

Αξιοποίηση Σιδηραλούμινας στην παραγωγή μπελιτικού τύπου «πράσινων» τσιμέντων

Ι. Βαγγελάτος¹, Ι. Ποντίκης¹, Δ. Μπουφούνος² και Γ. Ν. Αγγελόπουλος^{1,*}

¹ Εργαστήριο Υλικών και Μεταλλουργίας, Τμήμα Χημικών Μηχανικών Παν/μιο Πατρών, 26500 Ρίο, *angel@upatras.gr

² «Αλουμίνιο της Ελλάδος», 32003, Άγιος Νικόλαος Βοιωτία

ΠΕΡΙΛΗΨΗ: Η Σιδηραλούμινα (ΣΑ) είναι το προϊόν της φιλτρόπρεσσας που έχει εγκατασταθεί στο εργοστάσιο του Αλουμινίου της Ελλάδος για την απομάκρυνση του νερού από την «ερυθρά ιλύ». Στην παρούσα εργασία μελετάται η δυνατότητα αξιοποίησης της ΣΑ ως Α΄ ύλης στην παραγωγή μπελιτικού τύπου τσιμέντων. Άλλες Α΄ ύλες που χρησιμοποιήθηκαν στην παρασκευή των μιγμάτων ήταν ασβεστόλιθος, ψαμμίτης, βωξίτης και γύψος. Παρασκευάστηκαν τρεις τύποι τσιμέντων, ένα αμιγώς μπελιτικό (BC), και δύο θειικό-φερριτικά μπελιτικά τσιμέντα (BSFC1 και BSFC2) με προσθήκη ΣΑ 4.2, 2.0 και 8.0%κβ αντίστοιχα. Ο σχεδιασμός των μιγμάτων βασίστηκε στις σχέσεις του Bogue τροποποιημένες κατάλληλα έτσι ώστε να ληφθούν υπόψη οι αντίστοιχες θερμοδυναμικά σταθερές ορυκτολογικά φάσεις που σχηματίζονται για καθένα από τα συστήματα που μελετήθηκαν. Για την παραγωγή των κλίνκερ οι διαμορφωμένες σε σφαιρίδια διαμέτρου περίπου 20-30 mm κόνεις των μιγμάτων θερμάνθηκαν σε θερμοκρασίες 1330, 1280 και 1300 °C για τα BC, BSFC1 και BSFC2 αντίστοιχα. Στην συνέχεια υπέστησαν ταχεία απόψυξη έτσι ώστε να αποφευχθεί η δημιουργία της ευσταθούς γ- φάσης του C₂S που δεν παρουσιάζει υδραυλικές ιδιότητες και να διατηρηθούν οι μετασταθείς πολυμορφικές φάσεις α- και β- C₂S. Ο χαρακτηρισμός των τσιμέντων έδειξε ότι για το BC με ειδική επιφάνεια 4100 cm²/g οι χρόνοι έναρξης και τέλους της πήξης ήταν 140 και 200 min αντίστοιχα και η απαίτηση σε νερό 21.5%κβ ενώ ανέπτυξε αντοχή 28 ημερών 53.7 MPa. Τα άλλα δύο τσιμέντα χαρακτηρίζονται ως ταχείας πήξης με το BSFC1 να παρουσιάζει χρόνους έναρξης και τέλους πήξης 25 και 35 min αντίστοιχα, και το BSFC2 να πήζει σε λιγότερο από 1 min. Η συμπεριφορά των τσιμέντων αυτών αποδίδεται στην ταχεία αντίδραση ενυδάτωσης της φάσης C₄A₃S γνωστής και ως συστατικού Klein που ανιχνεύτηκε στις αναλύσεις XRD, με αποτέλεσμα την δημιουργία ετριγγίτη. Οι αντοχές 28 ημερών που αναπτύχθηκαν ήταν 43.7 και 34.2 MPa αντίστοιχα. Σύμφωνα με το EN 197, τα τσιμέντα BC και BSFC2 λόγω των χαμηλών πρώιμων αλλά και ύστερων αντοχών που αναπτύσσουν εμπίπτουν στην κατηγορία CEM I 32.5N ενώ το BSFC1 στην κατηγορία CEM I 42.5N, δηλαδή την ίδια με τα τσιμέντα τύπου Portland. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα, η ΣΑ μπορεί να αξιοποιηθεί σαν Α΄ ύλη στην παραγωγή μπελιτικών «πράσινων» τσιμέντων τα οποία χαρακτηρίζονται έτσι λόγω του μικρότερου ποσοστού εκπεμπόμενου CO₂ και της χαμηλής κατανάλωσης ενέργειας που απαιτούν κατά την παραγωγή τους.

Λέξεις κλειδιά: Αξιοποίηση Σιδηραλούμινας, τσιμέντα μπελιτικού τύπου.

Ferroalumina as a raw material for the production of “green” belite type cements

I. Vangelatos¹, Y. Pontikes¹, D. Boufounos² and G.N. Angelopoulos^{1,*}

¹ *Laboratory of Materials and Metallurgy, Department of Chemical Engineering, University of Patras, 26500 Rio, *angel@upatras.gr*

² *“Aluminium of Greece”, 32003, St. Nicolas, Viotia*

ABSTRACT: Ferroalumina (FA) is the product of the dewatering of Bayer’s process red mud by means of a high pressure filter press, as practiced nowadays in “Aluminum of Greece”. FA was tested as potential raw material for the production of “belite-type” cements. Other materials used for the preparation of the raw meals were limestone, sandstone, bauxite and gypsum. Three different types of cements were prepared, one belite active (BC) and two belite-sulfoferrite activated cements (BSFC1 and BSFC2) with FA additions 4.2, 2.0 and 8.0 wpc respectively. For the design of the mixtures Bogues’ equations were used in a modified form, taking into consideration the thermodynamically stable mineralogical phases formed in each individual system. The clinkers, fired at 1330, 1280 and 1300 °C respectively, were fast cooled at room temperature by hammer crushing on a steel plate in order to maintain the alpha- and beta-metastable polymorphic forms of belite and to avoid the gamma- stable form which does not present hydraulic properties. The characterisation of the produced cements shows that BC cement for a specific surface of 4100 cm²/g presented initial and final setting time of 140 and 200 min respectively for 21.6 wtpc water demand. The compressive strength after 28 days of curing was 53.7 MPa. The other two cements were characterised as fast setting ones with BSFC1 presenting initial and final setting time of 25 and 35 min respectively, whereas the BSFC2 presented setting time less than 1min. This setting behaviour is attributed to the formation of the C₄A₃Ŝ phase during firing as XRD analysis has shown. The hydration reaction of this compound is fast resulting to the formation of ettringite. Compressive strengths were 43.7 and 34.2 MPa after 28 days of curing for BSFC1 and BSFC2 respectively. BC and BSFC2 cements can be ranked in CEM I 32.5N category due to the relatively low early strengths whereas BSFC1 falls in CEM I 42.5N one according to EN 197. The present results indicate that FA can be valorised as a raw material in the production of belite cements which are characterised as low energy requiring and low CO₂ emitting “green cements”.

Key words: Ferroalumina valorization, belite type cements.

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Οι βιομηχανίες τσιμέντου συμμετέχουν σε ποσοστό 5% στις συνολικές ανθρωπογενείς εκπομπές CO₂ στο περιβάλλον (Worrell, *et al.*, 2001). Αυτό οφείλεται τόσο στη χρήση καυσίμων για παραγωγή ενέργειας, όσο και στη βασική αντίδραση που λαμβάνει χώρα κατά την παραγωγή τσιμέντου, δηλαδή την διάσπαση του ανθρακικού ασβεστίου σε οξείδιο του ασβεστίου και CO₂.

Πιο συγκεκριμένα, μια τυπική ενεργειακή απαίτηση προκειμένου να παραχθεί 1kg τσιμέντου τύπου Portland είναι περίπου 3000kJ. Από το παραπάνω ποσό, τα 2000kJ χρησιμοποιούνται κατά τη διεργασία παραγωγής, ενώ τα υπόλοιπα 1000kJ είναι θερμικές κυρίως απώλειες (Barrett, 1995, Lawrence, 1998). Επίσης απαιτούνται περίπου 1.2Kg ασβεστόλιθου. Το CO₂ που απελευθερώνεται από την διάσπαση του ασβεστόλιθου είναι 0.53Kg. Αν σαν καύσιμο χρησιμοποιηθεί καθαρός άνθρακας, παράγονται αντίστοιχα άλλα 0.32Kg CO₂. Η τιμή αυτή μπορεί να μειωθεί σχετικά αν χρησιμοποιηθούν εναλλακτικές πηγές καυσίμων όπως φυσικό αέριο ή οργανικά απόβλητα (Livesey, 1996).

Μια κατηγορία τσιμέντων για την οποία υπάρχει ενδιαφέρον τα τελευταία 20 χρόνια είναι τα μπελιτικά τσιμέντα (Young and Khan Afridi, 2004). Τα τσιμέντα αυτά σε αντίθεση με τα τσιμέντα Portland παρουσιάζουν υψηλότερο ποσοστό πυριτικού διασβεστίου (C₂S) και μικρότερο ποσοστό πυριτικού τριασβεστίου (C₃S). Προκειμένου να επιτευχθούν τα επιθυμητά ποσοστά C₂S και C₃S τα μίγματα των μπελιτικών τσιμέντων σχεδιάζονται με βασικό γνώμονα τη διατήρηση του δείκτη LSF σε ποσοστά έως 75%, όπου θεωρητικά σχηματίζεται ένα κλίνκερ ελεύθερο πυριτικού τριασβεστίου (Stark, *et al.*, 1981). Δεδομένου ότι το C₃S σχηματίζεται σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες των 1300 °C ενώ η αντίστοιχη θερμοκρασία σχηματισμού του C₂S είναι 1000 °C, τα τσιμέντα αυτού του τύπου θεωρούνται φιλικά προς το περιβάλλον (Lawrence, 1998). Τα περιβαλλοντικά οφέλη από την παραγωγή τους είναι εξοικονόμηση ενέργειας κατά 12% (Lawrence, 1998) λόγω της μείωσης της θερμοκρασίας έψησης κατά τουλάχιστον 150 °C και 6-10% μείωση των εκπομπών CO₂ λόγω της μείωσης του ποσοστού του ασβεστολιθού (Popescu, *et al.*, 2003, Quillin, 2001). Παρά τα περιβαλλοντικά πλεονεκτήματα που προσφέρουν αυτού του τύπου τα τσιμέντα, ένα βασικό τους μειονέκτημα είναι οι χαμηλές πρώιμες αντοχές (έως 7 ημέρες) λόγω της χαμηλότερης υδραυλικότητας του C₂S σε σχέση με το C₃S.

Το παραπάνω μειονέκτημα αντιμετωπίζεται με δύο τρόπους. Ο πρώτος περιλαμβάνει την πολύ γρήγορη ψύξη του κλίνκερ (ρυθμός ψύξης >500 °C/min) στη θερμοκρασιακή περιοχή των 1300-700 °C προκειμένου να ληφθεί C₂S με υδραυλικές ιδιότητες (α- ή β- πολυμορφισμός) ενώ ο δεύτερος προϋποθέτει την ύπαρξη μιας άλλης υδραυλικής ένωσης στο σύστημα η οποία θα δώσει τις απαιτούμενες πρώιμες αντοχές (Popescu, *et al.*, 2003). Μια τέτοια ένωση είναι το θειικό ασβεσταργίλιο ή συστατικό Klein C₄A₃S̄ (4CaO.3Al₂O₃.SO₃). Προκειμένου να δημιουργηθεί το συστατικό Klein θα πρέπει στο αρχικό μίγμα των πρώτων υλών να εισαχθεί μια Α' ύλη που περιέχει SO₃ όπως είναι ο γύψος ή ο ανυδρίτης. Στην περίπτωση αυτή το αρχικό τριμερές σύστημα CaO-SiO₂-Al₂O₃ που περιγράφει τα μπελιτικά τσιμέντα μετασχηματίζεται σε CaO-SiO₂-Al₂O₃-SO₃ το οποίο αποτελείται από τα επιμέρους τριμερή CaO-SiO₂-Al₂O₃ και CaO-SiO₂-SO₃ και περιγράφει τα ειδικού τύπου μπελιτικά τσιμέντα.

Η θερμοδυναμική ανάλυση του παραπάνω συστήματος προβλέπει τη δημιουργία των ενώσεων C₂S, C₄A₃S̄ και C₅S̄ για θερμοκρασίες έως 1350 °C (Ali, *et al.*, 1994, Beretka, *et al.*, 1993) σε αντίθεση με τις C₂S, C₃S, C₃A που δημιουργούνται στο CaO-SiO₂-Al₂O₃ σύστημα. Στην περίπτωση που στο αρχικό σύστημα οξειδίων εισαχθεί μια επιπλέον Α' ύλη που περιέχει Fe₂O₃ η

ένωση C_4AF προστίθεται στις θερμοδυναμικά σταθερές ενώσεις στην παραπάνω θερμοκρασιακή περιοχή (Sahu and Majling, 1993). Τα τσιμέντα μπελιτικού τύπου που ενσωματώνουν στην ορυκτολογική τους σύσταση το συστατικό Klein είναι γνωστότερα ως μπελιτικά θεικό-αργιλικά ή θεικό-φερριτικά τσιμέντα ανάλογα με τα επίπεδα Al_2O_3 και Fe_2O_3 που περιέχουν. Σήμερα παράγονται κυρίως την Κίνα και χαρακτηρίζονται σαν “third series cements” (Sharp, *et al.*, 1999, Zhang, *et al.*, 1999).

Στην παρούσα εργασία, η ΣΑ χρησιμοποιήθηκε ως φορέας σιδήρου μαζί με ασβεστόλιθο και φλύσχη για την παραγωγή ενός μπελιτικού τσιμέντου. Οι χαμηλές τιμές αντοχών που παρουσίαζε το παραπάνω τσιμέντο κατά τις πρώτες ημέρες παρά την ταχεία ψύξη του οδήγησαν στο σχεδιασμό δύο νέων μιγμάτων που εμπίπτουν στην κατηγορία των μπελιτικών, θεικό-φερριτικών τσιμέντων. Για το σκοπό αυτό χρησιμοποιήθηκαν επιπλέον Α΄ ύλες όπως βωξίτης καθώς και γύψος προκειμένου να δημιουργηθεί η φάση $C_4A_3\hat{S}$. Τα παραγόμενα τσιμέντα αξιολογήθηκαν ως προς τις φυσικές και μηχανικές ιδιότητές τους σε σχέση με το αμιγώς μπελιτικό τσιμέντο.

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ

A. Σχεδιασμός των μιγμάτων

Οι Α΄ ύλες που χρησιμοποιήθηκαν για την προετοιμασία των μιγμάτων ήταν ασβεστόλιθος, ασβεστόλιθος υψηλής καθαρότητας (ΑΥΚ), σιδηραλούμινα (ΣΑ), φλύσχης, βωξίτης και γύψος. Όλα τα υλικά εκτός της ΣΑ θραύτηκαν σε πλανητικό μύλο σε κοκκομετρία <90μm. Η χημική ανάλυση τους παρατίθεται στον Πίνακα 1.

Πίνακας 1. Χημική ανάλυση των Α΄ υλών

	Ασβ/θος	ΑΥΚ	ΣΑ	Φλύσχης	Βωξίτης	Γύψος
SiO ₂	7.14	0.20	7.37	70.85	14.30	12.76
Al ₂ O ₃	1.26	0.10	18.12	18.03	49.20	0.18
Fe ₂ O ₃	0.93	0.07	41.35	3.70	23.00	0.04
CaO	50.86	53.00	15.80	1.59	3.62	24.73
MgO	0.79	1.30	0.62	0.57	Δ.Π.	1.85
K ₂ O	0.16	0.05	0.57	1.72	Δ.Π.	Δ.Π.
Na ₂ O	0.15	Δ.Π.	3.81	0.41	Δ.Π.	Δ.Π.
TiO ₂	Δ.Π.	Δ.Π.	3.51	Δ.Π.	Δ.Π.	Δ.Π.
SO ₃	Δ.Π.	Δ.Π.	Δ.Π.	Δ.Π.	Δ.Π.	39.30
Α.Π.	39.00	45.20	9.05	4.18	10.00	23.14
Σύνολο	100.29	99.92	100.2	101.05	100.12	101.00

Α.Π.: Απώλειες Πύρωσης, Δ.Π.: Δεν προσδιορίστηκε

Ο σχεδιασμός των μιγμάτων των Α΄ υλών για παραγωγή τσιμέντου τύπου Portland βασίζεται στα όρια που θέτουν οι παραγωγικοί δείκτες LSF, AM και SM. Στην παρούσα περίπτωση για τον σχεδιασμό ακολουθήθηκε διαφορετική μεθοδολογία. Προσδιορίστηκαν αρχικά οι φάσεις που σχηματίζονται για κάθε ένα από τα δύο συστήματα που μελετήθηκαν. Για το αμιγώς μπελιτικό τσιμέντο (σύστημα C-S-F-A) οι φάσεις που σχηματίζονται στη θερμοκρασιακή περιοχή έως 1350 °C είναι οι C_2S , C_3A και C_4AF . Για την περίπτωση των θεικό-φερριτικών μπελιτικών τσιμέντων (σύστημα C-S-F-A- \hat{S}) οι σχηματιζόμενες φάσεις στο αντίστοιχο θερμοκρασιακό εύρος είναι οι C_4AF , $C_4A_3\hat{S}$, $C\hat{S}$ και C_2S . Στη συνέχεια ορίστηκαν τα επιθυμητά επίπεδα κάθε ορυκτολογικής φάσης στο τελικό προϊόν, από όπου και υπολογίστηκαν τα ποσοστά των κυρίων οξειδίων που

απαιτούνται για να σχηματιστούν αυτές. Για τον υπολογισμό τους χρησιμοποιήθηκαν οι σχέσεις του Bogue τροποποιημένες κατάλληλα έτσι ώστε να ληφθούν υπόψη οι αντίστοιχες θερμοδυναμικά σταθερές ορυκτολογικά φάσεις που σχηματίζονται για καθένα από τα συστήματα που μελετήθηκαν.

Το πρώτο μίγμα σχεδιάστηκε με στόχο το υψηλό ποσοστό μπελίτη >70%κβ αλλά και τη σιδηραργλική φάση σε ποσοστό >12%κβ (όριο για τσιμέντο τύπου Portland) προκειμένου να αξιοποιηθεί η ΣΑ σε μεγαλύτερα ποσοστά από ότι στα τσιμέντα Portland όπου η αξιοποίηση κυμαίνεται στο 2-3%κβ (Vangelatos, *et al.*, 2009). Τα άλλα δύο μίγματα στόχευαν στην δημιουργία της φάσης C₄AF με παράλληλη προσθήκη θεικών φάσεων για την δημιουργία της φάσης C₄A₃S̄ προκειμένου να αξιολογηθεί ο ρόλος τους στην ανάπτυξη πρώιμων αντοχών. Τα παραπάνω είχαν σαν αποτέλεσμα την μείωση του ποσοστού της φάσης C₂S στο 40-50%κβ. Οι στόχοι για το κάθε μίγμα και τα απαιτούμενα ποσοστά των κυρίων οξειδίων που προκύπτουν από τις τροποποιημένες εξισώσεις του Bogue παρατίθεται στον Πίνακα 2.

Πίνακας 2. Σχεδιασμός μιγμάτων, %κβ.

Στόχοι	BC	BSFC1	BSFC2
C ₃ S	-	-	-
C ₂ S	73	49	42
C ₃ A	9	-	-
C ₄ AF	18	23	37
C ₄ A ₃ S̄	-	14	18
C ₂ S̄	-	14	3
Απαιτούμενα οξείδια			
SiO ₂	26.17	17.15	14.71
Al ₂ O ₃	7.22	11.71	16.65
Fe ₂ O ₃	5.90	7.63	12.25
CaO	60.71	54.18	44.78
SO ₃	-	9.33	11.62
Σύνολο	100.00	100.00	100.00

Με δεδομένο τα παραπάνω ποσοστά οξειδίων, προσδιορίστηκαν στην συνέχεια τα ποσοστά των Α' υλών προκειμένου να δημιουργηθούν μίγματα που μετά την έψηση θα οδηγούσαν στις παραπάνω συστάσεις. Τα ποσοστά για κάθε μίγμα προσδιορίστηκαν μέσω ενός προγράμματος που δημιουργήθηκε στο Excel. Το πρόγραμμα ενσωμάτωσε μια εντολή τερματισμού των δοκιμαστικών συστάσεων μόλις τα επίπεδα όλων των κυρίων οξειδίων για μια σύσταση απέκλιναν λιγότερο από 0.5% από την επιθυμητή σύσταση. Η αναλογία των Α' υλών που προέκυψε για κάθε μίγμα φαίνεται στον Πίνακα 3.

Πίνακας 3. Αναλογία Α' υλών, %κβ.

	BC	BSFC1	BSFC2
Ασβεστόλιθος	82.80	70.00	38.00
ΑΥΚ	-	-	14.20
ΣΑ	4.20	2.00	8.00
Φλύσσης	13.00	-	-
Βωξίτης	-	12.00	19.00
Γύψος	-	16.00	20.80

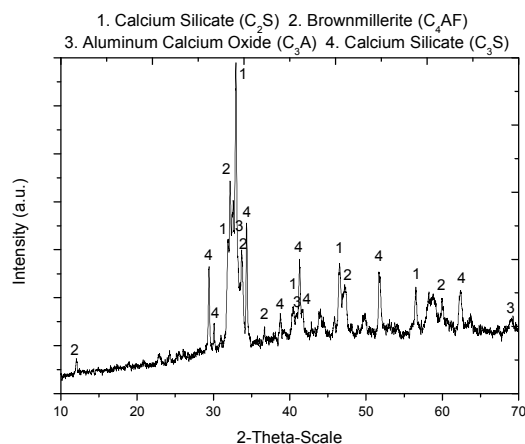
B. Παραγωγή κλίνκερ και τσιμέντου

Για την παραγωγή των κλίνκερ οι διαμορφωμένες σε σφαιρίδια διαμέτρου περίπου 20-30 mm κόνειες των μιγμάτων θερμάνθηκαν σε θερμοκρασίες 1330, 1280 και 1300 °C για τα BC, BSFC1 και BSFC2 αντίστοιχα για 30min. Στην συνέχεια υπέστησαν ταχεία απόψυξη έτσι ώστε να αποφευχθεί η δημιουργία της ευσταθούς γ- φάσης του C₂S που δεν παρουσιάζει υδραυλικές ιδιότητες και να διατηρηθούν οι μετασταθείς πολυμορφικές φάσεις α- και β- C₂S.

Τα κλίνκερ στην συνέχεια αλέσθηκαν προς παραγωγή τσιμέντου. Το πρώτο κλίνκερ (BC) συναλέσθηκε με 5%κβ γύψο, ενώ στα άλλα δύο (BSFC1 και BSFC2) τα οποία περιείχαν γύψο σαν Α' ύλη, δεν έγινε προσθήκη γύψου. Για όλες τις περιπτώσεις η άλεση έγινε σε πλανητικό μύλο για 10min. Πραγματοποιήθηκαν ορυκτολογικές αναλύσεις με XRD, ενώ μετρήθηκαν οι φυσικές και μηχανικές τους ιδιότητες. Η ειδική επιφάνεια των 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.

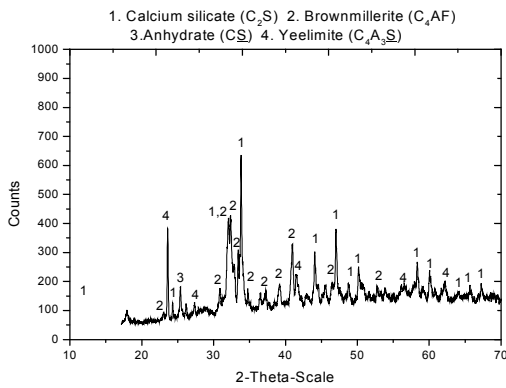
ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

Στις Εικόνες 1 έως 3 παρουσιάζονται τα ακτινογραφήματα των κλίνκερ που παρήχθησαν. Από το ακτινογράφημα του BC, Εικόνα 1, φαίνονται ως κυρίαρχες φάσεις η C₂S και η C₄AF ενώ ανιχνεύεται επίσης η φάση C₃A. Σημειώνεται η δημιουργία και της φάσης C₃S η οποία δεν προβλεπόταν από το σχεδιασμό αλλά ούτε και από την θερμοδυναμική του συστήματος, μιας και η θερμοκρασία έψησης του συγκεκριμένου μίγματος ήταν 1330 °C. Αυτό μπορεί να αποδοθεί στο γεγονός ότι η θερμοκρασία τοπικά μέσα στο φούρνο κατά τη διεργασία έψησης έφτασε σε υψηλότερα επίπεδα από τους 1330 °C.

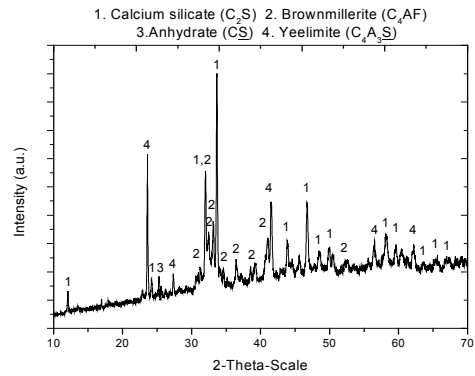


Εικόνα 1. Φάσμα XRD για το κλίνκερ BC.

Οι ορυκτολογικές φάσεις που ανιχνεύονται στα κλίνκερ των BSFC1 και BSFC2, Εικόνα 2 και 3 αντίστοιχα, είναι οι C₂S, C₄AF, C₃S, καθώς και η C₄A₃Ŝ (συστατικό Klein ή Yeelimite). Ο σχηματισμός των ανωτέρω φάσεων είναι σύμφωνος και με τον αρχικό σχεδιασμό των μιγμάτων όπως φαίνεται και στον Πίνακα 2.



Εικόνα 2. Φάσμα XRD για το τσιμέντο BSFC1.



Εικόνα 3. Φάσμα XRD για το τσιμέντο BSFC2.

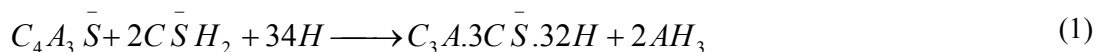
Στον Πίνακα 3 παρατίθενται οι φυσικές ιδιότητες των παραγόμενων τσιμέντων καθώς και οι τιμές των αντοχών που επιδεικνύουν τα τσιμέντα για 1, 2, 7 και 28 ημέρες.

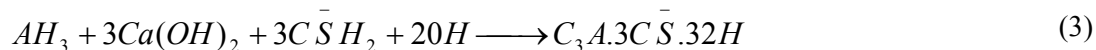
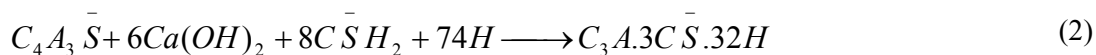
Πίνακας 3. Φυσικές και μηχανικές ιδιότητες των τσιμέντων.

	BC	BSFC1	BSFC2
Ειδική επιφάνεια (cm ² /g)	4100	4850	4430
Έναρξη πήξης (min)	140	25	<1
Τέλος πήξης (min)	200	35	
Απαίτηση σε νερό (%κβ)	21.5	28.7	Δ.Π.
Μηχανικές ιδιότητες	Αντοχές (MPa)		
1 Ημέρα	-	17.6	14.9
2 Ημέρες	5.0	25.8	23.5
7 Ημέρες	17.5	36.8	30.1
28 Ημέρες	53.7	43.7	34.2

Δ.Π.: Δεν προσδιορίστηκε.

Όπως φαίνεται, το αμιγώς μελιτικό τσιμέντο BC παρουσιάζει συμπεριφορά παρόμοια με τα τσιμέντα τύπου Portland όσον αφορά στις φυσικές του ιδιότητες. Όμως η προσθήκη γύψου στις Α' ύλες και ο ακόλουθος σχηματισμός του συστατικού Klein (C₄A₃S) έχει ως συνέπεια τη μείωση του χρόνου πήξης του τσιμέντου, οδηγώντας σε πάστα ταχείας πήξης. Έτσι το μίγμα BSFC1 αρχίζει να πήζει στα 25min με τη διαδικασία να ολοκληρώνεται σε 10min. Το μίγμα BSFC2 πήζει σε λιγότερο από 1min με αποτέλεσμα να μην είναι δυνατός ο προσδιορισμός αρχής και τέλους της διαδικασίας. Αυτό συμβαίνει πιθανότατα εξαιτίας της χαμηλής μοριακής αναλογίας μεταξύ του γύψου (CaSO₄) και του C₄A₃S που περιέχει το μίγμα BSFC2. Η μοριακή αναλογία βρίσκεται στην τιμή 1 ενώ η αντίδραση που λαμβάνει χώρα κατά την ανάμιξη αυτών των τσιμέντων με το νερό είναι η ακόλουθη:





Όπως φαίνεται από την παραπάνω αντίδραση, η κατανάλωση του γύψου από το συστατικό Klein έχει μοριακή αναλογία $CaSO_4/C_4A_3\bar{S} = 2$ (Kasselouri, *et al.*, 1995). Αυτό έχει ως αποτέλεσμα την ταχεία απορρόφηση του περιεχόμενου γύψου που όπως είναι γνωστό χρησιμοποιείται για επιβράδυνση της διεργασίας της ενυδάτωσης. Αντίθετα, για την περίπτωση του μίγματος BSFC1 η αντίστοιχη μοριακή αναλογία βρίσκεται στο 4.5 με αποτέλεσμα την γρήγορη μεν αλλά όχι ταχεία πήξη της συγκεκριμένης πάστας.

Όσον αφορά τις αντοχές των παραγόμενων τσιμέντων, παρατηρείται ότι για την πρώτη ημέρα, τα τσιμέντα BSFC1 και BSFC2 εμφανίζουν αντοχές 17.6 και 15MPa αντίστοιχα, οι οποίες ανεβαίνουν στα 26MPa και 23.5MPa αντίστοιχα την επόμενη ημέρα. Αντίθετα το τσιμέντο BC μετά από 2 ημέρες διατήρησης παρουσιάζει χαμηλές αντοχές που φτάνουν τα 5MPa. Μετά από 7 ημέρες διατήρησης το αμιγώς μπελιτικό τσιμέντο παρουσιάζει αντοχές που φτάνουν στα επίπεδα των αντοχών που παρουσιάζουν τα τσιμέντα με το συστατικό Klein μετά την πρώτη ημέρα (17.5MPa). Τα εν λόγω τσιμέντα στον παραπάνω χρόνο παρουσιάζουν διπλάσιες τιμές αντοχών (36.8MPa για το BSFC1 και 30.1MPa για το BSFC2). Τα παραπάνω αποτελέσματα για το τσιμέντο BC αποδίδονται στην απουσία μιας ένωσης που να μπορεί να ενυδατωθεί γρήγορα, δίνοντας πρώιμες αντοχές. Η κύρια ένωση που περιέχει το εν λόγω τσιμέντο, το C_2S , αργεί να ενυδατωθεί και προσφέρει κυρίως στις μακροχρόνιες αντοχές. Το τελευταίο φαίνεται στις μετρήσεις των αντοχών μετά από 28 ημέρες διατήρησης, όπου το αμιγώς μπελιτικό τσιμέντο παρουσιάζει αντοχές που φτάνουν τα 53.7MPa σε αντίθεση με τα τσιμέντα BSFC1 και BSFC2 που εμφανίζουν αντοχές 10 και 20MPa χαμηλότερες αντίστοιχα.

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

- Η ΣΑ μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως Α΄ ύλη για την παραγωγή τσιμέντων μπελιτικού και ειδικού μπελιτικού τύπου. Τα εν λόγω τσιμέντα χαρακτηρίζονται φιλικά προς το περιβάλλον, “green cements”, λόγω της χαμηλότερης θερμοκρασίας έψησης (1250-1350 °C) και του χαμηλότερου ποσοστού ασβεστόλιθου (και άρα χαμηλότερων εκπομπών CO_2) που χρησιμοποιείται σε σχέση με τα τσιμέντα τύπου Portland.
- Σύμφωνα με το EN 197, τα τσιμέντα BC και BSFC2 λόγω των χαμηλών πρώιμων αλλά και ύστερων αντοχών που αναπτύσσουν εμπίπτουν στην κατηγορία CEM I 32.5N ενώ το BSFC1 στην κατηγορία CEM I 42.5N, δηλαδή την ίδια με τα τσιμέντα τύπου Portland.
- Τέλος, οι φυσικές ιδιότητες των παραγόμενων μπελιτικών τσιμέντων, όπως χρόνος πήξης και απαίτηση σε νερό, παρουσιάζονται ανάλογες της ορυκτολογικής τους σύστασης. Συγκεκριμένα το αμιγώς μπελιτικό τσιμέντο είναι βραδύπηκτο, ενώ τα τσιμέντα με τις θεικές ενώσεις εμφανίζονται ταχύπηκτα, αποτέλεσμα της αντίδρασης ενυδάτωσης του συστατικού Klein.

ΑΝΑΦΟΡΕΣ

Ali, M. M., Gopal, S. and Handoo, S. K., 1994. Studies on the formation kinetics of calcium sulphoaluminate. *Cem. Concr. Res.*, **24**(4), 715-720.

- Barrett, J., 1995. The roles of carbon dioxide and water vapour in warming and cooling the earth's troposphere. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy*, **51**(3), 415-417.
- Beretka, J., de Vito, B., Santoro, L., Sherman, N. and Valenti, G. L., 1993. Hydraulic behaviour of calcium sulfoaluminate-based cements derived from industrial process wastes. *Cem. Concr. Res.*, **23**(5), 1205-1214.
- Kasselouri, V., Tsakiridis, P., Malami, C., Georgali, B. and Alexandridou, C., 1995. A study on the hydration products of a non-expansive sulfoaluminate cement. *Cem. Concr. Res.*, **25**(8), 1726-1736.
- Lawrence, C. D., 1998. *Production of Low-Energy cements*. Lea's Chemistry of Cement and Concrete, Hewlett, P. C., Ed. Elsevier Butterworth-Heinemann: Oxford.
- Livesey, P., 1996. Alternative fuels for cement kilns. Society of Chemical Industry, London lecture.
- Popescu, C. D., Muntean, M. and Sharp, J. H., 2003. Industrial trial production of low energy belite cement. *Cem. Concr. Compos.*, **25**(7), 689-693.
- Quillin, K., 2001. Performance of belite-sulfoaluminate cements. *Cem. Concr. Res.*, **31**(9), 1341-1349.
- Sahu, S. and Majling, J., 1993. Phase compatibility in the system $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-SO}_3$ referred to sulphoaluminate belite cement clinker. *Cem. Concr. Res.*, **23**(6), 1331-1339.
- Sharp, J. H., Lawrence, C. D. and Yang, R., 1999. Calcium sulfoaluminate cements - Low-energy cements, special cements or what? *Adv. Cem. Res.*, **11**(1), 3-13.
- Stark, J., Müller, A., Schrader, R. and Rümpler, K., 1981. Existence conditions of hydraulically active belite cement. *Zement-Kalk-Gips*, **34**, 476-481.
- Vangelatos, I., Angelopoulos, G. N. and Boufounos, D., 2009. Utilization of ferroalumina as raw material in the production of Ordinary Portland Cement. *J. Hazard. Mater.*, (In Press).
- Worrell, E., Price, L., Martin, N., Hendriks, C. and Meida, L. O., 2001. Carbon dioxide emissions from the global cement industry. *Annual Review of Energy and the Environment*, **26**, 303-329.
- Young, J. F. and Khan Afridi, M. U., 2004. *Innovative Cements*. Innovations in Portland Cement Manufacturing, First ed.; Bhatti, J. I., Miller, F. M. and Kosmatka, S. H., Eds. Portland Cement Association: Skokie, Illinois, USA.
- Zhang, L., Su, M. and Wang, Y., 1999. Development of the use of sulfo- and ferroaluminate cements in China. *Adv. Cem. Res.*, **11**(1), 15-21.