

ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΤΕΡΝΕΣΙΤΙΚΩΝ ΚΛΙΝΚΕΡ ΑΠΟ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΑ ΠΑΡΑΠΡΟΪΟΝΤΑ. Η ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΩΝ ΠΑΡΑΜΕΤΡΩΝ ΚΛΙΝΚΕΡΟΠΟΙΗΣΗΣ

N. Σταυρουλάκης^{1,2*}, A. Παπαδημητρίου¹, A. Χαρίτου¹, Σ. Αντίοχος³, A. Στρατάκης⁴, I. Καρατάσιος⁵, E. Παυλάτου¹, Σ. Τσίμας¹

¹Σχολή Χημικών Μηχανικών, ΕΜΠ, Αθήνα, Ελλάδα

²ΦΙΝΟΜΠΕΤΟΝ Α.Ε., Χανιά, Κρήτη, Ελλάδα

³Α.Ε. Τσιμέντων ΤΙΤΑΝ, Εργοστάσιο Καμαρίου, Ελλάδα

⁴Σχολή Μηχανικών Ορυκτών Πόρων, Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά, Ελλάδα

⁵Εθνικό Κέντρο Έρευνας Φυσικών Επιστημών «Δημόκριτος», Αθήνα, Ελλάδα

(*n.stavroulakis@outlook.com.gr)

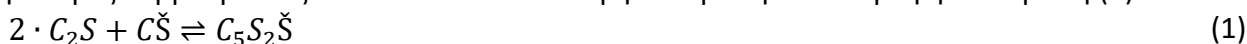
ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στην παρούσα έρευνα εξετάζεται η δυνατότητα αξιοποίησης βιομηχανικών παραπροϊόντων στην παραγωγή ενός θειοαργλικού κλίνκερ με κυρίαρχη ορυκτολογική φάση τον τερνεσίτη. Για το σκοπό αυτό χρησιμοποιήθηκαν μίγματα Ιπτάμενης Τέφρας και Γύψου αποθείωσης (FGD), προερχόμενες από τον ΑΗΣ Μεγαλόπολης, μαζί με ασβεστόλιθο. Εφαρμόστηκαν διαφορετικά σενάρια κλινκεροποίησης και μελετήθηκε η επίδραση των βασικών παραμέτρων κλινκεροποίησης (θερμοκρασία έψησης, χρόνος έψησης και ρυθμός ψύξης) στη σύσταση και τις υδραυλικές ιδιότητες του κλίνκερ.

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Τα βελιτικά-θειοαργλικά κλίνκερ αποτελούν πολλά υποσχόμενες εναλλακτικές του τσιμέντου Portland λόγω των χαμηλών εκπομπών CO₂ κατά την παραγωγική τους διαδικασία. Τέτοια κλίνκερ παράγονται από την έψηση μιγμάτων ασβεστόλιθου, βωξίτη και γύψου σε θερμοκρασίες από 1250 έως 1350°C, οι οποίες είναι κατά 100-200°C μειωμένες σε σχέση με την παραγωγή του κοινού Portland που παράγεται στους 1450°C. Οι φαρίνες των κλίνκερ αυτών εμφανίζουν επίσης χαμηλότερες τιμές του δείκτη κορεσμού σε άσβεστο (LSF), καθώς περιέχουν λιγότερο ασβεστόλιθο, οπότε παρουσιάζουν μειωμένες εκπομπές CO₂ σχετιζόμενες με τις πρώτες ύλες. Τα κλίνκερ αυτά είναι επίσης πιο ευάλεστα απαιτώντας επομένως μειωμένη ενέργεια κατά τη λειοτρίβηση. Η συνολική μείωση των εκπομπών CO₂ που σχετίζονται με την παραγωγή, μπορεί να ξεπεράσει το 25%^[1-4].

Ο τερνεσίτης, C₅S₂Š (σημειογραφία που χρησιμοποιείται στο σύνολο της εργασίας: C=CaO, A=Al₂O₃, S=SiO₂, F=Fe₂O₃, Š=SO₃, H=H₂O) είναι ένα φυσικό ορυκτό που βρέθηκε στο βουνό Ettringer, κοντά στην περιοχή Eifel της Γερμανίας, του οποίου η κρυσταλλική δομή ταυτοποιήθηκε πρωτίστως το 1960 από τους Sundius και Peterson στα τοιχώματα κλιβάνων τσιμέντου, ενώ αργότερα το 1972 ο Pryce αναγνώρισε τον τερνεσίτη σε αποθέσεις στα τοιχώματα κλιβάνου ασβέστη στην περιοχή κοντά στη φλόγα όπου η θερμοκρασία ήταν ~1100°C^[5-7]. Ο τερνεσίτης σχηματίζεται στο θερμοκρασιακό εύρος 900-1180°C από την αντίδραση βελίτη C₂S με ανυδρίτη CŠ (1), ενώ σε υψηλότερες θερμοκρασίες διασπάται εκ νέου σύμφωνα με την αντίστροφη αντίδραση (1)^[7-12]:



Συχνά, ο τερνεσίτης αναφέρεται ως συστατικό των βελιτικών-θειοαργλικών κλίνκερ χωρίς όμως να του προσδίδονται υδραυλικές ιδιότητες^[2,10,13-16]. Πρόσφατα, ωστόσο, ερευνητές του κέντρου τεχνολογίας της Heidelberg cement ανακάλυψαν ότι ως συστατικό των θειοαργλικών κλίνκερ, ο τερνεσίτης μπορεί να έχει υδραυλικές ιδιότητες, προτείνοντας έναν μηχανισμό ενεργοποίησης βασισμένο στην παρουσία διαλυτού ΑΗ₃^[17-20]. Τα τερνεσιτικά-βελιτικά-θειοαργλικά τσιμέντα αποτελούν σημαντικό πεδίο έρευνας για τη βιομηχανία τσιμέντου καθώς θεωρούνται ως πιθανά

και πολλά υποσχόμενα τσιμέντα προς αντικατάσταση του κοινού τσιμέντου Portland ^[9]. Σκοπός της παρούσας έρευνας είναι ο προσδιορισμός των παραμέτρων κλινκεροποίησης που επιδρούν στο σχηματισμό των τερενσιτικών-βελιτικών-θειοαργιλικών κλίνκερ, τη μικροδομή και τη δραστηκότητα τους, μέσω της αξιοποίησης ελληνικών βιομηχανικών παραπροϊόντων.

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Πρώτες ύλες

Η επιλογή των πρώτων υλών (πρωτογενών ή βιομηχανικών παραπροϊόντων) έγινε με γνώμονα την περιεκτικότητα τους σε CaO, SiO₂, Al₂O₃, και SO₃. Για το λόγο αυτό επιλέχθηκε ο ασβεστόλιθος ως πηγή CaO, η Ιπτάμενη τέφρα ως πηγή SiO₂ και Al₂O₃, και ο γύψος FGD ως πηγή SO₃. Η προμήθεια των πρώτων υλών έγινε από το εργοστάσιο της εταιρίας «TITAN» στο Καμάρι Αττικής (Ασβεστόλιθος) και τον ΑΗΣ Μεγαλόπολης (Ιπτάμενη τέφρα και FGD).

Η χημική σύσταση των πρώτων υλών προσδιορίστηκε με τη μέθοδο φθορισμού ακτίνων-Χ (XRF) και τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στον πίνακα 1. Η ορυκτολογική σύσταση προσδιορίστηκε με τη μέθοδο περιθλασιμετρίας ακτίνων-Χ χρησιμοποιώντας ένα μηχάνημα Bruker D-8 Advance σε διαμόρφωση θ-2θ με μονοχρωματική ακτινοβολία CuKα (λ=1.5418 Å) και ανιχνευτή LYNXEYE (1-D) με φίλτρο Ni. Κατά την λήψη των μετρήσεων εφαρμόστηκε συνεχής περιστροφή του δειγματοφορέα. Η ποσοτική ανάλυση πραγματοποιήθηκε με τη μέθοδο Rietveld με την ενσωμάτωση κορούνδιου (Al₂O₃) ως πρότυπο και χρήση του λογισμικού Autoquan v.2.80. Αναλυτικά τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στον πίνακα 2.

Πίνακας 1. Χημική ανάλυση πρώτων υλών, %κ.β.

	Ασβεστόλιθος	Ιπτάμενη Τέφρα	FGD
SiO ₂	2,59	45,46	0,72
Al ₂ O ₃	1,51	20,68	0,44
Fe ₂ O ₃	0,47	9,84	0,07
CaO	51,16	14,39	36,20
MgO	1,03	2,08	0,73
K ₂ O	0,08	1,35	
Na ₂ O		0,3	
SO ₃		3,66	53,25
Α.Π.	42,82	1,45	4,94

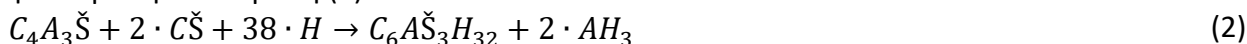
Πίνακας 2. Ορυκτολογική ανάλυση πρώτων υλών, %κ.β.

	Ασβεστόλιθος	Ιπτάμενη τέφρα	FGD
Άμορφο		43	
Ασβεσίτης (CaCO ₃)	95	3	5
Δολομίτης (CaMg(CO ₃) ₂)	4		
Χαλαζίας (SiO ₂)	1	16	1
Ανυδρίτης (CaSO ₄)		6	
Γκελενίτης (C ₂ AS)		5	
Βελίτης (C ₂ S)		4	
Μπραουνμυλλερίτης (C ₄ AF)		2	
Αιματίτης (Fe ₂ O ₃)		2	
Μαγκχεμίτης (Fe ₂ O ₃)		3	
Άστριοι		15	
[(Ca;Na)(Si;Al) ₄ O ₈ , (Na;K)(Si ₃ Al)O ₈]			
Βασσανίτης (CaSO ₄ ·0.5H ₂ O)			91
Γύψος (CaSO ₄)			3
CaO		1	

Σχεδιασμός μίγματος φαρίνας

Οι πρώτες ύλες ξηράνθηκαν και λειοτριβήθηκαν χωριστά προκειμένου να είναι 100% διερχόμενες από κόσκινο 90μm. Για κάθε μίγμα πρώτων υλών (φαρίνα) τα υλικά ζυγίστηκαν χωριστά και ομογενοποιήθηκαν με ξηρή ανάδευση για 60' σε κυλιόμενο κεραμικό μύλο μέσα στον οποίο είχαν προστεθεί σφαίρες από κορούνδιο. Η ολοκλήρωση της διαδικασίας ομογενοποίησης ελέγχθηκε μέσω απώλειας πύρωσης από 3 διαφορετικά σημεία του δοχείου.

Η στοχευόμενη σύσταση του κλίνκερ επιλέχθηκε με γνώμονα τους γελιμίτη ($C_4A_3\check{S}$) και τερνεσίτη ως κυρίαρχες ορυκτολογικές φάσεις σε αυτό. Ειδικότερα, στόχος ήταν ο σχηματισμός ενός κλίνκερ με κυρίαρχη φάση τον Τερνεσίτη και την ύπαρξη του γελιμίτη ως παράγοντα ενεργοποίησης της διαδικασίας ενυδάτωσης του, καθώς κατά την αντίδραση ενυδάτωσης του παράγεται AH_3 σύμφωνα με την αντίδραση (2) [12,15].



Στον πίνακα 3 φαίνεται η επιδιωκόμενη, άμεση και έμμεση, ορυκτολογική σύσταση του τελικού κλίνκερ. Η σύσταση του μίγματος της φαρίνας προέκυψε με αντίστροφο υπολογισμό μέσω των τροποποιημένων εξισώσεων Bogue για το σύστημα οξειδίων C-S-A- \check{S} [21-22] και ήταν Ασβεστόλιθος 48,18%, Ιπτάμενη τέφρα 32,01% και FGD γύψος 19,8%.

Πίνακας 3. Θεωρητική, άμεση και έμμεση, ορυκτολογική σύσταση κλίνκερ κατά Bogue.

Άμεσοι στόχοι	%	Έμμεσοι στόχοι	%
		$C_5S_2\check{S}$	60,0
$C_4A_3\check{S}$	19,0	$C_4A_3\check{S}$	19,0
C_2S	59,0	C_2S	16,0
$C\check{S}$	22,0	$C\check{S}$	5,0
Σύνολο	100,0	Σύνολο	100,0

Κλινκεροποίηση

Το μίγμα της φαρίνας μορφοποιήθηκε σε σφαίρες των 50g με προσθήκη 15% νερού και αφέθηκε για 60 λεπτά εντός κλίβανου ξήρανσης, στους 100°C. Κατόπιν, τοποθετήθηκε σε κάψες πλατίνας και ψήθηκε για 30 και 60 λεπτά σε κλίβανο υψηλών θερμοκρασιών, στους 1150, 1200, 1250 και 1300°C με ρυθμό θέρμανσης 15°C/min, ενώ στη συνέχεια ψύχθηκε με δύο τρόπους: α) με ταχεία ψύξη με ρεύμα αέρος μέχρι θερμοκρασίας περιβάλλοντος και β) με αργή ψύξη μέχρι τους 950°C και κατόπιν ταχεία ψύξη μέχρι θερμοκρασίας περιβάλλοντος. Δεδομένης της χρήσης βιομηχανικών παραπροϊόντων τα οποία περιέχουν υψηλές ποσότητες κρυσταλλικών φάσεων, οι οποίες παραμένουν σταθερές σε θερμοκρασίες έως 1200°C, είναι απαραίτητη η αύξηση της θερμοκρασίας ίσως και πάνω από τους 1250°C προκειμένου να διασπαστούν πλήρως. Στην περίπτωση αυτή η εφαρμογή αργής ψύξης είναι απαραίτητη για τον επανασχηματισμό του τερνεσίτη. Οι συνθήκες κλινκεροποίησης των παραγόμενων κλίνκερ παρουσιάζονται στον πίνακα 4.

Χαρακτηρισμός κλίνκερ

Στους πίνακες 5_α και 5_β παρουσιάζεται το ποσοστό ελευθέρως ασβέστου (fCaO) και η ορυκτολογική σύσταση των παραγόμενων κλίνκερ.

Ενυδάτωση των κλίνκερ και αξιολόγηση της υδραυλικής συμπεριφοράς

Από τα παραγόμενα κλίνκερ επιλέχθηκαν το A1-20/30/F και το B2-25/30/S(30'/950), προκειμένου να μελετηθεί η συμπεριφορά τους σε ενυδάτωση. Τα κλίνκερ αυτά προσεγγίζουν ικανοποιητικά τη θεωρητικά (κατά Bogue) ζητούμενη ορυκτολογική σύσταση, ενώ έχουν παραχθεί με διαφορετική μέθοδο κλινκεροποίησης. Τα συγκεκριμένα κλίνκερ λειοτριβήθηκαν με πλανητικό σφαιρόμυλο σε λεπτότητα Blaine 4200-4500cm²/g και κατόπιν ενυδατώθηκαν με λόγο ν/τ 0,4. Η υδραυλικότητα

των σχηματιζόμενων κλίνκερ εξετάστηκε με τη μέθοδο της ισόθερμου θερμιδομετρίας στους 20°C κάνοντας χρήση θερμιδόμετρου CALMETRIX I-CAL 2000.

Πίνακας 4. Ονομασίες και συνθήκες κλινκεροποίησης των παραγόμενων κλίνκερ

Ονομασία δείγματος	Θερμοκρασία έψησης	Χρόνος έψησης	Ρυθμός ψύξης
A1-20/30/F	1200°C	30 λεπτά	Γρήγορος
A2-20/30/S(30'/950)		30 λεπτά	30' έως τους 950°C μετά γρήγορος
A3-20/60/F		60 λεπτά	Γρήγορος
A4-20/60/S(30'/950)		60 λεπτά	30' έως τους 950°C μετά γρήγορος
B1-25/30/F	1250°C	30 λεπτά	Γρήγορος
B2-25/30/S(30'/950)		30 λεπτά	30' έως τους 950°C μετά γρήγορος
B3-25/60/F		60 λεπτά	Γρήγορος
B4-25/60/S(30'/950)		60 λεπτά	30' έως τους 950°C μετά γρήγορος
C1-30/30/F	1300°C	30 λεπτά	Γρήγορος
C2-30/30/S(30'/950)		30 λεπτά	30' έως τους 950°C μετά γρήγορος
C3-30/30/S(45'/950)		30 λεπτά	45' έως τους 950°C μετά γρήγορος
C4-30/30/S(60'/950)		30 λεπτά	60' έως τους 950°C μετά γρήγορος
C5-30/60/F		60 λεπτά	Γρήγορος
D1-15/30/F	1150°C	30 λεπτά	Γρήγορος
D2-15/60/F		60 λεπτά	Γρήγορος
D3-15/60/S(30'/950)		60 λεπτά	30' έως τους 950°C μετά γρήγορος

Πίνακας 5α. Ορυκτολογική σύσταση και fCaO κλίνκερ παραγόμενων στους 1200 και 1250°C

Ορυκτολογικές φάσεις	A1	A2	A3	A4	Ορυκτολογική σύσταση %			
					B1	B2	B3	B4
C ₅ S ₂ Š	50,0	58,0	46,8	41,3	14,8	43,8	4,2	36,8
C ₄ A ₃ Š-o	4,5	6,2	5,2	4,0	4,9	5,5	5,2	3,9
C ₄ A ₃ Š-cu	8,0	6,2	9,1	6,7	8,6	6,8	9,4	7,9
α-C ₂ S	4,0	2,5	-	5,3	-	1,4	1,0	1,3
β-C ₂ S	15,3	7,4	19,5	22,7	40,7	15,1	57,3	19,7
γ-C ₂ S	-	1,2	-	2,7	-	1,4	-	2,6
C ₄ AF	2,3	-	3,9	1,3	6,2	1,4	4,2	2,6
C ₃ A-cu	-	1,2	2,6	-	3,7	4,1	1,0	3,9
CŠ	4,5	4,9	3,9	2,7	12,3	9,6	10,4	9,2
γ-Fe ₂ O ₃	4,5	3,7	3,9	4,0	3,7	4,1	3,1	3,9
MgO	-	1,2	-	1,3	-	-	1,0	-
C ₂ AS	4,5	4,9	1,3	5,3	1,2	4,1	-	5,3
C ₂ K ₂ Š ₃	2,3	2,5	3,9	2,7	3,7	2,7	-	2,6
fCaO	0,50	0,52	0,36	0,34	0,42	0,40	0,11	0,13

Πίνακας 5β. Ορυκτολογική σύσταση και fCaO κλίνκερ παραγόμενων στους 1300 και 1150°C

Ορυκτολογικές φάσεις	C1	C2	C3	C4	C5	Ορυκτολογική σύσταση %		
						D1	D2	D3
C ₅ S ₂ Š	7,3	4,8	3,8	3,8	-	53,1	60,4	57,1
C ₄ A ₃ Š-o	11,0	6,0	5,1	3,8	9,2	6,1	6,3	4,8
C ₄ A ₃ Š-cu	9,8	9,6	8,9	9,0	8,2	7,1	6,3	6,0
α-C ₂ S	25,6	4,8	43,0	2,6	31,6	3,1	4,0	1,2
β-C ₂ S	20,7	36,1	3,8	39,7	29,6	14,3	7,5	7,1
γ-C ₂ S	-	2,4	-	-	-	-	-	1,2
C ₄ AF	2,4	7,2	6,3	9,0	2,0	2,0	2,1	2,4
C ₃ A-cu	4,9	-	1,3	2,6	5,1	-	-	-
CŠ	12,2	19,3	13,9	16,7	5,1	4,1	4,2	7,1
γ-Fe ₂ O ₃	1,2	3,6	3,8	3,8	1,0	4,1	4,2	3,6
MgO	-	-	-	-	-	-	-	1,2
C ₂ AS	-	2,4	6,3	5,1	2,0	3,1	3,1	4,8
C ₂ K ₂ Š ₃	4,9	3,6	3,8	3,8	6,1	3,1	2,1	3,6
fCaO	0,25	0,22	0,26	0,16	0,08	0,25	0,22	0,40

Κατόπιν εξετάστηκε η ορυκτολογική σύσταση των δειγμάτων με XRD αφού προηγουμένως πραγματοποιήθηκε διακοπή ενυδάτωσης με τη μέθοδο ανταλλαγής διαλυτών.

ΣΧΟΛΙΑΣΜΟΣ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ

Επίδραση των συνθηκών κλινκεροποίησης στην ορυκτολογία

Η θερμοκρασία έψησης παίζει καθοριστικό ρόλο στο σχηματισμό του τερνεσίτη. Είναι φανερό ότι ο τερνεσίτης μπορεί να παραχθεί σε υψηλό ποσοστό με κλινκεροποίηση ενός σταδίου, εφόσον η θερμοκρασία βρίσκεται εντός του θερμοκρασιακού προφίλ σχηματισμού του (950-1200°C), ενώ ήδη από τους 1200°C, για παρατεταμένο χρόνο έψησης, αρχίζει να διασπάται ξανά. Κατά την έψηση στους 1300°C για 60' ο τερνεσίτης διασπάστηκε πλήρως, ενώ για μικρό χρόνο έψησης στους 1300°C παραμένει σε μικρό ποσοστό (7%) στο κλίνκερ. Το ποσοστό του βελίτη στο κλίνκερ είναι επίσης σε άμεση συνάρτηση με τη θερμοκρασία και αντιστρόφως ανάλογο με το ποσοστό του τερνεσίτη στο κλίνκερ, επιβεβαιώνοντας την αντίδραση (1) παραπάνω. Η εφαρμογή ταχείας ψύξης αποτρέπει το σχηματισμό του ασταθούς πολύμορφου γ -C₂S, καθώς δεν εμφανίζεται σε κανένα από τα παραγόμενα κλίνκερ στα οποία εφαρμόστηκε αυτή, ενώ ευνοεί τη σταθεροποίηση του β -C₂S ως κύριο πολύμορφο του βελίτη. Η εφαρμογή αργής ψύξης μέχρι τους 950°C, ωστόσο, επέτρεψε σε κάποιες περιπτώσεις τον επανασχηματισμό του τερνεσίτη σε ικανοποιητικά ποσοστά. Στους 1250°C η συγκέντρωση του αυξήθηκε από 15% σε 44%, όμως κάτι αντίστοιχο δε κατέστη εφικτό στους 1300°C ακόμα και για μεγαλύτερους χρόνους αργής ψύξης (45' και 60'). Ο γελιμίτης σχηματίζεται στην κυβική και ορθορομβική του δομή σε μικρότερο όμως ποσοστό από το επιθυμητό, για τις θερμοκρασίες έως 1250°C. Στους 1300 το ποσοστό σχηματισμού του είναι πολύ κοντά με το θεωρητικό, ενώ φαίνεται ότι η αύξηση της θερμοκρασίας ευνοεί τη σταθεροποίηση της ορθορομβικής δομής έναντι της κυβικής. Ο αργός ρυθμός ψύξης, ακόμα και σε υψηλές θερμοκρασίες, ευνοεί το σχηματισμό της κυβικής δομής σε μεγαλύτερο ποσοστό έναντι της ορθορομβικής.

Σχηματισμός ένυδρων φάσεων κατά την ενυδάτωση 1, 3, 7 και 28 ημερών

Στον πίνακα 6 παρουσιάζεται ο βαθμός κατανάλωσης των ενεργών φάσεων του κλίνκερ και οι ενυδατωμένες φάσεις που σχηματίστηκαν. Παρατηρείται η άμεση κατανάλωση του γελιμίτη και του ανυδρίτη, ήδη από τις πρώτες 24 ώρες ενυδάτωσης, προς σχηματισμό ετριγκίτη.

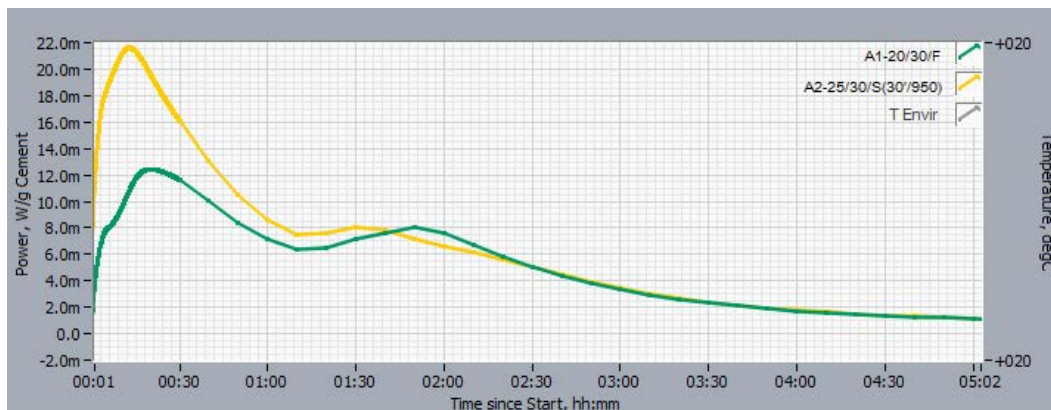
Πίνακας 6. Βαθμός κατανάλωσης των ενεργών ορυκτολογικών φάσεων των κλίνκερ και ποσοστό σχηματιζόμενων ενυδατωμένων φάσεων, μέσω ποσοτικής ανάλυσης Rietveld.

	A1-20/30/F				B2-25/30/S(30'/950)			
	1-ημ.	3-ημ.	7-ημ.	28-ημ.	1-ημ.	3-ημ.	7-ημ.	28-ημ.
Βαθμός κατανάλωσης (%)								
Σ C ₄ A ₃ S̄	100	100	100	100	100	100	100	-
Σ C ₂ S	43	38	27	53	39	39	44	-
C \bar{S}	100	100	100	100	100	100	100	-
C ₅ S ₂ S̄	48	32	30	56	57	61	63	-
Σχηματισμός ενυδατωμένων φάσεων (%)								
Ettringite	16	23	1	1	16	1	1	-
Fe-Ettringite	1	1	22	15	1	15	15	-
AF _m	-	-	-	-	-	-	-	-
C ₂ ASH ₈	-	-	-	-	-	-	-	-
Tobermorite	1	1	-	-	1	-	-	-
Άμορφο	37	17	22	45	46	50	51	-

Ο τερνεσίτης, σε αντίθεση με αναφορές προηγούμενων ερευνών [2,10,13-16] σύμφωνα με τις οποίες είναι υδραυλικά ανενεργός, παρουσιάζει δραστικότητα η οποία αυξάνεται με την εφαρμογή του σύνθετου σεναρίου κλινκεροποίησης. Αποδεικνύεται επίσης ότι στα τερνεσιτικά-βελιτικά-θειοαργιλικά κλίνκερ ο τερνεσίτης παρουσιάζει μεγαλύτερη δραστικότητα έναντι του βελίτη, σε συμφωνία με προηγούμενες έρευνες [18]. Παρατηρείται ωστόσο, παράλληλη ενεργοποίηση και των δύο αυτών φάσεων κάτι που έρχεται σε αντίθεση με προηγούμενες μελέτες που ήθελαν τον τερνεσίτη να μπλοκάρει την ενεργοποίηση του βελίτη, λόγω του υπερκορεσμού του διαλύματος των πόρων σε Si κατά τη διαλυτοποίηση του τερνεσίτη [18].

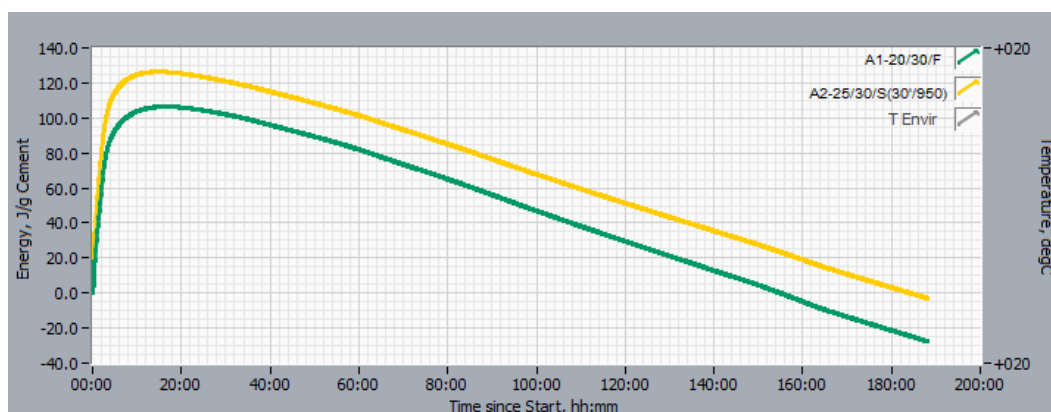
Αξιολόγηση της πορείας ενυδάτωσης

Η ενυδάτωση των κλίνκερ αποκαλύπτει τρεις εξώθερμες κορυφές κατά τις πρώτες 2 ώρες της ενυδάτωσης προσδιορίζοντας τη διαβροχή του κλίνκερ και την πρώιμη ανάπτυξη ετριγκίτη μέσω της διαλυτοποίησης του γελιμίτη και του ανυδρίτη, σύμφωνα με την αντίδραση (2). Οι εξώθερμες κορυφές του κλίνκερ B2 που σχηματίστηκε στους 1250°C ακολουθώντας το σύνθετο προφίλ κλινκεροποίησης, παρουσιάζονται σημαντικά πιο έντονες σε σχέση με αυτές του κλίνκερ A1 που ψήθηκε στους 1200°C και ψύχθηκε γρήγορα. Κατά τη φάση αυτή εκλύεται συνολική θερμότητα περίπου 100 J/g από το κλίνκερ A1 και 125 J/g από το κλίνκερ B2.



Σχήμα 1. Καμπύλη έκλυσης θερμότητας ενυδατωμένων κλίνκερ κατά τις πρώτες ώρες ενυδάτωσης

Ωστόσο, λόγω της πολύ μικρής ποσότητας δείγματος, μελετήθηκε μόνο η πρώιμη ενυδάτωση των κλίνκερ.



Εικόνα 2. Συνολική εκλυόμενη θερμότητα κατά την πρώτη περίοδο ενυδάτωσης των κλίνκερ

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Η παρούσα εργασία εστιάστηκε στην αξιολόγηση της επίδρασης διαφορετικών μεθόδων κλινκεροποίησης στη σύσταση και τις ιδιότητες τερνεσιτικών-βελιτικών-θειοαργιλικών κλίνκερ με

παράλληλη αξιοποίηση ελληνικών βιομηχανικών παραπροϊόντων ως πρώτες ύλες. Ο σχηματισμός τερνεσίτη βρέθηκε να συνδέεται άμεσα με τη μέθοδο κλινκεροποίησης, καθώς και η δομή και η δραστικότητα του τελικού κλίνκερ. Τα κλίνκερ που παράγονται μέσω σύνθετου προφίλ έψησης, υιοθετώντας μια διαδικασία αργής ψύξης ως δεύτερο στάδιο κλινκεροποίησης, παρουσιάζουν πιο ομοιόμορφη κρυσταλλική δομή και αυξημένη δραστικότητα κατά τις πρώτες τουλάχιστον ώρες ενυδάτωσης. Φαίνεται επίσης, ότι ο τερνεσίτης αποτελεί μια δραστική φάση όταν ενυδατώνεται εντός ενός θειοαργλικού συστήματος με αυξημένη δραστικότητα έναντι του βελίτη.

Στη συνέχεια της έρευνας εξετάζονται η ανθεκτικότητα και οι μηχανικές αντοχές των παραπάνω κλίνκερ, αλλά και εναλλακτικά μίγματα φαρινών με στόχο τη βελτιστοποίηση των ιδιοτήτων του κλίνκερ.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] T. Hanein, M.S. Imbabi, F.P. Glasser, M.N. Bannerman, 1st ICGCCM (2016), Los Angeles, USA.
- [2] N. Shermann, J. Beretka, L. Santoro, G.L. Valenti, Cem. Concr. Res. 25 (1995), pp. 113-126.
- [3] E.M. Gartner, Cem. Concr. Res. 34 (2004), pp. 1489-1498.
- [4] J.S. Damtoft, J. Lukasik, D. Herfort, D. Sorrentino, E.M. Gartner, Cem. Concr. Res. 38 (2008), pp. 115-127.
- [5] E. Irran, E. Tillmanns, G. Hentschel, Min. Petrol. 60 (1997), pp. 121-132.
- [6] M.W. Pryce, Min. Mag. 38 (1972), pp. 968-971.
- [7] Y.B. Pliego-Cuervo, F.P. Glasser, Cem. Concr. Res. 8 (1978), pp. 455-460.
- [8] W. Gutt, M.A. Smith, Nature 210 (1966), pp. 408-409.
- [9] T. Hanein, I. Galan, F.P. Glasser, S. Skalamprinos, A. Elhoweris, M.S. Imbabi, M.N. Bannerman, Cem. Concr. Res. 98 (2017), pp. 91-100.
- [10] S. Sahu, Ceramics - Silikáty 98 (1994), pp. 191-200.
- [11] N. Ukrainczyk, N. Franković Mihelj, J. Šipušić, Chem. Biochem. Eng. Q. 27 (2013), pp. 83-93.
- [12] F. Bullerjahn, D. Schmitt, M.B. Haha, Cem. Concr. Res. 59 (2014), pp. 87-95.
- [13] M. Marroccoli, F. Montagnaro, M.L. Pace, A. Telesca, G.L. Valenti, PTSE (2010), Ischia, Italy.
- [14] M. Marroccoli, M.L. Pace, A. Telesca, G.L. Valenti, 2nd ICSCMT (2010), Ancona, Italy.
- [15] S. Skalamprinos, I. Galan, T. Hanein, F. Glasser, J. Therm. Anal. Calorim. (2018), pp. 2345-2359.
- [16] J. Beretka, R. Cioffi, M. Marroccoli, G.L. Valenti, Waste Management 16 (1996), pp. 231-235.
- [17] W. Dienemann, D. Schmitt, M.B. Haha, Cem. Inter. 11 (2013), pp. 100-109.
- [18] F. Bullerjahn, M. Zajac, M.B. Haha, Materials and Structures, 48 (2015), pp. 3895-3911.
- [19] M.B. Haha, F. Bullerjahn, M. Zajac, 14th ICCS (2015), Beijing.
- [20] F. Bullerjahn, D. Schmitt, M.B. Haha, B. Batog, M. Zajac, US 9,073,784 B2, (2015).
- [21] D. Adolfsson, Licentiate thesis, Luleå University of Technology, Dept. of Chem. Eng. and Geosc., (2006).
- [22] J. Strigáč, S. Sahu, M. Lopašovská, R. Ďurovčíková, V. Kovár, J. Majling, Ceramics Silikáty 42 (1998), pp. 90-98.