, με την χρήση κατάλληλου λογισμικού, σύμφωνα με την διαδικασία που περιγράφεται στο Παράρτημα Α2-6.

Με την μέθοδο αυτή προσδιορίσθηκαν για κάθε κλίνκερ, οι μέσες τιμές των διαμέτρων των κρυστάλλων αλίτη και βελίτη καθώς και οι χαρακτηριστικές διάμετροι Dxx, όπου D η διάμετρος σε μm και xx το ποσοστό των κρυστάλλων που είναι μικρότερο από την διάμετρο D. Έτσι για παράδειγμα στην περίπτωση του κλίνκερ αναφοράς KK-RF όπως φαίνεται στον Πίνακα 4.21, στην περίπτωση του κλίνκερ αναφοράς KK-RF η χαρακτηριστική διάμετρος D75 του αλίτη βρέθηκε ίση προς 34.2 μm, αυτό δηλώνει ότι το 75% των κρυστάλλων του αλίτη που μετρήθηκαν στο συγκεκριμένο κλίνκερ, είναι μικρότερο από 34.2 μm. Η τελευταία σειρά του Πίνακα 4.21 περιλαμβάνει τον εμπειρικό δείκτη αλεστικότητας S75 για κάθε κλίνκερ, ο οποίος υπολογίζεται από τις χαρακτηριστικές διαμέτρους D₇₅ του αλίτη και του βελίτη και τις περιεκτικότητές τους στα κλίνκερ, όπως αυτές προκύπτουν από την ποσοτική ορυκτολονική ανάλυση XRD/Rietveld. Τιμές μικρότερες από 1.2 υποδηλώνουν δυσκολία κατά την άλεση, ενώ τιμές μεγαλύτερες του 2, σχετικά ευάλεστο υλικό.

		narpann		
	KK-RF	KK-RD	KK-CS	KK-RH
Χαρακτηριστική διάμετρος		Μέγεθ	ος (μm)	
Αλίτης				
Μέση διάμετρος	29.1	27.0	26.7	28.5
sd	11.8	10.0	9.6	10.8
D ₇₅	34.2	32.2	31.7	34.6
D_{50}	27.1	24.9	24.7	26.2
D ₂₅	21.3	19.7	19.8	20.5
Βελίτης				
Μέση διάμετρος	23.5	22.6	24.4	21.9
sd	9.1	6.9	8.9	7.4
D ₇₅	28.9	26.4	29.9	26.7
D_{50}	23.4	22.1	22.7	20.0
D_{25}	16.7	17.6	17.3	16.5
Δείκτης αλεστικότητας S75	1.6	1.6	1.7	1.2

Πίνακας 4.21: Μεγέθη κρυστάλλων αλίτη και βελίτη

4.4.5 Συζήτηση αποτελεσμάτων

Με βάση τα αποτελέσματα των χημικών ανάλυσεων (Πίνακας 4.13), τα κλίνκερ που παρασκευάστηκαν δεν παρουσιάζουν ουσιατικές διαφορές από την τυπική ανάλυση κλίνκερ τσιμέντου τύπου Πόρτλαντ. Οι αποκλίσεις που παρατηρούνται αφορούν στο υψηλό ποσοστό ελευθέρας ασβέστου CaO_{f καθώς} και στο πολύ χαμηλό ποσοστό θειικών. Έτσι το κλίνκερ KK-RH παρουσιάζει την χαμηλότερη τιμή CaO_f 0.91%, το KK-RF 3.88%, το KK-RD 2.96% και το KK-CS 3.58%. Τα επίπεδα CaO_f ωστόσο ακολουθούν τον δείκτη LSF των φαρινών, όπως φαίνεται στο Σχήμα 4.25.

Στην βιομηχανική παραγωγή, η υψηλή πτητικότητα των θειϊκών, οδηγεί σε εμπλουτισμό του κλίνκερ σε θειικά λόγω διαδοχικών κύκλων εξάχνωσης - συμπύκνωσης στον περιστροφικό κλίβανο, στην συγκεκριμένη περίπτωση,

ωστόσο, η εξάχνωσή τους στον εργαστηριακό κλίβανο τα μεταφέρει εκτός του συστήματος έψησης.



LSF μίγματος

Σχήμα 4.25: Επίδραση του δείκτη LSF των μιγμάτων φαρίνας - ΕΚ στο περιεχόμενο του ελ. CaO των κλίνκερ.

Ο ποσοτικός προσδιορισμός των ορυκτολογικών φάσεων του κλίνκερ με την μέθοδο XRD/Rietveld ανέδειξε μία τυπική κατανομή φάσεων, με εξαίρεση κι εδώ το υψηλό ποσοστό ελευθέρας ασβέστου. Έτσι το κλίνκερ KK-RH παρουσιάζει την χαμηλότερη τιμή CaO_f - ίση προς 0.9%, το KK-RF 4.4%, το KK-RD 4.1% και το KK-CS 5.1%.

Οι μετρήσεις XRD/Rietveld εμφάνισαν την ίδια τάση για το CaO_f με την χημική ανάλυση παρόλο που η μέθοδος – συγκριτικά με τον αντίστοιχο χημικό προσδιορισμό - φαίνεται να υπερεκτιμά τις συγκεντρώσεις. Αυτό μπορεί να αποδοθεί στη μερική ενυδάτωση του CaO_f και τον σχηματισμό Πορτλανδίτη - Ca(OH)₂. Η μικρή κρυσταλλικότητα και οι ευρείες κορυφές του Ca(OH)₂ ενδέχεται να επιδρούν στην ποσοτικοποίησή του με XRD, επηρεάζοντας κατά συνέπεια το ποσοστό του CaO_f [4-47].

Εντούτοις, η αυξητική τάση των τιμών του CaO_f που προσδιορίστηκαν με XRD εκφράζει την δυνητική θερμική συμπεριφορά των φαρινών όπως αυτή αντικατοπτρίζεται στον δείκτη εψησιμότητας (Σχήμα 4.26).



Σχήμα 4.26: Επίδραση του παράγοντα εψησιμότητας των φαρινών στο ποσοστό ελευθέρας ασβέστου, όπως υπολογίζεται με την μέθοδο XRD/Rietveld.

Ανάλογα με τις συνθήκες ψύξης του κλίνκερ, ένα ποσοστό έως και 1.5% MgO μπορεί να ενσωματωθεί στις φάσεις του κλίνκερ, ενώ η εναπομένουσα ποσότητα κρυσταλλώνεται ως περίκλαστο [4-11]. Η διαπίστωση αυτή επαληθεύεται στην συγκεκριμένη μελέτη από τα χαμηλά ποσοστά (0.7-1%) περίκλαστου που ανιχνεύθηκαν στα κλίνκερ με XRD/Rietveld σε συνδυασμό με τις συγκεντρώσεις MgO (2.1-2.2%) των αντίστοιχων χημικών αναλύσεων. Το υψηλό ποσοστό ορθορομβικής αργιλικής φάσης, που ανιχνεύεται σε όλα τα κλίνκερ, είναι αποτέλεσμα της απουσίας επαρκούς ποσότητας θειικών. Όπως προκύπτει από τα αποτελέσματα των χημικών προσδιορισμών του Πίνακα 4.13, ο πολύ χαμηλός μοριακός λόγος των θειικών προς τα αλκάλια λόγω της υψηλής πτητικότητας των θεϊκών - οδηγεί σε μη επαρκή δέσμευση των αλκαλίων με αποτέλεσμα αυτά να ενσωματώνονται στο κρυσταλλικό πλέγμα των κύριων φάσεων του κλίνκερ, μεταξύ των οποίων και στην αργιλική φάση. Οι μεταβολές που προκαλεί η ενσωμάτωση αλκαλίων κυρίως Να, στην αργιλική φάση, οδηγεί στην μετατροπή του συστήματος κρυστάλλωσης από κυβικό σε ορθορομβικό. Επιπλέον οι υποκαταστάσεις ιόντων του Ca²⁺ στα κρυσταλλικά πλέγματα των κυρίων φάσεων του κλίνκερ, είναι ένας ακόμη παράγοντας που συνεισφέρει στα επίπεδα ελευθέρας ασβέστου. Σύμφωνα με τα συμπεράσματα των Gies και Knofel,(1986) [4-37] απουσία SO₃, το Na²⁺ ενσωματώνεται επιλεκτικά στο πλέγμα της αργιλικής φάσης αντικαθιστώντας Ca2+ και σχηματίζει τη φάση NaO*8CaO*3Al2O3. Αυτό οδηγεί σε κλίνκερ με υψηλό ποσοστό αργιλικής φάσης και ελευθέρας ασβέστου. Επιπρόσθετα ο Gobbo et al.(2004) [4-30] μελετώντας τις κύριες φάσεις τόσο φαιού όσο και λευκών κλίνκερ, κατέληξε σε παρόμοια συμπεράσματα. Συνεπώς, τα ευρήματα της παρούσης μελέτης φαίνεται να είναι σε συμφωνία με εκείνα των τα παραπάνω ερευνητών.

Κατά την μελέτη των κύριων ορυκτολογικών φάσεων των κλίνκερ στο οπτικό μικροσκόπιο, δεν παρατηρήθηκαν αποκλίσεις από την τυπική μικροδομή ενός τυπικού κλίνκερ τσιμέντου Πόρτλαντ. Οι κρύσταλλοι του αλίτη παρουσιάζονται ιδιόμορφοι, γωνιώδεις με μέγεθος που κυμαίνεται από 26.7-29.1 μm στα κλίνκερ που μελετήθηκαν. Οι κρύσταλλοι του βελίτη εμφανίζονται με τυπικό στρογγυλό σχήμα και χαρακτηριστικές σύνθετες δομές στην επιφάνειά τους που συνάδουν με την σταθεροποίηση της αρκετά δραστικής μορφής (α') του βελίτη. Το μέσο μέγεθος των κρυστάλλων στα κλίνκερ κυμαίνεται από 21.9 έως 24.4 μm. Η ενδιάμεση φάση αποτελείται από καλά σχηματισμένους επιμήκεις κρυστάλλους φερρίτη και ασβεσταργιλικής φάσης ορθορομβικής κρυστάλλωσης.

Η μελέτη των αποτελεσμάτων υπολογισμού του όγκου της στοιχειώδους κυψελλίδας (Σ.Κ.) των κυρίων φάσεων των κλίνκερ ανέδειξε την επίδραση της χημικής σύστασης των μιγμάτων στα κρυσταλλογραφικά χαρακτηριστικά των φάσεων. Συγκεκριμένα, η αξιολόγηση των αποτελεσμάτων σε συνδυασμό με τις στοιχειακές αναλύσεις EDAX έδειξε ότι η συνδυαστική υποκατάσταση Al³⁺, Mg⁺² και Fe³⁺ στο πλέγμα των κρυστάλλων αλίτη προκαλεί γενικά μείωση της τιμής όγκου της Σ.Κ. Η περιεκτικότητα των κρυστάλλωση του Αλίτη στον τύπο M3, όπως αυτή ταυτοποιήθκε με XRD.

Ο όγκος της Σ.Κ. του βελίτη παρουσίασε μικρότερες μεταβολές. Αυτό μπορεί να δικαιολογηθεί από το γεγονός ότι οι κρύσταλλοι του βελίτη έχουν μεγαλύτερη ικανότητα αποδοχής ιόντων ξένων στοιχείων από ότι ο αλίτης [4-48]. Στο κλίνκερ KK-RH η τιμή του όγκου της Σ.Κ. παρουσιάζει απότομη αύξηση η οποία εξηγείται από το μεγάλο ποσοστό υποκατάστασης στο συγκεκριμένο κλίνκερ που αγγίζει το 6.94%, έναντι 2.39% στο KK-RF), 1.22% στο KK-RDκαι 2.02% στο KK-CS.

Στην περίπτωση του φερρίτη, οι μεταβολές της συγκέντρωσης του Al_2O_3 στα κλίνκερ φαίνεται να επιδρούν στο όγκο της Σ.Κ (Σχήμα 4.16). Αυτό οφείλεται στην φύση του στερεού διαλύματος του φερρίτη της μορφής $C_2A_pF_{1-p}$ (0<p<0.7) η οποία μεταβάλλεται ανάλογα με τον λόγο των συγκεντρώσεων των οξειδίων Al_2O_3/Fe_2O_3 του κλίνκερ.

Οι στοιχειακές αναλύσεις των κρυστάλλων των κυρίων φάσεων των κλίνκερ με EDAX είναι γενικά σε καλή συμφωνία με τα αποτελέσματα άλλων μελετών 4.11, 4.34]. Η ανάλυση καθαρών κρυστάλλων της αργιλικής φάσης μέσω EDAX δεν ήταν εφικτή. Αιτία υπήρξε η διάταξη των κρυστάλλων των δύο αυτών φάσεων στον χώρο, που δεν επέτρεπε την λήψη μετρήσεων χωρίς την παραμβολή των κρυστάλλων του φερρίτη, σε συνδυασμό με την περιορισμένη διακριτική ικανότητα των Energy Dispersive διατάξεων.

Ο υπολογισμός της χημικής σύστασης των κλίνκερ σε συνδυασμό με τα δεδομένα των αναλύσεων SEM/EDAX και XRD/Rietveld έδωσε για τα

περισσότερα οξείδια διαφορές μικρότερες του ±0.5%. Οι μεγαλύτερες αποκλίσεις αφορούσαν στα CaO (-0.8 έως +2.0%) και MgO (-1.0 έως -0.6%), ενώ απόκλιση ίση προς -1.5% καταγράφηκε για τον Fe₂O₃ στο δείγμα KK-RH. Οι διαφορές αυτές πιθανότατα αποδίδονται σε αποκλίσεις των αναλύσεων EDAX που σχετίζονται με την διακριτική ικανότητα του οργάνου σε συνδυασμό ενδεχομένως με την αντιπροσωπευτικότητα των κρυστάλλων που αναλύθηκαν. Σε κάθε περίπτωση πάντως τα αποτελέσματα κρίνονται θετικά αναδεικνύοντας την σημασία του συνδυασμού αναλυτικών μεθόδων στην μελέτη επίδρασης των εναλλακτικών καυσίμων στο κλίνκερ

Σε ότι αφορά στα ιχνοστοιχεία, η ιδιαίτερα χαμηλή περιεκτικότητά τους (<400 ppm) στα κλίνκερ σε συνδυασμό με την χαμηλή διακριτικότητα των διατάξεων EDAX [4-49] δεν επέτρεψαν την εξαγωγή ασφαλών ποσοτικών συμπερασμάτων. Ωστόσο, όπου ήταν εφικτό, παρουσιάζεται μια ποιοτική στοιχειακή χαρτογράφιση περιοχών (element mapping). Τα αποτελέσματα έδειξαν την ύπαρξη ιχνοστοιχείων όπως Ba, Ni και Cr των οποίων οι συγκεντρώσεις στα κλίνκερ προσδιορίστηκαν με ICP-OES μεταξύ: 109-155 ppm (Ba), 144-160 ppm (Cr) και 71-102 ppm (Ni).

Η συμπεριφορά των ιχνοστοιχείων κατά την έψηση και η ενσωμάτωσή τους στο κλίνκερ μελετήθηκε κυρίως με τα σύμφωνα με τα αποτελέσματα που ελήφθησαν με τη τεχνική ICP-OES. Όπως φαίνεται από τα αποτέλεσματα των μετρήσεων (Πίνακας 4.19) οι συγκεντρώσεις των ιχνοστοιχείων κυμαίνονται μέσα στα όρια που προβλέπονται από τους κανονισμούς των περιβαλλοντικών συμμορφώσεων και βιομηχανικών πρακτικών. Μόνες εξαιρέσεις είναι το Cr στο δείγμα KK-RF (160 ppm έναντι ορίου 150) και το Ni (102 ppm έναντι ορίου 100), με την τιμή του δεύτερου να βρίσκεται εντός του ορίου σφάλματος της ανάλυσης.

Οι διαφορές που καταγράφονται στην περίπτωση του Sr και - σε πολύ μικρότερο βαθμό - του Pb των οποίων οι πραγματικές συγκεντρώσεις στα κλίνκερ είναι μικρότερες από τις αναμενόμενες, μπορούν να εξηγηθούν από την υψηλή πτητικότητα των εν λόγω στοιχείων [4-50]. Το Cr παρουσιάζει γενικά πολύ μικρή πτητικότητα σε σχέση με τα υπόλοιπα ιχνοστοιχεία [4-51], όπως αντίστοιχα και τα Ba και Ni. Σε ότι αφορά στα στοιχεία Cu και Zn, οι πραγματικές συγκεντρώσεις τους στο δείγμα KK-RD, βρέθηκαν χαμηλότερες από τις αναμενόμενες, ενώ αντίθετα, στα υπόλοιπα κλίνκερ παρουσιάζονται υψηλότερες. Αυτό μπορεί να αποδοθεί στο γεγονός ότι η πτητική συμπεριφορά των συγκεκριμένων στοιχείων μεταβάλλεται ανάλογα με την συνύπαρξη ορισμένων άλλων πτητικών συστατικών, όπως για παράδειγμα το Cl. Η πτητικότητα, των Cu και Zn στην μεταλλική τους μορφή είναι χαμηλότερη από τις αντίστοιχες ενώσεις τους με Cl [4-52]. Έτσι στην περίπτωση του κλίνκερ KK-RD, η τέφρα RDF περιέχει 0.8% Cl, (Πίνακας 4.5) το οποίο αυξάνει την πτητικότητα των Cu και Zn, με αποτέλεσμα οι πραγματικές συγκεντρώσεις τους στο κλίνκερ να εμφανίζονται μικρότερες από τις αναμενόμενες. Το V ως ελάχιστα πτητικό στοιχείο εμφανίζει εμπλουτισμό στα κλίνκερ με εξαίρεση το κλίνκερ αναφοράς. Η φαρίνα του κλίνκερ αναφοράς έχει υψηλή συγκέντρωση σε V λόγω της συνεισφοράς του καρβούνου. Μετά την έψηση ένα μόνο μέρος συγκρατείται στο κλίνκερ και το υπόλοιπο διαφεύγει. Ως αποτέλεσμα η συγκέντρωση του V στο κλίνκερ αναφοράς προσδιορίστηκε χαμηλότερη από την αναμενόμενη.

4.5 Σχεδιασμός και παραγωγή εργαστηριακών τσιμέντων

4.5.1 Εισαγωγή

Η κατασκευή των εργαστηριακών τσιμέντων έγινε με προσθήκη γύψου ως ρυθμιστή πήξης στα κλίνκερ του Πίνακα 4.13 και άλεση του μίγματος σε εργαστηριακό σφαιρόμυλο. Η προσθήκη της ποσότητας γύψου έγινε με στόχο θειικών τσιμέντου και ειδική επιφάνεια 3700 g/cm^{2,} για όλα τα μίγματα. Χρησιμοποιήθηκε επιπλέον μικρό ποσοστό βελτιωτικού άλεσης⁸ στα πρότυπα της βιομηχανικής παραγωγής. Ο Πίνακας 4.22 παρουσιάζει τις αναλογίες των υλικών και τους χαρακτηρισμούς των εργαστηριακών τσιμέντων που παρασκευάσθηκαν.

111VUKUŞ 4.22.	LUVUEUELS KUL	χαρακτηρισμοί ιω	νεργαστηριακά	σεισιμέντων
Τσιμέντο	C-RF	C-RD	C-CS	C-RH
		Αναλογίες υλ	ικών κ.β.(%)	
Κλίνκερ	93.5	93.6	93.5	93.4
Γύψος	6.5	6.4	6.6	6.6
TIPA	0.02	0.02	0.02	0.02

Πίνακας 4.22: Συνθέσεις και χαρακτηρισμοί των εργαστηριακών τσιμέντων

Οι συγκεντρώσεις των θειικών των εργαστηριακών κλίνκερ μετρήθηκαν με την τεχνική XRF (βλ. Παρ. 4.4.3, Πίνακας 4.13), ενώ στην γύψο που χρησιμοποιήθηκε έγινε χαρακτηρισμός της σύμφωνα με το πρότυπο ASTM C 471, όπου προσδιορίσθηκαν τα επίπεδα των θειικών, ενώ η καθαρότητά της, ως το άθροισμα στοιχειομετρικών μορφών CaSO₄.2H₂O και CaSO₄, βρέθηκε ίση προς 87.8%. Η γύψος υποβλήθηκε και σε ποσοτική ορυκτολογική ανάλυση με την τεχνική XRD/Rietveld για τον ακριβή προσδιορισμό των μορφών θειικού ασβεστίου. Τα αποτελέσματα υπολογισμού καθαρότητας βρίσκονται σε συμφωνία με εκείνα της χημικής μεθόδου (Πίνακας 4.23).

Ορυκτολογική φάση	Συγκέντρωση (% κ.β.)
Γύψος - CaSO4.2H2O (%)	52.5
Ανυδρίτης - CaSO4 (%)	34.7
Ασβεστίτης - CaCO3 (%)	4.8
Δ ολομίτης - CaMg(CO ₃) ₂	6.9
Χαλαζίας - SiO2	0.2
Μαγνησίτης - Mg(CO ₃)	0.9
Σύνολο	100.0
Καθαρότητα γύψου (XRD) (%)	87.2

Πίνακας 4.23: Αποτελέσματα ποσοτικής ορυκτολογικής ανάλυσης της γύψου

⁸ Ως βελτιωτικό άλεσης χρησιμοποιήθηκε - tri-isopropanolamine - TIPA

4.5.2 Χαρακτηρισμός εργαστηριακών τσιμέντων

4.5.2.1 Ειδική επιφάνεια - αλεστικότητα

Η ειδική επιφάνεια των τσιμέντων (S_B) μετρήθηκε σε συσκευή Blaine και σύμφωνα με το πρότυπο EN 196-6. Κατά την άλεση των τσιμέντων καταγράφηκαν ο αριθμός των απαιτούμενων στροφών για την επίτευξη του στόχου Blaine. Ο λόγος της ειδικής επιφάνειας Blaine προς τον αριθμό των απαιτούμενων στροφών μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως δείκτης για την σύγκριση της αλεστικότητας μεταξύ των τσιμέντων (Πίνακας 4.24). Οι χρόνοι αρχής και τέλους πήξης, η απαίτηση σε νερό και η εξάπλωση μετρήθηκαν σύμφωνα με το πρότυπο EN 196-3 (Πίνακας 4.25).

	C-RF	C-RD	C-CS	C-RH
Λεπτότητα Blaine - S _B (m ² /kg)	3745	3715	3702	3720
Αρ. Απαιτ. Στροφών	3700	3500	3650	3850
S _B /Aρ. Απαιτ. Στροφών	1.01	1.06	1.01	0.97
Πυκνότητα - ρ (kg/m ³)	3.22	3.18	3.19	3.20
R _{45µm} (%)	8.80	9.59	8.82	7.32

Πίνακας 4.24: Παράμετροι λεπτότητας των εργαστηριακών τσιμέντων

TT !		,		1	,			,	,
Πινακας	; 4.25: 11a	ραμετ	ροι ρε	εολογ	ιας τ	ων εργ	αστη	οιακων	τσιμεντων

	C-RF	C-RD	C-CS	C-RH
Απαίτηση σε νερό (%)	24.7	25.5	25.0	25.7
Χρόνος αρχής πήξης (min)	94	143	104	142
Χρόνος τέλους πήξης (min)	129	185	141	182
Εξάπλωση (%)	98	98	92	97

4.5.2.2 Αντοχή σε θλίψη των κονιαμάτων

Οι αντοχές σε θλίψη (σ_{θλιπτ}) των κονιαμάτων τσιμέντου μετρήθηκαν σε πρισματικά δοκίμια διαστάσεων 4x4x16 cm, σύμφωνα με το πρότυπο EN 196-1. Κατασκευάσθηκαν κονιάματα με νερό, τσιμέντο και άμμο σε αναλογία 1:2:6 και λόγο νερού προς τσιμέντο (water-cement ratio, w/c) ίσο προς 0.5. Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν σε ηλικίες 2, 7, 28, 90 και 365 ημερών (Πίνακας 4.26).

Πίνακας 4.26 Αντοχές σε θλίψη κονιαμάτων στις χαρακτηριστικές ηλικίες

	C-RF	C-RD	C-CS	C-RH
Ηλικία συντήρησης (ημέρες)	σθλιπ	т EN 196-1 (М	IPa)	
2	25.5	26.3	25.8	22.2
7	45.5	45.1	45.2	45.6
28	56.8	57.0	54.5	63.3
90	59.5	61.3	57.9	66.5
365	60.9	66.1	57.1	71.4

4.5.3 Συζήτηση αποτελεσμάτων

Οι διαφορές στην αλεστικότητα μεταξύ των κλίνκερ όπως αυτές εκφράζονται από τον λόγο Sb/Ap. Απαιτ. Στροφών είναι μικρές, φαίνεται ωστόσο να επηρεάζονται από τα ορυκτολογικά χαρακτηριστικά των αντίστοιχων κλίνκερ. Από την σύγκριση των λόγων S_B/Ap. Απαιτ. Στροφών του Πίνακα 4.24, διαπιστώνεται ότι το τσιμέντο C-RH είναι το πλέον δυσάλεστο μεταξύ των τεσσάρων με τιμή λόγου ίση προς 0.97, ενώ το C-RD το πλέον ευάλεστο με τιμή ίση προς 1.06. Ταυτόχρονα ο δείκτης S₇₅ (βλ. Πίνακα 4.21, Παράγραφο 4.4.4.1) ο οποίος λαμβάνει υπόψη τόσο τα ποσοστά των κυρίων φάσεων του κλίνκερ, αλίτη και βελίτη - όσο και τα μεγέθη των κρυστάλλων, βρέθηκε χαμηλός - ίσος προς 1.2 για το κλίνκερ KK-RH υποδηλώνοντας δυσκολία στην άλεση, ενώ για το κλίνκερ KK-CS βρέθηκε ίσος προς 1.6 υποδηλώνοντας πιο ευάλεστο κλίνκερ.

Το κύριο ορυκτολογικό χαρακτηριστικό του δυσάλεστου κλίνκερ KK-RH ήταν ο χαμηλός λόγος συγκεντρώσεων αλίτη/βελίτη, ίσος προς 3.6 (Πίνακας 4.15). Η επίδραση του χαμηλού λόγου αλίτη/βελίτη στην αλεστικότητα καθίσταται λογική εάν ληφθεί υπόψη ότι κατά την άλεση του τσιμέντου, οι κρύσταλλοι του βελίτη επιδεικνύουν μεγαλύτερη ανθεκτικότητα σε σχέση με εκείνους του αλίτη εκδηλώνοντας πλαστική παραμόρφωση. Ωστόσο, στην αξιολόγηση της αλεστικότητας θα πρέπει να αναφερθεί και το γεγονός της παρουσίας του βελίτη σε όλα τα κλίνκερ υπό την μορφή clusters (βλ. Παράγραφο 4.4.4.1), στοιχείο που επιβαρύνει πρόσθετα την αλεστικότητά τους.

Σε ότι αφορά στην επίδραση των χημικής σύστασης των κλίνκερ στην αλεστικότητα, η διερεύνηση των αποτελεσμάτων έδειξε ότι οι κύριες παράμετροι επίδρασης αποτελούν ο δείκτης SR και το ποσοστό της υγρής φάσης (βλ. Παράγραφο 4.3.3.1). Συγκεκριμένα, ο αριθμός των απαιτούμενων στροφών για την επίτευξη ειδικής επιφάνειας S_B 3700 kg/m² έδειξε να αυξάνεται μειούμενου του δείκτη SR και να μειώνεται αυξανομένου του ποσοστού υγρής φάσης (Σχήμα 4.28). Οι παρατηρήσεις αυτές είναι σε συμφωνία με τα αποτελέσματα και άλλων ερευνητών [4–53].



Σχήμα 4.27: Επίδραση του δείκτη SR (α) και του ποσοστού υγρής φάσης (β) των κλίνκερ στη αλεστικότητά τους.

Όπως προκύπτει από τον Πίνακα 4.25, οι τιμές απαίτησης σε νερό για την επίτευξη ορισμένης εξάπλωσης παρουσιάζουν διαφορές μεταξύ των τσιμέντων. Η υψηλότερη διαφορά καταγράφεται στην περίπτωση του τσιμέντου με τέφρα φλοιών ρυζιού (25.7%, έναντι 24.7% του τσιμέντου αναφοράς). Τα υπόλοιπα τσιμέντα κινούνται σε ενδιάμεσες τιμές. Ως αποτέλεσμα, οι χρόνοι αρχής και τέλους πήξης ακολουθούν ανάλογη τάση, με το τσιμέντο αναφοράς να βρίσκεται στο χαμηλό άκρο (αρχή 94 min-τέλος 129 min) και το τσιμέντο C-RH στο υψηλό (αρχή 142 min-τέλος 182 min). Σε κάθε περίπτωση ωστόσο, όλες οι τιμές βρίσκονται εντός των ορίων που επιβάλλει το Ευρωπαϊκό Πρότυπο Τσιμέντου 197-1 για τα τσιμέντα κατηγορίας CEM I (Βλ. Πίνακα A4.9-5 και A4.9-6 του Παραρτήματος A4). Τα παραπάνω απεικονίζονται γραφικά στο Σχήμα 4.29.



Σχήμα 4.28: Επίδραση της απαίτησης σε νερό στους χρόνους αρχής και τέλους πήξης των τσιμέντων.

Από τα αποτελέσματα των αντοχών σε θλίψη του Πίνακα 4.26 διαπιστώνεται ότι σε κάθε περίπτωση οι τιμές βρίσκονται μέσα στα όρια του προτύπου ΕΝ 197-1, ικανοποιώντας τις ελάχιστες απαιτήσεις αντοχών της κατηγορίας CEM I (Βλ. Πίνακα A4.9-5 και A4.9-6 του Παραρτήματος A4). Ειδικότερα στις 2 ημέρες το τσιμέντο C-RH παρουσίασε την χαμηλότερη τιμή σ_{θλιπτ} ίση προς 22.2 MPa, έναντι 25.5 MPa του τσιμέντου αναφοράς C-RF, 25.8 MPa του τσιμέντου C-CS και 26.3 MPa του τσιμέντου C-RD. Οι διαφορές αυτές αποδίδονται κατά κύριο λόγο στη διακύμανση των συγκεντρώσεων των διαλυτών αλακλίων (Na₂O_{eqsol}) και του αλίτη. Στο τσιμέντο C-RH παρατηρείται η χαμηλότερη τιμή Na₂O_{eqsol} ίση προς 0.28%, ενώ το τσιμέντο C-RD, η υψηλότερη, ίση προς 0.36%. Η τελευταία οφείλεται στα υψηλά επίπεδα αλκαλίων της τέφρας του RDF (βλ. Πίνακα 4.13). Αυτή η επίδραση των διαλυτών αλκαλίων στις πρώιμες αντοχές παρουσιάζεται στο Σχήμα 4.30.



Σχήμα 4.29: Επίδραση των διαλυτών αλκαλίων στις πρώιμες αντοχές των τσιμέντων

Στις 7 ημέρες τα τσιμέντα παρουσιάζουν σχεδόν ταυτόσημες τιμές αντοχών, ενώ από τις 28 ημέρες και μετά παρατηρούνται διαφοροποιήσεις στην ανάπτυξη των αντοχών με θετικά πιο έντονη - εκείνη του τσιμέντου C-RH ακολουθούμενο από το C-RD, C-RF και C-CS. Οι ιδιαίτερα αυξημένες αντοχές του τσιμέντου C-RH μετά τις 28 ημέρες αποδίδονται στο αυξημένο ποσοσό βελίτη που λόγω χαμηλότερου ρυθμού ενυδάτωσης συνεισφέρει σημαντικά στις μεγαλύτερες ηλικίες αντοχών (βλ. Πίνακα 4.28), Το τσιμέντο C-RD παρουσίασε επίσης ικανοποιητικές τιμές θλιπτικών αντοχών σε όλες τις ηλικίες.

Η ανάπτυξη αντοχών σε σχέση με τον χρόνο συντήρησης παρουσιάζεται γραφικά στο Σχήμα 4.31. Από την παρατήρηση του σχήματος φαίνεται ότι τα τσιμέντα C-RF και C-CS παρουσιάζουν επιβράδυνση του ρυθμού αύξησης των αντοχών μετά τις 90 ημέρες κάτι που γενικά είναι σύνηθες στην ανάπτυξη των αντοχών. Ωστόσο το τσιμέντο C-CS παρατηρείται μια μη αναμενόμενη, οριακή μείωση των αντοχών 365 στις 365 ημέρες (57.1 MPa) έναντι των 90 ημερών (57.9 MPa).



Σχήμα 4.30: Χρονική εξέλιξη των αντοχών σε θλίψη των κονιαμάτων.

4.6 Μελέτη ενυδάτωσης των εργαστηριακών τσιμέντων

4.6.1 Εισαγωγή

Κατά την ενυδάτωση του τσιμέντου τύπου Πόρτλαντ, η αντίδραση των κυρίων φάσεων του κλίνκερ με το νερό οδηγεί στον σχηματισμό των ακόλουθων προϊόντων [4-54]:

• Ενυδάτωση του C₃S προς σχηματισμό πορτλανδίτη - Ca(OH)₂ και "C₃S₂H₃", ως εξής:

$$2C_3S + 6H_2O \to 3Ca(OH)_2 + "C_3S_2H_3"$$
(1)

• Ενυδάτωση του C₂S προς σχηματισμό πορτλανδίτη - Ca(OH)₂ και "C₃S₂H₃", ως εξής:

$$2C_2S + 4H_2O \to Ca(OH)_2 + "C_3S_2H_3"$$
(2)

Ενυδάτωση (παρουσία γύψου - CaSO₄ 2H₂O) του C₄AF προς σχηματισμό σιδηρούχου εττρινγκίτη, με χημικό τύπο C₆(A,F)S₃H₃₂, ως εξής:

$$C_4AF + 3C_8O_4 \cdot 2H_2O + 2C_8(OH)_2 + 24H_2O \rightarrow C_6(A,F) \cdot S_3H_{32}$$
 (3)

• Ενυδάτωση (παρουσία γύψου - CaSO₄·2H₂O) του C₃A προς σχηματισμό εττρινγκίτη⁹ -AFt με χημική φόρμουλα C₆(A,F)S₃H₃₂, ως εξής: C₃A + 3CaSO₄·2H₂O + 26H₂O → C6(A,F)Ś₃H₃₂ (4)

 Με το πέρας της διαθέσιμης ποσότητας γύψου, το C₃A αντιδρά με τον εττριγκίτη προς σχηματισμό της ένωσης C₃ACŚ H₁₂ (monosulfate-AFm) ως εξής:

$$2C_3A + C_3A \cdot CS \cdot H_{32} + 4H \rightarrow 3(C_3A \cdot CS \cdot H_{12})$$
(5)

Στις αντιδράσεις (1) και (2) ο εμπειρικός τύπος του C₃S₂H₃ (αναφέρεται και ως C-S-H) είναι προσεγγιστικός καθότι κατά την πορεία της ενυδάτωσης και αναλόγως της ηλικίας του ενυδατωμένου τσιμέντου ο λόγος Ca/Si στο C-S-H μεταβάλλεται [4–55]. Ο ακριβής προσδιορισμός του λόγου Ca/Si μέσω της ανάλυσης της κρυσταλλικής δομής του C-S-H με π.χ. με την χρήση XRD παρουσιάζει δυσκολίες που αποδίδονται στην χαμηλή κρυσταλλικότητα του εν λόγω συστατικού [4–56].

Ο πορτλανδίτης, ο εττρινγκίτης και το C-S-H αποτελούν τυπικά προϊόντα ενυδάτωσης του τσιμέντου τύπου Πόρτλαντ, με το C-S-H να αποτελεί το πλέον σημαντικό συστατικό που προσδίδει στο τσιμέντο τις κύριες υδραυλικές του ιδιότητες.

⁹ Ο εττρινγκίτης καλείται επίσης και AFt (Al-Fe-tri) λόγω των τριών μορίων CS που περιλαμβάνονται στον χημικό του τύπο C₃A CŚ H_{32} , στην κρυσταλλική δομή της οποίας το Al μπορεί μερικώς να υποκατασταθεί από Fe. Η φάση monosulfate καλείται επίσης AFm (Al-Femono), λόγω της ύπαρξης ενός μόνο μορίου C στον εμπειρικό του τύπο 3(C₃A CŚ H_{12}).

Σε πλήρως ενυδατωμένες πάστες τσιμέντου, το ποσοστό του πορτλανδίτη ανέρχεται σε ποσοστό περίπου 20-25%, και του C-S-H σε 60-70% επί του συνόλου των στερεών φάσεων της πάστας.

4.6.2 Κατασκευή παστών τσιμέντου

Παράλληλα με την κατασκευή δοκιμίων για τη μελέτη ανάπτυξης των αντοχών, παρασκευάστηκαν πάστες τσιμέντου (χωρίς την προσθήκη αδρανούς υλικού) με ανάμιξη νερού με κάθε ένα από τα εργαστηριακά τσιμέντα του Πίνακα 4.22 σε αναλογία w/c ίση προς 0.25. Οι πάστες τσιμέντου χαρακτηρίστηκαν αντίστοιχα P-RF, P-RD, P-CS και P-RH. Κάθε πάστα τοποθετήθηκε σε γυάλινο φιαλίδιο όγκου 50 ml και συντηρήθηκε σε συνθήκες αντίστοιχες με εκείνες των δοκιμίων για τη μελέτη των αντοχών θερμοκρασίες 20±1°C και σχετικής υγρασίας >95±5%.

Σε κάθε προγραμματισμένο χρόνο συντήρησης (2, 7, 28, 90 και 365 ημερών) κοβόταν μία φέτα από κάθε πάστα, και εμβαπτιζόταν σε ακετόνη για την παύση της ενυδάτωσης. Στη συνέχεια, το ένα μέρος της φέτας υποβαλλόταν σε θερμοβαρυτική ανάλυση με DTA-TG, μετά την σχετική προετοιμασία όπως περιγράφεται στην επόμενη παράγραφο και το άλλο σε ποιοτική και ποσοτική ορυκτολογική ανάλυση με την τεχνική XRD/Rietveld.

4.6.3 Μελέτη ενυδάτωσης των παστών τσιμέντου

4.6.3.1 Θερμοβαρυτική ανάλυση (DTA-TG)

Πριν από την μέτρηση, τα δείγματα των παστών λειοτριβίθηκαν ώστε να διέρχονται από το κόσκινο των 56 μm. Στην συνέχεια τοποθετήθηκαν σε δειγματοφορέα Al₂O₃ της συσκευής DTA-TG και θερμάνθηκαν από την θερμοκρασία των 30 °C έως τους 1200 °C.

Οι μεταβολές μάζας που παρατηρούνται κατά την θέρμανση των παστών αποδίδονται στην απώλεια της προσροφημένης υγρασίας, στην απώλεια χημικά συνδεδεμένου νερού από τις φάσεις των CSH, CH, AFt, Fe-AFt και AFm καθώς και στην διάσπαση των περιεχόμενων ανθρακικών ενώσεων των παστών.

Συγκεκριμένα, όπως προκύπτει από το θερμικό διάγραμμα που παρατίθεται στο Σχήμα 4.32, παρατηρούνται δύο κύριες ενδόθερμες κορυφές. Η πρώτη ιδιαίτερα ευρεία κορυφή στους 12 0°C περίπου, αποδίδεται στην απώλεια του χημικά συνδεδεμένου νερού από το πλέγμα του CSH. Η δεύτερη επίσης ενδόθερμη, κορυφή στους 500 °C αποδίδεται στην απώλεια του υδροξειλίου από το πλέγμα του πορτλανδίτη.

Οι δευτερεύουσες κορυφές περιλαμβάνουν εκείνη της διάσπασης του εττρινγκίτη στους 120°C περίπου η οποία ουσιαστικά καλύπτεται από αυτή του CSH. Η ενδόθερμη κορυφή στους 200°C περίπου αποδίδεται στην διάσπαση της φάσης AFm. Στους 390°C πριν εκείνη του CH - παρατηρείται μία μικρή ενδόθερμη κορυφή αποδιδόμενη στην διάσπαση ένυδρων οξειδίων του σιδήρου. Τέλος στους 750°C η παρατηρούμενη ενδόθερμη κορυφή αποδίδεται στην διάσπαση των ανθρακικών ενώσεων όπως ο ασβεστίτης, με παράλληλη έκκληση CO₂.



Σχήμα 4.31: Διάγραμμα DTA/TG της πάστας 28 ημερών με τσιμέντο αναφοράς (P-RF).

Από τα γραφήματα DTA/TG υπολογίστηκε το συνολικό χημικά συνδεδεμένο νερό (Wn) κάθε πάστας στις δεδομένες ηλικίες ενυδάτωσης λαμβάνοντας υπόψη τις επιμέρους σχετικές απώλειες μάζας που αποδόθηκαν σε αφυδάτωση των CSH, AFm και Fe-οξειδίων καλούμενες συνολικά Ldh - και στην απώλεια OH- του Πορτλανδίτη καλούμενη (Ldx). Από τις τιμές αυτών των παραμέτρων, το χημικά συνδεδεμένο νερό μεταξύ 105 και 1000 °C υπολογίστηκε από την ακόλουθη σχέση [4–57]:

όπου ο παράγοντας 0.41Ldc διορθώνει το αποτέλεσμα της εξίσωσης ως προς την διάσπαση του ανθρακικού ασβεστίου που λαμβάνει χώρα μεταξύ 750-1000 °C, και το οποίο προέρχεται από μερική ενανθράκωση του CH συνεισφέροντας στην συνολική απώλεια μάζας μεταξύ 105-1000 °C. Οι επιμέρους μετρήσεις καθώς και ο υπολογισμός του Wn κάθε πάστας ανά ηλικία, παρουσιάζονται στον Πίνακα 4.27.

	i	Αφυδάτωση CSH	Αφυδάτωση Fe Ένυδ.	Διάσπαση CH	Διάσπαση ανθρακικών ενώσεων	Wn
Θερμ	οκρασία (ºC)	105-365	365-440	440-580	580-1000	105-1000
	Ηλικία συντήρησης		Μεταβολή β	βάρους (%)		(%)
P-RF	2	6.5	1.0	2.9	3.0	10.3
	7	6.3	0.7	3.1	2.3	10.2
	28	7.3	1.1	3.4	2.6	11.7
	90	8.7	1.0	4.0	1.8	13.7
	365	8.7	1.1	3.8	2.4	13.5
P-RD	2	6.7	1.3	2.2	4.9	10.1
	7	6.3	1.0	2.9	3.9	10.1
	28	7.9	1.0	3.5	3.1	12.4
	90	9.1	1.2	3.6	3.1	13.8
	365	10.4	1.3	4.3	3.4	15.9
P-CS	2	6.6	0.9	2.9	4.4	10.4
	7	6.7	0.7	3.5	2.0	10.9
	28	7.7	1.0	3.8	2.3	12.6
	90	9.0	1.1	4.2	1.7	14.3
	365	9.5	1.1	4.1	2.6	14.7
P-RH	2	6.7	0.9	2.0	5.6	9.7
	7	7.0	0.8	2.4	2.5	10.2
	28	8.4	1.1	3.1	2.2	12.6
	90	9.7	1.3	3.3	1.5	14.3
	365	11.6	1.5	3.5	1.7	16.5

Πίνακας 4.27: Μεταβολές βάρους των παστών κατά την θέρμανσή τους στην συσκευή DTA/TG και χημικά συνδεδεμένο νερό

4.6.3.2 Ορυκτολογική ανάλυση

Προκειμένου να μελετηθούν οι διαφοροποιήσεις των προϊόντων ενυδάτωσης των τσιμέντων, πραγματοποιήθηκαν ποιοτική και ποσοτική ορυκτολογική ανάλυση των παστών σε όλες τις ηλικίες συντήρησης με την μέθοδο της περιθλασιμετρίας ακτίνων X (X-Ray Diffraction - XRD και την μέθοδο Rietveld (βλ. Παράγραφο 4.4.3.3). Η προετοιμασία των δειγμάτων ήταν ανάλογη εκείνης για τις μετρήσεις στην DTA-TG. Τα δείγματα μετά την λειοτρίβιση τοποθετήθηκαν σε επίπεδους κυκλικούς δειγματοφορείς ρητίνης ωφέλιμης διαμέτρου 2 cm. Η σάρωση των δειγμάτων έγινε στο εύρος γωνίας 2θ μεταξύ 5°-70°, με βήματα των 0.02°. Έγινε χρήση μονοχρωματικής ακτινοβολίας λυχνίας Cuka υπό συνθήκες τάσης / έντασης 40 kV/35 mA. Οι άνυδρες φάσεις που ταυτοποιήθηκαν στις πάστες περιλάμβαναν ουσιαστικά εκείνες του τσιμέντου όπως αλίτη, βελίτη, C₃A και φερρίτη. Μορφές γύψου δεν παρατηρήθηκαν, λόγω της άμεσης αντίδρασής τους κατά το αρχικό στάδιο της ενυδάτωσης των παστών. Τέλος ταυτοποιήθηκε ασβεστίτης προερχόμενος από ενανθράκωση του πορτλανδίτη και του hydrogarnet.

Οι ένυδρες κρυσταλλικές φάσεις που ταυτοποιήθηκαν, όπως σημειώνονται στο ακτνογράφημα που παρουσιάζεται στο Σχήμα 4.33, περιλάμβαναν πορτλανδίτη (18° 2θ, PDF-44-1481), AFt (9.1° 2θ, PDF-41-1451), AFm (9.8° 2θ, PDF-50-1607) καθώς και hydrogarnet (17.4° 2θ, PDF-84-1350), ενώ το σύνολο της άμορφης φάσης – απουσία άλλης σημαντικά συνεισφέρουσας φάσης - αποδόθηκε στο CSH.



Σχήμα 4.32: Διάγραμμα XRD της πάστας τσιμέντου C-RH με τις χαρακτηριστικές κορυφές των προϊόντων ενυδάτωσης στο εύρος γωνίας 2θ μεταξύ 5° και 25°.

Για την ποσοτική ορυκτολογική ανάλυση των παστών χρησιμοποιήθηκαν οι κρυσταλλικές δομές των άνυδρων φάσεων του κλίνκερ όπως αλίτης, βελίτης, C₃A, φερρίτης, περίκλαστο, ελευθέρα άσβεστος, φάσεις γύψου και ανυδρίτη, ασβεστίτης, καθώς επίσης και οι ένυδρες φάσεις πορτλανδίτης, AFt, AFm και Hydrogarnet.

Η διαδικασία ανάλυσης ενυδατωμένου τσιμέντου με την μέθοδο Rietveld παρουσιάζει ορισμένες διαφοροποιήσεις σε σχέση με την ανάλυση του άνυδρου τσιμέντου, κυρίως λόγω της παρουσίας της μη μικρο-κρυσταλλικής, (άμορφης) φάσης CSH. Η μέθοδος Rietveld αναγάγει τα αποτελέσματα της ποσοτικής ανάλυσης στο 100% του υλικού. Έτσι, όταν στο υλικό περιέχεται άμορφο υλικό, οι συγκεντρώσεις των επί μέρους φάσεων που υπολογίζονται είναι μεγαλύτερες από τις πραγματικές. Το πρόβλημα αυτό ξεπερνιέται με την προσθήκη ενός κρυσταλλικού συστατικού (π.χ. κρυσταλλικού SiO₂ - χαλαζία), γνωστής περιεκτικότητας. Οι πραγματικές συγκεντρώσεις των φάσεων προσδιορίζονται τότε από την διαίρεση των υπολογιζόμενων συγκεντρώσεων με τον λόγο του μετρούμενου προς το πραγματικό ποσοστό προσθήκης της φάσης αναφοράς στο δείγμα, όπως φαίνεται στην σχέση <4> [4–58].

$$G = \frac{100*(A-R)}{\frac{A*(100-R)}{100}} \quad <4>$$

Όπου G είναι το %κ.β. περιεχόμενο της άμορφης φάσης, R είναι το προστιθέμενο ποσοστό του χαλαζία στο δείγμα, και A είναι το μετρούμενο ποσοστό του χαλαζία στο δείγμα. Η δε περιεκτικότητα της άμορφης φάσης προσδιορίζεται ως η διαφορά μεταξύ της διορθωμένης σύστασης από το 100%. Η χρήση ειδικού λογισμικού για την μέθοδο Rietveld επιτρέπει την εισαγωγή μόνο της παραμέτρου A ώστε ο υπολογισμός της περιεκτικότητας του άμορφου συστατικού να γίνεται αυτόματα. Έτσι, στην προσθήκη χαλαζία σε ποσοστό 35% σε δείγμα πάστας σε συνδυασμό με την μέθοδο PONKCS [4–59]. Η μέθοδος PONKCS δίνει την δυνατότητα "βαθμονόμησης" της άμορφης φάσης φάσης μοσοστό της άμορφης φάσης προσδιορισμός της στα υπόλοιπα δείγματα να γίνεται χωρίς την εκ νέου-προσθήκη quartz (Εικόνα 4.34).



Σχήμα 4.33: Διάγραμμα ποσοτικής ορυκτολογικής ανάλυσης Rietveld του δείγματος (P-RH). Μπλε γραμμή: πειραματικό γράφημα - κόκκινη γραμμή: υπολογιζόμενο γράφημα, γκρι γραμμή: διαφορά μεταξύ πειραματικού και υπολογιζόμενου γραφήματος. Η μπλε γραμμή στο μέσον της εικόνας αναπαριστά την βαθμονομημένη φάση που χρησιμοποιήθηκε για τον προσδιορισμό του CSH στις πάστες. Οι σειρές κατακόρυφων γραμμών στο κάτω μέρος της εικόνας αντιστοιχούν στις κρυσταλλογραφικές έδρες των φάσεων.

Τα αποτελέσματα της ποσοτικής ορυκτολογικής ανάλυσης των παστών χρησιμοποιήθηκαν στον υπολογισμό του συνολικού βαθμού αντίδρασης (B.A.) του τσιμέντου σε κάθε ηλικία συντήρησης (Πίνακας 4.28).

	P-RF	P-RD	P-CS	P-RH
Ηλικία συντήρησης (ημέρες)	Βαθμ	ιός αντίδραα	σης (%)	
2	45,9	46,3	48,3	44,3
7	48,1	50,7	49,9	47,8
28	58,9	62,5	64,4	63,0
90	68,7	68,7	70,9	66,8
365	76,3	79,4	78,9	74,5

Πίνακας 4.28: Βαθμός αντίδρασης των τσιμέντων ανά ηλικία συντήρησης

Ο υπολογισμός έγινε με αναγωγή κάθε φορά του συνόλου των συγκεντρώσεων των άνυδρων φάσεων στις πάστες, στις αρχικές συγκεντρώσεις των αντίστοιχων άνυδρων τσιμέντων λαμβάνοντας υπόψη την ποσότητα νερού της ανάμιξης. Η υπολογιζόμενη ορυκτολογική σύσταση των άνυδρων τσιμέντων, δίνεται στον Πίνακα 4.29.

Πίνακας 4.29: Ποσοτική ορυκτολογική σύσταση των τσιμέντων που χρησιμοποιήθηκαν στην κατασκευή των παστών

	C-RF	C-RD	C-CS	C-RH		
Φάση	Περιεκτικότητα κ.β. (%)					
Αλίτης	57.6	56.3	57.4	53.9		
Βελίτης	7.8	8.8	8.1	15.0		
C ₃ Α κυβ.	3.0	3.1	3.0	3.5		
$C_3A op\theta$.	8.6	9.4	8.4	8.4		
Φερρίτης	10.8	10.1	10.3	10.7		
Ελ. Ασβέστιο	2.9	2.1	3.4	0.6		
Περίκλαστο	0.9	1.0	0.8	0.6		
Χαλαζίας	0.2	0.6	0.1	0.1		
Γύψος	3.4	3.4	3.4	3.4		
Ανυδρίτης	2.3	2.2	2.3	2.3		
Ασβεστίτης	0.3	0.3	0.3	0.3		
Πορτλανδίτης	1.6	2.3	1.8	0.4		
Δολομίτης	0.4	0.4	0.4	0.5		
Αρκανίτης	0.1	0.0	0.0	0.0		
Αφθιταλίτης	0.0	0.0	0.1	0.2		
Μαγνησίτης	0.1	0.1	0.1	0.1		
Σύνολο	100.0	100.1	100.1	100.0		

4.6.4 Συζήτηση αποτελεσμάτων

4.6.4.1 Υπολογισμός του χημικά συνδεδεμένου νερού των προϊόντων ενυδάτωσης

Οι μεταβολή του χημικά συνδεδεμένου νερού (Wn) των παστών, σε συνάρτηση με την ηλικία συντήρησης παρουσιάζεται στο Σχήμα 4.35. Από το γράφημα παρατηρείται ότι η πάστα P-RF με το τσιμέντο αναφοράς παρουσιάζει - με εξαίρεση τις 2 ημέρες – χαμηλότερες τιμές Wn σε σχέση με τις υπόλοιπες πάστες τσιμέντου. Μετά τις 90 ημέρες, τόσο η πάστα P-RF όσο και η P-CS εμφανίζουν επιβράδυνση του ρυθμού αύξησης του Wn. Οι τιμές Wn στις 365 ημέρες βρέθηκαν ίσες προς 13.5% για την πάστα P-RF έναντι 14.7% της P-CS, 15.9% της P-RD και 16.5% της P-RH.



Ηλικία συντήρησης (Ημέρες) Σχήμα 4.34: Χρονική εξέλιξη του χημικά συνδεδεμένου νερού στις πάστες τσιμέντου

Η χρονική εξέλιξη του δεσμευμένου νερού Wn στις πάστες τσιμέντου παρουσιάζει αναλογία με την χρονική εξέλιξη των αντοχών σε θλίψη των αντίστοιχων τσιμέντων (Παράγραφος 4.5.3, Σχήμα 4.30). Η σύγκριση μεταξύ του Wn και των αντοχών σε θλίψη των κονιαμάτων τσιμέντου (σ_{θλιπτ}) αποτυπώνεται γραφικά στο Σχήμα 4.36.

Όπως παρατηρείται υπάρχει πράγματι συσχέτιση μεταξύ των ανεξάρτητων παραμέτρων Wn και σ_{θλιπτ} των δύο συστημάτων δηλαδή των κονιαμάτων και των παστών. Στην περίπτωση των τσιμέντων C-RF και C-CS η συσχέτιση αυτή δείχνει ότι η παρατηρούμενη επιβράδυνση ενυδάτωσης στις πάστες τσιμέντου μετά τις 90 και έως τις 365 ημέρες, ενδεχομένως οδηγεί σε μικρότερο συνολικό όγκο προϊόντων ενυδάτωσης, με αποτέλεσμα την εμφάνιση χαμηλότερων αντοχών σε σχέση με τα τσιμέντα C-RD και C-RH.

Επομένως, η συμπεριφορά των παστών τσιμέντων χαμηλού λόγου w/c κατά την ενυδάτωση, συνδέεται άμεσα με την εξέλιξη των θλιπτικών αντοχών των αντίστοιχων κονιαμάτων



Σχήμα 4.35: Συσχέτιση μεταξύ των αντοχών σε θλίψη των κονιαμάτων τσιμέντου και του χημικά συνδεδεμένου νερού στις πάστες τσιμέντου.

4.6.4.2 Μελέτη και χαρακτηρισμός των προϊόντων ενυδάτωσης με τη χρήση της μεθόδου XRD/Rietveld

Τα διαγράμματα XRD των ενυδατωμένων τσιμέντων παρουσιάζονται στο Σχήμα 4.37. Τα προϊόντα ενυδάτωσης εμφανίζονται κυρίως στο εύρος γωνίας 2θ μεταξύ 8-19°. Από την σύγκριση των διαγραμμάτων προκύπτει ότι όλα τα τσιμέντα της μελέτης παρουσιάζουν όμοια προϊόντα ενυδάτωσης και με την ίδια σειρά ανάπτυξης στις διάφορες ηλικίες, ενώ ορισμένες διαφορές καταγράφονται στα επίπεδα συγκεντρώσεών τους. Σε όλες τις ηλικίες παρατηρείται εττρινγκίτης – AFt σύμφωνα με την αντίδραση (4), πορτλανδίτης – CH σύμφωνα με τις αντιδράσεις (1), (2) και hydrogarnet - C₃AH₆ που παράγεται μετά την πλήρη κατανάλωση της γύψου, με απ'ευθείας ενυδάτωση της αργιλικής φάσης, σύμφωνα με τις ακόλουθες αντιδράσεις [4–60]:

$C_3A + 21H_2O \rightarrow C_4AH_{13} + C_2AH_8$	(6)
$C_2AH_8 + C_4AH_{13} \rightarrow 2C_3AH_6 + 9 H_2O$	(7)

Η μεταβολή της συγκέντρωσης της αργιλικής φάσης σε σχέση με εκείνης του C₃AH₆ εμφανίζει ιδιαίτερα καλή συσχέτιση (Σχήμα 4.38) Ωστόσο θα πρέπει να ληφθεί υπόψη ότι σηματικό μέρος της αργιλικής φάσης καταναλώνεται επίσης για τον σχηματισμό των φάσεων AFt και AFm.



Σχήμα 4.36: Διαγράμματα XRD των παστών τσιμέντου για το εύρος γωνίας 2θ μεταξύ 8 και 19° και για τις ηλικίες 2, 7, 28, 90 και 365 ημερών όπου απεικονίζονται τα κρυσταλλικά προϊόντα ενυδάτωσης: εττρινγκίτης (AFt), monosulfate (AFm), hydrogarnet (HG) και πορτλανδίτης (CH).



Σχήμα 4.37: Κατανάλωση της αργιλικής φάσης προς δημιουργία C₃AH₆ κατά την ενυδάτωση των τσιμέντων.

Κατά την τυπική διαδικασία της ενυδάτωσης ενός τσιμέντο τύπου CEM I η δημιουργία της φάσης monosulfate - AFm, τοποθετείται χρονικά στα πρώτα 24ωρα της ενυδάτωσης, αμέσως μετά την κατανάλωση της γύψου και σύμφωνα με την αντίδραση (5). Ωστόσο στην προκειμένη περίπτωση, και με βάση τα αποτελέσματα της ορυκτολογικής ανάλυσης, η φάση AFm παρατηρείται ως προϊόν μετά τις 7 ημέρες - δηλαδή στα διαγράμματα XRD των 28 ημερών και έπειτα (Σχήμα 4.37). Η μη αναγνώριση AFm στις πρώτες ηλικίες ενυδάτωσης μπορεί να αποδοθεί στις ιδιαίτερα χαμηλές συγκεντρώσεις της εν λόγω φάσης στις πάστες τσιμέντου κατά τις πρώτες ηλικίες ενυδάτωσης.

Ανάλογη εικόνα εμφανίζεται και κατά την σύγκριση των θερμικών διαγραμμάτων DTA/TG, όπου σε όλες τις περιπτώσεις η χαρακτηριστική ενδόθερμη κορυφή που αποδίδεται στην απώλεια του χημικά συνδεδεμένου νερού του AFm, εμφανίζεται στα διαγράμματα των 28 ημερών και μετά. Η αδυναμία αναγνώρισης της φάσης AFm προέρχεται από το γεγονός ότι η συγκεκριμένη κορυφή βρίσκεται πολύ κοντά σε εκείνη της αφυδάτωσης του CSH, με αποτέλεσμα στις 2 και 7 ημέρες να καλύπτεται από την τελευταία, όπως φαίνεται στο Σχήμα 4.39.



Σχήμα 4.38: Διαγράμματα DTA/TG των παστών τσιμέντου μεταξύ 30-330 °C με την χαρακτηριστική κορυφή που αποδίδεται στην αφυδάτωση της φάσης AFm (βέλος). P-RF (α), P-RD (β), P-CS (γ) και P-RH (δ).

Στο Σχήμα 4.40 παρουσιάζεται η χρονική εξέλιξη του βαθμού αντίδρασης (B.A.) των τσιμέντων στις πάστες κατά την ενυδάτωση. Όπως παρατηρείται, ο ρυθμός αύξησης του B.A. είναι παρόμοιος σε όλες τις περιπτώσεις. Μικρή διαφορά παρατηρείται στην περίπτωση των τσιμέντων με τέφρα εναλλακτικών καυσίμων μεταξύ 7 και 28 ημερών. Στις ηλικίες αυτές, ο ρυθμός αύξησης του B.A. μεταβάλλεται ελαφρώς σε σύγκριση με το τσιμέντο αναφοράς του οποίου ο ρυθμός παραμένει γενικά σταθερός από τις 7 έως τις 365 ημέρες. Όπως προκύπτει από τις τιμές του Πίνακα 4.28 ο B.A. της πάστας αναφοράς P-RF στις 365 ημέρες υπολογίστηκε ίσος προς 76.3%, της P-RD 79.4%, της P-CS 78.9% και της P-RH 74.5%.



-- P-RF -- P-RD -- P-CS -- P-RH

Ηλικία συντήρησης (ημέρες)

Σχήμα 4.39: Χρονική εξέλιξη του βαθμού αντίδρασης των τσιμέντων κατά την ενυδάτωση των αντίστοιχων παστών.

Το Σχήμα 4.41 παρουσιάζει τη σχέση μεταξύ του χημικά δεσμευμένου νερού Wn όπως υπολογίστηκε με την μέθοδο DTA/TG και του βαθμού αντίδρασης των τσιμέντων όπως υπολογίστηκε με την μέθοδο XRD/Rietveld. Όπως παρατηρείται υπάρχει αρκετά καλή συμφωνία μεταξύ των δύο ανεξάρτητων μεθόδων.

Η χρονική εξέλιξη των συγκεντρώσεων των άνυδρων φάσεων καθώς και των προϊόντων ενυδάτωσης αναπαρίσταται γραφικά στο Σχήμα 4.42 (α) έως (η).



Σχήμα 4.40: Σχέση μεταξύ του βαθμού αντίδρασης του τσιμέντου στις πάστες όπως υπολογίστηκε με την μέθοδο XRD/Rietveld και του χημικά συνδεδεμένου νερού (Wn) όπως υπολογίστηκε με την μέθοδο DTA/TG.



Σχήμα 4.41 Απομένουσες ποσότητες άνυδρων φάσεων του κλίνκερ και χρονική εξέλιξη των προϊόντων ενυδάτωσης στις πάστες τσιμέντου. P-RF (α,β), P-RD (γ,δ), P-CS (ε,στ) και P-RH (ζ,η).

Κεφάλαιο 4 - Βιβλιογραφία

- [4-1] M. Schneider, M. Romer, M. Tschudin, H. Bolio, Sustainable cement production-present and future, Cement and Concrete Research 41 (2011) 642-650.
- [4-2] Trezza, M.A., Scianb, A.N. (2005). Waste fuels: their effect on Portland cement clinker. Cement and Concrete Research, Vol. 35 (3), 438-444.
- [4-3] Rietveld, H.M., (1969). A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. J. Appl. Crystallogr., vol. 2, 65-71.
- [4-4] Bhatty, Javed I.; Miller, F.MacGregor; and Kosmatka, Steven H.; editors, Innovations in Portland Cement Manufacturing, CD400, Portland Cement Association, Skokie, Illinois, U.S.A., 2004
- [4-5] Lea, F. M., and Parker, T.W., Paper No. 16, Building Research Technology, HMSO, London, England, 1935.
- [4-6] Handoo, S. K., "Thermoanalytical Techniques," Progress in Cement and Concrete: Modernization and Technology Upgrading in Cement Plants, Eds. Ghosh S.N. and Kumar, K., Akademia Books International, New Delhi, India, Vol. 5, 1999, pages 126-153.
- [4-7] Ramachandran, V.S., Paroli, Ralph M., Beaudoin, James J. and Delgado, Ana H. Handbook of thermal analysis of Construction Materials, Noyes Publication, William Andrew Publishing, New York, 2002, pp.77-89.
- [4-8] Hofmanner, F., "Microstructure of Portland Cement Clinker", "Holderbank" Management and Consulting, printed by Rhentaler Druckerei und Verlag AG, Switzerland, 1975
- [4-9] Quitcatt, W. (1963) Die phasenumbildungsvorgange beim Zement-Klinkerbrennen aus Rohmehlen mit Brantkalk, Kalkhydrat-Kalksteinkomponentre und ihre Bedeutung fur den technischen Brennprozess. Dissertation Clausthal.
- [4-10] Alsop, P. A.; Chen, H.; Chin-Fatt, A. L.; Jackura, A. J.; McCabe, M. I.; and Tseng, H. H., Cement Plant Operations Handbook, Tradeship Publications, Ltd., Surrey, U.K., 2001.
- [4-11] H.F.W. Taylor, Cement Chemistry, 2nd Ed., Thomas Telford, 1997.
- [4-12] I. Maki, K. Kato, Phase identification of alite in Portland cement clinker, Cem. Concr. Res. 12 (1982) 93–100.
- [4-13] International Centre for Diffraction Data (ICDD), Powder Diffraction File (PDF-2) release 2006.
- [4-14] Nishi, F., Takeuchi, Y., The rhombohedral structure of tricalcium silicate at 1200 degrees C, Z. Kristallogr. 168 (1984) 197–212.
- [4-15] Mumme, W.G., Hill, R.J., Hill, Bushnell-Wye, G., Segnit, E.R. Rietveld crystal structure refinements, crystal chemistry and calculated powder diffraction data for the polymorphs of dicalcium silicate and related phases, N. Jb. Miner. Abh. 169 (1995) 35–68.

- [4-16] Mondal, P., Jeffery, J.W. The crystal structure of tricalcium aluminate, Ca3Al2O6, Acta Cryst. B 31 (1975) 689–697.
- [4-17] Takeuchi, Y., Nishi, F., Crystal-chemical characterization of the 3CaO.Al₂O₃-Na₂O solid solution series, "Zeitschrift fur Kristollographie 152, (1980), pp. 259-307.
- [4-18] Colville, A.A., Geller, S. The crystal structure of brownmillerite, Ca2FeAlO5, Acta Cryst. B 27 (1971) 2311–2315.
- [4-19] Huang, Q, Chmaissem, O., Caponi, J.J., Chaillout, C., Marezio, M., Tholence, J.L., Santoro, A. (1994). Neutron powder diffraction study of the crystal structure of HgBa₂Ca₄ Cu₅O₁₂+δ at room temperature and at 10 K, Phys. C 227, 1–9.
- [4-20] Taylor, D., Thermal expansion data. I. binary oxides with the sodium chloride and wurtzite structure, M O, Trans. J. Brit. Ceram. Soc. 83 (1984) 5–9.
- [4-21] Jorgensen, J.D., Compression mechanisms in alpha-quartz structures SiO2 and GeO2, J. Appl. Phys. 49 (1978) 5473–5478.
- [4-22] J.A. McGinnety, Redetermination of the structures of potassium sulphate and potassium chromate: the effect of electrostatic crystal forces upon observed bond lengths, Acta Cryst. B 28 (1972) 2845–2852
- [4-23] K. Okada, J. Ossaka, Structures of potassium sodium sulphate and tripotassium sodium disulphate, Acta Cryst. B 24 (1980) 919–921.
- [4-24] Petch, H.E., The hydrogen positions in portlandite, Ca(OH)₂, as indicated by the electron distribution, Acta Cryst. 14 (1961) 950–957.
- [4-25] Scarlett, N. V. Y. and Madsen, I. C., (2001). On-line X-ray diffraction for quantitative phase analysis: Application in the Portland cement industry. Powder Diffraction, vol. 16, 71-80.
- [4-26] De la Torre, A.G., Cabeza, A., Calvente, A., Bruque, S. and Aranda, M.A.G., (2001). Full phase analysis of Portland clinker by penetrating synchrotron powder diffraction. Anal. Chem., vol. 73, 151-156.
- [4-27] R.A. Young, Introduction to the Rietveld method, in: R.A. Young (Ed.), TheRietveld method, IUCr Monographs on crystallography, 5, Oxford Univ. Press, 2002, pp. 1–38.
- [4-28] Hahn, T., Eysel, W., Woermann, E. Proc. 5th Int. Synp. Chem Cements, Tokyo (1958)
- [4-29] De la Torre, A., N. De Vera, R., Cuberos, A.J.M., Aranda, A.G.M. Crystal structure of low magnesium-content alite: Application to Rietveld quantitative phase analysis. Cement and Concrete Research 38 (2008) 1261–1269
- [4-30] Stephan, D. Plank, J. Influence of Foreign Oxides on Lattice Parameters and Reactivity of Clinker Phases of OPC
- [4-31] Stephan, D., Wistuba, S. Crystal structure refinement and hydration behaviour of doped tricalcium aluminate, Cement and Concrete Research 36 (2006) 2011–2020
- [4-32] Gobbo *et al.*, C₃A polymorphs related to industrial clinker alkalies content, Cement and Concrete Research 34 (2004) 657–664

- [4-33] Ghose, A., Barnes, P., Electron Microprobe Analysis of Portland Cement Clinkers, Cement and Concrete Research 6 (1979) 747
- [4-34] Cumbie, A., Walenta, G., Fulmann, Th., Where is the iron? Clinker microanalysis with XRD Rietveld, optical microscopy/point counting, Bogue and SEM-EDS techniques. Cement and Concrete Research 36 (2006) 1542–1547
- [4-35] Yamaguchi, G. and Uchikawa, H., Untersuchungen tiber die Mischkristalle im System 3CaO'Si02-Na20, Zement-KalkGips, 13: 497-504 (1961).
- [4-36] Nurse, RW., Phase Equilibria and Formation of Portland Cement Minerals, 5th International Symposium on the Chemistry ofCement, Tokyo, yoU: pp. 77-89 (1968).
- [4-37] Regourd, M. and Guinier, A., The Crystal Chemistry of the Constituents of Portland Cement Clinker, 6th International Congress on the Chemistry of Cement, Moscow, pp.I-21162 (1974).
- [4-38] Nikiforov, Yu. V., Zozulya, R.A. and Ivanova, N.M., Role Played by Magnesia in Clinker and Cement Technology,6th International Congress on the Chemistry of Cement, Moscow, pp.I-3114 1-12 (1974).
- [4-39] Gies, A. and Knoefel, D., Influence of Alkalis or the Composition of Belite-rich Cement Clinker and the Technological Properties of the Resulting Cements, Cem. Concr. Res., 16(3): 411-422 (1986).
- [4-40] Swiss Agency for the Environment, Forests and Landscape Documentation Service, Guidelines, Disposal of Wastes in Cement plants, 1998, pp. 12
- [4-41] Shirasaka, T., Kobayashi, K. and Uchikawa, H., Influence of Specified Elements in Wastes on the Texture and Elemental Distribution in Four Major Clinker Minerals, JCA Proceedings of Cement & Concrete, 45 (1995).
- [4-42] Krishnan, N.A, Gore, V.K, Khadllkar, S.A, Hargave, R. V., Page, C.R. and Chatterjee, AK, Trace Element Balances in Kiln System of a Few Indian Cement Plants, 9th International Congress on the Chemistry of Cement, New Delhi, vol.II: pp. 67-73 (1992).
- [4-43] Kolovos, K, Tsivilis, S, Kakali, G., The effect of foreign ions on the reactivity of the CaO-SiO₂-Al₂O₃-Fe₂O₃ system Part II: Cations, Cement and Concrete Research 32 (2002) 463-469
- [4-44] Yamagouchi, G., Takagi, S. The Analysis of Portland Cement Clinker. V-ISCC, Vol.1 (1968) 181-218
- [4-45] Schwiete, H.E., Kroenert, W., Deckert, K. Existenzbereiche und Stabilisierung von Hochtemperatumodificationen des Dicalciumsilikats. ZKG 9 (1968), 359-366
- [4-46] Lehmann, H.,Niesel, K., Thormann, P., Die Stabilisitaten des dicalciumsilikats. TIZ 93 (1968), 285-288
- [4-47] Le Saout, G., Kocaba, V., Scrivener, K., Application of the Rietveld method to the analysis of anhydrous cement. Cement and Concrete Research 41 (2011) 133–148

- [4-48] Sarkar, S.L., Roy, D. M. Quantitative Phase Delineation of four american clinkers by SEM-EDS.
- [4-49] Stutzman, P., Scanning electron microscopy imaging of hydraulic cement microstructure. Cement & Concrete Composites 26 (2004) 957–966
- [4-50] Tokyay, M., Effect of chemical composition of clinker on grinding energy requirement, Cement and Concrete Research 29 (1999) 531–535
- [4-51] Taylor, H. F. W., Portland Cement: Hydration Products, J. Edn. Mod. Materials, Sci. & Eng., 3:429–449 (1981)
- [4-52] Damidot, D., Lothenbach, B., Herfort, D., Glasser, F.P. Thermodynamics and cement science, Cement and Concrete Research 41 (2011) 679–695
- [4-53] Stein, H. N., and Stevels, J., Influence of Silica on Hydration of 3CaO•SiO₂, J. App. Chem., 14:338–346 (1964)
- [4-54] El-Jazairi, B. and Illston, J. M. "A Simultaneous Semi-Isothermal Method of Thermogravimetry and Derivative Thermogravimetry and Its Application to Cement Pastes," Cement and Concrete Research, Vol. 7, 1977, pages 247-257.
- [4-55] Hoshino, S., Yamada, K., Hirao, H. XRD/Rietveld Analysis of the Hydration and Strength Development of Slag and and Limestone Blended Cement, J. Adv. Con. Tech. pp. 357-367
- [4-56] Scarlett, N. V. Y. and Madsen, Ian C. , Quantification of phases with partial or no known crystal structures, Powder Diffr., Vol. 21, No. 4, December 2006, pp. 278-284
- [4-57] Amin A. Hanhan, "Influence of the SO₃ Content of Cement on the Durability and Strength of Concrete Exposed to Sodium Sulfate Environment". Thesis, Dept. of Civil and Environmental Engineering, College of Engineering, University of South Florida November 2004
Παράρτημα Α2

A2-1. Ορισμοί και τύποι υπολογισμού των δεικτών σύνθεσης φαρίνας
Δείκτης κορεσμού σε ασβέστιο (Lime Saturation Factor - LSF) - Αποτελεί το μέτρο του βαθμού μετατροπής των οξειδίων των Si, Al, Fe στα αντίστοιχα

υψηλότερης βασικότητας - ασβεστιτικά τους συστατικά.

LSF = % CaO / (2.8* %SiO₂ + 1.18* %Al₂O₃ + 0.65 * %Fe₂O₃)

• Πυριτικός δείκτης (Silica Ratio - SR) - Μετρείται ως ο λόγος του οξειδίου του πυριτίου προς το άθροισμα των οξειδίων του αργιλίου και του σιδήρου. SR = $\% SiO_2 / (\% Al_2O_3 + \% Fe_2O_3)$

• Δείκτης αργιλίου (A/F Ratio - AR) - Μετρείται ως ο λόγος του οξειδίου του αργιλίου προς το οξείδιο του σιδήρου. A/F = % Al₂O₃ / % Fe₂O₃

A2-2. Υπολογισμός βάρους εναλλακτικών καυσίμων και της ποσότητας τέφρας αυτών για την 100% θερμιδική υποκατάσταση συμβατικών από εναλλακτικά καύσιμα στα μίγματα της μελέτης

1. Υπολογισμός θερμιδικά ισοδύναμων ποσοτήτων καυσίμων

Αρχικά ελήφθησαν τα ακόλουθα ποσοτικά βιομηχανικά δεδομένα από μονάδα παραγωγής τσιμέντου με προ-ασβεστοποίηση, που αφορούσαν σε:

- Ποσότητα και τροφοδοσία φαρίνας στον περιστροφικό κλίβανο: 340t/h
- Ποσότητες τροφοδοσίας, είδος και αναλογία καυσίμων στον κύριο καυστήρα και στον ασβεστοποιητή: 12.3 t/h λιθάνθρακα στον ασβεστοποιητή, 11.0t/h πετ κοκ στον κυρίως καυστήρα

 Συνολική παρεχόμενη θερμότητα από τα καύσιμα: 194251 MJ/100 t φαρίνας ή 1,94 G J/t φαρίνας.

Υλικό	Τροφοδοσία (t/h)	Υγρασία (%)	ΚΘΔ επί ξηρού (J/g)	Τέφρα επί ξηρού (%)	MJ/100t ως έχει	Τέφρα στη φαρίνα (%)	Ως έχει καύσιμο στη φαρίνα (%)	Ξηρό καύσιμο στη φαρίνα (%)
Φαρίνα	340							
Λιθάνθρακας Π/Α	12.3	10.94	29317	9.82	93489	0,36	3.62	3,22
Πετ-κοκ ΚΚ	11.0	6.82	33603	0.99	100762	0.03	3.24	3.01
Συνολική απαι	τούμενη Θ.Δ. (J	/ g φαρίνας		194251				

Πίνακας Α2-5.1: Βιομηχανικά δεδομένα

Π/Α: Προ-ασβεστοποιητής, ΚΚ: κύριος καυστήρας

Στη συνέχεια επιλέχθηκαν αντίστοιχα καύσιμα και επιμερίστηκαν οι ποσότητές σύμφωνα με:

- την αναλογία χρήσης στον περιστροφικό κλίβανο,
- την περιεχόμενη υγρασία και την θερμογόνο δύναμή τους (Θ.Δ)

την τιμή – στόχο των 194251 MJ/t φαρίνας

Από τις ποσότητες των καυσίμων και το περιεχόμενό τους σε τέφρα, υπολογίστηκαν οι ποσότητες τέφρας για την κατασκευή των μιγμάτων (Πίνακας A4-5.1).

	Τροφοδοσία (t/h)	Υγρασία (%)	ΚΘΔ επί ξηρού (J/g)	Τέφρα επί ξηρού (%)	MJ/100 t ως έχει	Τέφρα στη φαρίνα (%)	Ως ἑχει καὑσιμο στη φαρἱνα (%)	Ξηρό καύσιμο στη φαρίνα (%)
Στελέχη βαμβακιού	35.3	6.91	20260	5.24	194251	0.54	10.39	9.67
RDF	58.4	37.86	19678	11.8	194251	2.03	17.19	10,68
Λιθάνθρακας	24,0	8.21	30201	9.9	194251	0.70	7.06	6.48
Φλοιοί Ρυζιού	45,0	8.85	16334	16.2	194251	2.14	13,24	12.07

Πίνακας Α2-5.2: Βήματα υπολογισμού ποσοτήτων τέφρας για τα εργαστηριακά μίγματα

Για τα εναλλακτικά καύσιμα, υπολογίστηκε - λαμβάνοντας κάθε φορά υπόψη το ποσοστό υγρασίας και την Θ.Δ. του ΕΚ - η ποσότητα που απαιτείται ώστε να αντικατασταθούν κατά 100% σε θερμιδική βάση το σύνολο του πετ κοκ και του λιθάνθρακα (Πίνακας A4-5.2). Οι ποσότητες τέφρας που υπολογίστηκαν κατά αυτό τον τρόπο ανήχθησαν σε βάρος φαρίνας ίσο προς 3kg και συνοψίζονται στον Πίνακα A4-5.3.

Πίνακας Α2-5.3: Ποσότητες τέφρας καυσίμων και (%) κ.β. σύσταση μιγμάτων

Μίγμα	RM-RF	RM-RD	RM-CS	RM-RH
Φαρίνα (Kg)	3	3	3	3
Τέφρα λιθάνθρακα (g)	10.65			
Τέφρα pet соке (g)	0.96			
Τέφρα RDF (g)		60.48		
Τέφρα στελεχών βάμβακος (g)			16.35	
Τέφρα φλοιών ρυζιού (g)				64.35
%κ.β. Σύσταση				
Σύνολο τέφρας (g)	11,61	60,84	16,35	64,35
Σύνολο μίγματος (g)	3011,61	3060,84	3016,35	3064,35
% Τέφρα	0,39	1,99	0,54	2,10
% Φαρίνα	99,61	98,01	99,46	97,90

A2-3. Υπολογισμός δυνητικού (%) ποσοστού υγρής φάσης σε θερμοκρασία κλινκροποίησης (1450 °C) και του Παράγοντα Εψησιμότητας - Burnability Factor -BF.

Δυνητικό ποσοστό υγρής φάσης: υπολογίζεται σε LOI-free βάση

% Liquid = $2.95 \text{ Al}_2\text{O}_3 + 2.25 \text{ Fe}_2\text{O}_3$.

Παράγοντας Εψησιμότητας: ΠΕ=LSF + 10SR - 3 (MgO+αλκάλια)

A2-4. Δείκτες υπολογισμού δυνητικής (%) ορυκτολογικής σύστασης του κλίνκερ κατά Bogue

Δυνητικό περιεχόμενο πυριτικού τριασβεστίου - C₃S.

 $%C_{3}S = 4.071(%CaO) - 7.600(%SiO_{2}) - 6.718(%Al_{2}O_{3}) - 1.43(%Fe_{2}O_{3})$

• Δυνητικό περιεχόμενο πυριτικού διασβεστίου - C₂S. $%C_2S = 2.867(\%SiO_2) - 0.754(\%C_3S)$

• Δυνητικό περιεχόμενο αργιλικού τριασβεστίου - C₃A. $%C_3A = 2.650(%Al_2O_3) - 1.692(%Fe_2O_3)$

• Δυνητικό περιεχόμενο σιδηραργιλικού τέτρασβεστίου - C₄AF. $%C_4AF = 3.043(\%Fe_2O_3)$

A2-5. Διαδικασία βαθμονόμησης συσκευής θερμοβαρυτικής ανάλυσης για τον υπολογισμό της θεωρητικής απαιτούμενης ενέργειας (Θ.Α.Ε) παραγωγής κλίνκερ

1. Περιγραφή

Για την βαθμονόμηση της συσκευής ακολουθήθηκε η διαδικασία, σύμφωνα με τις οδηγίες και τις προδιαγραφές του κατασκευαστή (SETARAM) της συσκευής και με την χρήση των πρότυπων υλικών που περιλαμβάνονταν στο συνοδευτικό κιτ βαθμονόμησης. Χρησιμοποιήθηκε επιπλέον καθαρός ασβεστόλιθος 99.995%- Aldrich (Πίνακας A4-5.4).

Πίνακας A2-5.4: Χαρακτηριστικά των υλικών και προδιαγραφές διεξαγωγής πειραμάτων βαθμονόμησης της συσκευής DTA/DS-TGA

Δείγμα	Σημείο τήξης (°C)	Ενθαλπία τήξης (J/g)	Δειγ/ρέας	Ατμόσφαιρα φοούρνου	Ροή αερίου (ml/min)	Ρυθμός ανόδου θερμ/σίας (°C/min)	Αρ. κύκλων τήξης
Aluminium (Al)	660,3	401,0	Alu 100 µl	Air	4	10	2
Silver (Ag)	961,8	104,8	Alu 100 µl	Air	4	10	2
Gold (Au)	1064,2	64,5	Alu 100 µl	Air	4	10	2
Nickel (Ni)	1455,0	300,0	Alu 100 µl*	Ar	4	10	2

Τα βήματα της διαδικασίας παρουσιάζονται ακολούθως:

1. Ζύγιση ποσότητας δείγματος και τοποθέτηση στον δειγματοφορέα.

2. Τοποθέτηση του δείγματος στον μικροζυγό της συσκευής μαζί με πανομοιότυπο κενό δειγματοφορέα.

3. Σχεδιασμός του προγράμματος θέρμανσης του υλικού σύμφωνα με την θερμοκρασία τήξης (Σχήμα . Για κάθε υλικό (εκτός του ασβεστόλιθου για τον οποίο έγιναν δύο ξεχωριστά πειράματα) σχεδιάστηκαν δύο κύκλοι θέρμανσης και ψύξης, και στην βαθμονόμηση χρησιμοποιήθηκε ο μέσος όρος του κάθε ζεύγους τιμών.

4. Εκτέλεση του πειράματος.

5. Τα δεδομένα που συλλέγονται μπορούν να χρησιμοποιηθούν τόσο για βαθμονόμηση της ενθαλπίας, όσο και για διόρθωση της θερμοκρασίας, εφόσον όμως στην τελευταία περίπτωση – οι διαφορές μεταξύ θεωρητικών και πειραματικών τιμών θερμοκρασίας είναι μεγαλύτερες από 1°C.





Σχήμα A2-5.1: Θερμοκρασιακά γραφήματα των υλικών βαθμονόμησης. Αλουμίνιο (α), Νικέλιο (β), Άργυρος (γ), Χρυσός (δ), καθαρός ασβεστόλιθος (ε).

2. Διόρθωση Θερμοκρασίας

Σε διάγραμμα ροής θερμότητας σε συνάρτηση με την θερμοκρασία μετρείται η θερμοκρασία του σημείου έναρξης της τήξης "onset point" (°C) και συγκρίνεται με την θεωρητική τιμή. Ο Πίνακας A4-5.5 παρουσιάζει την παραπάνω σύγκριση, από όπου προκύπτει ότι σε κάθε περίπτωση η διαφορά μεταξύ των δύο τιμών είναι μικρότερη από 1°C, επομένως και σύμφωνα με τις προδιαγραφές του κατασκευαστή (SETARAM) δεν κρίθηκε απαραίτητο να γίνει διόρθωση της συσκευής ως προς αυτή την θερμοκρασία. Το Σχήμα A4-5.2 παρουσιάζει γραφικά τις παραπάνω μετρήσεις.

Υλικό	Onset point temp Teim (°C)	Real melting point - Tfi (°C)	Διόρθωση θερμοκρασίας dTi=Teim-Tfi (ºC)
Aluminium (Al)	660,1	660,3	-0,16
Silver (Ag)	961,0	961,8	-0,80
Gold (Au)	1064,8	1064,2	0,60
Nickel (Ni)	1455,0	1455,0	0,00
Во		0,00	-3,22
B1		0,0033	0,00

Πίνακας Α2-5.5: Διαφορές μεταξύ θεωρητικών και πειραματικών σημείων τήξης



Σχήμα A2-5.2: Συσχετισμός μεταξύ θεωρητικών και πειραματικών θερμοκρασιών των σημείων τήξης για Al, Ag, Au και Ni.

4. Βαθμονόμηση ενθαλπίας

Από τα διαγράμματα θερμικής ροής σε συνάρτηση με την θερμοκρασία και τον χρόνο, μετρείται το εμβαδό – Si (μV*sec) της ενδόθερμης κορυφής που σχηματίζεται κατά την τήξη του υλικού και συγκρίνεται με την θεωρητικά απαιτούμενη ενέργεια (Hi) διορθωμένη ως προς την μάζα (mi) του δείγματος που δίνεται από το γινόμενο Hi*mi (Σχήμα A4-5.3).

Τέλος υπολογίζεται ο συντελεστής βαθμονόμησης (Ki) ως το πηλίκο Hi*mi/Si (Σχήμα A4-5.4).

Η επίδραση της ποσότητας ενός υλικού στην βαθμονόμηση, διερευνήθηκε με την επανάληψη του πειράματος τήξης του χρυσού με δύο διαφορετικές ποσότητες, 0.0449 και 0.0670 mg αντίστοιχα.

Τα βήματα υπολογισμού των παραπάνω ποσοτήτων συνοψίζονται στον Πίνακα Α4-5.6.

Υλικό	Onset point temp Teim (°C)	Fusion Heat Content - Hi (J/g)	Sample mass - mi (g)	Fusion peak area - Si (µV.s)	Hi*mi (Energy, J)	Calibration coefficient - Ki (µV/W)
Aluminium (Al)	660,3	401,0	0,0502	3974,6	20,1	197,43
Silver (Ag)	961,8	104,8	0,0478	1205,8	5,0	240,67
Gold (Au)	1064,2	64,5	0,0449	589,5	2,9	203,70
Gold (Au)_2	1063,6	64,5	0,0670	1069,2	4,3	247,41
CaCO3 (Aldrich 99,995%)	755,2	1740,0	0,0207	8349,0	36,0	231,80

Πίνακας Α2-5.6: Πίνακας μετρήσεων με τα υπολογιστικά βήματα της καμπύλης βαθμονόμησης.



Σχήμα A2-5.3: Καμπύλη βαθμονόμησης ενθαλπίας, όπου φαίνονται οι συντελεστές μετατροπής της ποσότητας μV*s σε Joule.



Σχήμα A2-5.4: Σχέση που αποδεικνύει ότι ο συντελεστής βαθμονόμησης είναι ουσιαστικά ανεξάρτητος από την θερμοκρασία

A2-6. Μέτρηση μεγέθους κρυστάλλων αλίτη και βελίτη (Crystal Size Distribution-CSD)

Η μέτρηση των κρυστάλλων αλίτη και βελίτη πραγματοποιείται με την χρήση οπτικού μικροσκοπίου σε ρύθμιση προσπίπτοντος ανακλώμενου φωτός σε στιλπνές τομές (δοκίμια) του κλίνκερ.

Η τομή τοποθετείται στην περιστρεφόμενη τράπεζα του οπτικού μικροσκοπίου το οποίο είναι εξοπλισμένο με ψηφιακή κάμερα υψηλής ανάλυσης και μονάδα ηλεκτρονικού υπολογιστή με εγκατεστημένο και βαθμονομημένο με βάση την κλίμακα του μικροσκοπίου - λογισμικό ανάλυσης εικόνων.

1. Μέτρηση μεγέθους κρυστάλλων αλίτη.

Γίνεται επιλογή 30 διαφορετικών περιοχών του δείγματος οι οποίες φωτογραφίζονται. Οι περιοχές έχουν την έκταση περίπου 20 κρυστάλλων. Οι φωτογραφίες εισάγονται στο λογισμικό όπου μετρούνται περίπου 20χ30=600 κρύσταλλοι. Το μέγεθος των κρυστάλλων του αλίτη επηρεάζεται άμεσα από την θερμοκρασία έψησης-όσο πιο υψηλή τόσο μεγαλύτερο το μέγεθος.

Με την χρήση κατάλληλου λογισμικού (MS Excel) γίνεται ο υπολογισμός του μέσου μεγέθους και χαρακτηριστικών διαμέτρων D25, D50, D75.

Ως Dx, όπου χ=25,50 και 75, ορίζεται το ποσοστό του πλήθους κρυστάλλων το οποίο έχει τιμή διαμέτρου ίση ή μικρότερη από το Dx. Έτσι π.χ. D75=32μm, δηλώνει ότι το 75% των κρυστάλλων που μετρήθηκαν έχει μέγεθος μικρότερο ή ίσο με 32μm.

2. Μέτρηση μεγέθους κρυστάλλων βελίτη

Διεξάγεται όμοια με εκείνη του αλίτη, αλλά σε σύνολο 300 κρυστάλλων καθότι το εύρος του μεγέθους του βελίτη είναι σημαντικά πιο μικρό από εκείνο του αλίτη. Το μέγεθος του βελίτη επηρεάζεται από τον χρόνο έψησης, δηλαδή τον χρόνο παραμονής σε θερμοκρασία 1450°C.

Α2-7. Εμπειρικός δείκτης αλεστικότητας S75

Η αλεστικότητα (grindability) του κλίνκερ εξαρτάται από διάφορες παραμέτρους, οι κυριότερες από τις οποίες είναι:

• Ο λόγος αλίτη/βελίτη: όσο υψηλότερος τόσο καλύτερη η αλεστικότητα

 Το μέγεθος του αλίτη: όσο μικρότερο το μέγεθος, τόσο καλύτερη η αλεστικότητα

 Οι συγκεντρώσεις του βελίτη: όσο πιο μεγάλες και πολλές είναι, τόσο περισσότερο επιβαρύνουν την αλεστικότητα.

 Ο ρυθμός ψύξης στο ψυγείο ο οποίος έχει αντίκτυπο στην κρυστάλλωση της υγρής φάσης και στην καταπόνηση των κρυστάλλων του αλίτη και του πιο εύθραυστου, βελίτη.

Οι τελευταίες δύο παράμετροι είναι δύσκολο να ποσοτικοποιηθούν και για αυτόν τον λόγο, ο δείκτης αλεστικότητας (S75) υπολογίζεται λαμβάνοντας υπόψη το περιεχόμενο και το μέγεθος των κρυστάλλων αλίτη και βελίτη όπως φαίνεται στην ακόλουθη σχέση:

Ο συγκεκριμένος δείκτης σχετίζεται άμεσα με την αλεστικότητα του κλίνκερ όπως αυτή μετρείται σε εργαστηριακό μύλο άλεσης BB10. Οσο υψηλότερη η τιμή του S75, τόσο καλύτερη η αλεστικότητα του κλίνκερ. Για δείκτη<1,5, θεωρούμε την αλεστικότητα «κακή», ενώ για τιμή επάνω από 2, θεωρούμε την αλεστικότητα ως κατάλληλη.

A2-8. Προσδιορισμός Ελευθέρας Ασβέστου με τη μέθοδο της Συμπλοκομετρίας

Η μέθοδος βασίζεται στη τιτλοδότηση διαλύματος με Ε.D.Τ.Α μετά από διάλυση σε αιθυλενογλυκόλη.

Η ελευθέρα άσβεστος (f.CaO) αντιστοιχεί στο άθροισμα των ελεύθερων CaO και Ca(OH)₂, που εκφράζονται σαν το ποσοστό του CaO στο δείγμα.

Βήματα μεθόδου

1. Προετοιμασία δείγματος

Γίνεται επιμελής λειοτρίβηση του δείγματος ώστε να εξασφαλιστεί η κατά το δυνατό σωστή έκθεση των κόκκων της ελευθέρας ασβέστου, οι οποίοι συχνά περικλείονται σε κρυστάλλους C₃S στο τσιμέντο.

Το κλίνκερ θραύεται σε κοκκομετρία < 3,15 mm, διαιρείται και στο τέλος λειοτριβείται ώστε να διέρχεται το 100% από τα 150μm.

2. Διαλυτοποίηση του δείγματος

Ζυγίζονται 2,00 ± 0,01g δείγματος (W sample) και μεταφέρονται σε ένα στεγνό ποτήρι ζέσεως των 100-mL. Προστίθενται 25-mL αιθυλενογλυκόλης. Το ποτήρι ζέσεως καλύπτεται με μία ύαλο ωρολογίου και ακολουθεί ανάμιξη με έναν μαγνητικό αναδευτήρα για 30 δευτερόλεπτα για να επιτευχθεί ομογενοποίηση. Το ποτήρι ζέσεως τοποθετείται σε κλίβανο στους 110 οC για 10 λεπτά, απομακρύνεται από το κλίβανο, ακολουθεί ανάδευση με το μαγνητικό αναδευτήρα για 30 δευτερόλεπτα και τοποθετείται ξανά στο κλίβανο για άλλα 10 λεπτά μέχρι την τελική χώνεψη. Στη συνέχεια απομακρύνεται από το κλίβανο και ακολουθεί ανάδευση για 30 δευτερόλεπτα ποι το κλίβανο για άλλα 10 λεπτά μέχρι την τελική χώνεψη. Στη συνέχεια απομακρύνεται από το κλίβανο και ακολουθεί ανάδευση για ακόμη 30 δευτερόλεπτα πριν τη διήθηση.

3. Διήθηση του δείγματος

Η διήθηση γίνεται σέ γυάλινο ηθμό με αντλία κενού σε μια φιάλη Buchner των 500-mL, η οποία περιέχει 200-mL απιονισμένου νερού, 5-mL HCl 1+1 και μερικές σταγόνες από τον δείκτη πορτοκαλόχρουν του μεθυλίου.

Το ποτήρι ζέσεως, η ύαλος ωρολογίου και ο μαγνητικός αναδευτήρας ξεπλένονται με απόλυτη αιθυλική αλκοόλη (χρησιμοποιούνται περίπου 50mL για 3 πλυσίματα) για να συλλεχθεί όλη η διαλυμένη ελευθέρα άσβεστος.

4. Προσθήκη των αντιδραστηρίων και τιτλοδότηση με EDTA

Πριν την τιτλοδότηση προστίθενται στό διήθημα:

• 4-mL αμμωνίας 28%

15-mL τριαιθανολαμίνης 1+2

Διάλυμα NaOH 2N μέχρι pH = 13 ± 0,5

Αν το pH είναι > 13,5 η αλλαγή του χρώματος δεν είναι πολύ καθαρή.

Av το pH είναι < 12,5 η συμπλοκοποίηση του MgO από το EDTA θα έχει σαν συνέπεια υπερεκτίμηση τής περιεχομένης CaO.

Αν το pH δεν μπορεί να ρυθμισθεί ο έλεγχος επαναλαμβάνεται μέ μειωμένη ποσότητα HCl που προστίθεται κατά τη διήθηση του δείγματος.

• Στη συνέχεια προστίθεται το αντιδραστήριο Patton & Reeder's μέχρι να εμφανιστεί ένα καθαρό ροζ-βιολετί χρώμα.

- Γίνεται προσεκτική τιτλοδότηση με EDTA μέχρι το χρώμα να αλλάξει από ροζ σε σταθερό τυρκουάζ και καταγράφεται η ποσότητα (mL) του EDTA που προστέθηκε (VEDTA).
- Υπολογισμός τής περιεκτικότητας τού δείγματος σε fCaO

% fCaO =
$$\frac{CC_{EDTA} \times V_{EDTA} \times 56.08 \times 100}{W_{sample} \times 1000}$$

Όπου :

% fCaO = το ποσοστό της ελευθέρας ασβέστου στο δείγμα CCEDT = η συγκέντρωση του EDTA σε mol/L Wsample = το βάρος του δείγματος σε g VEDTA = τα ml του EDTA που προστέθηκαν 56,08 = μοριακό βάρος του CaCO3 εκφραζόμενο σε g/mol 1000 = 1000mL/L

Πίνακας Α2-9.1: Εύρος στοιχειακών αναλύσεων κρυστάλλων αλίτη										
	SiO ₂	$\overline{Al_2O_3}$	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	TiO ₂		
Κλίνκερ			$\sum t$	υγκέντρο	ատղ (%)					
KK-RF	26,77	2,60		68,50	2,13					
KK-RF	24,60	2,16		71,06	2,18					
KK-RF	23,10	1,88		73,06	1,96					
KK-RF	28,49	2,41		66,66	0,79	0,63	1,03			
KK-RF	24,06	2,60		71,27	2,07					
KK-RF	27,67	2,62		69,71						
KK-RF	23,43	0,77	0,84	73,84	1,12					
KK-RF	24,22	0,91	0,90	72,79	1,18					
KK-RD	25,10	2,72		70,14	2,04					
KK-RD	24,72	2,97		70,32	1,99					
KK-RD	23,37	2,77		72,28	1,58					
KK-RD	26,54	3,02		68,77	1,67					
KK-CS	23,96	2,48	1,26	69,88	2,42					
KK-CS	23,62	3,18		70,99	1,61		0,59			
KK-CS	24,53	2,50		71,18	1,79					
KK-CS	22,69	3,20		72,35	1,76					
KK-CS	21,97	1,31		73,95	1,68		1,10			
KK-CS	24,31	1,00		73,15	1,54					
KK-CS	22,73	1,26		75,08	0,93					
KK-CS	22,51	1,07	2,10	71,73	1,43			1,16		
KK-RH	27,31	2,54	1,79	65,52	1,64	0,60	0,61			
KK-RH	25,45	2,97		69,60	1,98					
KK-RH	22,53	1,17	1,28	73,77	1,25					
KK-RH	24,14	1,02		72,99	1,84					
KK-RH	23,60	0,94	2,06	71,82	1,59					

A2-9. Στοιχειακές αναλύσεις EDAX στους κρυστάλλους των κυρίων φάσεων του κλίνκερ

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	TiO ₂
Κλίνκερ	0101		Σ	υγκέντρα	ພວຖ (%)		- 1120	
KK-RF	33,63	2,41		61,76	1,34		0,85	
KK-RF	32,71	2,72		62,81	1,53		0,22	
KK-RF	29,62	2,20		65,50	2,68			
KK-RD	32,97	2,58		63,22	1,22			
KK-CS	32,85	2,48		63,42	1,24			
KK-CS	33,28	2,24		61,68	1,18	1,61		
KK-RH	31,66	3,17	2,52	59,38	1,20	0,78	1,29	
KK-RH	32,97	2,53		61,33	1,09	1,00	1,08	
KK-RH	31,00	1,81		65,99				1,20

Πίνακας Α2-9.2: Εύρος στοιχειακών αναλύσεων κρυστάλλων βελίτη

Πίνακας Α2-9.3: Εύρος στοιχειακών αναλύσεων κρυστάλλων φερρίτη

	SiO ₂	Al_2O_3	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	TiO ₂	Mn_2O_3	P_2O_5	
Κλίνκερ		Συγκέντρωση (%)									
KK-RF	5 <i>,</i> 15	23,46	11,52	49,09	5,38	2,60	1,66		1,12		
KK-RF	4,30	21,10	13,98	54,64	3,27	1,33			1,37		
KK-RF	4,49	19,01	12,18	53,23	7,77	2,02			1,29		
KK-RD	5,87	17,96	15,92	52,57	4,90	0,72	0,00		1,49	0,58	
KK-CS	6,35	21,07	14,08	46,95	5,41	2,71	1,83	1,60			
KK-CS	4,83	18,09	17,26	52,04	4,60	0,91		2,26			
KK-CS	5,42	15,62	17,90	53,04	4,00	0,71	0,43	2,89			
KK-RH	4,61	17,89	19,13	52,88	3,13	0,60		1,76			
KK-RH	6,45	18,84	17,38	49,70	4,65		0,56	2,42			
KK-RH	5,08	18,03	17,85	52,79	3,69			2,55			

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	TiO ₂
Κλίνκερ			Σι	ογκέντρα	օտ (%)			
KK-RF	11,31	16,13	14,92	53,13	3,62		0,89	
KK-RF	10,91	15,74	12,74	56,53	4,07			
KK-RF	15,93	16,66	6,56	58,18	2,68			
KK-RF	11,53	16,46	12,19	54,72	4,01		1,09	
KK-RF	8,96	17,59	14,83	54,78	3,82			
KK-RF	9,65	16,91	13,58	51,62	4,85	0,82	0,53	2,05
KK-RF	8,38	20,86	15,71	51,13	3,92			
KK-RF	9,77	20,05	16,45	50,21	3,52			
KK-RF	12,89	13,96	8,30	45,37	19,48			
KK-RF	14,13	17,97	7,89	50,01	6,17	2,01	1,82	
KK-RF	11,24	15,70	13,69	55,51	3,87			
KK-RF	13,05	20,10	5,91	39,03	14,15	4,69	3,06	
KK-RD	8,85	19,15	15,17	51,14	3,94		0,38	1,38
KK-RD	10,84	22,24	13,37	46,97	3,21	1,31	2,05	
KK-RD	10,14	24,49	8,97	50,07	2,08	1,81	2,44	
KK-RD	13,74	28,32	3,82	36,89	10,97	2,71	3,56	
KK-RD	12,27	13,31	13,87	54,37	4,24			1,94
KK-RD	11,86	14,71	15,31	52,52	3,64		0,75	1,20
KK-RD	12,37	17,19	12,62	54,49	3,33			
KK-RD	11,35	14,46	7,48	45,90	18,11	1,00	1,70	
KK-CS	10,66	16,50	13,12	55,42	3,92		0,39	
KK-CS	12,27	18,86	10,17	44,64	14,05			
KK-CS	11,41	17,40	12,70	54,98	3,50			
KK-CS	14,85	16,02	5,76	41,37	18,29	2,22	1,48	
KK-CS	10,72	16,47	15,32	53,22	4,27			
KK-CS	11,81	16,54	11,95	55,68	1,79	1,38	0,86	
KK-RH	11,30	15,53	14,67	51,67	4,16	0,88	0,66	1,12
KK-RH	13,91	13,37	10,08	49,96	11,18	0,61	0,91	
KK-RH	13,43	20,52	7,76	49,74	3,33	3,28	1,94	
KK-RH	11,50	16,84	15,17	51,32	4,20		0,98	
KK-RH	12,81	16,41	13,90	52,01	3,97		0,90	

Πίνακας Α2-9.4: Εύρος στοιχειακών αναλύσεων κρυστάλλων υγρής φάσης

					Κύρια	ι Συσ	τατικά				Δευτερεύοντα
Τυπος	Ονομασια	K	S	D	Р	Q	V	W	Т	L	Συστατικά
				Г	`σιμέντα Ρ	ortlar	nd*				
CEM I	I	95-100	-	-	-	-	-	-	-	-	0-5
				Σύνθ	ετα Τσιμέν	ντα Ρο	ortland				
	II/A-S	80-94	6-20	-	-	-	-	-	-	-	0-5
	II/B-S	65-79	21-35	-	-	-	-	-	-	-	0-5
	II/A-D	90-94	-	6-10	-	-	-	-	-	-	0-5
	II/A-P	80-90	-	-	6-20	-	-	-	-	-	0-5
	II/B-P	65-79	-	-	21-35	-	-	-	-	-	0-5
	II/A-Q	80-94	-	-	-	-	-	-	-	-	0-5
	II/B-Q	65-79	-	-	-	-	-	-	-	-	0-5
	II/A-V	80-94	-	-	-	-	6-20	-	-	-	0-5
CEM II	II/B-V	65-79	-	-	-	-	21-35	-	-	-	0-5
	II/A-W	80-94	-	-	-	-	-	6-20	-	-	0-5
	II/B-W	65-79	-	-	-	-	-	21-35	-	-	0-5
	II/A-T	80-94	-	-	-	-	-	-	6-20	-	0-5
	II/B-T	65-79	-	-	-	-	-	-	21-35	-	0-5
	II/A-L	80-94	-	-	-	-	-	-	-	6-20	0-5
	II/B-L	65-79	-	-	-	-	-	-	-	21-35	0-5
	II/A-M	80-94					6-20				0-5
	II/B-M	65-79					21-35				0-5
					Σκωριοτσ	πμέντ	α				
	II/A	35-64	36-65	-	-	-	-	-	-	-	0-5
CEM III	II/B	20-34	66-80	-	-	-	-	-	-	-	0-5
	II/C	5-19	81-95	-	-	-	-	-	-	-	0-5
				П	οζολανικά	Τσιμ	έντα				
CEMIN	IV/A	65-89	-		11-3	5		-	-	-	0-5
CEW IV	UV/B 45-64 - 36-55					-	0-5				
	Σύνθετα Τσιμέντα										
CEM V	V/A	40-64	18-30	-		16-30)	-	-	-	0-5
	V/B	20-39	31-50	-		31-50)	-	-	-	0-5

Πίνακας Α2-9.5: Τύποι τσιμέντων σύμφωνα με το Ευρωπαϊκό Πρότυπο ΕΝ197-1

*Κ: Κλίνκερ, S: Σκωρία Υψικαμίνων, PQ: Ποζολανικά Υλικά, VW: Ιπτάμενες Τέφρες, T: Burnt Shale, L: Ασβεστόλιθος, D: Πυριτική Παιπάλη (Silica), Δευτερεύοντα συστατικά: (Γύψος)

Πίνακας Α2-9.6: Χαρακτηριστικές τιμές μηχανικών και φυσικών απαιτήσεων συμμόρφωσης τσιμέντων του ΕΝ197-1

Κλάση	Θλ	ιπτική αντο	οχή (MPa)	Αρχικό χρόνος Πήξης	Διόγκωση	
αντοχών	Πρώιμες	αντοχές	Μακροχρόνιες Αντοχές		min	mm
	2 ημ.	7 ημ.	28 r	ημ		
32,5 L ^a	-	≥ 12.0				
32.5 N	-	≥16.0	≥ 32.5 ≤ 52.5		≥ 75	
32.5 R	≥ 10.0	-				
42.5 L ^a	-	≥16.0				
42.5 N	≥10.0	-	≥ 42.5	≤ 62.5	≥ 60	≤ 10.0
42.5 R	≥ 12.0	-				
52.5 L ^a	≥10.0	-				
52.5 N	≥ 20.0	-	≥ 52.5 -		≥45	
52.5 R	≥ 30.0	-				
^a Αφορά μό	νο στα τσιμ	ιέντα τύπου				

5 Σύνοψη συμπερασμάτων

Στην παράγραφο αυτή συνοψίζονται τα επί μέρους συμπεράσματα τα οποία εξήχθησαν από την συζήτηση των αποτελεσμάτων που προηγήθηκε στις προηγούμενες παραγράφους κατά την εργαστηριακή μελέτη παραγωγής εργαστηριακών κλίνκερ και τσιμέντου με ενεργειακή υποκατάσταση έως και 100% των συμβατικών - από εναλλακτικά καύσιμα-ΕΚ.

Η παράθεση των συμπερασμάτων της μελέτης παρουσιάζεται με την σειρά: μίγματα φαρινών – κλίνκερ - τσιμέντο και μπορούν να συνοψισθούν ως ακολούθως:

Οι συγκεντρώσεις των ιχνοστοιχείων στα μίγματα φαρινών-ΕΚ, παρουσιάζουν περιορισμένες διακυμάνσεις οφειλόμενες στην συνεισφορά των καυσίμων. Όμως, σε όλα τα μίγματα οι συγκεντρώσεις παραμένουν χαμηλές, μέσα στα προβλεπόμενα όρια των κανονισμών, επιτρέποντας, επομένως, την χρήση των συγκεκριμένων αποβλήτων ως εναλλακτικών καυσίμων στην παραγωγή τσιμέντου.

 Το ισοζύγιο μάζας των ιχνοστοιχείων που πραγματοποιήθηκε με μετρήσεις τους, με την τεχνική ICP-OES, στις φαρίνες και τα αντίστοιχα κλίνκερ, απέδειξε ότι τα ιχνοστοιχεία σε κάθε περίπτωση δεσμεύονται στις φάσεις του κλίνκερ. Ωστόσο η υψηλή περιεκτικότητα Cl ορισμένων ΕΚ όπως του RDF επιδρά στην πτητικότητα των ιχνοστοιχείων αυξάνοντάς την.

Οι διακυμάνσεις των κύριων στοιχείων (Ca, Si, Al, Fe, Mg και αλκαλίων) στην χημική σύσταση των τεφρών ΕΚ, σε συνδυασμό με τα επίπεδα προσθήκης τους στη φαρίνα, επιφέρουν ανάλογες διακυμάνσεις στην συνολική χημική σύσταση κάθε μίγματος φαρίνας. Ως αποτέλεσμα, οι δείκτες LSF, SR και AR των μιγμάτων, μεταβάλλονται επηρεάζοντας τελικά την εψησιμότητά τους. Όπως προκύπτει από τον υπολογισμό του παράγοντα εψησιμότητας (Π.Ε.), σε σχέση με το μίγμα αναφοράς, η χρήση των φλοιών ρυζιού οδηγεί σε σημαντική μείωση της τιμής του Π.Ε., ευνοώντας την εψησιμότητα, η χρήση RDF οδηγεί σε οριακή μείωσή του, ενώ τέλος η τέφρα στελεχών βαμβακιού οδηγεί σε εμφανή αύξηση του Π.Ε.

Η δυνητική εψησιμότητα των μιγμάτων φαρινών επαληθεύτηκε κατά την μελέτη της θερμικής συμπεριφοράς τους με συνδυασμό των τεχνικών DTA/DSC και (TG) και τον υπολογισμό της θεωρητικά απαιτούμενης ενέργειας (Θ.Α.Ε) μετατροπής τους σε κλίνκερ. Η κατάταξη των μιγμάτων κατά αύξουσα τιμή Θ.Α.Ε βρέθηκε να είναι η ακόλουθη:

Mίγμα με φλοιούς ρυζιού (RM-RH, 357.7 kcal/kgcli), μίγμα αναφοράς (RM-RF, 380.3 kcal/kgcli), μίγμα με RDF (RM-RD, 404.0 kcal/kgcli) και μίγμα με στελέχη βαμβακιού (RM-CS, 433.5 kcal/kgcli)

Η χρήση φλοιών ρυζιού, ευνοεί την εψησιμότητα των φαρινών μειώνοντας σημαντικά την απαιτούμενη ενέργεια μετατροπής σε κλίνκερ σε σχέση με την φαρίνα αναφοράς. Η χρήση επομένως του συγκεκριμένου υλικού ενέχει πολλαπλά οφέλη τόσο προς την κατεύθυνση της μείωσης του κόστους καυσίμων, όσο και προς εκείνη της μείωσης εκπομπών μέσω, για παράδειγμα, της μείωσης της μέγιστης θερμοκρασίας έψησης.

Τα κλίνκερ που παρήχθησαν με την προσθήκη εναλλακτικών καυσίμων παρουσιάζουν χαμηλό μοριακό λόγο θειικών προς αλκάλια, λόγω της υψηλής πτητικότητας των θεϊκών. Αυτό οδηγεί σε μη επαρκή δέσμευση των αλκαλίων, με αποτέλεσμα αυτά να ενσωματώνονται στο κρυσταλλικό πλέγμα των κύριων φάσεων του κλίνκερ, αντικαθιστώντας τα ιόντα Ca²⁺. Οι υποκαταστάσεις του ασβεστίου στα κρυσταλλικά πλέγματα των κυρίων φάσεων του κλίνκερ αυξάνουν τα επίπεδα του ελεύθερου ασβεστίου. Παράλληλα, η αντικαταστάσεις αυτές, και κυρίως του Να, στην αργιλική φάση έχει σαν συνέπεια την μετατροπή του συστήματος κρυστάλλωσής της από κυβικό σε ορθορομβικό. Αυτό οδηγεί σε κλίνκερ με υψηλότερο ποσοστό ορθορομβικής αργιλικής φάσης και ελεύθερου ασβεστίου σε σχέση με ένα τυπικό κλίνκερ βιομηχανικής παραγωγής.

Η χημική σύσταση των μιγμάτων φαρίνας – τέφρας εναλλακτικών καυσίμων επιδρά στον όγκο της στοιχειώδους κυψελίδας (Σ.Κ.) των κύριων φάσεων του κλίνκερ. Συγκεκριμένα, η συνδυαστική υποκατάσταση ιόντων Al³⁺, Mg⁺² και Fe³⁺ στο πλέγμα των κρυστάλλων αλίτη προκαλεί μείωση του όγκου της Σ.Κ. Ειδικότερα, η μείωση φαίνεται να είναι αντιστρόφως ανάλογη του λόγου των συγκεντρώσεων MgO/Al₂O₃. Επιλέον, η αυξημένη περιεκτικότητα των κρυστάλλων του αλίτη σε MgO, οδηγεί σε αλίτη τύπου M3 μονοκλινούς κρυστάλλωσης.

Ο όγκος της Σ.Κ. του βελίτη παρουσίασε μικρότερες μεταβολές, που αποδίδεται στην μεγαλύτερη ικανότητα του κρυσταλλικού πλέγματος του βελίτη να αποδέχεται ιόντα ξένων στοιχείων.

Στην περίπτωση του φερρίτη, οι μεταβολές της συγκέντρωσης του Al_2O_3 στα κλίνκερ επιδρούν στο όγκο της Σ.Κ., αυξάνοντάς τον. Αυτό οφείλεται στην φύση του στερεού διαλύματος του φερρίτη, που είναι της μορφής $C_2A_pF_{1-p}$ (0<p<0.7) και το οποίο μεταβάλλεται ανάλογα με τον λόγο των συγκεντρώσεων των οξειδίων Al_2O_3/Fe_2O_3 του κλίνκερ.

Σε ότι αφορά στην επίδραση των χημικής σύστασης των κλίνκερ στην αλεστικότητα, η διερεύνηση των αποτελεσμάτων έδειξε ως κύριες παραμέτρους επίδρασης, το δείκτη SR και το ποσοστό της υγρής φάσης.
 Συγκεκριμένα, με βάση τα παραπάνω, το τσιμέντο με τέφρα φλοιών ρυζιού (C-RH) χαρακτηρίζεται ως το πλέον δυσάλεστο, ενώ το τσιμέντο με τέφρα RDF (C-RD) ως το πλέον ευάλεστο.

 Τα τσιμέντα που παρασκευάσθηκαν με την χρήση τέφρας των εναλλακτικών καυσίμων, έδειξαν αρκετά καλές αντοχές και χρόνους πήξης. Με βάση τις προδιαγραφές του προτύπου ΕΝ197-1 αυτά κατατάσσονται στην κατηγορία CEM Ι.

Οι διαφορές που εντοπίστηκαν μεταξύ των τσιμέντων στις πρώιμες ηλικίες αποδίδονται κατά κύριο λόγο στις διαφορετικές συγκεντρώσεις των διαλυτών αλκαλίων και του αλίτη. Το τσιμέντο που περιείχε τέφρα φλοιών ρυζιού (C-RH) εμφανίζει τις υψηλότερες αντοχές, στις 28, 90 και 365 ημέρες, ως αποτέλεσμα του υψηλότερου περιεχόμενου βελίτη σε σχέση με τα υπόλοιπα.

 Όλα τα τσιμέντα εμφάνισαν τα τυπικά κρυσταλλικά προϊόντα ενυδάτωσης, όπως εττρινγκίτης-AFt, πορτλανδίτης-CH και monosulfate-AFm, καθώς και μη κρυσταλλικό CSH. Η φάση AFm παρατηρείται κυρίως μετά από την ηλικία των 28 ημερών.

Στα προϊόντα ενυδάτωσης όλων των τσιμέντων και σε όλες τις ηλικίες ανιχνεύθηκε η φάση hydrogarnet - Ca₃Al₂(OH)₁₂, ως αποτέλεσμα της απευθείας αντίδρασης της πολύ δραστικής αργιλικής φάσης με το νερό.

Οι τιμές του χημικά δεσμευμένου νερού των παστών σε συνάρτηση με τον χρόνο παρουσιάζουν μια τάση ανάλογη με εκείνη των αντοχών σε θλίψη των κονιαμάτων. Οι πειραματικές μετρήσεις έδειξαν συσχέτιση μεταξύ αυτών των δύο ανεξάρτητων παραμέτρων. Στην περίπτωση των τσιμέντων αναφοράς (C-RF) και του τσιμέντου με στελέχη βαμβακιού (C-CS), η συσχέτιση αυτή δείχνει ότι η παρατηρούμενη επιβράδυνση ενυδάτωσης στις πάστες τσιμέντου μετά τις 90 και έως τις 365 ημέρες, οδηγεί σε μικρότερο συνολικό όγκο προϊόντων ενυδάτωσης, με αποτέλεσμα την εμφάνιση χαμηλότερων αντοχών σε σχέση με τα υπόλοιπα δύο τσιμέντα με RDF (C-RD) και φλοιούς ρυζιού (C-RH).

• Με βάση τον βαθμό αντίδρασης των παστών τσιμέντου στις 365 ημέρες, όπως προσδιορίσθηκε ποσοτικά με την μέθοδο XRD/Rietveld, τα τσιμέντα κατατάσσονται με την ακόλουθη, φθίνουσα σειρά:

Τσιμέντο με RDF (C-RD 79.4%), τσιμέντο με στελέχη βαμβακιού (C-CS 78.9%) τσιμέντο αναφοράς (C-RF, 76.3%) και τσιμέντο με φλοιούς ρυζιού (C-RH 74.5%).

Η σύγκριση μεταξύ του χημικά δεσμευμένου νερού που μετρήθηκε με την μέθοδο DTA/TG και του βαθμού ενυδάτωσης που μετρήθηκε με την μέθοδο XRD/Rietveld έδειξε ότι υπάρχει πολύ καλή συμφωνία μεταξύ των δύο ανεξάρτητων μεθόδων.

 Η συμπεριφορά των παστών τσιμέντων χαμηλού λόγου w/c κατά την ενυδάτωση, συνδέεται άμεσα με την εξέλιξη των θλιπτικών αντοχών των αντίστοιχων κονιαμάτων

• Τα αποτελέσματα που προέκυψαν από την ολοκληρωμένη αυτή μελέτη κατέδειξαν ότι τουλάχιστον τα συγκεκριμένα απόβλητα που διερευνήθηκαν μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως εναλλακτικά καύσιμα για την παραγωγή τσιμέντου εφάμιλλου ποιοτικά με εκείνο που παράγεται με την χρήση

συμβατικών καυσίμων. Ιδιαίτερα στην περίπτωση των φλοιών ρυζιού, διαφαίνονται επιπλέον οφέλη που αφορούν στην δυνατότητα παραγωγής ενός πιο φιλικού περιβαλλοντικά, τσιμέντου με ενισχυμένες μακροχρόνιες αντοχές.

Η εκμετάλλευσή των υλικών αυτών εξασφαλίζει τόσο την εξοικονόμηση φυσικών πόρων, όσο και την ενίσχυση της εθνικής οικονομίας μέσα από την δημιουργία νέων διαδικασιών και εγκαταστάσεων διαχείρισης και επεξεργασίας τους. Ωστόσο, παράγοντες όπως το κόστος μεταφοράς από τους χώρους παραγωγής τους προς τις μονάδες παραγωγής τσιμέντου, η εξασφάλιση επάρκειας, αλλά και τυχόν απαιτούμενες επενδύσεις για την καύση αυτών των υλικών, θα πρέπει να αποτελέσουν αντικείμενο ειδικευμένων μελετών σκοπιμότητας με στόχο τον ακριβή προσδιορισμό του οφέλους και της διαμόρφωσης του κόστος του τελικού προϊόντος.

Βιογραφικό σημείωμα

Ο Ιωάννης Αθ. Καραγιάννης γεννήθηκε στην Αθήνα στις 30 Νοεμβρίου του 1974 όπου και κατοικεί έως σήμερα. Είναι παντρεμένος από το 2006 κι έχει ένα παιδί.

Το 1999 αποφοίτησε από το Τμήμα Γεωλογίας της Σχολής Θετικών Επιστημών του Πανεπιστημίου της Αθήνας, με διπλωματική εργασία στην υλοποίηση Γεωγραφικών Συστημάτων Πληροφοριών (Geographic Information Systems-G.I.S.) με εφαρμογή στη Νήσο Λευκάδα.

Αμέσως μετά την εκπλήρωση των στρατιωτικών του υποχρεώσεων το 2001, ξεκίνησε την επαγγελματική του σταδιοδρομία ως συνεργάτης του Ελληνικού Κέντρου Ερευνών Τσιμέντου-ΕΚΕΤ της ΑΓΕΤ ΗΡΑΚΛΗΣ έχοντας την ευθύνη των δοκιμών σκυροδέματος και οργάνωσης του εργοταξιακού εργαστηρίου ελέγχου ποιότητας του έργου κατασκευής του Ολυμπιακού Χωριού στην Αθήνα.

Το 2002 μετακινήθηκε στο Τμήμα Μικροδομής του ΕΚΕΤ έχοντας την ευθύνη της έρευνας και ανάλυσης πρώτων υλών και προϊόντων των εργοστασίων παραγωγής τσιμέντου και πολλών πελατών της ΑΓΕΤ ΗΡΑΚΛΗΣ. Το 2006 προσελήφθη στο ΕΚΕΤ ως προϊστάμενος του Τμήματος Μικροδομής όπου και παραμένει έως σήμερα.

Κατά την διάρκεια της καριέρας του απέκτησε σημαντική εμπειρία στην ορυκτολογική ανάλυση των πρώτων υλών κλίνκερ και τσιμέντου καθώς και στην ανάλυση εναλλακτικών πρώτων υλών. Παράλληλα ασχολήθηκε εντατικά με την επίλυση προβλημάτων της διεργασίας έψησης της φαρίνας στον περιστροφικό κλίβανο, καθώς και στην αντιμετώπιση προβλημάτων που σχετίζονται με την παραγωγή και ποιότητα του κλίνκερ, του τσιμέντου, των αδρανών και του σκληρυμένου σκυροδέματος.

Έχει δημοσιεύσει εργασία στο επιστημονικό περιοδικό Advances in Cement Research με τίτλο:

• Karagiannis, J, Ftikos, Ch. (2012) Effect of waste ash on clinker phase composition and microstructure, Advances in Cement Research 24 (1)

Έχει συμμετάσχει με ανακοινώσεις στα ακόλουθα διεθνή συνέδρια:

• Z. Tsimpouki, J. Karagiannis, Efficiency of slag in sulfate resistance of cement, XIII Congress on Cement Chemistry, 3-8 July 2011 Madrid, Spain

• J. Karagiannis, Ch. Ftikos and P. Nikolopoulos. The Use of Wastes as Alternative Fuels in Cement Production, Fourth International Conference on Waste Management and the Environment, 2–4 June 2008 Granada, Spain

• J. Karagiannis, Ch. Ftikos, Ch. Effect of Some Alternative Fuels on Clinker Properties, 3rd International Symposium "Sustainability in Cement and Concrete, 21-23 May 2007 Istanbul, Turkey