

## **ΑΞΙΟΠΟΙΗΣΗ ΤΗΣ ΣΙΔΗΡΑΛΟΥΜΙΝΑΣ ΣΤΗ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΑ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΤΣΙΜΕΝΤΟΥ**

**Ι. Βαγγελάτος, Ι. Ποντίκης, Γ.Ν. Αγγελόπουλος\***

*Εργαστήριο Υλικών και Μεταλλουργίας, Τμήμα Χημικών Μηχανικών Πανεπιστήμιο Πατρών, 26504,  
Ρίο, \*angel@chemeng.upatras.gr*

**ΠΕΡΙΛΗΨΗ:** Με στόχο την αξιοποίηση της Σιδηραλουμίνας (ΣΑ) στην υπάρχουσα παραγωγική διαδικασία τσιμέντου τύπου Portland, μελετήθηκαν μίγματα αυτής και Α' υλών. Ο σχεδιασμός των μιγμάτων έγινε με βάση τα όρια που θέτουν οι δείκτες LSF, SM, και AM, βάσει των οποίων σχεδιάζονται τα μίγματα φαρίνας στη βιομηχανία. Οι ορυκτολογικές φάσεις του παραγόμενου κλίνκερ προσδιορίστηκαν με αναλύσεις XRF και εφαρμογή των εξισώσεων του Bogue, ενώ η μικροδομή τους εξετάστηκε με οπτική μικροσκοπία. Στο τελικό προϊόν μετρήθηκαν οι φυσικές ιδιότητες όπως η ειδική επιφάνεια, η απαίτηση σε νερό και ο χρόνος πήξης καθώς και οι αντοχές 2, 7 και 28 ημερών. Τα αποτελέσματα δείχνουν ότι η ΣΑ μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως φορέας σιδήρου και αλουμινίου στα μίγματα των Α' υλών σε ποσοστά έως και 4%κβ χωρίς επιπτώσεις στις παραπάνω ιδιότητες του τσιμέντου.

*Λέξεις κλειδιά: ερυθρά ιλύς, σιδηραλουμίνα, τσιμέντο Portland*

# ON THE UTILIZATION OF FERROALUMINA IN THE CEMENT PRODUCTION

**I. Vangelatos, Y. Pontikes, G. N. Angelopoulos\***

*Laboratory of "Materials and Metallurgy", Dept. of Chemical Engineering, University of Patras,  
26504, Rio, \*angel@chemeng.upatras.gr*

**ABSTRACT:** Aiming at the utilization of Ferroalumina (FA) in the production of Portland cement, mixtures of FA and raw materials, typical for cement production, were prepared. The mixture design was based on the limitations imposed by the LSF, AM and SM indexes. The mineralogical composition of the produced clinker was calculated by XRF analysis and Bogue's equations. The microstructure was evaluated by optical microscopy. The physical properties of the end product (cement) such as surface area, water requirement, setting time, compressive strength on 2, 7 and 28 days were determined. The results indicate that FA can be used as a carrier of iron and alumina up to 4wt% in the production of OPC without affecting the above mentioned properties.

*Keywords: red mud, ferroalumina, OPC production*

## ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η Ερυθρά ιλύς (ΕΙ) είναι το κύριο παραπροϊόν της διεργασίας Bayer προς παραγωγή αλούμινας. Σήμερα στην Ελλάδα παράγονται 680.000 t/y ΕΙ που απορρίπτονται στον Κορινθιακό κόλπο ([www.redmud.org](http://www.redmud.org)). Η αξιοποίησή της αποτελεί αντικείμενο εκτεταμένης έρευνας (Singh, 1996) εξαιτίας της πιθανής δημιουργίας προβλημάτων στο περιβάλλον. Το πεδίο στο οποίο εστιάζεται μεγάλο μέρος αυτής της έρευνας, είναι αυτό των δομικών υλικών καθώς η σύσταση της ΕΙ - κυρίως οξείδια του Fe, του Al, του Ca και του Si ([www.redmud.org](http://www.redmud.org)) - είναι παρεμφερής με αυτή των Α' υλών των υλικών αυτών. Παρά τα ενθαρρυντικά αποτελέσματα (Singh, 1996, Rodriguez, 1999), το κύριο μειονέκτημα για την εκτεταμένη χρήση της ΕΙ είναι η υψηλή περιεκτικότητά της σε νερό, που δυσχεραίνει την διακίνηση και την άμεση χρησιμοποίησή της ως Α' ύλη. Με την απομάκρυνση του νερού από την ΕΙ παράγεται το Υπόλειμμα Βωξίτη (ΥΒ) ή Σιδηραλουμίνα (ΣΑ). Το τσιμέντο αποτελεί το κυριότερο δομικό υλικό που παράγεται στην Ελλάδα με παραγωγή άνω των 15 Mt/y ([www.hcia.gr](http://www.hcia.gr)) από τις βιομηχανίες «ΤΙΤΑΝ», «ΗΡΑΚΛΗΣ» και «ΧΑΛΥΨ». Σκοπός της παρούσας εργασίας είναι να μελετήσει την επίδραση της προσθήκης της ΣΑ ως Α' ύλη στην παραγωγική διαδικασία και στις ιδιότητες του παραγόμενου τσιμέντου.

## ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ

Για την παρασκευή των μιγμάτων χρησιμοποιήθηκαν ασβεστόλιθος, φλύσχης και ψαμίτης ως φορείς ασβεστίου και πυριτίου. Σαν φορέας αλουμινίου και σιδήρου χρησιμοποιήθηκε ΣΑ η οποία προήλθε μετά από επεξεργασία ΕΙ από την «Αλουμίνιον της Ελλάδος» με τη χρήση εργαστηριακής φιλτρόπρεσσας για την απομάκρυνση του νερού. Παρασκευάστηκαν μίγματα με 1%κβ και 4%κβ ΣΑ με κύριο στόχο τη διατήρηση των δεικτών LSF, AM και SM εντός των προβλεπομένων ορίων. Σαν μίγμα αναφοράς χρησιμοποιήθηκε φαρίνα από το εργοστάσιο «ΤΙΤΑΝ». Η χημική σύσταση των μιγμάτων προσδιορίστηκε με XRF και δίδεται παρακάτω, Πίνακας 1.

Πίνακας 1. Χημική σύσταση φαρίνων.

%κβ	Φαρίνα		
	0%κβ ΣΑ	1%κβ ΣΑ	4%κβ ΣΑ
SiO <sub>2</sub>	13,68	13,28	14,55
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,28	4,76	4,36
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,06	2,22	3,23
CaO	42,84	43,41	46,65
MgO	0,69	0,65	0,45
K <sub>2</sub> O	0,56	0,52	0,20
Na <sub>2</sub> O	0,17	0,20	0,20
LSF	98,5	97,93	97,03
AM	1,59	2,14	1,35
SM	2,56	1,90	1,92

Με προσθήκη νερού τα μίγματα τροποποιήθηκαν σε σφαιρίδια διαμέτρου < 30mm. Ακολούθησε προέψηση στους 1000<sup>0</sup>C προκειμένου να απομακρυνθούν το CO<sub>2</sub>, το οργανικό φορτίο καθώς και το χημικά δεσμευμένο νερό. Στη συνέχεια έγινε έψηση στους 1450<sup>0</sup>C για 40 min σε κατάλληλα διαμορφωμένο σπινελικό χωνευτήριο. Στο παραγόμενο κλίνκερ έγινε χημική ανάλυση με XRF. Τα ποσοστά ελευθέρως ασβέστου μετρήθηκαν με τη μέθοδο της αιθυλενογλυκόλης (ASTM C 114-03) ενώ τα ποσοστά των ορυκτολογικών φάσεων υπολογίστηκαν με βάση την ανάλυση XRF, Πίνακας 2, από τις εξισώσεις του Bogue. Η μικροδομή του κλίνκερ προσδιορίστηκε με οπτική μικροσκοπία.

Το παραγόμενο κλίνκερ συναλέστηκε με γύψο προκειμένου να παραχθεί τσιμέντο τύπου CEM I. Η ειδική επιφάνεια των παραγόμενων τσιμέντων (Blaine) μετρήθηκε σύμφωνα με το EN 196-6, ενώ ο χρόνος πήξης και η απαίτηση σε νερό σύμφωνα με το πρότυπο EN 196-3. Οι αντοχές 2, 7 και 28 ημερών προσδιορίστηκαν με βάση το πρότυπο EN 196 – 1.

Πίνακας 2. Χημική σύσταση κλίνκερ.

%κβ	Κλίνκερ		
	0%κβ ΣΑ	1%κβ ΣΑ	4%κβ ΣΑ
SiO <sub>2</sub>	21.80	21.41	21.34
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5.41	5.99	5.65
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.84	2.96	4.15
CaO	67.22	67.62	67.22
MgO	1.32	1.44	1.09
K <sub>2</sub> O	0.57	0.27	0.38
Na <sub>2</sub> O	0.42	0.45	0.43
SO <sub>3</sub>	0.02	BDL*	BDL*

\* Κάτω από τα όρια ανίχνευσης

## ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

### Χαρακτηρισμός κλίνκερ

Η ορυκτολογική σύσταση των παραγόμενων κλίνκερ, όπως υπολογίστηκε από τις εξισώσεις του Bogue, παρατίθεται στον Πίνακα 3. Για όλα τα κλίνκερ παρατηρούμε το σχηματισμό ενός ιδιαίτερα μεγάλου ποσοστού πυριτικού τριασβεστίου > 60% και ενός χαμηλότερου ποσοστού πυριτικού διασβεστίου, απόρροια της γρήγορης ψύξης τους. Το κλίνκερ αναφοράς (0%κβ ΣΑ), παρουσιάζει υψηλότερο ποσοστό ελευθέρως ασβέστου σε σχέση με τα κλίνκερ με 1%κβ και 4%κβ ΣΑ όπου το ποσοστό αυτό είναι μικρότερο από 1%κβ. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι η φαρίνα αναφοράς είναι πιο χονδρόκοκη από τις φαρίνες με ΣΑ, Πίνακας 4, με αποτέλεσμα την δυσκολότερη έψησή της στον ίδιο χρόνο.

Πίνακας 3. Ορυκτολογικές φάσεις στα παραγόμενα κλίνκερ.

	Κλίνκερ		
	0%κβ ΣΑ	1%κβ ΣΑ	4%κβ ΣΑ
% C <sub>3</sub> S*	67.51	68.07	67.57
% β - C <sub>2</sub> S*	11.57	10.04	10.20
% C <sub>3</sub> A*	9.53	10.87	7.97
% C <sub>4</sub> AF*	8.65	9.00	12.62
% CaO <sub>f</sub> **	4.90	0.59	0.90

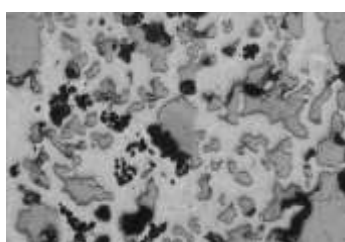
\* υπολογισμός από τις σχέσεις του Bogue

\*\* από μέτρηση με βάση το ASTM C 114-03

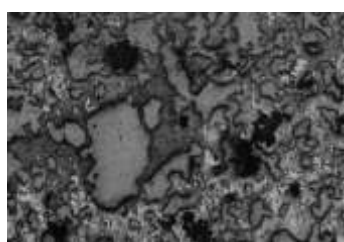
Πίνακας 4. Λεπτότητα φαρίνων.

Συγκρατούμενο κοκκομετρικό κλάσμα	Φαρίνα		
	0%κβ ΣΑ	1%κβ ΣΑ	4%κβ ΣΑ
+ 90 μm	18.0%	0.0%	0.0%
+ 45 μm	36.8%	18.0%	19.8%

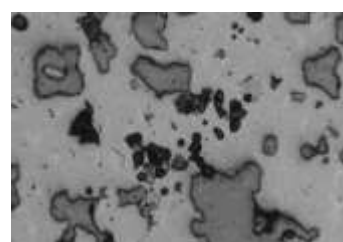
Για το κλίνκερ αναφοράς η παρατήρηση με οπτικό μικροσκόπιο έδειξε ένα μεγάλο ποσοστό κρυστάλλων ελευθέρως ασβέστου σε μορφή συστοιχιών (clusters), Εικόνα 1(α). Αλλοτριόμορφοι κρύσταλλοι πυριτικού τριασβεστίου σε διάφορα μεγέθη είναι εμφανείς, ενώ διάσπαρτοι βρίσκονται αρκετοί μικροί κρύσταλλοι πυριτικού διασβεστίου. Εμφανές είναι και το μικρό ποσοστό της υγρής φάσης, χαρακτηριστικό του χαμηλού δείκτη εησιμότητας της φαρίνας αναφοράς, Εικόνα 1(β). Για το κλίνκερ 1%κβ ΣΑ παρατηρούμε χαμηλό ποσοστό σε ελευθέρως ασβέστο υπό μορφή μεμονωμένων κρυστάλλων, Εικόνα 1(γ), αλλοτριόμορφους κρυστάλλους πυριτικού τριασβεστίου και σφαιρικούς κρυστάλλους πυριτικού διασβεστίου. Η υγρή φάση είναι λεπτοκρυσταλλική και καλά σχηματισμένη, Εικόνα 1(δ). Στο κλίνκερ 4%κβ ΣΑ η ελευθέρως ασβέστος εμφανίζεται με τη μορφή μεμονωμένων κρυστάλλων και μικρών clusters, Εικόνα 1(ε). Οι κρύσταλλοι του πυριτικού τριασβεστίου παρουσιάζονται σε διάφορα μεγέθη, γωνιώδους μορφής ενώ παρατηρούμε και λίγους σφαιρικούς κρυστάλλους πυριτικού διασβεστίου. Η υγρή φάση είναι εκτεταμένη και καλά σχηματισμένη, Εικόνα 1(στ).



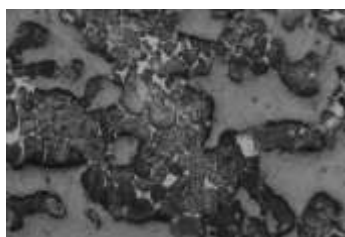
(α)



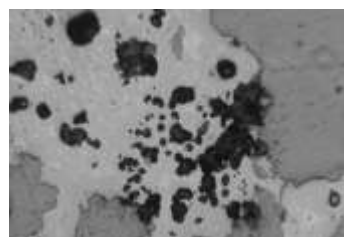
(β)



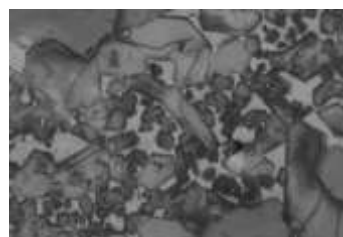
(γ)



(δ)



(ε)



(στ)

Εικόνα 1. Μικροδομή παραγόμενων κλίνκερ (α) clusters  $\text{CaO}_f$  (x 100), (β) Αλλοτριόμορφοι κρύσταλλοι  $\text{C}_3\text{S}$ , μικροί κρύσταλλοι  $\text{C}_2\text{S}$ , ελάχιστη υγρή φάση (x 100), (γ) λίγοι μεμονωμένοι κρύσταλλοι  $\text{CaO}_f$  (x 200), (δ) Αλλοτριόμορφοι κρύσταλλοι  $\text{C}_3\text{S}$ , κρύσταλλοι  $\text{C}_2\text{S}$ , καλά σχηματισμένη υγρή φάση (x 200), (ε) μεμονωμένοι κρύσταλλοι και μικρά clusters  $\text{CaO}_f$  (x 200), (στ) Γωνιώδεις κρύσταλλοι  $\text{C}_3\text{S}$ , λίγοι κρύσταλλοι  $\text{C}_2\text{S}$ , καλά σχηματισμένη υγρή φάση (x 500).

#### Χαρακτηρισμός τσιμέντων

Τα παραπάνω κλίνκερ συναλέστηκαν με 5%κβ  $\text{CaSO}_4$  για 5h προκειμένου να παραχθεί τσιμέντο τύπου Portland CEM I. Η ειδική επιφάνεια (Blaine) των παραγόμενων τσιμέντων παρατίθεται στον Πίνακα 5, μαζί με την απαίτηση σε νερό και το χρόνο πήξης. Τα αποτελέσματα είναι μέσα στα όρια που θέτουν οι Ευρωπαϊκοί κανονισμοί για το τσιμέντο τύπου Portland (Bhatty, 2004).

Πίνακας 5. Φυσικές ιδιότητες παραγόμενων τσιμέντων.

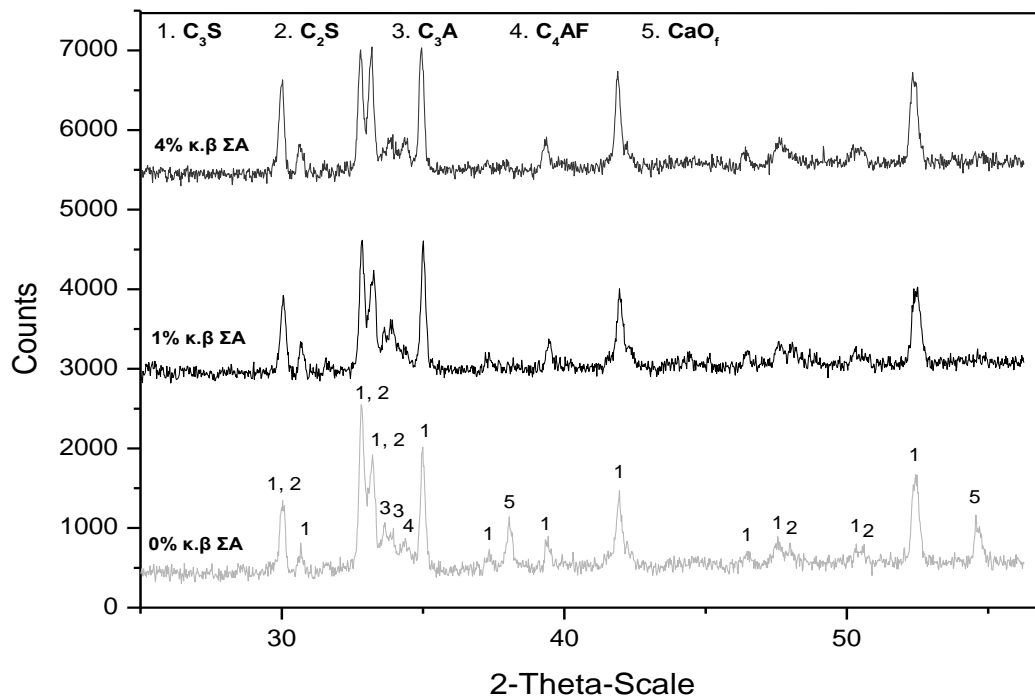
	Τσιμέντο		
	0%κβ ΣΑ	1%κβ ΣΑ	4%κβ ΣΑ
Ειδική επιφάνεια (cm <sup>2</sup> /g)	2950	3150	3150
Έναρξη πήξης (min)	100	100	160
Τέλος πήξης (min)	160	170	240
Απαίτηση σε νερό (%)	25.0	25.2	25.6

Οι αντοχές 2, 7 και 28 ημερών, Πίνακας 6, δείχνουν ότι τα δείγματα τσιμέντου με ΣΑ εμφανίζουν μεγαλύτερες πρώιμες αντοχές από το δείγμα αναφοράς λόγω του μεγαλύτερου ποσοστού περιεχόμενου σιδηραργλικού τετρασβεστίου και αργλικού τριασβεστίου που αποτελούν τους κύριους φορείς ανάπτυξης των πρώιμων αντοχών (Lea, 1998).

Πίνακας 6. Αντοχές παραγόμενων τσιμέντων.

Αντοχές (Μρα)	Τσιμέντο		
	0%κβ ΣΑ	1%κβ ΣΑ	4%κβ ΣΑ
2 Ημέρες	15.9	17.1	21.0
7 Ημέρες	34.1	37.4	37.0
28 Ημέρες	54.2	60.3	54.7

Στην Εικόνα 2 παρουσιάζονται τα ακτινογράμματα των 3 παραγόμενων τσιμέντων. Χαρακτηριστικές κορυφές που αποδίδονται και στις 4 κύριες ορυκτολογικές φάσεις του τσιμέντου Portland είναι εμφανείς. Στο δείγμα με 0%κβ ΣΑ, διακρίνονται πιο έντονα οι κορυφές της ελεύθερας ασβέστου στις γωνίες 37.4<sup>0</sup> και 54.0<sup>0</sup> (Bhatty, 2004) απόρροια του χαμηλού δείκτη εηησιμότητας.



Εικόνα 2. Ακτινογράμματα τσιμέντων εργαστηριακών δοκιμών.

## ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Τα πρώτα αποτελέσματα δείχνουν ότι η προσθήκη της ΣΑ στο μίγμα των Α' υλών σε ποσοστό έως και 4%κβ στην υφισταμένη διεργασία παραγωγής τσιμέντου τύπου Portland είναι δυνατή. Η εισαγωγή της ΣΑ στην παραγωγική διαδικασία προσφέρει εξοικονόμηση ενέργειας κατά την άλεση των Α' υλών εξαιτίας της λεπτότητάς της (90% των κόκκων < 75μm). Ακόμα με αύξηση του ποσοστού προσθήκης, η φαρίνα γίνεται πιο εύψιστη λόγω της μείωσης του πυριτικού (SM) και του αργιλικού (AM) δείκτη. Όσον αφορά το παραγόμενο προϊόν, αυτό δεν παρουσιάζει αποκλίσεις από το τσιμέντο Portland, τόσο στις βασικές φυσικές ιδιότητές του όσο και στο σχηματισμό των κύριων ορυκτολογικών φάσεων.

## ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Η έρευνα αυτή υποστηρίζεται από το πρόγραμμα ΕΠΑΝ 12252/19-11-02 της ΓΓΕΤ.

## ΑΝΑΦΟΡΕΣ

1. Bhatt J. I., Miller F. M., Kosmatka S. H., 2004. Innovations in Portland Cement Manufacturing, Portland Cement Association.
2. Lea's chemistry of cement and concrete, 1998, fourth edition, edited by Peter C. Hewlett, 286.
3. Rodriguez, G. A. Perez; Rivera, F. Guitian; De Aza Pendas, S. 1999. Manufacture of ceramic materials from Bayer process red muds. Boletin de la Sociedad Espanola de Ceramica y Vidrio, 38(3), 220-26.
4. Singh M., Upadhayay S.N., Prasad P.M., 1996. Preparation of special cements from red mud, Waste management, vol. 16, no. 8, 665 – 70.

<http://www.redmud.org>

<http://www.hcia.gr>

---