



ΑΡΙΣΤΟΤΕΛΕΙΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗΣ
ΤΜΗΜΑ ΓΕΩΛΟΓΙΑΣ
ΤΟΜΕΑΣ ΟΡΥΚΤΟΛΟΓΙΑΣ - ΠΕΤΡΟΛΟΓΙΑΣ - ΚΟΙΤΑΣΜΑΤΟΛΟΓΙΑΣ



ΠΑΝΩΡΑ ΑΙΚΑΤΕΡΙΝΗ
Πτυχιούχος Γεωλόγος

ΟΡΥΚΤΟΛΟΓΙΚΗ ΚΑΙ ΓΕΩΧΗΜΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ ΤΕΦΡΑΣ ΑΠΟ ΤΟΝ ΑΗΣ
ΜΕΛΙΤΗΣ, ΓΙΑ ΧΡΗΣΗ ΩΣ ΠΡΩΤΗ ΥΛΗ ΣΤΗΝ ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΤΣΙΜΕΝΤΟΥ, ΜΕ
ΣΤΟΧΟ ΤΗ ΜΕΙΩΣΗ ΤΩΝ ΕΚΠΟΜΠΩΝ CO₂

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ 'ΕΦΑΡΜΟΣΜΕΝΗ ΚΑΙ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΗ
ΓΕΩΛΟΓΙΑ',
ΚΑΤΕΥΘΥΝΣΗ: 'ΟΡΥΚΤΟΙ ΠΟΡΟΙ ΚΑΙ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ'



ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗ
2023





ΠΑΝΩΡΑ ΑΙΚΑΤΕΡΙΝΗ
Πτυχιούχος Γεωλόγος

ΟΡΥΚΤΟΛΟΓΙΚΗ ΚΑΙ ΓΕΩΧΗΜΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ ΤΕΦΡΑΣ ΑΠΟ ΤΟΝ ΑΗΣ ΜΕΛΙΤΗΣ, ΓΙΑ
ΧΡΗΣΗ ΩΣ ΠΡΩΤΗ ΥΛΗ ΣΤΗΝ ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΤΣΙΜΕΝΤΟΥ, ΜΕ ΣΤΟΧΟ ΤΗ ΜΕΙΩΣΗ ΤΩΝ
ΕΚΠΟΜΠΩΝ CO₂

Υποβλήθηκε στο Τμήμα Γεωλογίας στα πλαίσια του Προγράμματος Μεταπτυχιακών Σπουδών
‘Εφαρμοσμένη και Περιβαλλοντική Γεωλογία’, Κατεύθυνση ‘Ορυκτοί Πόροι και Περιβάλλον’.

Ημερομηνία Προφορικής Εξέτασης: 23/02/2023

Τριμελής Εξεταστική Επιτροπή

Καθηγητής Κορωναίος Αντώνιος, Επιβλέπων
Καθηγητής Γεωργακόπουλος Ανδρέας, Μέλος Τριμελούς Συμβουλευτικής Επιτροπής
Καθηγητής Καντηράνης Νικόλαος, Μέλος Τριμελούς Συμβουλευτικής Επιτροπής



© Πανώρα Αικατερίνη, Γεωλόγος, 2023

Με την επιφύλαξη κάποιων δικαιωμάτων

ΟΡΥΚΤΟΛΟΓΙΚΗ ΚΑΙ ΓΕΩΧΗΜΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ ΤΕΦΡΑΣ ΑΠΟ ΤΟΝ ΑΗΣ ΜΕΛΙΤΗΣ, ΓΙΑ ΧΡΗΣΗ ΩΣ ΠΡΩΤΗ ΥΛΗ ΣΤΗΝ ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΤΣΙΜΕΝΤΟΥ, ΜΕ ΣΤΟΧΟ ΤΗ ΜΕΙΩΣΗ ΤΩΝ ΕΚΠΟΜΠΩΝ CO₂– *Μεταπτυχιακή Διπλωματική Εργασία*

Το έργο παρέχεται υπό τους όρους Creative Commons CC BY-NC-SA 4.0.

© Panora Ekaterini, Geologist, 2023

Some rights reserved.

MINERALOGICAL AND GEOCHEMICAL STUDY OF FLY ASH FROM MELITI POWER PLANT, FOR ITS USE AS RAW MATERIAL IN CEMENT PRODUCTION, WITH THE AIM TO REDUCE CO₂ EMISSIONS– *Master Thesis*

The work is provided under the terms of Creative Commons CC BY-NC-SA 4.0.

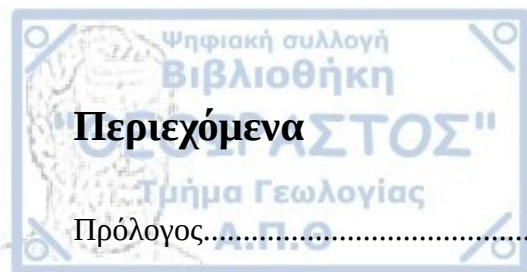
Citation:

Πανώρα Κ., 2023. – Ορυκτολογική και γεωχημική μελέτη τέφρας από τον ΑΗΣ Μελίτης, για χρήση ως πρώτη ύλη στην παραγωγή τσιμέντου, με στόχο τη μείωση των εκπομπών CO₂. Μεταπτυχιακή Διπλωματική Εργασία, Τμήμα Γεωλογίας Α.Π.Θ., 85 σελ.

Panora K., 2023. – Mineralogical and geochemical study of fly ash from Meliti power plant, for its use as raw material in cement production, with the aim to reduce CO₂ emissions. Master Thesis, School of Geology, Aristotle University of Thessaloniki, 85 p.

Οι απόψεις και τα συμπεράσματα που περιέχονται σε αυτό το έγγραφο εκφράζουν το συγγραφέα και δεν πρέπει να ερμηνευτεί ότι εκφράζουν τις επίσημες θέσεις του Α.Π.Θ.

Εικόνα Εξωφύλλου: Δειγματοληψία στο σωρό τέφρας του ΑΗΣ Μελίτης, 15-07-2021.



Περιεχόμενα

Πρόλογος.....	6
Περίληψη.....	7
Short Abstract.....	8
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1. Εισαγωγή - Βιομηχανία CO ₂	10
1.1. Γενικά στοιχεία.....	10
1.2. Εκπομπές CO ₂	10
1.3. Τσιμεντοβιομηχανία και CO ₂	11
1.4. Κυκλική οικονομία & βιομηχανία CO ₂	13
1.5. Στόχος της εργασίας.....	13
1.6. Προηγούμενες μελέτες.....	14
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2. Μέθοδοι έρευνας και αναλυτικές διεργασίες.....	16
2.1. Δειγματοληψία.....	16
2.2. Μέθοδος XRF (X-Ray Fluorescence).....	18
2.3. Μέθοδος XRD (X-Ray Diffraction).....	19
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3. Γραμμή παραγωγής βιομηχανίας τσιμέντου.....	20
3.1. Παραγωγή μείγματος πρώτων υλών: Φαρίνα.....	20
3.1.1. Σύσταση και ιδιότητες φαρίνας.....	21
3.2. Παραγωγή κλίνκερ (clinker).....	24
3.2.1. Σύσταση και ιδιότητες κλίνκερ.....	27
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4. Γεωχημεία και Ορυκτολογία Τέφρας.....	32
4.1. Γενικά στοιχεία.....	32
4.2. Χρήση τέφρας στη βιομηχανία παραγωγής τσιμέντου.....	35
4.3. Προέλευση τέφρας μελέτης.....	36
4.4. Περιγραφή χημικής σύστασης.....	37
4.6. Περιγραφή ορυκτολογικής σύστασης.....	41
4.7. Σύγκριση.....	43
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5. Πειραματικό μέρος & Αποτελέσματα.....	46
5.1. Εισαγωγή.....	46
5.2. Δείγματα τέφρας Μελίτης.....	46
5.3. Δοκιμαστικές φαρίνες.....	50
5.4. Δοκίμια κλίνκερ.....	55
Κεφάλαιο 6. Επεξεργασία Αποτελεσμάτων.....	60
Κεφάλαιο 7. Συζήτηση - Συμπεράσματα.....	64
Βιβλιογραφία.....	68
Παράρτημα.....	72



Πρόλογος

Η παρούσα μεταπτυχιακή διατριβή ειδίκευσης πραγματοποιήθηκε στο πλαίσιο του μεταπτυχιακού προγράμματος σπουδών “Εφαρμοσμένη και Περιβαλλοντική Γεωλογία” στην κατεύθυνση “Ορυκτοί πόροι και περιβάλλον”, του Τμήματος Γεωλογίας στο Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης. Την τριμελή εξεταστική επιτροπή αποτέλεσαν οι καθηγητές: Κορωνάιος Αντώνιος, Γεωργακόπουλος Ανδρέας και Καντηράνης Νικόλαος.

Η διπλωματική ξεκίνησε τον Μάρτιο του 2022 και ολοκληρώθηκε τον Ιανουάριο του 2023. Οι διεργασίες για το πειραματικό μέρος της εργασίας έλαβαν χώρα στα εργαστήρια του Τμήματος Γεωλογίας και στις εγκαταστάσεις της Αωνύμου Εταιρίας Τσιμέντων TITAN, στα εργοστάσια Θεσσαλονίκης (Ευκαρπία) και Αθήνας (Καμάρι).

Η Α.Ε. Τσιμέντων TITAN αποτελεί μια εταιρεία με μεγάλη ιστορία στο χώρο της βιομηχανίας, διαθέτει δυναμική παρουσία στην Ελλάδα, αλλά και παγκόσμια, και συμβάλλει στην ανάπτυξη της τοπικής και εθνικής οικονομίας, καθώς εξελίσσεται διαρκώς. Εκτός από τα προϊόντα και τις υπηρεσίες του, ο Όμιλος TITAN προσφέρει συνεχώς ευκαιρίες για έρευνα, καθώς στόχος του είναι η βελτιστοποίηση των τεχνολογιών του, με το λιγότερο δυνατό περιβαλλοντικό κόστος. Επίσης, μεγάλο μέρος της ευημερίας των εργοστασίων TITAN οφείλεται στο ανθρώπινο δυναμικό, καθώς αποτελείται από εργαζομένους που είναι σωστά εκπαιδευμένοι και πρόθυμοι να βοηθήσουν σε κάθε εγχείρημα της εταιρείας.

Η διεξαγωγή των χημικών αναλύσεων δεν θα ήταν δυνατή δίχως την υποστήριξη του διευθυντή του εργοστασίου TITAN Θεσσαλονίκης κ. Νικολάου Κωνσταντίνου, και του προϊσταμένου παραγωγής των εγκαταστάσεων εκεί, κ. Στρουγγάρη Βασίλειου, τους οποίους και ευχαριστώ. Επίσης, ευχαριστώ θερμά τον κ. Μανάρη Νεοκλή, προϊστάμενο υπηρεσίας ποιοτικού ελέγχου του εργοστασίου Θεσσαλονίκης, για την πολύτιμη βοήθειά του και το χρόνο που αφιέρωσε για να ολοκληρωθεί αυτή η μελέτη.

Ευχαριστώ πολύ τα μέλη της συμβουλευτικής επιτροπής, Καθηγητές του Τμήματος Γεωλογίας ΑΠΘ, Γεωργακόπουλο Ανδρέα και Καντηράνη Νικόλαο, για τις χρήσιμες συμβουλές τους. Τέλος, η εργασία πραγματοποιήθηκε υπό την επίβλεψη και την επιστημονική υποστήριξη του καθηγητή του Τμήματος Γεωλογίας Αντώνιο Κορωνάιο. Τον ευχαριστώ εγκάρδια για την καθοδήγηση, την υπομονή και τη συνεχή βοήθεια που μου προσέφερε.

Περίληψη

Στην παρούσα εργασία εξετάστηκε η υπτάμενη τέφρα του ατμοηλεκτρικού σταθμού της ΔΕΗ στη Μελίτη Φλώρινας, και συγκεκριμένα πως αυτή μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως πρώτη ύλη στην παραγωγή τσιμέντου, με στόχο τη μείωση εκπομπών CO₂. Η μελέτη έγινε με την αρωγή της Ανώνυμης Εταιρείας Τσιμέντων TITAN, στο εργοστάσιο Θεσσαλονίκης.

Το παγκόσμιο φαινόμενο της κλιματικής αλλαγής έχει επηρεάσει και τον κλάδο της βιομηχανίας, θέτοντας την ουδετερότητα άνθρακα ως κύριο στόχο κάθε επιχείρησης. Έτσι, οι βιομηχανίες τσιμέντου προσπαθούν να μειώσουν στο ελάχιστο δυνατό τις εκπομπές CO₂ που εκλύονται κατά την παραγωγική διαδικασία, με διάφορες τεχνικές. Η ενσωμάτωση εναλλακτικών υλικών στο μείγμα πρώτων υλών, όπως η υπτάμενη τέφρα, είναι μια από αυτές.

Για την καλύτερη κατανόηση του αντικειμένου της μελέτης, περιγράφεται η διαδικασία παραγωγής της υπτάμενης τέφρας από την καύση του λιγνίτη και οι φυσικοχημικές ιδιότητές της. Έπειτα, αναλύεται η γραμμή παραγωγής του τσιμέντου, από την απόληψη των πρώτων υλών έως και το στάδιο δημιουργίας κλίνκερ. Επεξηγούνται οι διεργασίες που παρεμβάλλονται καθώς και τα ποιοτικά χαρακτηριστικά που θα πρέπει να έχει μια φαρίνα (μείγμα πρώτων υλών) και ένα κλίνκερ τσιμέντου.

Για το πειραματικό μέρος της εργασίας, συλλέχθηκαν συνολικά 88 δείγματα τέφρας από το σωρό απόθεσης που βρίσκεται δίπλα στον ΑΗΣ Μελίτης. Προσδιορίστηκε η χημική σύσταση τους με μέθοδο XRF και 14 από αυτά επιλέχθηκαν για ανάλυση XRD, προκειμένου να προσδιοριστεί η ορυκτολογική τους σύσταση. Η τέφρα από τον ΑΗΣ Μελίτης παρομοιάζει τις τέφρες των υπόλοιπων ΑΗΣ δυτικής Μακεδονίας (περισσότερο των ΑΗΣ Καρδιάς και Αγίου Δημητρίου) καθώς είναι θειο-ασβεστιτική. Τα δείγματα παρουσιάζουν υψηλά ποσοστά CaO και SO₃ και κυρίαρχες ορυκτολογικές φάσεις είναι η γύψος και ο χαλαζίας.

Σε επόμενο στάδιο, τα δείγματα τέφρας χωρίστηκαν σε τέσσερις ομάδες σύμφωνα με την περιεκτικότητά τους σε CaO και επιλέχθηκε ένα δείγμα από κάθε ομάδα. Τα 4 δείγματα χρησιμοποιήθηκαν σε τέσσερα διαφορετικά ποσοστά (2, 3, 4, και 5%) για την κατασκευή 16 δειγμάτων φαρίνας (με τις υπόλοιπες πρώτες ύλες να είναι ασβεστόλιθος, φλύσχης και οξείδια του σιδήρου). Βρέθηκε η χημική σύσταση των φαρινών σε κύρια στοιχεία καθώς και η ορυκτολογική τους σύσταση. Τόσο ο χημικός χαρακτήρας των φαρινών όσο και οι ιδιότητές τους (λεπτότητα, δείκτες κα.) είναι όμοιες με την εργοστασιακή φαρίνα του TITAN Θεσσαλονίκης.

Έπειτα, οι 16 φαρίνες οδηγήθηκαν σε έψηση για την κατασκευή 16 δοκιμίων κλίνκερ. Εξετάστηκε η ορυκτολογική τους σύσταση και επιλέχθηκαν 5 δοκίμια που πληρούν καλύτερα τις προϋποθέσεις και τα εργοστασιακά πρότυπα του κλίνκερ, και προτείνονται για βιομηχανική δοκιμή.

Τέλος, έγιναν οι θεωρητικοί υπολογισμοί άμεσων εκπομπών CO₂ για την ετήσια παραγωγή κλίνκερ χωρίς υπτάμενη τέφρα και για την παραγωγή κλίνκερ με τέφρα καθενός από τα πέντε δείγματα που επιλέχθηκαν. Τα αποτελέσματα έδειξαν πως το εργοστάσιο TITAN Θεσσαλονίκης μπορεί να έχει κέρδος από την εξοικονόμηση άμεσων εκπομπών CO₂, από 270 έως 400 χιλιάδες ευρώ, ανά 100.000 τόνους παραγόμενου κλίνκερ.

Short Abstract

This study examines fly ash from Meliti's power plant (Florina) and if it can be used as a raw material in cement production, in order to reduce CO₂ emissions. The study was completed with the help of Titan Cement Company SA, at the Thessaloniki factory.

Climate change is a global phenomenon that has also affected the construction sector, setting carbon neutrality as the main goal of every industry. Thus, cement industries try to reduce to the minimum possible the CO₂ emissions released during the production process, using various techniques. Incorporating alternative materials into the raw mix, such as fly ash, is one of them.

For a better understanding of the subject of this study, the production process of fly ash from the combustion of lignite and its physicochemical properties are described. Then, the cement production line is analyzed, from the extraction of raw materials to the clinker formation stage. The processes involved are explained, as well as the quality characteristics that the raw mixture and the cement clinker should have.

For the experimental part of the work, a total of 88 ash samples were collected from the disposal pile located next to Meliti's power plant. Their chemical composition was determined by XRF method and 14 of them were selected for XRD analysis, in order to determine their mineralogical composition. The ash from the Meliti's power plant resembles the ashes of the rest power plants in western Macedonia (mostly the Kardias and Agios Dimitrios power plants) as it is sulfur-calcareous. The samples show high percentages of CaO and SO₃ and the main mineralogical phases are gypsum and quartz.

In a next step, the ash samples were divided into four groups according to their CaO content, and a sample from each group was prepared. The 4 samples were used in four different percentages (2, 3, 4, and 5%) to prepare 16 farinas (raw mixes) samples, with the remaining raw materials being limestone, fly ash, and iron oxides. The chemical composition of the farinas in main elements as well as their mineralogical composition was found. Both the chemical nature of the farinas and their properties (fineness, indicators, etc.) are similar to the factory farina of Titan Thessaloniki.

The 16 farinas were then put into an incinerator to produce 16 clinker samples. Their mineralogical composition was examined and 5 samples that best meet the conditions and factory standards of clinker were selected. Those samples are suggested for industrial testing.

Finally, the theoretical calculations of direct CO₂ emissions were made, for the annual clinker production without fly ash and for the clinker production with ash of each of the five selected samples. The results showed that the factory of Titan in Thessaloniki can save from 270 to 400 thousand euros per 100.000 tn clinker, from the reduction of direct CO₂ emissions.



ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1. Εισαγωγή - Βιομηχανία CO₂

1.1. Γενικά στοιχεία

Το διοξείδιο του άνθρακα (CO₂) αποτελεί μια ένωση του άνθρακα και κυρίαρχο συστατικό στον κύκλο του άνθρακα, καθώς κατέχει σημαντικό ρόλο στις ισορροπίες των διαφορετικών συστημάτων που υπάρχουν στο περιβάλλον (ατμόσφαιρα – βιόσφαιρα – υδρόσφαιρα - λιθόσφαιρα). Είναι μια άχρωμη και άοσμη χημική ένωση, που σε συνθήκες περιβάλλοντος, 25°C και 1bar, βρίσκεται σε αέρια μορφή. Το CO₂ προκύπτει τόσο από φυσικές όσο και από ανθρωπογενείς πηγές. Προέρχεται, κυρίως, από την καύση οργανικού υλικού και από την κυτταρική αναπνοή των οργανισμών. Σημαντικές ποσότητες προέρχονται και από τα ηφαίστεια, μέσω του “ανθρακικού - πυριτικού γεωχημικού κύκλου” (Cockell 2016), ο οποίος ρυθμίζει σε μεγάλο βαθμό την ισορροπία του CO₂ στην ατμόσφαιρα και το κλίμα.

Η ανθρώπινη δραστηριότητα επηρεάζει σημαντικά τις συγκεντρώσεις του CO₂ στα διάφορα συστήματα (ειδικά στην ατμόσφαιρα), διαταράσσοντας τις φυσικές διεργασίες και επιβαρύνοντας το περιβάλλον. Οι ρυθμοί απελευθέρωσης CO₂ είναι πλέον πολύ μεγαλύτεροι από τους ρυθμούς αφομοίωσής του, ενισχύοντας έτσι το φαινόμενο του θερμοκηπίου. Το φαινόμενο αυτό δεν είναι επιβλαβές όταν προκύπτει από φυσικές διεργασίες, αλλά οι αυξημένες ποσότητες CO₂ συμβάλλουν στη συνεχή αύξηση των θερμοκρασιών του πλανήτη. Ενδεικτικά αναφέρεται πως, σύμφωνα με τη NASA και το παρατηρητήριο της Mauna Loa στη Χαβάη, το 2000 η συγκέντρωση του CO₂ ανερχόταν στα 360 ppm ενώ το 2020 έφτασε τα 410.5 ppm (nasa.gov). Επίσης, ένα από τα χαρακτηριστικά που καθιστούν αυτό το αέριο επικίνδυνο είναι η διάρκεια ζωής του, η οποία φτάνει τα 50 με 200 έτη, παραμένοντας και επιβαρύνοντας την ατμόσφαιρα για πολύ καιρό μετά την απελευθέρωσή του σε αυτή (Πυργάκης 2021). Το γεγονός αυτό, μαζί με την εύκολη μεταφορά του, που αναπόφευκτα ρυπαίνει εκτεταμένες περιοχές, συνιστούν ως αποτελεσματικότερο μέτρο τη μείωση των εκπομπών εξαρχής, και όχι την αντιμετώπισή τους μετέπειτα.

Αναλυτικότερα, για το έτος 2020 οι ανθρώπινες διεργασίες που συμβάλλουν στην απελευθέρωση CO₂ προήλθαν: 27 % από τις συγκοινωνίες και μεταφορές, 25% από την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας, 24% από τις βιομηχανίες, 13% από τον αστικό πληθυσμό και 11% από τον τομέα της γεωργικής παραγωγής (epa.gov/climate-change).

Ειδικά στον κλάδο της βιομηχανίας, ανήκει σημαντικό ποσοστό εκπομπών CO₂, καθώς η παραγωγή είναι συνεχής και μεγάλης κλίμακας. Σε αυτήν την κατηγορία ανήκουν οι θερμοηλεκτρικοί σταθμοί, οι τσιμεντοβιομηχανίες, τα διυλιστήρια, τα χαλυβουργεία και οι βιομηχανίες γυαλιού / πλαστικών (Πυργάκης 2021).

1.2. Εκπομπές CO₂

Αρχικά, για τον υπολογισμό των εκπομπών CO₂ μιας δραστηριότητας, έχει θεσπιστεί η έννοια του αποτυπώματος άνθρακα. Είναι ένα μέγεθος που αντιστοιχεί στην ποσοτική επίπτωση που έχει στο περιβάλλον η παραγωγή κάθε προϊόντος και κάθε ανθρώπινη δραστηριότητα (Weidmann & Minx 2007). Το αποτύπωμα αυτό μπορεί να έχει είτε αρνητική είτε θετική τιμή, ανάλογα με το αν η εκάστοτε δραστηριότητα προσθέτει ή αφαιρεί CO₂ από το περιβάλλον.

Στόχος κάθε βιομηχανίας είναι να επιτύχει την “ουδετερότητα άνθρακα”. Αυτό σημαίνει πως οι εκπομπές CO₂ που προκύπτουν από τη γραμμή παραγωγής της εξισορροπούνται από άλλες δράσεις της βιομηχανίας, που αφαιρούν CO₂ από το περιβάλλον. Με αυτόν τον τρόπο, οι συνολικές εκπομπές που αφορούν την επιχείρηση είναι μηδενικές αφού δεν επιβαρύνεται περαιτέρω η ατμόσφαιρα.

Η ουδετερότητα άνθρακα επιτυγχάνεται από τις βιομηχανίες σε δύο σκέλη: α) Με την εφαρμογή δράσεων που έχουν αρνητικό αποτύπωμα άνθρακα και β) Με τη μείωση των αρχικών εκπομπών άνθρακα της γραμμής παραγωγής. Συγκεκριμένα, η μείωση των εκπομπών αποτελεί μείζον ζήτημα, όχι μόνο για την ουδετερότητα άνθρακα των επιχειρήσεων αλλά και για την άμεση αντιμετώπιση της κλιματικής αλλαγής παγκοσμίως.

Για το μετριασμό των εκπομπών CO₂ και του περιβαλλοντικού κόστους που έχουν, πρέπει να λαμβάνονται διάφορα μέτρα κατά τις παραγωγικές διαδικασίες του ανθρώπου, στο κοινωνικό σύνολο. Αυτά αφορούν την εξοικονόμηση ενέργειας, την αύξηση της ενεργειακής απόδοσης, τη χρήση εναλλακτικών πρώτων υλών, τη σύλληψη και επαναχρησιμοποίηση του παραγόμενου διοξειδίου του άνθρακα κ.α. (Πυργάκης 2021).

Για το σκοπό αυτό, τα τελευταία χρόνια η Ευρωπαϊκή Ένωση έχει θεσπίσει για τα κράτη – μέλη της ένα πλαίσιο μείωσης των εκπομπών CO₂, όπου περιγράφονται αναλυτικά οι στόχοι που πρέπει να επιτευχθούν σε συγκεκριμένο χρονικό διάστημα και οι ανάλογες προτεινόμενες δράσεις. Σε αυτό το πλαίσιο ανήκει το πρωτόκολλο του Κιότο και η συμφωνία του Παρισιού, όπου και στα δύο απώτερος σκοπός είναι η ουδετερότητα άνθρακα της ΕΕ, μέχρι το έτος 2050 (unfccc.int).

Πιο συγκεκριμένα, τα κράτη δεσμεύονται να μειώσουν κατά 80-95% τις εκπομπές αερίων του θερμοκηπίου έως το 2050 και να χρησιμοποιεί κάθε χώρα κατά 14% περισσότερο καύσιμα προερχόμενα από ανανεώσιμες πηγές ενέργειας (οδηγία RED II). Επίσης, σύμφωνα με την οδηγία 2015/1513/ΕΚ, τα κράτη – μέλη πρέπει να στοχεύουν στη χρήση μη – βρώσιμων πηγών άνθρακα (π.χ. βιομηχανικά απόβλητα, αστικά υπολείμματα κ.α.) ως πηγές τροφοδοσίας που έχουν χαμηλό κόστος και περιβαλλοντικό όφελος (commission.europa.eu). Όπως θα αναλυθεί και στη συνέχεια, αυτό συνεπάγεται πως στερεά απόβλητα μπορούν να χρησιμοποιηθούν εκ νέου ως πρώτες ύλες, εξοικονομώντας πόρους, αντικαθιστώντας ορυκτά καύσιμα και πρώτες ύλες, χτίζοντας έτσι μια πιο κερδοφόρα βιομηχανία, βασιζόμενη στη μείωση των εκπομπών CO₂.

1.3. Τσιμεντοβιομηχανία και CO₂

Σύμφωνα με στοιχεία του Διεθνή Οργανισμού Ενέργειας - IEA, οι εκπομπές CO₂ που προέρχονται από τις τσιμεντοβιομηχανίες αυξήθηκαν κατά 1,5% κάθε χρόνο, για το διάστημα 2015 – 2021, και πλέον παράγουν περίπου το 8% των συνολικών παγκόσμιων εκπομπών. Σε αντίθεση, προκειμένου να εκπληρωθούν οι στόχοι που έχει θέσει η ΕΕ έως το 2050, είναι απαραίτητο αυτές οι εκπομπές να μειώνονται ανά 3% το χρόνο. Οι μέθοδοι που θα χρησιμοποιηθούν στο άμεσο μέλλον για το σκοπό αυτό είναι η μείωση της αναλογίας κλίνκερ / τσιμέντου στην παραγωγή, οι καινοτόμες τεχνολογίες (όπως η σύλληψη και αποθήκευση του CO₂), καθώς και η παραγωγή κλίνκερ από εναλλακτικές πρώτες ύλες (iea.org/reports/cement).

Παρά την αναγκαιότητα μείωσης των εκπομπών CO₂, δεν είναι εύκολο να επιτευχθούν οι στόχοι παράγοντας ταυτόχρονα αρκετό τσιμέντο για να καλυφθεί η παγκόσμια ζήτηση. Σημειώνεται, πως μόνο κατά το έτος 2021 παρήχθησαν 4300 Gt τσιμέντου, με μεγαλύτερη παραγωγό χώρα την Κίνα (iea.org/reports/cement). Επιπρόσθετα, το τσιμέντο αναδεικνύεται για πολλά χρόνια από το MIT (mit.edu) ως το δεύτερο υλικό με τη μεγαλύτερη κατανάλωση στον κόσμο, μετά το νερό. Γι' αυτό, συμπεραίνεται πως λύση στο περιβαλλοντικό πρόβλημα που προαναφέρθηκε δεν αποτελεί η μείωση της παραγωγής τσιμέντου αλλά η παραγωγή τσιμέντου με εναλλακτικούς τρόπους, που θα ακολουθούν τη γραμμή της παγκόσμιας, “πράσινης” πολιτικής.

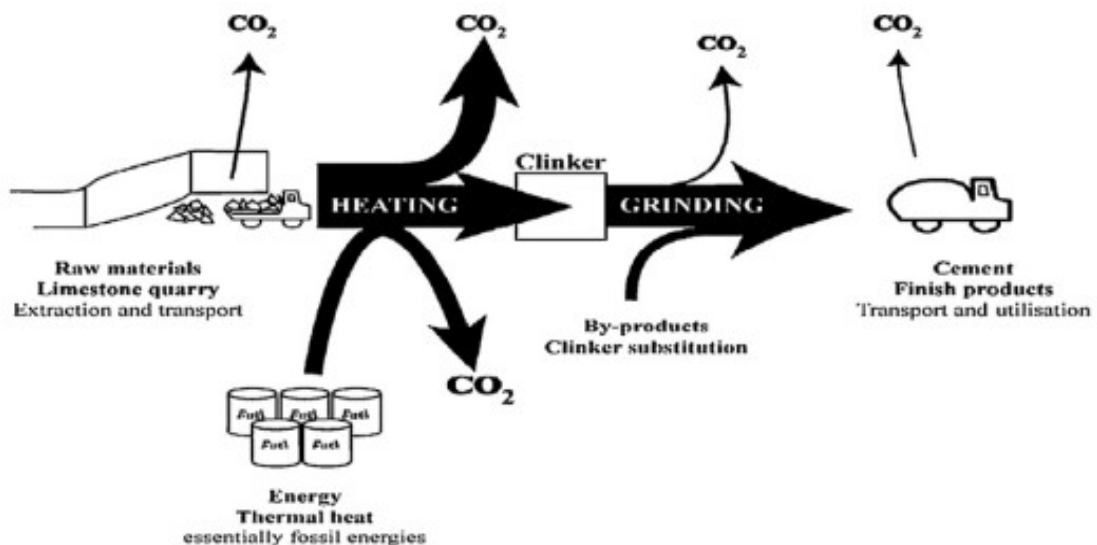
Αν και μηχανολογικά οι τσιμεντοβιομηχανίες έχουν εξελιχθεί πολύ τις τελευταίες δεκαετίες, η διαδικασία παραγωγής και η χρήση πρώτων υλών έχει παραμείνει σχετικά σταθερή, με μικρές διαφοροποιήσεις. Η απελευθέρωση CO₂ στην ατμόσφαιρα προέρχεται από συγκεκριμένα κομμάτια της παραγωγής και αυξάνεται αναλογικά με την αύξηση της ζήτησης του παραγόμενου τσιμέντου.

Οι εκπομπές των τσιμεντοβιομηχανιών προέρχονται: 40% από καύση ορυκτών καυσίμων για την παραγωγή τσιμέντου, 5% από τη μεταφορά των πρώτων υλών και 5% από την καύση ορυκτών

καυσίμων για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας. Το υπόλοιπο ~50% προέρχεται από την διάσπαση του ασβεστόλιθου σε οξείδιο του ασβεστίου και διοξείδιο του άνθρακα, κατά την παραγωγή του κλίνκερ, όπως περιγράφεται στην αντίδραση (1) (Mahasenan et al. 2003):



Αυτή η αντίδραση είναι η κύρια πηγή CO₂ στις τσιμεντοβιομηχανίες, καθώς το CaO είναι απαραίτητο για την κατασκευή του κλίνκερ και δεν γίνεται να παραχθεί CaO από τον ασβεστόλιθο, χωρίς την απελευθέρωση του CO₂ στην ατμόσφαιρα. Αυτή, μαζί με τις υπόλοιπες άμεσες και έμμεσες εκπομπές CO₂, φαίνονται και στο διάγραμμα (Σχ. 1.1.).



Σχ. 1.1. Διάγραμμα πηγών εκπομπής διοξειδίου του άνθρακα κατά την παραγωγή τσιμέντου (Hambert et al. 2010).

Σημειώνεται πως για κάθε παραγόμενο τόνο τσιμέντου, προκύπτουν ταυτόχρονα περίπου 790kg διοξειδίου του άνθρακα (άμεσες και έμμεσες εκπομπές) (IPCC 2005).

Η αρχική μέθοδος αντιμετώπισης αυτού του προβλήματος, ήταν η μείωση της συμμετοχής κλίνκερ στο τσιμέντο και η αντικατάστασή του από άλλα υλικά. Ωστόσο, αυτό είναι εφικτό έως ένα βαθμό, καθώς μετά επηρεάζονται οι ιδιότητες του τελικού προϊόντος, όπως οι αντοχές του τσιμέντου, η ενυδάτωση του, ο χρόνος πήξεως του κ.α.

Στην Ελλάδα, η παραγωγή τσιμέντου είναι μια από τις πιο ανεπτυγμένες και οικονομικά σημαντικές βιομηχανίες. Αν και η παγκόσμια οικονομική κρίση περιόρισε σε μεγάλο βαθμό τη λειτουργία των εργοστασίων τσιμέντου και τις πωλήσεις στην προηγούμενη δεκαετία, πλέον η ζήτηση του τσιμέντου τείνει να αυξηθεί, καθώς αυξάνονται οι ανάγκες σε δομικά υλικά. Σύμφωνα με την HCIA - Hellenic Cement Industry Association (hcia.gr), το 2020 η συνολική εγχώρια παραγωγή τσιμέντου έφτασε τους 6,7 εκατ. τόνους.

Ωστόσο, ως κράτος-μέλος της ΕΕ, η Ελλάδα οφείλει να ακολουθεί τις ευρωπαϊκές οδηγίες που αφορούν το περιβαλλοντικό ζήτημα της κλιματικής αλλαγής και της μείωσης των εκπομπών CO₂. Αν και ο ελλαδικός χώρος διαθέτει σε πληθώρα τις βασικές πρώτες ύλες του τσιμέντου (ασβεστόλιθο και φλύσχη), κρίνεται αναγκαίο να βρεθούν εναλλακτικές πρώτες ύλες και νέες καινοτόμες τεχνολογίες που θα περιορίσουν την απελευθέρωση CO₂ στην ατμόσφαιρα και θα βοηθήσουν τις ελληνικές τσιμεντοβιομηχανίες να επιτύχουν τους στόχους της ΕΕ για το 2050 και την ουδετερότητα άνθρακα.

1.4. Κυκλική οικονομία & βιομηχανία CO₂

Η σύλληψη και η μετέπειτα αξιοποίηση του CO₂ σε διαφορετικές χρήσεις βρίσκεται στα σχέδια όλων των βιομηχανιών της Ευρώπης, αφού έχει τεθεί ως επιτακτική ανάγκη από την ΕΕ. Ωστόσο, όπως προαναφέρθηκε, μια από τις πιο αποτελεσματικές λύσεις στο διεθνές πρόβλημα ρύπων είναι η μείωση του CO₂ που απελευθερώνεται εξαρχής στην ατμόσφαιρα.

Αυτή τη νοοτροπία εισάγει η έννοια της κυκλικής οικονομίας. Ο όρος κυκλική οικονομία προσδιορίζεται από την Ευρωπαϊκή Επιτροπή ως “ο οικονομικός χώρος όπου η αξία προϊόντων, υλικών και πόρων διατηρείται στην οικονομία για όσο το δυνατόν περισσότερο καιρό, και η παραγωγή αποβλήτων μειώνεται» (commission.europa.eu). Αυτό το “πράσινο μοντέλο ανάπτυξης” αποτελεί ουσιαστικό στοιχείο του νέου ευρωπαϊκού και παγκόσμιου οικονομικού σχεδίου.

Η φιλοσοφία και οι πρακτικές της κυκλικής οικονομίας βρίσκουν εφαρμογή σχεδόν σε όλους τους τομείς του δυτικού πολιτισμού, και ειδικά στον τομέα της βιομηχανίας. Εφαρμόζοντας τεχνικές της, επιτυγχάνεται η ολοκλήρωση κύκλων υλικών, η μείωση της περιβαλλοντικής μόλυνσης και η βελτιστοποιημένη διαθεσιμότητα τοπικών πόρων (Reh 2013, commission.europa.eu).

Πιο συγκεκριμένα, στις βιομηχανίες παραγωγής τσιμέντου προτείνονται και χρησιμοποιούνται οι παρακάτω τεχνικές για τη μείωση των εκπομπών CO₂ και την εφαρμογή της κυκλικής οικονομίας (Ali et al. 2011) :

- Αύξηση της χρήσης ανανεώσιμων πηγών ενέργειας και εναλλακτικών καυσίμων.
- Εφαρμογή τεχνολογιών σύλληψης, αποθήκευσης και αξιοποίησης CO₂.
- Αφαίρεση εκπομπών CO₂ με ενίσχυση της ικανότητας βιολογικής απορρόφησης σε δάση και εδάφη.
- Μείωση της αναλογίας κλίνκερ/τσιμέντου (μείωση του ποσοστού συμμετοχής του κλίνκερ στο τελικό προϊόν).
- Χρήση εναλλακτικών πρώτων υλών που περιέχουν ανθρακικό υλικό (τέφρα, σκωρία, γύψος, ανυδρίτης, φθορίτης κ.α.).

1.5. Στόχος της εργασίας

Η παρούσα μελέτη συμβάλλει στην έρευνα που απαιτείται για την εφαρμογή της χρήσης εναλλακτικών πρώτων υλών, πλούσιων σε ανθρακικό υλικό. Εξετάζεται, λοιπόν, πώς η υπτάμενη τέφρα μπορεί να λειτουργήσει ως πρώτη ύλη στη βιομηχανία τσιμέντου, για παραγωγή κλίνκερ με μειωμένες εκπομπές CO₂.

Προκειμένου να μειωθεί αποτελεσματικά το ποσοστό CO₂ που εκλύεται ανά τόνο τσιμέντου, προτείνεται η συμμετοχή ενός ποσοστού τέφρας, στο μείγμα της φαρίνας (μείγμα αρχικών πρώτων υλών) για τη μετέπειτα παραγωγή κλίνκερ (τεχνητό ορυκτό - βασικό συστατικό του τσιμέντου).

Η υπτάμενη τέφρα που προέρχεται από καύση λιγνίτη στις μονάδες ηλεκτροπαραγωγής, περιέχει ήδη σημαντικά ποσοστά CaO, καθώς και υψηλές συγκεντρώσεις SiO₂ και Al₂O₃. Η χημική της σύσταση επιτρέπει την μερική αντικατάσταση φλύσχη και ασβεστόλιθου με τέφρα, συμβάλλοντας έτσι:

1. Στη μείωση της εξόρυξης πρώτων υλών (ασβεστόλιθου και φλύσχη) και στην εξοικονόμηση αποθεμάτων – πόρων και περιβαλλοντικής ζημίας που θα προκαλούνταν κατά την εκμετάλλευση.
2. Στην ενίσχυση της κυκλικής οικονομίας καθώς χρησιμοποιείται εκ νέου ένα στερεό απόβλητο – απομακρύνεται από την περιοχή χρόνιας απόθεσής του.
3. Στην προστασία του περιβάλλοντος που προκύπτει από τα παραπάνω.

4. Στην αποτελεσματική μείωση των εκπομπών διοξειδίου του άνθρακα της βιομηχανίας τσιμέντου και, συνεπώς, στην επίτευξη των περιβαλλοντικών στόχων και στη μείωση του κόστους, ανά τόνο, παραγόμενου τσιμέντου.

Στόχος της εργασίας είναι:

- 1) Να εξετάσει την καταλληλότητα της υπτάμενης τέφρας από τον ΑΗΣ της ΔΕΗ στη Μελίτη Φλώρινας, για χρήση στη βιομηχανία τσιμέντου. Η τέφρα από τον συγκεκριμένο σταθμό δεν έχει χρησιμοποιηθεί στο παρελθόν από κάποια βιομηχανία και ο προσδιορισμός της χημικής της συμπεριφοράς είναι απαραίτητος.
- 2) Να προσδιορίσει τα ποσοτικά οφέλη που προκύπτουν από την εισαγωγή διαφορετικών ποσοστών τέφρας στο κλίνκερ (2, 3, 4 και 5%) και να υπολογίσει το οικονομικό κέρδος που θα έχει η τσιμεντοβιομηχανία (Α.Ε. Τσιμεντών ΤΙΤΑΝ), αν προχωρήσει σε βιομηχανική εφαρμογή της προσθήκης τέφρας. Υπολογίζοντας το ποσοστό CaCO_3 που δε χρησιμοποιείται στην καύση λόγω της προσθήκης υπτάμενης τέφρας αντί ασβεστολίθου, μπορεί να μετρηθεί και το αντίστοιχο CO_2 που εξοικονομείται.

1.6. Προηγούμενες μελέτες

Η υπτάμενη τέφρα που προκύπτει ως στερεό απόβλητο από καύση λιγνίτη έχει μελετηθεί εκτενώς τις τελευταίες δεκαετίες, τόσο σε παγκόσμιο όσο και σε εθνικό επίπεδο. Το ζήτημα της διαχείρισής της και η χρήση της ως εναλλακτική πρώτη ύλη στις διάφορες βιομηχανίες, καθιστούν τη μελέτη της γεωχημικής της συμπεριφοράς απαραίτητη.

Η υπτάμενη τέφρα που παράγεται από τον ΑΗΣ Μελίτης εξετάζεται, περιοδικά, χημικά από τη ΔΕΗ έτσι ώστε να ακολουθούνται οι περιβαλλοντικές νομοθεσίες (ypen.gr), ωστόσο δεν έχει ερευνηθεί ως τώρα η χημεία του σωρού απόθεσης τέφρας που βρίσκεται δίπλα στο σταθμό. Η παρούσα εργασία αποτελεί μια αρχική, γεωχημική αποτύπωση της κατανομής των στοιχείων στο σωρό και μια διερεύνηση της χημικής και ορυκτολογικής σύστασης της τέφρας, αφότου έχει υποστεί τις διαδικασίες απόθεσής της.

Επιπρόσθετα, η αξιοποίηση της τέφρας στη βιομηχανία τσιμέντου έχει εξεταστεί από πολλούς ερευνητές στο παρελθόν και εφαρμόζεται ήδη σε μεγάλο βαθμό. Η υπτάμενη τέφρα έχει χρησιμοποιηθεί ως συστατικό του σκυροδέματος, ως μερικό υποκατάστατο του τσιμέντου Portland και ως πρόσθετο υλικό στο κλίνκερ.

Η προσθήκη της ως πρώτη ύλη στη φαρίνα (μείγμα πρώτων υλών) είναι μια τεχνική που δεν έχει διερευνηθεί όσο οι υπόλοιπες πρακτικές. Έτσι, στην εργασία αυτή, κρίθηκε η καταλληλότητα της τέφρας Μελίτης για χρήση στη βιομηχανία τσιμέντου, χρησιμοποιώντας την ως πρώτη ύλη στην παραγωγική διαδικασία και μειώνοντας το ποσοστό συμμετοχής ασβεστόλιθου και φλύσχη στο μείγμα πρώτων υλών.

Αυτή η πρακτική εφαρμόζεται σε ορισμένο βαθμό:

- ✓ Σε τσιμεντοβιομηχανίες τις Β. Αμερικής, όπου αντικαταστάθηκε πλήρως η συμμετοχή του φλύσχη από υπτάμενη τέφρα και σκωρία σιδηρομεταλλευμάτων (Everett 1995).
- ✓ Σε βιομηχανίες τσιμέντου της Ιαπωνίας, όπου αργιλοπυριτικές υπτάμενες τέφρες υποκαθιστούν μέρος των αργιλούχων πρώτων υλών (Harada 1991).
- ✓ Σε ινδικές τσιμεντοβιομηχανίες, που εφαρμόζουν παρόμοιες τεχνικές με τις παραπάνω (Gore et al. 1992, Mullick & Ahluwalia 1992).

Επίσης, παρόμοιες μελέτες έχουν διεξαχθεί από τους:

- Erel et al. (1988), όπου συστήνεται η αντικατάσταση μέρους ασβεστολίθου και φλύσχη από τέφρα, εφόσον υπάρχει χημική συμβατότητα ανάμεσα στις πρώτες ύλες και επισημαίνεται η θετική επιρροή της τέφρας στην εψησιμότητα της φαρίνας.
- Harada (1991), σύμφωνα με την οποία, ιπτάμενη τέφρα ενσωματώθηκε στο μείγμα πρώτων υλών του τσιμέντου και η ποιότητά του έμεινε ανεπηρέαστη.
- Kelly (1994), όπου ιπτάμενη τέφρα αντικατέστησε μέρος του φλύσχη στην παραγωγή κλίνκερ. Από τα αποτελέσματα προέκυψε πως οι δείκτες του κλίνκερ (LSF, SM και AM) ήταν ελαφρώς αυξημένοι, συγκριτικά με κλίνκερ χωρίς προσθήκη τέφρας.
- Saikia et al. (2007), όπου τα αποτελέσματα έδειξαν πως ιπτάμενη τέφρα μπορεί να λειτουργήσει ως πρώτη ύλη στο τσιμέντο, μειώνοντας σε ικανοποιητικό ποσοστό τη συμμετοχή φλύσχη και ασβεστολίθου στο μείγμα πρώτων υλών.
- Wu et al. (2011), όπου υποδεικνύει τη δυνατότητα χρήσης τέφρας έως και 30% στο κλίνκερ, εάν αυτή υποστεί την κατάλληλη επεξεργασία.
- Βαρδάκα (2008) και Μπότσιος (2011), όπου με προσθήκη ιπτάμενης και υγρής τέφρας (τέφρα πυθμένα) στο μίγμα πρώτων υλών, κατασκεύασαν δοκίμια κλίνκερ και τσιμέντου Portland. Τα αποτελέσματά τους έδειξαν πως η ενσωμάτωση της τέφρας αντικατέστησε μέρος των υπόλοιπων πρώτων υλών, παράγοντας κλίνκερ και τσιμέντο με ικανοποιητικά χαρακτηριστικά.

Στις περισσότερες από τις παραπάνω μελέτες, αναφέρεται πως ανάμεσα στα οφέλη χρήσης τέφρας στο τσιμέντο, είναι και η μείωση των εκπομπών CO₂ κατά την παραγωγή του. Ωστόσο, κάποιοι ερευνητές έχουν υπολογίσει και τα θεωρητικά κέρδη που θα έχει μια τσιμεντοβιομηχανία με την ενσωμάτωση της τέφρας στην παραγωγική διαδικασία. Για παράδειγμα, οι Vargas & Halog (2015), δημιούργησαν ένα σύστημα υπολογισμού των συνολικών εκπομπών CO₂ μιας τσιμεντοβιομηχανίας που χρησιμοποιεί ιπτάμενη τέφρα, λαμβάνοντας υπόψη την επεξεργασία που αυτή θα χρειαστεί (έμμεσες εκπομπές CO₂).

Και στην παρούσα εργασία (κεφάλαιο 6), υπολογίζεται θεωρητικά η μείωση των εκπομπών CO₂ που θα προκύψει από την εισαγωγή ιπτάμενης τέφρας στο μείγμα πρώτων υλών και τα αναμενόμενα κερδών που θα επιφέρει αυτό.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2. Μέθοδοι έρευνας και αναλυτικές διεργασίες

Στο παρόν κεφάλαιο αναλύονται οι μέθοδοι έρευνας και οι αναλυτικές διεργασίες που χρησιμοποιήθηκαν για την διεξαγωγή του πειραματικού μέρους της εργασίας. Περιγράφεται η διαδικασία δειγματοληψίας που ακολουθήθηκε, η μέθοδος XRF που χρησιμοποιήθηκε για τον προσδιορισμό της χημικής σύστασης των δειγμάτων και η μέθοδος XRD για την εξακρίβωση της ορυκτολογικής σύστασης των δειγμάτων, σε διάφορα στάδια της πειραματικής ακολουθίας.

Για την ολοκλήρωση των πειραματικών διεργασιών, ωστόσο, χρησιμοποιήθηκαν και άλλες, πιο εξειδικευμένες χημικές αναλύσεις της βιομηχανίας τσιμέντου. Οι μεθοδολογία της καθεμίας αναφέρεται μέσα στο κείμενο, πριν τα αντίστοιχα αποτελέσματά της.

2.1. Δειγματοληψία

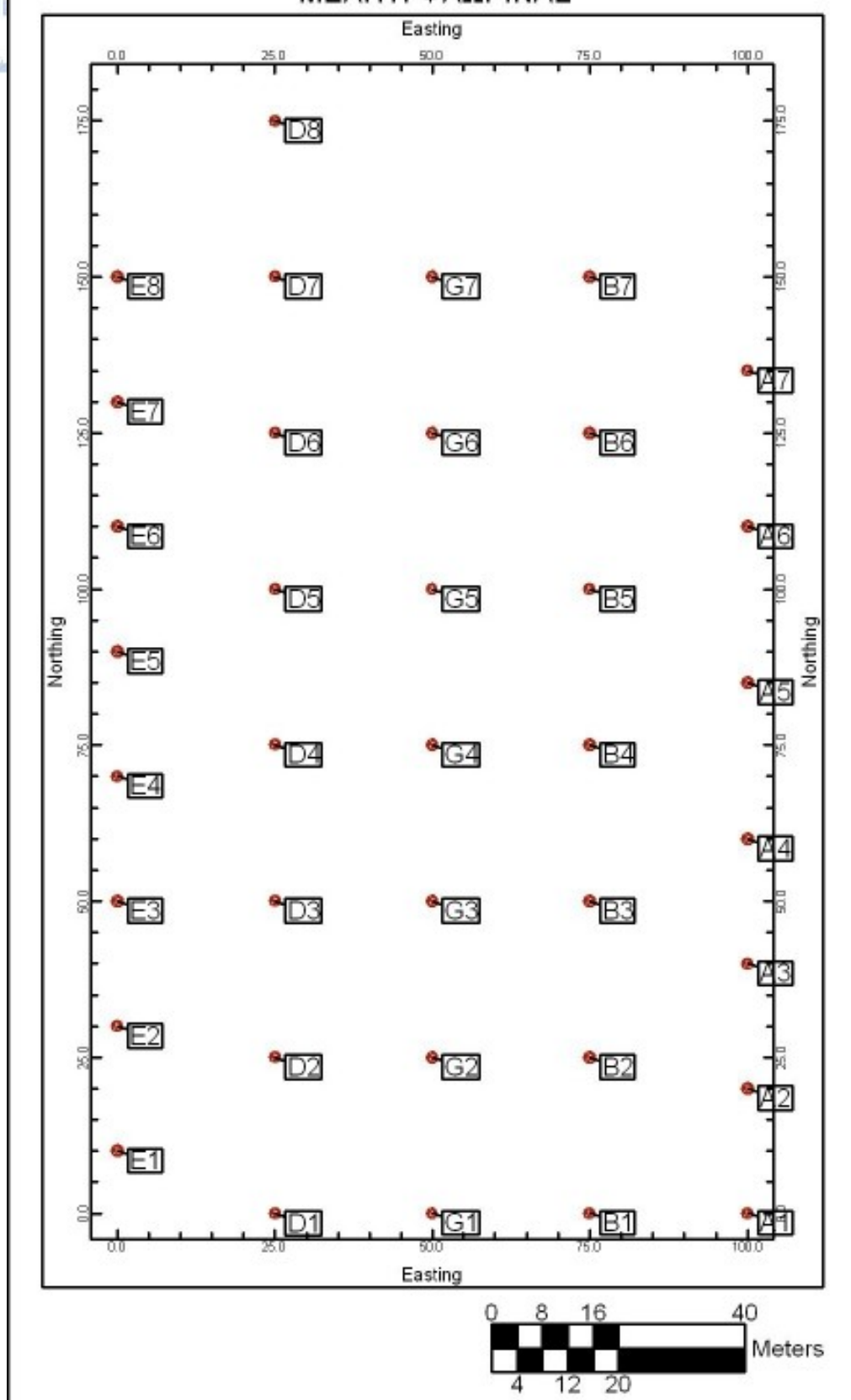
Τα δείγματα προέρχονται από τον σωρό απόθεσης τέφρας που προέκυψε από καύση λιγνίτη του ΑΗΣ Μελίτης, στην ευρύτερη περιοχή της Φλώρινας.

Η συλλογή των δειγμάτων έγινε με τη χρήση γεωτρήπανου, σε προκαθορισμένο κάναβο (Σχ. 2.1. και Σχ. 2.2.). Συνολικά, εκτελέστηκαν 37 ερευνητικές γεωτρήσεις, με αρίθμηση σε σειρές και στήλες (Α1 έως Ε8), με κριτήριο σχεδιασμού την ισομερή κατανομή τους στην έκταση του σωρού τέφρας. Ο διαμερισμός των γεωτρήσεων είναι 5x7 (και 5x8 κατά θέσεις), με αποστάσεις 20x20 ή 25x25 μεταξύ τους, αντίστοιχα. Το βάθος κάθε γεώτρησης ήταν 15μ. και έχουν στην βάση τους παρόμοιο απόλυτο υψόμετρο (+784, +/- 1μ.). Δείγματα πάρθηκαν 2 ή 3 σε κάθε γεώτρηση (ανά 5 ή 7,5 μέτρα), συγκεντρώνοντας, έτσι, 88 δείγματα τέφρας.



Σχ. 2.1. Αεροφωτογραφία με τοπογραφικά στοιχεία του σωρού τέφρας, με σημειωμένες τις σειρές των γεωτρήσεων.

ΚΑΤΑΝΟΜΗ ΔΙΑΤΡΗΜΑΤΩΝ ΣΩΡΟΥ ΤΕΦΡΑΣ ΜΕΛΙΤΗ ΦΛΩΡΙΝΑΣ



Σχ. 2.2. Κάνναβος κατανομής διατρημάτων σωρού τέφρας (λογισμικό Rockworks). Οι ονομασίες των διατρημάτων είναι με λατινικούς χαρακτήρες και αντιστοιχούν σε A: σειρά Α, B: σειρά Β, G: σειρά Γ, D: σειρά Δ και E: σειρά Ε.

2.2. Μέθοδος XRF (X-Ray Fluorescence)

Για τη συλλογή δεδομένων στην παρούσα εργασία, εξετάστηκαν οι χημικές συστάσεις από 88 δείγματα τέφρας (κεφάλαιο 4, § 4.5.) και μετρήθηκε η περιεκτικότητα σε χημικά στοιχεία από 73 δοκιμαστικές φαρίνες (κεφάλαιο 5, § 5.1.).

Οι χημικές αναλύσεις πραγματοποιήθηκαν με μέθοδο φθορισμού ακτίνων X - XRF. Η μέθοδος έχει στόχο τον προσδιορισμό της στοιχειακής σύνθεσης του δείγματος που αναλύεται. Για την ανάλυση XRF των δειγμάτων τέφρας και των δειγμάτων φαρίνας χρησιμοποιήθηκε το αναλυτικό όργανο PANalytical E5, που βρίσκεται στις εγκαταστάσεις του εργοστασίου TITAN Θεσσαλονίκης.

Η προετοιμασία κάθε δείγματος που πρόκειται να μετρηθεί με XRF περιλαμβάνει την ξήρανση του υλικού (η υγρασία εμποδίζει τη δημιουργία κενού μέσα στο όργανο) και την κονιοποίησή του σε αναφή σκόνη, προκειμένου να είναι ακριβής η μέτρηση. Για το λόγο αυτό, κάθε δείγμα τέφρας και φαρίνας, αφού κονιοποιήθηκε σε γουδί βολφραμίου, έμεινε για 24 ώρες σε φούρνο ξήρανσης (110°C). Μετά την ξήρανση, τα δείγματα εισήχθησαν σε εργαστηριακή πρέσσα και κατασκευάστηκαν πεπιεσμένα δισκία (ταμπλέτες). Για τη δημιουργία των ταμπλετών χρησιμοποιήθηκαν 20 γρ. τέφρας – 2 γρ. παραφίνης και 20 γρ. φαρίνας – 2.5 γρ. παραφίνης, αντίστοιχα.

Τα δείγματα μετρήθηκαν με πρότυπες καμπύλες που έχει διαμορφώσει ο Όμιλος TITAN, σύμφωνα με τα δικά του πρότυπα δείγματα τέφρας και φαρίνας. Τα δείγματα αναλύθηκαν για τα κύρια στοιχεία: Si, Al, Fe, Ca, Mg, K, Na και S. Τα αποτελέσματα που προέκυψαν αναγράφονται σε πίνακες επόμενων κεφαλαίων (κεφάλαια 3 και 4).



Σχ. 2.3. Αναλυτικό όργανο μέτρησης χημικής σύστασης υλικών με μέθοδο XRF (μοντέλο PANalytical E5).

2.3. Μέθοδος XRD (X-Ray Diffraction)

Για την ολοκληρωμένη έρευνα της εργασίας, πραγματοποιήθηκε εξέταση της ορυκτολογικής σύστασης 14 δειγμάτων τέφρας (κεφάλαιο 4, § 4.5.), των 16 φαρινών που επιλέχθηκαν ως κατάλληλες (κεφάλαιο 4, § 4.1.) και των 16 δοκιμίων κλίνκερ που κατασκευάστηκαν (κεφάλαιο 5, § 5.2.).

Οι χημικές αναλύσεις πραγματοποιήθηκαν με μέθοδο περίθλασης ακτίνων X - XRD. Η μέθοδος έχει στόχο τον προσδιορισμό των φάσεων, από τις οποίες αποτελείται το δείγμα, καθώς και της τρισδιάστατης δομής του. Για την ανάλυση των δειγμάτων τέφρας χρησιμοποιήθηκε το αναλυτικό όργανο PHILIPS PW1820/00, με λυχνία Cu και φίλτρο Ni, ενώ για τις δοκιμαστικές φαρίνες και για τα δοκίμια κλίνκερ χρησιμοποιήθηκε αντίστοιχο όργανο XRD που βρίσκεται στο εργοστάσιο TITAN στην Αθήνα.

Για την ανάλυση ενός δείγματος με μέθοδο XRD, πρέπει να έχει προηγηθεί η ξήρανση και η κονιοποίησή του. Έτσι, τα δείγματα τέφρας, φαρίνας και κλίνκερ έμειναν σε φούρνο ξήρανσης (110°C) για 24 ώρες κι έπειτα κονιοποιήθηκαν σε αχάτινο γουδί μέχρι η σκόνη του υλικού να γίνει αναφής. Έπειτα, ετοιμάστηκαν τα παρασκευάσματα σε μορφή στρώματος σκόνης με μικρό πάχος, τοποθετήθηκαν σε ειδικούς υποδοχείς (holders) και μετρήθηκαν στα αντίστοιχα μηχανήματα XRD.

Τα αποτελέσματα που προκύπτουν από τη μέτρηση είναι τα περιθλασιογράμματα, οι “κορυφές”, οι οποίες αντιπροσωπεύουν την ανάκλαση της ακτίνας σε ένα κρυσταλλικό υλικό. Για την αξιολόγηση των περιθλασιογραμμάτων, χρησιμοποιούνται συστηματικές μέθοδοι (π.χ. Hanawalt, Kwiec κ.α.) και τα στοιχεία των ορυκτών ταξινομημένα, σε καρτέλες της ASTM. Τέλος, με μορφολογική εξέταση (εμβοδομέτρηση) των κορυφών του περιθλασιογραμματος, μπορεί να υπολογιστεί το ποσοστό άμορφων φάσεων του δείγματος (Καντηράνης κ.α. 2004). Έτσι, μπορούν να εξαχθούν τόσο ποιοτικά συμπεράσματα (τι ορυκτά περιέχει το δείγμα μελέτης) όσο και ποσοτικά (πόση περιεκτικότητα από το κάθε ορυκτό διαθέτει το δείγμα).

Για την ανάλυση των δειγμάτων τέφρας, φαρίνας και κλίνκερ της παρούσας εργασίας, ακολουθήθηκε η μεθοδολογία που αναφέρθηκε παραπάνω. Τα αποτελέσματα που προέκυψαν από την ορυκτολογική ανάλυση αναγράφονται σε πίνακες επόμενων κεφαλαίων (κεφάλαια 3 και 4).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3. Γραμμή παραγωγής βιομηχανίας τσιμέντου

Η βιομηχανία τσιμέντου είναι από τις πιο ανεπτυγμένες στην Ελλάδα, και σημαντικό μερίδιο της αγοράς κατέχει η εταιρεία Α.Ε. Τσιμέντα TITAN, με τη βοήθεια της οποίας διεξήχθη η παρούσα μελέτη. Οι παραγωγικές διαδικασίες που αναφέρονται παρακάτω είναι αυτές που ακολουθεί ο Όμιλος TITAN, ωστόσο η ίδια μεθοδολογία εφαρμόζεται, με μικρές διαφοροποιήσεις, στις περισσότερες τσιμεντοβιομηχανίες του κόσμου.

Η γραμμή παραγωγής του τσιμέντου χωρίζεται σε επιμέρους στάδια. Ξεκινά με την **απόληψη των πρώτων υλών** από τα λατομεία, τη μεταφορά τους στο εργοστάσιο κι έπειτα ακολουθεί η **θραύση, η άλεση και η ομογενοποίησή** τους για τη δημιουργία της φαρίνας (μείγμα πρώτων υλών). Έπειτα, λαμβάνει χώρα η **έψηση** της φαρίνας με σκοπό τη δημιουργία του κλίνκερ (τεχνητό ορυκτό) στην περιστροφική κάμινο, καθώς και η **ψύξη** του. Ακολουθεί η **άλεση** του κλίνκερ, κάποιες φορές με επιμέρους υλικά, για την παρασκευή τσιμέντου. Τέλος, το τελικό προϊόν οδηγείται στην ενσάκιση, τη μεταφορά και την πώληση του στην αγορά δομικών υλικών.

Στο παρόν κεφάλαιο θα περιγραφεί η βιομηχανική παραγωγή που ακολουθεί μια τσιμεντοβιομηχανία, από την εξόρυξη πρώτων υλών μέχρι και την παραγωγή κλίνκερ (2 στάδια) (Duda 1988, Τσίμας & Τσιβιλής 2010). Το στάδιο σύνθεσης του τσιμέντου δεν εξετάζεται στην παρούσα εργασία, επομένως σε αυτό γίνεται απλή αναφορά.

3.1. Παραγωγή μείγματος πρώτων υλών: Φαρίνα

Απόληψη πρώτων υλών

Τα κύρια συστατικά του κλίνκερ (και κατ' επέκταση του τσιμέντου) είναι το ασβέστιο, το πυρίτιο και το αργίλιο. Για το λόγο αυτό, οι πιο συνήθεις πρώτες ύλες που λατομεύουν οι τσιμεντοβιομηχανίες είναι ο ασβεστόλιθος (φορέας CaCO_3) και ο φλύσχος (υψηλές περιεκτικότητες σε SiO_2 και Al_2O_3). Τα λατομεία αυτών των υλικών βρίσκονται κοντά στις εγκαταστάσεις του εργοστασίου και έχουν μελετηθεί εκτενώς ώστε η μέση χημική σύσταση του καθενός να είναι γνωστή. Ωστόσο, η έντονη χημική ετερογένεια του φλύσχη εξετάζεται και αντιμετωπίζεται καθημερινά σε μετέπειτα στάδιο (ποιοτικός έλεγχος). Η ξήρανση των υλικών γίνεται είτε στους χώρους του λατομείου είτε στις εγκαταστάσεις του εργοστασίου, πριν την μεταφορά τους στο επόμενο βήμα της γραμμής παραγωγής.

Θραύση και Προ-ομογενοποίηση των Πρώτων Υλών

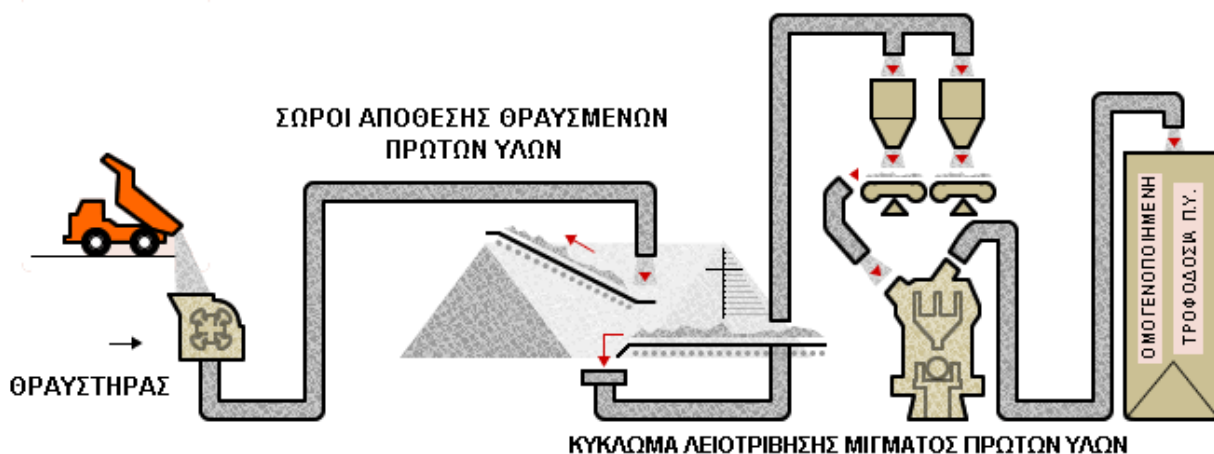
Μετά την εξόρυξη των πετρωμάτων από τα λατομεία, μέσω εκρήξεων, ακολουθεί η αρχική θραύση των πρώτων υλών, σε σπαστήρες του λατομείου. Έπειτα φορτηγά μεταφέρουν τα υλικά στο χώρο θραύσης του εργοστασίου για δευτερογενή θραυσμό, με τη βοήθεια υδραυλικών σφυρών και θραυστήρων, ώστε να αποκτήσουν σχετικά ομοιόμορφο μέγεθος τα κομμάτια που προήλθαν από τα λατομεία. Τα υλικά αποθηκεύονται στις χοάνες πρώτων υλών και ο φλύσχος ακολουθεί ένα επιπλέον στάδιο πριν την προ-ομογενοποίηση. Απλώνεται σε διαδοχικές στρώσεις, δημιουργώντας σωρούς με τη βοήθεια μηχανημάτων, έτσι ώστε να αποκατασταθεί η χημική του ομοιογένεια. Το επόμενο στάδιο είναι η ανάμειξη του ασβεστόλιθου με το φλύσχη, σε συγκεκριμένη αναλογία, κι αν χρειαστεί προστίθενται διορθωτικά υλικά όπως καλαμίνα (εμπορική ονομασία για καθαρό οξειδίο του σιδήρου), βωξίτες (οξειδία του σιδήρου και του αργιλίου) και πυριτική άμμος (οξειδία του πυριτίου), σε μικρές ποσότητες. Έτσι, επιτυγχάνεται η επιθυμητή χημική σύσταση του αρχικού μίγματος πρώτων υλών.

Άλεση και Ομογενοποίηση των Πρώτων Υλών

Το μείγμα υλικών καταλήγει στο μύλο χρώματος, όπου και αλέθονται όλα μαζί. Με τη βοήθεια της πίεσης και των περιστροφικών κινήσεων χαλύβδινων σφαιρών, τα υλικά αποκτούν ομοιόμορφη κοκκομετρία. Με την άλεση των πρώτων υλών δημιουργείται ένα υλικό πούδρας που ονομάζεται

φαρίνα (ή φαρίνα τροφοδοσίας κλίβανου), και αποτελείται από περίπου 74% ασβεστόλιθο, 24% φλύσχη και 2% πρόσθετα συστατικά. Η φαρίνα καταλήγει στο σιλό αποθήκευσής της όπου ομογενοποιείται ξανά με αναδευτήρες, προθερμαίνεται και τροφοδοτεί την περιστροφική κάμινο (κλίβανος).

Στο σχεδιάγραμμα (Σχ. 3.1.), φαίνονται κάποια από τα μηχανικά στάδια που ακολουθούν οι πρώτες ύλες για τη σύνθεση της φαρίνας.



Σχ. 3.1. Διαδικασία επεξεργασίας πρώτων υλών για την κατασκευή φαρίνας τροφοδοσίας (Τσακαλάκης 2006).

3.1.1. Σύσταση και ιδιότητες φαρίνας

Παρά τις διαφοροποιήσεις που μπορεί να εμφανίζει η φαρίνα κάθε εργοστασίου τσιμέντου, πρέπει να ακολουθούνται συγκεκριμένες διαδικασίες και να πληρούνται ορισμένες προδιαγραφές για να μπορεί να συμβαδίζει το προϊόν με τα ευρωπαϊκά πρότυπα.

Τα κύρια χαρακτηριστικά του μίγματος πρώτων υλών που επηρεάζουν και την ποιότητα του κλίνκερ που θα προκύψει από την έψησή του είναι η λεπτότητα, η ομοιογένεια – χημική / ορυκτολογική σύσταση και οι χημικοί δείκτες – στόχοι.

Λεπτότητα

Η λεπτότητα της φαρίνας εκφράζει τη μέση κοκκομετρία της. Η επίτευξη των στόχων λεπτότητας ξεκινά από την άλεση των πρώτων υλών, πριν καν αναμειχθούν και ομογενοποιηθούν. Οι κόκκοι SiO_2 που περιέχονται στα πυριτικά υλικά πρέπει να έχουν όμοιο μέγεθος με τους κόκκους CaCO_3 των ανθρακικών πετρωμάτων, πριν ξεκινήσει η δευτερογενής άλεση της φαρίνας (Μπότσιος 2018).

Η λεπτότητα του μίγματος πρώτων υλών και η κατανομή των κόκκων επηρεάζει σε μεγάλο βαθμό την εψισιμότητα του. Η μεγαλύτερη ειδική επιφάνεια που διαθέτει μια λεπτόκοκκη φαρίνα, βοηθά στο να μετατραπεί ευκολότερα και γρηγορότερα σε κλίνκερ (κάνοντας οικονομία σε καύσιμα που τροφοδοτούν τον κλίβανο έψησης) από ότι μια πιο αδρόκοκκη. Επομένως, ο μικρός χρόνος άλεσης αποφεύγεται καθώς έχει ως αποτέλεσμα χαμηλή αντιδραστικότητα και η χρονοβόρα / κοστοβόρα εψισιμότητα. Ωστόσο, ένα εργοστάσιο δε μπορεί να έχει πολύ λεπτόκοκκη φαρίνα καθώς το κόστος άλεσης είναι, επίσης, αρκετά υψηλό ενεργειακά. Αυτή η ισορροπία σχετικά με τη λεπτότητα της φαρίνας εξαρτάται από την εκάστοτε βιομηχανία. Γενικά, η λεπτότητα ελέγχεται εργαστηριακά σε κόσκινο +90 μm και εκτιμάται πως ιδανικά πρέπει να αφήνει υπόλειμμα ~11% (Duda 1988, cementkilns.co.uk).

Επίσης, σημειώνεται πως η υγρασία της φαρίνας πρέπει να είναι όσο το δυνατό χαμηλότερη, για την καλύτερη άλεση και έψησή της. Γι' αυτό οι πρώτες ύλες περνούν από ξήρανση και η φαρίνα θερμαίνεται συνεχώς κατά την ομογενοποίηση της.

Χημική Σύσταση

Η φαρίνα τροφοδοσίας περιέχει, κυρίως, οξείδια του ασβεστίου, του πυριτίου, του αργιλίου και του σιδήρου, και σε ποσοστό ~10% πτητικά συστατικά (όπως K, N, S, P, F, Cl και H) (Τσίμας & Τσιβιλής 2010, Μπότσιος 2018). Στόχος της είναι να διαθέτει το κατάλληλο μείγμα στοιχείων ώστε να σχηματιστούν κατά την έψηση ασβεστοπυριτικά οξείδια, που θα προσδώσουν στο κλίνκερ τις αντοχές που απαιτούνται (cementkilns.co.uk).

Το σημαντικότερο στη χημική σύσταση της φαρίνας είναι η ομοιογένειά της. Πρέπει σε κάθε μέρος του υλικού να υπάρχει όμοια κατανομή κόκκων των πρώτων υλών, ώστε να γίνουν ταυτόχρονα οι ίδιες αντιδράσεις στον κλίβανο και να προκύψει ένα ομοιογενές κλίνκερ με ισότροπες ιδιότητες.

Για παράδειγμα, υψηλή συμμετοχή ασβεστίου στο μείγμα προκαλεί δυσκολότερη έψηση ενώ μεγαλύτερα ποσοστά αλκαλίων μπορεί να προκαλέσουν προβλήματα στη λειτουργία του κλιβάνου ή / και να επηρεάσουν την ποιότητα του παραγόμενου τσιμέντου (astm.org). Στους παρακάτω πίνακες (Πιν. 3.1. και Πιν. 3.2.) φαίνεται ένα παράδειγμα μιας τυπικής χημικής κι ορυκτολογικής σύστασης φαρίνας μιας σύγχρονης βιομηχανίας τσιμέντου.

Πιν. 3.1. Παράδειγμα τυπικής χημικής σύστασης φαρίνας, 2022.

Σύσταση Φαρίνας (%)	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	K ₂ O	Na ₂ O
	13,5	3,3	2,0	43,0	1,3	0,3	0,7	0,2

Πιν. 3.2. Παράδειγμα τυπικής ορυκτολογικής σύστασης φαρίνας, 2022 (Cc: Ασβεστίτης, Ms: Μοσχοβίτης, Dby: Δολομίτης, Qz: Χαλαζίας, Pl: Πλαγιόκλαστο – αλβίτης, Ht: Αιματίτης, Ilr: Ιλλίτης και Kln: Καολινίτης).

Σύσταση Φαρίνας (%)	Cc	Qz	Ms	Dby	Pl	Ht	Ilr	Kln
	77	9,5	0,2	3,5	3,2	0,1	5	1,5

Δείκτες

Κάθε εργοστάσιο παραγωγής τσιμέντου είναι λογικό να διαθέτει τη δική του φαρίνα, καθώς η χημική της σύσταση εξαρτάται από τις πρώτες ύλες και την παραγωγική διαδικασία που ακολουθεί η εκάστοτε βιομηχανία. Ωστόσο, η αναλογία των κύριων οξειδίων πρέπει να κυμαίνεται στα όρια που θέτουν οι δείκτες LSF, AM, SM και BI. Οι δείκτες αυτοί έχουν μεγάλη σημασία στην παραγωγή, καθώς ορίζουν την ποιότητα του κλίνκερ που προκύπτει από τη φαρίνα και βοηθούν στην άμεση χημική της διόρθωση, από το τμήμα ποιοτικού ελέγχου του εργοστασίου. Αποτελούν, δηλαδή, μέτρο για την ποιότητα της παραγόμενης φαρίνας (και μετέπειτα του παραγόμενου κλίνκερ). Ορίζονται ως εξής (Τσίμας & Τσιβιλής 2010, Γιάκαλης 2018, Τσακαλάκης 2019):

$$\blacklozenge \text{ LSF} = \frac{100 \times \text{CaO}}{2,8 \times \text{SiO}_2 + 1,18 \times \text{Al}_2\text{O}_3 + 0,65 \times \text{Fe}_2\text{O}_3}$$

Ο δείκτης LSF (Lime Saturation Factor) ή αλλιώς “βαθμός κορεσμού”, εκφράζει την ποσότητα του CaO που είναι ικανή να αντιδράσει με τα οξείδια SiO₂ και Al₂O₃ (εκτός από το CaO που παραμένει ελεύθερο στο κλίνκερ - fCaO). Το LSF μπορεί να κυμαίνεται από 66 έως και 102, με ιδανικές τιμές για τη φαρίνα στο εύρος 97-98. Υψηλή τιμή LSF συνεπάγεται αυξημένο ποσοστό CaCO₃ στη φαρίνα, που έχει ως αποτέλεσμα αυξημένη συγκέντρωση ελεύθερου CaO στο κλίνκερ και, κατ’ επέκταση, αυξημένη κατανάλωση καυσίμου κατά την έψηση. Αντίθετα, χαμηλή τιμή LSF

σημαίνει πως η φαρίνα θα παράξει κλίνκερ μειωμένων αντοχών (λόγω μειωμένου CaO), αν και θα βελτιωθεί η εψησιμότητά της. Τέλος, σημειώνεται πως ο βαθμός κορεσμού του κλίνκερ θα είναι πάντα μικρότερος του βαθμού της αντίστοιχης φαρίνας, λόγω της ενσωμάτωσης της τέφρας καυσίμου κατά την έψηση του υλικού στον κλίβανο.

$$\blacklozenge \text{ SM} = \frac{\text{SiO}_2}{\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3}$$

Ο δείκτης SM (Silica Module) ή αλλιώς πυριτικός δείκτης, χρησιμοποιείται για τη μέτρηση της συγκέντρωσης του πυριτίου στη φαρίνα και της περιεκτικότητας του κλίνκερ σε υγρή φάση. Μείωση του πυριτικού δείκτη σημαίνει αύξηση της υγρής φάσης και, ως αποτέλεσμα, διευκόλυνση των αντιδράσεων στον κλίβανο – ευκολότερη εψησιμότητα. Η αύξηση του SM σημαίνει πως απαιτείται περαιτέρω θερμότητα για να επιτευχθούν οι αντιδράσεις, λόγω της δυσεψησιμότητας του SiO_2 . Κυμαίνεται από 1,9 έως και 3,2, με ιδανικές τιμές 2,3 – 2,8.

$$\blacklozenge \text{ AM} = \frac{\text{Al}_2\text{O}_3}{\text{Fe}_2\text{O}_3}$$

Ο δείκτης AM (Alumina Module) ή αλλιώς αργιλικός δείκτης, εκφράζει το ποσοστό αργιλίου στη φαρίνα και το ιξώδες της υγρής φάσης στο κλίνκερ. Με την αύξηση των οξειδίων του σιδήρου μειώνεται το ιξώδες και, ως αποτέλεσμα, διευκολύνονται οι χημικές αντιδράσεις. Σε αντίθεση, αύξηση του ποσοστού Al_2O_3 συνεπάγεται δυσκολία ολοκλήρωσης των αντιδράσεων. Το εύρος τιμών του είναι από 1,0 έως 2,5.

$$\blacklozenge \text{ BI} = 55.5 + 11.9\text{R}_{90} + 1.98(\text{LSF}-90)^2 - 0.43\text{Lc}^2 \quad (1)$$

$$\blacklozenge \text{ BF} = \text{LSF} + 10 \text{ SM} - 3 (\text{Mg} + \text{K} + \text{Na}) \quad (2)$$

$$\blacklozenge \text{ BI} = \frac{3.74 \cdot (f \cdot \text{CaO}_{1350} + f \cdot \text{CaO}_{1400} + 2 \cdot f \cdot \text{CaO}_{1450} + 3 \cdot f \cdot \text{CaO}_{1500})}{(f \cdot \text{CaO}_{1350} - f \cdot \text{CaO}_{1500})^{0.25}} \quad (3)$$

Όπου R_{90} : % υπόλειμμα στα 90 μm των πρώτων υλών, Lc : ποσοστό τήγματος 1350°C , LSF: βαθμός κορεσμού, SM: πυριτικός δείκτης και fCaO: ποσοστό ελευθέρως ασβέστου στο κλίνκερ, στις διάφορες θερμοκρασίες.

Εύρος 60 – 160. Επιθυμητές τιμές 80 – 90.

Ο δείκτης BI (Burnability Index ή Burnability Factor) ή αλλιώς δείκτης εψησιμότητας αναφέρεται στο πόσο εύκολα “ψήνεται” μια φαρίνα για τη δημιουργία του αντίστοιχου κλίνκερ – με πόση ευκολία διασπώνται τα οξείδια των πρώτων υλών για να κατασκευαστούν οι φάσεις του κλίνκερ. Ο δείκτης εψησιμότητας είναι πολύ σημαντικός καθώς υποδηλώνει τόσο τη χημική ποιότητα του μείγματος πρώτων υλών όσο και την ενεργειακή απόδοση που θα έχει στην περιστροφική κάμινο κατά την έψησή του. Όσο μικρότερος είναι ο δείκτης εψησιμότητας τόσο πιο εύκολα ολοκληρώνεται η εψησιμότητα. Σημειώνεται πως υπάρχουν πολλές σχέσεις που περιγράφουν τον δείκτη εψησιμότητας, ωστόσο αυτές που αναφέρονται παραπάνω είναι οι περισσότερο αποτελεσματικές τόσο για θεωρητικούς υπολογισμούς όσο και για πειραματικές προσεγγίσεις.

Για μια τσιμεντοβιομηχανία όπως τα εργοστάσια TITAN, τυπικές τιμές για τους παραπάνω δείκτες φαρίνας είναι κατά προσέγγιση $\text{LSF}=98$, $\text{SM}=2,5$, $\text{AM}=1,5$ και $\text{BI}=80-85$. Οι έλεγχοι για το αν πληρούνται οι στόχοι είναι συνεχείς και πραγματοποιούνται σε κάθε στάδιο της παραγωγικής διαδικασίας, προκειμένου να γίνουν εγκαίρως οι απαιτούμενες διορθώσεις στη χημική σύσταση της φαρίνας και να διασφαλιστεί η σταθερή ποιότητα του κλίνκερ.

Υπάρχουν κι άλλοι δείκτες χημικής σύστασης και ποιότητας της φαρίνας, ωστόσο αυτοί είναι οι σημαντικότεροι και πιο αντιπροσωπευτικοί.

3.2. Παραγωγή κλίνκερ (clinker)

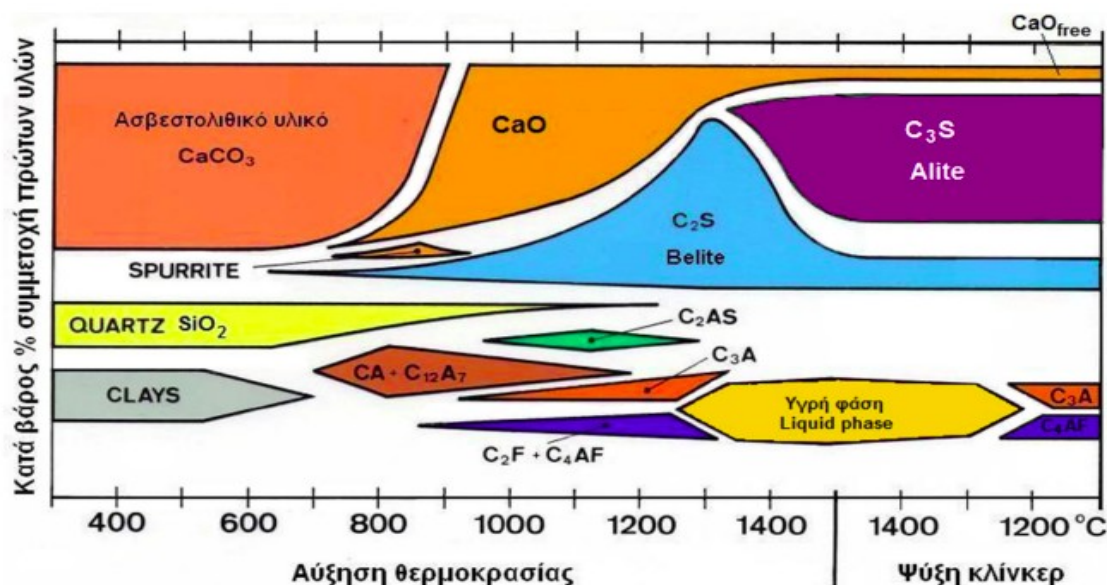
Σε συνέχεια της παραγωγικής διαδικασίας μιας βιομηχανίας τσιμέντου, ακολουθεί το δεύτερο στάδιο που είναι η κατασκευή του κλίνκερ. Το κλίνκερ είναι ένα τεχνητό ορυκτό με υδραυλικές ιδιότητες, που προκύπτει από την αλλαγή των χημικών και φυσικών ιδιοτήτων του μείγματος πρώτων υλών. Αποτελεί βασικό συστατικό του τσιμέντου μιας και τα συστατικά του κλίνκερ είναι αυτά που αντιδρούν με το νερό για να παράγουν τις ένυδρες ουσίες, οι οποίες είναι υπεύθυνες για την πήξη και τις αντοχές του τσιμέντου. Η αναλογία συμμετοχής κλίνκερ στο τσιμέντο κυμαίνεται συνήθως από 0,5 έως 0,95 (Hendriks et al. 2002 από Ali et al. 2011), ανάλογα με τον τύπο τσιμέντου που παράγεται. Τα χαρακτηριστικά του κλίνκερ, που εξαρτώνται από τα χαρακτηριστικά των πρώτων υλών, την άλεση, τα καύσιμα και τις συνθήκες έψησης, επηρεάζουν άμεσα την ποιότητα του τελικού προϊόντος της τσιμεντοβιομηχανίας.

Για κάθε παραγόμενο τόνο τσιμέντου, απαιτούνται περίπου 750kg κλίνκερ (Duda 1988). Επομένως, αν το 2020 η παραγωγή τσιμέντου στην Ελλάδα ανήλθε σε ~5,2 εκατ. τόνους (statista.com), το παραχθέν κλίνκερ της χώρας ήταν ~3.9 εκατ. τόνοι.

Έψηση

Μετά την ομογενοποίηση των πρώτων υλών και τη σύνθεση της φαρίνας, το μείγμα πρώτων υλών καταλήγει στον κλίβανο, ακολουθώντας τις διαδικασίες που περιγράφηκαν σε προηγούμενο υποκεφάλαιο (3.1.). Εκεί, μια πυρομεταλλουργική διαδικασία λαμβάνει χώρα, με τη θερμοκρασία να φτάνει τους 1400-1500°C. Κατά την έψηση για τη δημιουργία κλίνκερ, συμβαίνουν διαδοχικές αντιδράσεις, παράλληλα με την αύξηση της θερμοκρασίας. Οι αντιδράσεις της κάθε θερμοκρασιακής περιοχής περιγράφονται σχηματικά στο σχήμα 3.2. και είναι οι εξής (Τσακαλάκης 2006):

- **250 – 900 °C:** Εξάτμιση φυσικής υγρασίας → Απομάκρυνση κρυσταλλικού νερού και διάσπαση αργιλικών ορυκτών → Διάσπαση ανθρακικών ορυκτών → Εκκίνηση ασβεστοποίησης
- **900 – 1200 °C:** Ολοκλήρωση ασβεστοποίησης → Μεταβολή άμορφων οξειδίων σε κρυσταλλικά → Σχηματισμός κύριων κρυσταλλικών φάσεων κλίνκερ (C_2S , C_3A και C_4AF)
- **1200 – 1450 °C:** Σχηματισμός υγρής φάσης (τήγμα C_3A και C_4AF) → Συνέχεια σχηματισμού C_3S (αντίδραση ελευθέρως ασβέστου με C_2S) → Απομάκρυνση πτητικών → Κλινκεροποίηση



Σχ. 3.2. Φυτικοχημικές – ορυκτολογικές διεργασίες της παραγωγής κλίνκερ που λαμβάνουν χώρα με την αύξηση της θερμοκρασίας (Kartensen 2018 από Τσακαλάκης 2006).

Οι κρυσταλλικές φάσεις που δημιουργούνται κατά την έψηση και αποτελούν τα βασικά συστατικά του κλίνκερ περιγράφονται στον πίνακα 3.4.

Το τελικό προϊόν που εξάγεται από τον περιστροφικό κλίβανο είναι το κλίνκερ, ένα γκριζοπράσινο υλικό με μορφή σφαιριδίων (Σχ. 3.3.).



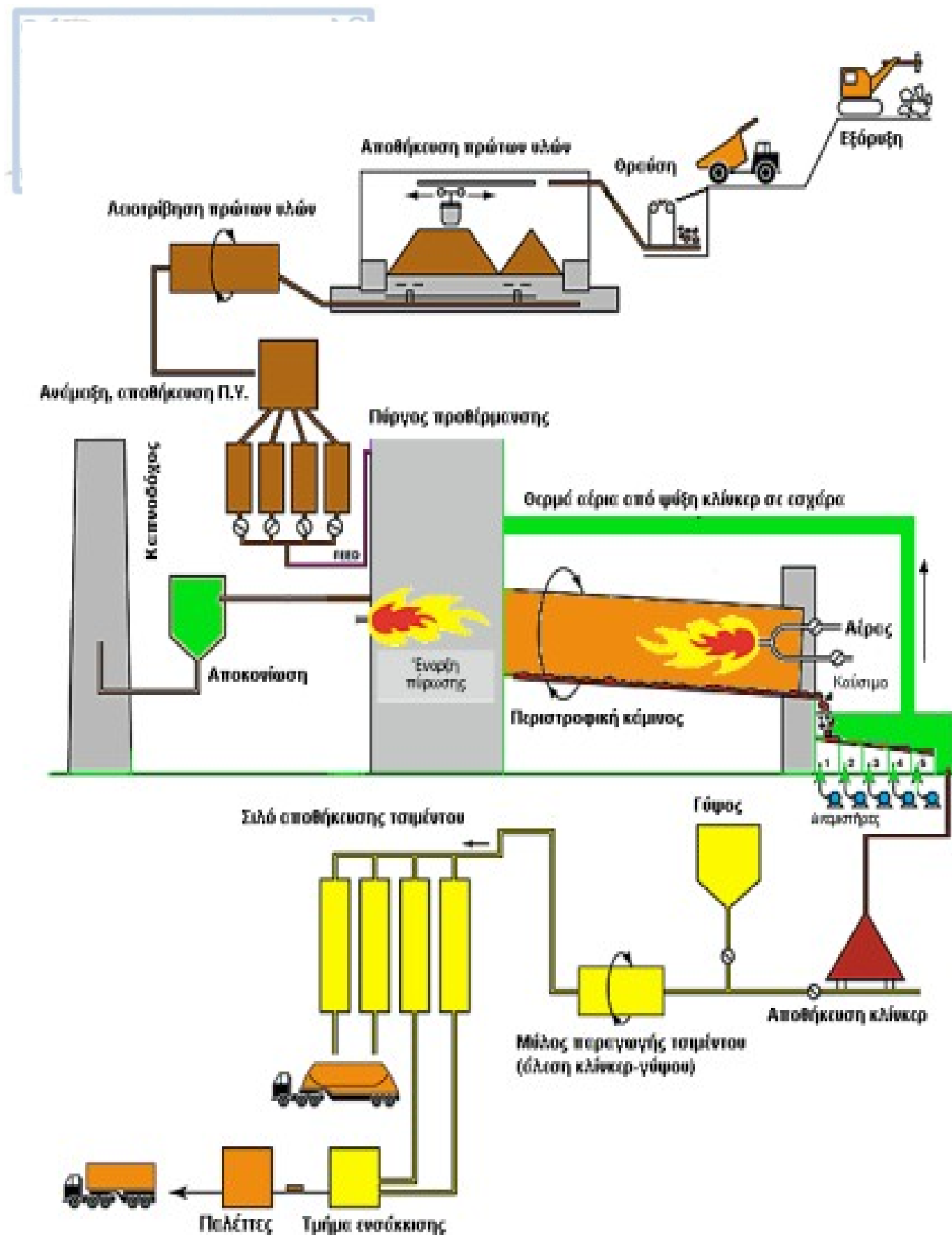
Σχ. 3.3. Σφαιρίδια clinker (cementplantssupplier.com).

Ψύξη και Άλεση

Σε συνέχεια της έψής του, το κλίνκερ ψύχεται απότομα σε θερμοκρασία περιβάλλοντος προκειμένου να διατηρηθούν οι φυσικοχημικές ιδιότητες που απέκτησε στον κλίβανο. Η ταχεία ψύξη είναι πολύ σημαντική, γιατί εκτός του ότι διατηρεί τα χαρακτηριστικά του κλίνκερ αναλλοίωτα, βοηθά στο σχηματισμό μικρότερων κρυστάλλων αλίτη και φερρίτη (εξασφαλίζοντας πιο αργό χρόνο πήξης του τσιμέντου) και βελτιώνει την αλεσιμότητα του κλίνκερ (Duda 1988, Τσακαλάκης 2006).

Μετά την ψύξη, το υλικό μεταφέρεται σε ειδικούς σφαιρόμυλους όπου αλέθεται σε κοκκομετρία από 3μm έως 32μm. Η λειοτρίβηση του κλίνκερ είναι από τα σημαντικότερα στάδια της παραγωγής, καθώς η αντίδραση με το νερό λαμβάνει χώρα μόνο στην επιφάνεια των σωματιδίων του κλίνκερ. Αυτό συνεπάγεται πως η αντίδραση θα προχωρήσει γρήγορα μόνο αν το κλίνκερ είναι αλεσμένο σε κοκκομετρία αρκετά μικρή ώστε να υπάρχει μεγάλη επιφάνεια αντίδρασης.

Το τελευταίο στάδιο της γραμμής παραγωγής τσιμέντου είναι η συνάλεση του κλίνκερ με τα πρόσθετα συστατικά (όπως γύψος, ποζολάνη, σκωρία υψικαμίνων κ.α.) για να την ομογενοποίησή τους, προκειμένου να σχηματιστεί ο επιθυμητός τύπος τσιμέντου. Στο τέλος, το τελικό προϊόν (τσιμέντο) ενσακίζεται και μεταφέρεται στα σημεία πώλησης.



Σχ. 3.4. Ολοκληρωμένη παραγωγική διαδικασία τσιμέντου (Τσακαλάκης 2006).

3.2.1. Σύσταση και ιδιότητες κλίνκερ

Το κλίνκερ αποτελείται από τέσσερις φάσεις, που προκύπτουν από τα οξείδια που διασπώνται κατά τη θέρμανση των πρώτων υλών και είναι: ο αλίτης (alite), ο μπελίτης (belite), ο φερρίτης (ferrite) και ο σελίτης (celite). Συμμετέχουν επίσης, σε μικρότερα ποσοστά, τα αλκάλια, θειϊκές ενώσεις και το ελεύθερο οξείδιο του ασβεστίου (που δεν δεσμεύτηκε ώστε να δημιουργήσει κάποια ορυκτολογική φάση) (Γιάκαλης 2018). Μια τυπική σύσταση κλίνκερ φαίνεται στον πίνακα 3.3.

Πιν. 3.3. Τυπική χημική σύσταση κλίνκερ (Γιάκαλης 2018).

SiO ₂ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	CaO (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	Λοιπά (%)
22	5	67	3	3

Επίσης, σε περιεκτικότητες 0,2 – 2 % περιέχονται στο κλίνκερ και τα οξείδια MgO, SO₃, K₂O, TiO₂, Na₂O, P₂O₅, SrO, και Mn₂O₃. Σε ποσότητες ιχνοστοιχείων (ppm) μπορούν να βρεθούν και τα Zn, Cr, Rb, V, Cl, Cu, Pb, Cd, Ba, Ti και F (Πλιάτσικας 2019). Στον πίνακα 3.4. περιγράφονται οι κύριες κρυσταλλικές φάσεις του κλίνκερ.

Πιν. 3.4. Κρυσταλλικές φάσεις κλίνκερ (Τσίμας & Τσιβιλής 2010).

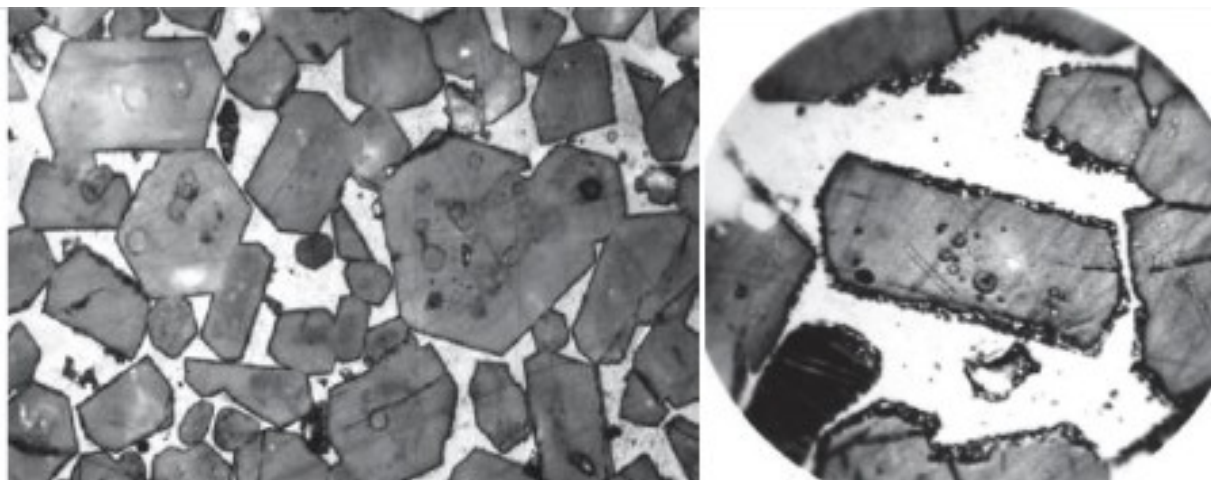
Εμπορική Ονομασία	Χημική Ονομασία	Συμβολισμός	Χημική Σύσταση	Ποσοστιαία Συμμετοχή
Αλίτης (Alite)	Πυριτικό Τριασβέστιο	C ₃ S	3CaO·SiO ₂	45 – 65 %
Μπελίτης (Belite)	Πυριτικό Διασβέστιο	C ₂ S	2CaO·SiO ₂	20 – 30 %
Φερρίτης (Ferrite)	Σιδηρο-αργιλικό Τετρασβέστιο	C ₄ AF	3CaO·Al ₂ O ₃	10 – 18 %
Σελίτης (Celite)	Αργιλικό Τριασβέστιο	C ₃ A	4CaO·Al ₂ O ₃ ·Fe ₂ O ₃	4 – 14 %

Οι αναλογίες των παραπάνω κρυσταλλικών φάσεων στο κλίνκερ είναι σημαντικό να είναι γνωστές καθώς επηρεάζουν τη χημική συμπεριφορά του παραγόμενου τσιμέντου και το αν αυτό θα κριθεί κατάλληλο για ορισμένες χρήσεις (Τσακαλάκης 2019).

Κάθε κρυσταλλική φάση προσδίδει διαφορετικά χαρακτηριστικά στο κλίνκερ (Kudowski 2014, Πλιάτσικας 2019, Τσακαλάκης 2019):

- Ο αλίτης είναι υπεύθυνος για τις πρώιμες αντοχές στο τσιμέντο, καθώς είναι το συστατικό που ενυδατώνεται και σκληραίνει πρώτο στο κλίνκερ.
- Τόσο ο αλίτης όσο και ο μπελίτης ορίζονται ως κύριες φάσεις διότι προσδίδουν τις αντοχές και τη σκληρότητα στο κλίνκερ (το C₂S ευθύνεται για τις μακροπρόθεσμες αντοχές). Επίσης, η ταχύτητα πήξης του τσιμέντου ελέγχεται από τον λόγο C₃S/C₂S – όσο αυξάνεται το C₃S αναλογικά αυξάνονται και η ταχύτητα πήξης. Κρύσταλλοι αλίτη και μπελίτη σε μικροσκόπιο φαίνονται στο σχήμα 3.5.
- Το C₃A αυξάνει τις αντοχές στα θειϊκά άλατα.

- Χαμηλά ποσοστά φερρίτη προκαλούν βραδύτερη ενυδάτωση ενώ αυτή η φάση είναι που προσδίδει στο τσιμέντο το καστανο-γκρι χρώμα (γι' αυτό και στα λευκά τσιμέντα αποφεύγονται οι υψηλές συγκεντρώσεις φερρίτη). Επίσης, ο φερρίτης βοηθά στην εξοικονόμηση ενέργειας κατά την παραγωγή τσιμέντου καθώς ταπεινώνει τη θερμοκρασία κλινκεροποίησης.



Σχ. 3.5. Εξαγωνικοί κρύσταλλοι αλίτη (δεξιά) και κρύσταλλοι αλίτη με κέλυφος μπελίτη (αριστερά) – φωτογραφία από μικροσκόπιο (Kudowski 2014 από Πλιάτσικας 2019).

Εκτός από τις τέσσερις κύριες φάσεις που προαναφέρθηκαν, στην πράξη υπάρχουν και οι παρακάτω ορυκτολογικές φάσεις, σε σημαντικά μικρότερες συγκεντρώσεις (Πιν. 3.5.).

Πιν. 3.5. Δευτερεύουσες ορυκτολογικές φάσεις clinker (cementkilns.co.uk).

Ονομασία	Χημική σύσταση
Άσβεστος (Lime)	CaO
Περίκλαστο (Periclase)	MgO
Αρκανίτης (Arcanite)	K ₂ SO ₄
Ασβεσπτικός Λανγκβινίτης (Calcium Langbeinite)	K ₂ Ca ₂ (SO ₄) ₃
Αφθιταλίτης (Aphthitalite)	K ₃ Na(SO ₄) ₂
Συλβίτης (Sylvite)	KCl
Σπουρίτης (Spurrite)	Ca ₅ (SiO ₄) ₂ (CO ₃)
Τερνεσίτης (Ternesite)	Ca ₅ (SiO ₄) ₂ (SO ₄)
Ελεσταδίτης (Ellestadite)	Ca ₁₀ (SiO ₄) ₃ (SO ₄) ₃ (OH) ₂
Γελεστιμίτης (Ye'elimite)	Ca ₄ (AlO ₂) ₆ (SO ₄)

Μια τυπική σύσταση τελευταίας τεχνολογίας και καλής ποιότητας κλίνκερ είναι 72% αλίτης, 9% μπελίτης, 7% αργιλικό τριασβέστιο, 10% φερρίτης, 1% άλατα και 1% ελεύθερο οξείδιο του

ασβεστίου (cementkilns.co.uk). Ωστόσο, ανάλογα με τις ανάγκες της βιομηχανίας και τις επιθυμητές τελικές ιδιότητες του τσιμέντου, τα ποσοστά μπορεί να διαφοροποιούνται.

Δείκτες και προϋποθέσεις

Προκειμένου να παρακολουθείται ο σχηματισμός του κλίνκερ, να διορθώνεται η σύστασή του και να διατηρείται η ποιότητα του τελικού προϊόντος, υπάρχουν συγκεκριμένοι δείκτες και προϋποθέσεις που εφαρμόζονται και ελέγχονται από τον ποιοτικό έλεγχο. Όπως και στην περίπτωση της φαρίνας, 3 είναι οι κύριοι δείκτες, ορισμένοι από εξισώσεις, που προσδιορίζουν τη χημική συμπεριφορά του εκάστοτε κλίνκερ. Ωστόσο, η ποιοτική σημασία κάθε δείκτη είναι διαφορετική στο κλίνκερ από ότι στη φαρίνα, και επηρεάζεται από διαφορετικούς παράγοντες (π.χ. συνθήκες κλιβάνου, ποιότητα καυσίμου, ομοιογένεια φαρίνας κ.α.) (Duda 1988).

$$1. \text{LSF (Lime Saturation Factor)} = \frac{100 \times \text{CaO}}{2.8 \times \text{SiO}_2 + 1.18 \times \text{Al}_2\text{O}_3 + 0.65 \times \text{Fe}_2\text{O}_3}$$

Εύρος 66 – 102. Επιθυμητές τιμές 92 – 98.

Όσο λιγότερη είναι η παρουσία ελεύθερης ασβέστου στο κλίνκερ, τόσο πιο τέλειες είναι οι αντιδράσεις. Ωστόσο, πολύ μικρό ποσοστό ελεύθερου CaO μπορεί να προκαλέσει δύσκολη και οικονομικά ασύμφορη έψηση (Alemayehu 2013). Αυτό σημαίνει πως LSF με τιμή κοντά ή μετά το 100, υποδεικνύει κλίνκερ με υψηλά ποσοστά fCaO, που συνεπάγεται δύσκολη άλεση αλλά και έψηση (Nuhu et al. 2020). Επίσης, έχει παρατηρηθεί, πως η ενσωμάτωση τέφρας στο κλίνκερ χαμηλώνει την τιμή του LSF εξαιτίας της περιεκτικότητάς της σε πυρίτιο, αργίλιο και σίδηρο. Επίσης υψηλός δείκτης LSF υποδηλώνει μεγάλο ποσοστό C₃S και μικρότερο ποσοστό C₂S.

$$2. \text{SM (Silica Moduli)} = \frac{\text{SiO}_2}{\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3}$$

Εύρος 1,9 – 3,2. Επιθυμητές τιμές 2,3 – 2,7.

Όταν ο πυριτικός δείκτης είναι υψηλός, οι χημικές αντιδράσεις σχηματισμού των ορυκτολογικών φάσεων γίνονται με πολύ αργή ταχύτητα. Αντιθέτως, όταν ο δείκτης είναι χαμηλός, τότε πιθανόν υπάρχει αυξημένο ποσοστό υγρής φάσης στο κλίνκερ. Επίσης, υψηλός πυριτικός δείκτης συνεπάγεται κακής ποιότητας κλίνκερ γιατί τα ποσοστά CaO θα είναι μειωμένα.

$$3. \text{AM (Alumina Moduli)} = \frac{\text{Al}_2\text{O}_3}{\text{Fe}_2\text{O}_3}$$

Εύρος 1 – 2,5. Επιθυμητές τιμές 1,3 – 1,4.

Υψηλός αργιλικός δείκτης συνεπάγεται μείωση του φερρίτη και αύξηση των υπόλοιπων τριών φάσεων του κλίνκερ. Επίσης, μειώνει τη δυναμικότητα του κλιβάνου και κατ' επέκταση αυξάνει την ενεργειακή κατανάλωση. Τέλος, η πιο εμφανής επιρροή του αργιλικού δείκτη σχετίζεται με το χρώμα του κλίνκερ (και, ως αποτέλεσμα, του τσιμέντου). Όσο υψηλότερος ο δείκτης τόσο πιο ανοιχτόχρωμο το κλίνκερ που θα προκύψει.

Επιπρόσθετα, για τη διασφάλιση της ποιότητας του κλίνκερ, σημαντικό είναι να ελέγχεται το ποσοστό οξειδίου του μαγνησίου, το οποίο δεν θα πρέπει να ξεπερνά το 3%. Το οξείδιο αυτό μπορεί να προέρχεται από το MgCO₃ που εμπεριέχεται ως πρόσμιξη στις πρώτες ύλες (ασβεστόλιθος). Το MgO δεν ενσωματώνεται στο κλίνκερ κατά την έψηση και λόγω της αργής ενυδάτωσής του, δημιουργείται η φάση Mg(OH)₂, η οποία διογκώνεται. Ως αποτέλεσμα, προκύπτουν διαρρήξεις στο τελικό προϊόν (σκυρόδεμα) και ταπεινώνεται η ποιότητά του (Τσακαλάκης 2006).

Επίσης, τακτικοί έλεγχοι πρέπει να γίνονται για την περιεκτικότητά του κλίνκερ σε θειικά συστατικά και χλώριο, ώστε να ακολουθείται η νομοθεσία και να αποφεύγονται μετέπειτα προβλήματα στην παραγωγή τσιμέντου.

Η συμμετοχή αλκαλίων (Na, K) στο κλίνκερ (που προέρχονται από τις πυριτικές / αργιλικές πρώτες ύλες) πρέπει να παρακολουθείται καθώς μπορεί να βλάψει την παραγωγική διαδικασία. Τα στοιχεία αυτά αυξάνουν το ποσοστό της υγρής φάσης δημιουργώντας εσωτερικές επικαθίσεις στον κλίβανο και, ταυτόχρονα, μειώνουν τη διαλυτότητα του οξειδίου του ασβεστίου στο τήγμα (Τσίμας & Τσιβιλής 2010).

Τέλος, απαραίτητος είναι ο έλεγχος για την κοκκομετρία του παραγόμενου κλίνκερ, με τη μέθοδο Blaine και με χρήση εργαστηριακών κοσκίνων. Όπως προαναφέρθηκε, το μέγεθος των κόκκων κλίνκερ παίζει σημαντικό ρόλο στη μετέπειτα λειοτρίβισή του με τα πρόσθετα υλικά για την κατασκευή τσιμέντου.

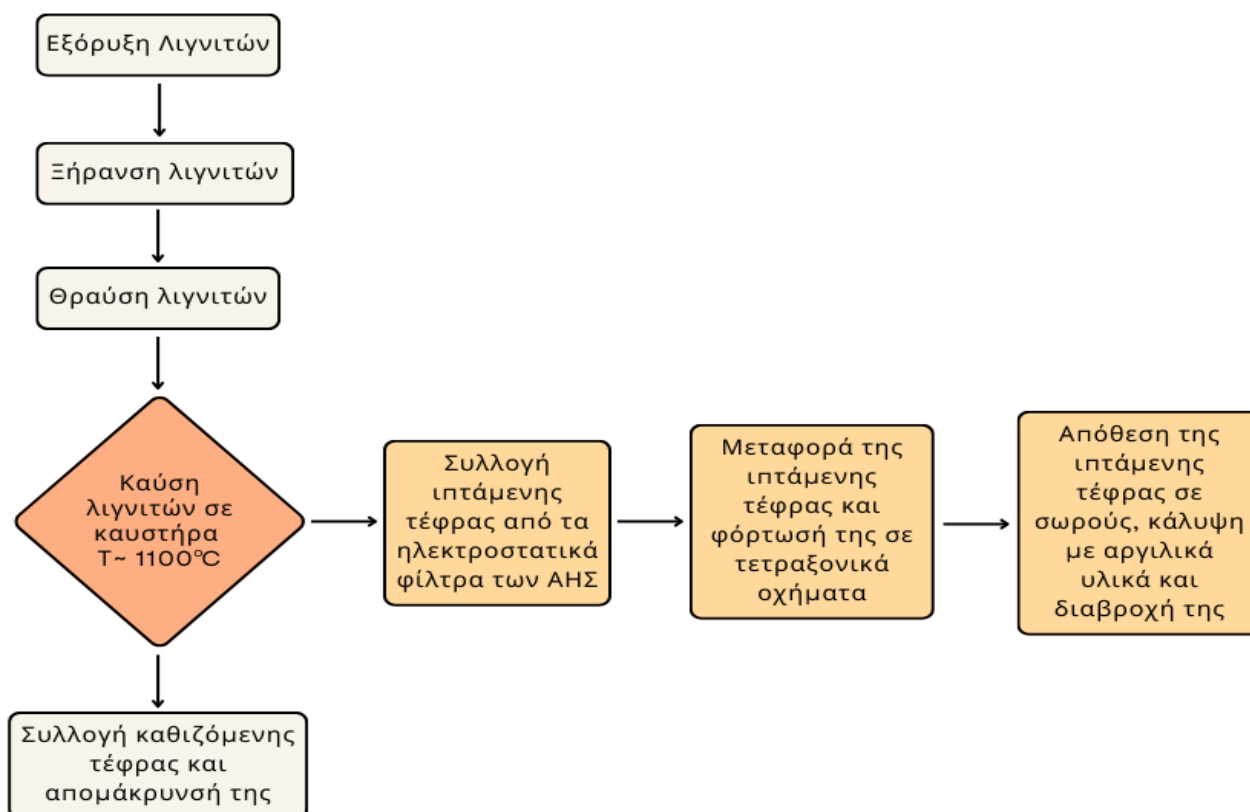


ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4. Γεωχημεία και Ορυκτολογία Τέφρας

4.1. Γενικά στοιχεία

Για πολλές δεκαετίες, η ενεργειακή πολιτική της χώρας ήταν επικεντρωμένη στην καύση λιγνίτη προερχόμενου από τα κυριότερα λεκανοπέδια της Ελλάδας - 43 ανθρακοφόρες λεκάνες, με σημαντικότερες αυτές της Δυτικής Μακεδονίας και της Πελοποννήσου (Τσιραμπίδης & Φιλιππίδης 2013). Σύμφωνα με το Υπουργείο Ενέργειας και Περιβάλλοντος, τα συνολικά βέβαια αποθέματα λιγνίτη της Ελλάδας υπολογίζονται στους 3,2 δις τόνους, εκ των οποίων ήδη έχουν εξορυχθεί οι ~1,5 δις τόνοι (ypen.gov). Κατά την καύση του λιγνίτη στους ατμοηλεκτρικούς σταθμούς της ΔΕΗ, παράγονται αέρια απόβλητα, όπως CO₂ και SO₃, καθώς και στερεά απόβλητα – τέφρα πυθμένα και ιπτάμενη τέφρα (Ifantides et al. 1996). Όπως είναι αναμενόμενο, οι ποσότητες στερεών αποβλήτων που έχουν παραχθεί (και συνεχίζουν να παράγονται, ως ένα βαθμό) είναι τεράστιες και η διαχείρισή τους αποτελεί μείζον περιβαλλοντικό ζήτημα.

Αν και υπάρχουν ποικίλες μέθοδοι απόσπασης της θερμογόνου αξίας του λιγνίτη, οι ενεργειακοί σταθμοί της Ελλάδας χρησιμοποιούν κυρίως «ξηρή καύση» και, σε μικρότερη κλίμακα, «καύση εσχάρας». Στην πρώτη περίπτωση, η τέφρα που προκύπτει από την καύση του λιθάνθρακα (T = 750-800 °C) ανέρχεται σε ποσοστό έως και 85%, ενώ στη καύση εσχάρας προκύπτει ιπτάμενη τέφρα έως 10% (Στιβανάκης 2003). Η ιπτάμενη τέφρα συλλέγεται στα ηλεκτροστατικά φίλτρα των ΑΗΣ (συγκρατείται ποσοστό ιπτάμενης τέφρας από 99,2 έως 99,9 %) κατά τη διάρκεια της καύσης του λιγνίτη (Φιλιππίδης 2012). Έπειτα, μεταφέρεται, αποτίθεται σε σωρούς σε κοντινή απόσταση από τον σταθμό και διαβρέχεται ή/και καλύπτεται με αργιλικά υλικά για τον περιορισμό του διασκορπισμού της. Η διαδικασία καύσης του λιγνίτη από την οποία προκύπτει η ιπτάμενη τέφρα περιγράφεται στο διάγραμμα (Σχ. 4.1.).



Σχ. 4.1. Διάγραμμα ροής παραγωγής ιπτάμενης τέφρας από καύση λιγνίτη.

Γενικότερα, η ιπτάμενη τέφρα (IT) ορίζεται ως ένα ετερογενές μίγμα άμορφων και κρυσταλλικών φάσεων και είναι ένα λεπτόκοκκο και σιδηρο-αργιλοπυριτικό υλικό. Κυρίαρχα στοιχεία αποτελούν τα Al, Ca, Fe, Na και Si. Ορισμένα στοιχεία όπως τα B, Mo, S και Se είναι αρκετά εμπλουτισμένα στα σωματίδια ιπτάμενης τέφρας (Dikshit 2011). Η ιπτάμενη τέφρα είναι συνήθως γκρι χρώματος έως και μαύρη, καθώς το χρώμα της ποικίλει ανάλογα με το ποσοστό άκαυστου άνθρακα που περιέχει. Είναι κυρίως αλκαλική (έως και ουδέτερου pH) και πυρίμαχης φύσης. Θεωρείται πως διαθέτει σχεδόν όμοιες ιδιότητες με την φυσική ποζολάνη, ακολουθεί την ποζολανική αντίδραση και διαθέτει υδραυλικές ιδιότητες. Στην πράξη, αυτό σημαίνει πως το υλικό μπορεί να αποκτήσει μηχανικές αντοχές, χωρίς να προσθέσουμε σε αυτό άσβεστο, παρά μόνο νερό (Παπαγιάννη 1981). Επίσης, η κατανομή μεγέθους σωματιδίων των περισσότερων τεφρών είναι γενικά παρόμοια με αυτή της ιλύος και, σε ορισμένες περιπτώσεις, ελαφρώς πιο αδρόκοκκη – η κοκκομετρία της κυμαίνεται από 1 μm έως και 100 μm (Ahmaruzzaman 2010).

Η χημική σύσταση της τέφρας ποικίλει αρκετά, μιας και είναι άμεσα συνδεδεμένη με τη χημική σύσταση του λιγνίτη, από την καύση του οποίου προέρχεται. Η χημική της ετερογένεια αποτελεί το κυρίαρχο πρόβλημα στην αξιοποίησή της στη βιομηχανία. Αυτό συμβαίνει γιατί ο λιγνίτης είναι ένα υλικό με μεγάλο εύρος συστάσεων, αφού προκύπτει από απανθράκωση οργανικού υλικού, και ο σχηματισμός του εξαρτάται από πολλούς παράγοντες όπως η λεκάνη απόθεσης, η ηλικία, τα περιβάλλοντα πετρώματα, το υδρογραφικό δίκτυο κλπ. Η διαφοροποίηση των ιδιοτήτων του λιγνίτη υιοθετείται κι από την αντίστοιχη τέφρα, της οποίας η ορυκτολογική σύσταση οφείλεται σε μεγάλο βαθμό στο λιγνίτη αλλά και στις συνθήκες συλλογής, αποθήκευσης και αποτέφρωσης (π.χ. ορυκτά που δημιουργούνται κατά την καύση) (Robl et al. 2017).

Ορυκτολογικά, η ιπτάμενη τέφρα καθορίζεται από το είδος του λιγνίτη από όπου προέρχεται, από τις συνθήκες καύσης κι από τη μετέπειτα διαβροχή της που πραγματοποιείται κατά την απόθεσή της. Στον πίνακα (4.1.) φαίνονται οι συνηθέστερες κρυσταλλικές φάσεις (ορυκτά) που συναντώνται σε ιπτάμενη τέφρα με μέτρια περιεκτικότητα σε ασβέστιο (~ 10%) (Πλιάτσικας 2019).

Πιν. 4.1. Κρυσταλλικές φάσεις ιπτάμενης τέφρας (Πλιάτσικας 2019 από Robl et al. 2017).

Ονομασία Ορυκτού	Χημικός Τύπος
Χαλαζίας	SiO_2
Αιματίτης	Fe_2O_3
Μαγνησίτης	Fe_3O_4
Μουλίτης	$\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_3$
Ανυδρίτης	CaSO_4
Αργιλικό Τριασβέστιο - C_3A	$\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$
Πυριτικό Διασβέστιο - C_2S	Ca_2SiO_4
Άσβεστος	CaO
Περίκλαστο	MgO
Μελιλίτης	$\text{Ca}_2(\text{Mg, Al})(\text{Al, Si})_2\text{O}_7$
Μερβινίτης	$\text{Ca}_3\text{Mg}(\text{SiO}_4)_2$
Θειικά Αλκάλια	$(\text{Na, K})_2\text{O}_4$
Σοδαλίτης	$\text{Ca}_2(\text{Ca, Na})_6(\text{Al, Si})_{12}\text{O}_{24}(\text{SO}_4)_{1-2}$

Εκτός από τα παραπάνω, κατά τη διαβροχή της τέφρας (πριν τη μεταφορά της ή στους σωρούς απόθεσης) μπορεί να δημιουργηθούν ορυκτά όπως (Φιλιππίδης 2012):

- Τομπερμορίτης ($\text{Ca}_5\text{Si}_6\text{O}_{16}(\text{OH})_{2.4-8}\text{H}_2\text{O}$)
- Εττρινγκίτης ($\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{CO}_3)_3(\text{OH})_{12}\cdot 26\text{H}_2\text{O}$)
- Γύψος ($\text{CaSO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$) κ.α.

Σύμφωνα με την Αμερικάνικη Εταιρεία Δοκιμών και Υλικών – ASTM (astm.org) και την προδιαγραφή ASTM C 618 - 1993, η ιπτάμενη τέφρα μπορεί να διακριθεί σε 2 κατηγορίες, ανάλογα με τη συγκέντρωση και την αναλογία των οξειδίων CaO και SiO_2 :

- Τέφρες Υψηλού Ασβεστίου (calcareous fly ashes) ή Ασβεστοπυριτικές ή Class C: Διαθέτουν υψηλό ποσοστό ελεύθερου το οποίο προσδίδει σε αυτές ποζολανικές και υδραυλικές ιδιότητες. Ισχύει: $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3 > 50\%$.
- Τέφρες Χαμηλού Ασβεστίου (siliceous fly ashes) ή Αργιλοπυριτικές ή Class F: Προέρχονται από την καύση ανθράκων πλούσιων σε οργανικά μέρη και διαθέτουν ποζολανικές ιδιότητες, ωστόσο σε μικρότερο βαθμό από τις προηγούμενες. Ισχύει: $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3 > 70\%$.

Επίσης, σύμφωνα με το Ευρωπαϊκό πρότυπο EN 197-1, οι ιπτάμενες τέφρες διαχωρίζονται στις:

- Πυριτικές τέφρες (Τύπος V): ποσοστό $\text{CaO} < 10\%$ κ.β.
- Ασβεστιτικές τέφρες (Τύπος W): ποσοστό $\text{CaO} 10 - 35\%$ κ.β.

Τυπικές χημικές συστάσεις από τις τέφρες κάθε ομάδας φαίνονται στον πίνακα 4.2.

Πιν. 4.2. Χημική σύσταση ιπτάμενης τέφρας (%) ανάλογα με το ποσοστό CaO που περιέχει (Πλιάτσικας 2019 από Robl et al. 2017).

Σύσταση (%)	Ιπτάμενη τέφρα με χαμηλό ποσοστό CaO	Ιπτάμενη τέφρα με υψηλό ποσοστό CaO
SiO_2	56	32
Al_2O_3	28	18
Fe_2O_3	6.8	5.2
CaO	1.5	30
SO_3	0.1	2.6
MgO	0.9	5.2
Na_2O	0.4	1.2
K_2O	2.4	0.2

Όσον αφορά την Ελλάδα, η γενική θεώρηση που υπάρχει είναι πως η ιπτάμενη τέφρα από τους ΑΗΣ της Δυτικής Μακεδονίας είναι ασβεστούχες ενώ αυτές από τους σταθμούς της Μεγαλόπολης, πυριτικές (Μπότσιος 2011). Αυτό σημαίνει πως οι πρώτες (στις οποίες ανήκει και η τέφρα μελέτης

της παρούσας εργασίας) ανήκουν στην κατηγορία W κατά EN 197-1 (ευρωπαϊκό πρότυπο) και στην κατηγορία C κατά ASTM C 618 (αμερικανικό πρότυπο).

Η ταξινόμηση αυτή δεν σχετίζεται με την ποιότητα της τέφρας αλλά με τη διαφοροποίηση της χημικής σύστασης που αυτή εμφανίζει. Έτσι καθίσταται ευκολότερη η διαχείρισή της για τις διάφορες χρήσεις. Για παράδειγμα, έχει μελετηθεί πως στη βιομηχανία τσιμέντου προτιμώνται τέφρες με υψηλή περιεκτικότητα σε ασβέστιο (Ahmurazzaman 2010).

4.2. Χρήση τέφρας στη βιομηχανία παραγωγής τσιμέντου

Το πρόβλημα διαχείρισης της τέφρας που προκύπτει από την καύση λιγνιτών είναι παγκόσμιο και βρίσκεται υπό έρευνα εδώ και δεκαετίες. Το γεγονός πως αυτό το υλικό διαθέτει υδραυλικές ιδιότητες, χρήσιμα χημικά στοιχεία και ακολουθεί την ποζολανική αντίδραση το καθιστά χρήσιμο ως πρώτη ύλη σε ποικίλες βιομηχανίες. Στην Ελλάδα, η Δ.Ε.Η. παρουσίασε για πρώτη φορά το 1975 αποτελέσματα ερευνών για χρήση υπτάμενης τέφρας στο σκυρόδεμα, αντικαθιστώντας ένα μέρος κοινού τσιμέντου (Παπαγιάννη 1981). Από εκεί και έπειτα, έχουν γίνει εκτεταμένες έρευνες για τη δυνατότητα αξιοποίησης υπτάμενης τέφρας στο τσιμέντο ή στο σκυρόδεμα, εστιάζοντας στη χημική σύσταση, στο λιγνίτη προέλευσης, στην επεξεργασία κ.α. Ωστόσο, η χρήση της τέφρας στη βιομηχανία θα πρέπει να ακολουθείται από ένα σύστημα ποιοτικού ελέγχου, προκειμένου να πληρούνται τα πρότυπα ποιότητας και οι κανονισμοί υγείας της κάθε χώρας. Για παράδειγμα, η τέφρα πρέπει να ελέγχεται για την περιεκτικότητά της σε θειϊκές ενώσεις, για το αδιάλυτο υπόλειμμα που διαθέτει, για την απώλεια πύρωσης και το ποσοστό του ελεύθερου – άκαυστου – άνθρακα, καθώς και για την κοκκομετρία της (Γιάκαλης 2018). Επίσης, τέφρα από καύση λιγνίτη μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως πρόσθετο μόνο αν έχει συλλεχθεί από ηλεκτροστατικά/μηχανικά φίλτρα και δε μπορεί να διαθέτει απώλεια πύρωσης μεγαλύτερη του 8%, σύμφωνα με τον κανονισμό EN 40 (Τσίμας & Τσιβιλής 2010).

Τέλος, η χημική ετερογένεια του υλικού και η επεξεργασία που θα χρειαστεί προκειμένου να χρησιμοποιηθεί στις βιομηχανίες δομικών υλικών πρέπει να ληφθεί υπόψη στη μελέτη εκμετάλλευσης της τέφρας.

Πρέπει να σημειωθεί, πως η προσθήκη υπτάμενης τέφρας ως πρόσθετο στο κοινό τσιμέντο επηρεάζει άμεσα τις φυσικοχημικές του ιδιότητες. Αναλόγως με το αν η τέφρα είναι αργιλοπυριτική ή ασβεστοπυριτική, μπορεί (Robl et al. 2017, Πλιάτσικας 2019):

- Να επιβραδύνει ή να επιταχύνει το χρόνο πήξης του τσιμέντου
- Να αυξήσει ή να μειώσει το βαθμό ενυδάτωσης του τσιμέντου
- Να αυξήσει ή να μειώσει τους πόρους και τη διαπερατότητα του τσιμέντου
- Να συμβάλλει ανάπτυξη μηχανικών αντοχών νωρίτερα ή αργότερα από ότι του κοινού τσιμέντου
- Να αυξήσει την ανθεκτικότητα του τσιμέντου (συμβαίνει ανεξάρτητα από τον τύπο της τέφρας).

Αντίστοιχη επίδραση αναμένεται να έχει η τέφρα ως πρώτη ύλη για την παραγωγή κλίνκερ. Γνωρίζοντας αυτά, η αξιοποίηση της υπτάμενης τέφρας δεν προσφέρει μόνο μια καινούρια πρώτη ύλη στην παραγωγή τσιμέντου αλλά βοηθά και στη διαχείριση ενός στερεού αποβλήτου (από το οποίο υπάρχουν τεράστια αποθέματα), προσδίδοντας τόσο περιβαλλοντικά όσο και οικονομικά οφέλη.

4.3. Προέλευση τέφρας μελέτης

Όπως προαναφέρθηκε (κεφάλαιο 2), η τέφρα που μελετάται στην παρούσα εργασία προέρχεται από τον Ατμοηλεκτρικό Σταθμό της ΔΕΗ στη Μελίτη Φλώρινας (Σχ. 4.2.). Ο σωρός της ιπτάμενης τέφρας που έχει προκύψει από τη χρόνια καύση λιγνίτη του σταθμού έχει έκταση 130.000 τ.μ. και ύψος ~20 μέτρα. Σημειώνεται πως για το διάστημα που θα λειτουργεί ακόμη ο ατμοηλεκτρικός σταθμός, η απόθεση της τέφρας θα συνεχίζεται και οι διαστάσεις του σωρού – τα αποθέματα της τέφρας – θα αυξάνονται.



Σχ. 4.2. Σωρός τέφρας (σημειώνεται με έλλειψη) τοποθετημένος δίπλα στον ΑΗΣ της ΔΕΗ στη Μελίτη, Φλώρινας (GoogleEarth).

Ο ΑΗΣ της ΔΕΗ στη Μελίτη βρίσκεται στην ευρύτερη περιοχή της Φλώρινας και στα ΒΒΔ του ελληνικού χώρου. Οι εγκαταστάσεις του σταθμού βρίσκονται πάνω σε Τεταρτογενή χαλαρά υλικά και στο υπόβαθρο συναντώνται δολομιτικοί ασβεστόλιθοι, σχιστόλιθοι και, βαθύτερα, ορθογνεύσιοι (ΙΓΜΕ 1978). Τα ρήγματα που υπάρχουν στην περιοχή είναι μικρού μήκους και σχετικά απομακρυσμένα από την περιοχή απόθεσης του σωρού. Το υδρογραφικό δίκτυο είναι αρκετά ανεπτυγμένο και εμφανίζεται σε αρκετά σημεία κοντά στην περιοχή, με ρέματα δενδροειδούς και πλεξοειδούς μορφής. Η γεωλογία του υποβάθρου δεν επηρεάζει άμεσα την απόθεση και εκμετάλλευση της τέφρας, ωστόσο δίνει χρήσιμα στοιχεία για την ολοκληρωμένη επισκόπηση της περιοχής.

Τα λιγνιτωρυχεία από τα οποία τροφοδοτείται ήταν αρχικά από το δημόσιο λιγνιτωρυχείο Βεύης και τα ορυχεία Αχλάδας που εκμεταλλευόταν η εταιρεία “ΛΙΓΝΙΤΩΡΥΧΕΙΑ ΑΧΛΑΔΑΣ Α.Ε.”. Για ένα διάστημα, λιγνίτης έφτασε στον ΑΗΣ Μελίτης κι από το ορυχείο του Κλειδιού. Ωστόσο, τα τελευταία χρόνια η τροφοδοσία του σταθμού της Φλώρινας στηρίζεται σε λιγνίτη προερχόμενο, κυρίως, από το ορυχείο της ΔΕΗ στη Μαυροπηγή Πτολεμαΐδας και, δευτερευόντως, από το λιγνιτωρυχείο της ΜΕΤΕ ΑΕ στο Προσήλιο Κοζάνης (dei.gr). Αποτέλεσμα της τροφοδοσίας του ΑΗΣ με λιγνίτες διαφορετικής χημικής και ορυκτολογικής σύστασης είναι η χημική ετερογένεια της τέφρας που προκύπτει από την καύση τους, όπως παρατηρείται παρακάτω.

4.4. Περιγραφή χημικής σύστασης

Πρέπει να σημειωθεί πως όσο λειτουργεί ο ΑΗΣ, η καύση λιγνίτη θα οδηγεί στη συνεχιζόμενη απόθεση τέφρας, επομένως η χημική σύσταση που περιγράφεται μπορεί να μεταβληθεί. Ωστόσο, η πληθώρα των δειγμάτων οδηγεί σε μια αντιπροσωπευτική γεωχημική εικόνα της τέφρας που προκύπτει από το σταθμό της Μελίτης.

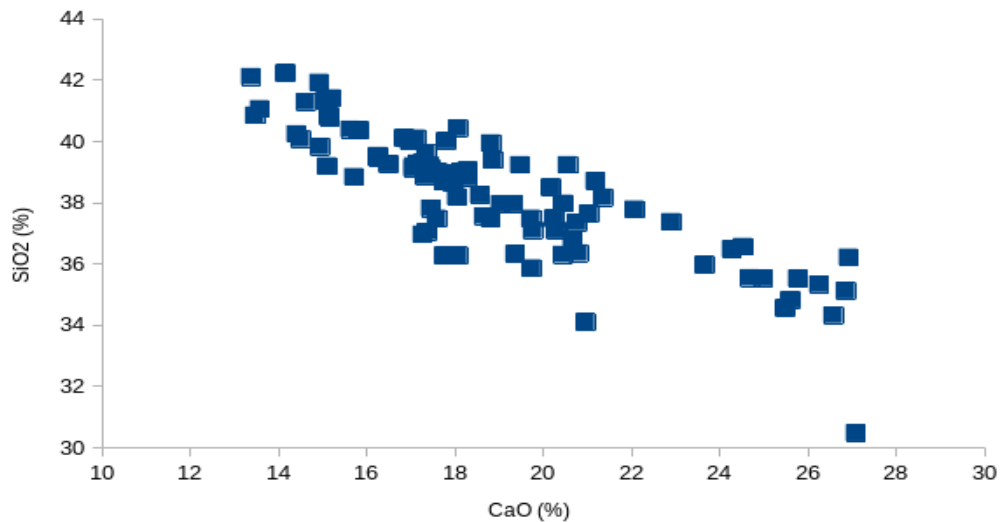
Τα 88 δείγματα τέφρας που προέκυψαν από τη δειγματοληψία, αναλύθηκαν με μέθοδο XRF για να προσδιοριστεί η χημική τους σύσταση, μετρήθηκε η απώλεια πύρωσής τους καθώς και η περιεκτικότητά τους σε SO_3 και αδιάλυτα συστατικά, σταθμικά. Τα αποτελέσματα όλων των δειγμάτων βρίσκονται στον πίνακα 1 του παραρτήματος, αλλά και σε επόμενο κεφάλαιο (κεφάλαιο 5). Η διακύμανση των κύριων στοιχείων φαίνεται στον πίνακα 4.3.

Πιν. 4.3. Διακύμανση κύριων στοιχείων στα δείγματα τέφρας - αποτελέσματα XRF.

Οξείδιο Στοιχείου	Ελάχιστο		Μέγιστο	
	Τιμή (%)	Δείγμα	Τιμή (%)	Δείγμα
SiO_2	30,47	B2 0 – 5	42,23	Δ6 7,5 – 15
Al_2O_3	12,61	B2 0 – 5	21,51	B5 5 – 10
Fe_2O_3	0,1	E4 0 – 7,5	11	Γ5 0 – 7,5
CaO	13,37	Γ5 0 – 7,5	27,08	B2 0 – 5
MgO	1,14	Γ1 5 – 10	3,88	B1 5 – 10
Na_2O	0,23	B2 0 – 5	0,73	E4 0 – 7,5
K_2O	1,05	B2 0 – 5	2,27	E1 0 – 7,5
SO_3	4,46	A6 5 – 10	18,33	B2 0 – 5
LOI	3,02	E1 0 – 7,5	14,63	A2 10 – 15
Αδιάλυτα	24,85	B2 0 – 5	60,76	Γ5 0 – 7,5

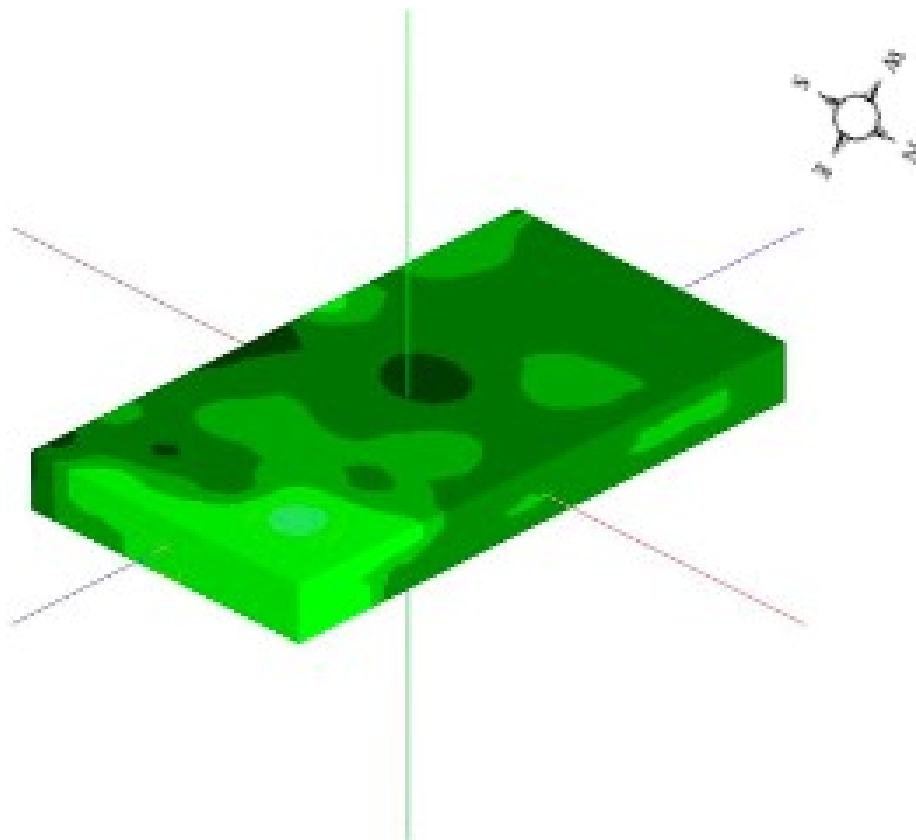
Επισημαίνεται, πως η υψηλή συγκέντρωση S στα δείγματα τέφρας θα πρέπει να ληφθεί υπόψη στο σχεδιασμό εκμετάλλευσης και αξιοποίησής της για την παραγωγή τσιμέντου.

Παρατηρώντας τις χημικές συστάσεις των δειγμάτων, συμπεραίνεται πως όλες οι τέφρες θεωρούνται ασβεστιτικές, καθώς για όλες ισχύει $\text{CaO} > 10\%$. Ωστόσο, το ποσοστό ασβεστίου στα δείγματα εμφανίζει σχετικά μεγάλο εύρος τιμών (Σχ. 4.3.).

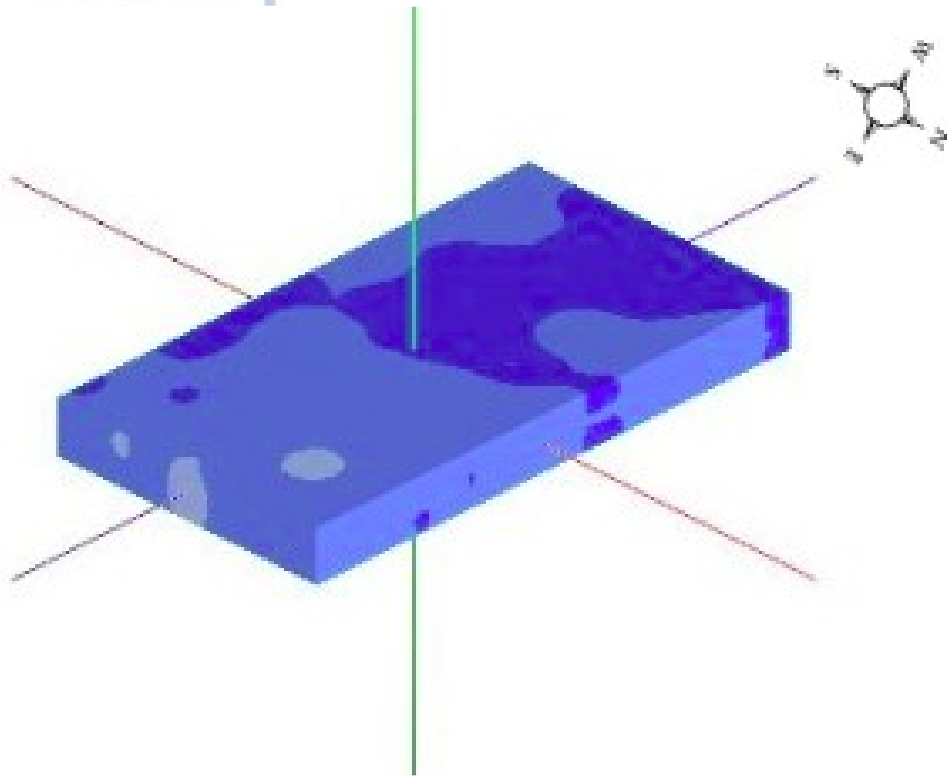


Σχ. 4.3. Διάγραμμα συσχέτισης SiO_2 – CaO των 88 δειγμάτων τέφρας.

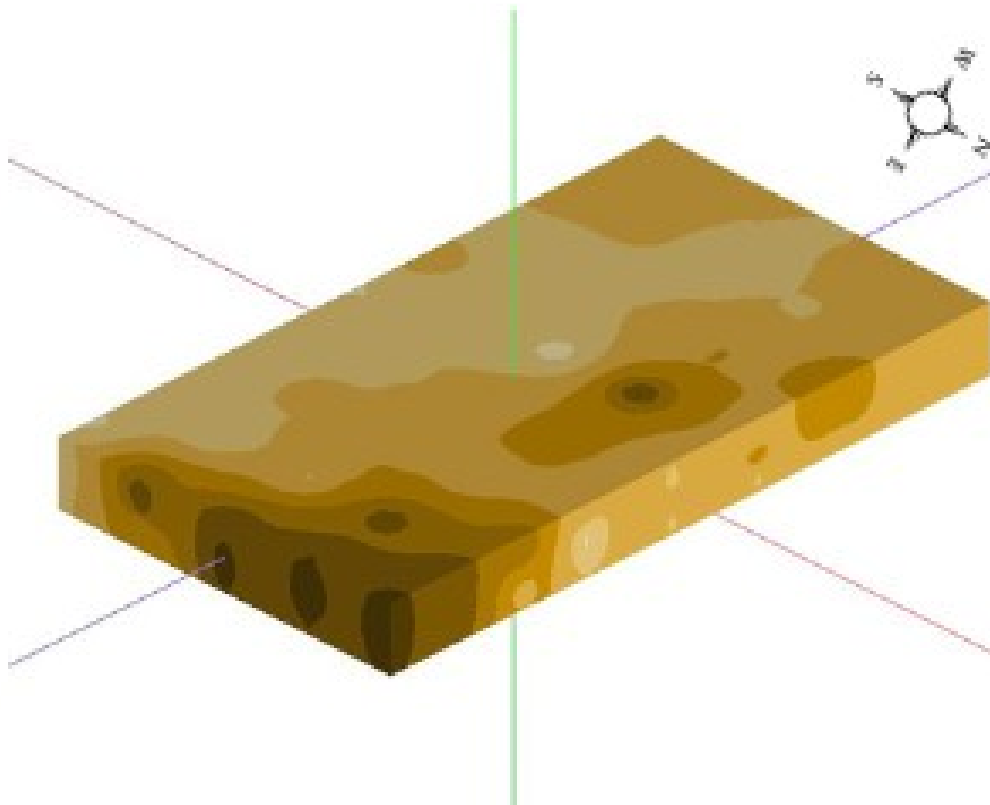
Στα σχήματα που ακολουθούν (Σχ. 4.4. - 4.8.), φαίνονται οι τρισδιάστατοι χάρτες των κατανομών των στοιχείων Si, Al, Ca και S στο σωρό τέφρας, μαζί με το αντίστοιχο υπόμνημα, σύμφωνα με τα αποτελέσματα των χημικών αναλύσεων των δειγμάτων τέφρας (παράρτημα: πίνακας 1). Παρατηρείται η έντονη διακύμανση του Ca, του Si και του S. Επίσης, φαίνεται η πιο ομοιογενής κατανομή του Al, που οφείλεται στην προσθήκη στρώσεων αργιλικών υλικών στο σωρό τέφρας για να αποφεύγεται η διασπορά της και να διατηρείται η συνεκτικότητα του σωρού.



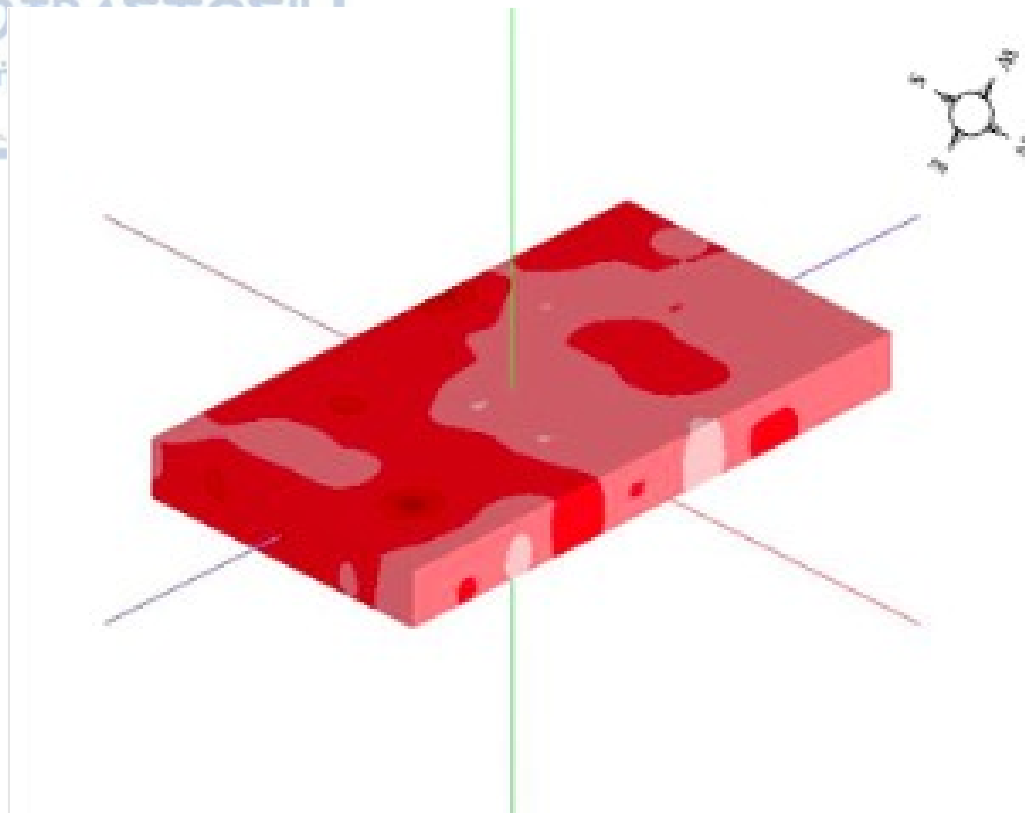
Σχ. 4.4. Τρισδιάστατος χάρτης κατανομής SiO_2 (λογισμικό Rockworks).



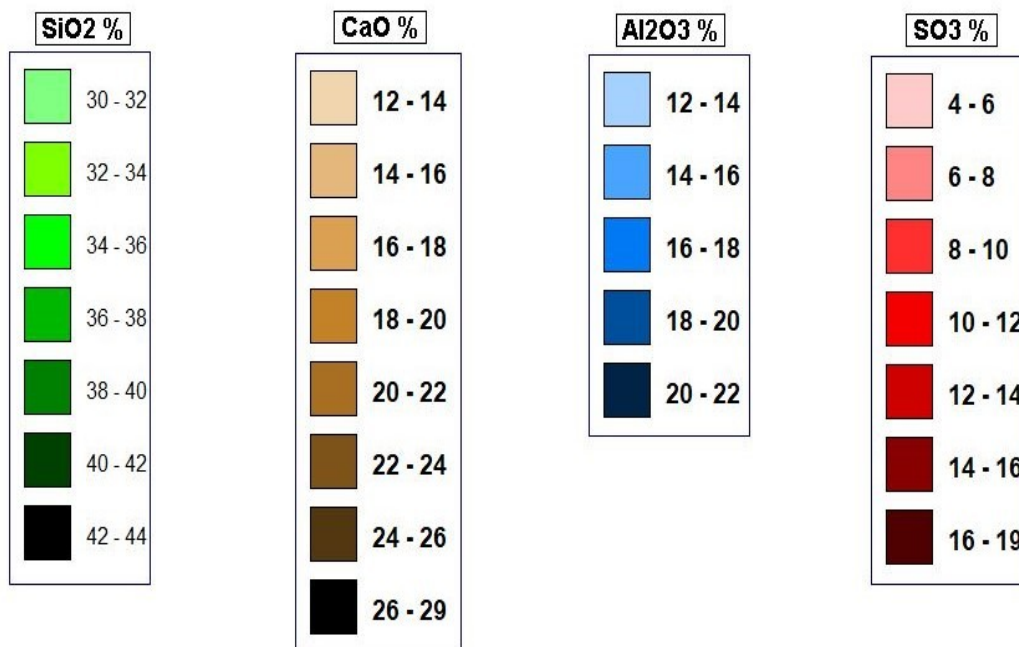
Σχ. 4.5. Τρισδιάστατος χάρτης κατανομής Al_2O_3 (λογισμικό Rockworks).



Σχ. 4.6. Τρισδιάστατος χάρτης κατανομής CaO (λογισμικό Rockworks).



Σχ. 4.7. Τρισδιάστατος χάρτης κατανομής SO_3 (λογισμικό Rockworks).



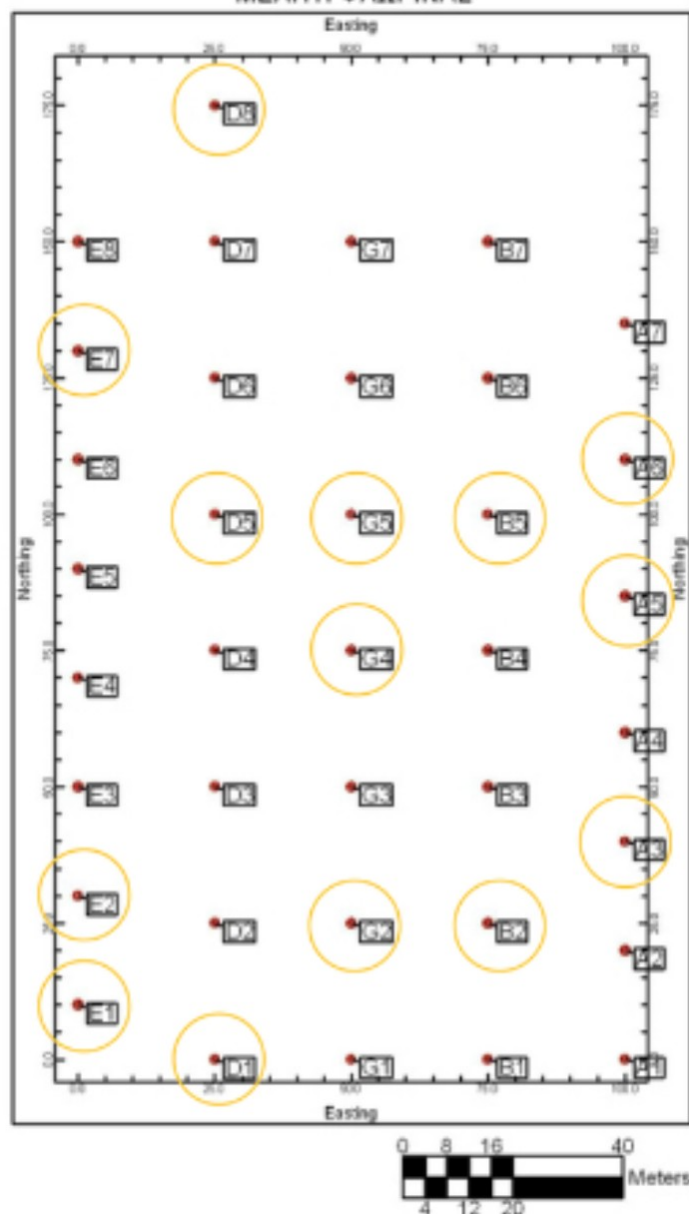
Σχ. 4.8. Υπομνήματα τρισδιάστατων χαρτών κατανομής κύριων στοιχείων (λογισμικό Rockworks).

4.6. Περιγραφή ορυκτολογικής σύστασης

Προκειμένου να μελετηθεί η ορυκτολογική σύσταση του σωρού τέφρας, πραγματοποιήθηκαν και αναλύσεις με μέθοδο XRD. Επιλέχθηκαν 14 αντιπροσωπευτικά δείγματα, τόσο από διαφορετικά σημεία του σωρού όσο και με διαφορετικά ποσοστά περιεκτικότητας σε CaO.

Τα δείγματα που αναλύθηκαν φαίνονται σημειωμένα στον κάρναβο του σωρού (Σχ. 4.9.). Ακολουθεί ο πίνακας (4.4.) και το σχήμα (4.10), με τα δείγματα και την ποσοστιαία συμμετοχή των ορυκτών που βρέθηκαν σε αυτά.

ΚΑΤΑΝΟΜΗ ΔΙΑΤΡΗΜΑΤΩΝ ΣΩΡΟΥ ΤΕΦΡΑΣ
ΜΕΛΙΤΗ ΦΛΩΡΙΝΑΣ



Σχ. 4.9. Κάρναβος διατρημάτων δειγματοληψίας του σωρού τέφρας. Σημειώνονται με κύκλο τα διατρήματα από τα οποία επιλέχθηκαν τα δείγματα για ανάλυση με μέθοδο XRD.

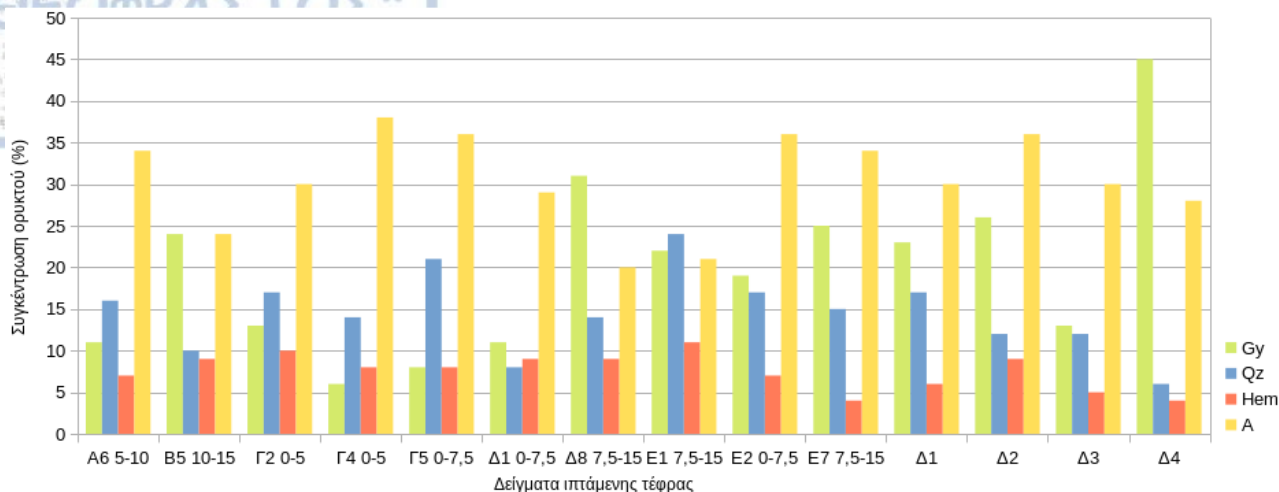
Τα αποτελέσματα των ορυκτολογικών αναλύσεων έδειξαν πως τα δείγματα υπτάμενης τέφρας του ΑΗΣ Μελίτης περιέχουν: γύψο, χαλαζία, ετρινγκίτη, πλαγιόκλαστο, ασβεστίτη, άσβεστο, αιματίτη, ανυδρίτη, γελενίτη, μοσχοβίτη και πορτλανδίτη. Ως κύριες φάσεις προκύπτουν η γύψος

και ο χαλαζίας. Ως δευτερεύουσες φάσεις εμφανίζονται τα ορυκτά ανυδρίτης, αιματίτης, πλαγιόκλαστο (αλβίτης), ετρινγκίτης, άσβεστος, ασβεσίτης και γελενίτης. Ως επουσιώδεις φάσεις, σε 3 δείγματα βρέθηκε πορτλανδίτης και σε ένα δείγμα μοσχοβίτης. Το ποσοστό άμορφων φάσεων στα δείγματα είναι αρκετά υψηλό και κυμαίνεται από 21 έως 38 %. Από τη στιγμή που οι τέφρα μελέτης είναι θειο-ασβεστιτική, συμπεραίνεται πως το άμορφο υλικό που περιέχει θα αποτελείται από ασβέστιο, θείο και άκαυστο άνθρακα (Kantiranis et al. 2004). Η ύπαρξη άμορφων φάσεων πρέπει να ληφθεί υπόψη, καθώς μπορεί να επηρεάσει σε μεγάλο βαθμό τις ποζολανικές ιδιότητες της τέφρας (Bye 1983) και να αυξήσει τη δεσμευτική του ικανότητα (Kantiranis et al. 2002, Καντηράνης κ.α. 2004).

Οι υψηλές συγκεντρώσεις γύψου αποδίδονται στα αυξημένα ποσοστά συμμετοχής S στη χημική σύσταση των δειγμάτων τέφρας και η παρουσία αιματίτη στην ύπαρξη αξιόλογων ποσοστών Fe. Επίσης, η ύπαρξη γύψου και ετρινγκίτη πιθανόν οφείλεται στη συνεχή διαβροχή της τέφρας στο σωρό απόθεσής της (Φιλιππίδης & Γεωργακόπουλος 1992).

Πιν. 4.4. Ορυκτολογική σύσταση δειγμάτων τέφρας – αποτελέσματα XRD (Ett: Ετρινγκίτης, Pl: Πλαγιόκλαστο – αλβίτης, Gy: Γύψος, Qz: Χαλαζίας, Cc: Ασβεσίτης, Lime: Άσβεστος, Hem: Αιματίτης, Anh: Ανυδρίτης, Gh: Γελενίτης, Mu: Μοσχοβίτης, Port: Πορτλανδίτης, A: Άμορφο). Σημειώνονται τα 4 μέσα δείγματα των ομάδων ασβεστίου.

Δείγμα	Ett (%)	Pl (%)	Gy (%)	Qz (%)	Cc (%)	Lime (%)	Hem (%)	Anh (%)	Gh (%)	Ms (%)	Port (%)	A (%)
A6 5 - 10	-	7	11	16	-	3	7	18	4	-	-	34
B5 10 - 15	4	6	24	10	3	3	9	12	1	-	4	24
Γ2 0 - 5	8	7	13	17	2	5	10	4	4	-	-	30
Γ4 0 - 5	4	6	6	14	7	9	8	2	6	-	-	38
Γ5 0 - 7,5	6	6	8	21	4	4	8	2	5	-	-	36
Δ1 0 - 7,5	8	3	11	8	8	2	9	11	5	-	6	29
Δ8 7,5- 15	8	8	31	14	-	3	9	3	4	-	-	20
E1 7,5- 15	8	2	22	24	3	5	11	3	1	-	-	21
E2 0 - 7,5	2	5	19	17	-	6	7	3	3	2	-	36
E7 7,5- 15	8	8	25	15	2	3	4	-	1	-	-	34
Δ1	3	10	23	17	2	2	6	0	1	-	6	30
Δ2	-	5	26	12	-	4	9	5	3	-	-	36
Δ3	7	6	13	12	9	0	5	11	7	-	-	30
Δ4	4	4	45	6	4	2	4	2	1	-	-	28



Σχ. 4.10. Ποσοστιαία συμμετοχή κύριων ορυκτολογικών φάσεων στα δείγματα τέφρας που επιλέχθηκαν για ανάλυση XRD (Gy: Γύψος, Qz: Χαλαζίας, Hem: Αιματίτης και A: Άμορφο υλικό).

4.7. Σύγκριση

Τα δύο μεγάλα λιγνιτικά κέντρα της Ελλάδας είναι της Μεγαλόπολης (νότια Ελλάδα) και της Πτολεμαΐδας (βόρεια Ελλάδα). Για την καλύτερη αξιολόγηση της τέφρας μελέτης (ΑΗΣ Μελίτης, Φλώρινα) και της χημικής της συμπεριφοράς, κρίνεται χρήσιμη η σύγκρισή της με τις υπόλοιπες ιπτάμενες τέφρες των ατμοηλεκτρικών σταθμών της βόρειας Ελλάδας, και ειδικά της δυτικής Μακεδονίας.

Πιο συγκεκριμένα, οι ΑΗΣ (ενεργοί και μη) της δυτικής Μακεδονίας είναι: ΑΗΣ Αγίου Δημητρίου (Κοζάνη), ΑΗΣ Καρδιάς (Κοζάνη), ΑΗΣ Πτολεμαΐδας (Πτολεμαΐδα), ΑΗΣ ΛΙΠΤΟΛ (Πτολεμαΐδα), ΑΗΣ Μελίτης (Φλώρινα) και ΑΗΣ Αμυνταίου (Φλώρινα).

Χημική σύσταση

Σύμφωνα με προηγούμενες μελέτες (Μπότσιος 2010 και αναφορές εκεί), οι τέφρες της δυτικής Μακεδονίας είναι, γενικά, θειο-ασβεστιτικές. Η κύρια διαφοροποίηση είναι πως στους ΑΗΣ Καρδιάς και Αγίου Δημητρίου οι τέφρες διαθέτουν αυξημένο Ca, ενώ στον ΑΗΣ Αμυνταίου αυξημένο Si και Al (Apostolidou & Georgakopoulos 2018). Στον πίνακα (4.5.) φαίνονται τα εύρη τιμών 5 κύριων στοιχείων από τους μεγαλύτερους ΑΗΣ (Φιλιππίδης & Γεωργακόπουλος 1992, Φιλιππίδης κ.α. 1997, Georgakopoulos et al. 2002, Apostolidou & Georgakopoulos 2018) και από τον ΑΗΣ Μελίτης (παρούσα μελέτη).

Πιν. 4.5. Εύρη τιμών οξειδίων από τους ΑΗΣ δυτικής Μακεδονίας και από τον ΑΗΣ Μελίτης.

	ΑΗΣ Δυτικής Μακεδονίας	ΑΗΣ Μελίτης
SiO ₂ (%)	15 - 45	30 - 42
Al ₂ O ₃ (%)	4 - 16	12 - 22
Fe ₂ O ₃ (%)	4 - 9	0 - 11
CaO (%)	7 - 50	13 - 27
SO ₃ (%)	1 - 12	4 - 18

Παρατηρείται, πως η τέφρα Μελίτης διαθέτει όμοια ποσοστά SiO_2 και CaO με τις υπόλοιπες τέφρες, έχοντας ωστόσο μεγάλη διακύμανση τιμών ανάμεσα στα δείγματα της. Ωστόσο, η περιεκτικότητα σε Al_2O_3 και Fe_2O_3 στα περισσότερα δείγματα είναι αυξημένη. Επίσης, το σημαντικότερο χαρακτηριστικό που τη διαφοροποιεί από τις υπόλοιπες τέφρες δυτικής Μακεδονίας είναι οι υψηλές συγκεντρώσεις SO_3 . Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία (Φιλιππίδης & Γεωργακόπουλος 1992, Φιλιππίδης κ.α. 1997, Georgakopoulos et al. 2002, Apostolidou & Georgakopoulos 2018), τα εύρη τιμών των υπόλοιπων οξειδίων (K_2O , Na_2O , MgO , MnO , TiO_2 κ.α.) δεν παρουσιάζουν σημαντικές αποκλίσεις.

Επομένως, η τέφρα Μελίτης προσομοιάζει περισσότερο τη χημική σύσταση των τεφρών Καρδιάς και Αγίου Δημητρίου, έχοντας αυξημένα ποσοστά SO_3 .

Ορυκτολογική σύσταση

Όπως έχει αναφερθεί, η ορυκτολογία της τέφρας εξαρτάται τόσο από την ορυκτολογία του λιγνίτη από τον οποίο προέρχεται, όσο και από τις συνθήκες καύσης και απόθεσής της (π.χ. διαβροχή). Ως αποτέλεσμα, ακόμα κι αν όλες οι τέφρες της βόρειας Ελλάδας είναι θειο-ασβεστιτικές, είναι αναμενόμενο να διαφέρουν οι ορυκτολογικές τους φάσεις μιας και προέρχονται από διαφορετικούς ΑΗΣ και, κατ' επέκταση, από διαφορετικά λιγνιτορυχεία.

Τα ορυκτά που κυριαρχούν στις τέφρες της δυτικής Μακεδονίας είναι ανυδρίτης, χαλαζίας, άσβεστος, ασβεστίτης και, σπανιότερα, οι καλιούχοι άστριοι και ο γελενίτης. Ως δευτερεύουσες φάσεις αναγνωρίζονται ο πορτλανδίτης, ο ετρινγκίτης, η γύψος, το πλαγιόκλαστο, οι καλιούχοι άστριοι, οι μαρμαρυγίες, ο αιματίτης και ο γελενίτης. Επίσης, βρίσκονται ως επουσιώδεις φάσεις ο βασσανίτης, ο ακερμανίτης, ο χαρτουρίτης κ.α. Τέλος, σε όλες υπάρχει αυξημένη συμμετοχή άμορφου υλικού (Φιλιππίδης & Γεωργακόπουλος 1992, Γεωργακόπουλος κ.α. 1994, Kantiranis et al. 2004).

Ειδικότερα, στον ΑΗΣ Καρδιάς εμφανίζονται αυξημένες συγκεντρώσεις πορτλανδίτη ενώ στους ΑΗΣ Αμυνταίου και Πτολεμαΐδας ο γελενίτης αποτελεί κύρια φάση. Στους δύο τελευταίους, υπάρχουν και τα ορυκτά χαρτουρίτης και τομπερμορίτης, σε μικρότερες συγκεντρώσεις (Φιλιππίδης κ.α. 1992).

Συγκρίνοντας την τέφρα του ΑΗΣ Μελίτης με αυτές των υπόλοιπων ΑΗΣ, παρατηρείται πως εμφανίζουν όμοιες ορυκτολογικές φάσεις, ωστόσο διαφοροποιούνται οι ποσοστιαίες συμμετοχές τους σε αυτές. Σε αντίθεση με τις υπόλοιπες τέφρες, η τέφρα Μελίτης εμφανίζει ως κύρια φάση τη γύψο (αυξημένα ποσοστά SO_3) και ως δευτερεύουσες την άσβεστο, τον ασβεστίτη και τον ανυδρίτη. Επίσης, οι συγκεντρώσεις αιματίτη (αυξημένα ποσοστά Fe_2O_3) είναι υψηλότερες και τα ποσοστά του γελενίτη χαμηλότερα. Τέλος, ο ετρινγκίτης εμφανίζει υψηλότερες περιεκτικότητες, σε σχέση με τις τέφρες των άλλων ΑΗΣ.



ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5. Πειραματικό μέρος - Αποτελέσματα

5.1. Εισαγωγή

Όπως προαναφέρθηκε, για την παραγωγή τσιμέντου απαιτείται ένα υλικό - φορέας ασβεστίου κι ένα υλικό πλούσιο σε πυρίτιο και αργίλιο. Οι παραδοσιακές πρώτες ύλες υποδεικνύουν τον ασβεστόλιθο και τον φλύσχη ως καταλληλότερα υλικά αντίστοιχα. Ωστόσο, είναι δυνατό να χρησιμοποιηθούν και εναλλακτικές πρώτες ύλες, όπως η ιπτάμενη τέφρα, που είναι μια πιο οικονομικά συμφέρουσα επιλογή και εμφανίζει χημική συμβατότητα με τις παραπάνω πρώτες ύλες. Στην παρούσα εργασία, μελετάται η συμμετοχή της ιπτάμενης τέφρας ως συμπληρωματική πρώτη ύλη, αντικαθιστώντας ένα ποσοστό του ασβεστόλιθου και του φλύσχη στη δημιουργία του μείγματος πρώτων υλών – της φαρίνας.

Στο πειραματικό μέρος της εργασίας, ακολουθείται η εργαστηριακά αντίστοιχη βιομηχανική διαδικασία παραγωγής του κλίνκερ, προσθέτοντας ως πρώτη ύλη στη φαρίνα και ποσοστά τέφρας.

5.2. Δείγματα τέφρας Μελίτης

Γενικά, η περιεκτικότητα της ιπτάμενης τέφρας σε ασβέστιο είναι πιθανόν η καλύτερη ένδειξη για το ποια θα είναι η συμπεριφορά της στο σκυρόδεμα (Thomas 1999). Για το λόγο αυτό και για τον προσδιορισμό της επιρροής που θα έχει στο κλίνκερ κάθε τέφρα, τα 88 δείγματα που πάρθηκαν από το σωρό τέφρας του ΑΗΣ Μελίτης χωρίστηκαν σε 4 ομάδες, με βάση την περιεκτικότητά τους σε CaO (Πιν. 5.1. – 5.4.).

Ομάδα 1

Στα δείγματα της ομάδας 1 το ποσοστό του CaO κυμαίνεται από 13,37 έως 16,97%. Διαθέτουν απώλεια πύρωσης από 3,02 έως 12,74% και ποσοστό αδιάλυτων συστατικών 42,68 – 60,76%. Στην ομάδα αυτή ανήκουν 22 δείγματα τέφρας.

Πιν. 5.1. Περιεκτικότητες κύριων στοιχείων στα δείγματα τέφρας της ομάδας 1, με αυξανόμενο CaO.

Διάτρημα	Δείγμα	SO ₃ (%)	SiO ₂ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	CaO (%)	MgO (%)	Na ₂ O (%)	K ₂ O (%)
Γ5	0 – 7,5	6,38	42,11	18,48	11,00	13,37	3,63	0,67	2,25
E3	7,5 – 15	7,95	40,85	18,28	10,64	13,46	3,54	0,57	2,12
E1	0 – 7,5	6,90	41,06	17,75	0,11	13,57	3,54	0,61	2,27
Δ6	7,5 – 15	5,30	42,23	18,31	10,99	14,15	3,6	0,71	2,23
Γ7	7,5 – 15	7,41	40,24	17,71	10,59	14,40	3,47	0,58	2,20
E7	7,5 – 15	7,91	40,08	17,56	10,43	14,49	3,42	0,57	2,06
Γ4	5 – 10	10,05	41,29	17,96	10,96	14,61	3,60	0,61	2,27
Δ2	7,5 – 15	6,62	41,92	17,90	10,79	14,92	3,67	0,7	2,24
A4	5 – 10	10,19	39,83	17,28	10,43	14,93	3,57	0,63	2,19
E5	0 – 7,5	8,94	41,32	17,96	10,02	15,05	3,63	0,72	2,2
E5	7,5 – 15	9,39	39,19	16,98	9,95	15,1	3,54	0,5	2,05

Δ2	0 – 7,5	5,86	40,83	17,47	10,74	15,14	3,69	0,6	2,17
E4	0 – 7,5	8,82	40,77	17,98	0,10	15,15	3,60	0,73	2,11
Γ5	7,5 – 15	7,87	41,41	18,08	10,61	15,2	3,59	0,68	2,14
Δ5	0 – 7,5	7,72	40,39	17,85	10,39	15,63	3,68	0,58	2,11
E7	0 – 7,5	7,71	38,84	17,21	10,15	15,71	3,39	0,51	2,09
E3	0 – 7,5	10,58	40,36	18,13	9,09	15,82	3,56	0,52	2,0
Γ2	0 – 5	6,75	39,48	16,79	9,96	16,25	3,44	0,61	2,11
Δ4	7,5 – 15	8,06	39,53	17,14	10,21	16,25	3,58	0,61	2,01
E1	7,5 – 15	8,82	39,26	16,80	10,08	16,49	3,44	0,54	2,04
Δ6	0 – 7,5	5,18	40,11	17,14	10,29	16,84	3,67	0,47	1,99
B3	5 – 10	11,60	39,99	17,14	10,70	16,97	3,61	0,54	2,07

Ομάδα 2

Στην ομάδα 2 ανήκουν 48 δείγματα τέφρας με περιεκτικότητα σε CaO από 17,05 έως 20,95 %. Η απώλεια πύρωσης κυμαίνεται από 3,15 έως 14,04 % και το ποσοστό αδιάλυτων συστατικών από 38,52 έως 54,17 %. Είναι η μεγαλύτερη ομάδα από τις 4 και η πλειονότητα των αποθεμάτων τέφρας του σωρού.

Πιν. 5.2. Περιεκτικότητες κύριων στοιχείων στα δείγματα τέφρας της ομάδας 2, με αυξανόμενο CaO.

Διάτρημα	Δείγμα	SO ₃ (%)	SiO ₂ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	CaO (%)	MgO (%)	Na ₂ O (%)	K ₂ O (%)
A4	10 – 15	9,06	39,11	16,99	10,03	17,05	3,60	0,63	1,97
B7	7,5-15	6,96	39,19	17,50	9,92	17,06	3,56	0,51	1,92
A6	10 – 15	4,46	40,10	17,53	10,10	17,11	3,54	0,42	2,03
A5	0 - 5	7,43	39,28	16,90	10,19	17,15	3,63	0,56	1,97
B6	10 – 15	11,43	36,96	16,58	9,24	17,26	3,42	0,42	1,83
Γ4	10 – 15	5,51	39,30	16,67	10,49	17,27	3,54	0,57	2,02
A5	10 – 15	8,17	38,86	16,82	9,28	17,32	3,51	0,47	1,92
Γ7	0 – 7,5	8,85	39,60	17,32	9,31	17,34	3,49	0,5	1,92
B6	5 – 10	12,34	37,05	16,50	9,33	17,36	3,34	0,53	1,86
A7	10 – 15	9,06	39,23	16,81	9,82	17,39	3,44	0,43	1,99
Γ2	5 – 10	5,36	39,13	16,89	9,74	17,43	3,56	0,67	2,05
E2	0 – 7,5	9,55	37,81	16,62	9,11	17,45	3,35	0,47	1,75
E2	7,5 – 15	10,09	37,48	17,22	8,72	17,58	3,42	0,41	1,59
Γ6	7,5 – 15	8,73	39,00	17,96	9,48	17,59	3,57	0,53	1,86
E4	7,5 – 15	13,55	36,27	15,41	8,71	17,74	3,33	0,53	1,77

Γ6	0 – 7,5	10,91	38,68	17,36	9,02	17,75	3,51	0,51	1,85
B7	0 – 7,5	7,09	40,02	17,58	9,37	17,8	3,59	0,49	1,89
Γ2	10 – 15	7,62	38,66	16,48	9,70	17,93	3,53	0,53	2,02
Δ4	0 – 7,5	9,13	38,72	16,92	0,95	17,97	3,61	0,51	1,89
B3	0 – 5	8,96	38,95	16,51	10,12	17,98	3,53	0,59	1,97
Δ8	7,5 – 15	9,64	38,18	17,09	9,39	18,04	3,41	0,52	1,91
A3	10 – 15	4,71	40,43	17,99	10,07	18,06	3,70	0,63	2,06
Δ3	7,5 – 15	11,10	36,27	15,74	8,91	18,06	3,4	0,55	1,74
A4	0 – 5	8,65	39,02	16,72	9,62	18,14	3,59	0,68	1,98
Δ7	0 – 7,5	8,32	38,81	17,05	9,32	18,28	3,49	0,48	1,93
Δ8	0 – 7,5	8,03	39,05	17,24	9,40	18,28	3,52	0,47	1,95
A5	5 – 10	9,18	38,25	16,79	9,39	18,56	3,50	0,49	1,93
Δ7	7,5 – 15	8,96	37,56	16,77	8,97	18,65	3,42	0,45	1,80
Δ3	0 – 7,5	12,66	37,49	16,96	8,75	18,80	3,45	0,42	1,67
A6	0 – 5	5,47	39,94	17,41	9,66	18,81	3,69	0,63	2,05
B5	0 – 5	7,27	39,39	16,62	9,67	18,85	3,47	0,5	2,04
B2	10 – 15	9,86	37,95	15,92	9,10	19,03	3,38	0,59	1,89
Γ3	0 – 5	9,10	37,95	16,34	9,38	19,32	3,59	0,59	1,83
E6	7,5 – 15	15,53	36,32	15,37	8,37	19,36	3,24	0,49	1,75
Γ4	0 – 5	5,27	39,23	16,66	9,90	19,47	3,70	0,55	2,00
Δ1	7,5 – 15	8,98	37,48	16,24	9,14	19,72	3,55	0,52	1,79
E6	0 – 7,5	14,80	35,86	15,54	8,19	19,73	3,44	0,56	1,71
E8	0 – 7,5	10,67	37,10	16,09	8,77	19,76	3,53	0,43	1,62
E8	7,5 – 15	8,02	38,50	16,96	9,30	20,17	3,62	0,44	1,76
Δ5	7,5 – 15	9,78	37,49	16,17	9,09	20,25	3,55	0,4	1,74
B6	0 – 5	10,23	37,09	15,90	8,62	20,29	3,63	0,47	1,73
B2	5 – 10	9,08	36,30	15,45	9,08	20,44	3,46	0,45	1,65
Γ3	5 – 10	8,12	37,97	16,38	9,13	20,45	3,61	0,54	1,77
A6	5 – 10	5,27	39,23	16,86	9,45	20,55	3,63	0,55	1,9
B4	10 – 15	9,72	36,80	15,97	8,85	20,66	3,44	0,49	1,74
B4	0 – 5	5,40	37,35	16,22	8,77	20,76	3,50	0,52	1,86
Γ3	10 – 15	8,81	36,35	15,75	8,86	20,79	3,54	0,43	1,72
B3	10 – 15	15,51	34,10	14,44	7,88	20,95	3,3	0,41	1,53

Ομάδα 3

Τα δείγματα της ομάδας 3 είναι 10 και διαθέτουν CaO από 21,03 έως 24,98 %. Εμφανίζουν απώλεια πύρωσης από 5,69 έως 14,63 % και αδιάλυτα συστατικά από 31,02 έως 42,3 %.

Πιν. 5.3. Περιεκτικότητες κύριων στοιχείων στα δείγματα τέφρας της ομάδας 3, με αυξανόμενο CaO.

Διάτρημα	Δείγμα	SO ₃ (%)	SiO ₂ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	CaO (%)	MgO (%)	Na ₂ O (%)	K ₂ O (%)
B5	5 – 10	7,15	37,64	21,51	9,22	21,03	3,42	0,44	1,87
A7	0 – 5	6,78	38,70	16,52	9,16	21,18	3,57	0,5	1,85
A3	5 – 10	5,64	38,17	16,13	9,35	21,35	3,60	0,49	1,74
A7	5 – 10	10,62	37,78	15,96	8,75	22,07	3,46	0,5	1,76
B4	5 – 10	8,75	37,37	15,85	8,61	22,9	3,57	0,47	1,7
A3	0 - 5	6,94	35,97	15,22	8,50	23,65	3,52	0,4	1,50
B5	10 – 15	9,69	36,48	14,90	8,20	24,27	3,44	0,42	1,55
A2	5 – 10	8,58	36,56	15,72	8,36	24,53	3,82	0,44	1,43
A2	10 – 15	8,88	35,54	15,25	8,13	24,68	3,51	0,39	1,47
A2	0 – 5	7,16	35,53	15,00	8,39	24,98	3,75	0,35	1,31

Ομάδα 4

Στα δείγματα της ομάδας 4 το ποσοστό CaO κυμαίνεται από 25,48 έως 27,08 %. Η απώλεια πύρωσης παίρνει τιμές από 6,41 έως 13,9 %, το ποσοστό αδιαλύτων από 24,85 έως 35,76 %. Τα δείγματα είναι στο σύνολο 9.

Πιν. 5.4. Περιεκτικότητες κύριων στοιχείων στα δείγματα τέφρας της ομάδας 4, με αυξανόμενο CaO.

Διάτρημα	Δείγμα	SO ₃ (%)	SiO ₂ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	CaO (%)	MgO (%)	Na ₂ O (%)	K ₂ O (%)
Δ1	0 – 7,5	11,74	34,56	14,60	7,87	25,48	3,48	0,33	1,36
Γ1	0 – 5	9,16	34,82	14,89	8,05	25,60	3,57	0,32	1,34
B1	10 – 15	8,28	35,52	15,09	8,07	25,77	3,62	0,39	1,40
B1	0 – 5	10,44	35,33	15,21	7,88	26,25	3,75	0,4	1,27
Γ1	5 – 10	11,29	34,32	14,50	7,71	26,57	1,14	0,42	1,34
Γ1	10 – 15	10,39	34,32	14,50	7,71	26,57	3,60	0,42	1,34
A1	0 – 15	7,11	35,12	14,86	7,96	26,85	3,64	0,39	1,29
B1	5 – 10	8,19	36,21	15,42	8,08	26,92	3,88	0,42	1,30
B2	0 – 5	18,33	30,47	12,61	6,70	27,08	3,20	0,23	1,05

Από τις 4 ομάδες, επιλέχθηκαν 4 δείγματα αντίστοιχα, προκειμένου να χρησιμοποιηθούν ως αντιπροσωπευτικά κάθε ομάδας στις εργαστηριακές δοκιμές. Στον πίνακα (5.5.) φαίνονται οι χημικές συστάσεις των δειγμάτων.

Πιν. 5.5. Περιεκτικότητες κύριων στοιχείων των τεσσάρων μέσων δειγμάτων τέφρας.

		SO ₃ (%)	SiO ₂ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	CaO (%)	MgO (%)	Na ₂ O (%)	K ₂ O (%)	LOI (%)
Ομάδα 1	Δείγμα 1	7,72	40,39	17,85	10,39	15,63	3,68	0,58	2,11	3,76
Ομάδα 2	Δείγμα 2	9,18	38,25	16,79	9,39	18,56	3,50	0,49	1,93	5,24
Ομάδα 3	Δείγμα 3	6,94	35,97	15,22	8,50	23,65	3,52	0,4	1,50	9,42
Ομάδα 4	Δείγμα 4	18,33	30,97	12,61	6,70	26,58	3,20	0,23	1,05	13,90

Κάθε αντιπροσωπευτικό δείγμα τέφρας χρησιμοποιήθηκε σε τέσσερα διαφορετικά ποσοστά: 2, 3, 4 και 5 %, προκειμένου να μελετηθεί η συμπεριφορά τους όχι μόνο με βάση τη χημική σύσταση αλλά και με τη συμμετοχή στο μείγμα πρώτων υλών. Έτσι, συνολικά κατασκευάστηκαν 16 δείγματα φαρίνας.

5.3. Δοκιμαστικές φαρίνες

Οι εργαστηριακές αναλύσεις ακολούθησαν την καθιερωμένη, εργοστασιακή παραγωγική διαδικασία της φαρίνας, σε μικροκλίμακα.

Αρχικά, έγινε η συλλογή και η επεξεργασία των πρώτων υλών, όπως περιγράφεται στο υποκεφάλαιο 4.1. Τα δείγματα φαρίνας αποτελούνταν από τέφρα, ασβεστόλιθο, φλύσχη και οξείδια του σιδήρου (καλαμίνη).

- Όλα τα δείγματα τέφρας υποβλήθηκαν σε ξήρανση, σε κλίβανο ξήρανσης για 24 ώρες στους 110°C.

- Συλλέχθηκαν 20kg και 15kg φλύσχη και ασβεστόλιθου, αντίστοιχα, από τις αποθήκες του εργοστασίου. Το υλικό υποβλήθηκε σε ξήρανση και έπειτα σε άλεση σε εργαστηριακό θραυστήρα. Η χημική σύσταση των δύο υλικών βρέθηκε με μέθοδο φθορισμού ακτίνων (XRF) και φαίνεται στον πίνακα (5.6.).

Πιν. 5.6. Χημικές συστάσεις ασβεστόλιθου και φλύσχη - σταθερές πρώτες ύλες.

	SiO ₂ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	CaO (%)	MgO (%)	Na ₂ O (%)	K ₂ O (%)	SO ₃ (%)	LOI (%)	TiO ₂ (%)	MnO (%)	P ₂ O ₅ (%)
Ασβεστό- λιθος	0,00	0,14	0,01	55,36	0,77	0,052	0,017	0,08	44,35	-	-	-
Φλύσχη	45,81	10,99	4,42	17,54	1,72	0,86	2,39	0,50	-	0,52	0,087	0,01

- Τα οξείδια σιδήρου συλλέχθηκαν από την αντίστοιχη χοάνη πρώτων υλών του εργοστασίου και χρησιμοποιήθηκαν ως είχαν, χωρίς περαιτέρω επεξεργασία.

Οι 3 πρώτες ύλες που χρησιμοποιήθηκαν (εκτός της τέφρας) ήταν σταθερές σε όλες τις δοκιμαστικές φαρίνες, διαφοροποιώντας μόνο την ποσοστιαία συμμετοχή τους στο μείγμα, ανάλογα με τη χημική σύσταση και το ποσοστό του μέσου δείγματος τέφρας.

Για την κατασκευή των δειγμάτων φαρίνας, εκτιμήθηκαν οι 16 συστάσεις των δοκιμαστικών φαρινών, με τη βοήθεια του προγράμματος excel TITAN opt. 31, λαμβάνοντας υπόψη τους δείκτες LSF, SM και AM. Το πρόγραμμα αυτό δημιουργήθηκε από τον Όμιλο TITAN και περιέχει όλες τις εξισώσεις που χρειάζεται κάθε εργοστάσιο προκειμένου να υπολογίσει τα ποσοστά πρώτων υλών, τις αναλογίες κλίνκερ στους τύπους τσιμέντων, την κατανάλωση καυσίμων, τα κόστη κ.α. Σημειώνεται πως παρά τη βοήθεια του υπολογιστικού προγράμματος, η χημική ετερογένεια του φλύσχη και της τέφρας οδήγησε στο να ακολουθηθεί μια μέθοδος trial and error, έχοντας τις συστάσεις του excel ως οδηγό. Για το λόγο αυτό, κατασκευάστηκαν συνολικά 73 φαρίνες, μέχρι να επιτευχθούν οι τελικές 16.

Μετά την ανάμειξη των πρώτων υλών, ακολούθησε η μηχανική άλεσή τους σε γουδί βολφραμίου, ανά 100 γρ. για 45" (Σχ. 5.1.). Αυτό το στάδιο προσομοιώνει τόσο την άλεση των πρώτων υλών όσο και στην ομογενοποίηση της φαρίνας. Και τα 16 δείγματα ελέγχθηκαν ως προς τη λεπτότητά τους, δηλαδή σε κόσκινο +90 μm να έχουν υπόλειμμα περίπου 11%, όσο είναι και το ποσοστό που ακολουθεί το εργοστάσιο TITAN Θεσσαλονίκης για την εργοστασιακή του φαρίνα (Σχ. 5.2.).



Σχ. 5.1. Μηχανικό γουδί βολφραμίου.



Σχ. 5.2. Κόσκινο αέρα (υπόλειμμα +90 μm).

Στους παρακάτω πίνακες φαίνονται: 1) Οι αναλογίες των πρώτων υλών (Πιν. 5.7.), 2) Τα αποτελέσματα των αναλύσεων για οξείδια κύριων στοιχείων (Πιν. 5.8.) και 3) Οι τιμές των δεικτών και η λεπτότητα (Πιν. 5.9.), σε κάθε μία από τις 16 φαρίνες που επιλέχθηκαν. Στο παράρτημα (Πίνακας 2) δίνονται οι αναλύσεις όλων των φαρινών που κατασκευάστηκαν.

Πιν. 5.7. Ποσοστιαία συμμετοχή πρώτων υλών στις 16 επιτυχημένες φαρίνες (Δ: Δείγμα).

ΦΑΡΙΝΕΣ	Ασβεστόλιθος (%)	Φλύσχης (%)	Καλαμίνα (%)	Ιπτάμενη Τέφρα (%)
Δ1 – 2%	68,7	28,7	0,7	2
Δ1 – 3%	68,5	27,7	0,8	3
Δ1 – 4%	69,5	25,8	0,7	4
Δ1 – 5%	67	26,3	0,6	5
Δ2 – 2%	65,8	27,7	0,6	2
Δ2 – 3%	68,8	27,85	0,35	3
Δ2 – 4%	68	26,5	0,6	4
Δ2 – 5%	67	25	0,6	5
Δ3 – 2%	66	29	0,8	2
Δ3 – 3%	69,1	27,5	0,4	3
Δ3 – 4%	68,9	27,1	0,8	4
Δ3 – 5%	67,7	28	0,6	5
Δ4 – 2%	68	29,2	0,8	2
Δ4 – 3%	68,6	27,4	1	3
Δ4 – 4%	67,5	27,5	1	4
Δ4 – 5%	65,8	27	0,5	5

Πιν. 5.8. Χημικές συστάσεις των 16 κατασκευασμένων δειγμάτων φαρίνας – αποτελέσματα XRF (Δ: Δείγμα).

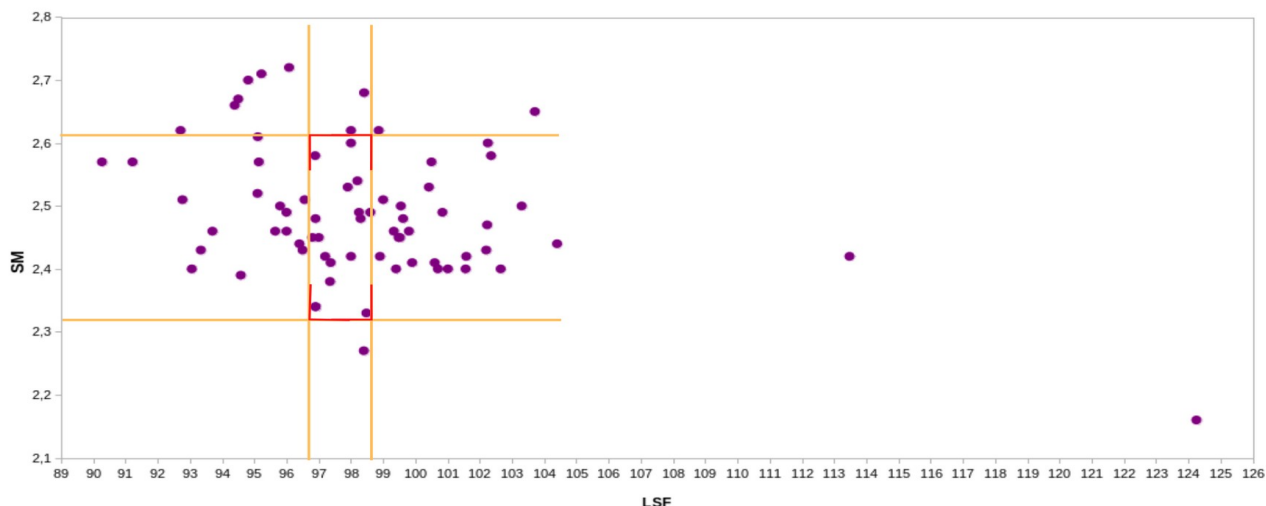
ΦΑΡΙΝΕΣ	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	K ₂ O	Na ₂ O
Δ1 – 2%	13,68	3,25	2,14	42,73	1,2	0,5	0,63	0,26
Δ1 – 3%	13,63	3,34	2,17	42,76	1,22	0,57	0,64	0,26
Δ1 – 4%	13,92	3,11	2,13	42,98	1,23	0,62	0,54	0,24
Δ1 – 5%	13,78	3,52	2,12	42,78	1,3	0,71	0,63	0,25
Δ2 – 2%	13,43	3,56	2,2	42,57	1,22	0,43	0,71	0,27
Δ2 – 3%	13,77	3,39	1,91	42,94	1,19	0,59	0,64	0,26
Δ2 – 4%	13,65	3,43	2,21	42,85	1,22	0,62	0,63	0,23
Δ2 – 5%	13,66	3,7	2,12	42,6	1,18	0,77	0,69	0,24
Δ3 – 2%	13,66	3,21	2,18	42,45	1,21	-	0,45	0,61
Δ3 – 3%	13,93	3,09	1,92	43,4	1,28	-	0,54	0,26
Δ3 – 4%	13,72	3,59	2,26	42,7	1,27	-	0,68	0,23
Δ3 – 5%	13,81	3,45	2,11	42,72	1,25	-	0,62	0,24
Δ4 – 2%	13,68	3,49	2,15	42,57	1,25	0,68	0,7	0,26

Δ4 – 3%	13,77	3,18	2,29	42,93	1,2	0,83	0,58	0,24
Δ4 – 4%	13,68	3,47	2,29	42,71	1,24	1,09	0,65	0,26
Δ4 – 5%	13,61	3,46	2,09	42,14	1,21	1,3	0,64	0,25

Πιν. 5.9. Τιμές δεικτών και λεπτότητας των 16 κατασκευασμένων δειγμάτων φαρίνας (Δ: Δείγμα).

ΦΑΡΙΝΕΣ	LSF	SM	AM	ΛΕΠΤΟΤΗΤΑ
Δ1 – 2%	98,2	2,54	2,51	10,2
Δ1 – 3%	98,3	2,48	1,54	10,8
Δ1 – 4%	97,59	2,65	1,46	11,1
Δ1 – 5%	97	2,45	1,66	10,9
Δ2 – 2%	98,48	2,33	1,62	11
Δ2 – 3%	98	2,6	1,78	11,1
Δ2 – 4%	98	2,42	1,55	10,5
Δ2 – 5%	96,9	2,34	1,74	11,1
Δ3 – 2%	97,9	2,53	1,47	10,3
Δ3 – 3%	98,41	2,68	1,61	11,1
Δ3 – 4%	96,9	2,34	1,59	11,2
Δ3 – 5%	96,9	2,48	1,64	11,2
Δ4 – 2%	97,2	2,42	1,63	11,1
Δ4 – 3%	98	2,62	1,39	11,1
Δ4 – 4%	97,35	2,38	1,52	11,3
Δ4 – 5%	96,8	2,45	1,66	10,8

Σύμφωνα με τα παραπάνω, οι φαρίνες που θεωρήθηκαν πετυχημένες έχουν LSF από 96,8 έως 98,5 ($97,8 \pm 1$), SM από 2,32 έως 2,62 και AM από 1,39 έως 2,51. Οι τιμές των δεικτών ορίζουν τις φαρίνες που μπορούν να λειτουργήσουν για την δημιουργία κλίνκερ, καθώς αντιπροσωπεύουν την ιδανική συσχέτιση των κύριων οξειδίων. Στο διάγραμμα που ακολουθεί (Σχ. 5.3.), φαίνονται τα εύρη των επιθυμητών τιμών των δείκτη κορεσμού (LSF) και του πυριτικού δείκτη (SM) και προβάλλονται οι τιμές των δεικτών αυτών που είχε κάθε μία από τις 73 δοκιμαστικές φαρίνες. Στο πλαίσιο που σημειώνεται προβάλλονται οι 16 φαρίνες που επιλέχθηκαν ως επιτυχημένες, καθώς πληρούν τα κριτήρια των δεικτών.



Σχ. 5.3. Διάγραμμα εύρους τιμών των δεικτών LSF και SM όλων των φαρινών που κατασκευάστηκαν. Σημειώνονται τα επιθυμητά εύρη τιμών (πορτοκαλί γραμμές) όπου προβάλλονται οι 16 φαρίνες που επιλέχθηκαν.

Επίσης, οι 16 επιτυχημένες φαρίνες αναλύθηκαν και με μέθοδο XRD για να προσδιοριστεί η ορυκτολογική τους σύσταση και να ερευνηθεί η επιρροή που έχει η συμμετοχή τέφρας σε αυτές. Αν και οι συνθήκες κατασκευής των εργαστηριακών φαρινών είναι διαφορετικές από την παραγωγή της βιομηχανικής, συγκρίνοντάς τες φαίνεται πως όλες διαθέτουν ασβεστίτη, δολομίτη, χαλαζία, πλαγιόκλαστο και μοσχοβίτη. Οι εργαστηριακές φαρίνες διαθέτουν περισσότερο μοσχοβίτη σε αντίθεση με τη βιομηχανική που διαθέτει ιλλίτη και καολίνη. Επίσης, στα δείγματα φαρίνας βρέθηκαν ποσοστά ανυδρίτη, γύψου, κλινόχλωρου και χρυστοβαλίτη, που δεν απαντώνται συνήθως στην εργοστασιακή φαρίνα. Στον πίνακα (5.10.) φαίνονται τα ορυκτά και η ποσοστιαία αναλογία τους σε καθένα από τα 16 δείγματα φαρίνας.

Πιν. 5.10. Ορυκτολογική σύσταση φαρινών (Cc: Ασβεστίτης, Ms: Μοσχοβίτης, Dby: Δολομίτης, Gy: Γύψος, Anh: Ανυδρίτης, An: Ανορθοσίτης, Qz: Χαλαζίας, Clc: Κλινόχλωρο, Crc: Χρυστοβαλίτης, Δ: Δείγμα).

ΦΑΡΙΝΕΣ	Cc (%)	Ms (%)	Dby (%)	Gy (%)	Anh (%)	An (%)	Qz (%)	Clc (%)	Crc (%)
Δ1 – 2%	78,1	4,89	3,91	0,02	0,18	2,08	9,38	1,03	0,43
Δ1 – 3%	77,65	4,93	3,67	0,04	0,35	1,56	10,38	1,02	0,41
Δ1 – 4%	77,84	4,66	3,05	0,08	0,42	2,52	9,96	1,02	0,45
Δ1 – 5%	78,27	4,93	3,11	0,07	0,46	1,9	9,68	1,22	0,38
Δ2 – 2%	79,67	4,83	2,9	0,02	0,34	1,33	9,41	1,17	0,35
Δ2 – 3%	78,09	4,8	3,03	0,05	0,51	1,76	9,86	1,12	0,33
Δ2 – 4%	80,25	4,64	2,66	0,05	0,59	1,83	8,29	1,29	0,42
Δ2 – 5%	78,54	4,39	3,48	0,1	0,72	1,92	9,73	1,15	0,41
Δ3 – 2%	79,14	5,09	3,01	-	0,24	1,67	9,22	1,34	0,3
Δ3 – 3%	79,76	4,62	3,18	0,01	0,31	1,66	9,1	1,13	0,25
Δ3 – 4%	78,69	5,08	3,2	-	0,53	1,92	9,38	0,92	0,29
Δ3 – 5%	78,14	4,81	3,09	0,02	0,55	2,26	9,76	1,02	0,37

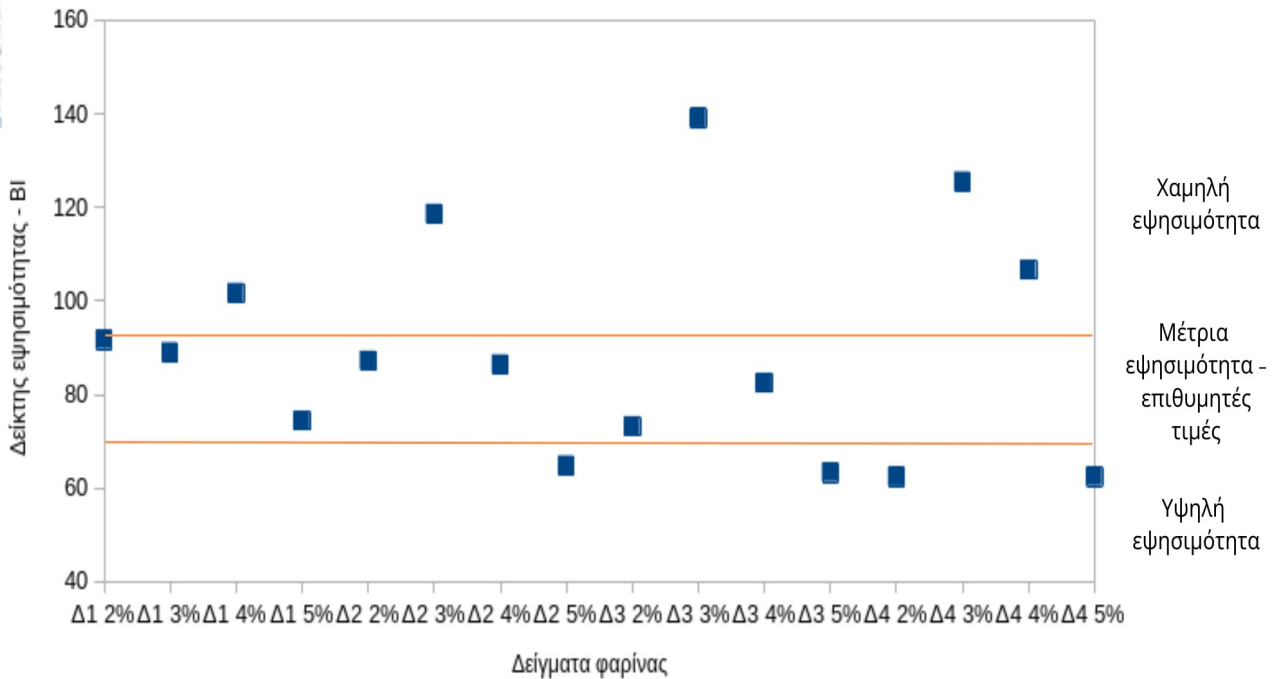
Δ4 – 2%	78,44	5,14	3,52	0,15	0,44	1,21	9,66	1,08	0,37
Δ4 – 3%	78,88	4,79	3,12	0,15	0,46	1,35	9,75	1,26	0,24
Δ4 – 4%	78,12	4,63	3,52	0,27	0,44	1,54	10,12	1,06	0,31
Δ4 – 5%	75,25	5,55	3,66	0,42	0,65	2,06	10,88	1,02	0,5

5.4. Δοκίμια κλίνκερ

Όπως θα συνέχιζε και η γραμμή βιομηχανικής παραγωγής, το επόμενο στάδιο είναι η εψησιμότητα των φαρινών. Γι' αυτό, τα 16 δείγματα φαρίνας που κατασκευάστηκαν, στάλθηκαν στο εργοστάσιο του ομίλου TITAN στο Καμάρι Αθήνας προκειμένου να παραχθούν τα 16 αντίστοιχα δείγματα κλίνκερ. Οι φαρίνες ψήθηκαν σε εργαστηριακό φούρνο έως τους 1500°C. Από τους 1350°C και ανά μισή ώρα, με ταυτόχρονη αύξηση της θερμοκρασίας κατά 50 βαθμούς κελσίου (1350°C, 1400°C, 1450°C και 1500°C) στα δείγματα πραγματοποιήθηκε εργαστηριακή μέτρηση για τον προσδιορισμό του ποσοστού της ελευθέρως ασβέστου (fCaO). Με τη μέθοδο αυτή, προσδιορίζεται εν τέλει εργαστηριακά ο δείκτης εψησιμότητας κάθε φαρίνας, σύμφωνα με τη σχέση (3) που αναφέρθηκε στο κεφάλαιο 4 (§ 4.1.1.). Στον πίνακα που ακολουθεί, φαίνονται οι δείκτες εψησιμότητας κάθε φαρίνας (Πιν. 5.11.). Επίσης, στο διάγραμμα (Σχ. 5.4.) φαίνονται σχηματικά τα δείγματα φαρίνας με τους αντίστοιχους δείκτες εψησιμότητας, καθώς και επιθυμητές τιμές του BI.

Πιν. 5.11. Τιμές δείκτη εψησιμότητας φαρινών – burnability index (Δ:Δείγμα).

ΦΑΡΙΝΕΣ	Burnability Index
Δ1 – 2%	91,7
Δ1 – 3%	89
Δ1 – 4%	101,7
Δ1 – 5%	74,4
Δ2 – 2%	87,2
Δ2 – 3%	118,6
Δ2 – 4%	86,4
Δ2 – 5%	64,8
Δ3 – 2%	73,2
Δ3 – 3%	139,1
Δ3 – 4%	82,5
Δ3 – 5%	63,3
Δ4 – 2%	62,37
Δ4 – 3%	125,5
Δ4 – 4%	106,7
Δ4 – 5%	62,45



Σχ. 5.4. Τιμές δείκτη εψισιμότητας φαρινών (burnability index). Το πεδίο μεταξύ των κόκκινων γραμμών δείχνει τις επιθυμητές τιμές (Δ:Δείγμα).

Μετά την ολοκλήρωση της εψισιμότητας, τα δοκίμια κλίνκερ που προέκυψαν αφέθηκαν να κρυσώσουν σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Αυτή η συνθήκη διαφοροποιεί την εργαστηριακή διαδικασία από τη βιομηχανική παραγωγή όπου το κλίνκερ ψύχεται απότομα με τη βοήθεια ψύκτη. Ως αποτέλεσμα, αναμένεται τα εργαστηριακά κλίνκερ θα έχουν πιο “αδύναμα” χαρακτηριστικά, ωστόσο η χημική και ορυκτολογική τους σύσταση θα είναι ενδεικτική των φυσικοχημικών τους ιδιοτήτων.

Τα 16 δοκίμια κλίνκερ που κατασκευάστηκαν αναλύθηκαν με μέθοδο XRD προκειμένου να προσδιοριστεί η ορυκτολογική τους σύσταση (Πιν. 5.12.). Μέσω της ορυκτολογίας του κλίνκερ σκιαγραφείται η χημική συμπεριφορά τους και, ως αποτέλεσμα, η ποιότητα που θα διαθέτουν – πόσο καλά θα λειτουργήσουν στην παραγωγή τσιμέντου. Στο διάγραμμα (Σχ. 5.5) φαίνεται η ποσοστιαία συμμετοχή των κύριων κρυσταλλικών φάσεων σε κάθε δοκίμιο κλίνκερ.

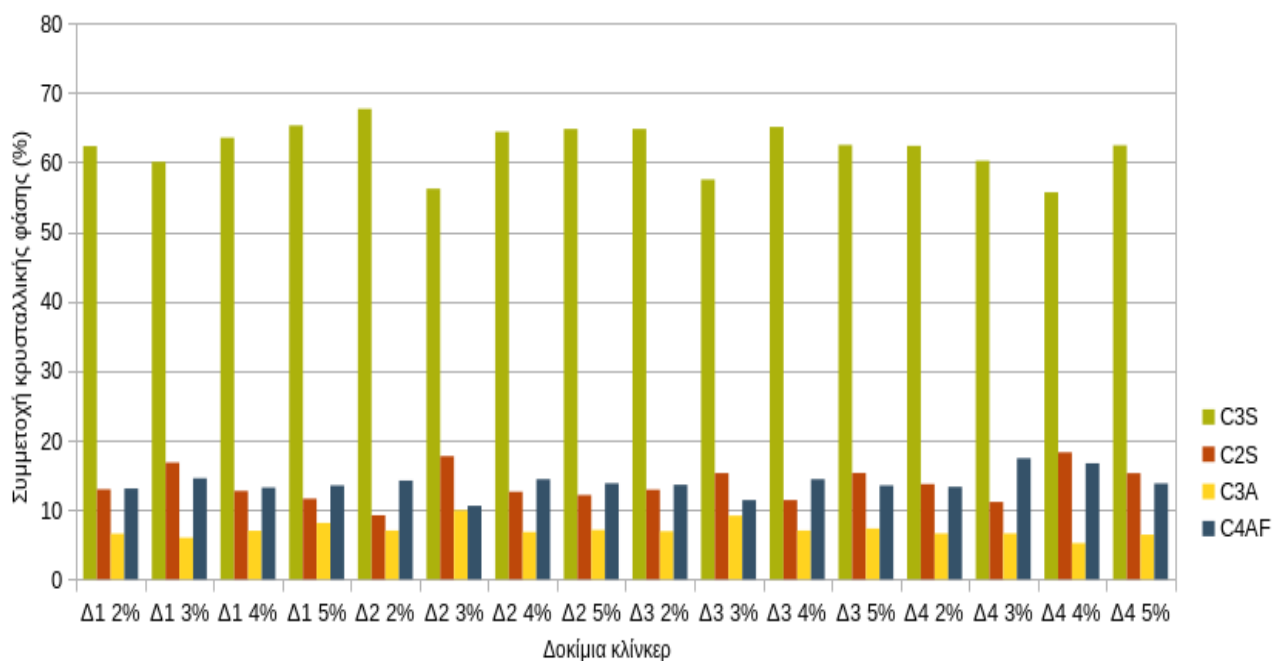
Αξιολογώντας τα αποτελέσματα της ορυκτολογικής ανάλυσης, φαίνεται πως τα δοκίμια κλίνκερ διαθέτουν καλά χαρακτηριστικά, όμοια με εκείνα του βιομηχανικού. Τα όρια των ορυκτολογικών φάσεων είναι εμπειρικά (δεν αναφέρονται στο EN 197-1): C_3S : 45-70%, C_2S : 15-30%, C_3A : 5-15% και C_4AF : 5-20%.

Σε όλα τα δείγματα επικρατεί η φάση C_3S (>55%) και διαθέτουν σημαντικά ποσοστά C_4AF (11 – 17%). Οι φάσεις C_2S και C_3A βρίσκονται επίσης σε επιθυμητά ποσοστά, μαζί με ~ 2% ελεύθερο οξείδιο του ασβεστίου. Αν τα δοκίμια είχαν κατασκευαστεί σε βιομηχανικές συνθήκες (έψηση, ψύξη και άλεση), πιθανόν να εμφάνιζαν ακόμα καλύτερα ορυκτολογικά χαρακτηριστικά.

Στο παράρτημα της παρούσας εργασίας βρίσκεται πίνακας με αναλυτικότερη ορυκτολογική σύσταση των δοκιμών κλίνκερ (π.χ. όλες οι κρυσταλλικές φάσεις του αλίτη) (Πίνακας 3).

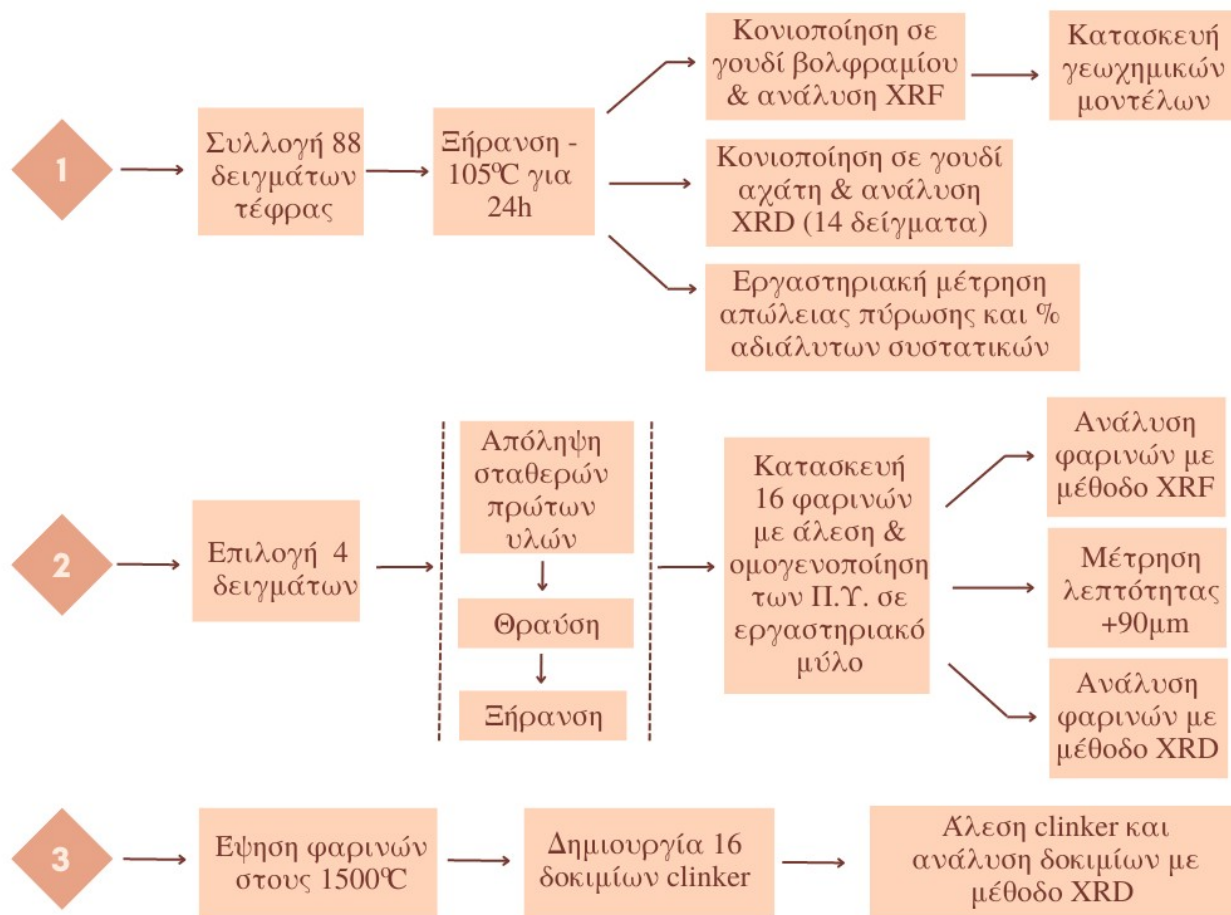
Πιν. 5.12. Ορυκτολογική σύσταση δοκιμίων κλίνκερ (αποτελέσματα XRD) (C₃S: Πυριτικό τριασβέστιο, C₂S: Πυριτικό διασβέστιο, C₃A: Αργιλικό τριασβέστιο, C₄AF: Σιδηρο-αργιλικό τετρασβέστιο, Portlandite: Πορτλανδίτης, Lime: Άσβεστος, Periclase: Περίκλαστο, Quartz: Χαλαζίας και Δ: Δείγμα).

Δοκίμια	C ₃ S _{Total} (%)	C ₂ S _{Total} (%)	C ₃ A _{Total} (%)	C ₄ AF (%)	Portlandite (%)	Lime (%)	Periclase (%)	Quartz (%)
Δ1 – 2%	62,33	12,95	6,55	13,06	0,35	2,3	0,38	2,7
Δ1 – 3%	60,07	16,8	5,98	14,54	0,35	1,78	0,38	0,09
Δ1 – 4%	63,55	12,72	6,97	13,2	0,43	2,61	0,39	0,14
Δ1 – 5%	65,3	11,6	8,1	13,5	1,1	-	0,4	-
Δ2 – 2%	67,7	9,2	7,0	14,2	1,3	0,2	0,4	0,1
Δ2 – 3%	56,2	17,72	9,92	10,56	0,61	4,35	0,43	0,21
Δ2 – 4%	64,4	12,6	6,8	14,4	1,3	-	0,4	0,1
Δ2 – 5%	64,8	12,12	7,09	13,81	0,79	0,97	0,37	0,06
Δ3 – 2%	64,8	12,9	6,9	13,6	0,9	0,3	0,4	0,1
Δ3 – 3%	57,52	15,28	9,15	11,4	0,58	5,38	0,47	0,21
Δ3 – 4%	65,1	11,4	7,0	14,4	1,4	0,2	0,4	0,1
Δ3 – 5%	62,5	15,3	7,3	13,5	0,8	0,1	0,4	0,1
Δ4 – 2%	62,37	13,7	6,59	13,3	0,61	2,02	0,36	1,05
Δ4 – 3%	60,23	11,13	6,59	17,42	2,7	1,5	0,36	0,07
Δ4 – 4%	55,68	18,26	5,2	16,69	0,56	3,19	0,35	0,09
Δ4 – 5%	62,45	15,27	6,41	13,78	0,39	1,23	0,43	0,04



Σχ. 5.5. Συμμετοχή κύριων κρυσταλλικών φάσεων στα 16 δοκίμια κλίνκερ (C₃S: Πυριτικό τριασβέστιο, C₂S: Πυριτικό διασβέστιο, C₃A: Αργιλικό τριασβέστιο, C₄AF: Σιδηρο-αργιλικό τετρασβέστιο, Portlandite: Πορτλανδίτης, Lime: Άσβεστος, Periclase: Περίκλαστο, Quartz: Χαλαζίας και Δ: Δείγμα).

Τέλος, στο διάγραμμα φαίνονται συνοπτικά όλες οι αναλυτικές διαδικασίες που ακολουθήθηκαν για το πειραματικό κομμάτι της εργασίας (Σχ. 5.6.).



Σχ. 5.6. Διάγραμμα ροής αναλυτικών διεργασιών.



Κεφάλαιο 6. Επεξεργασία Αποτελεσμάτων

Σύμφωνα με τα όσα αναφέρθηκαν στα προηγούμενα κεφάλαια, η καταλληλότητα της τέφρας για χρήση ως πρώτη ύλη στο τσιμέντο κρίνεται από τα εξής:

1. **Περιεκτικότητα τέφρας σε θειικά συστατικά** και το πως αυτά επηρεάζουν τις συγκεντρώσεις του SO_3 στη φαρίνα και στο παραγόμενο κλίνκερ. Τα θειικά της τέφρας μπορούν να λειτουργήσουν θετικά στην ποιότητα των φυσικοχημικών ιδιοτήτων του τσιμέντου (αύξηση αντοχών), εφόσον οι τιμές τους βρίσκονται μέσα στα επιθυμητά όρια.

2. **Βαθμός εψησιμότητας (BI) της φαρίνας** που προκύπτει, η οποία εξαρτάται από το ποσοστό της ελεύθερης ασβέστου που εμπεριέχει (fCaO). Η φαρίνα πρέπει να είναι όσο το δυνατόν πιο εύψηστη, προκειμένου να συμφέρει ενεργειακά. Σημαντική παράμετρος για έναν καλό BI είναι η λεπτότητα της φαρίνας – φαρίνες με καλύτερη / μικρότερη λεπτότητα ψήνονται ευκολότερα. Σε αυτό συνεισφέρει η καλή άλεση των πρώτων υλών (συμπεριλαμβανομένης και της τέφρας).

3. **Ορυκτολογία του παραγόμενου κλίνκερ (ποσοστό C_3S και C_2S)**. Υψηλότερο ποσοστό αλίτη (C_3S) συνεπάγεται υψηλότερες αντοχές και καλύτερη ποιότητα τσιμέντου. Η προσθήκη τέφρας θα πρέπει να επηρεάζει θετικά την κατασκευή του C_3S στην περιστροφική κάμινο.

4. **Δείκτες (LSF, SM, AM) της φαρίνας και του κλίνκερ**. Όσο πιο κοντά είναι οι δείκτες στις ιδανικές τιμές κάθε σταδίου, τόσο καλύτερες είναι οι ισορροπίες των κύριων οξειδίων και, ως αποτέλεσμα, η ποιότητα του τελικού προϊόντος. Η συμμετοχή της υπτάμενης τέφρας δεν θα πρέπει να επηρεάζει αρνητικά τις τιμές των δεικτών – θα πρέπει να ρυθμίζονται ανάλογα με το ποσοστό συμμετοχής της και τη χημική της σύσταση.

Εξετάζοντας τα αποτελέσματα των εργαστηριακών αναλύσεων, προκύπτουν οι παρακάτω παρατηρήσεις σχετικά με την επιλογή των καταλληλότερων δειγμάτων:

- i. Οι αναλύσεις των δεικτών εψησιμότητας των φαρινών έδειξαν παρόμοιες τιμές του δείκτη BI με αυτόν της εργοστασιακής φαρίνας. Η πιο εύψηστη φαρίνα είναι του δείγματος Δ3 με συμμετοχή τέφρας 3% ($\text{BI}=139,1$).
- ii. Οι φαρίνες των δειγμάτων Δ3 με συμμετοχή τέφρας 5% και Δ2 με συμμετοχή τέφρας 5%, έδωσαν καλά αποτελέσματα όσο αφορά τον δείκτη εψησιμότητας ($\text{BI}=63,3$ και $64,8$ αντίστοιχα).
- iii. Η πιο εύψηστη φαρίνα είναι του δείγματος Δ4 με συμμετοχή τέφρας 2% ($\text{BI}=62,4$), ακολουθούμενη από το δείγμα Δ4 5% ($\text{BI}= 62,45$).
- iv. Από τα δοκίμια κλίνκερ, το υψηλότερο ποσοστό C_3S προέκυψε από τη χρήση του δείγματος τέφρας Δ2 2% ($\text{C}_3\text{S}= 67,7$) και το χαμηλότερο από τη χρήση του δείγματος Δ4 4% ($\text{C}_3\text{S} = 55,68$).
- v. Καλά ποσοστά C_3S προέκυψαν από τα δοκίμια Δ1 4%, Δ2 4 και 5%, Δ3 2,4 και 5% και Δ4 2 και 5% ($\text{C}_3\text{S}>62$).

Λαμβάνοντας υπόψη τα παραπάνω, συμπεραίνεται πως πληρούνται καλύτερα οι προϋποθέσεις και θα μπορούσε να πραγματοποιηθεί βιομηχανική δοκιμή χρήσης τέφρας ως πρώτη ύλη στη φαρίνα με τις συνθέσεις των δειγμάτων:

- Δ2 4%
- Δ2 5%
- Δ3 5%
- Δ4 2%
- Δ4 5%

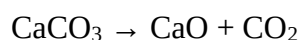
Υπολογισμοί CO₂

Οι ποσότητες των πρώτων υλών που εξορύσσονται και χρησιμοποιούνται για τη βιομηχανία τσιμέντου κάθε χρόνο είναι τεράστιες. Ενδεικτικά αναφέρεται πως 1.5 δις τόνοι ασβεστολίθου χρησιμοποιούνται ετησίως για την παραγωγή τσιμέντου, σε όλο τον κόσμο (Τσίμας & Τσιβιλής 2010). Το γεγονός αυτό, εκτός από τις αναμενόμενες περιβαλλοντικές συνέπειες που έχει λόγω της εκμετάλλευσης, προκαλεί και την εκπομπή σημαντικών ποσοτήτων CO₂ στην ατμόσφαιρα, με τις διαδικασίες που προαναφέρθηκαν (κεφάλαιο 1).

Τα δοκίμια κλίνκερ που περιέχουν ως πρώτη ύλη υπτάμενη τέφρα και θεωρήθηκαν ως επιτυχή, δεν στοχεύουν μόνο σε καλής ποιότητας τελικό προϊόν, αλλά και στην εξοικονόμηση πόρων μέσω της μείωσης εκπομπών CO₂. Γι' αυτό, παρακάτω υπολογίζεται το ποσοστό εκπομπών κατά την παραγωγή: α) Κλίνκερ χωρίς υπτάμενη τέφρα, όπως γίνεται έως σήμερα στα εργοστάσιο TITAN Θεσσαλονίκης και β) Κλίνκερ που περιέχει τέφρα του δείγματος Δ2 4% .

α. Κλίνκερ χωρίς υπτάμενη τέφρα – Παρούσα διαδικασία

Γενικά ισχύει:



Σύμφωνα με τα ατομικά βάρη των στοιχείων: 100 56 44

Επίσης, για την παραγωγή 1 τόνου κλίνκερ απαιτούνται 1,52 τόνοι φαρίνας (Μανάρης, προσωπική επικοινωνία). Μια τυπική φαρίνα βιομηχανίας τσιμέντου απαιτεί ~72,5% ασβεστόλιθο.

Επομένως, για ένα τόνο κλίνκερ η ποσότητα CaCO₃ που απαιτείται είναι:

$100 \times \text{CaCO}_3 = 72,5 \times 1,52 \Rightarrow \text{CaCO}_3 = 1,102 \text{ tn}$. Άρα, για ένα τόνο κλίνκερ απαιτούνται 1,102 τόνοι CaCO₃, και εκλύονται: $1,102 \text{ tn} \times 0,44 = 0,485 \text{ tn CO}_2$.

Για 100.000 τόνους κλίνκερ εκλύονται: $0,485 \times 100.000 \text{ tn} = 48.500 \text{ tn CO}_2$.

Δεδομένου του ότι σήμερα, για κάθε τόνο CO₂ που εκλύεται, κάθε βιομηχανία πρέπει να πληρώνει 90€, προκύπτει:

$48.500 \text{ tn} \times 90 \text{ €/tn} = 4.365.000 \text{ €}$. Άρα οι 100.000 tn κλίνκερ κοστίζουν 4.365.000 €.

Σημειώνεται, πως το κόστος των εκπομπών CO₂ ανά τόνο είναι μια τιμή που μεταβάλλεται συνεχώς, επομένως οι υπολογισμοί τροποποιούνται ανάλογα.

β. Κλίνκερ που περιέχει τέφρα του δείγματος Δ2 4%

Το δείγμα Δ2 4% περιέχει 68% ασβεστόλιθο. Ακολουθώντας την αντίστοιχη σκέψη με την περίπτωση (α):

$100 \times \text{CaCO}_3 = 68 \times 1,52 \Rightarrow \text{CaCO}_3 = 1,034 \text{ tn}$. Άρα για ένα τόνο κλίνκερ απαιτούνται 1,034 τόνοι CaCO_3 . Επομένως:

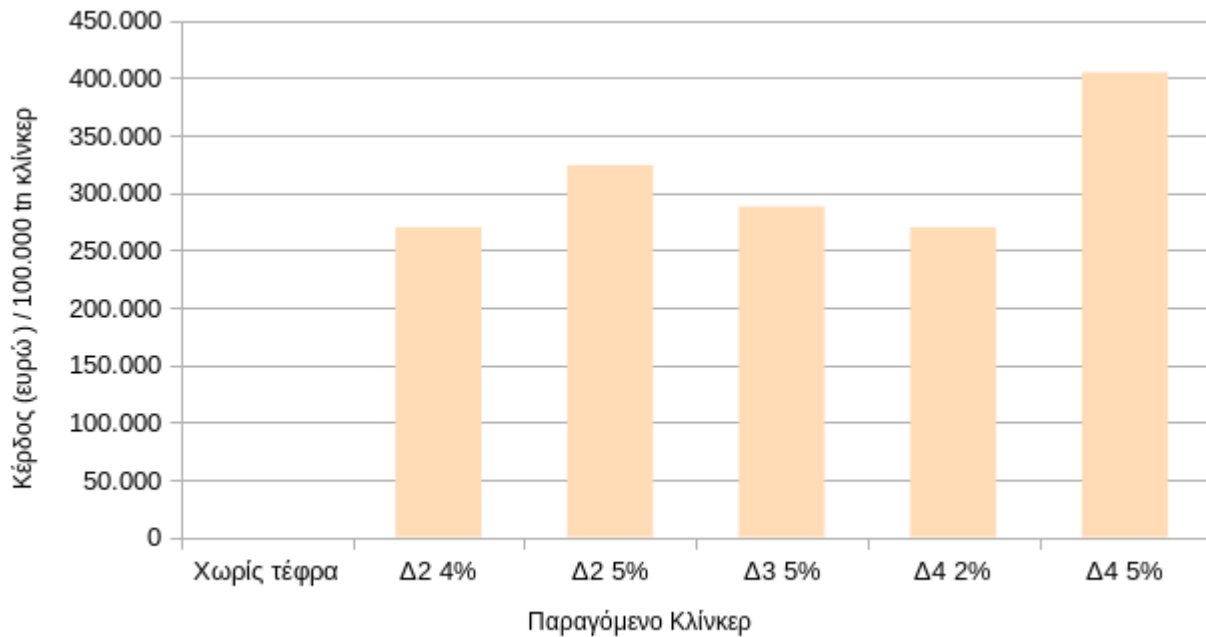
$1,034 \text{ tn} \times 0,44 = 0,455 \text{ tn CO}_2$. Και: $0,455 \times 100.000 \text{ tn} = 45.500 \text{ tn CO}_2$. Οπότε:

$45.500 \text{ tn} \times 90\text{€/tn} = 4.095.000 \text{ €}$. Άρα οι 100.000 tn κλίνκερ κοστίζουν 4.095.000 €.

Όμοια με τις παραπάνω περιπτώσεις, υπολογίζονται οι εκπομπές CO_2 με χρήση ιπτάμενης τέφρας των δειγμάτων Δ2 5%, Δ3 5%, Δ4 2% και Δ4 5%. Στον πίνακα (6.1.) φαίνονται όλες οι περιπτώσεις των δειγμάτων, με τις αντίστοιχες τιμές των υπολογισμών και τα αντίστοιχα κέρδη. Στο διάγραμμα (Σχ. 6.1.) φαίνονται σχηματικά τα κέρδη της εταιρείας, για κάθε περίπτωση από αυτές που προαναφέρθηκαν.

Πιν. 6.1. Υπολογισμοί άμεσων εκπομπών CO_2 και αντίστοιχων κερδών, με ενσωμάτωση τέφρας δειγμάτων Δ2 4%, Δ2 5%, Δ3 5%, Δ4 2% και Δ4 5% στη φαρίνα.

	Κλίνκερ χωρίς τέφρα	Κλίνκερ Δ2 4%	Κλίνκερ Δ2 5%	Κλίνκερ Δ3 5%	Κλίνκερ Δ4 2%	Κλίνκερ Δ4 5%
Ασβεστόλιθος	72,5	68	67	67,7	68	65,8
Φλύσχης & Καλαμίνα	27,5	28	28	27,3	30	29,2
Ιπτάμενη Τέφρα	0	4	5	5	2	5
tn CaCO_3 / tn κλίνκερ	1,102	1,034	1,020	1,029	1,034	1,000
tn CO_2 / tn κλίνκερ	0,485	0,455	0,449	0,453	0,455	0,440
tn CO_2 / 100.000 tn κλίνκερ	48.500	45.500	44.900	45.300	45.500	44.000
€ / 100.000 tn κλίνκερ	4.365.000	4.095.000	4.041.000	4.077.000	4.095.000	3.960.000
Κέρδος / 100.000 tn κλίνκερ	0	270.000	324.000	288.000	270.000	405.000



Σχ. 6.1. Κέρδη που προκύπτουν από την ενσωμάτωση των δειγμάτων τέφρας Δ2 4%, Δ2 5%, Δ3 5%, Δ4 2% και Δ4 5% στο κλίνκερ, συγκριτικά με κλίνκερ χωρίς ιπτάμενη τέφρα.

Επισημαίνεται πως, στην πράξη, θα πρέπει να υπολογιστούν και οι έμμεσες εκπομπές CO₂ που αφορούν: 1) την επιβάρυνση από τις εκπομπές CO₂ που εκλύονται κατά τη μεταφορά της τέφρας από τον ΑΗΣ Μελίτης στο εργοστάσιο Θεσσαλονίκης 2) την επιβάρυνση από το κόστος επεξεργασίας της τέφρας, προκειμένου να χρησιμοποιηθεί στο κλίνκερ 3) το ενεργειακό κέρδος από την άλεση της τέφρας (βρίσκεται ήδη σε μικρότερη κοκκομετρία από ότι οι υπόλοιπες εξορυσσόμενες πρώτες ύλες) και 4) το ενεργειακό κέρδος από την ύπαρξη τέφρας στον κλίβανο καθώς αυτή βελτιώνει την εψησιμότητα.

Ωστόσο, σύμφωνα με όσα ειπώθηκαν και λαμβάνοντας υπόψη τις άμεσες εκπομπές CO₂, η ενσωμάτωση της τέφρας Μελίτης στην παραγωγική διαδικασία μπορεί να έχει όφελος για την εταιρεία από 270 έως 400 χιλιάδες ευρώ, ανά 100.000 τόνους κλίνκερ.

Κεφάλαιο 7. Συζήτηση - Συμπεράσματα

Είναι γεγονός πως η οικονομία του σήμερα μπορεί να θεωρηθεί μόνο κατά 6% κυκλική, έχοντας ως αποτέλεσμα να μην υπάρχει αντιστοιχία στις πολιτικές θεωρίες και στις τρέχουσες πρακτικές (Χεκίμι 2020). Αυτό σημαίνει πως υπάρχει το νομικό πλαίσιο, οι οδηγίες από την ΕΕ και οι θεωρητικές γνώσεις για να αξιοποιηθούν τα στερεά απόβλητα που διαθέτει η Ελλάδα, αλλά στην πράξη, δεν χρησιμοποιούνται στο έπακρο οι εναλλακτικοί πόροι. Η διαχείριση των αποβλήτων πρέπει να πάψει να είναι μια αναγκαία υποχρέωση προς το περιβάλλον και να αντιμετωπιστεί, πλέον, ως μια κερδοφόρος βιομηχανία που έχει πολλά να προσφέρει.

Η αξιοποίηση της τέφρας και η προσθήκη της στο μίγμα πρώτων υλών του τσιμέντου έχει πολλαπλά οφέλη. Σύμφωνα με τους Τσίμα και Τσιβιλή (2010):

- Βελτιώνεται η εψησιμότητα του μείγματος πρώτων υλών άρα εξοικονομούνται καύσιμα.
- Μειώνεται το κόστος επεξεργασίας των πρώτων υλών (π.χ. άλεση της τέφρας).
- Μειώνονται οι ποσότητες πρώτων υλών που εξορύσσει η βιομηχανία.
- Ελαττώνονται οι άμεσες εκπομπές CO₂ και, ως αποτέλεσμα, το κόστος παραγωγής κάθε τόνου κλίνκερ.
- Γίνεται αποδοτική διαχείριση ενός στερεού αποβλήτου.

Παρόλα αυτά, η ενσωμάτωση της υπάμενης τέφρας στην παραγωγή τσιμέντου αντιμετωπίζει ακόμα κάποια εμπόδια. Η ανομοιογένειά της, τα υψηλά ποσοστά CaO και S που μπορεί να διαθέτει και οι πιθανές αυξημένες συγκεντρώσεις αλκαλίων μπορεί να δημιουργήσουν πρόβλημα στην εκμετάλλευση και διαχείρισή της (Τσίμας & Τσιβιλή 2010 και αναφορές εκεί).

Η παρούσα μελέτη, συνδυάζει δύο κλάδους της βιομηχανίας, το περιβάλλον και την οικονομία που, εν τέλει, έχουν τον ίδιο στόχο: την παραγωγή αγαθών με το λιγότερο δυνατό αντίκτυπο στη φύση και το ελάχιστο κόστος. Τα περιβαλλοντικά οφέλη που θα προκύψουν από τη χρήση της τέφρας Μελίτης περιγράφηκαν παραπάνω και έγινε μια εκτίμηση της συμπεριφοράς αυτού του υλικού στο κλίνκερ. Ο Όμιλος TITAN θα έχει κέρδος με την εισαγωγή της τέφρας ως πρώτη ύλη στη γραμμή παραγωγής, αρχικά από την ελάττωση των εκπομπών CO₂ κατά την παραγωγή κλίνκερ και, δευτερευόντως, από τη μείωση της συμμετοχής των υπόλοιπων πρώτων υλών του τσιμέντου.

Συμπεράσματα

Εξετάστηκε η χημική συμπεριφορά και καταλληλότητα της πτάμενης τέφρας από τον ΑΗΣ της ΔΕΗ στη Μελίτη Φλώρινας, για χρήση στη βιομηχανία τσιμέντου και προσδιορίστηκαν τα ποσοτικά οφέλη, από τη μείωση των εκπομπών CO₂, που προκύπτουν από την εισαγωγή διαφορετικών ποσοστών τέφρας στο κλίνκερ (2, 3, 4 και 5%). Συμπερασματικά:

- Οι χημικές αναλύσεις των 88 δειγμάτων τέφρας έδειξαν έντονη χημική ετερογένεια του σωρού απόθεσης. Όλα τα δείγματα τέφρας ορίζονται ως θειο-ασβεστιτικά, με το εύρος τιμών του CaO να είναι 13,37 – 27,08 %, του SiO₂ 30,47 – 42,23 % και του Al₂O₃ 12,61 – 21,51 %.

Επίσης, στα δείγματα εμφανίζονται και αυξημένες συγκεντρώσεις SO_3 και Fe_2O_3 , με εύρη 4,46 – 18,33 % και 0,1 – 11%, αντίστοιχα.

- Τα αποτελέσματα των ορυκτολογικών αναλύσεων έδειξαν πως τα δείγματα υπτάμενης τέφρας περιέχουν: γύψο, χαλαζία, εττρινγκίτη, πλαγιόκλαστο, ασβεστίτη, άσβεστο, αιματίτη, ανυδρίτη, γελενίτη, μοσχοβίτη και πορτλανδίτη. Στις τέφρες κυριαρχεί η γύψος, κι έπειτα εμφανίζονται σημαντικά ποσοστά χαλαζία, ανυδρίτη και αιματίτη.
- Η τέφρα του ΑΗΣ Μελίτης διαθέτει παρόμοια γεωχημικά χαρακτηριστικά με τις υπόλοιπες τέφρες των ΑΗΣ δυτικής Μακεδονίας, και ειδικά με τους ΑΗΣ Καρδιάς και Αγίου Δημητρίου. Είναι θείο-ασβεστιτικές, διαθέτουν κοινές ορυκτολογικές φάσεις και παρόμοια εύρη τιμών κύριων στοιχείων. Η τέφρα Μελίτης διαθέτει υψηλότερες συγκεντρώσεις S και, κατα συνέπεια, μεγαλύτερη συμμετοχή γύψου.
- Τα δείγματα τέφρας χωρίστηκαν σε 4 ομάδες, ανάλογα με το ποσοστό CaO που διαθέτουν. Από κάθε ομάδα χρησιμοποιήθηκε ένα αντιπροσωπευτικό δείγμα για την κατασκευή φαρίνας, σε τέσσερα ποσοστά συμμετοχής (2, 3, 4 και 5%). Συνολικά κατασκευάστηκαν 73 φαρίνες μέχρι να επιλεγθούν οι 16 που θεωρήθηκαν επιτυχημένες, σύμφωνα με τις τιμές των δεικτών: 1) $\text{LSF} = 96,8 - 98,5$, 2) $\text{SM} = 2,32 - 2,62$ και 3) $\text{AM} = 1,39 - 2,51$. Οι αναλύσεις λεπτότητας των φαρινών έδωσαν συγκρατούμενο υλικό σε κόσκινο +90 μm περίπου 11%, ποσοστό ίδιο με αυτό που παρουσιάζει και η βιομηχανική φαρίνα.
- Οι χημικές συστάσεις των φαρινών που παρασκευάστηκαν είναι παρόμοιες με τη χημική σύσταση της βιομηχανικής φαρίνας του εργοστασίου TITAN Θεσσαλονίκης. Η ορυκτολογική ανάλυση των φαρινών έδειξε την ύπαρξη ασβεστίτη, μοσχοβίτη, δολομίτη, γύψου, ανυδρίτη, ανορθοσίτη, χαλαζία, κλινόχλωρου και χριστοβαλίτη. Η διαφορά τους με την εργοστασιακή φαρίνα του TITAN Θεσσαλονίκης είναι πως στις εργαστηριακές φαρίνες βρέθηκε ποσοστό μοσχοβίτη, που μπορεί να δυσκολέψει την εψισιμότητα τους. Στις εργοστασιακές φαρίνες δεν απαντάται μοσχοβίτης αλλά ιλλίτης.
- Οι 16 φαρίνες οδηγήθηκαν στο στάδιο της εψισιμότητας για τη δημιουργία 16 δοκιμών κλίνκερ. Στο σημείο αυτό, έγινε μέτρηση για τον δείκτη εψισιμότητάς τους (BI). Οι αναλύσεις έδειξαν παρόμοιες τιμές δείκτη BI με αυτόν της εργοστασιακής φαρίνας. Η πιο δύσηστη φαρίνα είναι η του δείγματος Δ3 με συμμετοχή τέφρας 3% ($\text{BI}=139,1$). Οι φαρίνες των δειγμάτων Δ3 με συμμετοχή τέφρας 5% και Δ2 με συμμετοχή τέφρας 5%, έδωσαν καλά αποτελέσματα, με $\text{BI}= 63,3$ και 64,8 αντίστοιχα. Η πιο εύσηστη φαρίνα είναι του δείγματος Δ4 με συμμετοχή τέφρας 2% ($\text{BI}=62,4$), ακολουθούμενη από το δείγμα Δ4 5% ($\text{BI}= 62,45$).
- Τα 16 δοκίμια κλίνκερ αποτελούνται από C_3S (επικρατεί σε όλα τα δοκίμια με $>55\%$), C_2S , C_3A , C_4AF , πορτλανδίτη, άσβεστο, περικόκλαστο και χαλαζία. Οι κρυσταλλικές φάσεις είναι όμοιες με αυτές του εργοστασιακού κλίνκερ. Το υψηλότερο ποσοστό C_3S προέκυψε από τη χρήση του δείγματος τέφρας Δ2 2% ($\text{C}_3\text{S}= 67,7$) και το χαμηλότερο από τη χρήση του δείγματος Δ4 4% ($\text{C}_3\text{S} = 55,68$). Καλά ποσοστά C_3S προέκυψαν, επίσης, από τα δοκίμια Δ1 4%, Δ2 4 και 5%, Δ3 2,4 και 5% και Δ4 2 και 5% ($\text{C}_3\text{S}>62$).
- Σύμφωνα με τις προδιαγραφές ποιότητας, συστήνεται η βιομηχανική δοκιμή χρήσης τέφρας στο μείγμα πρώτων υλών, με τις συνθέσεις των δειγμάτων Δ2 4%, Δ2 5%, Δ3 5%, Δ4 2% και Δ4 5%.

- Υπολογίστηκε η μείωση των εκπομπών CO₂ που προέκυψε από την ελάττωση της συμμετοχής ασβεστολίθου στη φαρίνα λόγω της ενσωμάτωσης της τέφρας, για τα 5 δείγματα που επιλέχθηκαν ως καταλληλότερα. Συνολικά, με την τεχνική αυτή το όφελος των άμεσων εκπομπών για κάθε 100.000 τόνους κλίνκερ που παράγει η εταιρεία, κυμαίνεται από 270.000 έως 405.000 €.
- Σημειώνεται πως, η εκτενέστερη έρευνα στην υπάμενη τέφρα του ΑΗΣ Μελίτης είναι αναγκαία. Για την πιο στοχευμένη εκμετάλλευση, προτείνεται η πύκνωση και η επέκταση του κάμνου γεωτρήσεων, για την καλύτερη γεωχημική χαρτογράφηση του σωρού. Επίσης, απαραίτητος είναι ο έλεγχος δειγμάτων τέφρας για τυχόν επιβαβλείς συγκεντρώσεις ιχνοστοιχείων. Τέλος, θα ήταν ωφέλιμη η κατασκευή περισσότερων δοκιμών κλίνκερ με προσθήκη τέφρας, χρησιμοποιώντας τα δείγματα που έδειξαν τα καλύτερα αποτελέσματα και η εξέταση των μηχανικών αντοχών που εμφανίζουν τα δοκίμια. Η προσθήκη μεγαλύτερων ποσοστών τέφρας (>5%) στο μείγμα πρώτων υλών είναι, επίσης, ένα πεδίο περαιτέρω έρευνας.



- Cockell, C.S., Bush, T., Bryce, C., Direito, S., Fox-Powell, M., Harrison, J. P., ... & Zorzano, M. P., 2016. *Habitability: a review*. *Astrobiology*, **16(1)**, 89-117.
- Wiedmann, T. & Minx, J., 2008. *A definition of 'carbon footprint'*, *Ecological economics research trends*, **1**, 1-11 p.
- ASTM, 1999. *Book of Standards*, 4.01, West Conshohocken, Pennsylvania.
- Mahasen, N., Smith, S. & Humphreys, K., 2003. *The cement industry and global climate change: Current and potential future cement industry CO2 emissions*, *Greenhouse Gas Control Technologies*, **II**, Elsevier, 995-1000 p.
- Habert, G., Billard, C., Rossi, P., Chen, C. & Roussel, N., 2010. *Cement production technology improvement compared to factor 4 objectives*, *Cement and Concrete Research*, **40(5)**, 820–826 p.
- Ali, M.B., Saidur, R. & Hossain, M.S., 2011. *A review on emission analysis in cement industries*, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **15**, Elsevier, 2252–2261 p.
- Reh, L., 2013. *Process engineering in circular economy*, *Particuology*, **11(2)**, 119-133 p.
- Everett, D., 1995. *Raw Materials are the Key to CKD Reduction*, Rock Products, Cement Edition, 16-21 p.
- Gore, V.K., Khadilkar, S.A., Lele, P.G., Page, C.H. & Chatterjee, A.K., 1992. *Conservation of Raw Material through Use of Industrial Wastes in Cement Manufacture*, 9th International Congress on Chemistry of Cement, **II-Theme I**, New Delhi, 238-244 p.
- Mullick, A.K. & Ahluwalia, S.C., 1992. *Utilization of Wastes in Indian Cement Industry*, *Cement Industry Solutions to Waste Management*, First International Symposium, Calgary, Alberta, Canada, 489-512 p.
- Harada, M., 1991. *Recovery and Utilization of Coal Ash*, **107-2**, Shigen To Sozai, Japan, 85-91 p.
- Kelly, R.J., 1994. *Coal Ash - A Useful Raw Material for Portland Cement Manufacture*, *Ash - Valuable Resource*, **2**, Second International Symposium, South African Coal Ash Association Publication, Cresta, South Africa, 373-380 p.
- Erel, Y., Mathehews, A. & Nathan, Y., 1988. *Potential Use of Coal Ash in the Israel Cement Industry*, *Cement and Concrete Research*, **18**, 503-512 p.
- Saikia, N., Kato, S. & Kojima, T., 2007. *Production of cement clinkers from municipal solid waste incineration (MSWI) fly ash*, *Waste Management*, **27**, Elsevier, 1178-1189 p.
- Wu, K., Shi, H. & Guo, X., 2011. *Utilization of municipal solid waste incineration fly ash for sulfoaluminate cement clinker production*, *Waste Management*, **31**, Elsevier, 2001–2008 p.
- Vargas, J. & Halog, A., 2015. *Effective carbon emission reductions from using upgraded fly ash in the cement industry*, *Journal of Cleaner Production*, **103**, Elsevier, 948-959 p.
- Robl, T.O., Rod, A. & J., 2017. *Woodhead Series in Energy*, *Coal Combustion Products (CCP's)- Characteristics, Utilization and Beneficiation*. Duxford, United Kingdom : Woodhead Publishing.
- Hendriks, C.A., Worrell, E., De Jager, D., Blok, K. & Riemer, P., 2002. *Emission reduction of greenhouse gases from the cement industry Citeaser*, Netherland: International Energy Agency (IEA), 11 p.

- Ifantides, L.A., Nikolaides, E. & Paschalides, G., 1996. *Utilization of Dry Lignite as a supportive fuel of the Ptolemais Unit IV Thermal Power Plant*, Internal Report NNC/N-ALC.
- Lokeshappa, B. & Dikshit, A.K., 2011. *Disposal and management of flyash*, 2011 International Conference on Life Science and Technology, **3**, 11-14 p.
- Ahmaruzzaman, M., 2010. *A review on the utilization of fly ash*, Progress in Energy and Combustion Science, **36**, Elsevier, 327–363 p.
- Kantiranis, N., Filippidis, A. & Georgakopoulos, A., 2005. *Investigation of the uptake ability of fly ashes produced after lignite combustion*, Journal of Environmental Management, **76**, Elsevier, 119–123 p.
- Bye, C.G., 1983. *Portland cement: Composition, Production and Properties*, Oxford, Pergamon Press, 149 p.
- Kantiranis, N., Filippidis, A., Mouhtaridis, Th., Charistos, D., Kassoli-Fournaraki, A. & Tsirambidis, A., 2002. *The uptake ability of the Greek natural zeolites*, 6th International Conference Natural Zeolites Thessaloniki, 155-156 p.
- Filippidis, A. & Georgakopoulos, A., 1992. *Mineralogical and chemical investigation of fly ash from the Main and Northern lignite fields in Ptolemais, Greece*, FUEL, **71**, 4 p.
- Apostolidou, Ch. & Georgakopoulos, A., 2018. *Morphology, mineralogy and chemistry of fly ash from the Ptolemais Power Stations, Northern Greece, and its potential as partial portland cement substitute*, In Proceedings of the 14th International Symposium of Continuous Surface Mining, ISCSM.
- Georgakopoulos, A., Filippidis, A., Kassoli-Fournaraki, A., Iordanidis, A., Fernández-Turiel, J. L., Llorens, J.F. & Gimeno, D., 2002. *Environmentally important elements in fly ashes and their leachates of the power stations of Greece*, Energy Sources, **24(1)**, 83-91 p.
- Thomas, M.D., & Bamforth, P.B., 1999. *Modelling chloride diffusion in concrete: Effect of fly ash and slag*, Cement and concrete research, **29(4)**, 487-495 p.
- Duda, W.H., 1988. *Cement Data Book*, French & European Publications, Incorporated.
- Nuhu, S., Ladan, S. & Muhammad, A.U., 2020. *Effects and control of chemical composition of clinker for cement production*, International Journal of Control Science and Engineering, **10(1)**, 16-21 p.
- Kurdowski, W., 2014. *Cement and Concrete Chemistry*, Springer Science & Business Media B.V.
- Alemayehu, F. & Sahu, O., 2013. *Minimization of variation in clinker quality*, Advances in Materials, **2(2)**, 23-28 p.

Ελληνική Βιβλιογραφία

- Πυργάκης, Κ. & Ψύχα, Μ., 2021. *Εισαγωγή στη βιομηχανία και βιο-οικονομία του CO₂*, Υλικό προγράμματος συμπληρωματικής εκπαίδευσης, Εθνικό και Καποδιστριακό Πανεπιστήμιο Αθηνών, 53 σελ.
- Βαρδάκα, Γ., 2008. *Χρήση Ελληνικών Ιπτάμενων Τεφρών ως πρώτων υλών στην σύνθεση φαρίνας τσιμέντου*, Διπλωματική Εργασία, Τμήμα Χημικών Μηχανικών, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο.

- Μπότοιος, Δ., 2011. *Παρασκευή τσιμέντου με χρήση ελληνικών τεφρών και μελέτη των ιδιοτήτων του*, Διπλωματική εργασία, Τμήμα Χημικών Μηχανικών, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, 77 σελ.
- Τσίμας, Σ. & Τσιβιλής, Σ., 2010. *Επιστήμη και Τεχνολογία Τσιμέντου*, Πανεπιστημιακές εκδόσεις, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Αθήνα, 303 σελ.
- Τσιραμπίδης, Α. & Φιλιππίδης, Α., 2013. *Ορυκτοί Πόροι Ελλάδος: Αποθέματα και Αξία*, Τομέας Ορυκτολογίας-Πετρολογίας-Κοιτασματολογίας, Τμήμα Γεωλογίας, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, 46 σελ.
- Στιβανάκης, Ε., 2003. *Έρευνα και ανάπτυξη νέων δομικών υλικών από στερεά παραπροϊόντα λιγνιτικής καύσης ενεργειακού κέντρου Μεγαλόπολης*, Διδακτορική Διατριβή, Πανεπιστήμιο Πατρών.
- Φιλιππίδης, Α. & Καντηράνης, Ν., 2012. *Ορυκτές Πρώτες Ύλες και Περιβάλλον*, Τμήμα Γεωλογίας, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, 53 σελ.
- Πλιάτσικας, Ι., 2019. *Αξιοποίηση τέφρα πυθμένα λιγνιτικής καύσης στην παραγωγή σύνθετων τσιμέντων*, Μεταπτυχιακή εργασία, Ελληνικό Ανοικτό Πανεπιστήμιο, 179 σελ.
- Παπαγιάννη-Παπαδοπούλου, Ι., 1981. *Έρευνα για τη δυνατότητα αξιοποίησής της Ιπταμένης Τέφρας Πτολεμαΐδας στην παραγωγή σκυροδέματος*, Διδακτορική Διατριβή, Τμήμα Πολιτικών μηχανικών, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης.
- Γιάκαλης, Α., 2018. *Διερεύνηση του Μίγματος Πρώτων Υλών Παραγωγής Τσιμέντου*, Διπλωματική εργασία, Σχολή Μηχανικών Μεταλλείων – Μεταλλουργών, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, 141 σελ.
- Ινστιτούτο Γεωλογικών και Μεταλλευτικών Ερευνών – ΙΓΜΕ, 1978. Φύλλο “ΦΛΩΡΙΝΑ”.
- Καντηράνης, Ν., Στεργίου, Α., Φιλιππίδης, Α. & Δρακούλης, Α., 2004. *Υπολογισμός του ποσοστού άμορφου υλικού με τη χρήση περιθλασιογραμμάτων ακτίνων – Χ*, Δελτίο της Ελληνικής Γεωλογικής Εταιρίας, **XXXVI**, Πρακτικά 10ου Διεθνούς Συνεδρίου, Θεσσαλονίκη.
- Φιλιππίδης, Α., Κασωλή-Φουρναράκη, Α. & Γεωργακόπουλος, Α., 1997. *Ορυκτολογία, κύρια στοιχεία και ιχνοστοιχεία υπτάμενων τεφρών του ΑΗΣ λιγνιτικού κέντρου Πτολεμαΐδας - Αμυνταίου*, Πρακτικά συνεδρίου, Δημερίδα: Χρήση της Ιπτάμενης Τέφρας στις Κατασκευές, **B**, Κοζάνη, 159-168 σελ.
- Τσακαλάκης, Γ., 2010. *Τεχνολογία Παραγωγής Τσιμέντου και Σκυροδέματος*, Πανεπιστημιακές σημειώσεις, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, 367 σελ.
- Τσακαλάκης, Γ., 2006. *Ο ρόλος των δεικτών ποιότητας LSF, SR και AR στη ρύθμιση της τροφοδοσίας για παραγωγή τσιμέντων συγκεκριμένου τύπου*, 15ο Συνέδριο Σκυροδέματος, ΤΕΕ, ΕΤΕΚ, Αλεξανδρούπολη, 18 σελ.
- Χεκίμι, Ν., 2020. *Διερεύνηση εφαρμογών της κυκλικής οικονομίας στην ανακύκλωση υλικών κατασκευών και κατεδαφίσεων*, Τ.Ε.Ι. Πειραιά, 60 σελ.

Διαδικτυακή Βιβλιογραφία

- Δημόσια Επιχείρηση Ηλεκτρισμού – ΔΕΗ, <https://www.dei.gr/el/> (ανακτήθηκε την 09-01-2023).
- Ελληνική Κυβέρνηση, 2007 & 2020, <https://www.gov.gr/> (ανακτήθηκε την 08-12-2022).
- Υπουργείο Περιβάλλοντος και Ενέργειας – ΥΠΕΝ, 2021, <https://ypen.gov.gr/> (ανακτήθηκε την 03-12-2022).
- American Society for Testing and Material – ASTM, 2021, <https://www.astm.org/> (ανακτήθηκε 22-12-2022).
- Cement Kilns Association UK, <https://cementkilns.co.uk/> (ανακτήθηκε την 12-11-2022).
- Cement Plants Supplier, <https://www.cementplantssupplier.com> (ανακτήθηκε την 04-01-2023).



- Environmental Protection Agency – EPA, 2021, <https://www.epa.gov/> (ανακτήθηκε την 14-11-2022).
- European Commission, 2014 & 2015, https://commission.europa.eu/index_en (ανακτήθηκε την 30-11-2022).
- Google Earth - <https://earth.google.com/web/> (ανακτήθηκε 02-09-2022).
- Hellenic Cement Industry Association – HCIA, <http://www.hcia.gr/el/> (ανακτήθηκε την 25-11-2022).
- Institutional Repository of Scientific Publications – IRSP, <http://ikee.lib.auth.gr/> (ανακτήθηκε την 02-01-2023).
- Intergovernmental Panel on Climate Change – IPCC, 2005, <https://www.ipcc.ch/> (ανακτήθηκε την 28-10-2022).
- International Energy Association – IEA, <https://www.iea.org/> (ανακτήθηκε την 13-11-2022).
- Massachusetts Institute of Technology – MIT, 2020, <https://web.mit.edu/> (ανακτήθηκε την 10-10-2022).
- National Astronaut Space Administration – NASA, 2020, <https://www.nasa.gov/> (ανακτήθηκε την 18-11-2022).
- Statista, 2020, <https://www.statista.com/> (ανακτήθηκε την 25-11-2022).
- United Nations For Climate Change Conference – UNFCCC, 2021, <https://unfccc.int/> (ανακτήθηκε την 07-12-2022).

Παράρτημα

Πίνακας 1 – Χημικές αναλύσεις (κύρια στοιχεία) των δειγμάτων τέφρας

Διάτρημα	Δείγμα (m)	LOI (%)	SO ₃ (%)	SiO ₂ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	CaO (%)	MgO (%)	Na ₂ O (%)	K ₂ O (%)
A1	0 - 15	7,91	7,11	35,12	14,86	7,96	26,85	3,64	0,39	1,29
A2	0 - 5	7,59	7,16	35,53	15,00	8,39	24,98	3,75	0,35	1,31
	5 - 10	8,21	8,58	36,56	15,72	8,36	24,53	3,82	0,44	1,43
	10 - 15	14,63	8,88	35,54	15,25	8,13	24,68	3,51	0,39	1,47
A3	0 - 5	9,42	6,94	35,97	15,22	8,50	23,65	3,52	0,4	1,50
	5 - 10	6,67	5,64	38,17	16,13	9,35	21,35	3,60	0,49	1,74
	10 - 15	9,28	4,71	40,43	17,99	10,07	18,06	3,70	0,63	2,06
A4	0 - 5	8,11	8,65	39,02	16,72	9,62	18,14	3,59	0,68	1,98
	5 - 10	3,13	10,19	39,83	17,28	10,43	14,93	3,57	0,63	2,19
	10 - 15	4,75	9,06	39,11	16,99	10,03	17,05	3,60	0,63	1,97
A5	0 - 5	9,30	7,43	39,28	16,90	10,19	17,15	3,63	0,56	1,97
	5 - 10	5,24	9,18	38,25	16,79	9,39	18,56	3,50	0,49	1,93
	10 - 15	6,86	8,17	38,86	16,82	9,28	17,32	3,51	0,47	1,92
A6	0 - 5	6,80	5,47	39,94	17,41	9,66	18,81	3,69	0,63	2,05
	5 - 10	7,50	5,27	39,23	16,86	9,45	20,55	3,63	0,55	1,9
	10 - 15	11,32	4,46	40,10	17,53	10,10	17,11	3,54	0,42	2,03
A7	0 - 5	12,18	6,78	38,70	16,52	9,16	21,18	3,57	0,5	1,85
	5 - 10	9,20	10,62	37,78	15,96	8,75	22,07	3,46	0,5	1,76
	10 - 15	4,31	9,06	39,23	16,81	9,82	17,39	3,44	0,43	1,99
B1	0 - 5	7,17	10,44	35,33	15,21	7,88	26,25	3,75	0,4	1,27
	5 - 10	7,37	8,19	36,21	15,42	8,08	26,92	3,88	0,42	1,30
	10 - 15	7,20	8,28	35,52	15,09	8,07	25,77	3,62	0,39	1,40
B2	0 - 5	13,90	18,33	30,47	12,61	6,70	27,08	3,20	0,23	1,05
	5 - 10	5,98	9,08	36,30	15,45	9,08	20,44	3,46	0,45	1,65
	10 - 15	6,86	9,86	37,95	15,92	9,10	19,03	3,38	0,59	1,89
B3	0 - 5	5,99	8,96	38,95	16,51	10,12	17,98	3,53	0,59	1,97
	5 - 10	12,74	11,60	39,99	17,14	10,70	16,97	3,61	0,54	2,07
	10 - 15	5,01	15,51	34,10	14,44	7,88	20,95	3,3	0,41	1,53
B4	0 - 5	5,80	5,40	37,35	16,22	8,77	20,76	3,50	0,52	1,86
	5 - 10	5,69	8,75	37,37	15,85	8,61	22,9	3,57	0,47	1,7
	10 - 15	9,54	9,72	36,80	15,97	8,85	20,66	3,44	0,49	1,74

B5	0 - 5	5,81	7,27	39,39	16,62	9,67	18,85	3,47	0,5	2,04
	5 - 10	12,61	7,15	37,64	21,51	9,22	21,03	3,42	0,44	1,87
	10 - 15	13,74	9,69	36,48	14,90	8,20	24,27	3,44	0,42	1,55
B6	0 - 5	6,25	10,23	37,09	15,90	8,62	20,29	3,63	0,47	1,73
	5 - 10	3,15	12,34	37,05	16,50	9,33	17,36	3,34	0,53	1,86
	10 - 15	3,77	11,43	36,96	16,58	9,24	17,26	3,42	0,42	1,83
Γ1	0 - 5	7,24	9,16	34,82	14,89	8,05	25,60	3,57	0,32	1,34
	5 - 10	6,84	11,29	34,32	14,50	7,71	26,57	1,14	0,42	1,34
	10 - 15	6,41	10,39	34,32	14,50	7,71	26,57	3,60	0,42	1,34
Γ2	0 - 5	9,26	6,75	39,48	16,79	9,96	16,25	3,44	0,61	2,11
	5 - 10	4,69	5,36	39,13	16,89	9,74	17,43	3,56	0,67	2,05
	10 - 15	10,62	7,62	38,66	16,48	9,70	17,93	3,53	0,53	2,02
Γ3	0 - 5	5,40	9,10	37,95	16,34	9,38	19,32	3,59	0,59	1,83
	5 - 10	5,83	8,12	37,97	16,38	9,13	20,45	3,61	0,54	1,77
	10 - 15	12,17	8,81	36,35	15,75	8,86	20,79	3,54	0,43	1,72
Γ4	0 - 5	7,27	5,27	39,23	16,66	9,90	19,47	3,70	0,55	2,00
	5 - 10	3,81	10,05	41,29	17,96	10,96	14,61	3,60	0,61	2,27
	10 - 15	11,99	5,51	39,30	16,67	10,49	17,27	3,54	0,57	2,02
Γ5	0 - 7.5	6,04	6,38	42,11	18,48	11,00	13,37	3,63	0,67	2,25
	7.5 - 15	4,61	7,87	41,41	18,08	10,61	15,2	3,59	0,68	2,14
Γ6	0 - 7.5	7,87	10,91	38,68	17,36	9,02	17,75	3,51	0,51	1,85
	7.5 - 15	11,42	8,73	39,00	17,96	9,48	17,59	3,57	0,53	1,86
Γ7	0 - 7.5	5,29	8,85	39,60	17,32	9,31	17,34	3,49	0,5	1,92
	7.5 - 15	7,08	7,41	40,24	17,71	10,59	14,40	3,47	0,58	2,20
Δ1	0 - 7.5	6,54	11,74	34,56	14,60	7,87	25,48	3,48	0,33	1,36
	7.5 - 15	8,59	8,98	37,48	16,24	9,14	19,72	3,55	0,52	1,79
Δ2	0 - 7.5	8,84	5,86	40,83	17,47	10,74	15,14	3,69	0,6	2,17
	7.5 - 15	4,20	6,62	41,92	17,90	10,79	14,92	3,67	0,7	2,24
Δ3	0 - 7.5	4,25	12,66	37,49	16,96	8,75	18,80	3,45	0,42	1,67
	7.5 - 15	4,07	11,10	36,27	15,74	8,91	18,06	3,4	0,55	1,74
Δ4	0 - 7.5	4,51	9,13	38,72	16,92	0,95	17,97	3,61	0,51	1,89
	7.5 - 15	3,79	8,06	39,53	17,14	10,21	16,25	3,58	0,61	2,01
Δ5	0 - 7.5	3,76	7,72	40,39	17,85	10,39	15,63	3,68	0,58	2,11
	7.5 - 15	5,66	9,78	37,49	16,17	9,09	20,25	3,55	0,4	1,74
Δ6	0 - 7.5	5,13	5,18	40,11	17,14	10,29	16,84	3,67	0,47	1,99

	7.5 - 15	7,38	5,30	42,23	18,31	10,99	14,15	3,6	0,71	2,23
Δ7	0 - 7.5	5,23	8,32	38,81	17,05	9,32	18,28	3,49	0,48	1,93
	7.5 - 15	14,04	8,96	37,56	16,77	8,97	18,65	3,42	0,45	1,80
Δ8	0 - 7.5	12,69	8,03	39,05	17,24	9,40	18,28	3,52	0,47	1,95
	7.5 - 15	11,13	9,64	38,18	17,09	9,39	18,04	3,41	0,52	1,91
E1	0 - 7.5	3,02	6,90	41,06	17,75	0,11	13,57	3,54	0,61	2,27
	7.5 - 15	3,58	8,82	39,26	16,80	10,08	16,49	3,44	0,54	2,04
E2	0 - 7.5	4,30	9,55	37,81	16,62	9,11	17,45	3,35	0,47	1,75
	7.5 - 15	4,46	10,09	37,48	17,22	8,72	17,58	3,42	0,41	1,59
E3	0 - 7.5	4,63	10,58	40,36	18,13	9,09	15,82	3,56	0,52	2
	7.5 - 15	3,10	7,95	40,85	18,28	10,64	13,46	3,54	0,57	2,12
E4	0 - 7.5	8,02	8,82	40,77	17,98	0,10	15,15	3,60	0,73	2,11
	7.5 - 15	3,23	13,55	36,27	15,41	8,71	17,74	3,33	0,53	1,77
E5	0 - 7.5	4,31	8,94	41,32	17,96	10,02	15,05	3,63	0,72	2,2
	7.5 - 15	4,16	9,39	39,19	16,98	9,95	15,1	3,54	0,5	2,05
E6	0 - 7.5	10,39	14,80	35,86	15,54	8,19	19,73	3,44	0,56	1,71
	7.5 - 15	8,00	15,53	36,32	15,37	8,37	19,36	3,24	0,49	1,75
E7	0 - 7.5	4,28	7,71	38,84	17,21	10,15	15,71	3,39	0,51	2,09
	7.5 - 15	3,52	7,91	40,08	17,56	10,43	14,49	3,42	0,57	2,06
E8	0 - 7.5	4,88	10,67	37,10	16,09	8,77	19,76	3,53	0,43	1,62
	7.5 - 15	5,65	8,02	38,50	16,96	9,30	20,17	3,62	0,44	1,76
B7	7.5-15	10,94	6,96	39,19	17,50	9,92	17,06	3,56	0,51	1,92
	0 - 7.5	8,87	7,09	40,02	17,58	9,37	17,8	3,59	0,49	1,89

Πίνακας 2 – Χημικές αναλύσεις (κύρια στοιχεία) των δειγμάτων φαρίνας. Κάθε φαρίνα είχε διαφορετικές ποσοστιαίες αναλογίες πρώτων υλών (φλύσχη, ασβεστολίθου, καλαμίνης). Επισημαίνονται τα δείγματα των 16 επιτυχημένων φαρινών που επιλέχθηκαν.

Δείγμα	SiO ₂ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	CaO (%)	MgO (%)	SO ₃ (%)	K ₂ O (%)	Na ₂ O (%)	LSF	SM	AM
Δ1 2%	13,68	3,25	2,14	42,73	1,2	0,5	0,63	0,26	98,2	2,54	1,51
Δ1 3%	13,6	3,11	2,5	42,92	1,34	0,56	0,57	0,24	98,9	2,42	1,24
Δ1 3%	13,38	2,99	2,53	43,31	1,18	0,56	0,54	0,24	101,58	2,42	1,19
Δ1 3%	14,39	3,4	2,44	43,01	1,36	0,6	0,62	0,29	93,7	2,46	1,39
Δ1 3%	13,34	3,15	2,41	43,4	1,23	0,53	0,58	0,26	101,56	2,4	1,31
Δ1 3%	13,63	3,34	2,17	42,76	1,22	0,57	0,64	0,26	98,3	2,48	1,54
Δ1 4%	14,17	3,36	2,3	43,24	1,36	0,67	0,6	0,28	95,8	2,5	1,46

Δ1 4%	13,92	3,11	2,13	42,98	1,23	0,62	0,54	0,24	97,59	2,65	1,46
Δ1 5%	13,4	3,44	2,04	42,69	1,27	0,69	0,61	0,27	99,52	2,45	1,69
Δ1 5%	13,61	3,42	1,99	41,96	1,25	0,74	0,62	0,27	96,56	2,51	1,72
Δ1 5%	13,56	3,43	2,21	42,31	1,28	0,65	0,61	0,27	97,37	2,41	1,55
Δ1 5%	14,34	3,5	2,21	42,41	1,29	0,67	0,62	0,26	92,77	2,51	1,58
Δ1 5%	13,36	3,5	2,06	42,72	1,24	0,68	0,63	0,27	99,4	2,4	1,7
Δ1 5%	13,42	3,33	2,13	42,6	1,24	0,66	0,6	0,26	99,33	2,46	1,56
Δ1 5%	13,78	3,52	2,12	42,78	1,3	0,71	0,63	0,25	97	2,45	1,66
Δ2 2%	13,4	3,17	1,9	43,45	1,18	0,51	0,6	0,24	102,25	2,6	1,67
Δ2 2%	14,26	3,32	1,93	42,95	1,22	0,57	0,63	0,25	95,22	2,71	1,72
Δ2 2%	13,69	3,47	2,15	42,26	1,27	0,48	0,69	0,26	96,4	2,44	1,61
Δ2 2%	14,28	3,39	2,09	43,13	1,31	0,55	0,64	0,27	95,11	2,61	1,62
Δ2 2%	13,43	3,56	2,2	42,57	1,22	0,43	0,71	0,27	98,48	2,33	1,62
Δ2 3%	13,56	3,25	2,18	43,04	1,23	0,58	0,6	0,24	99,55	2,5	1,49
Δ2 3%	13,74	3,21	2,04	43,1	1,29	0,6	0,57	0,24	98,86	2,62	1,57
Δ2 3%	13,69	3,39	2,11	42,93	1,26	0,61	0,64	0,25	98,25	2,49	1,61
Δ2 3%	13,77	3,39	1,91	42,94	1,19	0,59	0,64	0,26	98	2,6	1,78
Δ2 4%	12,17	3,02	2,02	44,2	1,2	0,68	0,54	0,23	113,48	2,42	1,5
Δ2 4%	13,09	3,27	2,11	42,81	1,25	0,65	0,6	0,25	102,2	2,43	1,55
Δ2 4%	13,56	3,31	2,13	42,66	1,22	0,61	0,6	0,26	98,6	2,49	1,56
Δ2 4%	14,16	3,38	2,12	42,82	1,22	0,63	0,61	0,23	95,14	2,57	1,59
Δ2 4%	14,71	3,58	2,15	42,26	1,23	0,63	0,65	0,25	90,27	2,57	1,66
Δ2 4%	14,04	3,49	2,2	43,08	1,29	0,69	0,64	0,25	96	2,46	1,58
Δ2 4%	13,49	3,34	2,14	43,02	1,19	0,62	1,19	0,23	99,8	2,46	1,56
Δ2 4%	13,65	3,43	2,21	42,85	1,22	0,62	0,63	0,23	98	2,42	1,55
Δ2 5%	13,3	3,6	2,25	42,37	1,26	0,77	0,67	0,27	98,4	2,27	1,6
Δ2 5%	14,19	3,68	2,25	42,38	1,27	0,79	0,68	0,26	93,06	2,4	1,64
Δ2 5%	13,66	3,7	2,12	42,6	1,18	0,77	0,69	0,24	96,9	2,34	1,74
Δ3 2%	13,27	3,02	1,99	43,56	1,32	-	0,46	0,26	103,71	2,65	1,52
Δ3 2%	13,81	3,51	2,17	42,64	1,26	-	0,7	0,26	96,5	2,43	1,52
Δ3 2%	13,95	3,51	2,34	42,3	1,24	-	0,48	0,26	94,58	2,39	1,5
Δ3 2%	13,66	3,21	2,18	42,45	1,21	-	0,45	0,61	97,9	2,53	1,47
Δ3 3%	14,09	3,25	1,93	42,78	1,23	-	0,61	0,26	96,08	2,72	1,69
Δ3 3%	14,4	3,43	1,86	43,24	1,26	-	0,65	0,27	94,81	2,7	1,84
Δ3 3%	14,25	3,44	1,91	42,74	1,27	-	0,65	0,24	94,5	2,67	1,8

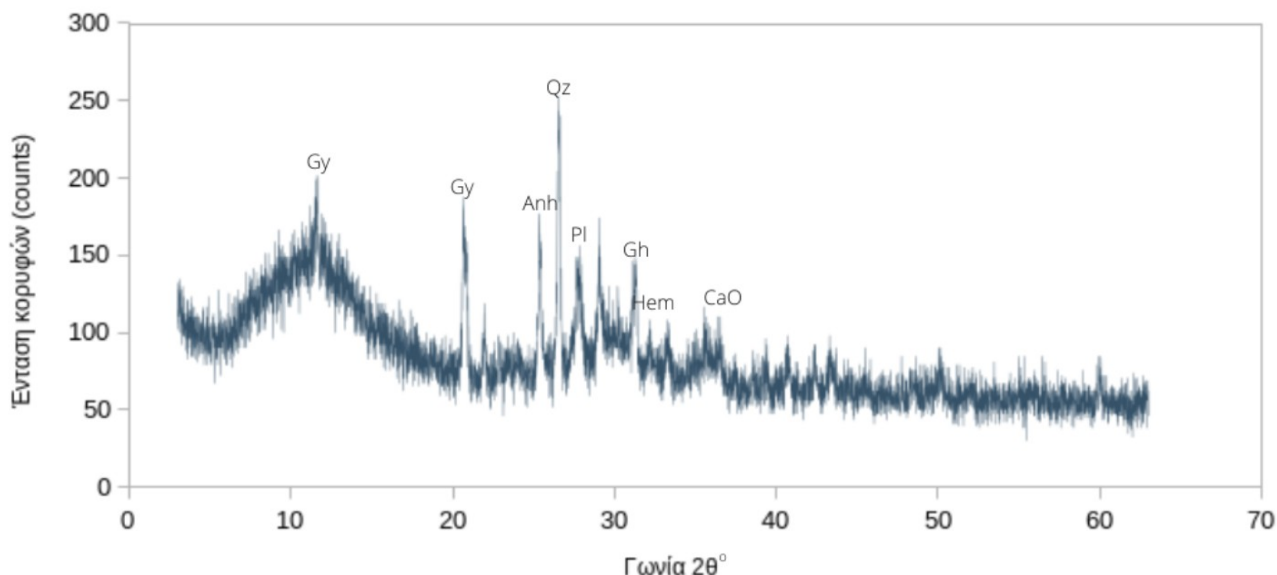
Δ3 3%	13,93	3,09	1,92	43,4	1,28	-	0,54	0,26	98,41	2,68	1,61
Δ3 4%	13,53	3,4	2,13	43,06	1,2	-	0,65	0,25	99,48	2,45	1,6
Δ3 4%	14,14	3,59	2,03	42,92	1,29	-	0,67	0,28	95,1	2,52	1,77
Δ3 4%	14,58	3,58	2,1	42,33	1,3	-	0,55	0,65	91,22	2,57	1,71
Δ3 4%	14,28	3,32	2,05	42,71	1,31	-	0,58	0,25	94,39	2,66	1,62
Δ3 4%	14,4	3,55	1,94	42,42	1,3	-	0,6	0,26	92,71	2,62	1,62
Δ3 4%	13,99	3,41	2,27	42,72	1,28	-	0,61	0,24	95,65	2,46	1,5
Δ3 4%	13,51	3,43	2,19	43,26	1,21	-	0,63	0,24	99,9	2,41	1,57
Δ3 4%	13,95	3,6	2	42,8	1,21	-	0,69	0,24	96	2,49	1,8
Δ3 4%	13,72	3,59	2,26	42,7	1,27	-	0,68	0,23	96,9	2,34	1,59
Δ3 5%	13,31	3,18	2,21	43,4	1,21	-	0,54	0,22	102,23	2,47	1,44
Δ3 5%	13,81	3,45	2,11	42,72	1,25	-	0,62	0,24	96,9	2,48	1,64
Δ4 2%	11,24	3,18	2,02	45,4	1,13	0,81	0,54	0,21	124,25	2,16	1,58
Δ4 2%	13,13	3,07	2,19	43,24	1,23	0,76	0,59	0,23	103,3	2,5	1,41
Δ4 2%	13,42	3,13	2,43	43,09	1,19	0,77	0,59	0,23	100,6	2,41	1,29
Δ4 2%	13,5	3,1	2,25	43,1	1,22	0,69	0,59	0,24	100,42	2,53	1,38
Δ4 2%	13,39	2,97	2,22	43,43	1,29	0,75	0,56	0,24	102,35	2,58	1,34
Δ4 2%	13,68	3,49	2,15	42,57	1,25	0,68	0,7	0,26	97,2	2,42	1,63
Δ4 3%	13,12	3,12	2,35	43,07	1,26	1,01	0,58	0,24	102,65	2,4	1,33
Δ4 3%	13,9	3,11	2,27	42,71	1,22	0,95	0,58	0,25	96,89	2,58	1,37
Δ4 3%	14,16	3,43	2,4	42,25	1,32	0,98	0,64	0,26	93,34	2,43	1,43
Δ4 3%	13,4	3,08	2,3	43,01	1,24	0,86	0,56	0,24	100,84	2,49	1,34
Δ4 3%	13,77	3,18	2,29	42,93	1,2	0,83	0,58	0,24	98	2,62	1,39
Δ4 4%	13,25	3,27	2,25	42,85	1,26	1,04	0,61	0,24	101,01	2,4	1,45
Δ4 4%	13,36	3,31	2,25	43,09	1,23	1,04	0,61	0,24	100,7	2,4	1,47
Δ4 4%	12,99	3,08	2,24	43,3	1,23	1	0,58	0,23	104,4	2,44	1,37
Δ4 5%	13,68	3,47	2,29	42,71	1,24	1,09	0,65	0,26	97,35	2,38	1,52
Δ5 5%	13,37	3,19	2,02	42,81	1,23	1,29	0,55	0,24	100,5	2,57	1,58
Δ5 5%	13,46	3,27	2,09	42,57	1,23	1,25	0,59	0,25	99	2,51	1,52
Δ5 5%	13,34	3,34	2,05	42,46	1,22	1,25	0,61	0,24	99,62	2,48	1,63
Δ5 5%	13,61	3,46	2,09	42,14	1,21	1,3	0,64	0,25	96,8	2,45	1,66

Πίνακας 3 – Ορυκτολογικές συστάσεις των δοκιμών κλίνκερ

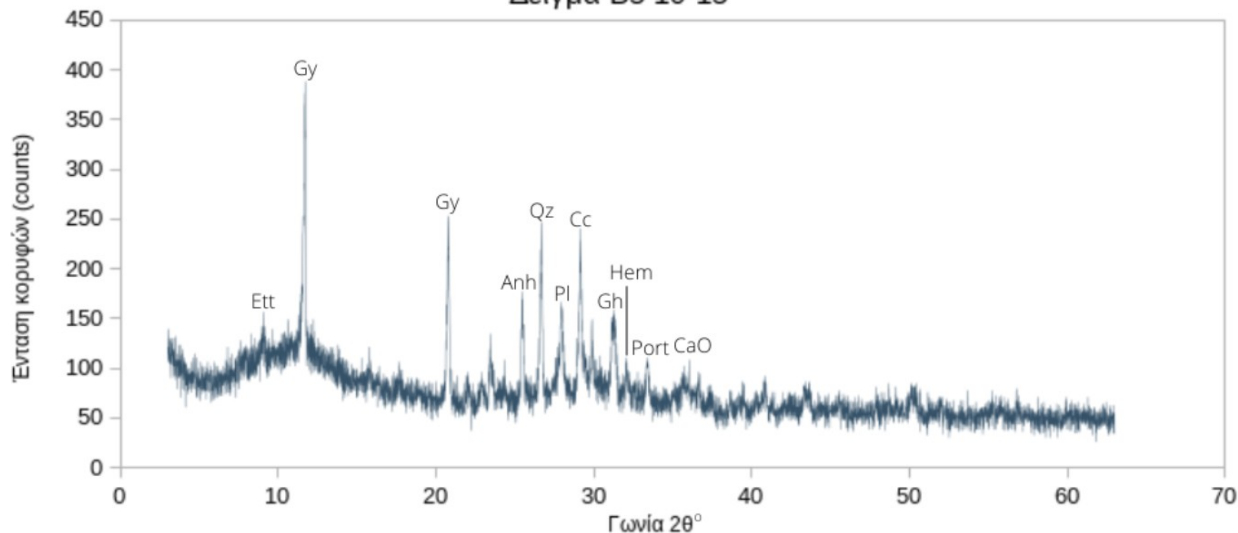
	C3S M1	C3S M3	C2S beta	C2S alpha	C2S alpha H	C3A cubic	C3A ortho- rhom- bic	C3A mono- clinic	C4AF	Port	Lime	Peri- clase	Qtz
Δ1 – 2%	32,1	30,3	6,4	1,5	5,1	0,7	0,1	5,8	13,1	0,4	2,3	0,4	2,0
Δ1 – 3%	34,0	26,1	10,0	1,2	5,7	1,0	0,1	4,8	14,5	0,3	1,8	0,4	0,1
Δ1 – 4%	32,9	30,7	7,0	1,0	4,7	0,8	0,3	5,9	13,2	0,4	2,6	0,4	0,1
Δ1 – 5%	20,5	44,8	3,8	0,5	7,3	1,3	0,1	6,7	13,5	1,1	0,0	0,4	0,0
Δ2 – 2%	19,6	48,1	2,7	0,2	6,2	0,6	0,1	6,3	14,2	1,3	0,2	0,4	0,1
Δ2 – 3%	25,2	31,0	17,7	-	-	3,3	6,6	-	10,6	0,6	4,3	0,4	0,2
Δ2 – 4%	15,7	48,7	7,2	0,6	4,9	1,6	0,1	5,1	14,4	1,3	0,0	0,4	0,1
Δ2 – 5%	21,4	43,4	5,6	0,5	6,0	0,9	0,4	5,8	13,8	0,8	1,0	0,4	0,1
Δ3 – 2%	18,6	46,2	3,7	1,2	7,9	0,6	0,9	5,4	13,6	0,9	0,3	0,4	0,1
Δ3 – 3%	24,8	42,7	15,3	-	-	2,9	6,2	-	11,4	0,6	5,4	0,5	0,2
Δ3 – 4%	18,4	46,7	3,4	0,6	7,3	0,5	0,2	6,3	14,4	1,4	0,2	0,4	0,1
Δ3 – 5%	18,1	44,4	5,6	0,5	9,2	1,1	0,0	6,2	13,5	0,8	0,1	0,4	0,1
Δ4 – 2%	33,4	29	7,2	1,4	5	0,8	0,0	5,8	13,3	0,6	2,0	0,4	1,0
Δ4 – 3%	28,2	32	11,1	-	-	2,6	4,0	-	17,4	2,7	1,5	0,4	0,07
Δ4 – 4%	28,7	27,0	18,3	-	-	2,5	2,7	-	16,7	0,6	3,2	0,4	1,0
Δ4 – 5%	31,8	30,6	9,4	1,0	4,9	1,7	0,1	4,6	13,8	0,4	1,2	0,4	0,1

Περιθλασιογράμματα – αποτελέσματα ανάλυσης XRD των δειγμάτων ιπτάμενης τέφρας. Σημειώνονται οι κύριες κορυφές των ορυκτών που βρέθηκαν σε κάθε δείγμα. Ett: Ετρινγκίτης, Pl: Πλαγιόκλαστο – αλβίτης, Gy: Γύψος, Qz: Χαλαζίας, Cc: Ασβεστίτης, Lime: Άσβεστος, Hem: Αιματίτης, Anh: Ανυδρίτης, Gh: Γελενίτης, Mu: Μοσχοβίτης, Port: Πορτλανδίτης.

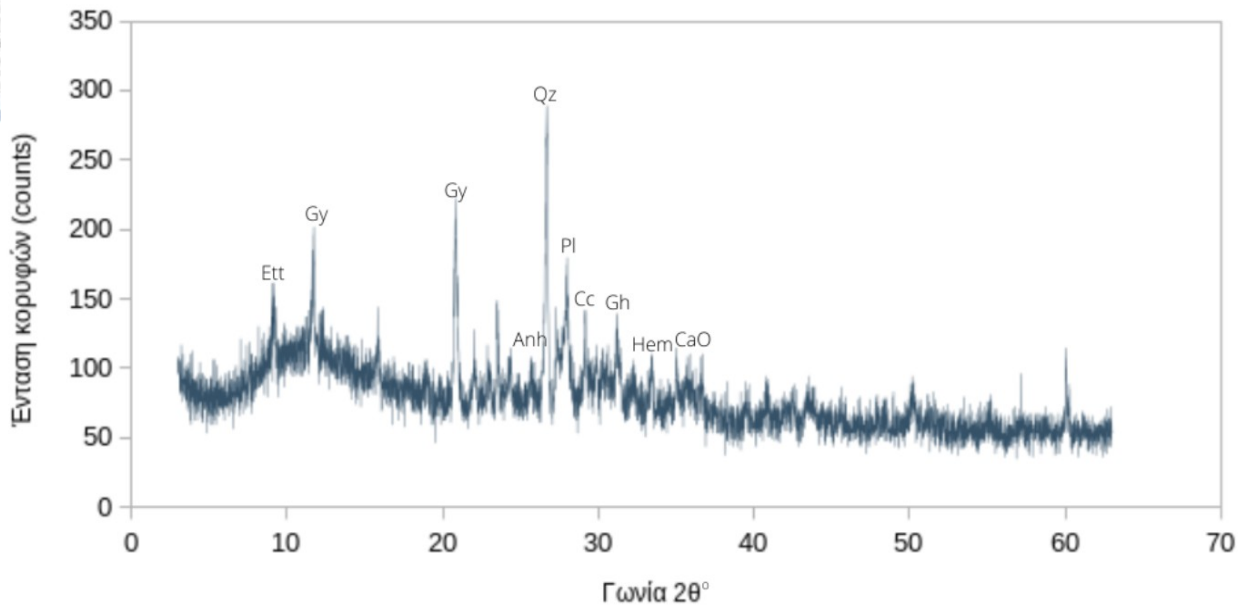
Δείγμα A6 5-10



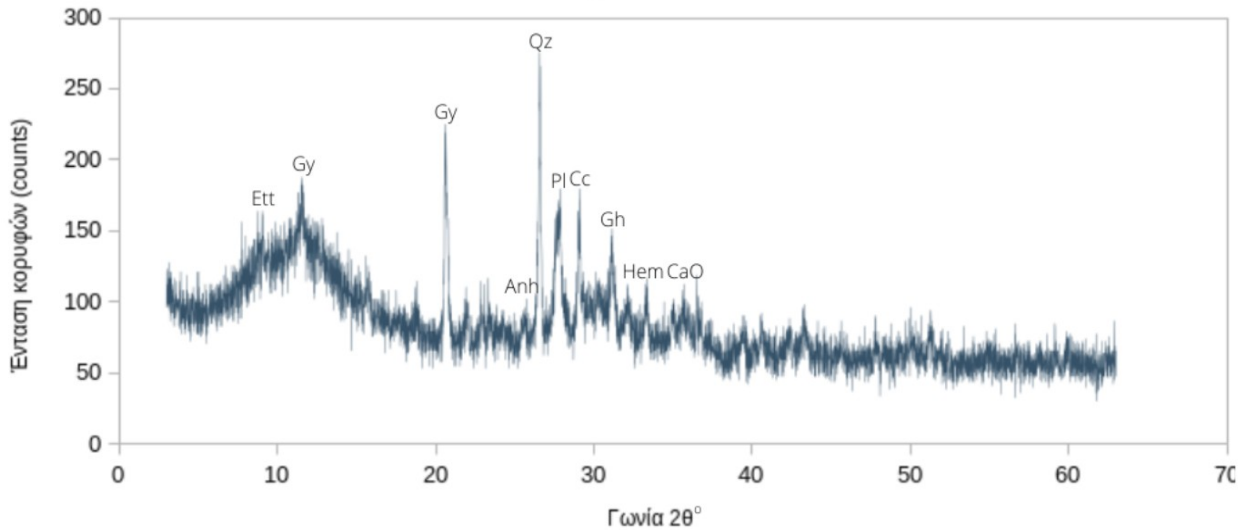
Δείγμα B5 10-15



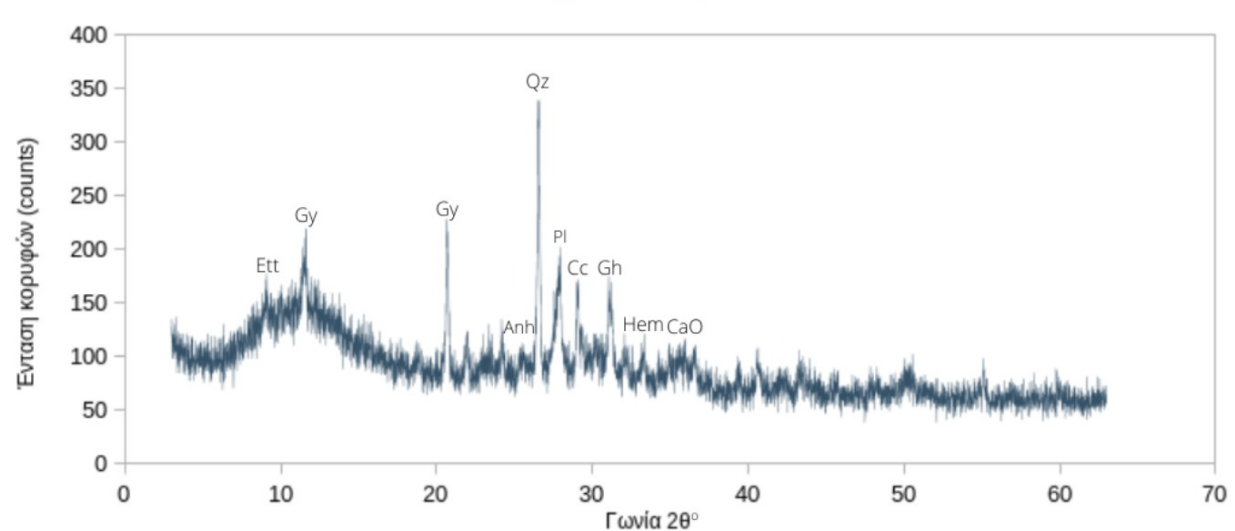
Δείγμα Γ2 0-5



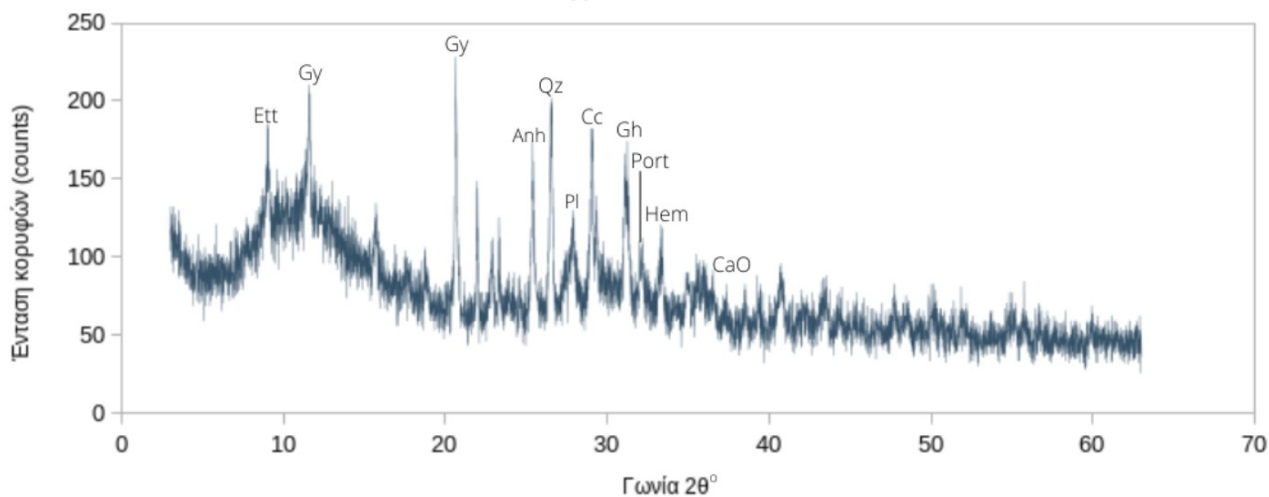
Δείγμα Γ4 0-5



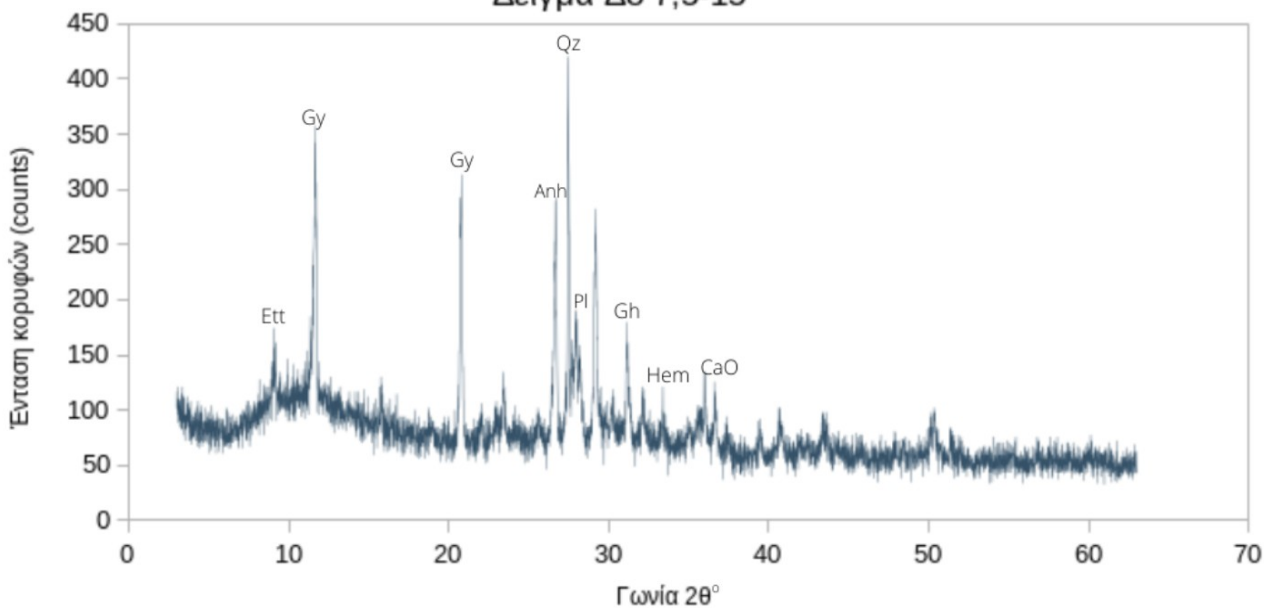
Δείγμα Γ5 0-7,5



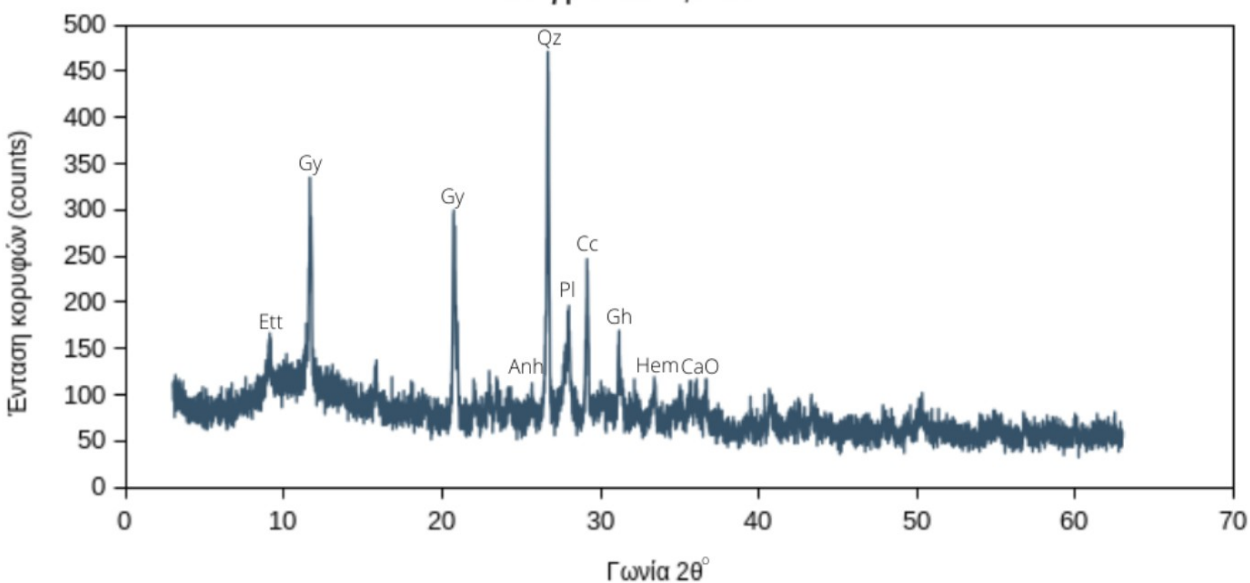
Δείγμα Δ1 0-7,5



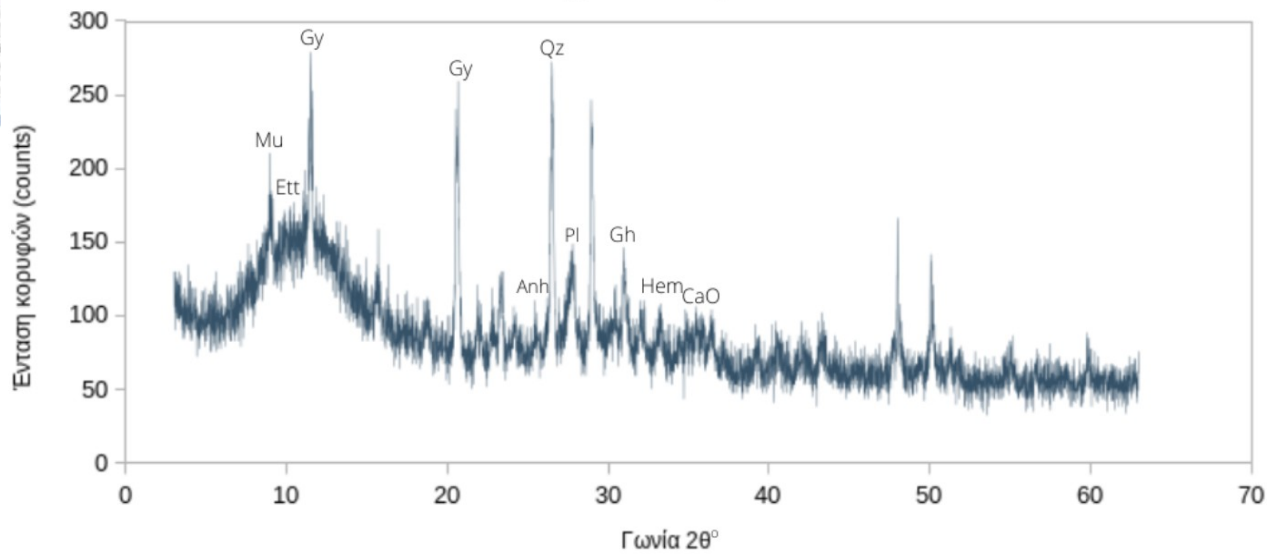
Δείγμα Δ8 7,5-15



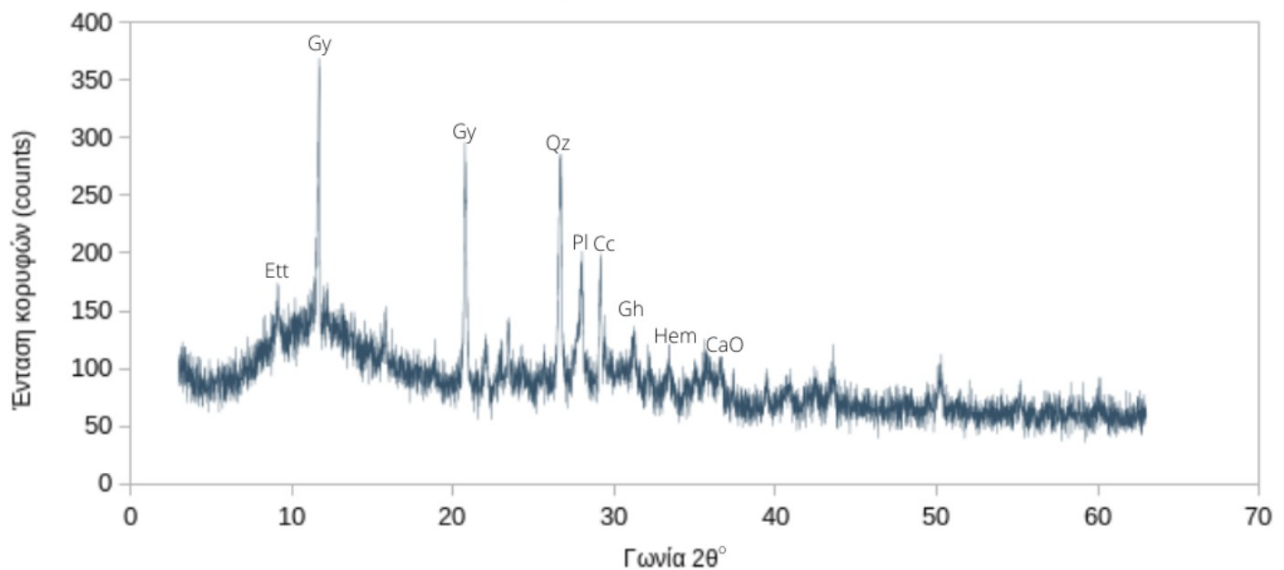
Δείγμα E1 7,5-15



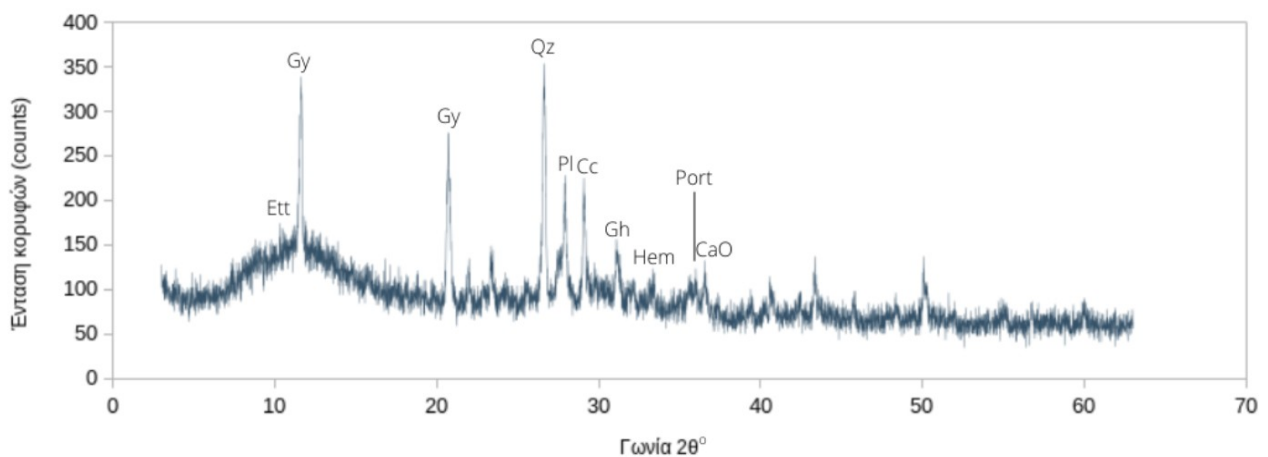
Δείγμα E2 0-7,5



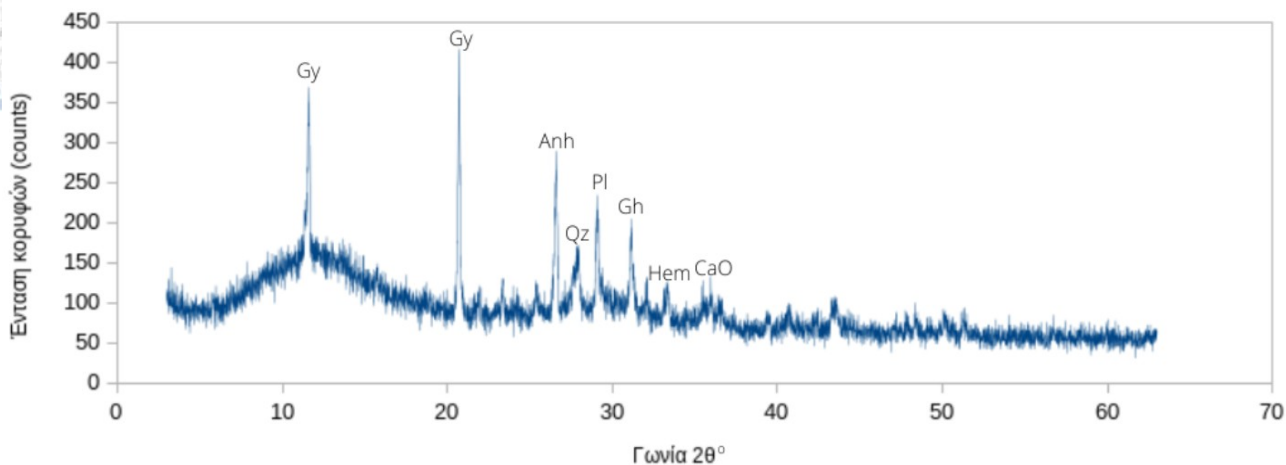
Δείγμα E7 7,5-15



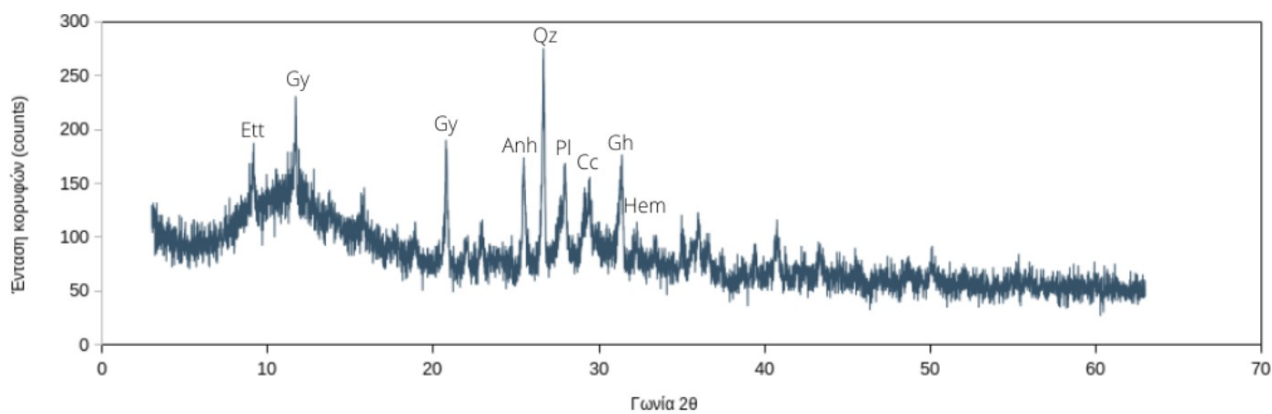
Δείγμα Δ1



Δείγμα Δ2



Δείγμα Δ3



Δείγμα Δ4

