

**ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΗΣ ΚΟΚΚΟΜΕΤΡΙΑΣ ΣΤΙΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΤΩΝ ΘΕΙΟΜΠΕΛΙΤΙΚΩΝ ΤΣΙΜΕΝΤΩΝ****Δ-Γ. Σ. Στρατιδάκης<sup>1</sup>, Μ. Δ. Καμίτσου<sup>\*, 1, 2</sup>, Α. Χριστογέρου<sup>1, 2</sup>, Γ. Ν. Αγγελόπουλος<sup>1, 2</sup>**<sup>1</sup> Τμήμα Χημικών Μηχανικών, Πανεπιστήμιο Πατρών, Ρίο, Ελλάδα<sup>2</sup> INVALOR: Ερευνητική Υποδομή για την Αξιοποίηση Αποβλήτων και Αειφόρου Διαχείρισης Φυσικών Πόρων, Πανεπιστήμιο Πατρών, Πάτρα, Ελλάδα*(\*m.kamitsou@upatras.gr)***ΠΕΡΙΛΗΨΗ**

Στην παρούσα εργασία μελετώνται και συγκρίνονται χαρακτηριστικά δύο θειομπελιτικών συνθέσεων με διαφορετικές λεπτότητες. Αναλυτικά, μετρήθηκε η κατανομή μεγέθους κόκκων, η συνεκτικότητα, η πήξη, η σταθερότητα όγκου και οι αντοχές για κάθε ένα από τα κλίνκερ. Πραγματοποιήθηκε σύγκριση με τα εμπορικά τσιμέντα τύπου Portland, και συσχέτιση της λεπτότητάς τους με τις ανωτέρω παραμέτρους. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι σε συνθέσεις θειομπελιτικών κλίνκερ με παρόμοια ορυκτολογική σύσταση, σημαντικότερο παράγοντα επιρροής των χρόνων πήξης τους αποτελεί η κατανομή μεγέθους κόκκων τους. Δηλαδή όσο μικρότερη κοκκομετρία έχει ένα τσιμέντο, τόσο μικρότερος είναι και ο χρόνος της αρχής πήξης του τσιμέντου.

**ΕΙΣΑΓΩΓΗ**

Σήμερα περισσότερο από ποτέ, είναι επιτακτική η ανάγκη για νέα οικοδομικά υλικά με χαμηλότερο αποτύπωμα άνθρακα, χαμηλότερη κατανάλωση ενέργειας παραγωγής καθώς και η παραγωγή τους με χρήση παραπροϊόντων. Μια υποσχόμενη λύση, αποτελούν τα θειομπελιτικά τσιμέντα τα οποία απαιτούν θερμοκρασίες έψησης 1280-1350°C, αισθητά μικρότερες από τα συμβατικά τσιμέντα Portland (1450°C). Παράλληλα, η παραγωγή των θειομπελιτικών τσιμέντων ευνοεί τη χρήση παραπροϊόντων (π.χ. γύψου FGD) στη φαρίνα και δεν απαιτεί αλλαγές στην υφιστάμενη παραγωγική διαδικασία της τσιμεντοβιομηχανίας. Μία από τις κύριες διαφορές των θειομπελιτικών από τα τσιμέντα τύπου Portland είναι η αισθητή μείωση της φάσης του αλίτη  $(\text{CaO})_3\text{SiO}_2$ , η αύξηση της φάσης του μπελίτη  $(\text{CaO})_2\text{SiO}_2$  και η δημιουργία μιας νέας κρυσταλλικής φάσης, γνωστής ως γιαλεμίτης  $((\text{CaO})_4(\text{Al}_2\text{O}_3)_3\text{SO}_3)$  ή συστατικό Klein.

**ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ****Προετοιμασία πρώτων υλών**

Οι πρώτες ύλες οι οποίες χρησιμοποιήθηκαν για την παραγωγή θειομπελιτικών τσιμέντων ήταν ο ασβεστόλιθος, ο αργιλικός σχιστόλιθος και η αλούμινα υψηλής καθαρότητας (Υ/Κ,  $\geq 99,9\%$  κ.β.). Επίσης, χρησιμοποιήθηκαν και παραπροϊόντα όπως ο γύψος αποθείωσης καυσαερίων (Flue Gas Desulphurisation, FGD) και κατάλοιπο βωξίτη (Κ.Β.). Το Κ.Β. αποτελεί παραπροϊόν της επεξεργασίας του βωξίτη για την παραγωγή αλούμινας μέσω της διεργασίας Bayer και αποτελεί ένα ικανοποιητικό πρόσθετο για την παραγωγή ειδικών τύπων τσιμέντου, αλλά και τσιμέντων Portland<sup>[1]</sup>. Η προμήθεια της αλούμινας και του κατάλοιπου βωξίτη έγινε από την εταιρεία «Αλουμίνιο της Ελλάδας», ο γύψος FGD από το ΑΗΣ της ΔΕΗ Μεγαλόπολης και ο σχιστόλιθος και ο ασβεστόλιθος από την τσιμεντοβιομηχανία TITAN Α.Ε.. Η ανάλυση των πρώτων υλών έγινε με τη μέθοδο της φθορισμομετρίας ακτινών Χ (XRF) και τα αποτελέσματα φαίνονται στον **Πίνακα 1**. Η προετοιμασία των πρώτων υλών περιλαμβάνει συνοπτικά τις διαδικασίες της ξήρανσης, της άλεσης, της κοσκίνισης και της ανάμειξης του κλάσματος των 90  $\mu\text{m}$  - στην κατάλληλη αναλογία - προς τη δημιουργία φαρίνας προς έψηση και παραγωγή κλίνκερ. Ανάλογα με το επιθυμητό ποσοστό των φάσεων και των βασικών οξειδίων στο παραγόμενο κλίνκερ, καθορίζεται η % κ.β. σύσταση της φαρίνας σε πρώτες ύλες, βάσει των εξισώσεων του Bogue<sup>[2]</sup>. Στη συνέχεια, τα υλικά

αναμειγνύονται ώστε να επιτευχθεί πλήρης ομογενοποίηση, προστίθεται ποσότητα νερού περίπου ίση με το 1/10 του βάρους της φαρίνας και πλάθονται σφαιρίδια (pellets) διαμέτρου 1 cm. Τα σφαιρίδια αφήνονται σε φούρνο στους 100°C για πάνω από 12 ώρες για να απομακρυνθεί πλήρως η υγρασία.

**Πίνακας 1.** Ανάλυση XRF πρώτων υλών για την παραγωγή φαρίνας.

	Συγκέντρωση (% κ.β.)				
	Ασβεστόλιθος	Σχιστόλιθος	Κ.Β.	Γύψος FGD	
SiO <sub>2</sub>	6.25	53.76	8.15	1.52	
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.23	14.71	17.30	0.10	
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.77	6.72	38.10	0.04	
CaO	50.35	6.47	11.80	32.88	
MgO	0.55	3.35	0.21	0.23	
Οξείδια	SO <sub>3</sub>	-	0.24	0.49	43.00
	Na <sub>2</sub> O	0.10	0.77	2.57	-
	K <sub>2</sub> O	0.26	3.48	-	-
	TiO <sub>2</sub>	-	-	5.76	-
	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	-	0.29	-
	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	-	-	0.19	-
	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	-	-	0.14	-
	NiO	-	-	0.097	-
	<b>Απώλειες Πύρωσης</b>	<b>41.00</b>	<b>9.00</b>	<b>7.00</b>	<b>20.74</b>
	<b>ΣΥΝΟΛΟ</b>	<b>100.50</b>	<b>98.51</b>	<b>92.00</b>	<b>98.51</b>

### Διαδικασία Έψησης

Μετά το πέρας της ξήρανσης τα δοκίμια τοποθετούνται σε χρωμομαγνησιακό χωνευτήριο και ψήνονται σε στατικό κλίβανο Nabertherm (HT08/17) με αντιστάσεις Super Kanthal 1800 3/6. Πιο αναλυτικά, για την παραγωγή θειομπελιτικών τσιμέντων, το θερμοκρασιακό προφίλ του κλιβάνου ήταν το εξής:

- Αύξηση της θερμοκρασίας από τους 25°C στους 1000°C σε διάστημα 1 h,
- παραμονή της θερμοκρασίας στους 1000°C για διάστημα 30 min,
- αύξηση της θερμοκρασίας από τους 1000°C στους 1330°C σε διάστημα 40 min και
- παραμονή της θερμοκρασίας στους 1330°C για διάστημα 40 min.

Τα ισοθερμικά βήματα έχουν ως σκοπό την ομοιόμορφη κατανομή της θερμοκρασίας σε όλα τα pellets ώστε να δημιουργηθούν οι επιθυμητές ορυκτολογικές φάσεις. Μετά το πέρας της έψησης, το χωνευτήριο βγαίνει από τον κλίβανο και τα pellets ψύχονται ταχέως με ταυτόχρονη θραύση και αέρα, ώστε να διατηρηθούν οι ορυκτολογικές φάσεις. Τα θραύσματα συλλέγονται και αλέθονται σε πλανητικό σπαστήρα σε χρόνους κατάλληλους για την επίτευξη της εκάστοτε επιθυμητής λεπτότητας και αποθηκεύονται σε φούρνο στους 100 °C μέχρι να χρησιμοποιηθούν σε περαιτέρω πειράματα και δοκιμές.

### Δοκιμές Τσιμέντου

Για την καταλληλότητα των παραγόμενων θειομπελιτικών κλίνκερ, οι ιδιότητές τους θα πρέπει να ελέγχονται με τα πρότυπα που ακολουθούνται και για τα συμβατικά τσιμέντα. Στην παρούσα εργασία, οι δοκιμές που πραγματοποιήθηκαν είναι οι εξής:

- Δοκιμή πήξης – Vicat <sup>[3]</sup> με αναγωγή των ποσοτήτων κλίνκερ/τσιμέντου στα 250g.
- Δοκιμή σταθερότητας όγκου – Le Chatelier. <sup>[3]</sup>

- Δοκιμή λεπτότητας – Blaine. <sup>[3]</sup>
- Κοκκομετρική κατανομή σε συγκεκριμένο Blaine.
- Μέτρηση ελευθέρως ασβέστου  $f(\text{CaO})$ . <sup>[3], [4]</sup>
- Μέτρηση αντοχών (EN 197-1: 2004) με τη διαφορά ότι στα θειομπελιτικά κλίνκερ δεν έγινε προσθήκη γύψου διότι υπήρχε μεγάλο ποσοστό ανυδρίτη στη σύνθεσή τους. <sup>[5]</sup>
- Μέτρηση ειδικού βάρους. <sup>[6]</sup>

Για τον προσδιορισμό του μεγέθους των σωματιδίων με τη μέθοδο των πολλαπλών κόσκινων, μια σειρά από κόσκινα στοιβάζονται το ένα πάνω στο άλλο με σειρά μειούμενου μεγέθους και καταλήγουν σε ένα δοχείο συλλογής. Έπειτα, 100 g κλίνκερ τοποθετούνται στο κόσκινο κορυφής και ακολουθεί κοσκίνιση για περίπου 10 λεπτά. Τέλος, μετριέται η εναπομένουσα μάζα στην επιφάνεια κάθε κόσκινου και υπολογίζεται το ποσοστό επί του συνολικού υλικού ώστε να απεικονιστεί στο **Διάγραμμα 2** κατανομής μεγέθους κόκκων.

### ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

Στην παρούσα εργασία μελετήθηκαν δύο θειομπελιτικές συνθέσεις κλίνκερ με 40 % και 30 % κ.β. μπελίτη, το SB40 και το SB30 αντίστοιχα. Επίσης, μελετήθηκε και το τσιμέντο Portland CEM IV 32.5 N για χάρη σύγκρισης. Στον **Πίνακα 2** παρουσιάζονται οι τιμές ελευθέρως ασβέστου, οι οποίες και μετρήθηκαν εντός επιτρεπτών ορίων<sup>[3], [4]</sup> και υποδηλώνουν τη σωστή έψηση των δειγμάτων. Επίσης, στον **Πίνακα 3** παρουσιάζονται οι ποσοστιαίες ορυκτολογικές φάσεις για τις ίδιες συνθέσεις.

Αρχικά, τα θειομπελιτικά κλίνκερ και το Portland μελετώνται ως προς την κοκκομετρία τους για συγκεκριμένες τιμές Blaine (**Πίνακας 4, Διάγραμμα 1**). Στη συνέχεια, στο **Διάγραμμα 2** παρουσιάζονται οι πειραματικές τιμές των αντοχών των κλίνκερ SB40 και SB30 για δύο διαφορετικές τιμές Blaine, καθώς και οι βιβλιογραφικές τιμές των αντοχών του τσιμέντου 32.5 N.<sup>[7]</sup>

**Πίνακας 2.** Δοκιμή ελευθέρως ασβέστου ( $f(\text{CaO})$ ) για τα κλίνκερ SB40, SB30 και του τσιμέντου Portland 32.5 N.

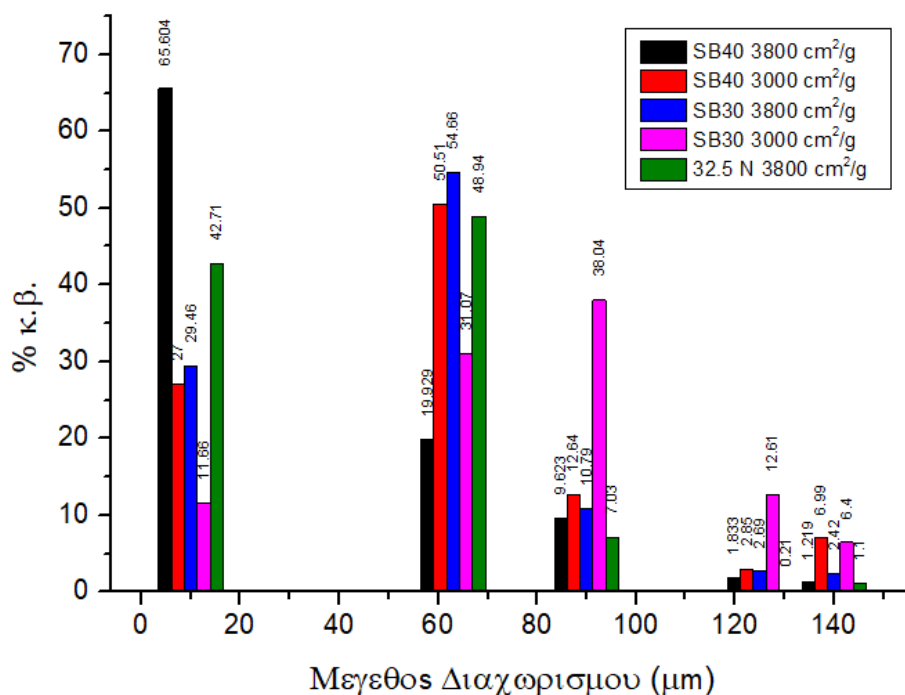
Πείραμα	SB40	SB30	32.5 N
$f(\text{CaO})$	0.31%	0.91%	0.50%

**Πίνακας 3.** Ημιποσοτική ανάλυση QXRD των κύριων ορυκτολογικών φάσεων των κλίνκερ SB40, SB30 και του τσιμέντου Portland 32.5 N.

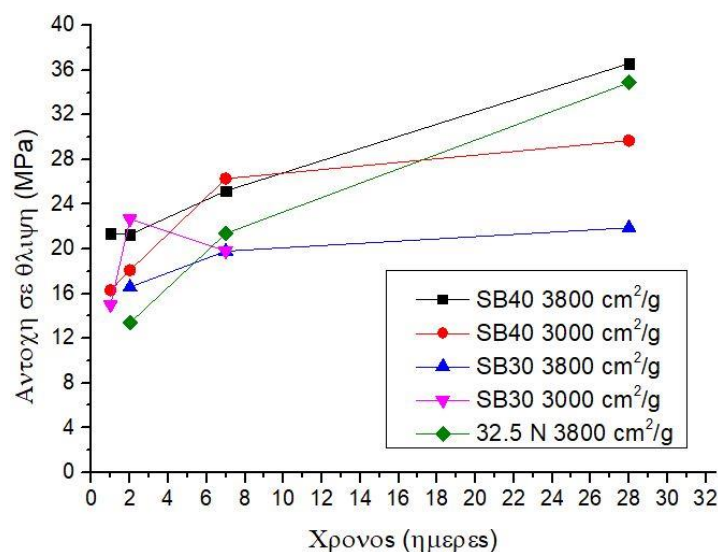
Ορυκτολογική Φάση	Περιεκτικότητα (% κ.β.)		
	SB40	SB30	32.5 N
$\text{C}_3\text{S}$	1.14	2.59	30
$\text{C}_2\text{S}$	40.15	28.45	46
$\text{C}_3\text{A}$	6.99	4.32	5
$\text{C}_4\text{AF}$	1	11.73	13
$\text{Ca}_4\text{Al}_6\text{O}_{12}\text{SO}_4$ (Yeelimite)	37.26	40.44	-
Anhydrite	5.76	7.74	-

**Πίνακας 4.** Κοκκομετρική ανάλυση πειραμάτων SB40 και SB30 για δύο διαφορετικές τιμές Blaine και τσιμέντου Portland 32.5 N.

Πείραμα Κόσκινο	Ποσοστιαία κατανομή (% κ.β.)				
	SB40 3800 cm <sup>2</sup> /g	SB40 3000 cm <sup>2</sup> /g	SB30 3800 cm <sup>2</sup> /g	SB30 3000 cm <sup>2</sup> /g	32.5 N 3800 cm <sup>2</sup> /g
140 μm	1.219	6.990	2.420	6.400	1.100
125 μm	1.833	2.850	2.690	12.610	0.210
90 μm	9.623	12.640	10.790	38.040	7.030
63 μm	19.929	50.510	54.660	31.070	48.940
<63 μm (Δοχείο)	65.604	27.000	29.460	11.660	42.710
Σύνολο	100	100	100	100	100



**Διάγραμμα 1.** Κατανομή μεγέθους κόκκων για τα κλίνκερ SB40 και SB30 για δύο διαφορετικές τιμές Blaine και του τσιμέντου Portland 32.5 N.



**Διάγραμμα 2.** Αντοχές κλίνκερ SB40 και SB30 για δύο διαφορετικές τιμές Blaine και τσιμέντου 32.5 N. [5]

Όσον αφορά τη δοκιμή πήξης (Vicat), έγινε διερεύνηση της δυνατότητας διεξαγωγής της με μικρότερη συνολική μάζα δείγματος στα 250 g (scale down), καθώς η εργαστηριακή παραγωγή δεν ξεπερνούσε τα 1500 g την εβδομάδα. Τα αποτελέσματα της δοκιμής scale down για τον υπολογισμό των χρόνων πήξης των τσιμέντων κρίθηκαν ικανοποιητικά αφού παρατηρήθηκε μικρή επίδραση στους χρόνους πήξης (~15 min διαφορά στις 4 h) σε σύγκριση με τους χρόνους που ορίζονται στο πρότυπο EN 196-3: 1994. Η επίδραση αυτή οφείλεται στο γεγονός ότι μειώνοντας την ποσότητα υλικού μειώνεται και η θερμότητα ενυδάτωσης που εκλύεται κατά την αντίδραση του νερού και του τσιμέντου. Στον **Πίνακα 5** παρουσιάζονται οι χρόνοι πήξης των κλίνκερ SB40 και SB30 και για τις δύο τιμές Blaine (3000 cm<sup>2</sup>/g και 3800 cm<sup>2</sup>/g) και του τσιμέντου Portland 32.5 N στα 3800 cm<sup>2</sup>/g.

**Πίνακας 5.** Χρόνοι πήξης κλίνκερ SB40 και SB30 με δύο διαφορετικές τιμές Blaine, και τσιμέντου Portland 32.5 N.

Πείραμα	SB40	SB40	SB30	SB30	32.5 N
	3800 cm <sup>2</sup> /g	3000 cm <sup>2</sup> /g	3800 cm <sup>2</sup> /g	3000 cm <sup>2</sup> /g	3800 cm <sup>2</sup> /g
Αρχή πήξης (hh:mm:ss)	00:08:30	00:25:30	00:11:20	00:07:30	05:05:40
Τέλος πήξης (hh:mm:ss)	00:13:40	00:32:10	00:19:50	00:18:20	06:25:10

Τέλος, κατά τη δοκιμή σταθερότητας όγκου (Le Chatelier) και ακολουθώντας το πρότυπο EN 196-3 : 1994, εκτιμάται η μεταβολή του όγκου μέσω της μέτρησης της απόστασης των άκρων των ακίδων των μητρών (A-C) και βρίσκεται σύμφωνη με τις τιμές του προτύπου.<sup>[6]</sup>

## ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Η παραπάνω έρευνα οδήγησε σε αρκετά σημαντικά συμπεράσματα όσον αφορά τα θειομπελιτικά κλίνκερ που παράχθηκαν στο εργαστήριο Υλικών και Μεταλλουργίας. Τα βασικότερα από αυτά ήταν τα εξής:

- Άλεση τσιμέντων διαφορετικής σύστασης σε ίδια τιμή λεπτότητας (Blaine) δεν συνεπάγεται παρόμοια κατανομή μεγέθους κόκκων. Δηλαδή μεγαλύτερο ποσοστό μικρότερων κόκκων δεν οδηγούν απαραίτητα σε μικρότερη λεπτότητα.
- Παρατηρείται άμεση εξάρτηση της ενυδάτωσης και των αντοχών από το μέγεθος των κόκκων, δηλαδή μεγαλύτερο ποσοστό μικρών κόκκων οδηγεί σε γρηγορότερη πήξη και μεγαλύτερες αντοχές.
- Μεταξύ θειομπελιτικών κλίνκερ και τσιμέντων Portland, σημαντικότερος παράγοντας επιρροής των χρόνων πήξης τους αποτελεί η ορυκτολογική τους σύσταση και τα πρόσθετα που μπαίνουν στα τσιμέντα Portland.
- Σε συνθέσεις θειομπελιτικών κλίνκερ με ίδια ορυκτολογική σύσταση, οι παρατηρούμενοι χρόνοι πήξης μειώνονται με αύξηση της λεπτότητας, καθώς όσο μικρότεροι οι κόκκοι τόσο γρηγορότερα ενυδατώνονται.
- Μεταξύ θειομπελιτικών κλίνκερ με διαφορετική σύνθεση, σημαντικότερος παράγοντας επιρροής των χρόνων πήξης τους αποτελεί η ορυκτολογική τους σύσταση. Τα θειομπελιτικά κλίνκερ με μεγαλύτερο ποσοστό μπελίτη είναι πιο εύθρυπτα, άρα δημιουργούν μικρότερους κόκκους σε ίδιο Blaine και ενυδατώνονται γρηγορότερα.
- Μεταξύ δύο διαφορετικών συνθέσεων θειομπελιτικών κλίνκερ, μεγαλύτερη διαφορά στη μεταβολή του όγκου (υπό συνθήκες υψηλής θερμοκρασίας και υγρασίας) παρουσιάζει η

σύνθεση με το μεγαλύτερο ποσοστό ελευθέρων οξειδίων του ασβεστίου, τα οποία αντιδρούν άμεσα με το νερό.

## ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Ευχαριστούμε τους διπλωματικούς φοιτητές Στέφανο Μπούρη-Καβέτσο και Γιάννη Κωνσταντίνου για την συμβολή τους στην εξαγωγή μέρους των πειραματικών αποτελεσμάτων. Επίσης, ευχαριστούμε τις εταιρίες «Αλουμίνιο της Ελλάδας» και «TITAN Α.Ε.» για την παροχή πρώτων υλών και τη διευκόλυνση σε ορισμένες δοκιμές.

Η εργασία αυτή υλοποιήθηκε στο πλαίσιο της Πράξης «INVALOR: Ερευνητική Υποδομή για την Αξιοποίηση Αποβλήτων και Αειφόρου Διαχείρισης Φυσικών Πόρων» (MIS 5002495) που εντάσσεται στη Δράση «Ενίσχυση των Υποδομών Έρευνας και Καινοτομίας» και χρηματοδοτείται από το Επιχειρησιακό Πρόγραμμα «Ανταγωνιστικότητα, Επιχειρηματικότητα και Καινοτομία» στο πλαίσιο του ΕΣΠΑ 2014-2020, με τη συγχρηματοδότηση της Ελλάδας και της Ευρωπαϊκής Ένωσης (Ευρωπαϊκό Ταμείο Περιφερειακής Ανάπτυξης).



## ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] Vangelatos I., Angelopoulos G.N., Boufounos D., (2009). *Utilization of ferroalumina as raw material in the production of Ordinary Portland Cement*. Journal of Hazardous Materials(pp 473-478).
- [2] Παπίλας Γ., (2018). *Μελέτη Σύνθεσης Θειομπελιτικών Τσιμέντων*, Πάτρα: Πανεπιστήμιο Πατρών.
- [3] European Committee for Standardization, (1994). EN 196, *Methods of testing cement*.
- [4] Javellana M.P., Jawed I., (1982). *Extraction Of Free Lime In Portland Cement And Clinker By Ethylene Glycol*. Baltimore, Maryland, USA: Martin Marietta Laboratories.
- [5] Iacobescu R.I., Koumpouri D., Pontikes Y., Angelopoulos G.N., (2003). *Synthesis, characterization and properties of calcium ferroaluminate belite cements produced with electric arc furnace steel slag as raw material*, Journal Cement and Concrete Composites (pp 1-8).
- [6] European Committee for Standardization, (2011). EN 197, *Composition, specifications and conformity criteria for common cements*.
- [7] Kumar Mehta P., Monteiro P. J. M., (2006). *Concrete: Microstructure, Properties and Materials*, third ed. Department of Civil and Environmental Engineering University of California at Berkeley: The McGraw-Hill Companies, Inc.