

## Εναλλακτικές πρώτες ύλες στη βιομηχανία τσιμέντου για την παραγωγή κλίνκερ

**Χ.-Τ. Γκαλμπένης και Σ. Τσίμας**

*Εργαστήριο Ανόργανης και Αναλυτικής Χημείας, Σχολή Χημικών Μηχανικών, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο,  
Ηρώων Πολυτεχνείου 9, Πολυτεχνειούπολη Ζωγράφου, Τ.Κ. 15773*

*Λέξεις Κλειδιά:* Φαρίνα Τσιμέντου, Πρώτες Ύλες Τσιμέντου, Κλίνκερ

**ΠΕΡΙΛΗΨΗ:** Στην παρούσα εργασία επιχειρείται η καταγραφή των πρόσφατων τάσεων σε ερευνητικό και τεχνολογικό επίπεδο αναφορικά με την χρησιμοποίηση εναλλακτικών πρώτων υλών ως συστατικών του μίγματος των πρώτων υλών (φαρίνα τσιμέντου) για την παραγωγή του κλίνκερ. Οι εναλλακτικές πρώτες ύλες που παρουσιάζονται στα πλαίσια αυτής της εργασίας έχουν κατηγοριοποιηθεί ανάλογα με την σύσταση τους και τον φορέα ασβεστίου, πυριτίου, αργιλίου και σιδήρου που υποκαθιστούν στο μίγμα των πρώτων υλών του τσιμέντου. Από την βιβλιογραφική επισκόπηση προκύπτει ότι είναι δυνατή η αξιοποίηση διαφόρων βιομηχανικών και γεωργικών αποβλήτων και παραπροϊόντων καθώς και ανακυκλωμένων υλικών, ως πρώτων υλών για την παραγωγή κλίνκερ τσιμέντου. Το γεγονός αυτό υπαγορεύεται από α) την συμβατότητα της σύστασης τους με τη σύσταση των φυσικών πρώτων υλών του τσιμέντου, β) την διασφάλιση των ποιοτικών χαρακτηριστικών των τελικών προϊόντων (κλίνκερ, τσιμέντο) και γ) την εξασφάλιση της προστασίας του περιβάλλοντος και των όρων λειτουργίας και ασφάλειας των βιομηχανιών τσιμέντου.

## Alternative raw materials in cement industry for the production of clinker cement

**C.-T. Galbenis and S.Tsimas**

*Laboratory of Inorganic and Analytical Chemistry, School of Chemical Engineering, National Technical University of Athens, Heroon Polytechniou 9, Zografou Campus, GR-15773*

*Key Words:* Cement Raw Meal, Cement Raw Materials, Clinker

**ABSTRACT:** In the present paper, the registration of the recent trends in terms of the utilization of alternative raw materials as substitutes of the cement raw meal mixture for the production of clinker cement is attempted. The alternative raw materials that are presented, in the frame of this paper, have been categorized relative to their composition and the carrier of calcium, silica, aluminum and iron that substitute into the cement raw materials mixture. From the literature review is resulted that the exploitation of several industrial and agricultural byproducts and wastes and recycled materials as raw materials for the production of clinker cement is possible. This fact is dictated by a) the compatibility of their composition with the composition of cement natural raw materials, b) the indemnity of the final products (clinker, cement) quality characteristics and c) the ensuring of the environment protection as well as the process and safety conditions of the cement industries.

## 1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η χρησιμοποίηση εναλλακτικών πρώτων υλών σε διάφορες φάσεις της παραγωγικής διαδικασίας του τσιμέντου αποτελεί μία πρακτική αρκετά διαδεδομένη στις περισσότερες βιομηχανίες τσιμέντου παγκοσμίως. Τα εναλλακτικά αυτά υλικά μπορεί να είναι βιομηχανικά απόβλητα, παραπροϊόντα διεργασιών και άλλα ακατάλληλα για περαιτέρω χρήση υλικά, που παράγονται από διάφορες παραγωγικές διαδικασίες. Η αξιοποίησή τους είναι δυνατό να συμβάλλει τόσο στην αντιμετώπιση της εξάντλησης των φυσικών πόρων όσο και στην προστασία του περιβάλλοντος. Στο βαθμό που τα υλικά αυτά συμμετέχουν επιπρόσθετα στη μείωση του κόστους παραγωγής και στη βελτίωση της ποιότητας των τελικών προϊόντων, τα οφέλη που αποκομίζουν οι τσιμεντοβιομηχανίες από τη χρήση τους μεγιστοποιούνται.

Τα τελευταία χρόνια, έντονο ερευνητικό ενδιαφέρον έχει υπάρξει αναφορικά με την αξιοποίηση διαφόρων βιομηχανικών και γεωργικών αποβλήτων και παραπροϊόντων καθώς και ανακυκλωμένων υλικών, ως πρώτων υλών για την παραγωγή κλίνκερ τσιμέντου. Η συγκεκριμένη μορφή αξιοποίησης των εν λόγω υλικών υπαγορεύεται από το γεγονός ότι σταδιακά εξαντλούνται οι φυσικές πρώτες ύλες των βιομηχανιών τσιμέντου ενώ ταυτόχρονα αναζητούνται τρόποι ορθολογικότερης διαχείρισής τους. Από την αξιολόγηση της διεθνούς βιβλιογραφίας προκύπτει ότι πρωταρχικό κριτήριο για την χρήση εναλλακτικών πρώτων υλών στη διαδικασία παραγωγής του κλίνκερ αποτελεί η συμβατότητα της σύστασης τους – χημική και ορυκτολογική – με τη σύσταση των φυσικών πρώτων υλών των τσιμεντοβιομηχανιών. Με βάση το κριτήριο αυτό, πολλές εναλλακτικές πρώτες ύλες έχουν αποτιμηθεί ως πιθανοί υποκατάστατες των φυσικών πρώτων υλών του τσιμέντου. Ανάλογα με τη σύστασή τους, τα εναλλακτικά αυτά υλικά μπορούν να χαρακτηριστούν ως υποκατάστατα των ασβεστούχων, πυριτιούχων, αργιούχων και σιδηρούχων πρώτων υλών που απαρτίζουν μία συνηθισμένη φαρίνα βιομηχανικής προέλευσης. Όπως θα φανεί, όμως, και στη συνέχεια, είναι δυνατόν η σύσταση μίας εναλλακτικής πρώτης ύλης να συνδυάζει χαρακτηριστικά από περισσότερες από μία από τις προαναφερόμενες κατηγορίες πρώτων υλών. Χαρακτηριστικό παράδειγμα μιας τέτοιας εναλλακτικής πρώτης ύλης είναι η περίπτωση της μεταλλουργικής σκωρίας, η οποία είναι πλούσια σε ασβέστιο, ωστόσο το περιεχόμενο σε αυτήν πυρίτιο και αργίλιο είναι εξίσου σημαντικό.

Η δυνατότητα χρησιμοποίησης των εναλλακτικών πρώτων υλών στη διαδικασία παραγωγής του κλίνκερ δεν προϋποθέτει μόνο τη συμβατότητα της σύστασής τους με τη σύσταση των φυσικών πρώτων υλών του τσιμέντου. Η χρήση των εναλλακτικών πρώτων υλών θα πρέπει να διασφαλίζει τα ποιοτικά χαρακτηριστικά των τελικών προϊόντων (κλίνκερ, τσιμέντο), τα οποία δεν θα πρέπει να διαφοροποιούνται με τα αντίστοιχα χαρακτηριστικά των κοινώς παραγόμενων τελικών προϊόντων. Επιπρόσθετα, οι προδιαγραφές των χρησιμοποιούμενων εναλλακτικών πρώτων υλών θα πρέπει να εξασφαλίζουν τόσο την προστασία του περιβάλλοντος (μειωμένες εκπομπές ανεπιθύμητων ρύπων, μειωμένη κατανάλωση ενέργειας) όσο και τους όρους λειτουργίας και ασφάλειας των βιομηχανικών μονάδων παραγωγής τσιμέντου.

Με βάση το πλαίσιο που περιγράφηκε ανωτέρω, αντικείμενο της παρούσας εργασίας είναι η παρουσίαση των πρόσφατων ερευνητικών τάσεων στον τομέα της αξιοποίησης εναλλακτικών πρώτων υλών ως συστατικών του μίγματος των πρώτων υλών (φαρίνα) για την παραγωγή του κλίνκερ [1]. Διευκρινίζεται ότι το ενδιαφέρον αυτής της εργασίας επικεντρώνεται αποκλειστικά στις εναλλακτικές πρώτες ύλες που έχουν διερευνηθεί για την μερική ή πλήρη υποκατάσταση των συμβατικών πρώτων υλών για την παραγωγή κλίνκερ και όχι για την υποκατάσταση μέρους του κλίνκερ για την παραγωγή των διαφόρων τύπων τσιμέντου. Οι εναλλακτικές πρώτες ύλες που παρουσιάζονται στην συνέχεια έχουν κατηγοριοποιηθεί ανάλογα με την σύστασή τους και τον φυσικό φορέα ασβεστίου, πυριτίου, αργιλίου και σιδήρου που υποκαθιστούν στο μίγμα των πρώτων υλών του τσιμέντου. Η

κατηγοριοποίηση που προτείνεται αφορά στις εναλλακτικές πρώτες ύλες που έχουν χρησιμοποιηθεί στο μίγμα των πρώτων υλών ως α) *φορείς ασβεστίου*, β) *φορείς ασβεστίου και πυριτίου*, γ) *φορείς πυριτίου*, δ) *φορείς πυριτίου και αργιλίου* και ε) *φορείς σιδήρου*.

## 2 ΦΥΣΙΚΕΣ ΠΡΩΤΕΣ ΥΛΕΣ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΑΣ ΤΣΙΜΕΝΤΟΥ

Αντικείμενο αυτής της ενότητας είναι η καταγραφή των κυριότερων φυσικών πρώτων υλών που χρησιμοποιούνται από τις βιομηχανίες τσιμέντου για την παραγωγή του κλίνκερ [2,3,4,5]. Δεδομένου ότι τα βασικά συστατικά του κλίνκερ συνίστανται κύρια από τις ασβεστοπυριτικές ενώσεις ( $C_3S$ ,  $C_2S$ ) και δευτερευόντως από το αργιλικό τριασβέστιο ( $C_3A$ ) και το σιδηραργιλικό τετρασβέστιο ( $C_4AF$ ), οι πρώτες ύλες για την παρασκευή του πρέπει να εξασφαλίζουν τα κύρια οξείδια  $CaO$ ,  $Al_2O_3$ ,  $SiO_2$ , και  $Fe_2O_3$  στις κατάλληλες μορφές και αναλογίες. Το μίγμα των πρώτων υλών αποτελείται σε ποσοστό 90% από τα κύρια οξείδια, ενώ το υπόλοιπο 10% συνίσταται από δευτερεύοντα συστατικά (πηκτικά και μη πηκτικά συστατικά).

Η επιλογή του φορέα ασβεστίου είναι ιδιαίτερα καθοριστική στην διαδικασία παραγωγής του τσιμέντου καθώς ο αυτός συμμετέχει σε ποσοστό 75-80% στο μίγμα των πρώτων υλών. Ο φορέας ασβεστίου που έχει ευρύτετη χρήση από τη βιομηχανία τσιμέντου είναι ο ασβεστόλιθος (limestone). Δευτερευόντως έχει αναφερθεί η χρήση της κιμωλίας (chalk), διαφόρων τύπων μαργών (marl), του μαρμάρου (marble) κλπ. Το συγκριτικό πλεονέκτημα του ασβεστόλιθου έγκειται στο γεγονός ότι αποτελεί ένα ευρύτατο διαδεδομένο πέτρωμα στη φύση το οποίο καλύπτει τις προδιαγραφές που θέτει η βιομηχανία τσιμέντου για την παραγωγή του τσιμέντου. Το βασικότερο μειονέκτημα που εμφανίζουν οι συνηθέστερα χρησιμοποιούμενοι φορείς ασβεστίου (ασβεστόλιθος, κιμωλία κλπ.) είναι ότι περιέχουν το ασβέστιο στη μορφή του  $CaCO_3$ . Το γεγονός αυτό έχει άμεση επίπτωση στην παραγωγή αξιοσημείωτων ποσοτήτων  $CO_2$  – για την παραγωγή ενός τόνου τσιμέντου εκλύονται 0.5 τόνοι  $CO_2$  ενώ εκτιμάται ότι η βιομηχανία τσιμέντου αποδίδει το 7% της παγκόσμιας παραγωγής  $CO_2$  – κατά την παραγωγική διαδικασία του τσιμέντου. Το  $CO_2$  εκλύεται κατά τη διεργασία της έψησης όπου λαμβάνει χώρα η αντίδραση διάσπασης των ανθρακικών ορυκτών (~850-900°C). Προς αυτή τη κατεύθυνση διεξάγονται διαρκώς έρευνες προκειμένου να αναζητηθούν εναλλακτικοί φορείς ασβεστίου οι οποίοι να περιέχουν το περιεχόμενο ασβέστιο είτε με τη μορφή του  $Ca(OH)_2$  είτε με τη μορφή του  $CaO$ .

Πέραν των φορέων ασβεστίου, πρωταρχικής σημασίας ζήτημα για την διαδικασία παραγωγής του τσιμέντου είναι η εξεύρεση κατάλληλων πρώτων υλών που να λειτουργούν κατά κύριο λόγο ως φορείς πυριτίου και δευτερευόντως ως φορείς αργιλίου και σιδήρου στο μίγμα των πρώτων υλών. Πρώτες ύλες που πληρούν τις προαναφερόμενες απαιτήσεις και έχουν ευρύτετη αποδοχή από τη βιομηχανία τσιμέντου απαντώνται στην περίπτωση της αργίλου (clay), του σχιστόλιθου (shale), του σχίστη (schist), του πηλίτη (mudstone) κλπ.

Όταν για τις δύο κύριες πρώτες ύλες της φαρίνας (βασικός φορέας ασβεστίου και πυριτίου) δεν είναι εφικτή η ικανοποίηση των στόχων που αφορούν στις τιμές των κύριων δεικτών, προστίθεται μία ή και περισσότερες πρώτες ύλες, οι οποίες καλούνται διορθωτικά υλικά. Τα διορθωτικά υλικά διακρίνονται σε πυριτικά, σιδηρούχα ή αργιλούχα και το χαρακτηριστικό γνώρισμα τους είναι ότι εΐθισται να περιέχουν περισσότερο από 70%  $SiO_2$ , 40%  $Fe_2O_3$  και 30%  $Al_2O_3$  αντίστοιχα. Ως φορείς πυριτικών διορθωτικών υλικών έχουν αναφερθεί στη βιβλιογραφία η πυριτική χαλαζιακή άμμος, ο ψαμμίτης, ο διατομίτης και ο χαλαζίτης. Τα σιδηρούχα διορθωτικά υλικά προέρχονται κύρια από σιδηρομεταλλεύματα, μαγνητιτικής ή αιματιτικής προέλευσης. Τέλος, σε ότι αφορά τα αργιλούχα

διορθωτικά υλικά, συστηματική χρήση στη βιομηχανία τσιμέντου έχουν ο βωξίτης και οι λατερίτες αργλικής προέλευσης (aluminus laterite).

### 3 ΕΝΑΛΛΑΚΤΙΚΕΣ ΠΡΩΤΕΣ ΥΛΕΣ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΑΣ ΤΣΙΜΕΝΤΟΥ

#### 3.1 *Εναλλακτικοί φορείς ασβεστίου στο μίγμα των πρώτων υλών*

Τα υλικά αυτής της κατηγορίας χαρακτηρίζονται από την μεγάλη περιεκτικότητά τους σε οξείδιο του ασβεστίου. Το περιεχόμενο σε αυτά ασβέστιο βρίσκεται με τη μορφή είτε ανθρακικού ασβεστίου -  $\text{CaCO}_3$ , είτε υδροξειδίου του ασβεστίου -  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . Δεδομένης της χημικής σύστασης και συμβατότητάς τους με τα ασβεστούχα συστατικά του μίγματος των πρώτων υλών (π.χ. ασβεστόλιθος), χρησιμοποιούνται κυρίως για την μερική ή πλήρη υποκατάσταση των τελευταίων. Χαρακτηριστικά παραδείγματα τέτοιων υλικών είναι οι ασβεστόλιθοι χαμηλής ποιότητας (marginal limestones) και η σκόνη καμίνου των τσιμεντοβιομηχανιών (cement kiln dust), η οποία αποτελεί παραπροϊόν της διαδικασίας παραγωγής του τσιμέντου και δημιουργείται εντός της περιστροφικής καμίνου, σε μορφή λεπτών σωματιδίων και συλλέγεται σε ηλεκτροστατικό διαχωριστή. Αναφορικά με τους ασβεστόλιθους χαμηλής ποιότητας, ως σημαντικότερο μειονέκτημα τους αναφέρεται η επεξεργασία που απαιτείται προκειμένου να βελτιωθούν τα ποιοτικά χαρακτηριστικά τους [6], ενώ για την σκόνη καμίνου των τσιμεντοβιομηχανιών ιδιαίτερη σημασία πρέπει να δίνεται στο αυξημένο ποσοστό αλκαλίων, γεγονός που θα πρέπει να συνεκτιμάται κατά την επαναχρησιμοποίηση της στο μίγμα των πρώτων υλών ώστε να αποτραπεί η παραγωγή κλίνκερ και τσιμέντου με υψηλή συγκέντρωση σε αλκάλια [1,7]. Επίσης, διάφορα απόβλητα - απορρίμματα που προέρχονται από χημικές βιομηχανίες έχουν αποτιμηθεί σε ερευνητικό επίπεδο ως πιθανοί φορείς ασβεστίου στο μίγμα των πρώτων υλών του τσιμέντου. Ενδεικτικά αναφέρονται η λάσπη της βιομηχανίας λιπασμάτων (fertilizer sludge), η λάσπη προερχόμενη από την βιομηχανία χαρτιού (paper sludge) και τα απορρίμματα από την παραγωγή καρβιδίων (calcium carbide waste) που αποτελούν παραπροϊόντα κατά την παραγωγή αερίου ακετυλενίου [1,7].

Πέραν των προαναφερόμενων πρώτων υλών, στη διεθνή βιβλιογραφία έχουν υπάρξει αναφορές σχετικά με την αξιοποίηση και άλλων φορέων ασβεστίου ως εναλλακτικών πρώτων υλών στη βιομηχανία τσιμέντου [8,9]. Συγκεκριμένα, έχει αναφερθεί η δυνατότητα χρησιμοποίησης της βιομηχανικής ασβέστου (industrial lime) που προέρχεται από την παραγωγή του θεικού αμμωνίου. Κύριο γνώρισμα αυτού του παραπροϊόντος είναι η υψηλή καθαρότητα του γεγονός που επιτρέπει τη χρήση και σε άλλες εφαρμογές. Αναφορά έχει υπάρξει και για την περίπτωση της ασβεστούχας λάσπης (lime sludge) η οποία προέρχεται από τη βιομηχανία παραγωγής της πίσσας (tar production). Ωστόσο, η χρήση του συγκεκριμένου παραπροϊόντος είναι περιορισμένη εξαιτίας της αυξημένης περιεκτικότητας του σε φαινόλες και οργανικά συστατικά. Άλλα ασβεστούχα υλικά, δυνητικά υποψήφια να συμμετάσχουν στο μίγμα των πρώτων υλών, είναι τα ασβεστούχα απορρίμματα που προκύπτουν από την επεξεργασία νερού (lime waste from water purification plants, lime sludge from drinking water processing) και οι ασβεστούχες λάσπες που προέρχονται από τη βιομηχανία τροφίμων (lime sludge obtained from foodstuffs industry). Ωστόσο, στην περίπτωση αυτών των παραπροϊόντων δεν έχει εκδηλωθεί, ακόμα, έντονο ενδιαφέρον από την βιομηχανία τσιμέντου εξαιτίας των μικρών ποσοτήτων που παράγονται από τις εν λόγω βιομηχανίες.

### 3.2 *Εναλλακτικοί φορείς ασβεστίου και πυριτίου στο μίγμα των πρώτων υλών*

Οι πρώτες ύλες αυτής της κατηγορίας έχουν ως χαρακτηριστικό γνώρισμα ότι συνίστανται κυρίως από οξείδια του ασβεστίου και πυριτίου ενώ δύνανται να περιλαμβάνουν υπολογίσιμη περιεκτικότητα σε οξείδιο του αργιλίου. Λόγω της χημικής τους σύστασης χρησιμοποιούνται για την μερική ή ολική υποκατάσταση των ασβεστούχων ή πυριτιούχων πρώτων υλών των τσιμεντοβιομηχανιών. Χαρακτηριστικά παραδείγματα υλικών αυτής της ομάδας είναι η σκωρία υψικαμίνου (blast furnace slag), μίγμα σκωρίας υψικαμίνου και σκωρίας μεταλλακτών (blast furnace slag and converter slag mixtures), μίγματα σκωρίας υψικαμίνου βορίου-μαγγανίου (blast furnace barium-manganese slag mixtures), η φωσφορούχα σκωρία καμίνου (phosphorus furnace slag), οι βιτουμενιούχοι σχιστόλιθοι (oil shale) και η τέφρα αστικών απορριμμάτων (municipal solid waste).

Η αξιοποίηση των σκωριών υψικαμίνων, προερχόμενων από τις βιομηχανίες παραγωγής σιδήρου και χάλυβα, στη βιομηχανία τσιμέντου έχει μελετηθεί εκτενώς στο παρελθόν. Η επαναχρησιμοποίησή τους είτε ως συστατικού του τσιμέντου (σκωριοτσιμέντα) είτε ως δευτερεύοντος υδραυλικού υλικού (supplementary cementitious material) αποτελεί συνήθη πρακτική για πολλές βιομηχανίες τσιμέντου. Ωστόσο, η χρησιμοποίησή τους ως συστατικού της φαρίνας είναι ένα πεδίο το οποίο δεν έχει αναπτυχθεί επαρκώς τόσο από τους ερευνητές όσο και από τις τσιμεντοβιομηχανίες. Σε έρευνες που ήδη έχουν πραγματοποιηθεί προς αυτή την κατεύθυνση [1,7] φαίνεται ότι το εν λόγω παραπροϊόν συνεισφέρει στην εψισιμότητα των φαρινών όπου εισήχθη, συμβάλλοντας σημαντικά στην εξοικονόμηση ποσών ενέργειας, δίχως να επηρεάζονται τα ποιοτικά χαρακτηριστικά των τελικών προϊόντων (κλίνκερ, τσιμέντο). Σε αντίστοιχα αποτελέσματα έχουν οδηγηθεί ερευνητές που αξιοποίησαν μίγμα σκωρίας υψικαμίνου και σκωρίας μεταλλακτών, μίγματα σκωρίας υψικαμίνου βορίου-μαγγανίου και την φωσφορούχα σκωρία καμίνου – παραπροϊόν διεργασιών φωσφορικών μεταλλευμάτων - ως συστατικά των πρώτων υλών του κλίνκερ [10,11,12].

Σε ότι αφορά την αξιοποίηση του βιτουμενιούχου σχιστόλιθου, ο οποίος θεωρείται ως μία από τις μεγαλύτερες πηγές ενέργειας σε παγκόσμια κλίμακα, στο μίγμα των πρώτων υλών για την παραγωγή κλίνκερ, ερευνητές έδειξαν ότι επιτυγχάνεται εξοικονόμηση σημαντικών ποσών ενέργειας.[13,14] Αυτό κατέστη δυνατό εξαιτίας του γεγονότος ότι το εν λόγω υλικό δρα και ως καύσιμο κατά την έψηση της φαρίνας ενώ επιπρόσθετα πραγματοποιείται σημαντική μείωση στη θερμοκρασία δημιουργίας της υγρής φάσης. Αναφορικά με την τέφρα αστικών απορριμμάτων, πολλοί ερευνητές έχουν διερευνήσει την δυνατότητα εισαγωγής της στη φαρίνα του τσιμέντου για την παραγωγή κλίνκερ σε αξιοσημείωτα ποσοστά [1,7]. Ωστόσο, εξαιτίας του υψηλού ποσοστού των εν λόγω τεφρών σε πτητικά και μη πτητικά συστατικά, τα τελικά προϊόντα (κλίνκερ, τσιμέντο) φαίνεται να υστερούν ποιοτικά σε σχέση με τα αντίστοιχα κοινώς παραγόμενα προϊόντα.

### 3.3 *Εναλλακτικοί φορείς πυριτίου στο μίγμα των πρώτων υλών*

Η ενότητα αυτή εστιάζει σε υλικά που περιέχουν υψηλό ποσοστό σε οξείδιο του πυριτίου [1,7]. Έχουν χρησιμοποιηθεί κυρίως για την αντικατάσταση των πυριτιούχων συστατικών του μίγματος των πρώτων υλών για την παραγωγή του τσιμέντου. Σύμφωνα με βιβλιογραφικά δεδομένα, παραδείγματα τέτοιων υλικών είναι η άμμος χυτηρίου (foundry sand), η τέφρα φλοιού ρυζιού (rice husk ash), ο φλοιός ρυζιού (paddy husk), τα απόβλητα ή στείρα μεταλλευτικών δραστηριοτήτων (ore rejects and mineral tailings) και η άμμος έκπλυσης (sand washings).

Η άμμος χυτηρίου είναι απόρριμμα των χυτηρίων μετάλλων και χρησιμοποιείται κυρίως στην κατασκευή καλουπιών όπου πρόκειται να χυθούν λιωμένα μέταλλα και κράματα. Πρόκειται για υλικό πλούσιο σε πυρίτιο, ενώ περιέχει μικρό ποσοστό αργίλου και μελάσας. Η τέφρα φλοιού ρυζιού είναι το στερεό υπόλοιπο της καύσης των φλοιών ρυζιού, διεργασία η οποία γίνεται από την γεωργική βιομηχανία για ενεργειακούς λόγους (παραγωγή θερμότητας, ατμού, ηλεκτρικής ενέργειας). Είναι

πλούσια σε πυρίτιο, ενώ περιέχει κάποια ποσότητα άκαυστου άνθρακα. Η αξιοποίηση της ως δευτερεύοντος υδραυλικού υλικού στο τσιμέντο και το σκυρόδεμα έχει αναλυθεί εκτενώς από πολλούς ερευνητές. Ωστόσο, ερευνητικές εργασίες [15,16,17] αναφέρουν τη χρησιμοποίηση της τέφρας στη βιομηχανία τσιμέντου τόσο ως εναλλακτικού καυσίμου όσο και ως εναλλακτικής πρώτης ύλης στο μίγμα των πρώτων υλών. Εκτός από την τέφρα φλοιού ρυζιού έχει διερευνηθεί και ο φλοιός του ρυζιού ως πιθανή πρώτη ύλη για την παραγωγή κλίνκερ τσιμέντου. Και σε αυτή την περίπτωση ο ο φλοιός του ρυζιού αξιοποιήθηκε τόσο ως φορέας πυριτίου στο μίγμα των πρώτων υλών όσο και ως καύσιμη πρώτη ύλη εξαιτίας του υψηλού ποσοστού πυριτίου αλλά και της μεγάλης θερμιδικής αξίας του υλικού αντίστοιχα. Επίσης, πολλά από τα απόβλητα και στείρα που προκύπτουν από την επεξεργασία ορυκτών και μεταλλευμάτων είναι πλούσια σε πυρίτιο. Έχει αναφερθεί η κοινή χρήση αποβλήτων από επεξεργασία χαλκού - νικελίου και τακονίτη (σιδηρούχο μέταλλευμα) μετά από εμπλουτισμό τους, για την αντικατάσταση του φορέα πυριτίου στο μίγμα πρώτων υλών του τσιμέντου. Πέραν του υψηλού ποσοστού τους σε  $\text{SiO}_2$ , τα μεν απόβλητα από την επεξεργασία χαλκού – νικελίου εμφάνισαν υψηλό ποσοστό σε  $\text{Al}_2\text{O}_3$  γεγονός που τα κατέταξε ως βασική πηγή αργιλίου στο μίγμα των πρώτων υλών, τα δε απόβλητα από την επεξεργασία τακονίτη αποτέλεσαν βασικό φορέα σιδήρου εξαιτίας της μεγάλης περιεκτικότητάς τους σε  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

### 3.4 Εναλλακτικοί φορείς πυριτίου και αργιλίου στο μίγμα των πρώτων υλών

Η ενότητα αυτή περιλαμβάνει πρώτες ύλες με μεγάλη περιεκτικότητα σε οξείδια πυριτίου και αργιλίου. Οι πρώτες ύλες αυτής της κατηγορίας μπορούν είτε να υποκαταστήσουν πυριτιούχα και αργιλούχα συστατικά στο μίγμα των πρώτων υλών είτε να λειτουργήσουν ως διορθωτικά υλικά ρυθμίζοντας κατά αυτόν τον τρόπο τη σύσταση της φαρίνας. Πέραν της περιεκτικότητάς τους σε πυρίτιο και αργίλιο, είναι δυνατό υλικά αυτής της ομάδας να περιέχουν σημαντικό ποσοστό σε οξείδια ασβεστίου και σιδήρου. Στην κατηγορία αυτή περιλαμβάνονται η ιπτάμενη τέφρα (fly ash), η ιπτάμενη τέφρα υψηλής περιεκτικότητας σε άνθρακα (high – carbon fly ash), η τέφρα πυθμένα (bottom ash), η λιμνάζουσα τέφρα (ponded ash), τα λιγνιτικά απορρίμματα (coal processing waste), τα υπολείμματα καταλυτών (catalyst fines) και ο βασάλτης (basalt rock) [1,7].

Η ιπτάμενη τέφρα αποτελεί παραπροϊόν των μονάδων παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας, οι οποίες χρησιμοποιούν ως καύσιμη ύλη τον άνθρακα. Η αξιοποίηση της από τις βιομηχανίες τσιμέντου είναι μία πρακτική αρκετά διαδεδομένη. Πλούσιο ερευνητικό έργο έχει δημοσιευθεί για την χρησιμοποίηση της τέφρας ως συστατικό του τσιμέντου, ως δευτερεύοντος υδραυλικού υλικού και ως τέταρτου συστατικού στο σκυρόδεμα. Η αξιοποίηση της ιπτάμενης τέφρας στο μίγμα των πρώτων υλών για την παραγωγή κλίνκερ τσιμέντου αποτελεί ένα πεδίο το οποίο έχει διερευνηθεί σε μικρότερο βαθμό συγκριτικά με τις προηγούμενες εφαρμογές. Σχετικές έρευνες αναφέρουν ότι από τη χρήση της ιπτάμενης τέφρας ως συστατικό της φαρίνας του τσιμέντου, προκύπτουν τα ακόλουθα τεχνολογικά, λειτουργικά και παραγωγικά οφέλη: α) βελτιωμένη εψισιμότητα που συνεπάγεται χαμηλότερες θερμοκρασίες έψησης και εξοικονόμηση καυσίμου, β) αυξημένη παραγωγή κλίνκερ, γ) μη ανιχνεύσιμη υποβάθμιση της ποιότητας του κλίνκερ, δ) ελαττωμένες εκπομπές  $\text{SO}_2$ , υδρογονανθράκων, και εκπομπές  $\text{NO}_x$  (στην υγρή μέθοδο) για ορισμένες μονάδες και ιπτάμενες τέφρες και ε) μειωμένη δημιουργία σκόνης καμίνου. Επίσης προκύπτουν επιπλέον οφέλη λόγω της φύσης της τέφρας, καθώς πρόκειται για ομοιογενές και λεπτόκοκκο υλικό, ελεύθερης ροής, τα οποία περιλαμβάνουν α) μειωμένο κόστος υλικών διεργασίας της τέφρας και β) μείωση της ποσότητας της εκπεμπόμενης σκόνης λόγω της χαμηλότερης απαίτησης για προπαρασκευή (άλεση) των πρώτων υλών. Ωστόσο, έχουν επισημανθεί και ορισμένα μειονεκτήματα της χρήσης ιπτάμενης τέφρας, όπως η πρόκληση μειωμένης πλαστικότητας του μίγματος τροφοδοσίας στην υγρή μέθοδο, ενώ σε μια μονάδα

παραγωγής με την ξηρή μέθοδο η ιπτάμενη τέφρα προκάλεσε αυξημένη εκπομπή αλκαλίων, γεγονός που μπορεί να δημιουργήσει εμπόδια στη λειτουργία των προθερμαντήρων [7, 18,19,20].

Πέραν της ιπτάμενης τέφρας και άλλα παραπροϊόντα των μονάδων παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας που χρησιμοποιούν ως καύσιμη ύλη τον άνθρακα έχουν αξιολογηθεί ως εναλλακτικές πρώτες ύλες για την παραγωγή του κλίνκερ. Έχει αναφερθεί [21] η χρήση της ιπτάμενης τέφρας υψηλής περιεκτικότητας σε άνθρακα, η οποία έδρασε τόσο ως υποκατάστατο των πυριτιούχων συστατικών του μίγματος των πρώτων υλών όσο και ως καύσιμο κατά την έψηση της φαρίνας. Επίσης έχει διερευνηθεί η τέφρα πυθμένα, η οποία έδειξε ότι είναι κατάλληλη για την υποκατάσταση των πυριτιούχων συστατικών της φαρίνας ενώ αντίστοιχη συμπεριφορά επέδειξε η λιμνάζουσα τέφρα, η οποία αποτελεί μίγμα ιπτάμενης τέφρας και τέφρας πυθμένα που συλλέγεται και οδηγείται σε ειδικά διαμορφωμένες λίμνες όπου και αποθηκεύεται [1,7]. Σε ότι αφορά τα απορρίμματα διεργασιών παραγωγή λιγνίτη, σχετική έρευνα έδειξε ότι το πλεονέκτημα των υλικών αυτών έγκειται στο γεγονός ότι μπορούν να συμπεριφερθούν τόσο ως υποκατάστατα φυσικών πρώτων υλών όπως η άργιλος και ο σχιστόλιθος όσο και ως καύσιμη ύλη εξαιτίας της υψηλής περιεκτικότητας τους σε άκαυστο άνθρακα (περίπου 25%)[1,7].

Τέλος, θετικά έχει αξιολογηθεί από ερευνητές η εισαγωγή τόσο του βασάλτη όσο και των υπολειμμάτων καταλυτών στο μίγμα των πρώτων υλών του τσιμέντου [1,7].

### 3.5 Εναλλακτικοί φορείς σιδήρου στο μίγμα των πρώτων υλών

Κύριο γνώρισμα αυτής της κατηγορίας υλικών είναι ότι περιέχουν υψηλό ποσοστό σε οξείδιο του σιδήρου ενώ δευτερευόντως περιλαμβάνουν οξείδια αργιλίου και πυριτίου. Χρησιμοποιούνται είτε για την υποκατάσταση σιδηρούχων υλικών είτε για να λειτουργήσουν ως διορθωτικά υλικά της φαρίνας. Αντιπροσωπευτικό παραπροϊόν αυτής της κατηγορίας αποτελεί η ερυθρά ιλύς. Η ερυθρά ιλύς είναι απόβλητο που δημιουργείται κατά την ανάκτηση της αλούμινας από βωξίτη με τη μέθοδο Bayer. Είναι ιδιαίτερα πλούσια σε  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  και  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , ενώ περιέχει σημαντικό ποσοστό σε  $\text{SiO}_2$ . Έχει ονομασθεί έτσι λόγω του χρώματός της που οφείλεται στη μεγάλη ποσότητα σιδήρου που περιέχει. Η αξιοποίηση της ως συστατικό της φαρίνας του τσιμέντου έχει απασχολήσει πολλούς ερευνητές [7,22,23,24,25], οι οποίοι στην πλειοψηφία τους σημειώνουν ότι η υψηλή περιεκτικότητα σε τιτάνιο μπορεί να έχει αντίθετο αποτέλεσμα στο σχηματισμό της υγρής φάσης και μπορεί να περιορίσει την προσθήκη του εν λόγω παραπροϊόντος στο μίγμα των πρώτων υλών.

Πέραν της ερυθράς ιλύος, έχει καταγραφεί στη βιβλιογραφία [8,9] και η χρησιμοποίηση άλλων εναλλακτικών φορέων σιδήρου στο μίγμα των πρώτων υλών των τσιμεντοβιομηχανιών για την παραγωγή του κλίνκερ όπως είναι τα αποφρύγματα σιδηροπυρίτη (roasted pyrites), ο συνθετικός αιματίτης (synthetic hematite), τα ρινίσματα σιδήρου (mill scale), η σκόνη μεταλλακτών (converter dust) και η σκωρία κασσιτέρου (tin slag). Τα αποφρύγματα σιδηροπυρίτη αποτελούν παραπροϊόντα που προκύπτουν από την εκμετάλλευση του σιδηροπυρίτη (μετάλλευμα) και η περιεκτικότητά τους σε  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  κυμαίνεται στη περιοχή από 70% έως 90%. Αντίστοιχο ποσοστό σε  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  παρουσιάζει και ο συνθετικός αιματίτης, ο οποίος αποτελεί παραπροϊόν της υδρομεταλλουργικής κατεργασίας ανάκτησης του ψευδάργυρου. Σε σχέση με τη σκωρία κασσιτέρου, το ποσοστό της σε  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  βρίσκεται στη περιοχή 40-60%, ωστόσο το συγκεκριμένο παραπροϊόν αποτελεί σημαντικό φορέα  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  και αλκαλίων. Αναφορικά με τη σκόνη μεταλλακτών και τα ρινίσματα σιδήρου, έχει αναφερθεί η χρήση τους στη βιομηχανία τσιμέντου ως σιδηρούχων – διορθωτικών υλικών, ωστόσο θα πρέπει να λαμβάνεται υπόψη και η περιεκτικότητά του σε άλλα οξείδια όπως το  $\text{SiO}_2$ , το  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , τα αλκάλια και το  $\text{SO}_3$ .

#### 4 ΣΥΝΟΨΗ ΕΡΓΑΣΙΑΣ

Στην παρούσα εργασία καταγράφηκε ένας μεγάλος αριθμός αποβλήτων και παραπροϊόντων τα οποία έχουν διερευνηθεί, τόσο σε ερευνητικό όσο και σε βιομηχανικό επίπεδο, ως προς την καταλληλότητα εισαγωγής τους στο μίγμα των πρώτων υλών (φαρίνα) του τσιμέντου για την παραγωγή του κλίνκερ. Τα αποτελέσματα της βιβλιογραφικής επισκόπησης κατέδειξαν, για το σύνολο των εναλλακτικών πρώτων υλών, την συμβατότητα της σύστασής τους με τη σύσταση των φυσικών πρώτων υλών που χρησιμοποιούνται στις τσιμεντοβιομηχανίες. Επιπρόσθετα διαφάνηκε, για την πλειοψηφία των εν λόγω υλικών, ότι η εισαγωγή τους στη φαρίνα δεν φαίνεται να επηρεάζει καθοριστικά τα ποιοτικά χαρακτηριστικά τόσο των παραγόμενων κλίνκερ όσο και των προκυπτόντων τσιμέντων.

Επίσης, πραγματοποιήθηκε και μία κατηγοριοποίηση των εναλλακτικών πρώτων υλών ως προς τη σύστασή τους. Η συγκεκριμένη κατηγοριοποίηση στόχο είχε την κατάταξη κάθε εναλλακτικής πρώτης ύλης σε σχέση με τον φυσικό φορέα ασβεστίου, πυριτίου, αργιλίου και σιδήρου που υποκαθιστά στο μίγμα των πρώτων υλών του τσιμέντου. Σε αρκετές περιπτώσεις, μάλιστα, διαπιστώθηκε ότι μία εναλλακτική πρώτη ύλη δύναται να υποκαταστήσει περισσότερες από μία φυσικές πρώτες ύλες της φαρίνας του τσιμέντου. Σύμφωνα με αυτή την κατηγοριοποίηση, οι εναλλακτικές πρώτες ύλες διακρίνονται στους α) εναλλακτικούς φορείς ασβεστίου, β) εναλλακτικούς φορείς ασβεστίου και πυριτίου, γ) εναλλακτικούς φορείς πυριτίου, δ) εναλλακτικούς φορείς πυριτίου και αργιλίου και ε) εναλλακτικούς φορείς σιδήρου, του μίγματος των πρώτων υλών (φαρίνα). Στον πίνακα 1 που ακολουθεί παρουσιάζεται το σύνολο των εναλλακτικών πρώτων υλών που αναλύθηκε στα πλαίσια αυτής της εργασίας, καθώς και η κατηγοριοποίησή τους με βάση τη σύστασή τους και τον φορέα που υποκαθιστούν στο μίγμα των πρώτων υλών.

Πίνακας 1. Κατηγοριοποίηση εναλλακτικών πρώτων υλών που έχουν χρησιμοποιηθεί στο μίγμα των πρώτων υλών (φαρίνα) για την παραγωγή κλίνκερ τσιμέντου σε σχέση με τη σύστασή τους και τον φορέα που υποκαθιστούν

| <b>Κατηγοριοποίηση εναλλακτικών πρώτων υλών παραγωγής κλίνκερ τσιμέντου σε σχέση με τη σύστασή τους και τον φορέα που υποκαθιστούν</b> |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <b>Εναλλακτικοί φορείς ασβεστίου</b>                                                                                                   | Ασβεστόλιθοι Χαμηλής Ποιότητας (Marginal Limestones)<br>Σκόνη Καμίνου Τσιμεντοβιομηχανιών (Cement Kiln Dust)<br>Λάσπη Βιομηχανίας Λιπασμάτων (Fertilizer Sludge)<br>Λάσπη Βιομηχανίας Χαρτιού (Paper Sludge)<br>Απορρίμματα Παραγωγής Καρβιδίων (Calcium Carbide Waste)<br>Βιομηχανική Άσβεστος (Industrial Lime)<br>Άσβεστούχα Λάσπη Παραγωγής Πίσσας (Lime Sludge Obtained from Tar Production)<br>Άσβεστούχα Απορρίμματα Επεξεργασία Νερού (Lime Waste from Water Purification Plants, Lime Sludge from Drinking Water Processing)<br>Άσβεστούχα Λάσπη Βιομηχανίας Τροφίμων (Lime Sludge obtained from Foodstuffs Industry) |
| <b>Εναλλακτικοί φορείς ασβεστίου και πυριτίου</b>                                                                                      | Σκωρία Υψικαμίνου (Blast Furnace Slag)<br>Μίγμα Σκωρίας Υψικαμίνου και Σκωρίας Μεταλλακτών (Blast Furnace Slag and Converter Slag Mixtures)<br>Μίγματα Σκωρίας Υψικαμίνου Βαρίου-Μαγγανίου (Blast Furnace Barium-Manganese Slag Mixtures)<br>Φωσφορούχα Σκωρία Καμίνου (Phosphorus Furnace Slag)                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               |

|                                                          |                                                                                                                                                                                                                                                                                                            |
|----------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
|                                                          | Βιτουμενιούχος Σχιστόλιθος (Oil Shale)<br>Τέφρα Αστικών Απορριμμάτων (Municipal Solid Waste)                                                                                                                                                                                                               |
| <b>Εναλλακτικοί<br/>φορείς πυριτίου</b>                  | Άμμος Χυτηρίου (Foundry Sand)<br>Τέφρα Φλοιού Ρυζιού (Rice Husk Ash)<br>Φλοιός Ρυζιού (Paddy Husk)<br>Απόβλητα και Στείρα Προερχόμενα από την Εκμετάλλευση και Επεξεργασία Ορυκτών και Μεταλλευμάτων (Ore Rejects and Mineral Tailings)<br>Άμμος Έκπλυσης (Sand Washings)                                  |
| <b>Εναλλακτικοί<br/>φορείς πυριτίου<br/>και αργιλίου</b> | Υπολείμματα Καταλυτών (Catalyst Fines)<br>Ιπτάμενη Τέφρα (Fly Ash)<br>Ιπτάμενη Τέφρα Υψηλής Περιεκτικότητας σε Άνθρακα (High-Carbon Fly Ash)<br>Τέφρα Πυθμένα (Bottom Ash)<br>Λιμνάζουσα Τέφρα (Ponded Ash)<br>Απορρίμματα Διεργασιών Παραγωγής Λιγνίτη (Coal Processing Wastes)<br>Βασάλτης (Basalt Rock) |
| <b>Εναλλακτικοί<br/>φορείς σιδήρου</b>                   | Ερυθρά Ιλύς (Red Mud)<br>Αποφρύγματα Σιδηροπυρίτη (Roasted Pyrites)<br>Συνθετικός Αιματίτης (Synthetic Hematite)<br>Ρινίσματα Σιδήρου (Mill Scale)<br>Σκόνη Μεταλλακτών (Converter Dust)<br>Σκωρία Κασσιτέρου (Tin Slag)                                                                                   |

## 5 ΑΝΑΦΟΡΕΣ

1. Γκαλμπένης Ν. Χρίστος - Τριαντάφυλλος (2008), “Διερεύνηση της δυνατότητας αξιοποίησης οικοδομικών απορριμμάτων στην παραγωγή κλίνκερ τσιμέντου”, Διδακτορική Διατριβή, Σχολή Χημικών Μηχανικών ΕΜΠ.
2. Τσίμας, Σ. και Τσιβίλης Σ. (2004), “Επιστήμη και τεχνολογία τσιμέντου”, 4<sup>η</sup> έκδοση, Ε.Μ.Π., Αθήνα.
3. Bye G.C. (1999), “Portland Cement”, 2<sup>nd</sup> edition.
4. Taylor H.F.W. (1997), “Cement Chemistry”, 2<sup>nd</sup> ed., Thomas Telford Publishing, London.
5. Gosh S.N. (1991), “Cement and Concrete Science and Technology”, Vol. 1Part I, ABI Books Pvt., New Delhi, India.
6. Ahluwalia S. C., and Page C. H. (1992), “Effect of Low Grade Fuels, Combustibles, and Non-Traditional Raw Materials”, 9<sup>th</sup> International Congress on Chemistry of Cement, New Delhi, India, Vol. II, pages 83-122.
7. J.I. Bhatti, F. MacGrecor Miller, S.H. Kosmatka (2005), “Innovations in Portland Cement Manufacturing”, Portland Cement Association, USA.
8. Sprung S. (1993), “Reducing environmental pollution by using secondary raw materials”, Zement – Kalk – Gips, No. 12, pp.327-332.
9. Liebl P. and Gerger W. (1992), “Benefits and limitations when using secondary materials”, Zement – Kalk – Gips, Vol. 45, pp.167-174.
10. Monshi A., and Asgarani M.K., “Producing Portland Cement from Iron and Steel Slags and Limestone”, Cement and Concrete Research, Elmsford, New York, U.S.A., Vol. 29, No. 9, 1999, pages 1373-1377.

11. Valkova I.S., and Dogandzhieva R.G. (1980), "Producing Portland Cement Clinker Using Blast Furnace Barric - Manganese Slag", 7th International Congress on Chemistry of Cement, Paris, Vol. II, pages 79-83.
12. Singh N.B., Bhattacharjee K.N (1996), "Phosphorous Furnace Slag - A Potential Waste Material for the Manufacture of Cements", Indian Journal of Engineering and Material Science, Vol. 3, pages 41-44.
13. Al-Otoom A.Y. (2006), "Utilization of Oil Shale in the Production of Portland Clinker", Cement & Concrete Composites, Vol. 28, pp. 3-11.
14. Freiman L. S., and Kougija M. W. (1997), "Residues from Oil Shale Processing Used as Cement Material", Zement-Kalk-Gips, Bauverlg GMBH/Maclean Hunter, Wiesbaden, Germany, Vol. 50, pages 44-49.
15. Ghosh S.P., Mohan K., and Gandhi R.K. (1992), "Effect of Using Rice Husk and Its Ash as Fuel and Raw Material Component Respectively in Cement Manufacture", 9th International Congress on Chemistry of Cement, New Delhi, India, Vol. II, pages 224-231.
16. Singh N.B., Bhattacharjee K.N., and Shukla A.K. (1997), "Rational Utilization of Rice Husk Ash in Mini-Cement Plants", Zement-Kalk-Gips, Bauverlg GMBH/Maclean Hunter, Wiesbaden, Germany, Vol. 86, No. 10, pages 594-600.
17. Ajiwe V.I E., Okeke C.A., and Akigwe (2000), "A Preliminary Study of Manufacture of Cement from Rice Husk Ash", Biresource Technology, Vol. 73, pages 37-39.
18. Bhatta J.I., Gajda J., and Miller F.M. (1999), "Use of Illinois Coal Fly Ash in Portland Cement Manufacturing", Report 98-1/3.1C-2, ICCI, Caterville, IL.
19. Miller F.M. (1980), "Effect on Clinker Quality of the Fly Ash Insufflation, Kiln No. 86", Report No.3: Evaluation of New Fly Ash Feeder, Low Slurry Moisture Level, and Reduced Kiln Feed Rate. Evaluation of Two Belgian Clinker's Produced with High-Ash Fuel, Fl. Smidth, Róderal, Denmark.
20. Everett D. (1995), "Raw Materials are the Key to CKD Reduction", Rock Products, Cement Edition, pages 16-21.
21. Bhatta J.I., Gajda J., and Miller F. M. (2003), "Commercial Demonstration of High-Carbon Fly Ash Technology in Cement Manufacturing", International Ash Utilization Symposium, Center for Applied Energy Research, University of Kentucky, Paper 38.
22. Laxmi S., and Parashar A.K. (1985), "Potentials of Utilisation of Wastes from Fertilizer and Aluminum Industries for Building Materials: An Overview", National Seminar on Role of Building Materials Industries in Conversion of Waste into Wealth, Vol. II, March, pages 101-111.
23. Tsakiridis P.E., Agatzini-Leonardou S., and Oustadakis P. (2004), "Red mud addition in the raw meal for the production Portland cement clinker", Journal of Hazardous Materials, Volume 116, pp.103-110.
24. Βαγγελάτος Ι., Ποντίκης Ι., και Αγγελόπουλος Γ.Ν. (2005), "Αξιοποίηση της Σιδηραλούμινας στη Βιομηχανία Παραγωγής Τσιμέντου", Πρακτικά 1<sup>ου</sup> Πανελλήνιου Συνεδρίου για την Αξιοποίηση Βιομηχανικών Παραπροϊόντων στη Δόμηση, ΕΒΙΠΑΡ, σελ. 243-249, Θεσσαλονίκη..
25. Singh M., Upadhayay S.N. and Prasad P.M. (1997), "Preparation of Iron Rich Cements Using Red Mud", Cement and Concrete Research, Vol. 27, No. 7, pp. 1037-1046.