

**ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΠΕΛΟΠΟΝΝΗΣΟΥ  
ΣΧΟΛΗ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΚΩΝ ΕΦΑΡΜΟΓΩΝ  
ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΟΛΟΓΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ Τ.Ε.**

**ΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ**

**Τεχνολογία Τσιμέντου -Τεχνικές  
Εξοικονόμησης Ενέργειας και Υλικού**



**ΣΑΝΔΡΑΒΕΛΗΣ ΑΘΑΝΑΣΙΟΣ Α.Μ. 6343  
ΕΠΟΠΤΕΥΩΝ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ Δρ. ΑΝΔΡΕΑΣ ΒΟΥΡΟΣ**

**ΠΑΤΡΑ  
ΣΕΠΤΕΜΒΡΙΟΣ 2021**





## Πίνακας περιεχομένων

<b>ΠΡΟΛΟΓΟΣ</b> .....	8
Ο σπουδαστής.....	9
Υπογραφή.....	9
<b>ΠΕΡΙΛΗΨΗ</b> .....	10
1 Παραγωγή Τσιμέντου.....	11
1.1 Ορισμός του Τσιμέντου.....	11
1.2 Τύποι Τσιμέντου κατά το Ευρωπαϊκό Πρότυπο [13].....	12
1.3 Τύποι Τσιμέντου κατά το Αμερικάνικο Πρότυπο ASTM [3].....	15
1.4 Διαδικασία Παραγωγής Τσιμέντου.....	17
1.5 Πρώτες Ύλες και Ιδιότητες.....	18
1.6 Λατόμευση των Πρώτων Υλών.....	19
1.7 Θραύση – Προμογενοποίηση – Ομογενοποίηση- Άλεση Πρώτων Υλών.....	21
1.8 Έψηση των ομογενοποιημένων πρώτων υλών.....	29
1.8.1 Τεχνολογία της εψήσεως.....	29
1.8.2 Ο ρόλος των πτητικών ενώσεων και του SO <sub>2</sub> στην έψηση.....	33
1.8.3 Τρόποι ελάττωσης των αλκαλίων.....	34
1.9 Ψύξη κλίνκερ και είδη ψυκτών.....	34
1.10 Φυσικοχημικές Φάσεις Φαρίνας-Κλίνκερ κατά την έψηση.....	37
1.10.1 Φάσεις κλίνκερ κατά την έψηση.....	37
1.10.2 Θερμοκρασιακές ζώνες και οι βασικές μεταβολές κατά την έψηση.....	38
1.10.3 Ιδιότητες των διαφόρων φάσεων στο κλίνκερ.....	40
1.10.4 Μηχανισμοί στα διάφορα στάδια κατά την έψηση.....	44
1.11 Περιγραφή Ενυδάτωσης των Φάσεων του Κλίνκερ.....	45
1.12 Φάσεις Ενυδάτωσης του τσιμέντου Portland.....	49
1.12.1 Ενυδάτωση του τσιμέντου Portland.....	49
1.12.2 Η Θερμότητα της Ενυδάτωσης.....	51
1.13 Η άλεση του τσιμέντου.....	52
2 Υπολογιστικό Μοντέλο και Εξισώσεις Bogue.....	55
2.1 Εισαγωγή.....	55
2.2 Χρήση των Γραμμικών Εξισώσεων για τον Προσδιορισμό της Σύνθεσης των Πρώτων Υλών[3].....	55
2.3 Εξισώσεις Bogue[3].....	62
2.4 Μέθοδος Powell – Εναλλακτική Μέθοδος Επίτευξης Αναλογίας των Πρώτων Υλών [3].	63
2.5 Συνοπτική Περιγραφή των Ακτινοδιαγνωστικών Μεθόδων Ελέγχου.....	64
2.5.1 Μονάδα Φασματοκοπίας Φθορισμού Ακτίνων - X (XRF) [16].....	64
2.5.2 Μονάδα Περίθλασης Ακτίνων - X (XRD) κόνεως [17].....	65
3 Ανακυκλοφορία Υλικών και Εξοικονόμηση Πρώτων Υλών από Οικοδομικά Απορρίμματα.....	66
3.1 Ανακυκλοφορία υλών μέσω των Διαχωριστών[26].....	66
3.2 Συλλογή των Κονίων από τις Διεργασίες της Παραγωγής[14][8].....	69
3.3 Οικοδομικά Απορρίμματα στην Παραγωγή Τσιμέντου[27].....	73
4 Χρήση της Θερμότητας των Αερίων του Κλιβάνου για Παραγωγή Ηλεκτρικής Ενέργειας.....	74
4.1 Εισαγωγή.....	74
4.2 Περιγραφή Συστήματος Διανομής Ατμού – Βασικές Αρχές Λειτουργίας.....	76
4.3 Κύκλος Rankine.....	77
4.3.1 Περιγραφή Κύκλου Rankine.....	77
4.3.2 Τρόποι Βελτίωσης του Κύκλου Rankine.....	79
5 Εναλλακτικά Καύσιμα και Εξοικονόμηση Ηλεκτρικής Ενέργειας.....	89
5.1.1 Οφέλη Εναλλακτικών Καυσίμων[12][23].....	89
5.1.2 Μειονεκτήματα Εναλλακτικών Καυσίμων.....	90



5.1.3	Θερμογόνος Δύναμη Εναλλακτικών Καυσίμων.....	91
5.2.2	Ηλεκτρικοί Κινητήρες[4].....	96
5.2.3	Μείωση Κατανάλωσης Ηλεκτρικής Ενέργειας για τον Φωτισμό.....	97
5.2.4	Διόρθωση Συντελεστή Ισχύος (cosφ). ....	97
6	Αναφορές.....	99

Εικόνα 1: Πρώτες ύλες, ενδιάμεσα πρόσθετα και τελικό προϊόν κατά την διαδικασία παραγωγής τσιμέντου. [29]	11
Εικόνα 2: Ισοζύγιο πρώτων υλών και προϊόντων για την παραγωγή 1kg τσιμέντου. [30]	14
Εικόνα 3: Σχηματική αναπαράσταση παραγωγικής διαδικασίας τσιμέντου [30]	18
Εικόνα 4: Σχηματική αναπαράσταση των απαραίτητων εργασιών σε ένα λατομείο αδρανών υλικών. [31]	21
Εικόνα 5: Θραυστήρας με σιαγόνες. [32]	22
Εικόνα 6: Κωνικός θραυστήρας. [33]	22
Εικόνα 7: Σφυροθραυστήρας. [34]	23
Εικόνα 8: Θραυστήρας με 2 κυλίνδρους αντίθετης φοράς [35]	23
Εικόνα 9: Αποθήτης και παραλήπτης αδρανών υλικών [36]	24
Εικόνα 10: Μέθοδος απόθεσης Chevron. [36]	25
Εικόνα 11: Μέθοδος απόθεσης Windrow. [37]	25
Εικόνα 12: Μέθοδος απόθεσης ConeShell [36]	25
Εικόνα 13: Μέθοδος κυκλικής απόθεσης Chevron. [36]	26
Εικόνα 14: Κάθετος μύλος [38]	27
Εικόνα 15: Άλεση με αλεστικά σε οριζόντιο μύλο. [10]	28
Εικόνα 16: Συμβατικό κύκλωμα λειοτρίβησης για την παραγωγή τσιμέντου. (Περιγραφή κλειστού κυκλώματος άλεσης). [39]	28
Εικόνα 17: Τομή περιστροφικής καμίνου. [4]	30
Εικόνα 18: Σύστημα 4 κυκλώνων και ο τρόπος λειτουργίας του. [40]	31
Εικόνα 19: Προασβεστοποίηση « air- separate precalciner [41]».	32
Εικόνα 20: Σχηματική αναπαράσταση του συστήματος LEPOL [42]	33
Εικόνα 21: Σχηματική αναπαράσταση κίνησης αέρα και κλίνκερ [4]	35
Εικόνα 22: Τοπική διάταξη ψύκτη κλίνκερ [43]	36
Εικόνα 23: Cross-bar cooler από την εταιρία FLSmidth [44]	36
Εικόνα 24: Bucket Grate Coolers και Reciprocating Grate Coolers [45]	36
Εικόνα 25: Περιστροφικός ή πλανητικός ψύκτης κλίνκερ [46]	37
Εικόνα 26: Οι χημικές διεργασίες και οι ζώνες θερμοκρασίας στην έψηση κατά μήκος του κλιβάνου [47]	38
Εικόνα 27: Μετασχηματισμοί από την προθέρμανση έως την υγρή φάση [48]	39
Εικόνα 28: Φάσεις κλίνκερ σε περιστροφικό κλίβανο με προασβεστοποιητή σε συνάρτηση με τον χρόνο και τις θερμικές ζώνες [49]	40
Εικόνα 29: Σταθερότητα της κάθε μορφής του $C_2S$ [14]	41
Εικόνα 30: Κρυσταλλική δομή κάθε μορφής του $C_2S$ [14]	41
Εικόνα 31: Μηχανισμός Φίλτρασης αέρα [18]	46
Εικόνα 32: Αριστερά συναρτήσει του χρόνου ενυδάτωσης η θερμότητα που εκλύεται του $C_3S$ . Δεξιά διάγραμμα με δεδομένα $S_b = 300-500m^2/kg$ , $w/c = 0.5 - 0.7$ σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, η πορεία ενυδάτωσης του αλίτη [18]	47
Εικόνα 33: παρατήρηση σχηματισμού σύνθεσης του αλίτη στην φάση της ενυδάτωσης στο μικροσκόπιο όπου : a) ημέρα 1 <sup>η</sup> , b) ημέρα 3 <sup>η</sup> , c) ημέρα 7 <sup>η</sup> , d) ημέρα 14 <sup>η</sup> , e) ημέρα 28 <sup>η</sup> , f) ημέρα 180 <sup>η</sup> , g) ημέρα 365 <sup>η</sup> , h) η (g) σε μεγέθυνση. [15]	48
Εικόνα 34: Στην περίπτωση (a) τα βελάκια υποδεικνύουν το σύνορο μεταξύ inner και outer product. Οι περιπτώσεις (b) μεγέθυνση της περιοχής outer product και (c) μεγέθυνση της περιοχής inner product. Η εικόνα προέρχεται από παρατήρηση μέσω μικροσκοπίου και αφορά πάστα με $W/C = 0,4$ στους 20°C 8 ετών [19]	51
Εικόνα 35: Διάγραμμα τιμών θερμότητας ενυδάτωσης συναρτήσει χρόνου ενυδάτωσης [18]	52
Εικόνα 36: Μέτρηση της κοκκομετρίας με την μέθοδο ALPINE από συσκευή της εταιρίας Hokosawa [50]	54
Εικόνα 37: Μέτρηση της ειδικής επιφάνειας κατά ASTM από συσκευές της εταιρίας Toni Technik (Η αριστερή συσκευή είναι χειροκίνητη και η δεξιά ηλεκτρονικά αυτοματοποιημένη) [51]	54
Εικόνα 38: Πλήρως αυτοματοποιημένος δειγματολήπτης από την εταιρία POLYSIUS. (Τιτάν, Εργοστάσιο Δρεπάνου) [8]	60



Εικόνα 39: Ακτινοδιαγνωστικές μέθοδοι. Αριστερά ανάλυση με την μέθοδο XRF από την εταιρία THERMO και δεξιά ανάλυση με την μέθοδο XRD από την εταιρία SIEMENS. (Τιτάν, Εργοστάσιο Δρεπάνου) [8].....	60
Εικόνα 40: Το υπολογιστικό περιβάλλον του αυτοματοποιημένου δειγματολήπτη POLAB [8].....	61
Εικόνα 41: Η κεντρικά σελίδα ελέγχου δοσολογιών του υπολογιστικού συστήματος από την εταιρία Polysius (Polab). Στην εικόνα αποτυπώνονται οι μύλοι άλεσης, οι ζυγοί που ελέγχουν την τροφοδοσία από το κάθε υλικό, ο στόχος και δεξιά κάτω η τελική σύσταση των γεμάτων σιλό φαρίνας.. (Τιτάν, Εργοστάσιο Δρεπάνου) [8] .....	61
Εικόνα 42: Αρχή λειτουργίας της μεθόδου και η τυπική διάταξη φασματοσκοπίας XRF [52] .....	65
Εικόνα 43: Γεωμετρία περίθλασης ακτίνων X από επίπεδο δείγμα [53].....	66
Εικόνα 45: Διαχωριστής 1 <sup>ης</sup> γενιάς με ελκυσμό. [54] .....	68
Εικόνα 46: Παγίδευση σκόνης σε "πλεγμένο ύφασμα" – Μικροσκοπικά και τεράστια συστήματα [54]. ..	68
Εικόνα 47: Διαχωριστής 3 <sup>ης</sup> γενιάς [54]. .....	69
Εικόνα 48: Σχηματική περιγραφή Σακκοφίλτρου με αντιστροφή ροής αέρα [55]. .....	71
Εικόνα 49: Περιγραφή διάταξης H/Φ [56].....	72
Εικόνα 50: Αρχή λειτουργίας κυκλώνα κατακράτησης σκόνης [58].....	72
Εικόνα 51: Αποτύπωση των κορυφών για κάθε δείγμα, για την εκτίμηση της σύστασης αυτών. [59] .....	73
Εικόνα 52: Διάγραμμα κορεσμού νερού και οργανικών μέσων [22].....	75
Εικόνα 53: Διάγραμμα θερμοδυναμικών κύκλων νερού και οργανικών μέσων [22]. .....	75
Εικόνα 54: Τυπικό σχεδιάγραμμα παραγωγής και διανομής ατμού [21].....	76
Εικόνα 55: Σχεδιάγραμμα κύκλου Rankine και δεξιά το διάγραμμα του ιδανικού κύκλου Rankine[20]. ..	77
Εικόνα 56: Διάγραμμα μείωσης πίεσης στον συμπυκνωτή[20]. .....	79
Εικόνα 59: Διάγραμμα αύξησης θερμοκρασίας του υπέρθερμου ατμού [20]. .....	80
Εικόνα 58: Διάγραμμα αύξησης πίεσης στην HRSG [20].....	80
Εικόνα 59: Διάγραμμα κύκλου Rankine με αναθέρμανση [20]. .....	81
Εικόνα 60: Διάγραμμα υπερκρίσιμου κύκλου Rankine [20]. .....	81
Εικόνα 61: Διάγραμμα υπερκρίσιμου κύκλου Rankine με αναθέρμανση [20] .....	82
Εικόνα 62: Διάγραμμα υπερκρίσιμου κύκλου Rankine με διπλή αναθέρμανση [20]. .....	82
Εικόνα 63: Διάγραμμα υπερκρίσιμου κύκλου Rankine με διπλή αναθέρμανση [20]. .....	83
Εικόνα 66: Διάγραμμα υπερκρίσιμου κύκλου Rankine με διπλή αναθέρμανση και τρεις απομαστεύσεις [20].....	83
Εικόνα 65: Σχηματική περιγραφή του Συστήματος παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας με εφαρμογή του κύκλου Rankine στην βιομηχανία τσιμέντου [22] .....	84
Εικόνα 68: Βιομηχανία Τσιμέντου στο Rohrdorf της Γερμανίας με ανάκτηση θερμότητας των αερίων για παραγωγή ηλεκτρικής. [60] .....	85
Εικόνα 69: Ο σταθμός παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας από την Heidelberger Zement AG στο Lengfurt της Γερμανίας [22]. .....	85
Εικόνα 68: Σχηματική περιγραφή του βέλτιστου κύκλου Rankine [22]. .....	87
Εικόνα 69: Διάγραμμα T-S μεταβολών [22]. .....	88
[22].....	88
Εικόνα 71: Διάγραμμα T-Q των θερμών αερίων από την ψύξη του κλίνκερ [22]. .....	88
Εικόνα 71: Τεμαχισμένα ελαστικά με μέγεθος 5cm·5cm κατάλληλα για καύση σε κλιβάνους τσιμέντου από την εταιρία UNIREC [61].....	92
Εικόνα 72: RDF από την εταιρία Limited Company (Ltd./Pvt.Ltd.) με κατάλληλη επεξεργασία σε μορφή pellets για καύση σε κλιβάνους [62]. .....	93
Εικόνα 73: Σχηματική αποτύπωση της Αρχής Διατήρησης Ενέργειας της Βιομάζας [63].....	94
Εικόνα 74: Αγροτικά πλαστικά απόβλητα (APW ) [64]. .....	95
Εικόνα 75: Σύστημα άλεσης με κυλινδρόπρεσσα και μύλο άλεσης από την FLSMIDTH [65].....	96





## ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Οι βιομηχανίες που δραστηριοποιούνται στον ελληνικό χώρο με τον όρο «Βαριά Βιομηχανία», κατά κύριο λόγο έχουν να κάνουν με την εξόρυξη και την παραγωγή τσιμέντου. Στην παρούσα πτυχιακή εργασία θα ασχοληθώ με την παραγωγή του τσιμέντου.

Το τσιμέντο σήμερα αποτελεί το ευρύτερα χρησιμοποιούμενο υλικό στη δομική βιομηχανία και ανήκει στην κατηγορία των υδραυλικών υλικών. Αυτό συμβαίνει λόγω της ιδιότητας του να αντιδρά με το νερό και να δημιουργεί ισχυρές κρυσταλλικές ενώσεις οξειδίων του πυριτίου, του ασβεστίου και του αργιλίου ανθεκτικές στο νερό, οι οποίες του προσδίδουν τις συνδετικές του ιδιότητες.

Το τσιμέντο είναι συνυφασμένο με το σκυρόδεμα στο μυαλό του κάθε ατόμου, όμως είναι δύο διαφορετικές έννοιες. Το σκυρόδεμα αποτελείται από ένα ομογενοποιημένο μείγμα ελεγχόμενων αναλογιών από τσιμέντο σε σκόνη, νερό, άμμο και σκύρα, φυσικής ή τεχνητής προέλευσης.

Για την τελική μορφή 1 τόνου παραγόμενου τσιμέντου χρειάζονται περίπου 1.6 – 1.65 τόνοι πρώτων υλών, όπου το 75% είναι τα ασβεστολιθικά πετρώματα και το υπόλοιπο 25% το αποτελούν τα μη ασβεστολιθικά πετρώματα όπως τα αργιλοπυριτικά, χαλαζιακή άμμος, βωξίτες, ποζολάνες κλπ. Η ετήσια ελληνική παραγωγή τσιμέντου ανέρχεται περίπου στους 16.000.000 τόνους περίπου. Με έναν πρόχειρο υπολογισμό για τους 16.000.000 τόνους τσιμέντου απαιτούνται  $0,75 \times 1,65 \times 16 \text{ τόνοι} = 19800000$  τόνους ασβεστολιθικών πετρωμάτων και περίπου 6500000 τόνους των μη ασβεστολιθικών πετρωμάτων.

Για την έψηση των πρώτων υλών σε κλίνκερ είναι σημαντικός και ο υπολογισμός της καύσιμης ύλης. Η ενέργεια που απαιτείται κατά την παραγωγή κλίνκερ είναι 3350 – 4200 MJ/kg. Ανάλογα με την τιμή του, η συμμετοχή του καυσίμου στην διαμόρφωση του κόστους είναι περίπου 30%. Στην πορεία των ετών η τσιμεντοβιομηχανία κατέληξε να χρησιμοποιεί ως καύσιμο κατά κύριο λόγο τον άνθρακα και τον πετρελαϊκό οπτάνθρακα.

Στα πλαίσια της πτυχιακής εργασίας γίνεται η ανάλυση της τεχνολογίας του τσιμέντου και η διατύπωση των μαθηματικών τύπων, που χρησιμοποιούνται για τον υπολογισμό των συστατικών που απαιτούνται. Εφόσον για την παραγωγή του χρησιμοποιούνται μεγάλα ποσά θερμότητας και ηλεκτρικής ενέργειας, θα γίνει αναφορά τρόπων εκμετάλλευσης της παραγόμενης θερμότητας, ανακυκλοφορία καυσαερίων για την προθέρμανση των πρώτων υλών, και υλικού που συλλέγεται από διάφορα είδη φίλτρων κατά την διαδικασία παραγωγής του τσιμέντου. Επίσης θα γίνει αναφορά στα εναλλακτικά καύσιμα για την διαδικασία έψησης στους περιστροφικούς κλιβάνους και τρόποι εξοικονόμησης ηλεκτρικής ενέργειας.

Από τη θέση αυτή θα ήθελα να εκφράσω τις θερμότερες ευχαριστίες μου στον Επιβλέποντα Δρ. Ανδρέα Βούρο, για τις πολύτιμες συμβουλές του και την αμέριστη συμπαράστασή του κατά την διεξαγωγή της παρούσας εργασίας. Τον ευχαριστώ για την πολύτιμη βοήθεια και καθοδήγηση που μου προσέφερε για την πραγματοποίηση της εργασίας.

Επίσης θα ήθελα να ευχαριστήσω την οικογένειά μου για την υπομονή και στήριξη που μου παρέιχαν κατά τη διάρκεια εκπόνησης της πτυχιακής εργασίας αλλά και συνολικά κατά τη διάρκεια των σπουδών μου.





**Υπεύθυνη Δήλωση Σπουδαστή:** Ο κάτωθι υπογεγραμμένος σπουδαστής έχω επίγνωση των συνεπειών του Νόμου περί λογοκλοπής και δηλώνω υπεύθυνα ότι είμαι συγγραφέας αυτής της Πτυχιακής Εργασίας, έχω δε αναφέρει στην Βιβλιογραφία μου όλες τις πηγές τις οποίες χρησιμοποίησα και έλαβα ιδέες ή δεδομένα. Δηλώνω επίσης ότι, οποιοδήποτε στοιχείο ή κείμενο το οποίο έχω ενσωματώσει στην εργασία μου προερχόμενο από Βιβλία ή άλλες εργασίες ή το διαδίκτυο, γραμμένο ακριβώς ή παραφρασμένο, το έχω πλήρως αναγνωρίσει ως πνευματικό έργο άλλου συγγραφέα και έχω αναφέρει ανελλιπώς το όνομά του και την πηγή προέλευσης.

Ο σπουδαστής  
(Ονοματεπώνυμο)

.....

Υπογραφή



## ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η παρούσα πτυχιακή εργασία αναφέρεται στο μεγαλύτερο μέρος της στις διάφορες διαδικασίες της παραγωγής από την εξόρυξη έως την άλεση του τελικού προϊόντος και με τους τρόπους ανάκτησης της θερμικής ενέργειας.

Στο πρώτο κεφάλαιο γίνεται αρχικά μια μικρή περιγραφή της παραγωγής τσιμέντου. Έπειτα γίνεται παράθεση της προτύπων, των συστατικών που χρησιμοποιούνται, η εξόρυξη, η προομογενοποίηση, η διαδικασία της ομογενοποίησης, οι μηχανισμοί της έψησης, οι ιδιότητες των συστατικών του κλίνκερ και οι ιδιότητες ενυδάτωσης του.

Στο δεύτερο κεφάλαιο αναφέρονται οι τρόποι προσέγγισης των πιθανών ιδιοτήτων του κλίνκερ με την μέθοδο των εξισώσεων Bogue και η ρύθμιση των αναλογιών των πρώτων υλών με εφαρμογή αλγορίθμου και του συστήματος των γραμμικών εξισώσεων, της εναλλακτικής μεθόδου σε περίπτωση αστοχίας του αλγόριθμου και συνοπτική αναφορά στις ακτινοδιαγνωστικές μεθόδους.

Στο τρίτο κεφάλαιο περιγράφονται οι τύποι των διαχωριστών, έπειτα η συλλογή της σκόνης των υλικών από την αποκονίωση και ανακυκλοφορίας τους στο σύστημα και εξοικονόμηση υλών από ανακυκλωμένα οικοδομικά υλικά.

Στο τέταρτο κεφάλαιο γίνεται προσέγγιση τις απορριπτόμενης θερμικής ενέργειας, περιγραφή του συστήματος διανομής ατμού, του κύκλου Rankine και των βελτιώσεων του κύκλου, το προτεινόμενο σύστημα που μπορεί να εφαρμοστεί στην βιομηχανία τσιμέντου, το τελικό σύστημα με τις αντίστοιχες βελτιώσεις και μια σύντομη αναφορά για την ανάκτηση της θερμότητας για θέρμανση νερού.

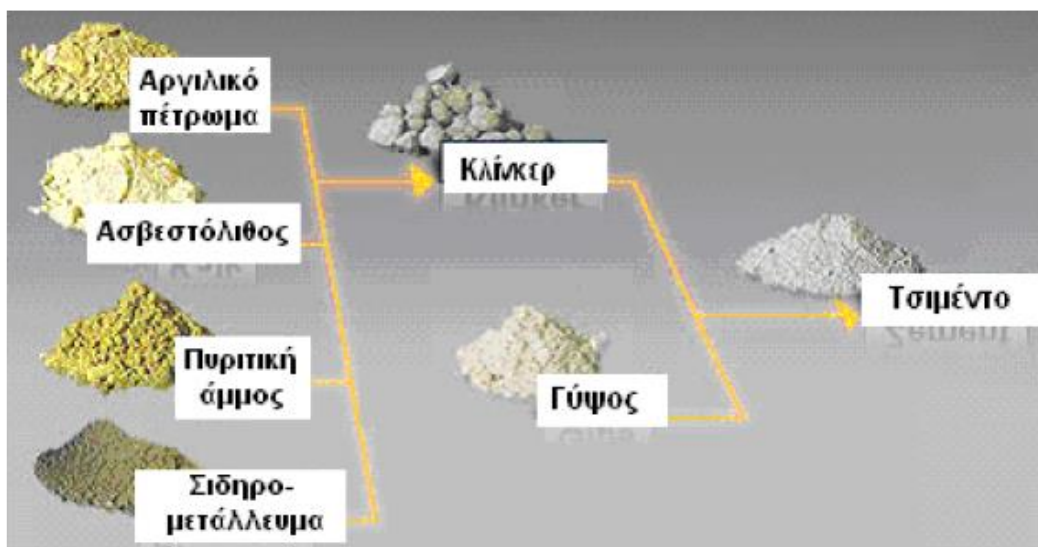
Τέλος στο πέμπτο κεφάλαιο αναφέρονται τα οφέλη των εναλλακτικών καυσίμων, τα μειονεκτήματα, τα είδη με την αντίστοιχη περιγραφή τους και η θερμογόνοσ τους. Έπειτα γίνεται αναφορά στους τρόπους εξοικονόμησης ενέργειας.



# 1 Παραγωγή Τσιμέντου.

## 1.1 Ορισμός του Τσιμέντου.

Το τσιμέντο είναι μια υδραυλική κονία, δηλαδή μία λεπτά αλεσμένη σκόνη ορυκτών, η οποία παράγεται κατά την διαδικασία της έψησης ενός μίγματος ασβεστόλιθου, αργίλου, χαλαζιακών πετρωμάτων, σιδηρομεταλλεύματος, βωξίτη σε θερμοκρασία 1450°C. Το τελικό προϊόν της διαδικασίας είναι το κλίνκερ, το βασικό συστατικό του τσιμέντου. Το κλίνκερ αλέθεται μαζί με γύψο και άλλα πρόσθετα για την παραγωγή του τσιμέντου. Κατά την ανάμιξη με νερό, το τσιμέντο λειτουργεί ως συνδετικό μέσο, έτσι συγκρατούνται η άμμος και τα αδρανή υλικά στο σκυρόδεμα. Το τσιμέντο πήζει τόσο στον αέρα όσο και κάτω από το νερό. Έχει τυποποιημένα χαρακτηριστικά, ώστε να επιτευχθεί η απαιτούμενη σταθερότητα, αξιοπιστία και ευκολία κατά την εφαρμογή. Με βάση την επιθυμητή εφαρμογή, απαιτούνται διαφορετικοί τύποι τσιμέντου, καθένας με συγκεκριμένη σύνθεση. Η κύρια τροποποίηση στα χαρακτηριστικά του τσιμέντου είναι δυνατό να πραγματοποιηθεί με τη χρήση προσθέτων. Υπάρχουν πολλών ειδών (τύποι) τσιμέντα, με συνηθέστερο αυτό που καλείται κοινό τσιμέντο Πόρτλαντ.



*Εικόνα 1: Πρώτες ύλες, ενδιάμεσα πρόσθετα και τελικό προϊόν κατά την διαδικασία παραγωγής τσιμέντου. [29]*

Για να βρίσκεται το τσιμέντο μέσα σε ορισμένα πλαίσια, θα πρέπει το παραγόμενο προϊόν της έψησης, το κλίνκερ, να έχει τις επιθυμητές ιδιότητες. Το μείγμα των πρώτων υλών, πρέπει να έχει την επιθυμητή χημική σύσταση. Στον πίνακα 1 αναγράφονται οι οριακές τιμές της χημικής σύνθεσης των μειγμάτων προς παραγωγή κλίνκερ.

**Πίνακας 1.** Τιμές μειγμάτων για την παραγωγή του τσιμέντου

Οξείδιο	Οριακές Τιμές %	Μέση Σύνθεση%
CaO	60-69	65
SiO <sub>2</sub>	18-24	21
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4-8	6
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1-8	3
MgO	5,0	2
K <sub>2</sub> O+Na <sub>2</sub> O	2,0	1
SO <sub>3</sub>	3,0	1

## 1.2 Τύποι Τσιμέντου κατά το Ευρωπαϊκό Πρότυπο [13].

Για την αγορά της Ευρώπης, όλοι οι τύποι τσιμέντων παράγονται και ελέγχονται σύμφωνα με τις απαιτήσεις του Προτύπου EN 197-1 (σύνθεση, προδιαγραφές και κριτήρια συμμόρφωσης) και του EN 197-2 (Αξιολόγηση συμμόρφωσης). Κατά τα πρότυπα αυτά κατηγοριοποιείται το κοινό τσιμέντο σε 5 κύριους τύπους, οι οποίοι είναι οι εξής:

- ο CEM I → Τσιμέντο τύπου Portland
- ο CEM II → Σύνθετα τσιμέντα (αποτελούνται κυρίως από τσιμέντο τύπου Portland)
- ο CEM III → Σκωριοτσιμέντο
- ο CEM IV → Ποζολανικό τσιμέντο
- ο CEM V → Σύνθετο τσιμέντο

Οι παραπάνω τύποι τσιμέντου έχουν ως κύρια συστατικά ψημένο σχιστόλιθο (T), σκωρία υψικαμίνων (S), φυσικές και βιομηχανικές ποζολάνες (P ή Q), πυριτική παιπάλη (D), ασβεστόλιθος (L ή LL), πυριτική και ασβεστούχος ιπτάμενη τέφρα (V ή W).

Κατά την χημική τους ανάλυση φαίνεται να περιέχουν και δευτερεύοντα πρόσθετα τα οποία είναι κυρίως ανόργανα φυσικά μεταλλικά υλικά που εντοπίζονται κατά την παραγωγή του κλίνκερ ή τα παραπάνω πρόσθετα να περιέχονται ήδη στο τσιμέντο ως κύριο πρόσθετο.



**Πίνακας 2. Τύποι τσιμέντου και σύνθεσή τους σύμφωνα με το Πρότυπο EN 197-1.**

Κυριότεροι τύποι τσιμέντων	Ονομασία	Τύπος Τσιμέντου	Σύνθεση (% μέρη κατά βάρος)												
			Κύρια συστατικά												
			Κλίνκερ Τσιμέντου Portland (Κ)	Σκωρία (S)	Πυριτική Παυτάλη (D)	Ποζολάνη		Ιπτάμενη Τέφρα		Ασβεστούχος (W)	ψημένος σχετόλιθος (Τ)	Ασβεστόλιθος (L)	Ασβεστόλιθος (LL)	Δευτερεύοντα συστατικά	
						Φυσιική (P)	Τεχνητή (Q)	Πυριτική (V)	Ασβεστούχος (W)						
CEM I	Τσιμέντο Portland	CEM I	95-100	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0-5
CEM II	Τσιμέντο Portland με σκωρία υψικαμίνων	CEM II/A-S	80-94	6--20	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0-5
		CEM II/B-S	65-79	21-35	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0-5
	Τσιμέντο Portland με πυριτική παυτάλη	CEM II/A-D	90-94	-	6--10	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0-5
	Τσιμέντο Portland με ποζολάνη	CEM II/A-P	80-94	-	-	6--20	-	-	-	-	-	-	-	-	0-5
		CEM II/B-P	65-79	-	-	21-35	-	-	-	-	-	-	-	-	0-5
		CEM II/A-Q	80-94	-	-	-	6--20	-	-	-	-	-	-	-	0-5
		CEM II/B-Q	65-79	-	-	-	21-35	-	-	-	-	-	-	-	0-5
	Τσιμέντο Portland με ιπτάμενη τέφρα	CEM II/A-V	80-94	-	-	-	-	6--20	-	-	-	-	-	-	0-5
		CEM II/B-V	65-79	-	-	-	-	21-35	-	-	-	-	-	-	0-5
		CEM II/A-W	80-94	-	-	-	-	-	6--20	-	-	-	-	-	0-5
		CEM II/B-W	65-79	-	-	-	-	-	21-35	-	-	-	-	-	0-5
	Τσιμέντο Portland με ψημένο σχετόλιθο	CEM II/A-T	80-94	-	-	-	-	-	-	6--20	-	-	-	-	0-5
		CEM II/B-T	65-79	-	-	-	-	-	-	21-35	-	-	-	-	0-5
	Τσιμέντο Portland με ασβεστόλιθο	CEM II/A-L	80-94	-	-	-	-	-	-	-	6--20	-	-	-	0-5
		CEM II/B-L	65-79	-	-	-	-	-	-	-	21-35	-	-	-	0-5
		CEM II/A-LL	80-94	-	-	-	-	-	-	-	-	6--20	-	-	0-5
		CEM II/B-LL	65-79	-	-	-	-	-	-	-	-	21-35	-	-	0-5
	Τσιμέντο Portland σύνθετο	CEM II/A-M	80-94	6--20											0-5
CEM II/B-M		65-79	21-35											0-5	
CEM III	Σκωριοτσιμέντο	CEM III/A	35-64	36-65	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0-5
		CEM III/B	20-34	66-80	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0-5
		CEM III/C	5--19	81--95	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0-5
CEM IV	Ποζολανικό Τσιμέντο	CEM IV/A	65-89	-	11--35						-	-	-	0-5	
		CEM IV/B	45-64	-	35-11						-	-	-	0-5	
CEM V	Σύνθετο Τσιμέντο	CEM V/A	40-64	18-30	-	18-30		-	-	-	-	-	-	0-5	
		CEM V/B	20-39	31-50	-	31-50		-	-	-	-	-	-	0-5	

Οι συνθέσεις των κυριότερων τύπων τσιμέντου χωρίζονται σε κάποιες κατηγορίες αντοχών και για τον έλεγχο τους χωρίζονται σε 6 κατηγορίες αντοχών, στις οποίες κατατάσσονται, ανάλογα με την αντοχή σε θλίψη σκυροδέματος, σύμφωνα με το πρότυπο ΕΛΟΤ EN 196-1. Ο ορισμός κάθε κατηγορίας οριοθετείται από ένα κατώτερο και ένα ανώτερο όριο αντοχής. Το κατώτερο όριο αντοχής των 28 ημερών χαρακτηρίζει την συγκεκριμένη



κατηγορία. Κάθε μία από τις παραπάνω περιλαμβάνει δύο υποκατηγορίες ανάλογα με τον χρόνο ανάπτυξης της αντοχής : Κανονική (N) ή Ταχεία (R).

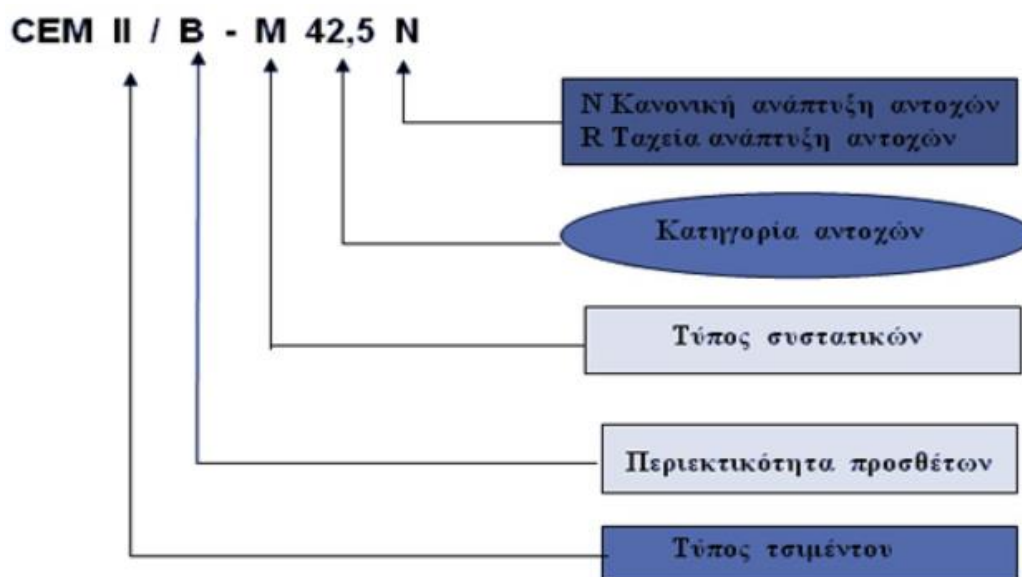
**Πίνακας 3.** Κατηγορίες αντοχών και οι μηχανικές τους ιδιότητες.

Κατηγορία Αντοχής	Αντοχή στη θλίψη MPa			Αρχικός χρόνος πήξης	Διόγκωση (Διαστολή)
	Αρχική αντοχή		Τυπική αντοχή		
	2 ημέρες	7 ημέρες	28 ημέρες		
32,5 N	-	≥ 16.0	≥ 32,5    ≤ 52,5	≥ 75	≤ 10
32,5 R	≥ 10.0	-			
42,5 N	≥ 10.0	-	≥ 42,5    ≤ 62,5	≥ 60	
42,5 R	≥ 20.0	-			
52,5 N	≥ 20.0	-	≥ 52,5    -	≥ 45	
52,5 R	≥ 30.0	-			

Το πρότυπο EN 197-1 ορίζει τις χημικές απαιτήσεις ανάλογα τον τύπο και τις αντοχές του τσιμέντου.[15]

- Για την απώλεια πάρωσης (LOI) και το αδιάλυτο υπόλειμμα (RI) για τύπους τσιμέντου CEM I και CEM III απαιτείται τιμή ίση ή μικρότερη του 5% κ.β.
- Για τα θειικά(SO<sub>3</sub>) στα τσιμέντα CEM I, CEM II, CEM IV,CEM V με αντοχές 32.5N, 32.5R και 42.5N τιμή μικρότερη ή ίση του 3.5%. Για τσιμέντο ίδιου τύπου και τύπου CEM III αντοχών 42.5R, 52.5N, 52.5R η τιμή οριοθετείτε στο 4%, εκτός του CEM II/B-T με όριο το 4.5%.

Σύμφωνα με το πρότυπο ακολουθείται και η ονοματολογία όπου έχει οριστεί με την εξής μορφή, όπως φαίνεται στην παρακάτω εικόνα.



**Εικόνα 2:** Ισοζύγιο πρώτων υλών και προϊόντων για την παραγωγή 1kg τσιμέντου. [30]





Αναγραφόμενα στοιχεία στους σάκους τσιμέντου:

1. Σήμανση συμμόρφωσης CE
2. Τύπος τσιμέντου και κατηγορία αντοχής όπως EN 197-1
3. Ονομασία προτύπου σύμφωνα με το οποίο έγινε η παραγωγή, δηλ. EN 197-1
4. Αριθμός πιστοποιητικού συμμόρφωσης της ΕΕ
5. Τα τελευταία δυο ψηφία του έτους κατά το οποίο τοποθετήθηκε η σήμανση στο σάκο
6. Ονομασία ή διακριτικό σήμα εργοστασίου όπου πράχθηκε το τσιμέντο
7. Επωνυμία ή διακριτικό σήμα παραγωγού
8. Αριθμός αναγνώρισης του φορέα πιστοποίησης
9. Πρόσθετες πληροφορίες αν απαιτούνται
10. Επιστημόνσεις και οδηγίες ασφάλειας:

Σύμβολο	Περιγραφή
Xi	Ερεθιστικό
R 36/37/38	Ερεθίζει τα μάτια, το αναπνευστικό και το δέρμα
R43	Μπορεί να προκαλέσει ερεθισμό σε επαφή με το δέρμα
S2	Μακριά από παιδιά
S22	Μην αναπνέετε την σκόνη
R24/25	Αποφύγετε την επαφή με δέρμα και τα μάτια
R26	Σε περίπτωση επαφής με τα μάτια πλύνετε τα αμέσως και ζητήστε ιατρική συμβουλή
S37	Να φοράτε τα κατάλληλα γάντια

**Πίνακας 1.1 Ενδεικτική χημική σύσταση των πρώτων υλών για την παραγωγή τσιμέντου.[2]**

### 1.3 Τύποι Τσιμέντου κατά το Αμερικάνικο Πρότυπο ASTM [3].

Για την αγορά της Αμερικής ,όπως και για την αντίστοιχη της Ευρώπης, έχουν οριστεί κάποια πρότυπα από το ASTM(American Standards Testing Materials) και χωρίζουν το τσιμέντο σε 5 κατηγορίες με τον εξής συμβολισμό : I, II, III, IV και V. Αυτές οι κατηγορίες περιέχουν και υποκατηγορίες που τις ορίζουν η προσθήκη των ανόργανων υλικών που προστίθενται (ποζολάνη, ιπτάμενη τέφρα, σκωρίες υψικαμίνων κλπ.).

Κατά ASTM τα τσιμέντα με περιεκτικότητες σε  $C_3S$ (πυριτικό τριασβέστιο) 50-55%,  $C_2S$ (πυριτικό διασβέστιο) 18-25% και τις άλλες φάσεις  $C_3A$ (αργιλικό τριασβέστιο) ,  $C_4AF$ (αργιλοσιδηρικό τετρασβέστιο) από 1-17%, ορίζονται ως τύπου I και ονομάζονται «κοινά τσιμέντα». Αντίστοιχα τα τσιμέντα τύπου II χαρακτηρίζονται αυτά που είναι μέσης αντοχής σε θεϊκές ενώσεις αποτελούμενα από  $C_3A$ (αργιλικό τριασβέστιο) 8% και σε αυτά που χαρακτηρίζονται ως μέσης αρχικής αντοχής (μέσης αρχικής θερμότητας ενυδάτωσης). Τα τσιμέντα τύπου III είναι τα υψηλής αντοχής με περιεκτικότητα σε  $C_3S$ (πυριτικό τριασβέστιο) περίπου ίδια με τα κοινά τσιμέντα τύπου I, αλλά έχουν μέσω της άλεσης μεγαλύτερη λεπτότητα ( Blaine fineness) αυξάνοντας την αρχική αντοχή και την ταχύτητα ενυδάτωσης.



Τέλος τα τσιμέντα τύπου IV είναι αυτά που έχουν χαμηλή αρχική θερμότητα ενυδάτωσης με μικρό ποσοστό σε  $C_3S$  (πυριτικό τριασβέστιο) και μικρό ποσοστό  $C_3A$  (αργιλικό τριασβέστιο), όπου στην κατασκευή μεγάλου όγκου κατασκευών για λόγους προστασίας θέλουμε να αποφύγουμε τις ρωγμές λόγω της απότομης αύξησης της εκλυόμενης θερμότητας.

**Πίνακας 4:** Η χημική σύσταση και οι φάσεις κλίνκερ κατά ASTM

Τύπος τσιμέντου κατά ASTM	Χημική σύσταση κλίνκερ %						Φάσεις κλίνκερ %				
	CaO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	SO <sub>3</sub>	Free CaO	C <sub>3</sub> S	C <sub>2</sub> S	C <sub>3</sub> A	C <sub>4</sub> AF	
I	I <sub>1</sub>	63,8	5,6	2,4	20,7	1,6	63,8	5,6	2,4	20,7	1,6
	I <sub>2</sub>	63,1	4,7	3,0	22,1	1,7	63,1	4,7	3,0	22,1	1,7
	I <sub>3</sub>	65,8	4,7	2,1	22,2	1,6	65,8	4,7	2,1	22,2	1,6
	I <sub>4</sub>	62,8	6,7	2,5	21,1	1,8	62,8	6,7	2,5	21,1	1,8
II	II <sub>1</sub>	61,4	4,8	4,8	20,8	1,8	61,4	4,8	4,8	20,8	1,8
	II <sub>2</sub>	64,9	4,0	2,1	24,0	1,7	64,9	4,0	2,1	24,0	1,7
III	III <sub>1</sub>	65,6	5,2	2,5	20,0	2,3	65,6	5,2	2,5	20,0	2,3
	III <sub>2</sub>	63,3	5,1	2,0	20,3	2,5	63,3	5,1	2,0	20,3	2,5
IV	IV <sub>1</sub>	59,6	4,6	5,0	22,9	1,3	59,6	4,6	5,0	22,9	1,3
	IV <sub>2</sub>	63,6	3,7	3,1	25,2	1,9	63,6	3,7	3,1	25,2	1,9
V	V <sub>1</sub>	64,3	3,1	3,3	24,4	1,4	64,3	3,1	3,3	24,4	1,4
	V <sub>2</sub>	63,3	3,3	4,7	23,1	1,7	63,3	3,3	4,7	23,1	1,7

**Πίνακας 5:** Η χημική σύσταση στην ανάμειξη των πρώτων υλών κατά ASTM

Τύπος τσιμέντου κατά ASTM	SR (πυριτικός δείκτης)	AR (αργιλικός δείκτης)	Leq (υδραυλικός δείκτης)	LSF (βαθμός κορεσμού σε άσβεστο) (%)	
I	I <sub>1</sub>	2,6	2,3	2,2	95,43
	I <sub>2</sub>	2,9	1,6	2,1	90,04
	I <sub>3</sub>	3,3	2,2	2,3	96,45
	I <sub>4</sub>	2,3	2,7	2,1	92,69
II	II <sub>1</sub>	2,2	1,0	2,0	90,46
	II <sub>2</sub>	3,9	1,9	2,2	90,46
III	III <sub>1</sub>	2,6	2,1	2,4	102,81
	III <sub>2</sub>	2,9	2,6	2,3	98,00
IV	IV <sub>1</sub>	2,4	0,9	1,8	80,30
	IV <sub>2</sub>	3,7	1,2	2,0	83,19
V	V <sub>1</sub>	3,8	0,9	2,1	87,34
	V <sub>2</sub>	2,9	0,7	2,0	86,78

- Πυριτικός δείκτης:

$$SR = \frac{SiO_2 (\%)}{(Al_2O_3 + Fe_2O_3) (\%)}$$



- Αργιλικός δείκτης:

$$AR = \frac{Al_2O_3(\%)}{Fe_2O_3(\%)}$$

- Υδραυλικός δείκτης:

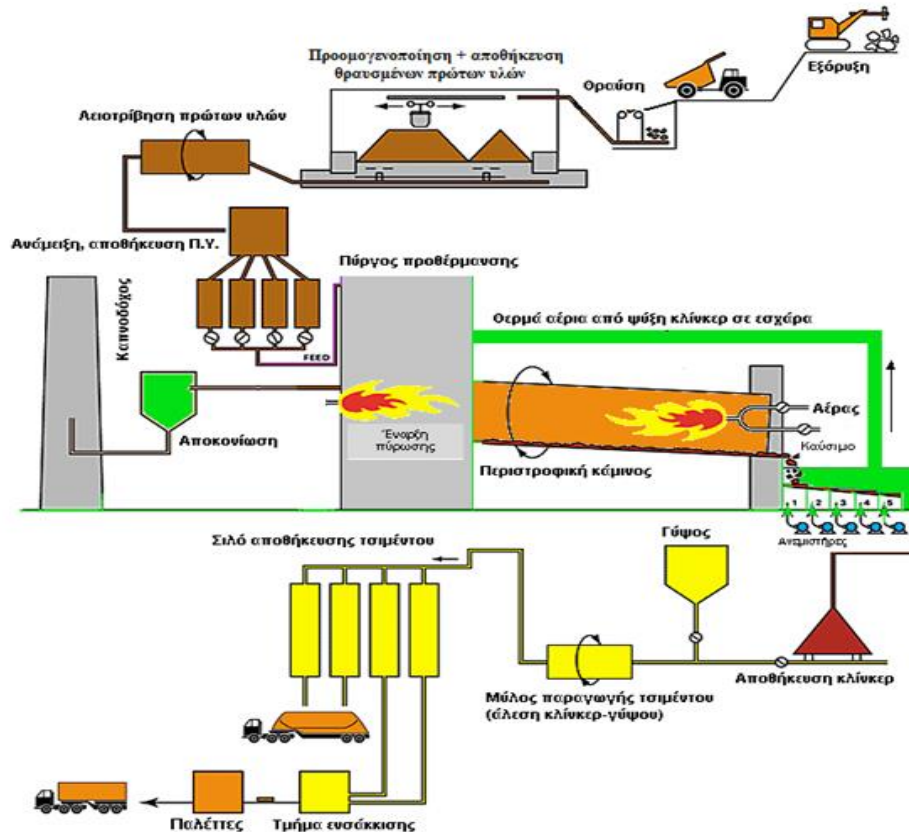
$$Leq = \frac{CaO(\%)}{(SiO_2 + Al_2O_3 + Fe_2O_3)(\%)}$$

- Βαθμός κορεσμού σε άσβεστο, η εξίσωση αυτή είναι η σύνδεση των παραπάνω σχέσεων (για συμπλήρωση τιμών LSF πίνακα 4):

$$LSF = \frac{100 \cdot Leq \cdot (AR + 1) \cdot (SR + 1)}{2.8 \cdot SR(AR + 1) + 1.18 \cdot AR + 0.65} (\%)$$

#### 1.4 Διαδικασία Παραγωγής Τσιμέντου.

Για την εκκίνηση της παραγωγικής διαδικασίας του τσιμέντου η αφετηρία είναι η εξόρυξη των πρώτων υλών από τα λατομεία της εκάστοτε επιχείρησης, έπειτα μεταφέρονται με φορτηγά στους θραυστήρες με σφυριά όπου αλέθονται ώστε να έχουμε την κατάλληλη κοκκομετρία. Στην συνέχεια το θραυσμένο υλικό οδηγείται σε επιπλέον θραύση σε κυλινδρικούς θραυστήρες και προομογενοποίηση. Με την προομογενοποίηση πετυχαίνετε η προετοιμασία του μίγματος πρώτων υλών. Η φάση της ομογενοποίησης γίνεται στους μύλους χρώματος και στην έξοδό τους παίρνουμε την φαρίνα. Στη συνέχεια η φαρίνα εισέρχεται στην διαδικασία της έψησης, μια από τις σημαντικότερες διεργασίες δεδομένου ότι καθορίζεται σε μεγάλο βαθμό η ποιότητα του τελικού προϊόντος. Οι προομογενοποίηση και η ομογενοποίηση έχει ως αντικείμενο να προσδώσει στο μίγμα τα κατάλληλα συστατικά για την αποφυγή της υποβάθμισης της ποιότητα του τσιμέντου, όσο και την απαραίτητη ομοιογένεια που χρειάζεται για την σταθερότητα στην ποιότητα αλλά και την αποφυγή προβλημάτων στην περιστροφική κάμμο. Ο μετασχηματισμός των πρώτων υλών από ασβεστόλιθο και άργιλο στα διπλά και τριπλά οξειδία που αποτελούν τις διάφορες ορυκτολογικές φάσεις του κλίνκερ, αποτελούν τις βασικές αντιδράσεις που γίνονται κατά την έψηση. Έπειτα το κλίνκερ οδηγείται προς αποθήκευση και από εκεί πάει για άλεση στους περιστροφικούς μύλους όπου προσθέτουμε γύψο και κάποια πρόσθετα ώστε να πάρουμε το τελικό προϊόν, το τσιμέντο. Από εκεί αποθέτετε στα σιλό αποθήκευσης είτε για ενσάκκιση είτε για χύμα διάθεση. [12]



Εικόνα 3: Σχηματική αναπαράσταση παραγωγικής διαδικασίας τσιμέντου [30]

## 1.5 Πρώτες Ύλες και Ιδιότητες.

Ως πρώτες ύλες για την παραγωγή του τσιμέντου είναι το ασβέστιο (Ca), πυρίτιο (Si), αλουμίνιο (Al), σίδηρος (Fe), έπειτα από την προετοιμασία που θα δεχθούν οι πρώτες ύλες που περιέχουν τα παραπάνω συστατικά είναι το σπάσιμο (crushing), το άλεσμα (milling), τα οποία με την κατάλληλη θερμική διεργασία θα αντιδράσουν κατάλληλα και θα μας δώσουν το τελικό προϊόν με τις αντίστοιχες ιδιότητες. Βέβαια κατά την φάση της έψησης οι υψηλές θερμοκρασίες καίνε μέρος από τα συστατικά το οποίο αντικαθίσταται από το οξυγόνο του παρεχόμενου αέρα, δημιουργώντας οξειδία τα οποία είναι σημαντικά και παίζουν σημαντικό ρόλο στην ποιότητα του τσιμέντου. Τα οξειδία χρειάζονται για τους εξής λόγους:[4]

- $\text{CaO}$  (άσβεστος-lime): απαραίτητο για την δημιουργία πυριτικών και αργιλικών αλάτων του ασβεστίου. Εάν υπάρξει μείωση της ποσότητας του έχουμε ελάττωση των αντοχών και επιβράδυνση στον σχηματισμό του, αλλά σε περίπτωση υπέρβασης το τσιμέντο διογκώνεται και τείνει ως προς την αρχική του μορφή.[4]
- $\text{Al}_2\text{O}_3$  (αλουμίνια): σχηματισμός κλίμακας σε μικρότερες θερμοκρασίες. Με υπέρβαση στην ποσότητα του, επέρχεται μείωση των αντοχών του τσιμέντου.[4]
- $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (οξειδία σιδήρου- iron oxide): αυξάνει την σκληρότητα και την αντοχή, δίνει το χρώμα στον τσιμέντο, σχηματισμός κλίμακας σε μικρότερη θερμοκρασία και σε πολύ υψηλές θερμοκρασίες βοηθάει στον σχηματισμό του  $\text{Ca}_4\text{Al}_2\text{Fe}_2\text{O}_{10}$  (tetracalcium aluminate).[4]
- $\text{SiO}_2$  (πυρίτια – silica): προσφέρει αντοχή στο τσιμέντο και ευθύνεται για τον σχηματισμό του  $\text{Ca}_2\text{Si}_5$  (Belite) και  $\text{Ca}_3\text{SiO}_4$  (Alite) και αποτελεί το 30% του τελικού προϊόντος.[4]



- MgO (Μαγνήσιο): εάν η ποσότητα του υπερβαίνει το 2% έχουμε μείωση των αντοχών του τσιμέντου.[4]
- CaSO<sub>4</sub> (θειικό ασβέστιο): βρίσκεται στο τσιμέντο με την μορφή CaSO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O (Γύψος) με σκοπό την επιβράδυνση πήξης του τσιμέντου και ποσοστό από 0,1 – 0,5 %.[4]
- K<sub>2</sub>O και Na<sub>2</sub>O (Αλκάλια): επιθυμητή αναλογία 1%. Σε περίπτωση υπέρβασης της ποσότητας έχουμε επιφανειακά λευκά σημάδια χωρίς καμία επίπτωση στις αντοχές του τσιμέντου.[4]
- SO<sub>3</sub> (τριοξείδιο του θείου): έως 2%, τυχόν υπέρβαση της ποσότητας οδηγεί σε επισφαλή τσιμέντο.[4]

Τις πρώτες ύλες τις βρίσκουμε στην φύση σε διάφορες μορφές. Ο ασβεστόλιθος είναι η κύρια πηγή ανθρακικού ασβεστίου (CaCO<sub>3</sub>) το οποίο μας είναι απαραίτητο και μας το παρέχει σε μεγάλες ποσότητες, ενώ η άργιλος, ο σχιστόλιθος, η χαλαζιακή άμμος και άλλα υλικά παρέχουν το πυρίτιο (Si). Επίσης χρησιμοποιούνται οξείδια αλουμινίου (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) που προέρχονται από τον ορυκτό βωξίτη και σιδήρου (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) και ο γύψος τα οποία είναι απαραίτητα για την παραγωγή τσιμέντου Portland.[4]

Ο άργιλος αποτελείται από οξείδια τα οποία είναι τα οξείδια του σιδήρου (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) και του αλουμινίου (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) και τα αλκάλια νάτριο (Na<sub>2</sub>O) και κάλιο (K<sub>2</sub>O). Βέβαια κατά την χημική του ανάλυση βλέπουμε ότι έχει και άλλες χημικές ενώσεις, όμως σε πολύ μικρές ποσότητες. Υπάρχουν κάποιες κατηγορίες μορφών των αργίλων που αποτελούνται από ένυδρες αργιλοπυριτικές ενώσεις. Στην κατηγορία του καολίνης με κύριο συστατικό τον ορυκτό καολινίτη (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>\*2SiO<sub>2</sub>\*H<sub>2</sub>O), η κατηγορία ιλλίτη (K<sub>2</sub>O-MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O) και την κατηγορία του ορυκτού μοντμοριλονίτη (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>\*4SiO<sub>2</sub>\*H<sub>2</sub>O+nH<sub>2</sub>O). Όταν προστεθεί CaCO<sub>3</sub> και όσο μεγαλύτερη περιεκτικότητα υπάρχει στους αργίλους, αλλάζει και την δραστηρότητα τους. Η σειρά δραστηρότητας τους είναι η εξής: Μοσχοβίτης → Μοντμοριλονίτης → Χλωρίτης → Ιλλίτης → Καολινίτης.[12]

Το πυρίτιο το θέλουμε ενωμένο με τα οξείδια του ασβεστίου, αργιλίου και σιδήρου καθώς αυξάνεται η δραστηρότητα του σε σύγκριση με την ελεύθερη συνήθης μορφή του διοξειδίου του πυριτίου (SiO<sub>2</sub>). Η ένωση του οξειδίου του ασβεστίου με τις διάφορες μορφές του πυριτίου έχει μια σειρά δραστηρότητας και μεγαλώνει με την εξής σειρά: Χαλαζίας → Οπάλιος → Χρυστοβαλλίτης → Τριδυμίτης → Αστρίοι → Αμφίβολοι → Αργίλοι → Υαλώδεις σκωρίες.[12]

## 1.6 Λατόμευση των Πρώτων Υλών.

Για να εκκινήσει η παραγωγική διαδικασία, το πρώτο στάδιο περιλαμβάνει την λατόμευση των πρώτων υλών. Όπως προαναφέρθηκε οι βασικές πρώτες ύλες για τη σύσταση του τσιμέντου προέρχονται από φυσικές πηγές και είναι ο ασβεστόλιθος, η κιμωλία και η άργιλος.

Η εξόρυξη του ασβεστόλιθου (L,LL) γίνεται σε λατομεία τα οποία βρίσκονται σε κοντινή απόσταση στις βιομηχανίες τσιμέντου ή από υπόγειες πηγές. Στην περίπτωση του λατομείου χρησιμοποιούνται εκρηκτικά και μεγάλου μεγέθους σκαπτικά μηχανήματα, ενώ εάν προέρχεται από υπόγεια πηγή με την τεχνική της γεώτρησης. Η περιεκτικότητα του σε CaCO<sub>3</sub> θα πρέπει να είναι 75% και η περιεκτικότητα σε άργιλο <1,2g/100g για ειδική επιφάνεια ασβεστόλιθου 5000 cm<sup>2</sup>/g. Για τύπο L ασβεστόλιθου αποδεκτό είναι το όριο κάτω από 0,5% του ολικού οργανικού άνθρακα και για τον τύπο LL 0.2%. Ο ασβεστόλιθος είναι λευκός στην καθαρή μορφή του, αλλά συνήθως κατά την φάση της εξόρυξης τον βρίσκουμε σε διάφορους χρωματισμούς, το οποίο μας δείχνει ότι έχουμε προσμίξεις και με άλλα υλικά σε μικρές





ποσότητες. Οι πιο σημαντικές είναι τα οξείδια του σιδήρου, πυριτίου, νατρίου, καλίου, μαγνησίου. [7] [12][15]

Η *κιμωλία* σαν πρώτη ύλη μειώνει το κόστος παραγωγής στην βιομηχανία λόγω της εύκολης θραύσης της και η περιεκτικότητά της σε ασβεστόλιθο πολλές φορές είναι κοντά στο 98 – 99 % και το υπόλοιπο ποσοστό είναι τα οξείδια. Επειδή η *κιμωλία* είναι προϊόν μεταφοράς και απόθεσης κατατάσσεται στα ιζηματογενή πετρώματα και τα βρίσκουμε σε μαλακή γεώδη μορφή. [12]

Η λατόμευση του *γύψου* γίνεται από επιφανειακά κοιτάσματα είτε από υπόγεια με μεθόδους εξόρυξης. Στις περιπτώσεις των επιφανειακών κοιτασμάτων γίνεται χρήση εκρηκτικών μικρής έντασης όταν υπάρχει μίξη με ποσότητα μετάλλων και έπειτα γίνεται ο διαχωρισμός. Σε κοιτάσματα όπου δεν υπάρχει αυτή η πρόσμιξη με διάφορα μέταλλα η συλλογή του γίνεται με εκσκαφείς και αποξεστήρες. Συνήθως αποφεύγονται η εξόρυξη υπόγειων κοιτασμάτων εκτός και εάν έχουν μεγάλης σκληρότητας και αντοχής οροφή όπου θα χρειαστεί ελάχιστη ή καθόλου υποστήριξη. Η γύψος λόγω της εύκολης διάτρησης και θρυμματίσης που επιδέχεται, έχει χαμηλό κόστος εξόρυξης. [11]

Οι φυσικές *ποζολάνες* προέρχονται από ιζηματογενή πετρώματα είτε είναι ηφαιστειογενούς προέλευσης με περιεχόμενες ενώσεις  $\text{SiO}_2$  και  $\text{Al}_2\text{O}_3$  και σε μικρότερες ποσότητες περιέχουν  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  και κάποια άλλα οξείδια. Σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, όταν είναι λεπτοαλεσμένες και με την παρουσία νερού σκληρύνονται σε συνδυασμό με το  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  που προκύπτει από την ενυδάτωση των συστατικών του κλίνκερ, γίνεται σχηματισμός ασβεστοαργιλικών και ασβεστοπυριτικών ενώσεων αναπτύσσοντας αντοχές. Στον ελλαδικό χώρο ευρεία χρήση έχει η μηλαϊκή και θηραϊκή γη.[2]

Ως πρώτες ύλες χρησιμοποιούνται και τα υποπροϊόντα της παραγωγικής διαδικασίας όπως η ιπτάμενη τέφρα, η σκωρία κλιβάνου, η πυριτική παιπάλη εάν πληρούν την επιθυμητή χημική σύσταση.

Η *ιπτάμενη τέφρα* είναι το προϊόν καύσης του στερεού άνθρακα σαν καύσιμο σε μονάδες παραγωγής ατμού, η οποία κατά την φάση της καύσης παρασύρεται από τα καπναέρια και συσσωρεύονται και συλλέγονται από τις εγκαταστάσεις αποκονίωσης. Έχει υδραυλικές ιδιότητες, το κύριο συστατικό της είναι η υαλώδης φάση όπου είναι ενεργεί με την παρουσία του υδροξειδίου του ασβεστίου και αποτελείται από  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Κατά EN 197-1 οι τέφρες χωρίζονται σε δύο κατηγορίες. Οι πυριτικές (V) είναι προϊόν καύσης ανθρακικών και γαιανθράκων με χαρακτηριστικό την ποζολανική τους συμπεριφορά. Η δεύτερη κατηγορία είναι οι ασβεστούχες τέφρες (w) προϊόν καύσης ανθράκων και λιγνιτών με συμπεριφορά ποζολανική και υδραυλική λόγω ύπαρξης ασβεστοπυριτικών ενώσεων. Η τέφρα πρέπει να συν αλέθεται με της πρώτες ύλες λόγω μικρής ειδικής επιφάνειας η οποία είναι και ανάλογη της δραστηρότητας της. Βέβαια υπάρχει και η περίπτωση για ανάμειξη με το τσιμέντο κατά την άλεση, με μέγιστο ποσοστό έως 35%. [12][15]

Η *πυριτική παιπάλη* αποτελεί το παραπροϊόν στην παραγωγή και επεξεργασία κραμάτων σιδήρου πυριτίου. Έχει μορφή σφαιρικών κόκκων με υψηλό ειδικό βάρος αποτελούμενο από μεγάλες ποσότητες  $\text{SiO}_2$  περίπου στο 85%. Πρέπει να έχει απώλεια πύρωσης <4% κ.β και η ειδική επιφάνεια >5m<sup>2</sup>/g. Επειδή έχει μεγάλη απαίτηση σε νερό δεν χρησιμοποιείται σε ποσοστό μεγαλύτερο του 5%. [12][15]

Οι *σκωρίες υψικαμίνου* προέρχονται από την παραγωγή χυτοσιδήρου. Εκδηλώνουν υδραυλικές ιδιότητες παρουσία θεικών ενώσεων (γύψος) ή υδροξειδίων του ασβεστίου. Επειδή οι υδραυλικές ιδιότητες τους καθορίζονται από την υαλώδη φάση και την χημική σύσταση, πρέπει να έχουν υγρασία λιγότερο του 10% και το ποσοστό της υαλώδους φάσης να ξεπερνά το 90%. [12]

Ο *ψημένος σχιστόλιθος* (T) είναι παρομοίων ιδιοτήτων με τις σκωρίες υψικαμίνου. Πύρωση σχιστολίθου (oil shale) στους 800°C μας δίνει τον ψημένο σχιστόλιθο. Παρουσιάζει





υδραυλικές ιδιότητες που στην πάροδο των 28 ημερών φτάνουν τα 25MPa. Όταν προστίθεται στο τσιμέντο είναι υπεύθυνο για την μείωση του γύψου λόγω μεγάλης περιεκτικότητας σε  $\text{SO}_3$  για την αποφυγή ύπαρξης υπέρβασης του  $\text{SO}_3$ . Επειδή περιέχει μεγάλη ποσότητα οξειδίων του  $\text{SiO}_2$  έχει ποζολανικές ιδιότητες. Επίσης έχει μικρά ποσοστά  $\text{CaO}$  και  $\text{CaSO}_4$  και μικρά ποσοστά των φάσεων  $\text{CA}$  και  $\text{C}_2\text{S}$ .



Εικόνα 4: Σχηματική αναπαράσταση των απαραίτητων εργασιών σε ένα λατομείο αδρανών υλικών. [31]

### 1.7 Θραύση – Προμογενοποίηση – Ομογενοποίηση- Άλεση Πρώτων Υλών.

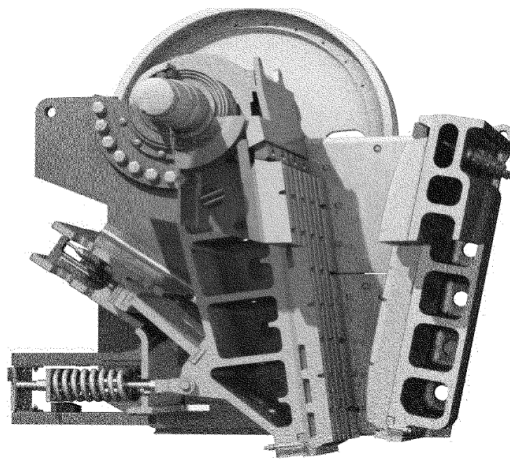
Για την έψηση των πρώτων υλών στα συστήματα κλιβάνων ξηρής ή ημίξηρης διεργασίας (όπου θα περιγραφεί σε άλλο κεφάλαιο) οι οποίοι αποτελούν το μεγαλύτερο ποσοστό στο πλήθος των τσιμεντοβιομηχανιών ακολουθείται η εξής διαδικασία. Στην αρχική φάση της παραγωγικής διαδικασίας για την μείωση του μεγέθους των πρώτων υλών, γίνεται το σπάσιμο των πετρωμάτων στους θραυστήρες με σιαγόνες ή σε περιστροφικούς και προομογενοποίηση και εναπόθεση των πρώτων υλών, έπειτα ακολουθεί η δεύτερη όπου έχουμε τους αλεστές όπως οι σφαιρόμυλοι, οι κατακόρυφοι κυλινδρόμυλοι ή οριζόντιοι κυλινδρόμυλοι όπου το υλικό αλέθεται μέχρι να βρεθεί σε κατάσταση λεπτής σκόνης, η λεγόμενη φαρίνα. Αυτή η διαδικασία είναι το παν για την απρόσκοπτη λειτουργία των κλιβάνων, γιατί είναι εξαρτώμενοι από την χημική σύσταση, ομοιογένεια, φυσικές ιδιότητες των υλικών, υγρασία και κατάλληλη κοκκομετρία του τροφοδοτούμενου υλικού. [6]

Η πρώτη φάση ξεκινά με την πρωτογενή θραύση των πρώτων υλών που γίνεται στους λεγόμενους θραυστήρες. Η θραύση γίνεται με διάφορους τρόπους όπως θλίψη, τριβή, κρούση

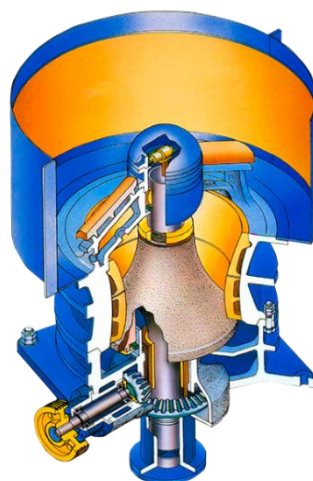


κλπ. Ανάλογα με τον προσδιορισμό όπως κοκκομετρικής σύνθεσης των υλών χρησιμοποιείται και ο ανάλογος θραυστήρας. Στην περίπτωση της θραύσης με θλίψη χρησιμοποιούνται θραυστήρες με σιαγόνες, κωνικοί θραυστήρες είτε θραυστήρες με κυλίνδρους. Ενώ εάν έχουμε κρούση έχουμε τους σφυροθραυστήρες. Σε μια εγκατάσταση θραύσης έχουμε την χοάνη τροφοδοσίας όπου με μεταφορικές ταινίες το υλικό πάει στον θραυστήρα, το σύστημα αποκονίωσης, όπως και μεταφορικές ταινίες που πάνε το υλικό στον τομέα συλλογής του υλικού συνήθως σιλό ή σε χώρο εναπόθεσης. [8]

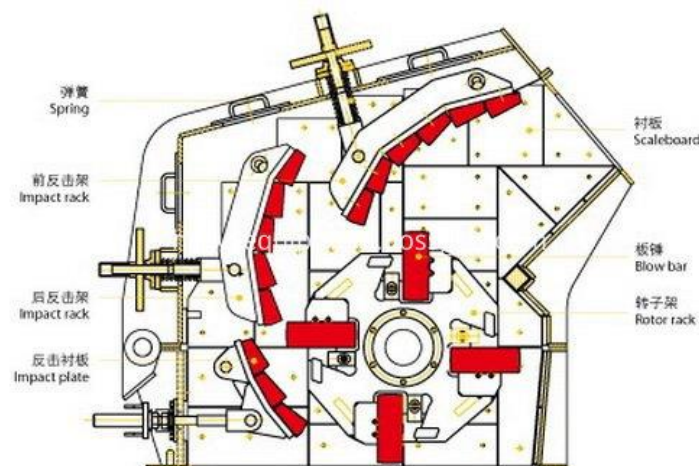
Για την σωστή επιλογή θραυστήρα κατά περίπτωση χρησιμοποιούνται δεδομένα όπως ο βαθμός θραύσης, δηλαδή το μέγεθος του μεγαλύτερου τεμαχίου των υλικών όπως το μεγαλύτερο σε διάσταση σώμα θραυσμένου τελικού προϊόντος. Φτιάχνοντας την αντίστοιχη καμπύλη κοκκομετρικής κατανομής γίνεται χρήση και του κατάλληλου θραυστήρα, λαμβάνοντας υπόψη όμως και τα χαρακτηριστικά των υλικών όπως η χημική και ορυκτολογική σύσταση.[8]



*Εικόνα 5: Θραυστήρας με σιαγόνες.[32]*

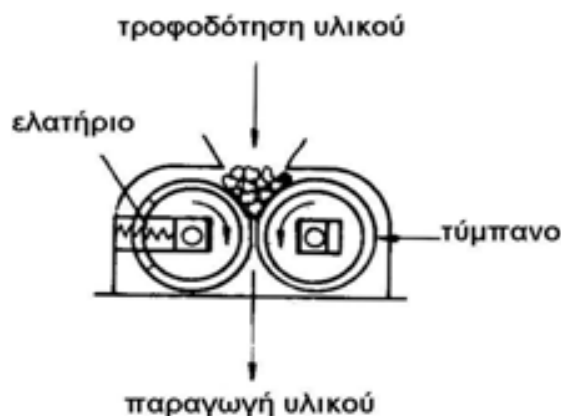


*Εικόνα 6: Κωνικός θραυστήρας. [33]*



Εικόνα 7: Σφυροθραυστήρας. [34]

Μετά την πρωτογενή διεργασία ακολουθεί η δευτερογενή θραύση όπου οι πρώτες ύλες επιδέχονται θραύση σε κυλινδρικούς θραυστήρες. Οι κόκκοι του θραυσμένου υλικού έχουν πλέον περίπου το μέγεθος των 25-50mm.



Εικόνα 8: Θραυστήρας με 2 κυλίνδρους αντίθετης φοράς [35].

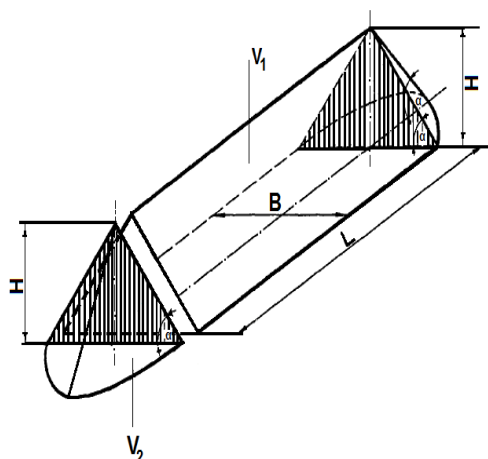
Η αρχική φάση ολοκληρώνεται με την προομογενοποίηση, στην οποία το θραυσμένο υλικό φεύγει από το θραυστήρα των δύο κυλίνδρων στο επιθυμητό μέγεθος κόκκων με τις μεταφορικές ταινίες σε έναν αποθέτη και εναποτίθεται σε σωρούς 15.000-50.000 m<sup>3</sup>.

Η απόθεση του υλικού γίνεται είτε με κυκλικό σωρό, είτε με διαμήκη απόθεση δυο σωρών. Υπάρχουν δυο μέθοδοι δημιουργίας των σωρών κατά περίπτωση. Στην απόθεση με κυκλικό σωρό έχουμε την μέθοδο ConeShell όπου εκεί απόθεση σε σειρά διαδοχικών κωνικών σωρών και την μέθοδο Chevron με αμφίπλευρη κυκλική απόθεση, όπου οι εργασίες παραλαβής και απόθεσης γίνονται στον ίδιο σωρό με μειονέκτημα μελλοντικής αύξησης του όγκου. Στην περίπτωση των δυο σωρών έχουμε την στρωματοειδή αμφίπλευρη απόθεση (Chevron method) με απόθεση υλικού κατά μήκος της κορυφής και την μέθοδο Windrow όπου για καλή ανάμειξη γίνεται απόθεση του υλικού σε συγκεκριμένα μέρη του σωρού. Το πλεονέκτημα αυτής της μεθόδου είναι ότι την ώρα της απόθεσης γίνεται και λήψη του υλικού, λόγω των δυο σωρών με τον αποθέτη να δημιουργεί τον σωρό με απόθεση τους 1500 t/h και τον παραλήπτη να παίρνει το υλικό από τον σωρό με 600 t/h.

Ανάλογα με την κοκκομετρία έχουμε και την αντίστοιχη γωνία απόθεσης. Για χονδρόκοκκο υλικό σε γωνιώδη μορφή έχουμε 45 μοίρες, για την λεπτόκοκκη άμμο γωνία 35



μοιρών και αν είναι χονδρόκοκκη άμμος τότε θα γίνει γωνία 40 μοιρών. Όσο πιο αποστρογγυλεμένο ένα υλικό τόσο μικρότερη γωνία απόθεσης έχει. Το θραυσμένο πέτρωμα (crushed rock), το οποίο περιέχει μεγάλο εύρος μεγεθών και ακανόνιστης μορφής τεμάχια, εμφανίζει μεγαλύτερη γωνία απόθεσης. Αυτό συμβαίνει προφανώς, επειδή γίνεται αλληλεμπλοκή των τεμαχίων μεταξύ τους, η οποία δυσκολεύει την παράσυρση λόγω παράλυσή βαρύτητας και τη μείωση απόθεσης.[9]



Υπολογισμός όγκου Σωρού:

$$V_1 = \frac{(B \cdot H)}{2} \cdot L = \frac{B^2}{4} \cdot \epsilon\phi\alpha \cdot L$$

$$H = \frac{B}{2} \cdot \epsilon\phi\alpha$$

$$V_2 = 1/2 \cdot \left( \frac{B^2 \cdot H}{12} \cdot \pi \right) = 1/2 \cdot \left( \frac{B^3 \cdot \epsilon\phi\alpha}{24} \cdot \pi \right)$$

Συνολικός όγκος:

$$V_1 + 2V_2 = \left( \frac{B^2}{4} \cdot \epsilon\phi\alpha \cdot L \right) + \left( \frac{B^3 \cdot \epsilon\phi\alpha}{24} \cdot \pi \right) [9]$$

Μεγάλη σημασία στην αποτελεσματικότητα της προ-ομογενοποίησης έχει ο αριθμός των διαδοχικών στρωμάτων που αποτίθενται στην επιφάνεια για την δημιουργία του σωρού. Ο αριθμός των στρωμάτων εξαρτάται από τις απαιτήσεις της διεργασίας, δηλ. πόση τυπική απόκλιση  $s_{out}$  (π.χ. 0.2-0.5%) «επιδιώκεται» να υπάρχει στο απολαμβανόμενο υλικό σε σχέση με την τυπική απόκλιση του αποτιθέμενου υλικού  $s_{in}$  (2.0-3.0%).[9]

Ο λόγος  $E = s_{in}/s_{out}$  καλείται «απόδοση» της προ-ομογενοποίησης και είναι δείκτης της «ποιότητας» ανάμειξης του αποτιθέμενου υλικού. Η σχέση μεταξύ απόδοσης E και αριθμού στρωμάτων N είναι:

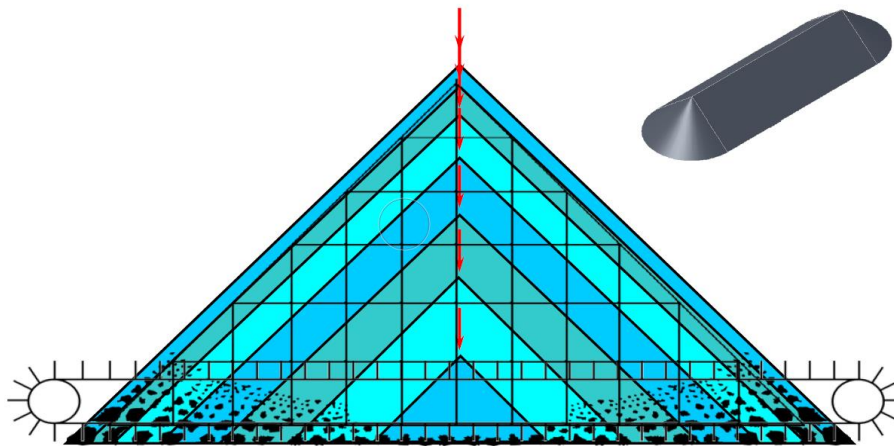
$$E = \frac{s_{in}}{s_{out}} = k \cdot \sqrt{N} \quad [9]$$

Όπου  $k=0.5-0.7$  και N: αριθμός απαιτούμενων στρωμάτων

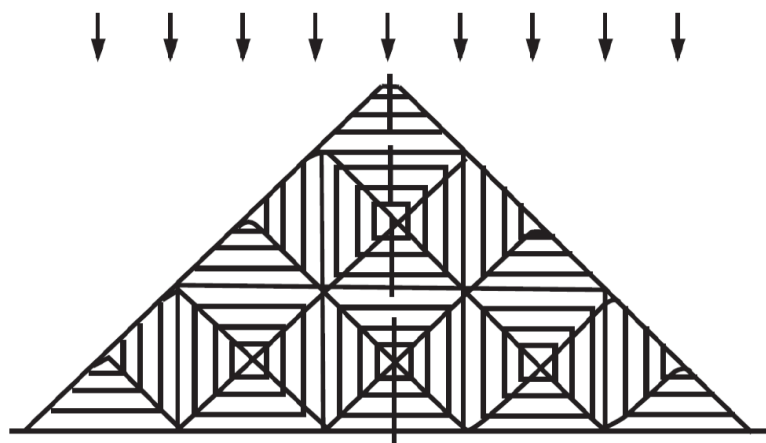


Εικόνα 9: Αποθέτης και παραλήπτης αδρανών υλικών [36]

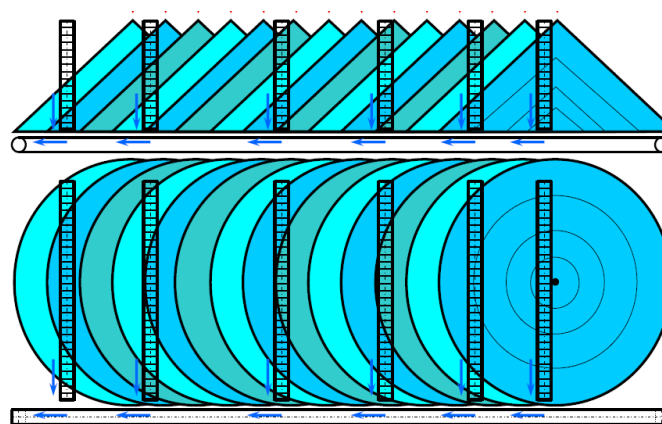




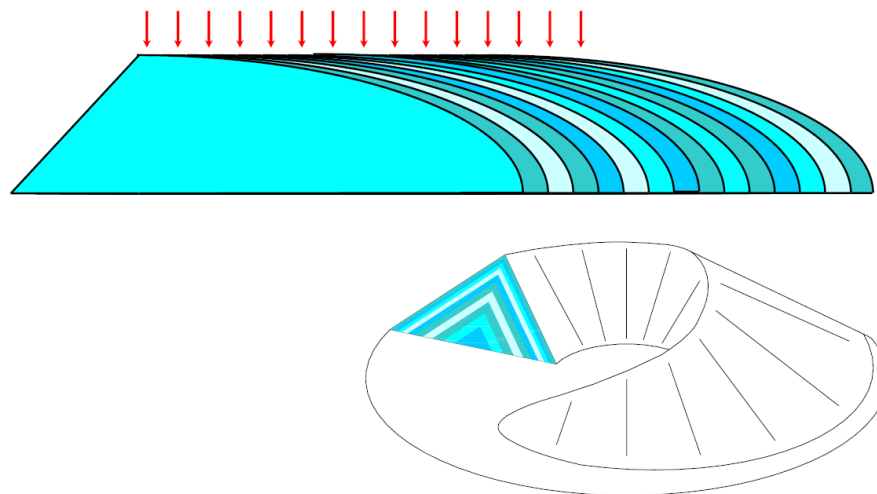
Εικόνα 10: Μέθοδος απόθεσης Chevron. [36]



Εικόνα 11: Μέθοδος απόθεσης Windrow. [37]



Εικόνα 12: Μέθοδος απόθεσης ConeShell [36].



Εικόνα 13: Μέθοδος κυκλικής απόθεσης Chevcon. [36]

Μετά την ολοκλήρωση της προομογενοποίησης με την χρήση του παραλήπτη όπως προαναφέρθηκε γίνεται η συλλογή του αναμεμιγμένου υλικού και με τις μεταφορικές ταινίες οδηγείται το υλικό προς ομογενοποίηση. Η ομογενοποίηση πραγματοποιείται με την άλεση της φαρίνας. Για την παραγωγή του κλίνκερ η άλεση γίνεται με συγκεκριμένες προδιαγραφές λεπτότητας, αναλογικής τροφοδοσίας των πρώτων υλών, είτε και ξήρανσης τους. Για την ύπαρξη των επιθυμητών ιδιοτήτων του παραγόμενου κλίνκερ, φαίνονται και στον παρακάτω πίνακα.

Κατά την φάση της έψησης πραγματοποιείται αντίδραση του  $\text{CaO}$  με τα υπόλοιπα οξείδια. Έχουν δημιουργηθεί τρεις δείκτες όπου οι συντελεστές τους ορίζουν την σχέση του ποσοστού ορισμένων οξειδίων ως προς άλλα.

Ο πρώτος είναι το γνωστό στο χώρο της τσιμεντοβιομηχανίας LSF(Lime Saturation Factor- Βαθμός κορεσμού Ασβεστίου). Η διακύμανση του είναι από 85-120 % και εκφράζει ποσότητας της μάζας  $\text{CaO}$  με τα οξείδια του πυριτίου, του αργιλίου και του σιδήρου. [7]

$$LSF = \frac{100 \cdot \text{CaO}}{2.8 \cdot \text{SiO}_2 + 1.1 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 + 0.7 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3} (\%)$$

Ο δεύτερος είναι ο πυριτικός δείκτης SM. Εκφράζει το μέτρο της ποσότητας της υγρής φάσης στο κλίνκερ, ζητούμενες τιμές της τάξεως από 1,8 – 3,6. Όσο αυξάνεται ο δείκτης πρέπει να αυξηθεί η θερμοκρασία έψησης. Αντίθετα με την μείωση του δείκτη γίνεται πιο εύκολη η διαδικασία των αντιδράσεων και σημειώνεται αύξηση της υγρής φάσης. [7]

$$SM = \frac{\text{SiO}_2 (\%)}{(\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3) (\%)}$$

Τέλος ο αργιλικός δείκτης AM ως μέτρο του ιξώδους της υγρής φάσης του κλίνκερ, διακύμανση από 1-3 %. Όταν έχουμε αύξηση του παρονομαστή, σημαίνει διευκόλυνση των αντιδράσεων και μείωση ιξώδους. [7]





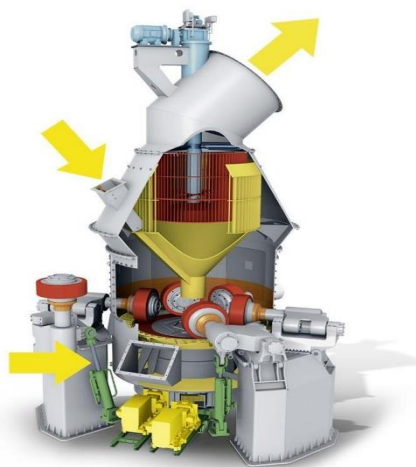
$$AM = \frac{Al_2O_3 (\%)}{Fe_2O_3 (\%)}$$

Κατά την φάση της άλεσης έχουμε μερικώς ομογενοποίηση, το λεπτοαλεσμένο υλικό μετά τους μύλους οδηγείται στα σιλό ομοιογένειας και από αυτά στην κεντρική αποθήκη ομοιογένειας, δηλαδή ένα μεγαλύτερο σιλό όπου εκεί γίνεται η τελική ομοιογένεια με όλα τα χαρακτηριστικά που πρέπει να έχει η αλεσμένη φαρίνα σύμφωνα με τους δείκτες για την διαδικασία της έψησης. [7]

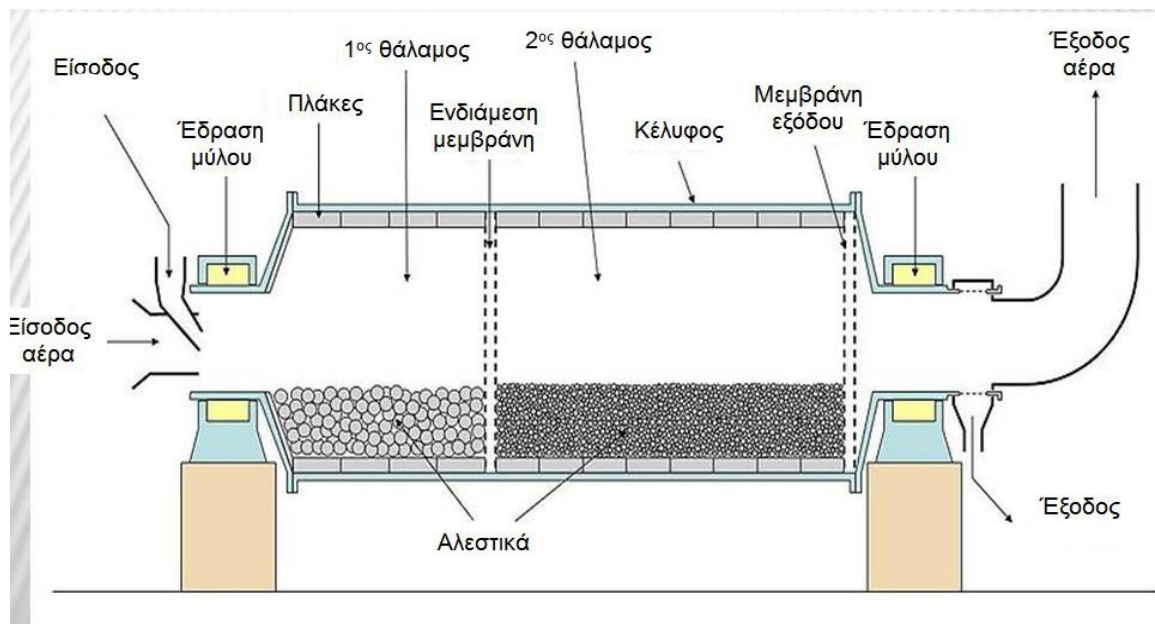
Η προσέγγιση της λεπτότητας μπορεί να γίνει με 2 τρόπους είτε με την μέτρηση της ειδικής επιφάνειας, είτε με την κοκκομετρική ανάλυση. Για την φαρίνα το σύνηθες μέσω μέτρησης γίνεται με κοκκομετρική ανάλυση, η οποία γίνεται με τη χρήση κοσκίνων των 90μm και των 200μm στην συσκευή ALPINE. Ένα αποδεκτό όριο μέτρησης στα 90μm είναι 15-18% υπόλειμμα και για των 200μm είναι 2,5-4 %.[14] Κατά την μέτρηση το επιθυμητό είναι το υπόλειμμα στα 200 μm να παραμένει κάτω από 1% καθώς το κλάσμα αυτό περιέχει το δύσψηστο πυριτικό.[6]

Υπάρχουν δύο μορφές άλεσης των πρώτων υλών. Η πρώτη είναι η άλεση και ξηρή μορφή και η δεύτερη είναι σε υγρή μορφή. Αυτός ο διαχωρισμός γίνεται κατά περίπτωση ανάλογα με τα ποσοστά υγρασίας των πρώτων υλών. Στην τσιμεντοβιομηχανία του σήμερα η επικρατέστερη είναι η ξηρής μορφής άλεση. Τα συστήματα ξηρής άλεσης της φαρίνας είναι οι σφαιρόμυλοι και οι κάθετοι μύλοι. Οι κάθετοι μύλοι δεν χρησιμοποιούνται ακόμα πολύ, αλλά σε σύγχρονες εγκαταστάσεις γίνεται η χρήση τους καθώς έχει μεγάλη δυνατότητα ξήρανσης και αύξηση της παραγωγής, χαμηλή κατανάλωση ενέργειας, λιγότερο θόρυβο περίπου 20-25 ντεσιμπέλ, μικρή μεταλλική ρύπανση του αλεσμένου προϊόντος και απαιτεί λιγότερο χώρο για την εγκατάστασή του. Από την άλλη οι σφαιρόμυλοι χαρακτηρίζονται από την αξιοπιστία τους, την εύκολη συντήρηση και την καλή ποιότητα προϊόντος, αντισταθμίζοντας την περιορισμένη ξήρανση και την υψηλή κατανάλωση ενέργειας. Παρακάτω θα γίνει αναφορά στους σφαιρόμυλους κλειστού κυκλώματος το οποίο περιλαμβάνει τον διαχωριστή με αέρα, το ηλεκτρόφιλτρο ή σακόφιλτρο και την ανατροφοδότηση. [6]

Οι σφαιρόμυλοι είναι κυλινδρικοί χαλύβδινοι θάλαμοι χωρισμένοι σε δύο διαμερίσματα. Έχουν εσωτερική επένδυση από χαλύβδινους θώρακες με μίγμα διαφόρων κραμάτων για αντοχή στην κρούση. Το περιεχόμενο του πρώτου διαμερίσματος είναι αλεστικά μεγάλης διαμέτρου όπου είναι υπεύθυνα για την κρούση και στο δεύτερο μικρότερης διαμέτρου για την ύπαρξη τριβής. Τα αλεστικά που χρησιμοποιούνται είναι από κράματα χάλυβα με διάμετρο από 17-100mm.[8]

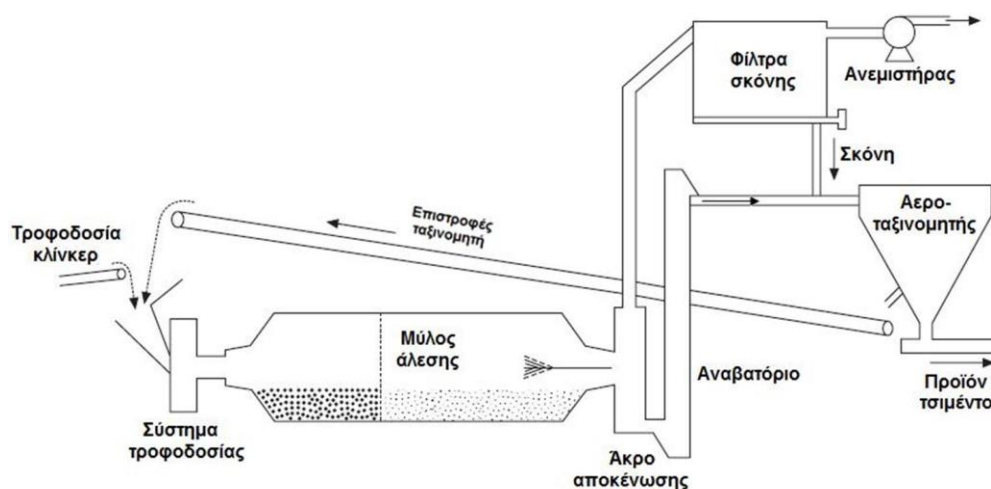


Εικόνα 14: Κάθετος μύλος [38].



Εικόνα 15: Άλεση με αλεστικά σε οριζόντιο μύλο.[10]

Η φάση της άλεσης δεν διαρκεί τόσο ώστε να γίνει άλεση όλων των υλών. Για το λόγο αυτό με την δημιουργία του κλειστού κυκλώματος κατά την έξοδο του μύλου υπάρχει ο διαχωριστής όπου γίνεται η ανάκτηση του χονδρόκοκκου από το λεπτόκοκκο υλικό το οποίο μεταφέρεται στον τροφοδότη ώσπου να ολοκληρωθεί η άλεση όλου του υλικού. Είναι σημαντική η καλή λειτουργία του διαχωριστή για να μην γίνεται ανατροφοδότηση και του λεπτόκοκκου υλικού, πράγμα το οποίο δεν συμβάλει στην εξοικονόμηση ενέργειας, το οποίο θα αναλύσουμε σε άλλο κεφάλαιο. Επίσης μέσω του κλειστού κυκλώματος γίνεται και εκμετάλλευση της θερμοκρασίας των απερίων του κλιβάνου για την αφαίρεση της υγρασίας των πρώτων υλών.[8]



Εικόνα 16: Συμβατικό κύκλωμα λειοτρίβησης για την παραγωγή τσιμέντου. (Περιγραφή κλειστού κυκλώματος άλεσης). [39]



Για την άλεση υπάρχουν και άλλες δυο διατάξεις. Είναι η διακοπτόμενης λειτουργίας (batch) και ανοιχτού κυκλώματος. Οι διατάξεις Batch έχουν χρήση μόνο σε εργαστηριακό επίπεδο καθώς το υλικό εισάγεται στον μύλο, ακολουθεί ένα χρονικό κύκλο άλεσης για την απαιτούμενη λεπτότητα και έπειτα εξάγεται για να επαναληφθεί η διαδικασία με την είσοδο της επόμενης ποσότητας υλικού. Στην διάταξη του ανοιχτού κυκλώματος ο κύκλος άλεσης του υλικού ολοκληρώνεται με την είσοδο, άλεση και την έξοδο του υλικού. Αυτό σημαίνει μία διέλευση του υλικού προς άλεση στον μύλο. Τυχόν μη αλεσμένοι κόκκοι δεν επιστρέφουν στον μύλο, οπότε προτιμάτε ο τύπος άλεσης κλειστού κυκλώματος.[14]

## 1.8 Έψηση των ομογενοποιημένων πρώτων υλών .

### 1.8.1 Τεχνολογία της εψίσεως.

Η έψηση των πρώτων υλών γίνεται σε περιστροφικές καμίνους μεγάλου μήκους και διαμέτρου με ελαφρώς κεκλιμένη φορά ως προς την έξοδο σε σχέση με την είσοδο. Αυτό βοηθάει στο να μεταφέρεται το υλικό προς την έξοδο κατά την περιστροφή του κλιβάνου με συγκεκριμένη ταχύτητα, για την δημιουργία του κλίνκερ. Έχουν περίπου τα 6m διάμετρο και μήκος 180m με ταχύτητα περιστροφής 4 rpm και είναι επενδυμένοι εσωτερικά με πυρίμαχα υλικά (πυρίμαχα τούβλα). Λόγω μεγέθους και ποσότητας υλικού που αναλαμβάνει να μετατρέψει ο περιστροφικός κλιβανός τις πρώτες ύλες σε κλίνκερ, είναι το πιο ενεργοβόρο σημείο της παραγωγής καθώς απαιτούνται μεγάλα ποσά θερμότητας. Η περιστροφική κάμιнос χαρακτηρίζεται ως ο αντιδραστήρας μιας τσιμεντοβιομηχανίας, έχει μεγάλη θερμική αντοχή και είναι σχεδιασμένος για 24ωρη λειτουργία. Ένα εργοστάσιο παραγωγής τσιμέντου είναι αποδοτικό εάν είναι αποδοτικός και ο κλιβανός του. Υπάρχουν δυο τύποι κλιβάνων, ανάλογα την εγκατάσταση και το τροφοδοτούμενο υλικό. Διακρίνονται σε κοντούς ή μεσαίου μήκους με προθερμαντή ή προασβεστοποιητή και στους μακριούς. Τα μεγέθη της θερμικής ενέργειας που απαιτούνται διαφέρουν από την υγρασία του τροφοδοτούμενου υλικού στον κλιβανό. Όπως θα δούμε και παρακάτω αναλύοντας της μεθόδους έψησης, υπάρχει μεγάλη διαφορά στα ποσά θερμότητας της ξηρής μεθόδου σε σχέση με την υγρή.[4]



**Εικόνα 17: Τομή περιστροφικής καμίνου.[4]**

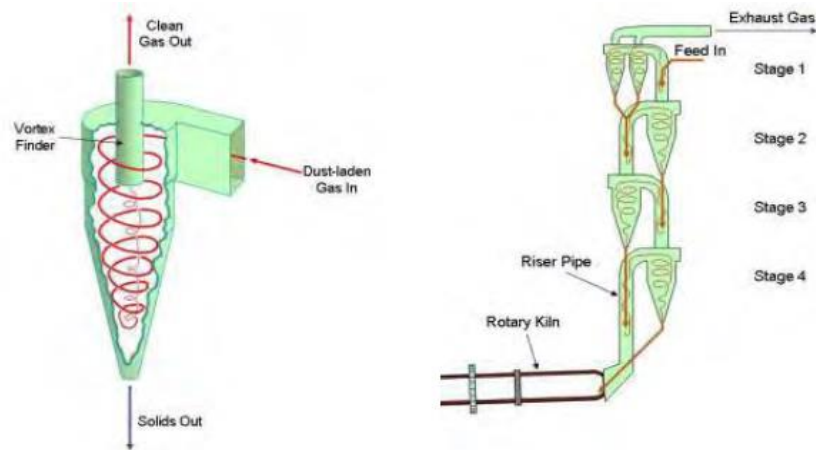
Η τροφοδοσία των ομογενοποιημένων υλικών στον κλίβανο γίνεται με 4 διαφορετικούς τρόπους. Ο κάθε τρόπος ορίζει και τον τύπο της παραγωγικής διαδικασίας. Η παραγωγική διαδικασία αποτελείται από την ξηρή, την ημι-ξηρή, την ημι-υγρή και υγρή.

- Η ξηρή μέθοδος λαμβάνει χώρα στους μακρύς κλιβάνους, κλιβάνους με προθερμαντή κυκλώνων και κλιβάνους με προασβεστοποιητή.

➤ Ο μακρύς τύπος κλιβάνου χρησιμοποιείται επιπρόσθετα με μονάδες παραγωγής ενέργειας με δυνατότητα εκμετάλλευσης της θερμότητας των καπναερίων, απλή κατασκευή και λειτουργία με μηδενική ευαισθησία με τον κύκλο των αλκαλίων και πτητικών. Έχει τεράστια θερμική κατανάλωση έως και 90% πάνω από τον αντίστοιχο κλίβανο υγρής μεθόδου. Η κατανάλωση του κυμαίνεται περίπου 5000 MJ/t κλίνκερ, θερμοκρασία απαερίων έως 500°C και πτώση πίεσης στο σύστημα έως 1 kPa. [6]

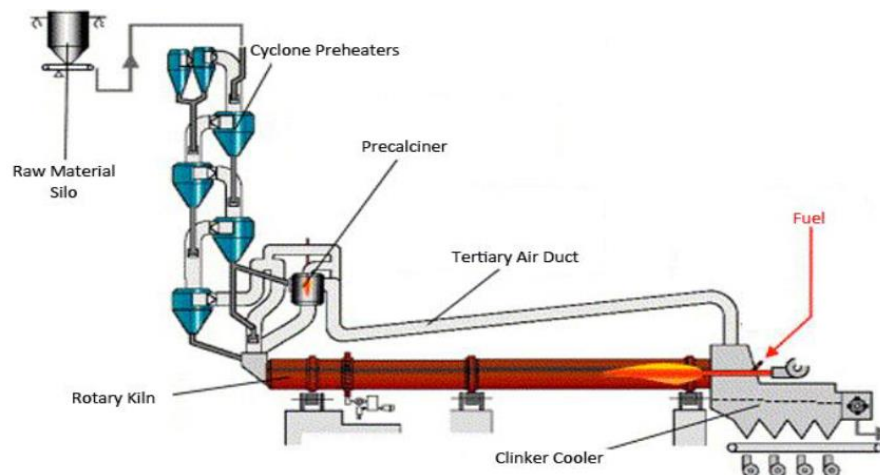
➤ Ο κλίβανος με προθερμαντή κυκλώνων ή προθερμαντής αιώρηση σωματιδίων είναι ο επικρατέστερος τύπος στον χώρο των τσιμεντοβιομηχανιών και έχει περάσει αρκετά στάδια εξέλιξης. Στην πιο απλή μορφή του είναι με μία βαθμίδα κυκλώνων είτε με δυο. Το ευρέως χρησιμοποιούμενο σύστημα είναι με 4 βαθμίδες κυκλώνων, ενώ οι καινούργιες εγκαταστάσεις έχουν σχεδιασμό 6 βαθμίδων κυκλώνων. Το σύστημα τροφοδοτείται με φαρίνα ξηρής μορφής μικρότερο του 1% H<sub>2</sub>O, όπου η ξήρανση της έχει προέλθει από την θερμότητα των απαερίων του κλιβάνου, στον προθερμαντή και φτάνει στην είσοδο του κλιβάνου σε θερμοκρασία περίπου 900 °C. Καθώς τα καυσαέρια φεύγουν από την έξοδο του κλιβάνου ακολουθούν μια διαδρομή μέσα στους κυκλώνες του προθερμαντή συναντώντας το υλικό προς έψηση, με αποτέλεσμα η ενθαλπία των καυσαερίων όπου θα χανόταν στην ατμόσφαιρα μεταφέρεται ως ένα ποσοστό στην φαρίνα. Όσοις περισσότερους κυκλώνες έχει το σύστημα γίνεται πιο αποδοτικό. Η προσθήκη των κυκλώνων επιφέρει και ένα επιπρόσθετο κόστος καυσίμων και ηλεκτρικής ενέργειας για την λειτουργία των πρόσθετων ανεμιστήρων λόγω της πτώσης πίεσης στην ροή των καυσαερίων. Το σύστημα παρουσιάζει πτώση πίεσης της τάξεως των 2,5 kPa, η θερμοκρασία των απαερίων φτάνει περίπου τους 400 °C και χρειάζεται θερμικό φορτίο περίπου 3000 MJ/t κλίνκερ και ημερήσια παραγωγή περίπου 5000t κλίνκερ.[4] [6]





**Εικόνα 18: Σύστημα 4 κυκλώνων και ο τρόπος λειτουργίας του. [40]**

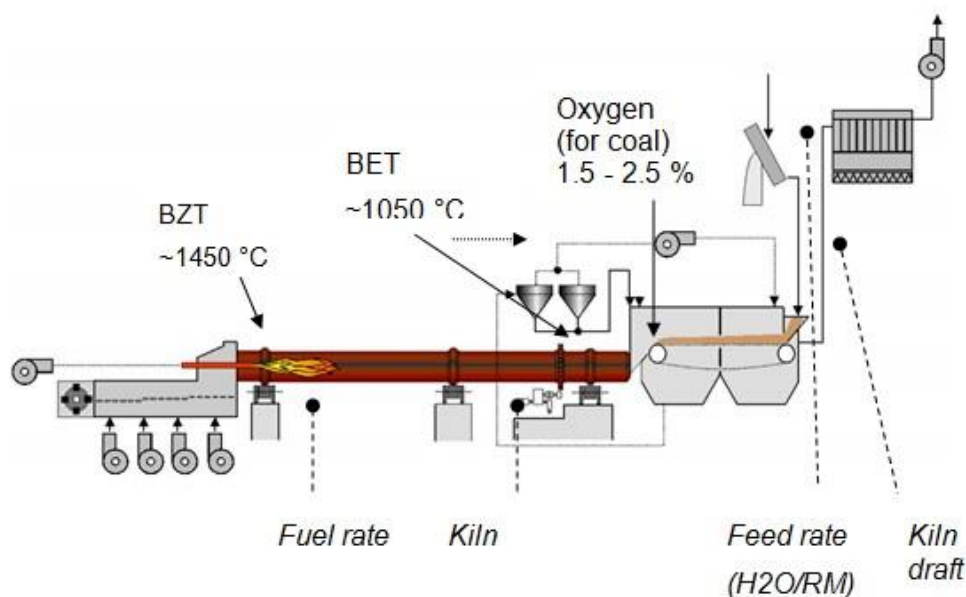
- Ο κλίβανος με προασβεστοποιητή είναι το επόμενο μέσω αύξησης της αποδοτικότητας ενός κλιβάνου χωρίς περαιτέρω θερμική επιβάρυνση στην ζώνη έμψησης ή αύξησης της διαμέτρου του κλιβάνου. Το σύστημα αυτό δημιουργεί ένα ποσό θερμότητας εκτός κλιβάνου το οποίο είναι ικανό να επιταχύνει την διαδικασία της ασβεστοποίησης, δηλαδή της θερμικής διάσπασης του  $\text{CaCO}_3$  της φαρίνας, περίπου στο 40-50%. Αυτό επιτυγχάνεται με την καύση μέρος του καυσίμου την βάση του προθερμαντή, σε έναν ειδικά σχεδιασμένο θάλαμο καύσης « air through» και είναι ενσωματωμένος σε σειρά με το ρεύμα των αερίων του κλιβάνου. Υπάρχει και άλλος ένας τύπος προασβεστοποιητή ο οποίος αυξάνει το νούμερο της ασβεστοποίησης στο 90-95%, και λέγεται « air- separate precalciner», στον οποίο ο εισερχόμενος αέρας προέρχεται από τον ψύκτη με εσχάρα καίγοντας αποδοτικά το 70% του καυσίμου. Θα μπορούσε με τον τρόπο αυτό να επιτευχθεί μέχρι και 100% ασβεστοποίηση, αλλά αποφεύγεται εξαιτίας της δημιουργίας κολλησιών στον κλίβανο με συνέπεια τα συνεχή φραξίματα και την διακοπή της παραγωγής. Με την προ-ασβεστοποίηση τα νούμερα παραγωγής διπλασιάζονται με ταυτόχρονη μείωση του μεγέθους της καμίνου και των απωλειών θερμότητας που απάγεται από τη άτρακτο της καμίνου. Η απαιτούμενη ενέργεια είναι 3000 – 3800 MJ/t κλίνκερ.[4] [6]



**Εικόνα 19: Προασβεστοποίηση « air- separate precalciner[41]».**

- Η ημί-ξηρή μέθοδος είναι μέρος της έμψησης σε κλιβάνους με προθερμαντήρα με εσχάρα. Τροφοδοτείται η ξηρή φαρίνα σε ένα περιστρεφόμενο δίσκο προσθέτοντας νερό σε ποσοστό 11-14%, όπου η φαρίνα πελλετοποιείται με την κίνηση του δίσκου έχοντας την δημιουργία κουφέτων. Έπειτα τα κουφέτα τοποθετούνται πάνω στην εσχάρα σε πάχος περίπου 20 cm, και ξηραίνονται από τα θερμά αέρια του κλιβάνου. Σε κάποιες περιπτώσεις πριν την είσοδο των κουφέτων προς τον κλίβανο υπάρχει και καυστήρας με εναλλακτικά καύσιμα ο οποίος κάνει μερική ασβεστοποίηση και η υπόλοιπη γίνεται στην κυρίως έψηση. Η μέθοδος αυτή όπως και η ημι-υγρή είναι δημιούργημα του Otto Leller και το όνομα των συγκεκριμένων καμίνων Lepol. Η απαιτούμενη ενέργεια της μεθόδου αυτής και για την ημι-υγρή κυμαίνεται από 3300-4500 MJ/t κλίνκερ.[4] [6]
- Η ημι-υγρή μέθοδος γίνεται σε 2 τύπους κλιβάνων με προθερμαντή κυκλώνων 4 βαθμίδων και με προθερμαντή με εσχάρα. Η τροφοδοσία των κλιβάνων γίνεται με ένα μίγμα λάσπης, στο οποίο αφαιρείται μερικώς το νερό από τις φίλτροπρεσσοεσες και το υλικό μένει με μια υγρασία περίπου του 17-20%. Στους κλιβάνους με εσχάρα το υλικό πελλετοποιείται και στην συνέχεια γίνεται η ξήρανση και η μερική ασβεστοποίηση στην εσχάρα. Στους κλιβάνους με προθερμαντή κυκλώνων η ξήρανση γίνεται σφυροθραυστήρα – ξηραντή και μετά το υλικό τροφοδοτείται στον προθερμαντή. [4] [6]
- Η υγρή μέθοδος σημαίνει τροφοδοσία καμίνων με υγρή λάσπη σε ποσοστό 25-40%. Για την λειτουργία των κλιβάνων με αυτή την μέθοδο χρειάζεται μεγαλύτερο θερμικό φορτίο, άρα και περισσότερα καύσιμα. Ήταν ευρέως χρησιμοποιούμενη τεχνική στο παρελθόν λόγω της ευκολίας μίξης και ομοιογένειας των πρώτων υλών. Επίσης ήταν και πιο εύκολη η δημιουργία law alkali κλίνκερ. Με την πάροδο των χρόνων και την ανάπτυξη νέων τεχνολογιών της ξηρής μεθόδου, αυτή η τεχνική δεν έχει πλέον χρήση. Η απαιτούμενη ενέργεια κυμαίνεται 5000-6000 MJ/t κλίνκερ.[6]





Εικόνα 20 :Σχηματική αναπαράσταση του συστήματος LEPOL)[42].

### 1.8.2 Ο ρόλος των πτητικών ενώσεων και του SO<sub>2</sub> στην έψηση.

Στην διαδικασία της έψησης γίνεται η εισαγωγή κάποιων πτητικών ενώσεων και οξειδίων του θείου όπου όταν υπάρξει ποσοτική υπέρβαση τους δημιουργούνται διάφορα λειτουργικά προβλήματα όπως φραξίματα στον προθερμαντή, ανεβάζοντας το κόστος παραγωγής. Αυτό συμβαίνει καθώς οι ενώσεις αυτές απομακρύνονται μέσω των αερίων της καύσης από τα θερμότερα σημεία της καμίνου στα ψυχρότερα σημεία των προθερμαντών και γίνεται συμπύκνωση, με αποτέλεσμα την δημιουργία κολλησιών και στην συνέχεια φραξίματος.

Τα κύρια πτητικά συστατικά είναι τα αλκάλια Na<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>O, SO<sub>3</sub> και τα Cl. Τα στοιχεία αυτά στις θερμοκρασίες έψησης (1450°C) εξατμίζονται και με τα καυσαέρια μεταφέρονται στην φαρίνα και στα τοιχώματα του συστήματος όπου υγροποιούνται. Έπειτα τα πτητικά και τα θειικά που έχουν προσκολληθεί στην φαρίνα μεταφέρονται πάλι στον χώρο της έμψησης. Αυτή η διαδικασία συμβαίνει πολλές φορές αφού υπάρχει περίπτωση οι ίδιες πτητικές ενώσεις να έχουν κάνει ανακυκλοφορία έως και 50 φορές με αντίστοιχο εμπλουτισμό τους. Παρατηρούνται λοιπόν φαινόμενα ανακυκλοφορίας των πτητικών. Το σύνολο των πτητικών προέρχονται από τα καύσιμα και την εισαγωγή των πρώτων υλών. Όταν λοιπόν το σύστημα βρίσκεται σε κατάσταση ισορροπίας πρέπει η εισαγωγή αυτών των ενώσεων να είναι ίση και με την έξοδο τους από το σύστημα. Ένα μικρό ποσοστό απομακρύνεται παρασυρόμενο από τα καυσαέρια και το υπόλοιπο μένει στο κλίνκερ, και χαρακτηρίζεται ως εσωτερικός κύκλος ανακυκλοφορίας. Αντίστοιχα ως εξωτερικός κύκλος ανακυκλοφορίας χαρακτηρίζεται, η συλλογή των πτητικών που έχουν προσκολληθεί επάνω στην φαρίνα και τα απαέρια της καμίνου και έχουν συλλεχθεί από τα φίλτρα και επιστρέφουν στην φαρίνα τροφοδοσίας.[6][14]

Οι ενώσεις των αλκαλίων αρχίζουν να είναι πτητικές σε θερμοκρασίες πάνω από τους 800°C. Το κάλιο στην μορφή KCl εξατμίζεται τελείως στην ζώνη έψησης του κλιβάνου, ενώ όταν βρίσκεται στην μορφή K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ενσωματώνεται πλήρως στο κλίνκερ. Το πόσο πτητικές είναι οι ενώσεις αυτές το καθορίζει η ένωση στην οποία βρίσκονται. Το K<sub>2</sub>O σε ποσοστό (0,6-2,2%) και το Na<sub>2</sub>O σε ποσοστό (0,1-0,7%) είναι λιγότερο πτητικά και παραμένουν στο κλίνκερ με την εξής ορυκτολογική μορφή KC<sub>23</sub>S<sub>12</sub>, NC<sub>8</sub>A<sub>3</sub>, KC<sub>8</sub>A<sub>3</sub>, K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Άλλες χημικές



ενώσεις που συμβαίνουν σε αυτή τη φάση είναι η αντίδραση του χλωρίου με τα αλκάλια με τον σχηματισμό NaCl και KCl. Σε περίπτωση εξάντλησης των αλκαλίων έχουμε σχηματισμό CaCl<sub>2</sub>. Το SO<sub>2</sub> που προέρχεται κατά κύριο λόγο από θειούχες ενώσεις όπως FeS<sub>2</sub>, αρχίζει να σχηματίζεται από τους 300°C. Έπειτα στην ζώνη της προασβεστοποίησης και στον χώρο της έψησης όπου θείο προερχόμενο από τα καύσιμα οξειδώνεται σε SO<sub>2</sub> και από την διάσπαση των θεικών αλκαλίων και του CaSO<sub>4</sub>. Περίσσια θεικών λαμβάνει μέρος στον κλίβανο με πολλούς κύκλους ανκυκλοφορίας, μη επάρκειας αλκαλίων, υψηλές θερμοκρασίες έψησης, ατελούς καύσης είτε υψηλής περιεκτικότητας σε θειώδει στην καύσιμη ύλη. [14][6]

**Πίνακας 6: Αντιδράσεις θεικών ενώσεων**

Τμήμα εργοστασίου	SO <sub>2</sub> σχηματισμός	SO <sub>2</sub> απορρόφηση
Άλεση α' υλών και φίλτρο	--	CaCO <sub>2</sub> +SO <sub>2</sub> →CaSO <sub>3</sub> +CO <sub>2</sub>
Ζώνη προθέρμανσης	Θειώδη +O <sub>2</sub> →Οξειδία +SO <sub>4</sub> Οργανικό S + O <sub>2</sub> → SO <sub>2</sub>	CaCO <sub>2</sub> +SO <sub>2</sub> →CaSO <sub>3</sub> +CO <sub>2</sub>
Ζώνη ασβεστοποίησης	Καύσιμο S + O <sub>2</sub> → SO <sub>2</sub> CaSO <sub>2</sub> +C → SO <sub>2</sub> +C	CaO+SO <sub>2</sub> →CaSO <sub>3</sub> CaSO <sub>3</sub> +1/2 O <sub>2</sub> →CaSO <sub>4</sub>
Ζώνη καύσης	Καύσιμο S + O <sub>2</sub> → SO <sub>2</sub> Θεικά → Οξειδία + SO <sub>2</sub> +1/2 O <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> + SO <sub>2</sub> + O <sub>2</sub> → Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> K <sub>2</sub> O + SO <sub>2</sub> +1/2 O <sub>2</sub> → K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> CaO + SO <sub>2</sub> +1/2 O <sub>2</sub> → CaSO <sub>4</sub>

### 1.8.3 Τρόποι ελάττωσης των αλκαλίων.

Ανάλογα με την ποιότητα του τσιμέντου που θα παραχθεί, επειδή μεγάλη ποσότητα πτητικών θα καταλήξει στο κλίνκερ, να μην είναι επιθυμητό ένα υψηλό ποσοστό αλκαλίων. Ένας τρόπος αντιμετώπισης είναι με bypass η διαφυγή κάποιας ποσότητας των αερίων. Αυτή η πρακτική όμως είναι μη συμφέρουσα γιατί έχουμε και διαφυγή θερμότητας, οπότε θα πρέπει να αυξηθεί και η απαιτούμενη ισχύ. Άλλος τρόπος είναι η χρήση φαρίνας χαμηλών αλκαλίων και αύξηση της πτητικότητας γίνεται με μείωση στο εισαγόμενο θείο και παροχή περισσότερου χλωρίου. Τέλος εάν δεν είναι εφικτή η χρήση φαρίνας χαμηλών αλκαλίων, είναι αποδεκτή αύξηση της θερμοκρασίας στην ζώνη έψησης με ταυτόχρονη αύξηση του πυριτικού δείκτη της φαρίνας. Με την αύξηση του πυριτικού δείκτη η φαρίνα γίνεται πιο δύσψηστη με ταυτόχρονη μείωση της ελευθέρως ασβέστου και αύξηση της πτητικότητας. [14]

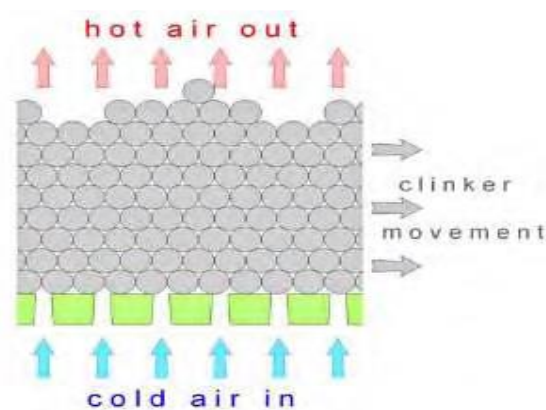
### 1.9 Ψύξη κλίνκερ και είδη ψυκτών.

Μεγάλος παράγοντας των καλών ιδιοτήτων του παραγόμενου κλίνκερ κατά την έξοδο από τον κλίβανο, είναι η ταχύτητα ψύξης του. Το πόσο γρήγορα θα ψυχθεί συμβάλει στο μέγεθος των κρυσταλλικών φάσεων alite και belite που δημιουργούνται. Σύμφωνα με αυτά τα δυο θα υπάρξει ο προσδιορισμός των ιδιοτήτων και της ποιότητας του κλίνκερ και κατ' επέκταση του παραγόμενου τσιμέντου. Υπάρχουν δυο είδη ψυκτών, αυτοί με εσχάρα και οι πλανητικοί ή αλλιώς περιστροφικοί. Οι ψύκτες κλίνκερ εκτός από την ψύξη του παραγόμενου κλίνκερ έχουν και μια άλλη εργασία. Με την απαγόμενη θερμότητα από το υψηλής θερμοκρασίας κλίνκερ τροφοδοτούν το σύστημα για την προθέρμανση των πρώτων υλών και

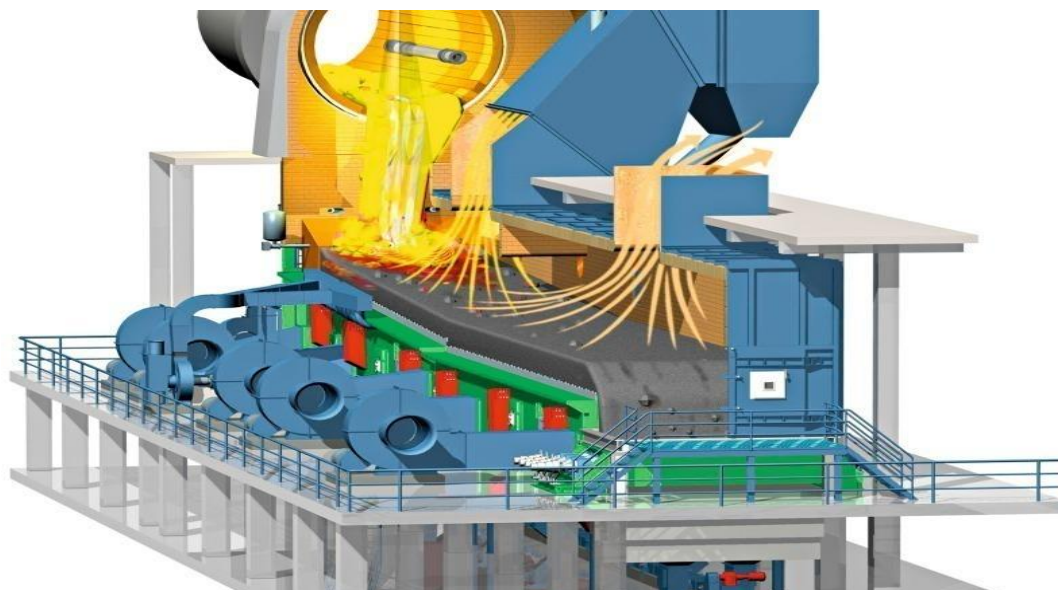


είναι και ο κύριος τροφοδότης αέρα για τον καυστήρα της προασβεστοποίησης. Η εκμετάλλευση των αερίων του ψύκτη συμβάλλει σημαντικά στην εξοικονόμηση ενέργειας και την λιγότερη επιβάρυνση του περιβάλλοντος. [4]

- Οι ψύκτες με εσχάρα αποτελούνται από ένα ή περισσότερα διάτρητα κομμάτια εσχάρας κατασκευασμένα από ατσάλι οι οποίες είναι κινούμενες σε οριζόντια διάταξη, περνά από μέσα τους ο εισαγόμενος κρύος αέρας προερχόμενος από ένα συστοιχία ανεμιστήρων και είναι συνδεδεμένες με μια εσχάρα εισαγωγής. Οι ανεμιστήρες συντελούν στην τροφοδοσία με αέρα του κλιβάνου και του προασβεστοποιητή. Με την κίνηση που κάνουν και τον αέρα, κινούν και ψύχουν το κλίνκερ και δεν επηρεάζονται από την θερμοκρασία αφού με τον τρόπο αυτό αποφεύγεται η υπερθέρμανση τους, όμως δέχονται μηχανικές καταπονήσεις από το κλίνκερ που πέφτει από ύψος στην προσαγωγή του υλικού και παρουσιάζουν σημάδια φθοράς οι πλάκες λόγω επικαθήσεως σκόνης στα σημεία τριβής. Χαρακτηρίζονται ως εναλλάκτες θερμότητας διασταυρούμενης ροής. Ήδη από το 1/5 τους μήκους των εσχάρων το διερχόμενο κλίνκερ έχει αποβάλλει τη μισή θερμοκρασία, και στην έξοδο έχει φτάσει στην θερμοκρασία των 80-130°C. Κατά την έξοδο από τις εσχάρες υπάρχει ένας θραυστήρας όπου γίνεται θραύση μεγάλων τεμαχίων κλίνκερ. [4][15]



Εικόνα 21: Σχηματική αναπαράσταση κίνησης αέρα και κλίνκερ [4]





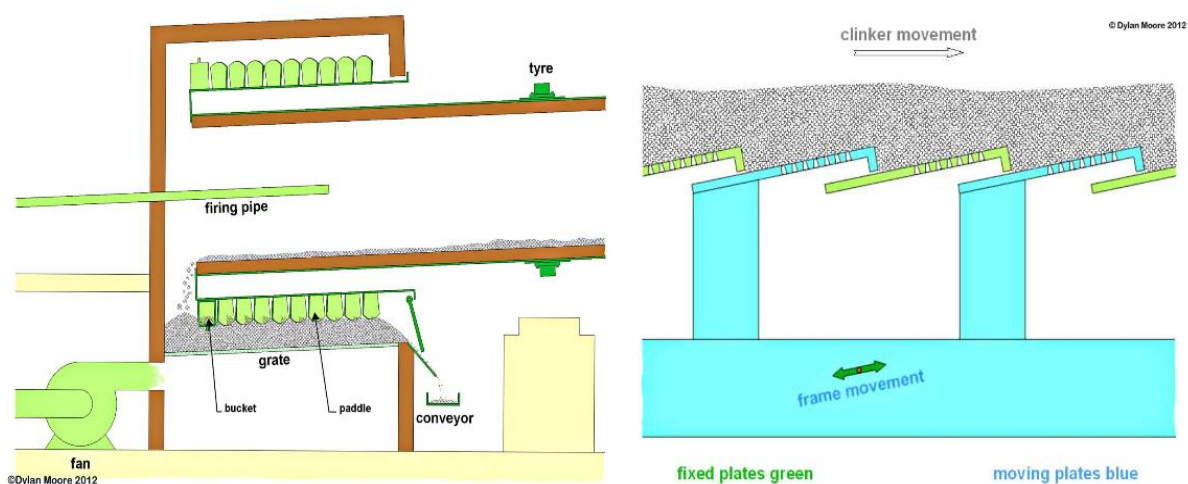


**Εικόνα 22: Τοπική διάταξη ψύκτη κλίνκερ [43].**

- Οι χρησιμοποιούμενα είδη ψύκτη εσχάρας είναι:
  1. *Cross-bar cooler*
  2. *Reciprocating grate cooler*
  3. *Bucket grate cooler*



**Εικόνα 23: Cross-bar cooler από την εταιρία FLSmidth [44].**

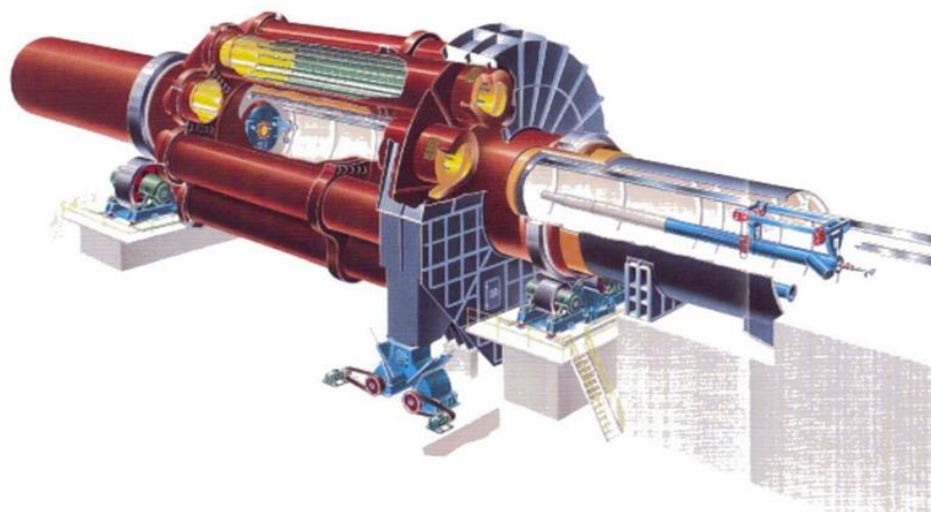


**Εικόνα 24: Bucket Grate Coolers και Reciprocating Grate Coolers [45].**

- Ο περιστροφικός ή πλανητικός ψύκτης είναι ένας ειδικός τύπος περιστρεφόμενου ψύκτη, όπου επάνω στον περιστρεφόμενο κλίβανο είναι προσκολλημένοι 9-11 σωλήνες ψύξης. Κάμινος με 5m διάμετρο θα έχει προσαρμοσμένους σωλήνες 2-2,5m διάμετρο. Σε αυτούς εισέρχεται το καυτό κλίνκερ μέσω ανοιγμάτων στο κέλυφος του κλιβάνου όπου είναι προσαρτημένοι οι σωλήνες και από το άλλο άκρο γίνεται προσαγωγή αέρα, από



τον οποίο ψύχεται. Η ποσότητα του εισερχόμενου αέρα ψύξης είναι καθορισμένος από τον αέρα που χρειάζεται για την καύση. Δεν υπάρχουν συγκεκριμένοι παράμετροι στη λειτουργία. Κατά την λειτουργία υπάρχει υψηλή φθορά, υψηλός θόρυβος, μεγάλες θερμοκρασίες κλίνκερ (130-150°C) και πολλές φορές δεν είναι εύκολη η ανάκτηση της θερμότητας των αερίων. Ο μόνος τρόπος επιπλέον ψύξης του κλίνκερ, είναι μόνο με έγχυση νερού στους σωλήνες ψύξης ή στο κέλυφος. Επίσης δεν είναι δυνατό να εξαχθεί αέρας από τους σωλήνες ψύξης για την τροφοδοσία του προασβεστοποιητή. Άλλα μειονεκτήματα του συστήματος είναι πως οι σωλήνες ψύξης είναι κατά 80% επενδυμένες με πυρότουβλα με συνέπεια τις απώλειες θερμότητας και λόγω διάταξης η άτρακτος της καμίνου επιβαρύνεται με επιπλέον βάρος με συνέπεια να χρειάζεται ειδικές εγκαταστάσεις έδρασης. [5][14]



Εικόνα 25: Περιστροφικός ή πλανητικός ψύκτης κλίνκερ [46].

## 1.10 Φυσικοχημικές Φάσεις Φαρίνας-Κλίνκερ κατά την έψηση.

### 1.10.1 Φάσεις κλίνκερ κατά την έψηση.

Το κλίνκερ είναι αποτελούμενο από 4 κύριες φάσεις:

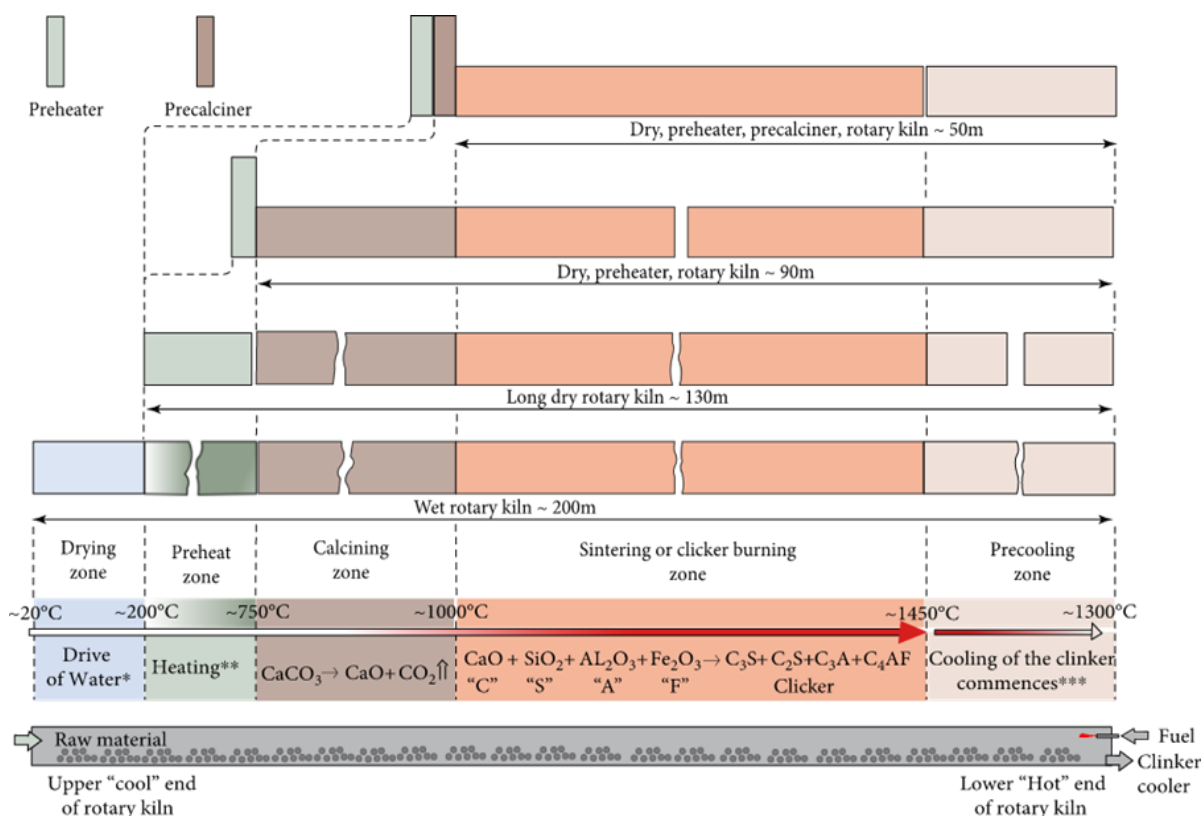
- Πυριτικό Τριασβέστιο ( $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ )  $\rightarrow$   $\text{C}_3\text{S}$  (Αλίτης)
- Πυριτικό Διασβέστιο ( $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ )  $\rightarrow$   $\text{C}_2\text{S}$  (Βελίτης)
- Αργιλικό Τριασβέστιο ( $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ )  $\rightarrow$   $\text{C}_3\text{A}$  (Αργιλική Φάση)
- Σιδηραργιλικό Ασβέστιο ( $2\text{CaO}\cdot p\text{Al}_2\text{O}_3\cdot(1-p)\text{Fe}_2\text{O}_3$ )  $\rightarrow$   $\text{C}_2\text{ApF}\cdot(1-p)$  (Φάση του φερρίτη)

Οι 4 αυτές φάσεις κατά 95% περιέχονται από τα οξείδια του  $\text{CaO}$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  με το υπόλοιπο 5% να το καταλαμβάνουν τα δευτερεύοντα συστατικά  $\text{MgO}$ ,  $\text{SO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{Cl}$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$  κλπ., το οποίο μας δείχνει ότι οι 4 αυτές φάσεις δεν είναι καθαρές σε βιομηχανικό επίπεδο.[14]



### 1.10.2 Θερμοκρασιακές ζώνες και οι βασικές μεταβολές κατά την έψηση.

Η ολοκλήρωση των παραπάνω φάσεων του κλίνκερ πραγματοποιούνται στον περιστροφικό κλίβανο σε ένα οξειδωτικό περιβάλλον με την μέγιστη θερμοκρασία να φτάνει τους 1450 °C. Όπως φαίνεται και στην εικόνα 1.26 από τον προθερμαντή έως και τον ψύκτη το σύστημα είναι χωρισμένο σε 5 θερμοκρασιακές ζώνες. Οι δύο πρώτες θερμοκρασιακές ζώνες λαμβάνουν χώρα στον προθερμαντή. Με την είσοδο των αλεσμένων πρώτων υλών στον προθερμαντή, στην πρώτη θερμοκρασιακή ζώνη στο εύρος των 20-200 °C και πραγματοποιείται η εξάτμιση του υπολειπόμενου H<sub>2</sub>O με ξήρανση της φαρίνας, ενώ στην δεύτερη ζώνη η θερμοκρασία κυμαίνεται από τους 200-800°C όπου έχουμε προθέρμανση της και προετοιμασία για την προασβεστοποίηση. Η Τρίτη ζώνη βρίσκεται στον προασβεστοποιητή όπου πλέον η φαρίνα βρίσκεται πάνω από τους 800°C μέχρι τους 1100°C κατά το οποίο επέρχεται μεγάλο μέρος της ασβεστοποίησης για την μετάβαση στην τέταρτη ζώνη. Η ασβεστοποιημένη πλέον φαρίνα βρίσκεται στον χώρο του κλιβάνου. Αυτή η φάση χαρακτηρίζεται από δύο υποκατηγορίες με την πρώτη να λαμβάνουν μέρος οι εξώθερμες αντιδράσεις στο θερμοκρασιακό εύρος των 1100°C-1300°C και η δεύτερη από τους 1300°C-1450°C, και η Πέμπτη θερμοκρασιακή ζώνη είναι από τους 1450°C-1300°C όπου έχουμε το αποτέλεσμα της κλινκεροποίησης και πήξης της αλεσμένης φαρίνας.[15]



Εικόνα 26: Οι χημικές διεργασίες και οι ζώνες θερμοκρασίας στην έψηση κατά μήκος του κλιβάνου [47].

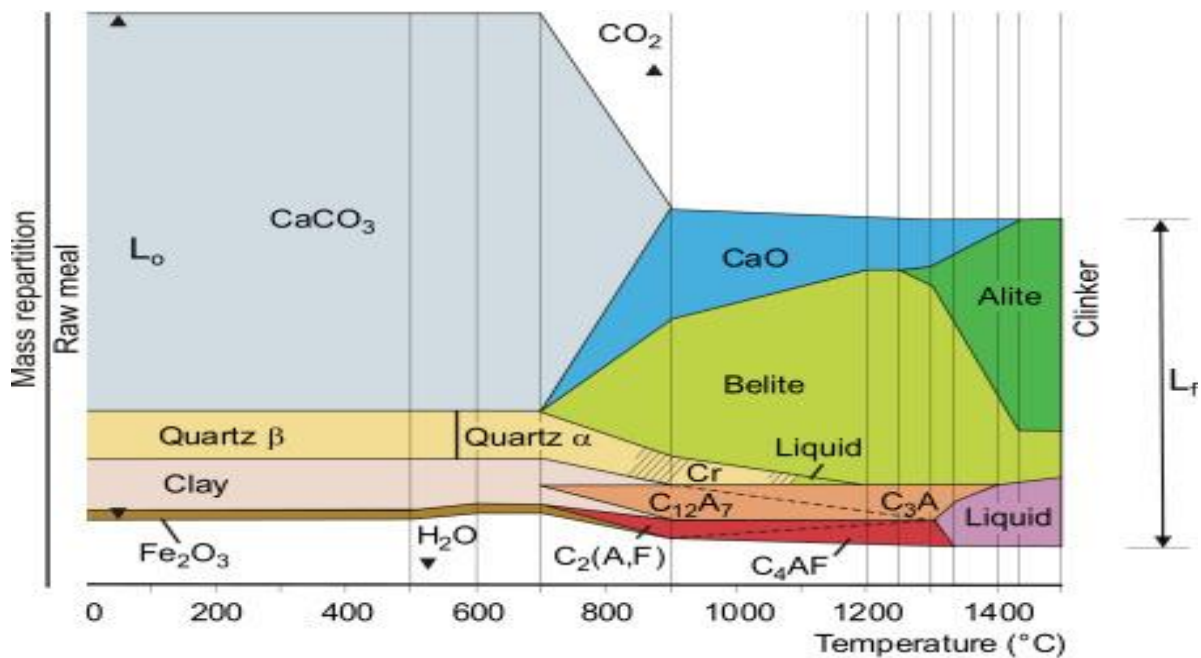
Οι κυριότερες μεταβολές κατά την έψηση είναι οι ακόλουθες:[14]

- Στους 500-600°C πραγματοποιείται διάσπαση και αφυδάτωση των αργίλων και σχηματισμός μετακαολίνης (2SiO<sub>2</sub>·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).

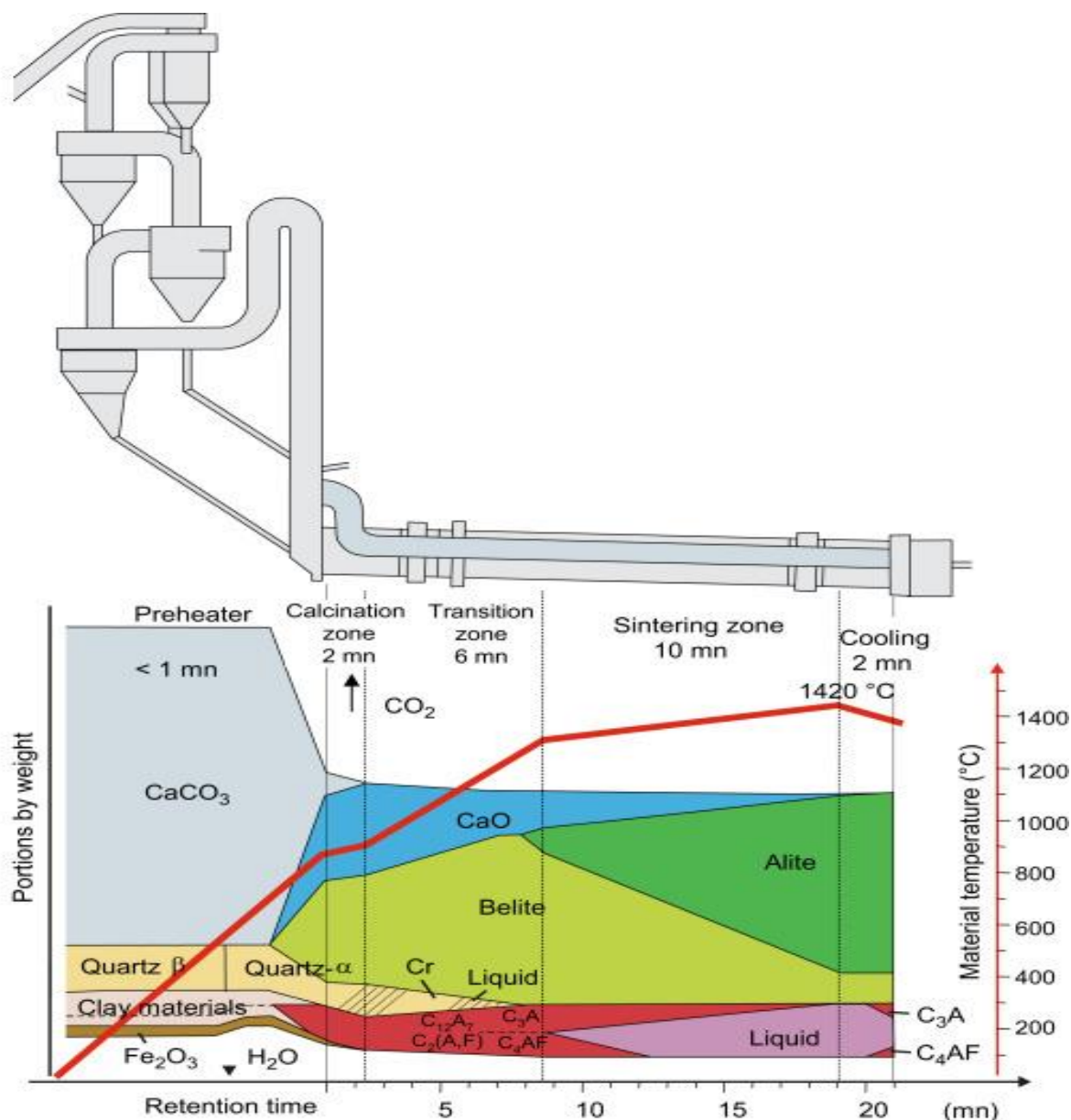




- Στους 600-700°C πραγματοποιείται διάσπαση του  $MgCO_3$  σε  $MgO + CO_2$ .
- Στους 700-800°C πραγματοποιείται διάσπαση του  $CaCO_3$  σε  $CaO + CO_2$ .
- Στους 800-900°C πραγματοποιείται σχηματισμός του  $2CaO \cdot SiO_2$ .
- Στους 900-950°C μεταβολή των άμορφων  $Al_2O_3$  και  $SiO_2$  σε κρυσταλλικά.
- Στους 900-1000°C σχηματισμός των  $5CaO_3 \cdot Al_2O_3$  ή του  $2CaO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2$  το οποίο στους 1000-1100°C διασπάται.
- Στους 1100-1200°C γίνεται ο σχηματισμός του  $3CaO \cdot Al_2O_3$  ( $C_3A$ ) και  $4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3$  ( $C_4AF$ ).
- Στους 1260-1300°C δημιουργία υγρής φάσης.
- Στους 1300-1450°C σχηματισμός  $3CaO \cdot SiO_2$ , μείωση της ελεύθερας άσβεστου ( $CaO$ ).



Εικόνα 27: Μετασχηματισμοί από την προθέρμανση έως την υγρή φάση [48].



Εικόνα 28: : Φάσεις κλίνκερ σε περιστροφικό κλίβανο με προασβεστοποιητή σε συνάρτηση με τον χρόνο και τις θερμικές ζώνες [49].

### 1.10.3 Ιδιότητες των διαφόρων φάσεων στο κλίνκερ.

Οι τέσσερις βασικές φάσεις που γνωστοποιήθηκαν προηγουμένως έχουν τις εξής ιδιότητες οι οποίες αναλύονται παρακάτω:

- $C_2S$  (Πυριτικό Διασβέστιο)

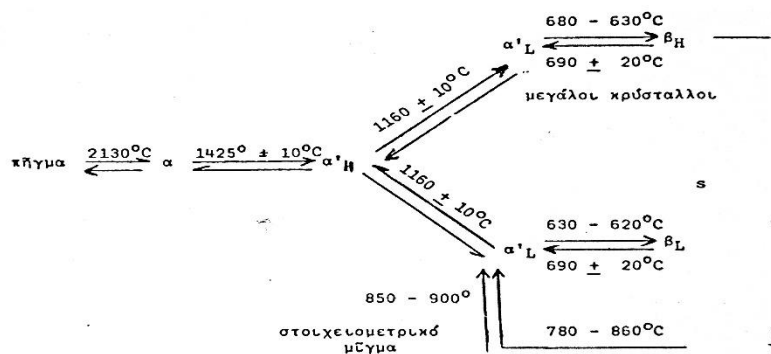
Σχηματίζεται σε 5 διαφορετικές μορφές  $\alpha$ - $C_2S$ ,  $\alpha_H$ - $C_2S$ ,  $\alpha_L$ - $C_2S$ ,  $\beta$ - $C_2S$ ,  $\gamma$ - $C_2S$ , και οι διαφέρουν μεταξύ τους ως προς την πυκνότητα των κρυσταλλικών μορφών. Το είδος της ψύξεως καθορίζει ποια μορφή από τις παραπάνω θα έχει το  $C_2S$ . Η μορφή που θα πρέπει να αποφεύγεται να δημιουργείται είναι η  $\gamma$ - $C_2S$  γιατί δεν παρουσιάζει υδραυλικές ιδιότητες και επιπρόσθετα όταν γίνεται μετατροπή του  $\beta$ - $C_2S$  σε  $\gamma$ - $C_2S$  σε συνθήκες μη ταχείας πήξης πραγματοποιείται αποσάθρωση του κλίνκερ. Το  $\gamma$ - $C_2S$  με  $\rho=2,95 \text{ g/cm}^3$  έχει μικρότερη



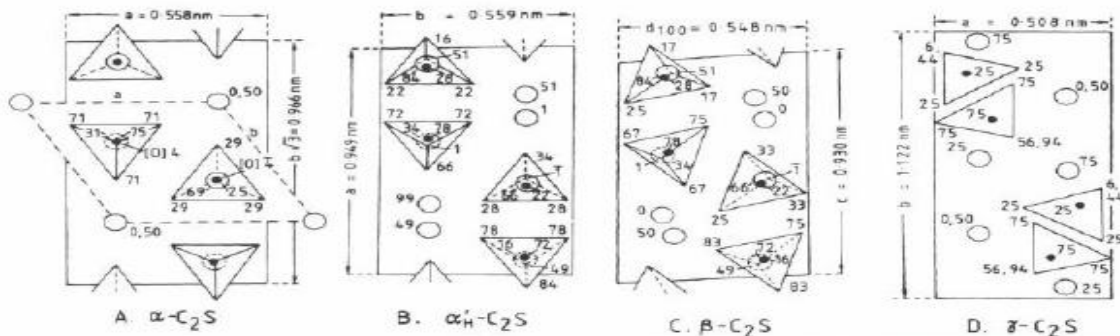
πυκνότητα από το β-C<sub>2</sub>S με ρ=3,28 g/cm<sup>3</sup>, αυτό έχει ως αποτέλεσμα αύξησης του όγκου του Πυριτικού διασβεστίου και αποσάθρωση των κόκκων του κλίνκερ. Οι κρυσταλλικές δομές των διάφορων μορφών του C<sub>2</sub>S διαφέρουν ανάλογα την μορφή. Το α-C<sub>2</sub>S έχει εξαγωνικό κρυσταλλικό σύστημα, το α<sub>H</sub>-C<sub>2</sub>S και το α<sub>L</sub>-C<sub>2</sub>S έχουν ορθορομβικό, το β-C<sub>2</sub>S έχει μονοκλινές και το γ-C<sub>2</sub>S ορθορομβικό. Με την ταχεία ψύξη του κλίνκερ το C<sub>2</sub>S από την μορφή α μεταβαίνει στην μορφή β και αποφεύγεται η μετάβαση στην μορφή γ που δεν παρουσιάζει υδραυλικές ιδιότητες. Αυτός ήταν ο φυσικός τρόπος για να σταθεροποιηθεί η διαδικασία. Υπάρχει και ο χημικός προσθέτονας κάποιους σταθεροποιητές. Η β μορφή σταθεροποιείται είτε με το περισσεύον Caο (1%) είτε με τα ιόντα Si<sup>2+</sup>, P<sup>5+</sup>, V<sup>5+</sup>, B<sup>3+</sup>, K<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup> με την μορφή των θεικών, ανθρακικών αλάτων και οξειδίων, τα οποία σταθεροποιούν και την μορφή α. Και σχηματίζει στερεό διάλυμα το C<sub>2</sub>S με το οξείδιο του K<sub>2</sub>O. [14]

Ο υπολογισμός του C<sub>2</sub>S κατά την μέθοδο Bogue για το κοινό τσιμέντο Portland είναι η εξίσωση:[3]

$$C_2S = 2.87 \cdot SiO_2(\%) - 0.7544 \cdot C_3S(\%)$$



Εικόνα 29: Σταθερότητα της κάθε μορφής του C<sub>2</sub>S [14].

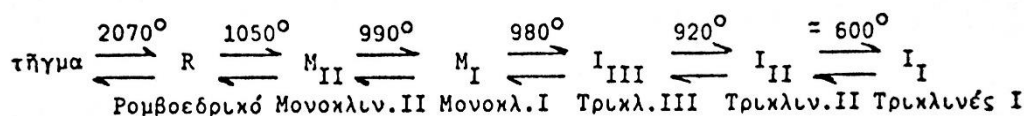


Εικόνα 30: Κρυσταλλική δομή κάθε μορφής του C<sub>2</sub>S [14].



•  $C_3S$  (Πυριτικό τριασβέστιο)

Το  $C_3S$  εμφανίζεται σε 6 διαφορετικές μορφές, ανάλογα τις συνθήκες έψησης, την θερμοκρασία, τις προσμίξεις των υλικών, την κοκκομετρία, την ψύξη. Ο αλίτης είναι σημαντικό συστατικό του κλίνκερ καθώς είναι το άμεσα αντιδραστήριο όταν έρθει σε επαφή με το νερό, και είναι υπεύθυνο για ανάπτυξη των αντοχών στις 28 ημέρες. Το  $C_3S$  μαζί με τα οξειδία στην κάθε κρυσταλλική μορφή του, μπορεί να σχηματίσει στερεά διαλύματα τα οποία παρατίθενται στον παρακάτω πίνακα κατά WOERMANN, EYSEL ET HAHN: [14][15]



Πίνακας 7: Όρια διαλυτότητας ορισμένων οξειδίων μέσα στο  $C_3S$ .

Οξείδιο	Θερμοκρασία (°C)	Διαλυτότητα (%)	Σταθερές Μορφές	Παρατηρήσεις
$Fe_2O_3$	1550	1,1	$T_I$ (0...0,9%) $T_{II}$ (0,9...1,1%)	Αντικατάσταση των $Si^{4+}$ και $Ca^{2+}$ και κατάληψη των κενών των οκταέδρων
$Al_2O_3$	1550	1	$T_I$ (0...0,45%) $T_{II}$ (0,45...1,0%)	Έγκληση ανάλογου $Fe^{3+}$
$MgO$	1550	2	$T_I$ (0...0,55%) $T_{II}$ (0,55...1,45%) $M_I$ (1,45...2,0%)	> 2% : περικόλαστο. Υποκατάσταση του $Ca^{2+}$ από το $Mg^{2+}$
$Cr_2O_3$		1,7	$T_I$ (0...1,4%) $T_{II}$ (1,4...1,7%)	> 1,7%. Αποσυντίθεται το $C_3S$ . υποκατάσταση του $Si^{4+}$ και του $Ca^{2+}$ ανάλογα με το σθένος.
$Na_2O$		0,7		
$K_2O$				
$CaF_2$	1175	1,5		
$P_2O_5$		1		
$MnO_2$	1500....1600	0,7		
$TiO_2$	1500....1600	0,6		
$SrO$		6.....7		
$BaO$		1,2.....2,0		
$ZnO$		2		
$SO_3$		2,9		

Ο υπολογισμός του  $C_3S$  κατά την μέθοδο Bogue για το κοινό τσιμέντο Portland είναι η εξίσωση:[3]

$$C_3S = 4.071 \cdot CaO(\%) - [7.6 \cdot SiO_2(\%) + 6.718 \cdot Al_2O_3(\%) + 1.43 \cdot Fe_2O_3(\%) + 2.852 \cdot SO_3(\%)]$$



- $C_3A$  (Αργιλικό τριασβέστιο) [14]

Το σημείο τήξης του είναι οι  $1542^{\circ}\text{C}$ , ανήκει στο κυβικό σύστημα, έχει μόνο μία μορφή ως  $C_3A$  και έχει πυκνότητα  $\rho = 3.04 \text{ g/cm}^3$ . Και με τα διάφορα οξείδια κάνει σχηματισμό στερεών διαλυμάτων όπως ορίζονται και στον παρακάτω πίνακα:

**Πίνακας 8:** Όρια διαλυτότητας οξειδίων μέσα στο  $C_3A$ .

Οξείδιο	Θερμοκρασία (°C)	Διαλυτότητα (%)	Σταθερές Μορφές	Παρατηρήσεις
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	1325	4,5	-	$\text{Fe}^{3+}$ Αντικατάσταση $\text{Al}^{3+}$ Αντικατάσταση
$\text{MgO}$	-	2,5	-	$\text{Mg}^{2+}$ Αντικατάσταση $\text{Ca}^{2+}$ Αντικατάσταση
$\text{Na}_2\text{O}$	1350	5,7	0,0...1,9 κυβικό 1,9...3,7 κυβικό και ορθορομβικό 3,7...4,6 ορθορ. 4,6...5,7 μονοκλινές	-
$\text{K}_2\text{O}$	-	1,4	$\text{T}_I$ (0...1,4%) $\text{T}_{II}$ (1,4...1,7%)	$\text{Ca}^{2+}$ Αντικατάσταση $\text{K}^+$ Αντικατάσταση
$\text{SiO}_2$	-	-		
$\text{TiO}_2$	-	-		

Ο υπολογισμός του  $C_3A$  κατά την μέθοδο Bogue για το κοινό τσιμέντο Portland είναι η εξίσωση:[3]

$$C_3A = 2.65 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 (\%) - 1.692 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 (\%)$$

- $C_4AF$  (Σιδηραργιλικό τετρασβέστιο)

Το  $C_4AF$  ή Brownmillerite, δεν έχει μια καθορισμένη χημική σύσταση και είναι μια σειρά στερεών διαλυμάτων της ένωσης  $C_2F$  και ενός υποθετικού « $C_2A$ », συμπεριλαμβανομένου στην ίδια σειρά και τα στερεά διαλύματα  $C_6A_2F$ ,  $C_6AF_2$ . Με παρουσία νερού αντιδρά γρήγορα αρχικώς, αλλά σε μεταγενέστερο χρόνο από την αρχική αντίδραση παρουσιάζει επιβράδυνση στον ρυθμό αντίδρασης. Στους  $430^{\circ}\text{C}$  και  $690^{\circ}\text{C}$  το  $C_2F$  κάνει 2 μετασχηματισμούς. Τα οξείδια  $\text{MgO}$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{CaO}$  και  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  δημιουργούν στερεά διαλύματα με το  $C_4AF$ . Υπάρχει μια περίπτωση πιο γρήγορης ενυδάτωσης στο τσιμέντο εάν υπάρξει αντικατάσταση ιόντων  $\text{Fe}$  από  $\text{Mn}$  και αντίστοιχα μέρος του  $\text{Ca}$  από





ίοντα Mg. Επίσης το οξείδιο MgO μπορεί να έχει ελεύθερη κρυστάλλωση σαν MgO στην μορφή περικόλαστου και σε ένα ποσοστό του 1,5% να διαλύεται. [14][15]

Εκτός των παραπάνω συστατικών μέσα στο κλίνκερ είναι δυνατός ο εντοπισμός σε πολύ μικρές ποσότητες η υαλώδης φάση και η ελευθέρα άσβεστος. Η ελευθέρα άσβεστος στο κλίνκερ τσιμέντου τύπου Portland θα πρέπει να βρίσκεται κάτω από 1%. Η ελευθέρα άσβεστος προέρχεται είτε από διάσπαση του C<sub>3</sub>S στην διαδικασία της ψύξης είτε την στιγμή της τήξης δεν ενώθηκε με τα οξείδια. Επίσης υπάρχει η παρουσία των K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> και Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> που είναι αποτέλεσμα αντίδρασης του οξυγόνου, των αλκαλίων και του SO<sub>2</sub>. Το SO<sub>2</sub> είναι προϊόν της καύσης των υδρογονανθράκων και ένα ποσοστό προέρχεται από θειώδη και τα θειικά άλατα των αργιλωδών συστατικών. [14]

Ο υπολογισμός του C<sub>4</sub>AF κατά την μέθοδο Bogue για το κοινό τσιμέντο Portland είναι η εξίσωση:[3]

$$C_4AF = 3.04 \cdot Fe_2O_3 (\%)$$

#### 1.10.4 Μηχανισμοί στα διάφορα στάδια κατά την έψηση.

- Όπως προαναφέρθηκε μέχρι τους 200°C πραγματοποιείται ξήρανση της φαρίνας με εξάτμιση του H<sub>2</sub>O. Όμως το κρυσταλλικά δεσμευμένο νερό παραμένει. Στην μέθοδο με ξηρή έψηση υπάρχουν παραμένοντα ποσοστά υγρασίας της τάξεως του 0,5%. [6]
- Οι άργιλοι έχουν 2 φάσεις αφυδάτωσης με την πρώτη να έρχεται στους 100-200°C όπου χάνουν το ενδοστρωματικό και το προσροφημένο νερό ενώ η δεύτερη έχει διάφορα εύρη τιμών ανάλογα με την ένωση. Παίζει ρόλο επίσης το περιβάλλον των αερίων, η πυκνότητα, η φύση του ορυκτού, οι προσμίξεις, η κοκκομετρία, η πυκνότητα και η θερμική αγωγιμότητα. Οι πιο σημαντικές ενώσεις των αργίλων και η δεύτερη φάση της αφυδάτωσης τους περιέχονται στον παρακάτω πίνακα:[14]

Καολινίτης	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·2SiO <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	500-750 °C
Ιλλίτης ή Μίκα	(K <sub>2</sub> O,H <sub>2</sub> O)· 3Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> · 6SiO <sub>2</sub> · 2H <sub>2</sub> O	400-650 °C
Νοντμοριλλονίτης	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> · 2H <sub>2</sub> O ·4SiO <sub>2</sub> · nH <sub>2</sub> O	450-750 °C
Χλωρίτης	10(Mg,Fe)·O· Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> · 6SiO <sub>2</sub> ·8H <sub>2</sub> O	500-750 °C

- Η διάσπαση των ανθρακικών γίνεται μεταξύ των 800-1000 °C. Η θερμοκρασία αναφοράς βρίσκεται στους 896 °C. Στην θερμοκρασία αυτή έχουμε διάσπαση του CaCO<sub>3</sub> σε CaO και CO<sub>2</sub>, όπως φαίνεται και από τον τύπο :



Η διάσπαση είναι ενδόθερμη και θεωρητικά ξεκινά από τους 550 °C. [6]

- Οι αντιδράσεις στην στερεά φάση γίνονται γύρω στους 1250°C πριν την τήξη του κλίνκερ, και ευθύνεται για τον σχηματισμό των ορυκτολογικών συστατικών του κλίνκερ. Στις διαδικασίες της στερεάς φάσης περιλαμβάνονται ακόμα η διάσπαση του



$\text{CaCO}_3$  στους  $550\text{ }^\circ\text{C}$  και την αφυδάτωση των αργίλων τα οποία είναι υπεύθυνα για την δημιουργία πολύ δραστικών οξειδίων ( $700\text{-}1000\text{ }^\circ\text{C}$ ). Επίσης από την διάσπαση των ανθρακικών και της αφυδάτωσης των αργίλων, γίνεται μεταξύ τους αντίδραση με σχηματισμό ενώσεων φτωχές σε ασβέστιο. Κάτω από τους  $800\text{ }^\circ\text{C}$  πριν τον σχηματισμό  $\text{C}_3\text{A}$  και  $\text{C}_4\text{AF}$  έχουμε χαμηλό ποσοστό ελευθέρως ασβέστου. Έπειτα μόλις περάσει η θερμοκρασία τους  $800\text{ }^\circ\text{C}$  αυξάνεται και η ελευθέρως ασβέστου. Στους  $800\text{-}1000\text{ }^\circ\text{C}$  και με την παρουσία των  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$  συν την παρουσία άλλων καταλυτών ο χαλαζίας μετασχηματίζεται σε χριστοβαλίτη ο οποίος είναι πολύ δραστικός. Η μέση θερμοκρασία της καμίνου είναι συνήθως μικρότερη από την επιφανειακή θερμοκρασία των υλικών. Μέσα την κάμινο οι αντιδράσεις της στερεάς φάσης βαίνουν με σχετικά αργούς ρυθμούς. Ένας συντελεστής αύξησης του ρυθμού των αντιδράσεων στην στερεά φάση είναι η πιο λεπτοαλεσμένη φαρίνα. [6][14]

Τα  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  από τους  $550\text{-}600\text{ }^\circ\text{C}$  αντιδρούν με το  $\text{CaCO}_3$ :

- $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 + 2\text{CaO} \rightarrow 3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \quad \text{C}_3\text{A}$
- $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow 4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \quad \text{C}_4\text{AF}$
- $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 + \text{CaO} \rightarrow 2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \quad \text{C}_2\text{S}$

- Το επόμενο στάδιο από την στερεά φάση αφορά το εύρος θερμοκρασιών από τους  $1250\text{-}1450\text{ }^\circ\text{C}$  όπου διακρίνεται στο υπέρθερμο υλικό η υγρή φάση. Η υγρή φάση λέγεται και αλλιώς κλινκεροποίηση. Η υγρή φάση κυμαίνεται στο 20-30% σύμφωνα και με την χημική σύσταση της φαρίνας. Σημαντικό ρόλο σε αυτή την περίπτωση έχει ο πυριτικός δείκτης που όπως προαναφέρθηκε όσο αυξάνεται η φαρίνα γίνεται και πιο δύσπρηστη και επερχόμενη μείωση της υγρής φάσης. Κατά την υγρή φάση συντελείται ο σχηματισμός του  $\text{C}_3\text{S}$ , η κατανάλωση του  $\text{CaO}$  και  $\text{C}_2\text{S}$  και η κρυστάλλωση του αλίτη. Στην διαδικασία της κλινκεροποίησης γίνεται αύξηση της πυκνότητας και μείωση των πόρων. [14][6]

Επιπρόσθετα οι προσμίξεις είναι και αυτές που καθορίζουν την εμφάνιση της υγρής φάσης. Στους καμίνους με τη μέγιστη θερμοκρασία να κυμαίνεται περίπου στους  $1450\text{ }^\circ\text{C}$  υγρή φάση περιέχει περίπου 56%  $\text{CaO}$ , 7%  $\text{SiO}_2$ , 23%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  και 14%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Σε περίπτωση που είναι αναγκαία η αύξηση του ρυθμού των αντιδράσεων της υγρής φάσης, πρέπει να μειωθεί το ιξώδες της υγρής φάσης. Αυτό γίνεται με αύξηση του ποσοστού του  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , δηλαδή μείωση του αργιλικού δείκτη. [14][6]

### 1.11 Περιγραφή Ενυδάτωσης των Φάσεων του Κλίνκερ.

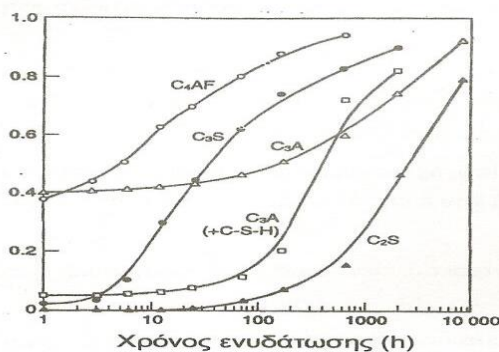
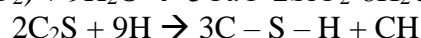
- $\text{C}_2\text{S}$  (Πυριτικό Διασβέστιο)

Στην διαδικασία της ενυδάτωσης η μορφή που παρουσιάζει υδραυλικές ιδιότητες στο πυριτικό διασβέστιο είναι στην μορφή  $\beta\text{-C}_2\text{S}$ . Το  $\beta\text{-C}_2\text{S}$  οποίο αποτελεί το ένα από τα κύρια συστατικά του κλίνκερ με σημαντικό ρόλο και χαρακτηρίζεται



μετασταθές σε όλα τα θερμοκρασιακά εύρη. Κατά την περίοδο της ενυδάτωσης και σε θερμοκρασία περιβάλλοντος μπορεί να γίνει σταθεροποίηση του εισάγοντας ξένα ιόντα στο πλέγμα του, τους λεγόμενους σταθεροποιητές. Η δραστηριότητα του  $C_2S$  σχετικά με το  $C_3S$  είναι μικρότερη και το πόσο δραστικό θα είναι συμβάλλουν διάφοροι παράγοντες. Σημαντικό λόγο στην δραστηριότητα του  $C_2S$  έχει η λεπτότητα, η συγκέντρωση και το είδος των σταθεροποιητών, οι θερμοκρασιακές συνθήκες και ο χρόνος της έψησης, ο λόγος w/s και η θερμοκρασία ενυδάτωσης. Ενώ ο ρυθμός και τα προϊόντα ενυδάτωσης του  $C_2S$  είναι παρόμοια με του  $C_3S$  με την πάροδο των ημερών, το  $C_2S$  παράγει μικρότερα ποσοστά του  $Ca(OH)_2$  και ενώ αρχικά για μέρες είτε εβδομάδες ενυδατώνεται με γρήγορους ρυθμούς, σταδιακά οι ρυθμοί αυτοί ελαττώνονται.[16]

Οι αντιδράσεις κατά την φάση της ενυδάτωσης για το πυριτικό διασβέστιο [16]:

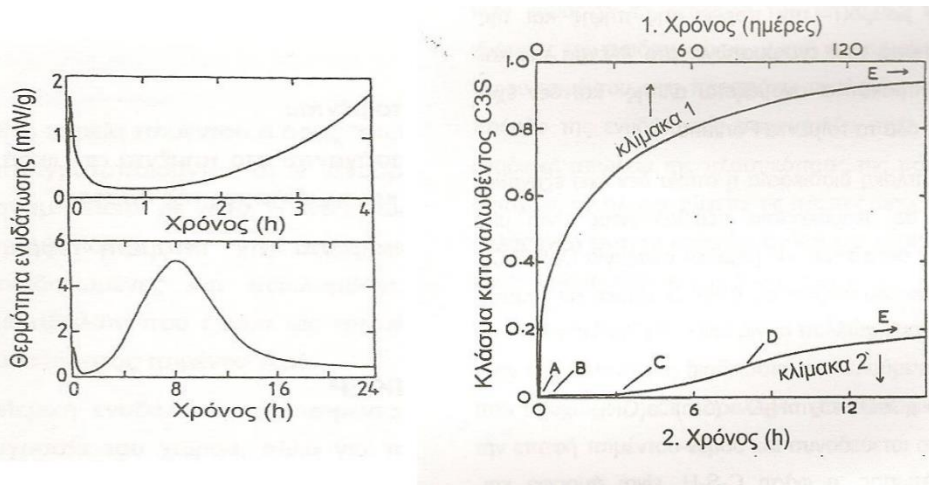


Εικόνα 31: Μηχανισμός Φίλτρασης αέρα [18].

➤  $C_3S$  (Πυριτικό Τριασβέστιο)

Η πορεία της πήξης όσο και η σκλήρυνση κατά την φάση της ενυδάτωσης καθορίζεται και φέρει ευθύνη το πυριτικό τριασβέστιο. Είναι κύριο συστατικό του κλίνκερ και στο στερεό διάλυμα που προκύπτει αναφέρεται ως αλίτης ο οποίος ανά τύπο τσιμέντου Portland διαφέρει η σύσταση και η δραστηριότητα του. Στην διαδικασία του σχηματισμού του ενσωματώνονται και άλλα ιόντα. Σε θερμοκρασία περιβάλλοντος κατά την φάση ενυδάτωσης ο αλίτης περιέχεται στην άμορφη φάση του πυριτικού ασβεστίου με αναλογία  $CaO/SiO_2 < 3$ , υδροξείδιο του ασβεστίου (CH) και C-S-H που αποτελεί το κύριο προϊόν της ενυδάτωσης με την ποσοτικοποίηση του να εξαρτάται από το άνυδρο κλάσμα συναρτήσει του χρόνου, είναι άμορφο με σύσταση που μεταβάλλεται συνεχώς. Η ενυδάτωση μπορεί να περιγραφεί με την παρακάτω χημική αντίδραση [18]:





**Εικόνα 32:** Αριστερά συναρτήσεσι του χρόνου ενυδάτωσης η θερμότητα που εκλύεται του C<sub>3</sub>S. Δεξιά διάγραμμα με δεδομένα  $S_b = 300-500m^2/kg$ ,  $w/c = 0.5 - 0.7$  σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, η πορεία ενυδάτωσης του αλίτη [18]

Στο δεξί διάγραμμα της εικόνας 1.32 φαίνονται τα στάδια ενυδάτωσης του αλίτη τα οποία αναλύονται ως εξής [18]:

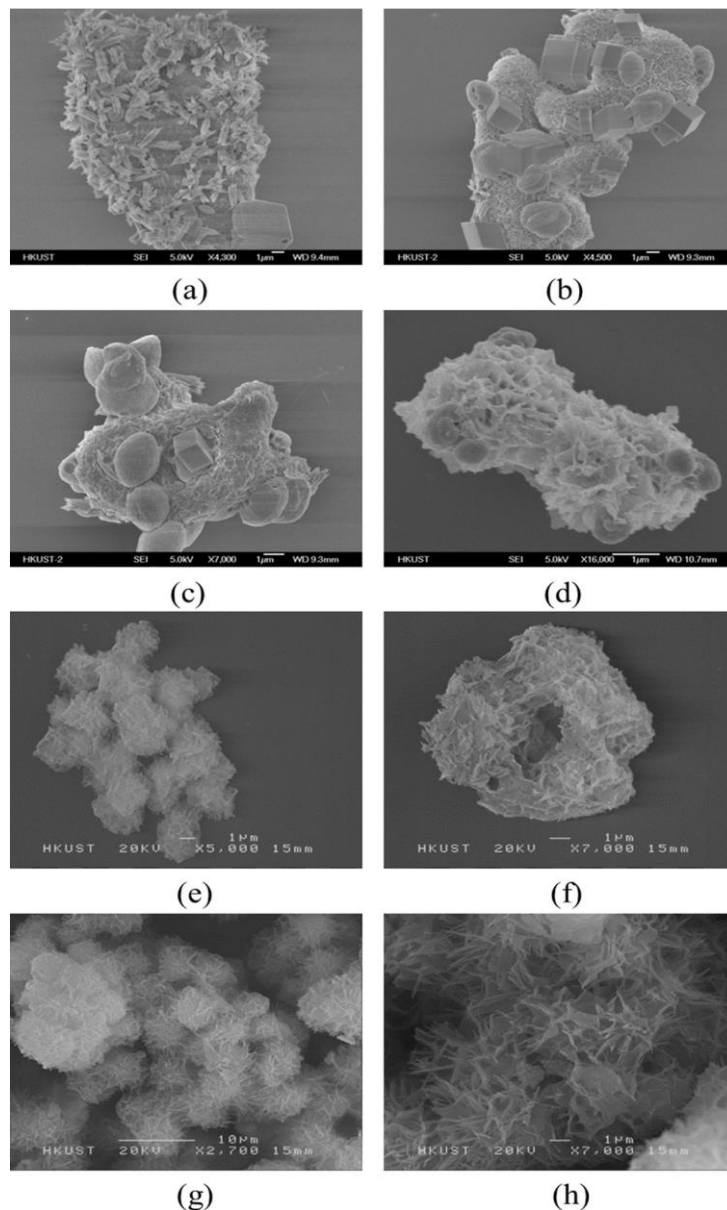
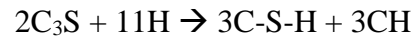
- 1) (AB) περιοχή: χαρακτηρίζεται ως **pre-induction period** κατά την οποία διαρκεί για μικρό χρονικό διάστημα λίγων λεπτών. Κατά την επαφή του νερού με το στερεό γίνεται έντονη αντίδραση με ταυτόχρονη έκλυση θερμότητας.
- 2) (BC) περιοχή: χαρακτηρίζεται ως **induction (dormant) period** και διαρκεί για μερικές ώρες όπου παρατηρείται μείωση του ρυθμού ενυδάτωσης και συνάμα της εκλυόμενης θερμότητας.
- 3) (CD) περιοχή: χαρακτηρίζεται ως **acceleration (post induction) period** καθώς παρατηρείται αύξηση του ρυθμού ενυδάτωσης η οποία κορυφώνεται έπειτα από χρονικό διάστημα περίπου των 5-10 ωρών με ταυτόχρονη αύξηση της εκλυόμενης θερμότητας και την πήξη της πάστας. Το Ca(OH)<sub>2</sub> παίρνει την μεγαλύτερη τιμή που μπορεί να φτάσει και έπειτα ξεκινά η καταβύθιση του κρυσταλλικού υδροξειδίου του ασβεστίου.
- 4) (DE) περιοχή: χαρακτηρίζεται ως **deceleration period** διαρκεί κάποιους μήνες και περιέχεται από σταδιακή επιβράδυνση της ενυδάτωσης.
- 5) (E) περιοχή: είναι το τελευταίο στάδιο όπου σταματά με την κατανάλωση του ανυδρου C<sub>3</sub>S, διαδικασία η οποία συμβαίνει με πολύ αργούς ρυθμούς.

Η ενυδάτωση των αρχικών σταδίων του πυριτικού τριασβεστίου παρουσιάζει διάφορες αστάθειες εξαιτίας κάποιων μεταβολών που συμβαίνουν. Σύνθετες είναι η ενσωμάτωση ξένων ιόντων στο κρυσταλλικό πλέγμα προκαλώντας αταξία, συγκεκριμένης φύσεως χημικές ουσίες προκαλούν αλλαγή της κινητικής των αντιδράσεων ενυδάτωσης, αύξηση του ρυθμού ενυδάτωσης και της θερμοκρασίας λόγω αύξησης του λόγου w/s, απότομη μείωση θερμοκρασίας μετά την έψηση μεγιστοποιώντας την δραστικότητα και με προσθήκη χλωριούχων αλάτων έχουμε



επιτάχυνση της ενυδάτωσης ενώ αντίστοιχη μείωση της ενυδάτωσης γίνεται με την προσθήκη αλάτων βορικών και φωσφορικών Zn και Pb.[18]

Οι αντιδράσεις που συμβαίνουν στο C<sub>3</sub>S κατά την ενυδάτωση είναι [15]:



**Εικόνα 33: παρατήρηση σχηματισμού σύνθεσης του αλίτη στην φάση της ενυδάτωσης στο μικροσκόπιο όπου : a) ημέρα 1<sup>η</sup>, b) ημέρα 3<sup>η</sup>, c) ημέρα 7<sup>η</sup>, d) ημέρα 14<sup>η</sup>, e) ημέρα 28<sup>η</sup>, f) ημέρα 180<sup>η</sup>, g) ημέρα 365<sup>η</sup>, h) η (g) σε μεγέθυνση.[15]**

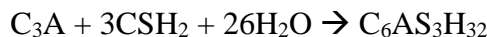




➤  $C_3A$  (Αργιλικό τριασβεστόιο)

Στην ανάμειξη του  $C_3A$  με το νερό ( $H_2O$ ) εμφανίζεται το πρώτο προϊόν της ενυδάτωσης καλύπτοντας την επιφάνεια των κόκκων του αργιλικού τριασβεστίου. Είναι άμορφο ενώ στην συνέχεια γίνεται της μορφής εξαγωνικών κρυστάλλων με σύσταση  $C_2AH_8$  και  $C_4AH_{19}$ . Σε επόμενη φάση παίρνει μια σταθερά θερμοδυναμική μορφή σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, το κυβικό  $C_3AH_6$  (αργιλικό ασβέστιο). [18]

Κατά την ανάμειξη του  $C_3A$  με νερό ( $H_2O$ ) και γύψο ( $CSH_2$ ) υπάρχει αρκετή μείωση στην διαδικασία της ενυδάτωσης. Σαν παράγωγο της ενυδάτωσης είναι ο ετρινγκίτης [18]:

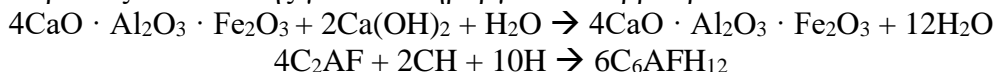


Κατά την διάρκεια της κατανάλωσης του ετρινγκίτη ( $C_6AS_3H_{32}$ ) γίνεται η εμφάνιση του σχηματισμού εξαγωνικών κρυστάλλων  $3C_4ASH_{12}$ . Ο ρυθμός της ενυδάτωσης είναι μεταβαλλόμενος εξαρτώμενος από τον λόγο w/s, την θερμοκρασία και από άλλους παράγοντες. [18]

•  $C_4AF$  (Σιδηραργιλικό τετρασβεστόιο)

Σε ίδιες συνθήκες ενυδάτωσης το  $C_4AF$  έχει σχηματισμό προϊόντων ενυδάτωσης παρόμοια με το  $C_3A$ , αλλά διαφέρουν στους ρυθμούς αντιδράσεως. Είναι ασταθές με ένα κυμαινόμενο εύρος μεταξύ του  $C_2(A_{0.7}F_{0.7})$  και του  $C_2(A_{0.3}F_{0.7})$ . Στην καθαρή του μορφή η ενυδάτωση του πραγματοποιείται με υψηλούς ρυθμούς που στην συνέχεια μειώνονται με παράλληλη κατανάλωση του άνυδρου συστατικού. Υπό ανάμειξη με γύψο γίνεται η μεγαλύτερη επιβράδυνση της ενυδάτωσης του. Έχει ταχύτερη ενυδάτωση από το  $C_3A$  και η δραστηριότητα του εξαρτάται από τον λόγο Al/Fe. [18]

Οι αντιδράσεις ενυδάτωσης για το Σιδηραργιλικό τετρασβεστόιο είναι:



## 1.12 Φάσεις Ενυδάτωσης του τσιμέντου Portland.

### 1.12.1 Ενυδάτωση του τσιμέντου Portland.

Το σύνολο μιας σειράς χημικών αντιδράσεων των φάσεων του κλίνκερ με το νερό και το γύψο είναι το περιεχόμενο της ενυδάτωσης του τσιμέντου Portland. Όταν η κονία του τσιμέντου η οποία απαρτίζεται από τον αλίτη ( $C_3S$ ), τον βελίτη ( $C_2S$ ), τα θειϊκά άλατα, το ελεύθερο  $CaO$ , την αργιλική και την σιδηραργιλική φάση και το θειϊκό ασβέστιο σε διάφορες μορφές ( ανυδρίτης, ημιϋδρίτης, διϋδρίτης) μαζί με το νερό αποτελούν τα αντιδρώντα στοιχεία. Το πόσο γρήγορος ή πόσο αργός θα είναι ο ρυθμός ενυδάτωσης εξαρτάται από κάποιους παράγοντες. Αρχικώς ο ρυθμός διαλυτοποίησης των άνυδρων συστατικών του γύψου και του κλίνκερ καθορίζει την διαδικασία, έπειτα από αυτή την αντίδραση η πορεία της διαδικασίας ελέγχεται από το ρυθμό πυρήνωσης και σχηματισμού των κρυστάλλων των ενυδατωμένων ενώσεων. Στο τελικό στάδιο η ρύθμιση της ταχύτητας της ενυδάτωσης εξαρτάται από την διάχυση του νερού και των ιόντων στο ήδη ενυδατωμένο προϊόν. Ένας ακόμα παράγοντας είναι η κινητική της ενυδάτωσης. Ένα χαρακτηριστικό ακόμα της ενυδάτωσης είναι η



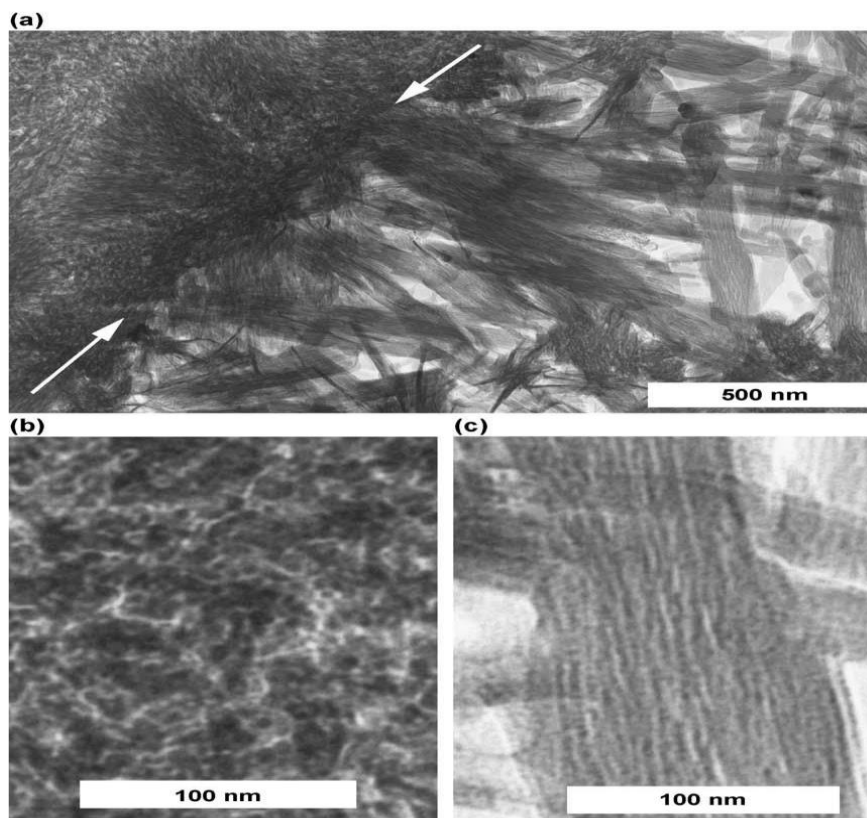
δημιουργία κενών στην πάστα από παγιδευμένο αέρα περίπου 1mm, μικροπόρους και τους τριχοειδείς.[18][15]

Η ενυδάτωση πραγματοποιείται σε τρεις χρονικές περιόδους. Η πρώτη είναι η αρχική περίοδος η οποία συνήθως ολοκληρώνεται σε περίπου 3 ώρες. Σε αυτό το χρονικό διάστημα πραγματοποιείται η διαλυτοποίηση της γύψου και των θειικών φάσεων του κλίνκερ δίνοντας ένα διάλυμα κατά μεγάλο ποσοστό σε θειικά. Έπειτα σχηματίζεται gel από αργιλικά (C-A-S-H) πάνω από τους κόκκους του  $C_3A$  λόγω αντίδρασης του με το προηγούμενο διάλυμα. Στην συνέχεια γίνεται πυρηνοποίηση υπό μορφή ράβδων των στερεών φάσεων του εττρινγκίτη στο αλκαλικό διάλυμα και στο gel. Το σημαντικό κατά την έναρξη της αρχικής περιόδου είναι η αποφυγή της απότομης αντίδρασης ενυδάτωσης του  $C_3A$  η οποία με τον σχηματισμό των ένυδρων ασβεστοαργιλικών ενώσεων προκαλεί απότομη πήξη του τσιμέντου. Προς αποφυγήν αυτού του προβλήματος έχει γίνει η προσθήκη της γύψου περίπου κατά 5% κ.β., η οποία επιβραδύνει την ταχύτητα ενυδάτωσης της αργιλικής φάσης.[15]

Μετά την ολοκλήρωση της αρχικής περιόδου ενυδάτωσης έρχεται η μέση περίοδος με σχηματισμό κρυστάλλων CH(πορτλαντίτη) και ένυδρων ασβεστοπυριτικών ενώσεων (C-S-H). Οι τελευταίες παρουσιάζουν άμορφη και φυλλώδη δομή, με λόγο Ca/Si με μέση τιμή 1.7 και είναι προϊόν ενυδάτωσης του πυριτικού τριασβεστίου και του πυριτικού διασβεστίου. Αποτελούν το κύριο συστατικό του ενυδατωμένου τσιμέντου υπό μορφή γέλης. Η μέση περίοδος ολοκληρώνεται σε 24 ώρες και παράγει σημαντικά ποσά θερμότητας. Στις τέσσερις ώρες από την έναρξη της διαδικασίας ενυδάτωσης έχει ολοκληρωθεί η υδρόλυση του  $C_3S$  (πυριτικού τριασβεστίου) με απελευθέρωση  $Ca^+$  και  $(OH)^-$ , όπου έπειτα από τον κορεσμό του διαλύματος που περιέχετε, τα  $Ca^+$  και  $(OH)^-$  γίνεται μεταξύ τους κρυστάλλωση σχηματίζοντας  $Ca(OH)_2$ . Πάνω στους κόκκους και συγκεκριμένα στο πλέγμα του εττρινγκίτη γίνεται σχηματισμός C-S-H. Οι κρύσταλλοι του εττρινγκίτη διακρίνονται ως θέσεις πυρήνωσης. Ο σχηματισμός του C-S-H επάνω στους κόκκους αποτελεί το κέλυφος το οποίο απέχει 1μm από τον κόκκο λόγω του ότι το C-S-H δημιουργείται προς τα έξω(outer product). Αποτέλεσμα αυτού είναι μόλις τα κελύφη των κόκκων αρχίζουν να εφάπτονται γίνεται μεταξύ τους σύνδεση με ολοκλήρωση της πήξης. Μόνο τα ιόντα έχουν την ιδιότητα να διαπερνούν το κέλυφος του C-S-H μετά το πέρας της πήξης. Συνεχίζει η ενυδάτωση του  $C_2S$  με ταυτόχρονο σχηματισμό καινούργιων κρυστάλλων εττρινγκίτη προς το τέλος της μέσης περιόδου.[15]

Σειρά έχει το τελικό στάδιο της ενυδάτωσης η μεταγενέστερη περίοδος. Ακολουθεί δημιουργία νέου C-S-H με κατεύθυνση το εσωτερικό του κελύφους (inner product) λόγω μείωσης της διαπερατότητας. Ταυτόχρονα το μη ενυδατωμένο  $C_3S$  υποχωρεί προς το εσωτερικό δίνοντας την θέση του στο inner product. Εφόσον έχει γίνει κάλυψη του κενού με την δημιουργία του C-S-H, το πάχος της εναπόθεσης του φτάνει τα 8 μm. Η υπάρχον ένωση του  $SO_4^{2-}$  μειώνεται πάρα πολύ σχηματίζοντας μονοθειικό άλας με τις αργιλικές και φερριτικές φάσεις που συνεχίζουν την ενυδάτωση τους, εντός του κελύφους του C-S-H. Πραγματοποιείται και ταυτόχρονη παραγωγή μονοθειικού άλατος από τον παραμένοντα εττρινγκίτη. Η ενυδάτωση του πυριτικού διασβεστίου και τριασβεστίου συνεχίζει πλέον με αργούς ρυθμούς και μετά την κάλυψη των κενών μεταξύ κόκκου και κελύφους C-S-H.[15]

Για την επίτευξη των επιθυμητών ιδιοτήτων των φάσεων της ενυδάτωσης της πάστας του τσιμέντου, τον πιο σημαντικό είναι λόγος νερού/τσιμέντου (w/c). Χρειάζονται θεωρητικά  $N/T = 0.23$  για πλήρη ενυδάτωση των συστατικών του κλίνκερ. Δεν είναι αρκετό αυτό όμως καθώς, η γέλη C-S-H περιέχει περιοχές πληρωμένες με νερό, που ονομάζονται διαστρωματικοί χώροι (interlayer spaces) ή πόροι γέλης (gel pores). Η μάζα της γέλης C-S-H συγκρατείται με δυνάμεις van der Waals και δεσμούς υδρογόνου λόγω της πολικότητας του νερού. Ο συνολικός όγκος του νερού στους πόρους της γέλης ανέρχεται σε περίπου  $N/T=0,19$  δίνοντας επομένως ένα θεωρητικό συνολικό όγκο  $N/T = 0,42$ .[19]



**Εικόνα 34:** Στην περίπτωση (a) τα βελάκια υποδεικνύουν το σύνορο μεταξύ inner και outer product. Οι περιπτώσεις (b) μεγέθυνση της περιοχής outer product και (c) μεγέθυνση της περιοχής inner product. Η εικόνα προέρχεται από παρατήρηση μέσω μικροσκοπίου και αφορά πάστα με  $W/C = 0,4$  στους  $20^{\circ}\text{C}$  8 ετών [19].

### 1.12.2 Η Θερμότητα της Ενυδάτωσης.

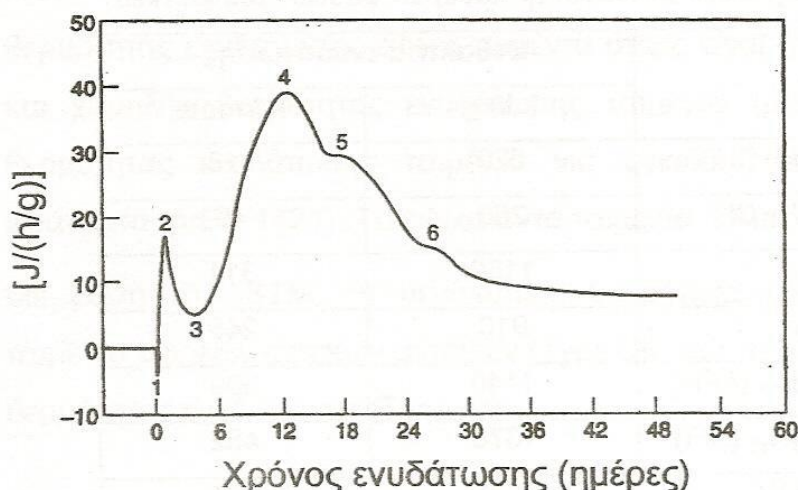
Στα πρώτα στάδια της ενυδάτωσης παρατηρείται έκλυση θερμότητας επειδή την ώρα της ενυδάτωσης οι διάφορες αντιδράσεις που συμβαίνουν έχουν εξώθερμο χαρακτήρα. Απευθείας μετά την μίξη νερού-τσιμέντου για μικρό χρονικό διάστημα συμβαίνει έκλυση θερμότητας, όπου κυρίως παρατηρείται σε τσιμέντα που αποτελούνται σε μικρό ποσοστό από  $\text{K}_2\text{SO}_4$ , εξαιτίας της διαλυτοποίησης του θειϊκού άλατος. Η θερμότητα που παράγεται στο επόμενο στάδιο κατά την αρχική ενυδάτωση των  $\text{C}_3\text{A}$  και  $\text{C}_3\text{S}$  και του ταυτόχρονου μετασχηματισμού του ημιυδρίτη σε γύψο, μετά από λίγο χρονικό διάστημα από την μίξη νερού τσιμέντου μας δίνει την μέγιστη τιμή έκλυσης θερμότητας. Έπειτα από αυτό το στάδιο οι ρυθμοί της παραγόμενης θερμότητας μειώνονται σε μεγάλο βαθμό με την παράλληλη μείωση των αντιδράσεων ενυδάτωσης. Σε αυτή την φάση καθώς το τσιμέντο είναι σε ανάμειξη με τα αδρανή υλικά και το νερό για την δημιουργία του σκυροδέματος δίνεται η δυνατότητα για την μεταφορά του και την κατάλληλη μορφοποίηση του. Στην συνέχεια με την αντίδραση ενυδάτωσης του  $\text{C}_3\text{S}$  και τους σχηματισμούς πορτλαντίτη και C-S-H εκδηλώνεται νέα έκλυση θερμότητας η οποία μετά από μερικές ώρες φτάνει στην μέγιστη τιμή της. Έπειτα από αυτή τη μέγιστη τιμή η θερμότητα που παράγεται ελαττώνεται και κάποιες μέρες μετά λαμβάνονται μικρές τιμές θερμοκρασίας. Κατά την ενυδάτωση και τον σχηματισμό του τριθειϊκού αργιλικού ασβεστίου και έπειτα σε μονοθειϊκό, σε κάποια τσιμέντα παρατηρείται επιπρόσθετα μία ή δύο κορυφές θερμότητας μικρότερες από τις προηγούμενες. [18]



Η εκλύομενη θερμότητα ακολουθεί περίπου την διαδικασία ενυδάτωσης του τσιμέντου. Η παραγόμενη θερμότητα δεν είναι πάντα η ίδια για τον κάθε τύπο τσιμέντου και διαφοροποιείται ανάλογα με την ειδική επιφάνεια και την σύσταση του. Το άθροισμα της θερμότητας που παράγεται κατά την ενυδάτωση της κάθε επιμέρους φάσης του τσιμέντου είναι περίπου ίδια με την ολική παραγόμενη θερμότητα. [18]

**Πίνακας 9 :** Η ενθαλπία των καθαρών φάσεων του κλίνκερ στις αντιδράσεις ενυδάτωσης

Αντιδράσεις	Ενθαλπία ενυδάτωσης	
	KJ/kg	KJ/mole
$C_3S + H \rightarrow C-S-H + CH$	520	118
$\beta-C_2S + H \rightarrow C-S-H + CH$	260	45
$C_3A + CH + H \rightarrow C_4AH_{19}$	1160	314
$C_3A + H \rightarrow C_3AH_{16}$	910	245
$C_3A + CSH_2 + H \rightarrow C_4ASH_{12}(AFm)$	1140	309
$C_3A + CSH_2 + H \rightarrow C_6AS_3H_{32}(AFt)$	1670	452
$C_4AF + CH + H \rightarrow C_3(A,F)H_6$	420	203



**Εικόνα 35:** Διάγραμμα τιμών θερμότητας ενυδάτωσης συναρτήσει χρόνου ενυδάτωσης [18].

### 1.13 Η άλεση του τσιμέντου.

Η διάταξη άλεσης του τσιμέντου είναι περίπου ίδια με τις διατάξεις της άλεσης της φαρίνας. Η άλεση του κλίνκερ δεν γίνεται ποτέ στους ίδιους μύλους που γίνεται η άλεση της φαρίνας. Επίσης η διαδικασία της άλεσης αποφεύγεται να γίνεται στους κάθετους μύλους λόγω αυξημένης φθοράς των εσωτερικών εξαρτημάτων, οπότε είναι μονόδρομος η χρήση των σφαιρόμυλων. Ανάλογα με την ποιότητα τσιμέντου που θα χρειαστεί να παραχθεί ο σφαιρόμυλος θα έχει διαφορετική παραγωγή ποσότητας προϊόντος ανά ώρα. [14][15]

Η ειδική επιφάνεια ανά τύπο τσιμέντου κυμαίνεται από 3000-5000 cm<sup>2</sup>/g. Για παραγωγή τσιμέντου 3000 cm<sup>2</sup>/g δίνει παραγωγή 118t, ενώ αντίστοιχα για 5000 cm<sup>2</sup>/g η παραγωγή πέφτει στους 41t. Η κάθε ποιότητα περιέχει συστατικά σε διάφορες αναλογίες, όπου μερικά





από αυτά είναι ευάλεστα και άλλα πιο δύσκολο να αλεθθούν. Κατά Bond υπολογίζεται πως η ειδική ενέργεια άλεσης εκφράζεται σε Kwh/t παραγόμενου προϊόντος, δηλαδή για την άλεση δυο διαφορετικών υλικών στον μύλο η δαπανώμενη ενέργεια είναι διαφορετική και συνεπώς θα έχουμε μεγαλύτερες ποσότητες από το υλικό που είναι πιο εύκολο να αλεσθεί. [14][15]

Για την άλεση του τσιμέντου πρέπει να ληφθεί υπόψη ότι μέγεθος κόκκων από 3-30μm είναι υπεύθυνα για την ανάπτυξη των αντοχών του τσιμέντου και το ποσοστό της τάξεως αυτών των μεγεθών κόκκων διαφέρει ανάλογα τον τύπο τσιμέντου. Τα τσιμέντα πολύ υψηλής αντοχής φέρουν 70% κατά βάρος, τα υψηλής αντοχής 55-65% και τα κοινά περίπου στο 40-50%. Το κλίνκερ δεν έχει τον πάντα τον ίδιο βαθμό αλεστικότητας. Κατά την έψηση κλίνκερ με αυξημένα ποσοστά  $Al_2O_3$  και  $Fe_2O_3$  το καθιστούν πιο εύκολο να αλεστεί με ταυτόχρονη αύξηση της απόδοσης της άλεσης. Εν αντιθέση η αύξηση του πυριτικού δείκτη η μείωση της άλεσης μειώνεται. Επίσης έχει παρατηρηθεί πως με την αύξηση του ειδικού βάρους και περαιτέρω αύξησης της ελαστικότητας του κλίνκερ επέρχεται μείωση της αλεστικότητας. Αντίστοιχη αύξηση της υγρής φάσης που σημαίνει μείωση του πορώδους στο κλίνκερ σημαίνει μείωση απόδοσης της άλεσης, όμως εάν αυξηθεί ο σχηματισμός του  $C_3S$  το οποίο είναι δυνατό την αύξηση του ρυθμού ψύξης, ο βαθμός απόδοσης της αλεστικότητας θα ανέβει. Και η αύξηση του LSF αυξάνει την αλεστικότητα.[15][14]

Κατά την άλεση εντοπίζονται η συσσωμάτωση των αλεσμένων ουσιών, η διαφορά στις ειδικές επιφάνειες των συστατικών προς άλεση σε σχέση με τη ειδική επιφάνεια της πρόσμιξης. Στην άλεση της φαρίνας χρειαζόταν η υψηλή θερμοκρασία άλεσης για την ξήρανση της φαρίνας, στην περίπτωση άλεσης του τσιμέντου αποφεύγεται η τροφοδοσία των θερμών αερίων των Π.Κ γιατί σε θερμοκρασίες πάνω από τους  $110^{\circ}C$  υπάρχει κίνδυνος αφυδάτωσης του γύψου. Οπότε γίνεται χρήση εξωτερικής παροχής αερισμού, ψεκασμού νερού εσωτερικά του μύλου ή ψεκασμός του εξωτερικού μανδύα του μύλου για ψύξη του υλικού. [14]

Ο έλεγχος της κοκκομετρίας της άλεσης του κάθε τύπου τσιμέντου όπως και κατά τον έλεγχο των φαρινών, γίνεται στην συσκευή Alpine η οποία βασίζεται στην αρχή αεροδιαχωρισμού των κόκκων στα κόσκινα 90 μm και 45μm. Ο έλεγχος της ειδικής επιφάνειας κατά ASTM γίνεται την συσκευή Blaine. Η αρχή λειτουργίας της συσκευής είναι κατά Karman και Kozeny. Η συσκευή περιέχει ένα μανομετρικό δοχείο σχήματος U με υποδοχή για το κελί blaine γεμισμένο με υγρό, το κελί blaine με το πιστόνι συμπίεσης της κονιάς και ένα διάτρητο δισκάκι που τοποθετείται στο κάτω μέρος του κελιού, διηθητικά χαρτάκια και μια αντλία κενού. Κατά την διαδικασία της μέτρησης έχει τοποθετηθεί στην υποδοχή του σωλήνα σχήματος U το κελί Blaine με την κονία και εφόσον έχει αφαιρεθεί ο αέρας που υπάρχει ενδιάμεσα από την ελεύθερη επιφάνεια του υγρού και μέχρι την υποδοχή του μανομετρικού δοχείου, μετριέται ο χρόνος που θα εξισορροπήσουν οι δύο ελεύθερες επιφάνειες του υγρού. Όσο μικρότερο το μέγεθος των κόκκων της κονιάς σημαίνει λιγότερος κενός χώρος μεταξύ των κόκκων για να περάσει ο αέρας άρα μεγαλύτερη η ειδική επιφάνεια. Οπότε μεγαλύτερος και ο χρόνος που θα χρειαστεί για την εξισορρόπηση των επιφανειών του υγρού. Η μέτρηση γίνεται σε συγκεκριμένες συνθήκες θερμοκρασίας και υγρασίας.[8]





**Εικόνα 36: Μέτρηση της κοκκομετρίας με την μέθοδο ALPINE από συσκευή της εταιρίας Hokosawa [50].**



**Εικόνα 37: Μέτρηση της ειδικής επιφάνειας κατά ASTM από συσκευές της εταιρίας Toni Technik (Η αριστερή συσκευή είναι χειροκίνητη και η δεξιά ηλεκτρονικά αυτοματοποιημένη)[51].**

Όπως και στην άλεση της φαρίνας η άλεση του τσιμέντου γίνεται σε κλειστό κύκλωμα. Στην έξοδο του μύλου υπάρχει ο διαχωριστής ο οποίος επιστρέφει μέσω του κυκλώματος το ημιτελής άλεσης υλικό προς άλεση. Εφόσον έχει συντελεστεί η άλεση του τσιμέντου και ανάλογα την ποιότητα του, οδηγείται με τις μεταφορικές ταινίες και τα αναβατόρια προς αποθήκευση στο αντίστοιχο σιλό και έπειτα προς διάθεση.

## 2 Υπολογιστικό Μοντέλο και Εξισώσεις Bogue.

### 2.1 Εισαγωγή.

Οι τσιμεντοβιομηχανίες παράγουν κάποιους τύπους τσιμέντων ανάλογα με τις ανάγκες της ζήτησης και την έδρα της βιομηχανίας. Οπότε υπάρχουν τύποι τσιμέντων με λίγες πρώτες ύλες συμβατικής ορυκτολογικής σύστασης για την παραγωγή τους οπότε είναι σχετικά μια απλή μίξη, και άλλοι τύποι ειδικών τσιμέντων που χρειάζονται πλήθος αριθμού πρώτων υλών με διαφορετικές ορυκτολογικές συστάσεις. Για την επιλογή της αναλογίας των πρώτων έχει οριστεί ένα μαθηματικό μοντέλο προσδιορισμού. Κρίνεται απαραίτητη η χρήση του καθώς γίνεται ο υπολογισμός των υλών με τέτοιο τρόπο ώστε με τον τύπο τσιμέντου που θα παραχθεί προσδιορίζεται η αναλογία των πρώτων υλών, για παραγωγή τσιμέντου που θα έχει συγκεκριμένες ιδιότητες στην φάση της ενυδάτωσης και κατ' επέκταση τις αντοχές στην αντίστοιχη κατασκευή. Η ορυκτολογική και χημική σύσταση των πρώτων υλών και η παραγωγή του επιθυμητού τύπου τσιμέντου είναι τα δεδομένα που είναι απαραίτητα για την λειτουργία του μαθηματικού μοντέλου. Συναρτήσεσι των μεθόδων υπολογισμού σύνθεσης των πρώτων υλών, γίνεται και η χρήση των εξισώσεων Bogue για να φανερωθεί στους ρυθμιστές των πρώτων υλών η πιθανή σύνθεση του παραγόμενου κλίνκερ υπό δεδομένες συνθήκες έψησης, ψύξης και οι ιδιότητες που αναμένεται να έχει το κλίνκερ. Με τα αποτελέσματα των χημικών αναλύσεων και παρατήρησης μέσω των μικροσκοπιών, γινόταν οι ποσοτικές αναλύσεις των κλίνκερ κάνοντας χρήση των εξισώσεων Bogue. Βέβαια ήταν έντονο το ενδεχόμενο λανθάνων αποτελεσμάτων, καθώς οι τιμές των υπολογισμών μπορεί να διαφέρουν πολύ από το πραγματικά παραγόμενο κλίνκερ λόγω των διαφοροποιήσεων τόσο στις θερμοκρασίες έψησης όσο και ψύξης. Πλέον εφαρμόζονται ακτινοδιαγνωστικές μέθοδοι και τα αποτελέσματα αυτών γίνονται χρήση στις εξισώσεις Bogue, για πιο γρήγορο έλεγχο της παραγωγής με ακριβέστερα αποτελέσματα.

### 2.2 Χρήση των Γραμμικών Εξισώσεων για τον Προσδιορισμό της Σύνθεσης των Πρώτων Υλών[3].

Για την εφαρμογή του υπολογιστικού μοντέλου νοείται πως πριν την τροφοδοσία των πρώτων υλών στον μύλο άλεσης έχει προηγηθεί σωστή προομογενοποίηση σε σωρούς των διάφορων συστατικών. Ως δεδομένα θα παρθούν οι τιμές της κατάλληλης ποσοτικής αναλογίας μεμονωμένα της κάθε ύλης για την σύνθεση της φαρίνας. Έτσι θα παραχθεί φαρίνα κατά μέσο όρο συγκεκριμένης σύνθεσης. Οπότε κατά την παροχή των πρώτων υλών  $W_1, W_2, W_3, W_4, \dots, W_N$  τρέχοντας παράλληλα έναν αλγόριθμο ανάμειξης-καθορισμού της αναλογίας, σε ένα υπολογιστικό σύστημα που θα είναι συνδεδεμένο με την τροφοδοσία του μύλου άλεσης, με ακρίβεια κάθε χρονική στιγμή γίνεται η τροφοδοσία της κάθε ύλης. Στον αλγόριθμο είναι προσαρτημένοι και δείκτες ποιότητας της φαρίνας των πρώτων υλών, τα όρια διακύμανσης των τροφοδοσιών καθώς και οποιοδήποτε άλλοι περιορισμοί. Ανά τακτά χρονικά διαστήματα γίνεται λήψη δειγμάτων της παραγόμενης φαρίνας και έπειτα από ανάλυση το υπολογιστικό σύστημα κάνει λήψη των τιμών κάνοντας τις απαραίτητες διορθώσεις. Η μεθοδολογία για την σύνθεση της φαρίνας στηρίζεται στους ποιοτικούς δείκτες τροφοδοσίας οι οποίοι είναι: ο δείκτης κορεσμού άσβεστου (LSF), ο αργλικός δείκτης (AR) και ο πυριτικός δείκτης (SR). Οι τιμές των επί τοις % περιεκτικότητων  $c, s, a, f$  του μείγματος σε οξειδία του ασβεστίου, του πυριτίου, του αργιλίου και του σιδήρου και οι ποιοτικοί δείκτες έχουν υπολογιστεί από συγκεκριμένες σχέσεις (βλέπε 1.7). Αποδοτικότερη είναι η χρήση του μοντέλου, όταν κατά την επιλογή των μεμονωμένων πρώτων υλών προς μείξη να είναι



διακριτή η διαφορά της χημικής σύστασης της κάθε ύλης και να περιέχουν τουλάχιστον ένα από τα οξείδια που παρατέθηκαν προηγουμένως, ώστε οποιοσδήποτε περιορισμός προκύψει, η τροφοδοσία των  $W_1, W_2, W_3, W_4, \dots, W_N$  να γίνει με την μέγιστη επιθυμητή λύση.

- Θεωρούμε ότι γίνεται ανάμειξη  $N$  πρώτων υλών με γνωστή την χημική σύσταση στα 4 οξείδια τότε:

$C_1$	$C_2$	$C_3$	.....	$c_N$
$S_1$	$S_2$	$S_3$	.....	$s_N$
$a_1$	$a_2$	$a_3$	.....	$a_N$
$f_1$	$f_2$	$f_3$	.....	$f_N$

- Οι παροχές των  $N$  πρώτων υλών ότι είναι  $W_1, W_2, W_3, W_4, \dots, W_N$ . Οι μέσες περιεκτικότητες των  $c, s, a, f$  της φαρίνας στα οξείδια θα είναι:

$$\begin{aligned}
 c_1 \cdot W_1 + c_2 \cdot W_2 + c_3 \cdot W_3 + \dots + c_N \cdot W_N &= c \cdot W_T \\
 s_1 \cdot W_1 + s_2 \cdot W_2 + s_3 \cdot W_3 + \dots + s_N \cdot W_N &= s \cdot W_T \\
 a_1 \cdot W_1 + a_2 \cdot W_2 + a_3 \cdot W_3 + \dots + a_N \cdot W_N &= a \cdot W_T \\
 f_1 \cdot W_1 + f_2 \cdot W_2 + f_3 \cdot W_3 + \dots + f_N \cdot W_N &= f \cdot W_T \quad (1) \\
 \text{και } W_T &= W_1 + W_2 + W_3 + W_4 + \dots + W_N \quad (2)
 \end{aligned}$$

(  $W_T$  = Σύνολο παροχής πρώτων υλών)

- Στους δείκτες LSF, SR, AR και στην παροχή τροφοδοσίας  $W_T$  επιβάλλονται περιορισμοί στα άνω και κάτω όρια τους:

$$l_2 < LSF < h_2 = \frac{100 \cdot c}{2.8 \cdot s + 1.18 \cdot a + 0.65 \cdot f} \quad (3)$$

$$l_3 < SR < h_3 = \frac{s}{a + f} \quad (4)$$

$$l_4 < AR < h_4 = \frac{a}{f} \quad (5)$$

$$W_T (l_1 < W_T < h_1) \quad (6)$$

Ωστόσο γίνεται περιορισμός και στις παροχές τροφοδοσίας  $W_1, W_2, W_3, W_4, \dots, W_N$ . Περιορισμός μπορεί να μπει και στην τροφοδοσία κάποιας πρώτης ύλης σε σχέση με την τροφοδοσία άλλης. Κάνοντας χρήση των αποδεκτών ορίων και κάποιων δεδομένων τιμών των δεικτών LSF, SR, AR έχουμε για τις παροχές τροφοδοσίας μία μοναδική λύση. Εάν όμως ο αριθμός  $N$  των άγνωστων παροχών υπερβεί έστω κατά ( 1 ) τον αριθμό των δεικτών ποιότητας της διαμορφούμενης μέσης τροφοδοσίας σε σχέση με την εξίσωση του ολικού ισοζυγίου των παροχών τροφοδοσίας δεν θα υπάρξει λύση. Κατά αυτή την περίπτωση σύμφωνα με αυτά που έχουμε ορίσει ο αριθμός των αγνώστων είναι ίσος με τον αριθμό των μαθηματικών σχέσεων που μπορούν να διαμορφωθούν, οπότε έχουμε οκτώ αγνώστους ( $W_1, W_2, W_3, W_4, c, s, a$  και  $f$ ) και αντίστοιχα οι εξισώσεις διαμορφώνονται σε οκτώ. Οι τέσσερις από αυτές τις εξισώσεις αφορούν τα οξείδια τροφοδοσίας ( $c, s, a$  και  $f$ ), οι άλλες τρεις βγαίνουν από τους δείκτες LSF, AR και SR και η όγδοη είναι η εξίσωση του ολικού ισοζυγίου της μάζας. Ίσως κατά την εφαρμογή του μοντέλου να δίνονται τιμές μη αποδεκτές. Για να αντιμετωπιστεί το πρόβλημα αναζητάτε η βέλτιστη προσέγγιση.



Γίνεται εφαρμογή της θεωρίας των πινάκων:

$$\begin{pmatrix} c_1 & c_2 & c_3 & c_4 & -W_{tot} & 0 & 0 & 0 \\ s_1 & s_2 & s_3 & s_4 & 0 & -W_{tot} & 0 & 0 \\ a_1 & a_3 & a_3 & a_4 & 0 & 0 & -W_{tot} & 0 \\ f_1 & f_2 & f_3 & f_4 & 0 & 0 & 0 & -W_{tot} \\ 1 & 1 & 1 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -100 & 2.8 \cdot LSF & 1.18 \cdot LSF & 0.65 \cdot LSF \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -1 & SR & SR \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \times \begin{pmatrix} W_1 \\ W_2 \\ W_1 \\ W_1 \\ c \\ s \\ a \\ f \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ W_{tot} \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \quad (7)$$

$$W_T = W_{tot} \quad (8)$$

Και είναι της μορφής :  $B \times b = C$  (9)

$B$  : είναι ο πίνακας που δίνει τις περιεκτικότητες και τις ποσότητες των αναμεμιγμένων πρώτων υλών.

Όταν  $N = 4$  ο αριθμός των αναμεμιγμένων πρώτων υλών τότε ο πίνακας  $B$  θα είναι της μορφής  $(8 \times 8)$  και είναι τετραγωνικός (αντιστρέψιμος) και  $b$  είναι το διάνυσμα που δίνει την λύση του προβλήματος (εξίσωση 2).

Οπότε:

$$b = B^{-1} \times C \quad (10)$$

όπου  $B^{-1}$  είναι αντίστροφος του πίνακα  $B$

- Όταν ο αριθμός των αναμεμιγμένων πρώτων υλών είναι  $N = 3$  ή  $N = 2$ , κατά τον ίδιο τρόπο, για την μετατροπή του πίνακα  $B$  σε αντιστρέψιμο δεν γίνεται χρήση ενός (1) ή δύο (2) δεικτών ποιότητας αντίστοιχα (AR ή SR – AR). Με την εφαρμογή των νέων δεδομένων οι πίνακες  $B$  διαμορφώνονται είτε  $(7 \times 7)$  είτε  $(6 \times 6)$  έχοντας αντιστρόφους παρέχοντας λύση.
- Κατά την εφαρμογή της διαδικασίας μπορεί σαν αποτέλεσμα να δίνονται τιμές των παροχών τροφοδοσίας  $W_i (i = 1, 2, \dots, N)$  αρνητικές τα οποία δεν έχουν φυσική σημασία. Γι' αυτό πρέπει να υπάρξει διαφοροποίηση στον πίνακα  $B$  και το διάνυσμα  $C$  στις εξισώσεις (7) για την λήψη μιας αποδεκτής λύσης. Η αποδεκτή λύση είναι  $W_1, W_2, W_3, W_4, \dots, W_N > 0$ . Οπότε στον πίνακα  $B$  και το διάνυσμα  $C$  γίνεται παράληψη του παράγοντα που έχει σχέση με τον AR (αργιλικό δείκτη) και γίνεται εισαγωγή του παράγοντα που στην προηγούμενη επίλυση είχε πρόβλημα (π.χ.  $W_3$ ) με τον αντίστοιχο περιορισμό. Για την αντιμετώπιση του προβλήματος για αρχική αρνητική τιμή του  $W_3$  ο πίνακας  $B$  και το διάνυσμα  $C$  θα διαμορφωθεί ως εξής:



$$\begin{pmatrix} c_1 & c_2 & c_3 & c_4 & -W_{tot} & 0 & 0 & 0 \\ s_1 & s_2 & s_3 & s_4 & 0 & -W_{tot} & 0 & 0 \\ a_1 & a_3 & a_3 & a_4 & 0 & 0 & -W_{tot} & 0 \\ f_1 & f_2 & f_3 & f_4 & 0 & 0 & 0 & -W_{tot} \\ 1 & 1 & 1 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -100 & 2.8 \cdot LSF & 1.18 \cdot LSF & 0.65 \cdot LSF \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -1 & SR & SR \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \cdot X = \begin{pmatrix} W_1 \\ W_2 \\ W_1 \\ W_1 \\ c \\ s \\ a \\ f \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ W_{tot} \\ 0 \\ 0 \\ W_{3min} \end{pmatrix} \quad (11)$$

- Για την διαμόρφωση του συστήματος εξισώσεων η σειρά σημαντικότητας είναι η LSF, SR, AR. Σε περίπτωση που πρέπει κάποιος δείκτης να αφαιρεθεί η σειρά των δεικτών είναι σε αντιστροφή με την σειρά σημαντικότητας.

Για την καλύτερη κατανόηση της εφαρμογής των γραμμικών εξισώσεων ακολουθεί ένας πίνακας τιμών :

**Πίνακας 10 :** Τυπική ανάλυση τροφοδοσίας πρώτων υλών για την παραγωγή κοινού τύπου τσιμέντου (OPC, Ordinary Portland Cement) κατά ASTM.

Χημική Ένωση	Στόχος % κ.β.Σύνθεση Ξηρών πρώτων υλών	Πρώτες ύλες (ξηρό υλικό), %				Κατά βάρος % περιεκτικότητα του παραγόμενου κλίνκερ (χωρίς απορρόφηση τέφρας καυσίμου)
		1 Ασβεστόλιθος	2 Αργιλοπυριτικό	3 Χαλαζιακή άμμος	4 Σιδηρομετάλλευμα	
SiO <sub>2</sub>	13,60	1,40	37,90	95,00	2,70	20,30*
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,20	0,50	16,50	1,40	6,60	6,20*
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,60	0,20	5,10	1,30	84,00	2,40*
CaO	42,70	53,70	15,40	1,00	2,70	64,10*
Ελεύθερη Ασβεστός (CaO)	-	-	-	-	-	1,00*
CaCO <sub>3</sub>	77,80	95,90	27,50	1,80	4,80	-
C <sub>3</sub> S (Bogue)	-	-	-	-	-	57,52
C <sub>2</sub> S(Bogue)	-	-	-	-	-	14,81
C <sub>3</sub> A(Bogue)	-	-	-	-	-	12,40
C <sub>4</sub> AF(Bogue)	-	-	-	-	-	7,30
Ποσοστιαία (κατά βάρος)% συμμετοχή πρώτων υλών στην τροφοδοσία	-	73,00	22,50	4,20	0,30	* Τιμές για χρήση στις εξισώσεις Bogue. Συντελεστής μετατροπής φαρίνας σε κλίνκερ (Raw meal factor) = 1.50, δηλαδή από 1.5 τόννους πρώτων υλών παράγεται 1 τόννος κλίνκερ.





Γίνεται εφαρμογή των τιμών του πίνακα (10), στον πίνακα των γραμμικών εξισώσεων:

$$M := \begin{pmatrix} 53,7 & 2,7 & 1,0 & 15,4 & -100 & 0 & 0 & 0 \\ 1,40 & 2,7 & 95 & 45 & 0 & -100 & 0 & 0 \\ 0,50 & 6,6 & 1,4 & 16,5 & 0 & 0 & -100 & 0 \\ 0,20 & 84,0 & 1,3 & 5,1 & 0 & 0 & 0 & -100 \\ 1 & 1 & 1 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -1 & 2,74 & 1,1564 & 0,637 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -1 & 2,9 & 2,9 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 2,6 \end{pmatrix} \quad v := \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 100 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}$$

4 feed LSF=0,98 SR=2,9 AR=2,6

soln := Isolve(M,v)

$$\text{soln} := \begin{pmatrix} 76,207 \\ 0,230 \\ 4,995 \\ 18,568 \\ 43,839 \\ 14,174 \\ 3,530 \\ 1,358 \end{pmatrix}$$

Κάνοντας τους υπολογισμούς, τα αποτελέσματα που θα βρεθούν είναι οι τιμές του στόχου για την σύσταση της ομογενοποιημένης φαρίνας. Τα σύγχρονα συστήματα που κάνουν πράξη το σύστημα των γραμμικών εξισώσεων, είναι σχεδιασμένα όταν κατά την διαδικασία έχει οριστεί ένας στόχος σύστασης, να παίρνουν αυτοματοποιημένα τα αποτελέσματα των δειγματοληπτικών αναλύσεων και όταν ο στόχος είναι εκτός ορίων, το υπολογιστικό σύστημα κάνει υπολογισμό της βέλτιστης προσέγγισης και κάνει αυτόματα κάνει τις διορθώσεις στους ζυγούς των πρώτων υλών.

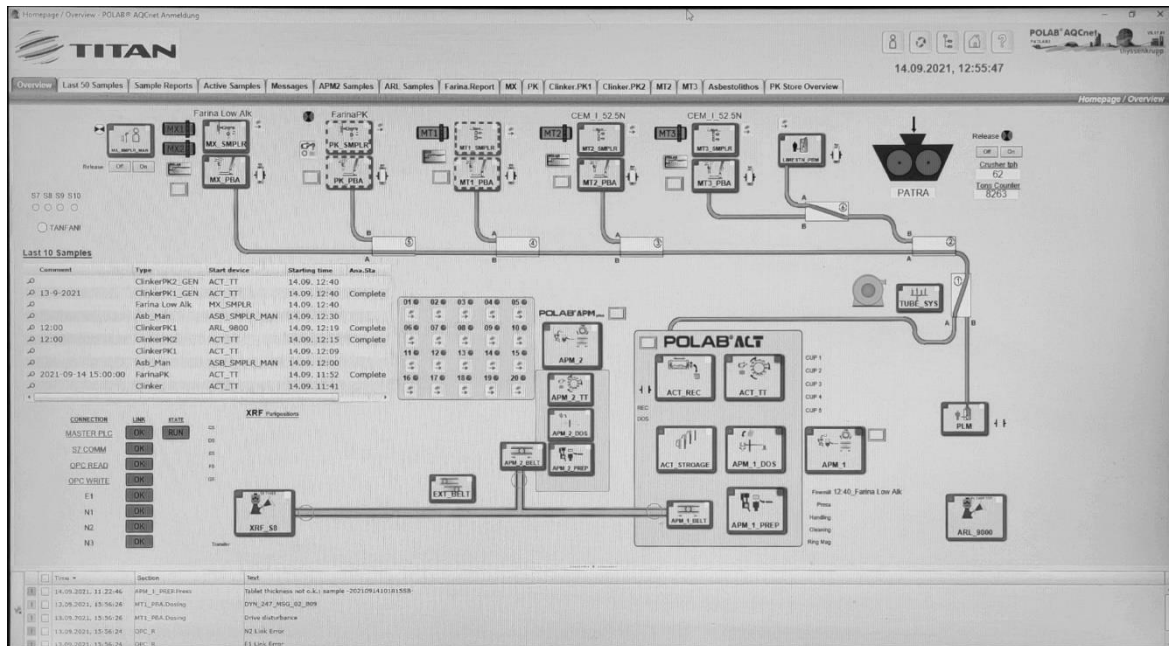
Στις παρακάτω εικόνες γίνεται παράθεση ενός σύγχρονου αυτοματοποιημένου συστήματος ελέγχου, δειγματοληψίας, ακτινοδιαγνωστικής ανάλυσης (XRF-XRD), ο υπολογισμός συστατικών και ο τελικός έλεγχος των ζυγών τροφοδοσίας. Το σύστημα κάνει τους υπολογισμούς όχι μόνο για την φαρίνα, αλλά και για την άλεση του τσιμέντου. Η μόνη ανθρώπινη παρέμβαση στο σύστημα γίνεται για την εύρυθμη λειτουργία των επιμέρους συστημάτων σε περίπτωση βλαβών.



*Εικόνα 38: Πλήρως αυτοματοποιημένος δειγματολήπτης από την εταιρία POLYSIUS .  
(Τιτάν, Εργοστάσιο Δρεπάνου) [8]*

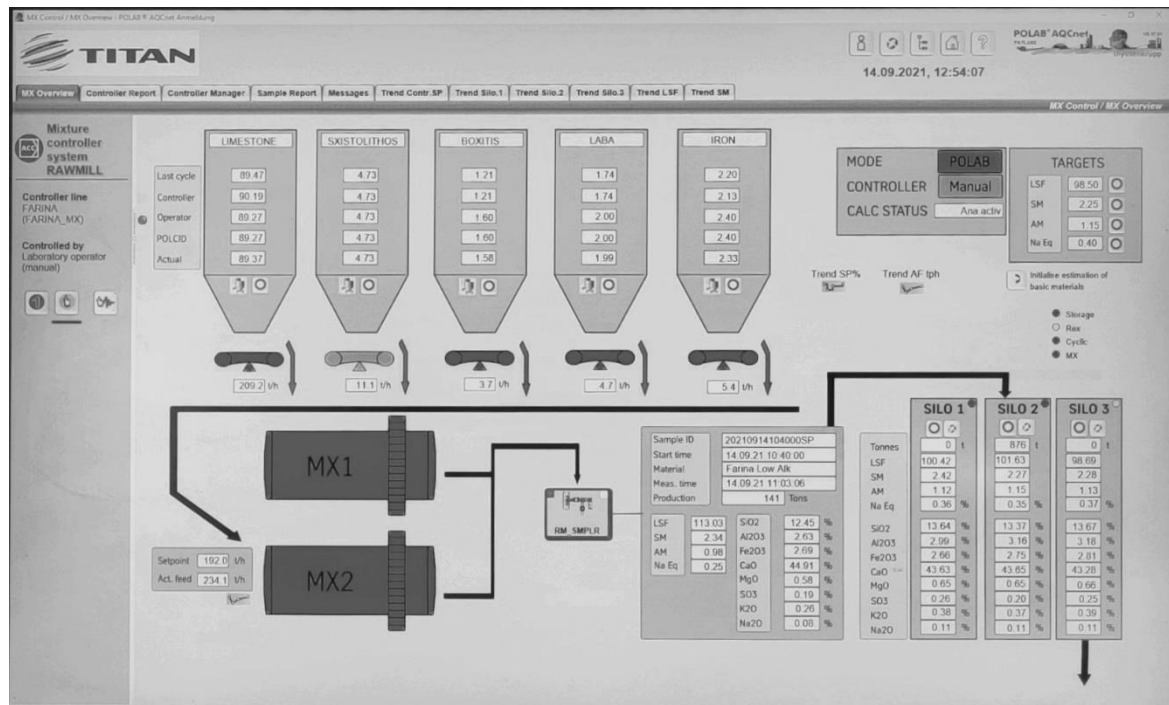


*Εικόνα 39: Ακτινοδιαγνωστικές μέθοδοι. Αριστερά ανάλυση με την μέθοδο XRF από την εταιρία THERMO και δεξιά ανάλυση με την μέθοδο XRD από την εταιρία SIEMENS.  
(Τιτάν, Εργοστάσιο Δρεπάνου) [8]*



Εικόνα 40: Το υπολογιστικό περιβάλλον του αυτοματοποιημένου δειγματολήπτη POLAB [8]

Στην εικόνα αποτυπώνονται το δίκτυο λήψης δειγμάτων κονιάς στο πάνω μέρος, στο κάτω τα συστήματα που εργάζονται εντός του εργαστηρίου. (Τιτάν, Εργοστάσιο Δρεπάνου)



Εικόνα 41: Η κεντρικά σελίδα ελέγχου δοσολογιών του υπολογιστικού συστήματος από την εταιρία Polysius (Polab). Στην εικόνα αποτυπώνονται οι μύλοι άλεσης, οι ζυγοί που ελέγχουν την τροφοδοσία από το κάθε υλικό, ο στόχος και δεξιά κάτω η τελική σύσταση των γεμάτων σιλό φαρίνας.. (Τιτάν, Εργοστάσιο Δρεπάνου) [8]



## 2.3 Εξισώσεις Bogue[3].

Για την χρήση των εξισώσεων Bogue απαραίτητη προϋπόθεση είναι να μην υπάρχουν μεγάλες ποσότητες των  $SO_3$  και  $Mn_2O_3$  στο κλίνκερ. Εφόσον πραγματοποιηθεί χημική ανάλυση και ανιχνευθούν αυξημένα ποσοστά των παραπάνω γίνεται διόρθωση για την περαιτέρω μείωση των ποσοστών. Άλλοι παράγοντες που πρέπει να συνυπολογιστούν είναι τα ποσοστά του  $CaO$  που θα ενωθούν με το  $SO_3$  και θα προκύψει  $CaSO_4$ , η περιεκτικότητα σε  $Mn_2O_3$  και η ελευθέρως άσβεστος. Οι εξισώσεις Bogue διαμορφώνονται ως εξής:

$$Fe_2O_{3(Bogue)}(\%) = Fe_2O_3(\%) + Mn_2O_3(\%) \quad (1)$$

$$CaO_{(Bogue)}(\%) = CaO(\%) - Free\ CaO - (CaO\ δεσμευμένο\ ως\ CaSO_4) \quad (2)$$

Αρχικά πρέπει να προσδιοριστούν οι ποσότητες του  $SO_3$  που ενώνονται με τα αλκάλια  $K_2O$  και  $Na_2O$  και αποδίδουν αντίστοιχα  $K_2SO_4$  και  $Na_2SO_4$  αντίστοιχα, για την εύρεση του δεσμευμένου  $CaO$  ως  $CaSO_4$ .

1. Υπόθεση :

$$(K_2O(\%) / SO_3(\%)) < 1.176,$$

Γίνεται ένωση του  $K_2O$  με μέρος του  $SO_3$  δίνοντας  $K_2SO_4$ .

Άρα:

$$SO_3(\%) \text{ (στο } K_2O) = 0.85 (K_2O(\%))$$

2. Ο υπολογισμός του εναπομείναντος  $SO_3$  είναι:

$$SO_{3(περισσεύων)} = SO_3(\%) - SO_3(\%) \text{ (στο } K_2O) = SO_3(\%) - 0.85 (K_2O(\%))$$

Υπόθεση :

$$(Na_2O(\%) / SO_{3(περισσεύων)}(\%)) < 0.774,$$

Το  $SO_{3(περισσεύων)}$  που απομένει θα ενωθεί με το  $Na_2SO_4$  και θα προκύψει:

Άρα:

$$SO_3(\%) \text{ (στο } Na_2O) = 1.292 (Na_2O(\%))$$

3. Ο υπολογισμός του  $CaO$  που θα ενσωματωθεί με το  $SO_3$  για να δώσει  $CaSO_4$ :

$$\begin{aligned} CaO \text{ ( στο } SO_3) &= 0.7 [ SO_3(\%) - SO_3(\%) \text{ (στο } K_2O) - SO_3(\%) \text{ (στο } Na_2O)] \\ &= 0.7 [ SO_3(\%) - 0.85 \text{ (στο } K_2O) - 1.292 \text{ (στο } Na_2O)] \quad (3) \end{aligned}$$

Το ποσοστό  $CaO$  που έχει ενωθεί με το  $CaSO_4$  αφού βρεθεί κατά την χημική ανάλυση τότε αφαιρείται. Το υπόλοιπο  $CaO$  που απομένει γίνεται χρήση του στους υπολογισμούς των εξισώσεων Bogue.

- Για τον προσδιορισμό της σύνθεσης των πρώτων υλών για την παραγωγή κλίνκερ με χρήση των εξισώσεων του Bogue λαμβάνεται υπόψη ότι πρέπει να γίνεται αφαίρεση του ποσοστού της απώλειας πύρωσης από τις (%) πραγματικές συγκεντρώσεις, οι απώλειες σκόνης στα απαέρια και να γίνεται διαφοροποίηση των χημικών ενώσεων ή και των συγκεντρώσεων των οξειδίων εξαιτίας των παραγών της καύσης (τέφρα)





κατά την έψηση. Μετά τον έλεγχο της ορυκτολογικής και χημικής σύστασης του κλίνκερ με τις μεθόδους της χημικής ανάλυσης είτε οπτικής μικροσκοπίας ή με τις ακτινοδιαγνωστικές μεθόδους που γίνεται χρήση πλέον των XRD και XRF και της εφαρμογής των εξισώσεων Bogue γίνεται ο προσδιορισμός του τύπου τσιμέντου. Στις εξισώσεις Bogue γίνεται χρήση και της εξίσωσης (1) για το συνολικό  $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{Bogue})$ . Οι προσδιοριζόμενες ενώσεις είναι τα  $\text{C}_3\text{S}$ ,  $\text{C}_2\text{S}$ ,  $\text{C}_3\text{A}$ ,  $\text{C}_4\text{AF}$ .

Εφόσον έχει γίνει η απαραίτητη διαδικασία, ακολουθούνται η εξής σειρά κατά την εφαρμογή των εξισώσεων του Bogue:

1. Γίνεται έλεγχος του  $\text{CaO}$  που έχει δεσμευτεί στην μορφή του  $\text{CaSO}_4$ . Για την δημιουργία του  $\text{CaSO}_4$  το συνολικό  $\text{CaO}$  που ενωθεί με το  $\text{SO}_3$  θα έχει μάζα

$$(56/80) \times (\text{SO}_3(\%)) = 0.7 \times \text{SO}_3(\%) \quad (4)$$

2. Γίνεται έλεγχος του  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (%) που έχει ενωθεί με το  $\text{Al}_2\text{O}_3$  και το  $\text{CaO}$  από τα οποία παράγεται το  $\text{C}_4\text{AF}$ , για τον προσδιορισμό των ποσοτήτων που έχουν δεσμευτεί από το  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

$$\text{Al}_2\text{O}_3 = (102/160) \times \text{Fe}_2\text{O}_3 (\%) = 0.64 \times \text{Fe}_2\text{O}_3 (\%)$$

$$4\text{CaO} = (4 \times 56/100) = 1.4 \times \text{Fe}_2\text{O}_3 (\%)$$

Δίνεται σαν αποτέλεσμα η μάζα του  $\text{C}_4\text{AF}$  (πρώτη εξίσωση Bogue):

$$(1 + 0.64 + 1.4) \text{Fe}_2\text{O}_3 (\%) = 3.04 \times \text{Fe}_2\text{O}_3 (\%) \rightarrow$$

Πρώτη εξίσωση Bogue :  $\text{C}_4\text{AF}(\%) = 3.04 \times \text{Fe}_2\text{O}_3 (\%)$

3. Για το  $\text{C}_3\text{A}$  γίνεται ένωση του υπολοιπούμενου  $\text{Al}_2\text{O}_3$  με το  $\text{CaO}$ . Οπότε η ποσότητα που θα χρειαστεί από το  $\text{CaO}$  είναι :

$$3\text{CaO} = (3 \times 56/102) = 1.65 \times [(\text{Al}_2\text{O}_3(\%) - 0.64 \times \text{Fe}_2\text{O}_3 (\%))] \rightarrow$$

$$[1.65 \times \text{Al}_2\text{O}_3(\%) - 1.056 \times \text{Fe}_2\text{O}_3 (\%)] + [1 \times \text{Al}_2\text{O}_3(\%) - 0.64 \times \text{Fe}_2\text{O}_3 (\%)]$$

Δεύτερη εξίσωση Bogue :  $\text{C}_3\text{A} = 2.65 \times \text{Al}_2\text{O}_3(\%) - 1.696 \times \text{Fe}_2\text{O}_3 (\%)$

4. Αφού αφαιρεθούν οι δεσμευμένες ποσότητες, το υπόλοιπο που μένει από το  $\text{CaO}$  χρησιμοποιείται για το  $\text{C}_2\text{S}$  και έπειτα  $\text{C}_3\text{S}$ .

Τρίτη εξίσωση Bogue:  $\text{C}_2\text{S} = 2.87 \times \text{SiO}_2(\%) - 0.7544 \times \text{C}_3\text{S}(\%)$

Τέταρτη εξίσωση Bogue:

$$\text{C}_3\text{S} = 4.071 \times \text{CaO}(\%) - [7.6 \times \text{SiO}_2(\%) + 6.718 \times \text{Al}_2\text{O}_3(\%) + 1.43 \times \text{Fe}_2\text{O}_3(\%) + 2.852 \times \text{SO}_3(\%)]$$

## 2.4 Μέθοδος Powell – Εναλλακτική Μέθοδος Επίτευξης Αναλογίας των Πρώτων Υλών [3].

Στην αναζήτηση της βέλτιστης λύσης όταν υπάρξουν προβλήματα στην ανάμειξη των πρώτων υλών, δίνει και μια άλλη μέθοδος προσδιορισμού παροχής τροφοδοσίας πρώτων υλών, και ονομάζεται μέθοδος Powell. Στόχος της μεθόδου είναι η διόρθωση των τιμών των





στόχων στα LSF, SR, AR για επίτευξη της βέλτιστης λύσης της επιθυμητής αναλογίας. Η εφαρμογή της μεθόδου γίνεται επιτακτική όταν ο αριθμός των περιορισμών και των μεταβλητών υπερβαίνει τις αντίστοιχες που υπάρχουν στα άλλα προβλήματα ανάμειξης των πρώτων υλών. Είναι μια επαναληπτική μέθοδος σύγκλισης των αποτελεσμάτων ως προς τις αποδεκτές τιμές των παροχών τροφοδοσίας, και η εφαρμογή της μεθόδου καθιστά ότι από την στιγμή της αρχής της σύγκλισης θα επιτευχθεί η βέλτιστη λύση κατά την επαναληπτική διαδικασία. Στον κλασικό αλγόριθμο Powell υπάρχει ένα πρόβλημα κατά την εφαρμογή του στον παράγοντα των περιορισμών. Δεν μπορούν να εφαρμοστούν περιορισμοί σε σχέση με τις μεταβλητές  $W_1, W_2, W_3, W_4, \dots, W_N$  και στις «συναρτησιακές» μεταβλητές  $W_T, LSF, SR, AR$ . Η μέθοδος υπάρχει δυνατότητα να πάρει περιορισμούς εάν υποστεί τροποποίηση. Με χρήση της συνάρτησης

$$X_n = I_1 + (h_1 - I_1) \cdot \sin^2 Y_n$$

Τα  $I_1$  : κάτω όριο του περιορισμού  
και  $h_1$  : άνω όριο του περιορισμού

Η μορφή της μεθόδου Powell με περιορισμούς είναι μια συνάρτηση σφάλματος της μορφής:

$$F(x) = e_j^2 = a(LSF - LSF_j)^2 + b(SR - SR_j)^2 + c(AR - AR_j)^2 + (W_T - W_{Tj})^2$$

Το  $j = 1, 2, 3, \dots, N$ , τιμή που δείχνει το αντίστοιχο βήμα τη διαδικασία ελαχιστοποίησης της συνάρτησης. Επίσης δείχνει την πραγματική τιμή των  $LSF_j, SR_j, AR_j$  δεικτών ποιότητας. Οι συντελεστές  $a, b, c$  παίρνουν τιμές από  $0 \leq a, b, c \leq 1$  και στην περίπτωση αφαίρεσης κάποιου δείκτη ποιότητας τότε αυτομάτως ο συντελεστής με τον οποίο πολλαπλασιάζεται παίρνει τιμή 0. Όταν όμως ο συντελεστής σε έναν από τους τρεις δείκτες ποιότητας έχει την τιμή 1 τότε ο δείκτης ποιότητας παραλείπεται από την λύση. Εάν όλοι οι συντελεστές έχουν την τιμή 1 θεωρείται πως όλοι οι δείκτες ποιότητας είναι το ίδιο σημαντικοί. Στην πραγματικότητα ο δείκτης AR είναι μικρότερης σημασίας και το LSF έχει την μεγαλύτερη. Η μέθοδος δίνει την δυνατότητα επιβολής περισσότερων περιορισμών στις διάφορες μεταβλητές σε σχέση με το πλήθος των διαθέσιμων πρώτων υλών, εν αντιθέση που πρέπει να είναι ίσοι στο σύστημα των εξισώσεων. Η τροποποιημένη μέθοδος Powell έχει ευελιξία στην επιβολή περιορισμών που δεν είναι δυνατόν να πραγματοποιηθούν κατά την εφαρμογή της μεθόδου του γραμμικού συστήματος εξισώσεων.

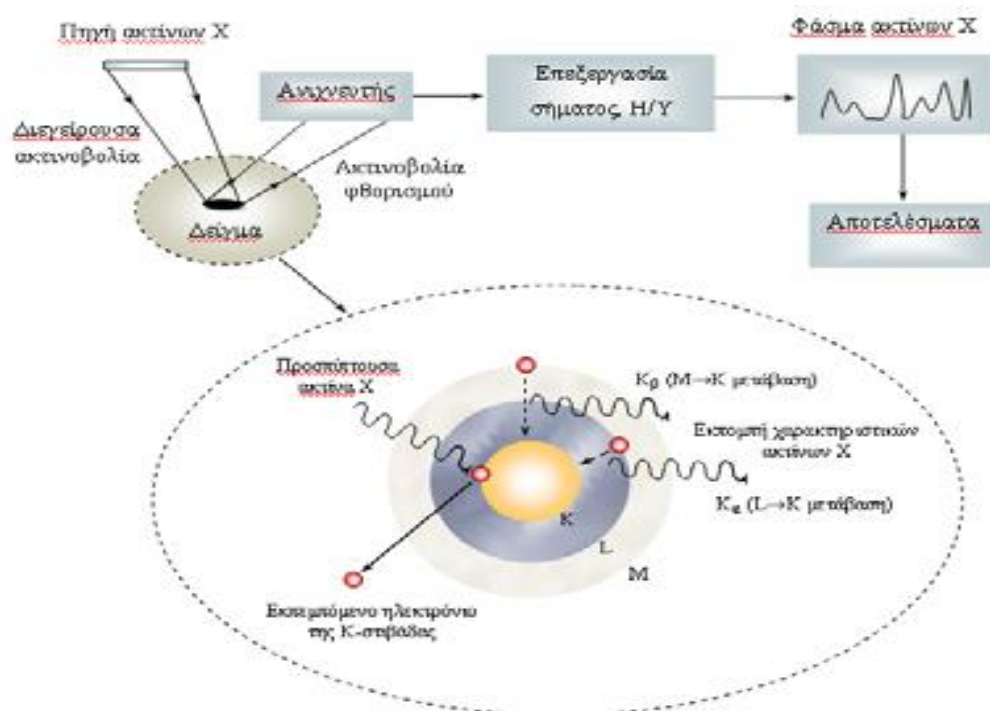
## 2.5 Συνοπτική Περιγραφή των Ακτινοδιαγνωστικών Μεθόδων Ελέγχου.

### 2.5.1 Μονάδα Φασματοκοπίας Φθορισμού Ακτίνων - X (XRF) [16].

Η μέθοδος XRF είναι μη καταστροφική μέθοδος, πολύ-στοιχειακή, ταχεία και οικονομικά συμφέρουσα. Έχει παροχή σταθερών ορίων ανίχνευσης για τα περισσότερα στοιχεία του Περιοδικού Πίνακα και είναι εφαρμόσιμη σε ευρεία περιοχή συγκεντρώσεων, από 100% έως μερικά ppm. Αντικείμενο της μεθόδου είναι η διέγερση του δείγματος με ακτινοβολία κατάλληλου μήκους κύματος και στην ανίχνευση των ακτίνων X που εκπέμπονται από το δείγμα κατά την μετάπτωση των διεγερμένων ατόμων στην βασική τους κατάσταση. Στο φάσμα των ακτίνων X ενός δείγματος που υποβάλλεται στην ανωτέρω διαδικασία, εμφανίζεται μια σειρά χαρακτηριστικών ενεργειακών κορυφών. Η ενεργειακή θέση των κορυφών οδηγεί στην ταυτοποίηση των στοιχείων που περιέχονται στο δείγμα (ποιοτική ανάλυση), ενώ από την έντασή τους προκύπτουν οι σχετικές ή απόλυτες συγκεντρώσεις των στοιχείων του δείγματος (ημι-ποσοτική ή ποσοτική ανάλυση).



Η τυπική διάταξη Φασματοσκοπίας Φθορισμού Ακτίνων Χ αποτελείται από μια πηγή πρωτογενούς ακτινοβολίας (ραδιοϊσότοπο ή λυχνία ακτίνων Χ) και ένα σύστημα ανίχνευσης της δευτερεύουσας ακτινοβολίας που εκπέμπεται από το δείγμα.



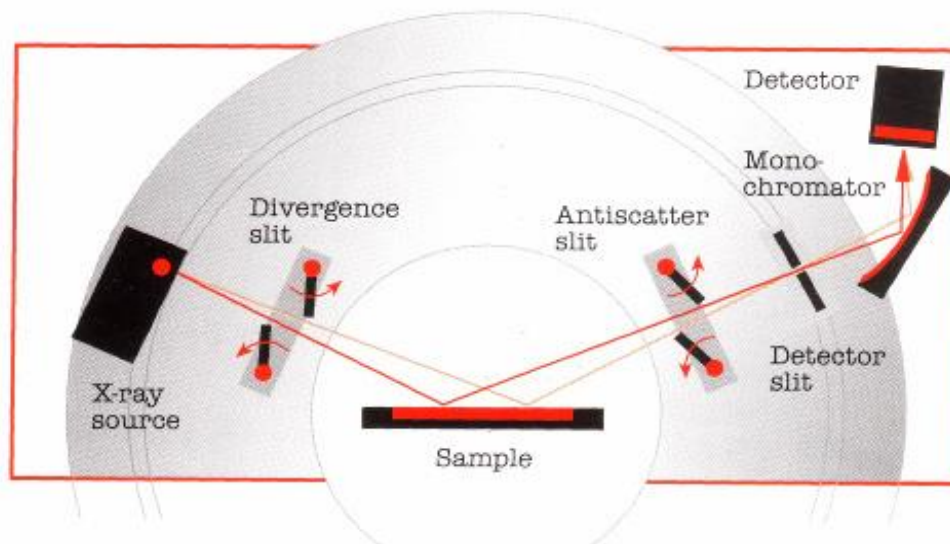
Εικόνα 42: Αρχή λειτουργίας της μεθόδου και η τυπική διάταξη φασματοσκοπίας XRF [52]

## 2.5.2 Μονάδα Περίθλασης Ακτίνων - Χ (XRD) κόνεως [17].

Η περίθλαση ακτίνων-Χ από δείγματα σε μορφή σκόνης, επιτρέπει τον προσδιορισμό της δομής και της σύστασης του δείγματος, το οποίο μπορεί να περιέχει περισσότερες από μία κρυσταλλικές ενώσεις. Μελετώνται στερεά οποιασδήποτε χημικής φύσης όπως απλές και σύνθετες χημικές ενώσεις, κράματα μετάλλων και ορυκτά, οργανικά μόρια και άλλα. Η πιστοποίηση της καθαρότητας ή της αναλογίας των προσμίξεων είναι καθημερινό αντικείμενο πολλών ερευνητών και βοηθάει σημαντικά στην πρόοδο της επιστήμης και την κατανόηση των μηχανισμών που διέπουν την σύνθεση και τις ιδιότητες των υλικών. Έχει την δυνατότητα να δίνει σημαντικές πληροφορίες σχετικά με την σύνθεση και τον δομικό χαρακτηρισμό ενώσεων, με έμφαση στα υλικά νέων τεχνολογιών, την ποιοτική και ποσοτική ανάλυση της περιεκτικότητας του εξεταζόμενου δείγματος, την ανάλυση της σύστασης ορυκτών και χημικά επεξεργασμένων ορυκτών προϊόντων, την ανάλυση της σύστασης και δομής κεραμικών και άλλων σύνθετων υλικών, κρυσταλλικών και άμορφων, με μεγάλο τεχνολογικό και βιομηχανικό ενδιαφέρον. Το σύστημα λειτουργεί στη γεωμετρία  $\theta$ - $\theta$  και είναι ικανό να μετρά από ελάχιστη γωνία  $1^\circ$  έως  $90^\circ$ . Τα δείγματα που είναι δυνατόν να μελετηθούν μπορεί να είναι είτε λεπτή σκόνη είτε υμένα. Η δέσμη των ακτίνων Χ παράγεται από ειδική λυχνία και μέσω διαφραγματικών προσπίπτει στο δείγμα, το οποίο βρίσκεται σε ειδική υποδοχή. Η ανακλώμενη από το δείγμα ακτινοβολία, αφού περάσει από διαφράγματα, καταλήγει στον ανιχνευτή και καταγράφεται από το ειδικό υπολογιστικό σύστημα. Το διάγραμμα περίθλασης ακτίνων Χ αποτελεί την καταγραφή της γωνίας και του αντίστοιχου αριθμού ακτίνων Χ που ανιχνεύθηκαν στην συγκεκριμένη γωνία περίθλασης. Το σύστημα είναι εξοπλισμένο με την



βάση δεδομένων PDF-2 του International Center for Diffraction Data στην οποία περιέχονται στοιχεία όλων των γνωστών ενώσεων που έχουν μελετηθεί, γεγονός που καθιστά ευκολότερη την ταυτοποίηση των διαφόρων ενώσεων που υπάρχουν στο δείγμα. Επίσης, έχουν εγκατασταθεί προγράμματα διερεύνησης και πιστοποίησης ακτινογραφημάτων που καταγράφονται.



Εικόνα 43: Γεωμετρία περίθλασης ακτίνων X από επίπεδο δείγμα [53].

### 3 Ανακυκλοφορία Υλικών και Εξοικονόμηση Πρώτων Υλών από Οικοδομικά Απορρίμματα

#### 3.1 Ανακυκλοφορία υλών μέσω των Διαχωριστών[26].

Στο πρώτο κεφάλαιο γνωστοποιήθηκαν οι τρόποι άλεσης. Στην βιομηχανία τσιμέντου γίνεται χρήση του κλειστού κυκλώματος (Closed Circuit) όπου κατά την έξοδο του αλεσμένου υλικού υπάρχει ο διαχωριστής. Στην έξοδο του διαχωριστή ενσωματώνεται ένας αγωγός επιστροφών υλικού προς τον μύλο άλεσης. Η εσωτερική διάταξη του διαχωριστή επιτρέπει στο μη επαρκώς αλεσμένο υλικό να επιστρέψει στον μύλο για επιπλέον άλεση, ενώ το τέλεια αλεσμένο υλικό πηγαίνει προς αποθήκευση.

Η τροφοδοσία του διαχωριστή γίνεται με την χρήση αναβατορίων τα οποία βρίσκονται στην έξοδο του μύλου άλεσης. Η χρήση του αναβατορίου κρίνεται απαραίτητη καθώς ο διαχωριστής βρίσκεται σε μεγαλύτερο ύψος από τον μύλο άλεσης. Μετά τον διαχωρισμό η επιστροφή των υλών προς άλεση γίνεται με την βαρύτητα. Με αυτό το είδος συστήματος η διαδικασία είναι πιο ελεγχόμενη ως προς την ειδική επιφάνεια της προετοιμασίας των πρώτων υλών και κατ' επέκταση του τελικού προϊόντος. Τα οφέλη δεν περιορίζεται μόνο σε αυτό, γιατί πραγματοποιείται μείωση της κατανάλωσης ενέργειας κατά την άλεση και την έψηση.

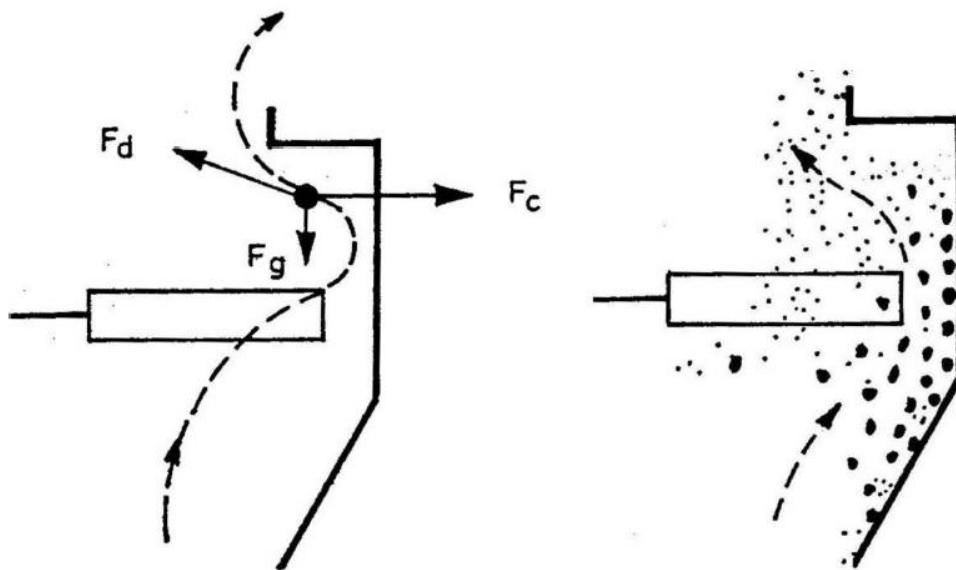
Υπάρχουν τρεις κατηγορίες διαχωριστών 1<sup>ης</sup>, 2<sup>ης</sup> και 3<sup>ης</sup> γενιάς που θεωρούνται ως υψηλής αποτελεσματικότητας.

Η 1<sup>ης</sup> γενιάς διαχωριστές χωρίζονται στους σταθερούς διαχωριστές ή διαχωριστές ελκυσμού και στους διαχωριστές με ενσωματωμένο ανεμιστήρα. Ο διαχωριστής ελκυσμού



αποτελείται από έναν ανεμιστήρα που βρίσκεται εκτός του διαχωριστή. Ο ανεμιστήρας κάνει αναρρόφηση υλικού από τον μύλο και μεταφέρεται από τον σωλήνα αναρρόφησης στον διαχωριστή. Το χονδρόκοκκο υλικό μέσω των επιστροφών επιστρέφει στον μύλο για πρόσθετη άλεση, ενώ το υλικό που είναι επαρκώς αλεσμένο το κατακρατά ένας κυκλώνας και έπειτα προωθείται προς αποθήκευση.

Ο διαχωριστής με ενσωματωμένο ανεμιστήρα είναι κυλινδροκωνικός. Εσωτερικά της ατράκτου του διαχωριστή βρίσκεται ίδιου σχήματος μικρότερων διατομών σώμα. Μεταξύ της ατράκτου του διαχωριστή και του εσωτερικού σώματος δημιουργείται δακτυλοειδής χώρος. Στο κέντρο του διαχωριστή υπάρχει ο μεταλλικός άξονας ο οποίος περιβάλλεται πάνω του κύλινδρος συγκεκριμένης διατομής που ορίζει το υλικό προς διαχωρισμό. Εκτός του κυλίνδρου στην επάνω μέρος του διαχωριστή υπάρχει ο ανεμιστήρας και κάτω από αυτόν εδράζεται ο δίσκος διασκορπισμού που διασκορπίζει το υλικό. Στο κάτω μέρος του διαχωριστή και ανάμεσα από τις δύο ατράκτους υπάρχουν τα σταθερά πτερύγια ή περσίδες όπου από εκεί αφαιρείται το λεπτόκοκκο υλικό από το εσωτερικό ρεύμα αέρα προς το εξωτερικό μέρος του διαχωριστή. Τα χονδρόκοκκα παραμένουν στο κέντρο του διαχωριστή και με την βαρύτητα πηγαίνουν πίσω στο μύλο για πρόσθετη άλεση. Με την βοήθεια της φυγόκεντρου δυνάμεως όταν το υλικό πέφτει στον δίσκο διασκορπισμού προωθείται προς τα έξω.



**Εικόνα 44: Τυπική λειτουργία Διαχωριστή με αέρα – Ασκούμενες δυνάμεις που επιδρούν στους κόκκους[37].**

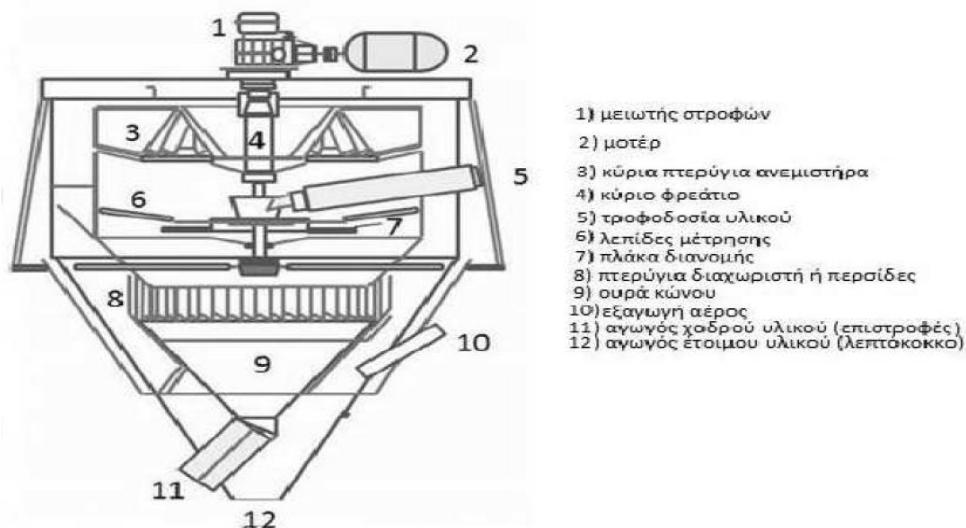
Η δεύτερη κατηγορία διαχωριστών είναι οι τύπου κυκλώνα 2<sup>ης</sup> γενιάς παρόμοιου σχεδιασμού με της πρώτης γενιάς. Το εσωτερικό του διαχωριστή είναι συνδεδεμένο με δύο εξωτερικούς κυκλώνες όπου απορροφάτε αέρας από έναν κεντρικό ανεμιστήρα. Το χονδρόκοκκο υλικό φεύγει με τις επιστροφές προς τον μύλο άλεσης και το λεπτόκοκκο υλικό απορροφάτε από τους κυκλώνες. Κατά την είσοδο της κονιάς στον κυκλώνα οι κόκκοι περιστρέφονται και προσκρούουν στα τοιχώματα του χάνοντας την κινητική τους ενέργεια. Έτσι το υλικό κατακαθίζει προς στο κάτω μέρος του κυκλώνα και οδηγούνται από την κάτω έξοδο του προς αποθήκευση.

Η ανάγκη για καλύτερο και πιο αποδοτικό διαχωρισμό οδήγησε στον επανασχεδιασμό του διαχωριστών της προηγούμενης γενιάς. Η 3<sup>ης</sup> γενιάς διαχωριστές χαρακτηρίζονται ως

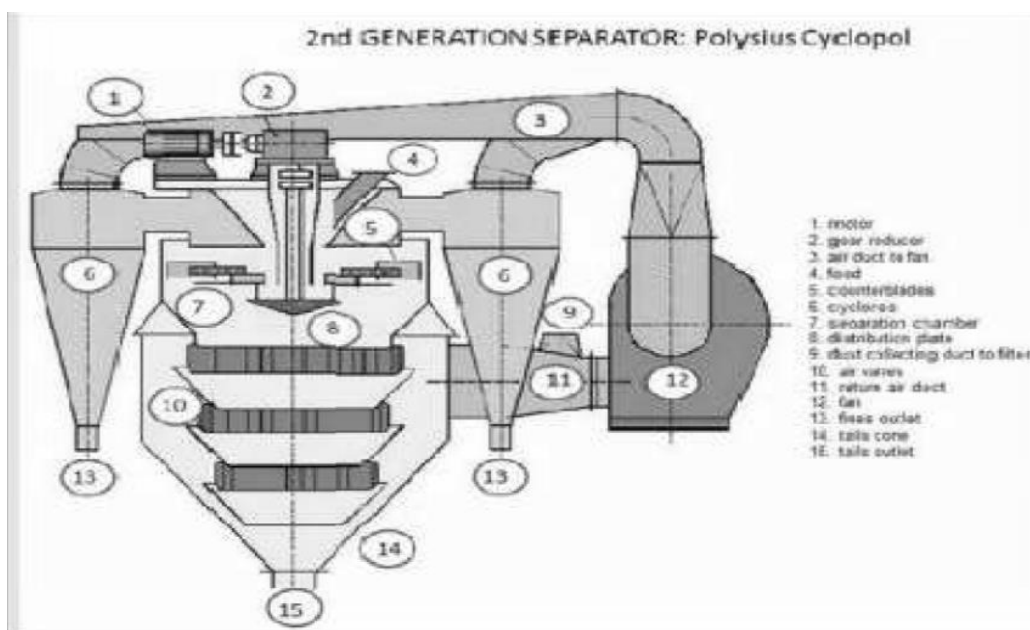




υψηλής αποτελεσματικότητας. Στο εσωτερικό του διαχωριστή υπάρχουν κάθετα πτερύγια τα οποία περιστρέφονται κάνοντας αναρρόφηση αέρα από το περιβάλλον. Στο επάνω μέρος του διαχωριστή γίνεται εισαγωγή του υλικού προς διαχωρισμό στον δίσκο διασκορπισμού. Το τέλεια αλεσμένο υλικό αναρροφάτε παρασυρόμενο από τον αέρα λόγω της περιστροφής των πτερυγίων στο εσωτερικό τους, ενώ το χονδρόκοκκο συνεχίζει προς το κάτω μέρος του διαχωριστή όπου με την βαρύτητα οδηγείται με τις επιστροφές προς τον μύλο άλεσης.

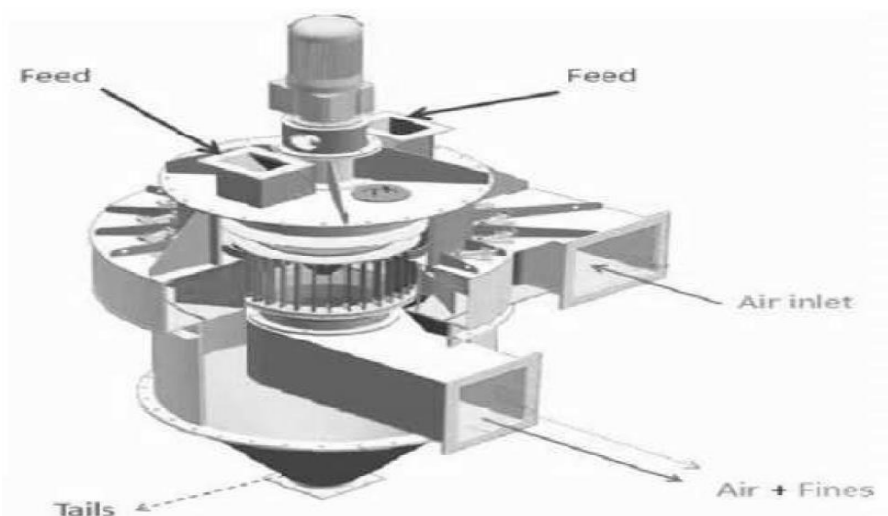


Εικόνα 45: Διαχωριστής 1<sup>ης</sup> γενιάς με ελκυσμό. [54]



Εικόνα 46: Παγίδευση σκόνης σε "πλεγμένο ύφασμα" – Μικροσκοπικά και τεράστια συστήματα [54].





Εικόνα 47: Διαχωριστής 3<sup>ης</sup> γενιάς [54].

### 3.2 Συλλογή των Κονίων από τις Διεργασίες της Παραγωγής[14][8].

Το τσιμέντο είναι ορυκτολογικής φύσεως και μίγμα είτε άλλων κονίων είτε αποβλήτων και παραπροϊόντων της βιομηχανίας. Για τις διεργασίες που πραγματοποιούνται για την επεξεργασία αυτών, δημιουργείται ατμοσφαιρική ρύπανση σε μορφή σκόνης. Για την αποφυγή αυτού του φαινομένου γίνεται χρήση διατάξεων από διαφόρων τύπων φίλτρα, ανάλογα την διεργασία. Εκτός της ατμοσφαιρικής ρύπανσης είναι σημαντικό το ποσό υλικού που θα απελευθερωνόταν στην ατμόσφαιρα. Για μια εγκατάσταση παραγωγής κλίνκερ 2000 τόνων ανά ημέρα συλλέγονται από τις διατάξεις των φίλτρων περίπου 2,5 τόνων σκόνης. Η κοκκομετρία της σκόνης κυμαίνεται στα 20μm κατά την θραύση των υλών ενώ στην άλεση και στην έψηση περίπου όλη η εκπεμπόμενη σκόνη βρίσκεται πολύ κάτω από τα 20μm. Τα φίλτρα της εγκατάστασης αναλαμβάνουν να καθαρίσουν πολύ μεγάλες ποσότητες αέρα που φτάνουν τα 24000 m<sup>3</sup>/min. Το 5-7% του συνολικού κόστους παραγωγής χρησιμοποιείται για την συλλογή της σκόνης.

Πίνακας 11 : Οι ποσότητες των αερίων ανά τμήμα Παραγωγής.

Διεργασία	Παροχή Αέρα (m <sup>3</sup> /min)
Τμήμα θραύσης	600
Τμήμα άλεσης Α' Υλών με ξήρανση και ανάμειξη	3400
Περιστροφική Κάμινος και Ψύκτης	13300
Τελική Άλεση Κλίνκερ	4700
Διατάξεις σακκεύσεως	2000
Σύνολο	24000

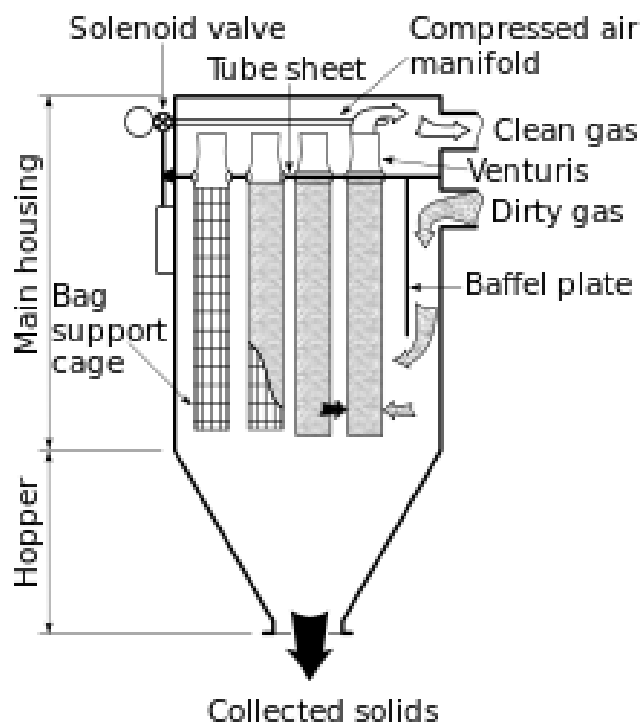
**Πίνακας 12 :** Προσέγγιση του Βάρους της σκόνης σε  $g/Nm^3$ 

Σύστημα	Ποσότητα υλικού ( $g/Nm^3$ )
θραυστήρες	5-15
Μύλοι Α' Υλών	
Με αναβατόρια	20-80
Air swept	300-500
Περιστρεφόμενων τροχών	650
Περιστροφικοί Κάμινοι	
Μικρού μήκους ξηράς μεθόδου	60
Με προθέρμανση κυκλώνων	50-75
Ψυγεία	10-15
Μύλοι Τσιμέντου	20-80
Συστήματα Πνευματικής Μεταφοράς	150-200

Στην παραγωγή του τσιμέντου οι βιομηχανίες κάνουν χρήση μηχανικών και ηλεκτρικών αποκονιωτών. Οι συνηθέστεροι τύποι αποκονιωτών είναι τα σακκόφιλτρα, τα ηλεκτρόφιλτρα και οι τύπου κυκλώνα.

Τα σακκόφιλτρα αναλαμβάνουν να φιλτράρουν τον αέρα από διεργασίες κάτω των  $250^{\circ}C$ . Η απόδοση της κατακράτησης σκόνης ανέρχεται στο 99.9%. Επειδή είναι τόσο αποδοτικά γίνεται χρήση τους για καθαρισμό των αερίων των κυκλώνων των κλιβάνων που είναι σε σειρά με τους μύλους και έπειτα τα αέρια πάνε στο σακκόφιλτρο. Επίσης γίνεται και χρήση του για τον καθαρισμό των θερμών αερίων του ψύκτη. Για τα αέρια του ψύκτη γίνεται μίξη τους με ατμοσφαιρικό αέρα για την μείωση των θερμοκρασιών στα επιθυμητά επίπεδα. Τα σακκόφιλτρα αποτελούνται από στεγανούς θαλάμους όπου στο πάνω μέρος αυτών εδράζονται διάτρητοι κύλινδροι που καλύπτονται από ένα συνθετικό ύφασμα. Αυτά τα υφάσματα λέγονται παντελόνια. Αρχικά τα παντελόνια φιλτράρουν τα ίδια τον αέρα που εισέρχεται σε αυτά. Με την προσκόλληση αρκετού πάχους σωματιδίων επάνω στα φίλτρα επιτελούν τα ίδια αυτήν την ιδιότητα των παντελονιών. Για τον καθαρισμό των παντελονιών γίνεται στιγμιαία αντιστροφή της ροής του αέρα με αποτέλεσμα το τσίναγμα της κονιάς. Η σκόνη κατακάθεται στο κάτω μέρος των θαλάμων και απομακρύνεται με κοχλίες ή άλλους μηχανισμούς. Η σκόνη της φαρίνας πάει στην αποθήκη της φαρίνας. Η σκόνη που συλλέγεται από τους ψύκτες συλλέγονται σε ένα ξεχωριστό σιλό. Αυτή η κονία του κλίνκερ που συλλέγεται από τα φίλτρα τροφοδοτείται σε μικρές ποσότητες στο κλίνκερ προς άλεση.

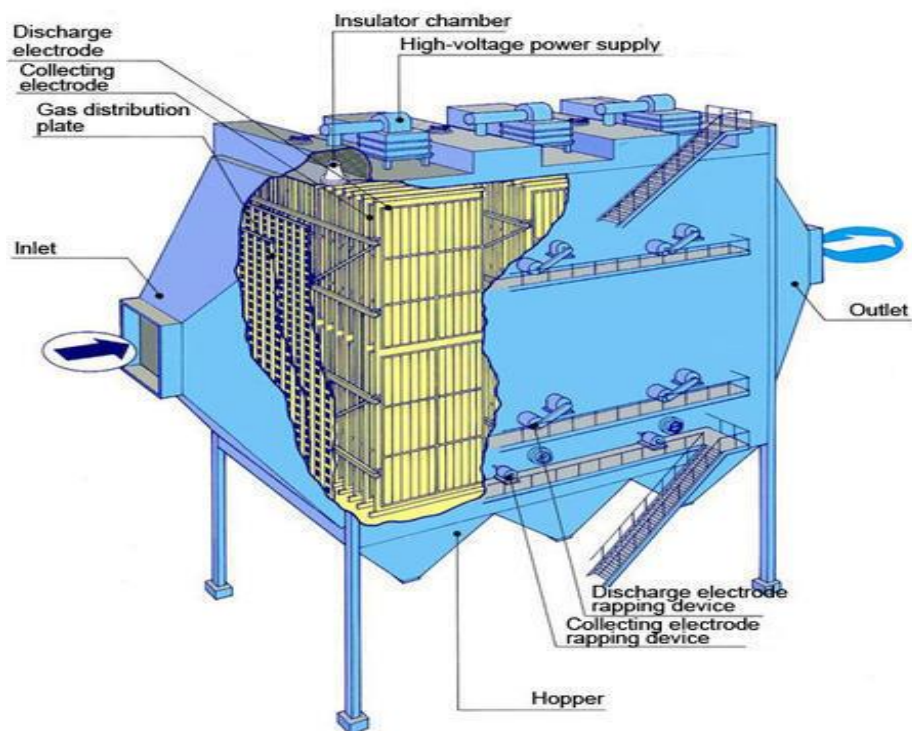
Το είδος του συστήματος και της κοκκομετρίας της εκπεμπόμενης σκόνης καθορίζει τον τύπο του υφάσματος και τον τρόπο ύφανσης του. Η επιφάνεια του υφάσματος αποδίδεται από το κλάσμα :



**Εικόνα 48: Σηματική περιγραφή Σακκοφίλτρου με αντιστροφή ροής αέρα [55].**

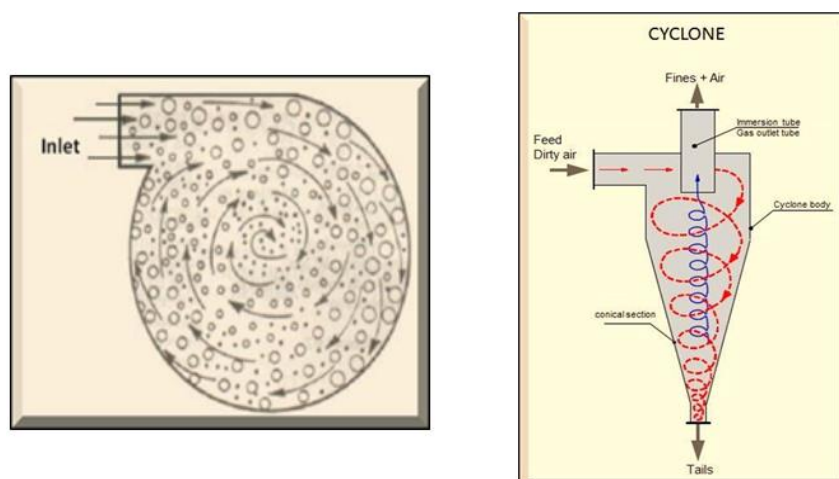
Τα ηλεκτρόφιλτρα χρησιμοποιούνται κυρίως για αποκονίωση στους ψύκτες των ΠΚ. Φιλτράρουν μεγάλες ποσότητες αέρα και είναι αποτελεσματικά. Είναι μεγάλοι θάλαμοι που έχουν στο εσωτερικό τους σύρματα και πλάκες τοποθετημένες εναλλάξ αρνητικά φορτισμένες. Τα σωματίδια με θετικό φορτίο προσκολλούν επάνω στα σύρματα και τις πλάκες. Τα σωματίδια που είναι αρνητικά φορτισμένα κολλούν στα θετικά φορτισμένα τοιχώματα του φίλτρου. Στις μεταλλικές πλάκες γίνεται συνεχή τροφοδοσία με ρεύμα τάσεως που κυμαίνεται από 40.000-80.000 V. Για καλύτερη αποκονίωση γίνεται σύνδεση σε σειρά με τον πρώτο θάλαμο δεύτερος ή και τρίτος θάλαμος. Συνήθως πριν τα ηλεκτρόφιλτρα γίνεται τοποθέτηση κυκλώνα για αποσυμφόρηση των ηλεκτρικών φίλτρων.

Ένα σοβαρό μειονέκτημα των ηλεκτρόφιλτρων είναι ότι επηρεάζεται η λειτουργία τους από διάφορους παράγοντες. Παίζουν σημαντικό ρόλο στην λειτουργία τους η τάση, η θερμοκρασία των αερίων, η καθαριότητα των ηλεκτρόφιλτρων, η μορφή των ηλεκτροδίων, η υγρασία, η ηλεκτρική αγωγιμότητα κλπ.



Εικόνα 49: Περιγραφή διάταξης Η/Φ [56].

Τέλος τα φίλτρα τύπου κυκλώνα τα οποία είναι κυλινδρικά στο πάνω μέρος τους ενώ στο κάτω είναι κωνικά. Μοιάζουν εξωτερικά με τους διαχωριστές. Γίνεται χρήση τους για κατακράτηση σωματιδίων μεγαλύτερων των 20μm. Η διάμετρος διαχωρισμού μπορεί να υπολογιστεί με τον νόμο του Stokes. Στην πράξη οι υπολογισμοί δεν βρίσκουν την πραγματική συμπεριφορά λειτουργίας του συστήματος. Όταν το υλικό βρεθεί στο εσωτερικό του κυκλώνα περιστρέφεται και προσκρούει στα τοιχώματα, με αποτέλεσμα να χάνει την κινητική του ενέργεια και να κατακαθίζει προς το κωνικό κομμάτι.



Εικόνα 50: Αρχή λειτουργίας κυκλώνα κατακράτησης σκόνης [58].



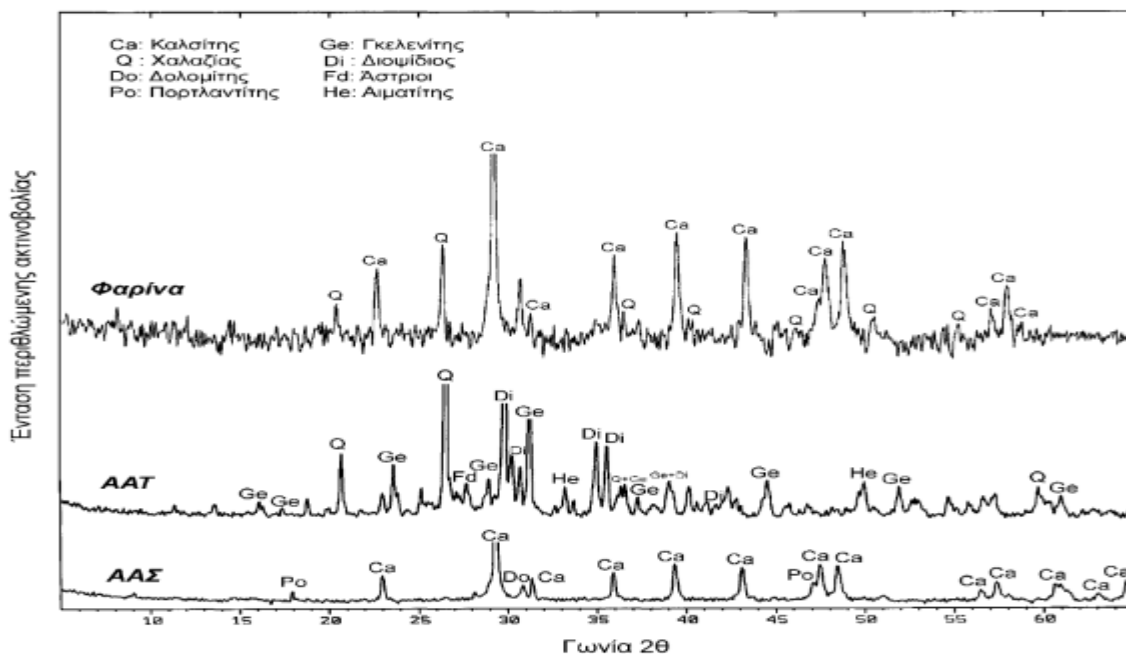
### 3.3 Οικοδομικά Απορρίμματα στην Παραγωγή Τσιμέντου[27].

Το κύριο υλικό δόμησης στην εποχή μας είναι το τσιμέντο και τα διάφορα προϊόντα του σκυροδέματος. Τα μεγάλα αστικά κέντρα ειδικότερα φέρουν τεράστιες ποσότητες αυτού. Κάθε μέρα υπάρχει μεγάλος όγκος οικοδομικών απορριμμάτων που παράγονται από κάθε είδους οικοδομικές εργασίες είτε από κατεδαφίσεις κτιρίων. Έχει δημιουργηθεί η ανάγκη συλλογής αυτών και η δημιουργία κέντρων ανακύκλωσης. Ο όγκος των οικοδομικών απορριμμάτων αποτελείται κυρίως από σκυρόδεμα, σίδηρο, ξύλο, τούβλα, αλουμίνιο, κονιάματα κλπ. Γενικά επειδή σε αυτά δεν συμβαίνει κάποια σημαντική χημική μετατροπή τους θεωρούνται φιλικά προς το περιβάλλον.

Ύστερα από την εφαρμογή του Νόμου 2939 του Προεδρικού Διατάγματος «Μέτρα και όροι για την εναλλακτική διαχείριση των αποβλήτων από εκσκαφές, κατασκευές και κατεδαφίσεις. Πρόγραμμα για την εναλλακτική διαχείριση τους», με στόχο τον περιορισμό των οικοδομικών απορριμμάτων, η βιομηχανία του τσιμέντου μπορεί να χρησιμοποιήσει κάποια εξ' αυτών με στόχο εξοικονόμηση πρώτων υλών για την παρασκευή της φαρίνας. Εξάλλου το προεδρικό διάταγμα δηλώνει ρητά ότι οι εταιρίες παραγωγής των οικοδομικών προϊόντων θα πρέπει να κάνουν χρήση αυτών.

Στην διαδικασία παραγωγής τσιμέντου ως πρώτες ύλες μπορούν να χρησιμοποιηθούν τα Ανακυκλωμένα Αδρανή Σκυροδέματος (ΑΑΣ) και τα Ανακυκλωμένα Αδρανή Τοιχοποιίας (ΑΑΤ).

Από μελέτη που πραγματοποιήθηκε από τους Χ.-Τ.Γκαλμπένη, Κ.Τσακαλάκη και Σ.Τσίμα έγινε λήψη δειγμάτων από ΑΑΣ και ΑΑΤ 0-8mm και >32mm αντίστοιχα. Το μεγαλύτερο μέρος αυτών υπέστη λειοτριβήση σε εργαστηριακό μύλο άλεσης και έγινε σύγκριση λεπτότητας με βιομηχανική φαρίνα υπολείμματος από κόσκινο 90μm. Τα δύο δείγματα αναλύθηκαν με τις ακτινοδιαγνωστικές μεθόδους XRF και XRD. Τα αποτελέσματα της ακτινοδιαγνωστικής μεθόδου XRD φαίνονται στην εικόνα (3.8).



Εικόνα 51: Αποτύπωση των κορυφών για κάθε δείγμα, για την εκτίμηση της σύστασης αυτών. [59]





Στα δείγματα που συλλέχθηκαν από τα ανακυκλώσιμα οικοδομικά απορρίμματα, η παρουσία υψηλών ποσοστών οξειδίων του CaO, SiO<sub>2</sub> και οι ορυκτολογικές φάσεις του καλσίτη και χαλαζία υποδεικνύουν την ομοιότητα με την ορυκτολογική σύσταση της Βιομηχανικής Φαρίνας. Κατά την διάρκεια της μελέτης αποδείχθηκε ότι μπορεί να γίνει μέχρι και 100% αντικατάσταση των πρώτων υλών από ΑΑΣ και ΑΑΤ. Παρατηρήθηκε όμως ότι οι πυριτικοί και αργιλικό δείκτες κυμαίνονταν εκτός των προτεινόμενων ορίων, πράγμα το οποίο δεν είναι αποδεκτό (Πίνακας 13).

**Πίνακας 13 :** Προσέγγιση των δεικτών ποιότητας διάφορων αναλογιών φαρίνας.

Δείκτες	Διακύμανση Επιθυμητών ορίων	Συνθέσεις Φαρίνας				
		Βιομηχανική Φαρίνα	75% ΒΦ 19% ΑΑΣ 7% ΑΑΤ	50% ΒΦ 38% ΑΑΣ 12% ΑΑΤ	25% ΒΦ 38% ΑΑΣ 17% ΑΑΤ	0% ΒΦ 77% ΑΑΣ 23% ΑΑΤ
Sm	2,3-2,7	2,31	2,44	2,58	2,72	2,89
Am	1,3-1,7	1,3	1,43	1,6	1,79	2,07
Hm	2	2,16	2,16	2,16	2,23	2,23
LSF	0,92-0,96	0,96	0,95	0,94	0,96	0,95

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα του πίνακα στην σύνθεση με 75% Βιομηχανική Φαρίνα και το υπόλοιπο ποσοστό σε ΑΑΣ και ΑΑΤ δεν επηρεάζονται σημαντικά οι δείκτες ποιότητας. Με την χρήση των ΑΑΣ και ΑΑΤ στην παραγωγική διαδικασία μεγαλώνει και η βιωσιμότητα της βιομηχανίας που εξαρτάται άμεσα από την διαθεσιμότητα παρεχόμενων κοντινών ορυκτών κοιτασμάτων.

## 4 Χρήση της Θερμότητας των Αερίων του Κλιβάνου για Παραγωγή Ηλεκτρικής Ενέργειας

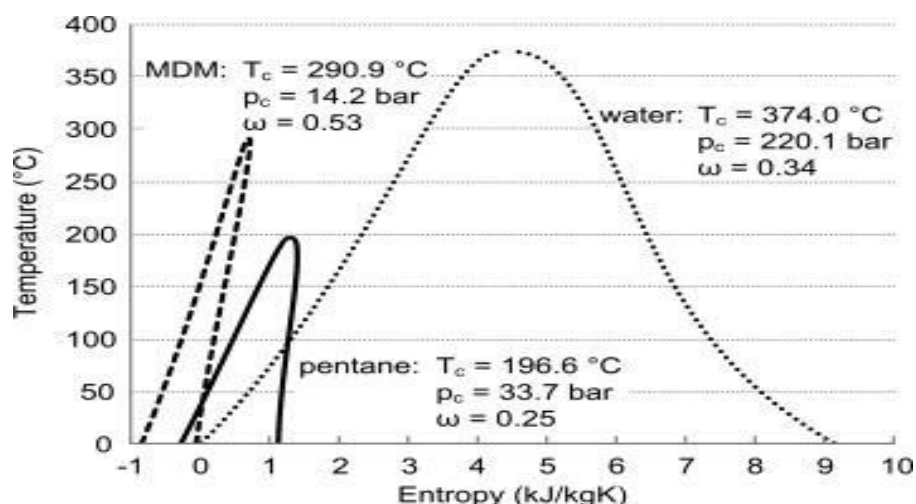
### 4.1 Εισαγωγή .

Οι βιομηχανίες τσιμέντου για το παραχθέν προϊόν κάνουν κατανάλωση μεγάλων ποσοτήτων καυσίμων για την καύση και ηλεκτρικής ενέργειας. Αυτό μεταφράζεται σε καταναλώσεις της τάξεως των 2.95 GJ θερμικής ενέργειας και 90 – 150 kWh σε ηλεκτρική ενέργεια, για την παραγωγή ενός τόνου τσιμέντου. Μέρος του θερμικού φορτίου όπως προαναφέρθηκε χρησιμοποιείται για την διαδικασία της έψησης και τα θερμά αέρια αυτής για ξήρανση και προθέρμανση των πρώτων υλών. Παρόλα τα παραπάνω μένει ανεκμετάλλευτο το 35 – 40% της υπολοιπούμενης ενέργειας από την αρχική εισαγωγή ενέργειας σε μορφή θερμότητας στα αέρια, όπου αποβάλλεται στο περιβάλλον με την ανάλογη περιβαλλοντική επιβάρυνση. Επ' αυτού κρίνεται απαραίτητη η αύξηση της ενεργειακής απόδοσης της βιομηχανίας τσιμέντου με εκμετάλλευση των αποβαλλόμενων καυσαερίων για παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας. Ως αποτέλεσμα θα είναι η κάλυψη κάποιων αναγκών σε ηλεκτρική ενέργεια, δηλαδή παραγωγή ρεύματος για ιδιοκατανάλωση, και αφετέρου μείωση των

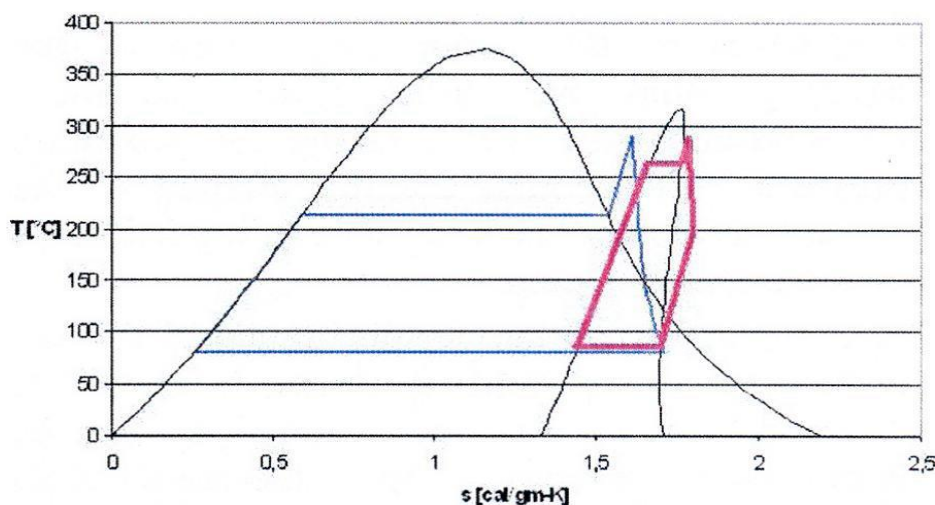


εκπομπών του CO<sub>2</sub> που θα αποβάλλονταν από τις βιομηχανίες παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας για την δημιουργία του και η μείωση την θερμικής μόλυνσης που θα προκαλούνταν από τα αποβαλλόμενα πολύ θερμά αέρια της καύσης στους περιστροφικούς κλιβάνους.[22]

Μια τέτοια εγκατάσταση στην βιομηχανία τσιμέντου έχει δύο πηγές εκμετάλλευσης θερμών αερίων. Όπως προαναφέρθηκε είναι τα αέρια από την καύση και η δεύτερη πηγή είναι τα αέρια από την ψύξη του κλίνκερ. Με εγκατάσταση κατάλληλων εναλλακτών είναι δυνατό να γίνει μεταφορά θερμότητας από τα αέρια σε ένα εργαζόμενο μέσο. Με την ανάκτηση της θερμότητας από το εργαζόμενο μέσο πραγματοποιείται ένας θερμοδυναμικός κύκλος ο οποίος μέσω του αμοστροβίλου του συστήματος δίνει κίνηση σε μια γεννήτρια για να παραχθεί ηλεκτρική ενέργεια. Η διαδικασία κάνει χρήση του κύκλου Rankine. Για την επίτευξη του κύκλου και ανάλογα τα προσφερόμενα θερμικά φορτία κάνει χρήση και το αντίστοιχο εργαζόμενο μέσο (εικόνα 4.1). Ως εργαζόμενο μέσο χρησιμοποιείται το νερό ή κάποιο οργανικό μέσο (ORC – Organic Rankine Cycle) ή αμμωνία στον κύκλο Kalina. Η προσθήκη για παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας κατά την παραγωγή του τσιμέντου, καθιστά το εκάστοτε εργοστάσιο πιο αποδοτικό ενεργειακά έως και 10%. Το κόστος για την δημιουργία της εγκατάστασης αναμένεται να αποσβεστεί σε διάστημα περίπου δυο ετών. [22]



Εικόνα 52: Διάγραμμα κορεσμού νερού και οργανικών μέσων [22].



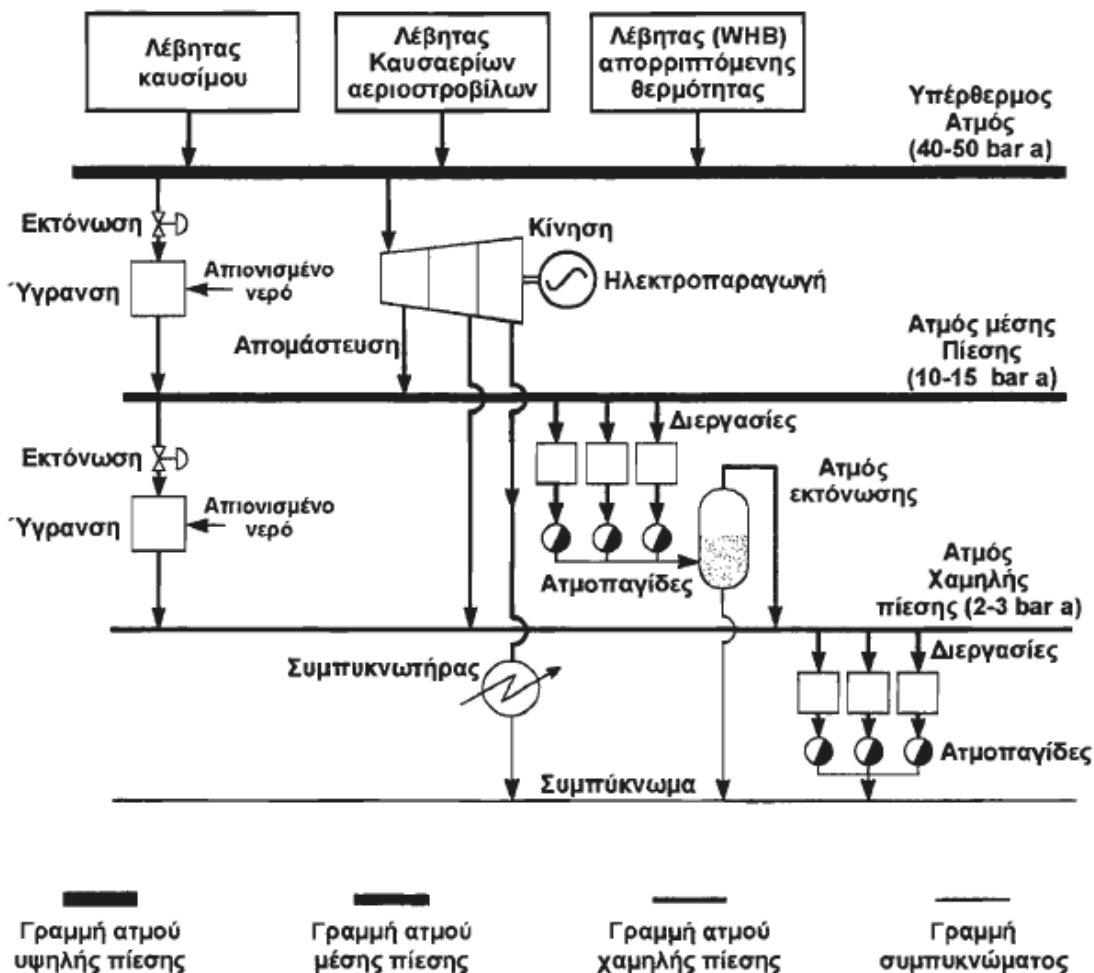
Εικόνα 53: Διάγραμμα θερμοδυναμικών κύκλων νερού και οργανικών μέσων [22].



## 4.2 Περιγραφή Συστήματος Διανομής Ατμού – Βασικές Αρχές Λειτουργίας.

Στόχος του παραγόμενου υπέρθερμου ατμού στο σύστημα διανομής είναι η κίνηση ενός ατμοστροβίλου ο οποίος με την σειρά του κινεί μια ηλεκτρογεννήτρια και παράγεται ηλεκτρική ενέργεια. Είναι σε υψηλή πίεση και είναι προϊόν θέρμανσης του εκάστοτε εργαζόμενου μέσου από την καύση του καυσίμου στον λέβητα είτε από λέβητα που παράγει θερμότητα για άλλες διεργασίες είτε από λέβητες καυσαερίων αεροστροβίλων.

Έπειτα υπάρχει η γραμμή μέσης πίεσης ατμού προερχόμενη από λέβητα απορριπτόμενης θερμότητας είτε από απομάστευση ατμοστροβίλου και τροφοδοτεί τις διεργασίες. Ακολουθως γίνεται η συλλογή των συμπυκνωμάτων του ατμού μετά τις ατμοπαγίδες και εκτονώνεται σε λιγότερη πίεση τροφοδοτώντας την γραμμή χαμηλής πίεσης. Από την έξοδο των ατμοστροβίλων αντίθλιψης γίνεται επίσης τροφοδοσία του συστήματος χαμηλής πίεσης. Υπάρχουν και ρυθμιστικές βαλβίδες στο σύστημα που κάνουν εκτόνωση του ατμού για άμεση αποκατάσταση της πίεσης. [21]



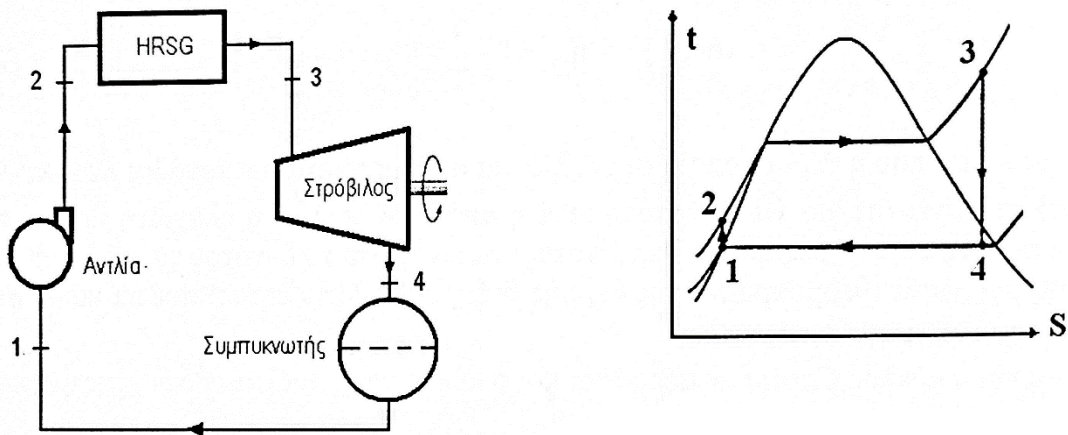
Εικόνα 54: Τοπικό σχεδιάγραμμα παραγωγής και διανομής ατμού [21].



## 4.3 Κύκλος Rankine.

### 4.3.1 Περιγραφή Κύκλου Rankine.

Ο κύκλος Rankine χαρακτηρίζεται ως κύκλος με υπερθέρμανση. Η συμπίεση του εργαζόμενου μέσου γίνεται μόνο στην υγρή φάση και η καταναλισκόμενη ενέργεια ανέρχεται σε μικρό ποσοστό. Η εκτόνωση στις βαθμίδες του ατμοστροβίλου πραγματοποιείται με υπέρθερμος ατμό. Ο υπέρθερμος ατμός χαρακτηρίζεται ως ατμός καλής ποιότητας. Επειδή χρειαζόμαστε υψηλή μέση θερμοκρασία κατά την εισαγωγή της θερμότητας, είναι απαραίτητος ο υπέρθερμος ατμός έναντι του κορεσμένου για αύξηση της απόδοσης του κύκλου. Η ταυτότητα του κύκλου Rankine είναι η υπερθέρμανση του ατμού στον λέβητα (σημείο 3, εικόνα 4.4) και την πλήρη συμπύκνωση του από τον συμπυκνωτή (σημείο 4, εικόνα 4.4).[20]



Εικόνα 55: Σχεδιάγραμμα κύκλου Rankine και δεξιά το διάγραμμα του ιδανικού κύκλου Rankine[20].

Ο κύκλος Rankine αποτελείται από τέσσερις αντιστρεπτές μεταβολές:

- *Ισεντροπική (αδιαβατική) συμπίεση σε αντλία, μεταβολή 1-2.* Πραγματοποιείται εισαγωγή νερού στην αντλία συμπίεσης υπό την μορφή κορεσμένου υγρού και συμπιέζεται μέχρι την πίεση που έχει η γεννήτρια ανάκτησης θερμότητας και παραγωγής ατμού (HRSG- Heat recovery Steam Generator). Κατά την συμπίεση η θερμοκρασία του κορεσμένου υγρού αυξάνεται από το έργο της συμπίεσης της αντλίας[20]. Η αντλία κινείται από έναν ηλεκτρικό κινητήρα απόδοσης  $\eta_k = 0.9$  (Τυπική τιμή). Κατά τους υπολογισμούς μπαίνει και η παράμετρος κατανάλωσης έργου του κινητήρα για την κίνηση της αντλίας. Η ιδιοκατανάλωση του συστήματος υπολογίζεται ως εξής[22]:

$$W_p = \frac{\dot{m}}{\eta_{HK}} \cdot (h_2 - h_1)$$

- *Υπό σταθερή πίεση (ισοβαρής) γίνεται εισαγωγή θερμότητας στον λέβητα, μεταβολή 2-3.* Στην φάση αυτή η HRSG η οποία περιέχει ένα προθερμαντήρα (economizer) για προθέρμανση του υγρού, εξατμιστήρα (evaporator) για ατμοποίηση του και τον υπερθερμαντή (superheater) για την υπερθέρμανση του ατμού, γίνεται εισαγωγή



συμπιεσμένου υγρού και στην φάση 3 βγαίνει σαν υπέρθερμος ατμός [20]. Η ενέργεια που εισέρχεται στο υγρό είναι ίση με την ενέργεια που του προσδίδεται και υπολογίζεται ως εξής [22]:

$$Q_m = \dot{m} \cdot (h_3 - h_2)$$

- *Εκτόνωση στον στρόβιλο ισεντροπικά και αδιαβατικά, μεταβολή 3-4.* Πλέον έχουμε εισαγωγή υπέρθερμου ατμού στον αμοστρόβιλο. Ο ατμός στον χώρο του αμοστρόβιλου κάνει ισεντροπική εκτόνωση με ταυτόχρονη παραγωγή έργου καθώς περιστρέφει έναν άξονα ο οποίος είναι συνδεδεμένος με μια γεννήτρια παραγωγής ηλεκτρικής ισχύος. Ο ισεντροπικός βαθμός απόδοσης έχει μια διακύμανση της τάξεως από 0.80 – 0.87. Παράλληλα παρατηρείται πτώση πίεσης και θερμοκρασίας του ατμού όπως φαίνεται και στο σημείο 4 στο παραπάνω διάγραμμα (εικόνα 4.4). το εργαζόμενο μέσο σε αυτή την φάση εισέρχεται στον συμπυκνωτή (condenser). Ο συμπυκνωτής είναι ένας εναλλάκτης όπου εισέρχεται το εργαζόμενο μέσο με μορφή κορεσμένου υγρού-ατμού υψηλής ποιότητας και πραγματοποιείται η συμπύκνωσή του υπό σταθερή πίεση. Η αποβαλλόμενη θερμότητα παρέχεται στην ατμόσφαιρα ή όπως θα δούμε και παρακάτω γίνεται ανακυκλοφορία αυτής [20]. Ο υπολογισμός της ενέργειας που προσροφάτε από τον στρόβιλο γίνεται ως εξής[22]:

$$W_T = \dot{m} \cdot (h_3 - h_4)$$

- *Υπό σταθερή πίεση γίνεται απώλεια της θερμότητας στον συμπυκνωτή, μεταβολή 4-1.* Έπειτα εφόσον έχει γίνει η μετατροπή του ατμού σε κορεσμένο υγρό αυτό επιστρέφει στην αντλία με ολοκλήρωση του κύκλου[20]. Η απορριπτόμενη θερμότητα προς το περιβάλλον υπολογίζεται ως εξής:

$$Q_{out} = \dot{m} \cdot (h_4 - h_1)$$

- Ο βαθμός απόδοσης του θερμικού συστήματος του κύκλου Rankine βρίσκεται από την σχέση,[20]

$$\eta_{th} = \frac{P_{el}}{Q_{in}}$$

- Το  $P_{el}$  είναι η απορροφούμενη ενέργεια της γεννήτριας η οποία κινείται από τον στρόβιλο και δεν είναι ίση με την απόδοση της κινητικής ενέργειας του στρόβιλου λόγω ηλεκτρικών και μηχανικών απωλειών και υπολογίζεται από:

$$P_{el} = \eta_{MG} \cdot W_T$$

- Για τον βαθμό απόδοσης του κύκλου Rankine ισχύει ο περιορισμός του Carnot. Θεωρείται πως υπάρχει ένας μέγιστος βαθμός απόδοσης που μπορεί να φτάσει ο κύκλος και ορίζεται το θερμοκρασιακό πεδίο της μεταβολής. Ο τύπος του βαθμού απόδοσης του Carnot είναι :

$$\eta_{Carnot} = 1 - \frac{\bar{T}_{min}}{\bar{T}_{max}}$$

$\bar{T}_{min}$  (Μέση θερμοκρασία απόρριψης θερμότητας) =  $\bar{T}_1$  (Σταθερή θερμοκρασία συμπύκνωσης)





$\bar{T}_{max}$  = Μέση θερμοκρασία πρόσδοσης θερμότητας

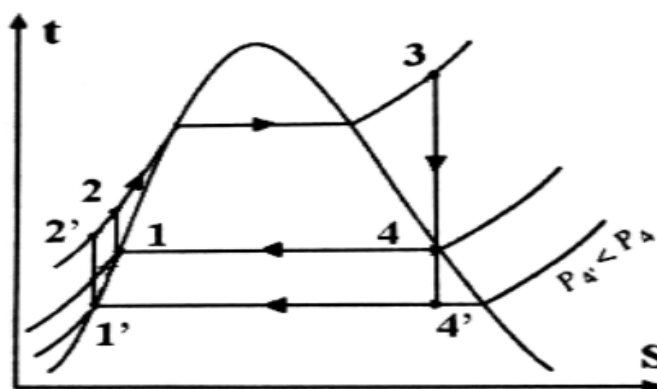
- Η  $\bar{T}_{max}$  συμβαίνει κατά την μεταβολή 2-3 και υπολογίζεται ως εξής:

$$\bar{T}_{max} = \frac{\int_{s_2}^{s_3} T ds}{s_3 - s_2} = \frac{Q_{23}}{s_3 - s_2}$$

#### 4.3.2 Τρόποι Βελτίωσης του Κύκλου Rankine.

Στην πρακτική εφαρμογή του ιδανικού κύκλου Rankine το πραγματικό σύστημα δεν συμπεριφέρεται το ίδιο. Αυτό οφείλεται στις διάφορες αναντιστρεπτότητες που συμβαίνουν στις συσκευές του συστήματος. Οι θερμικές απώλειες και η τριβή είναι οι βασική παράμετροι διαφοροποίησης του πραγματικού από τον ιδανικό κύκλο Rankine. Υπάρχει δυνατότητα διάφορων τροποποιήσεων που δέχεται το σύστημα για την βελτίωση του θερμικού βαθμού του πραγματικού κύκλου. Υπάρχουν έξι τρόποι βελτίωσης που αφορούν πίεση και θερμοκρασία στον συμπυκνωτή και την HRSG.[20]

Αρχικά μέσα στον συμπυκνωτή αντιστοιχεί ίδια θερμοκρασία με την θερμοκρασία κορεσμού, όπου ο υδρατμός είναι σε ένα κορεσμένο μίγμα. Ο πρώτος βελτίωσης είναι η ελάττωση της πίεσης στον συμπυκνωτή. Ταυτοχρόνως επέρχεται και μείωση στην θερμοκρασία του, οπότε και η θερμοκρασία απόρριψης θα μειωθεί. Σύμφωνα με την σχέση του βαθμού απόδοσης του Carnot  $\eta_{th} = 1 - T_{min}/T_{max}$  παρατηρείται αύξηση του βαθμού απόδοσης του κύκλου. Οι περιβαλλοντικές συνθήκες επηρεάζουν την πίεση του συμπυκνωτή μέσω του ψυκτικού μέσου. Σαν όριο κατώτατης τιμής πίεσης στον συμπυκνωτή ορίζεται στα 0.05 bar για αποφυγή ανεπιθύμητων ενεργειών, όπως εισροή αέρα στον συμπυκνωτή και τυχόν αύξησης της υγρής μορφής του εργαζόμενου μέσου στις τελευταίες βαθμίδες του αμοστροβίλου.[20]

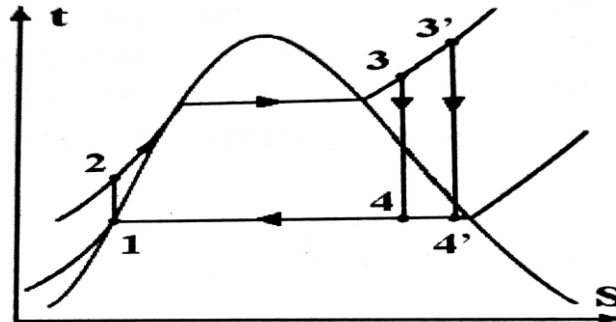


Εικόνα 56: Διάγραμμα μείωσης πίεσης στον συμπυκνωτή[20].

Δεύτερος τρόπος είναι η επιπλέον θέρμανση του υπέρθερμου ατμού. Αυξάνοντας την μέση θερμοκρασία εισαγωγής της θερμότητας στον κύκλο επέρχεται και αύξηση της απόδοσης. Με την αύξηση της θερμοκρασίας του υπέρθερμου ατμού πετυχαίνετε ένα σημαντικό ακόμα αποτέλεσμα, κατά την έξοδο του ατμού από τον αμοστροβίλο έχει μειωθεί το υγρασιακό του περιεχόμενο. Άρα επιτεύχθηκε καλύτερης ποιότητας μίγμα κορεσμένου υγρού-ατμού. Όπως θα δούμε και στο διάγραμμα παρακάτω (εικόνα 4.6) μόνο με αύξηση της θερμοκρασίας του ατμού, στην περιοχή (3-4, 3'-4') έχει αυξηθεί το καθαρό έργο. Η θερμοκρασία εισόδου του υπέρθερμου ατμού οριοθετείτε στους 540°C εξαιτίας της διάβρωσης

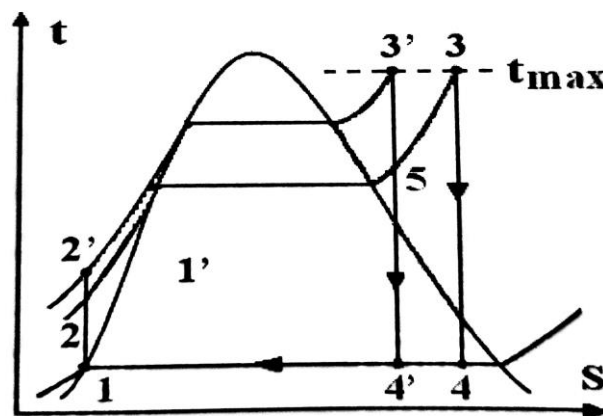


των πτερυγίων των στροβίλων. Οι φερριτικοί χάλυβες είναι οι συνήθεις χρησιμοποιούμενοι για την κατασκευή των πτερυγίων. Για παραπάνω θερμοκρασία ατμού μπορεί να γίνει τοποθέτηση ωστενιτικών χάλυβων ή χάλυβες Ni-Cr το οποίο κρίνεται οικονομικά μη επικερδές. [20]



Εικόνα 57: Διάγραμμα αύξησης θερμοκρασίας του υπέρθερου ατμού [20].

Τρίτος τρόπος αύξησης της απόδοσης πραγματοποιείται με αύξηση της πίεσεως στην HRSG. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι αυξάνοντας την πίεση γίνεται αντίστοιχη αύξηση και στην θερμοκρασία κορεσμού με παράλληλη αύξηση στην θερμοκρασία του κύκλου. Αυξάνοντας την πίεση για δεδομένη θερμοκρασία όπως φαίνεται και στο διάγραμμα (εικόνα 4.7) συμβαίνει προς τα αριστερά μετατόπιση του κύκλου, γεγονός που προσαυξάνει το την υγρή περιοχή του ατμού κατά την έξοδο από τον στρόβιλο.[20]



Εικόνα 58: Διάγραμμα αύξησης πίεσης στην HRSG [20].

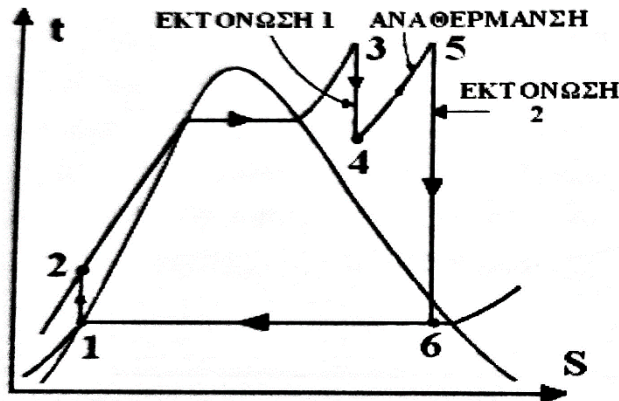
Για την εφαρμογή του τρίτου τρόπου και προς αποφυγή της αύξησης της υγρασιακής κατάστασης του ατμού κατά την έξοδο από τον ατμοστρόβιλο πρέπει να γίνει σχετική διόρθωση. Είναι σημαντικό η ποιότητα του ατμού κατά την έξοδο να είναι καλής ποιότητας επειδή όταν γίνεται μεγάλη εμφάνιση σταγόνων υγρού προκαλείται διάβρωση των πτερυγίων του στροβίλου. Με αναθέρμανση, που αποτελεί και τον τέταρτο τρόπο, του ατμού μπορεί να αποφευχθεί αυτή η παρενέργεια. Η εκτόνωση του ατμού στον ατμοστρόβιλο γίνεται σε δυο στάδια (εικόνα 4.8). Στο πρώτο στάδιο γίνεται η εκτόνωση του ατμού με ενδιάμεση πίεση, έπειτα επιστρέφει στον προθερμαντήρα όπου θερμαίνεται και εκτονώνεται πάλι. Έτσι γίνεται μεγάλη μείωση σταγόνων υγρού πριν την έξοδο από τον στρόβιλο. Ο κύκλος με αναθέρμανση



αυξάνει το ωφέλιμο έργο, όπου είναι και το ελάττωμα της μεθόδου. Το συνολικό έργο εξόδου των στροβίλων και το σύνολο της προσθήκης θερμότητας στον κύκλο με αναθέρμανση υπολογίζονται από :

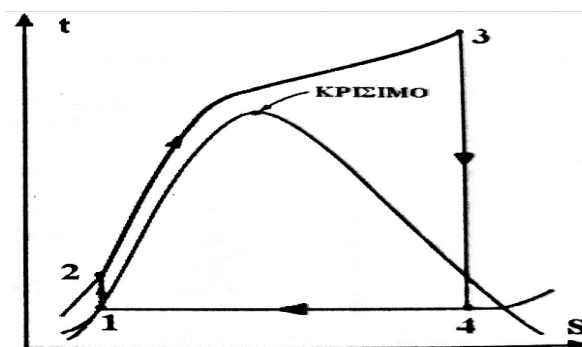
$$HI_{HRSG} = (h_3 - h_2) + (h_5 - h_4)$$

$$EW_{ST} = -[(h_4 - h_3) + (h_6 - h_5)]$$

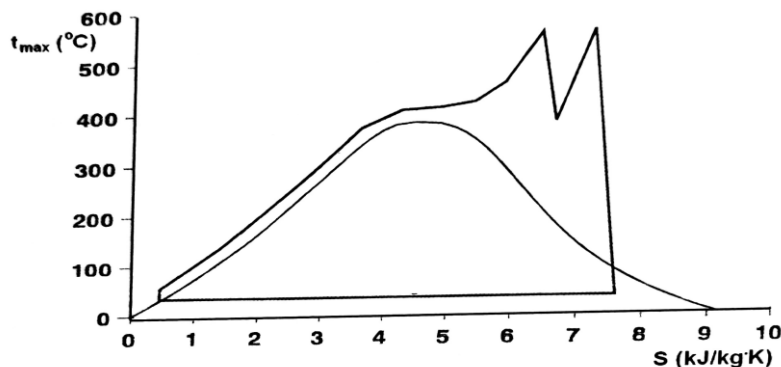


Εικόνα 59: Διάγραμμα κύκλου Rankine με αναθέρμανση [20].

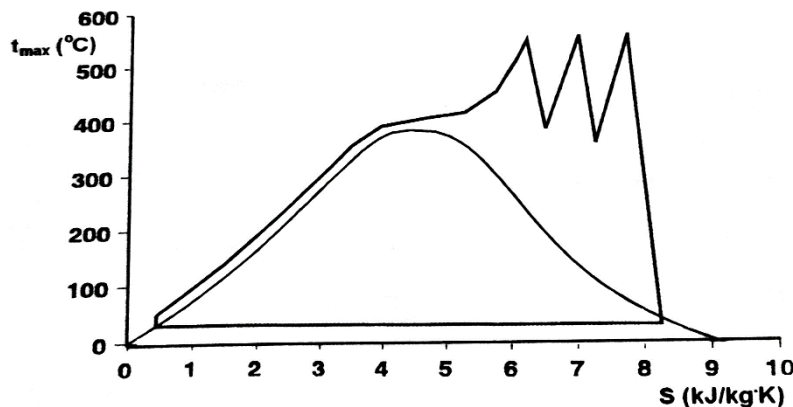
Η μέθοδος της αναθέρμανσης δίνει στον κύκλο αυξημένη δυνατότητα, γιατί πλέον είναι δυνατή η αύξηση της πίεσης και η χρήση υδρατμού σε υπερκρίσιμα επίπεδα ( $P > 30$  MPa) (Εικόνα 4.9) και αποτελεί τον πέμπτο τρόπο. Αυτό μεταφράζεται σε υπερκρίσιμες πιέσεις ατμού 220 Bar ίσως και παραπάνω, χωρίς ελάττωση της ποιότητας του ατμού που εισέρχεται στον συμπυκνωτή. Σε έναν υπερκρίσιμο κύκλο στο υπερκρίσιμο ρευστό γίνεται θέρμανση μέχρι την θερμοκρασία υπερθέρμανσης και δεν συμβαίνει καμμία αλλαγή φάσης. Επιπλέον οι υπερκρίσιμοι κύκλοι είναι 2-3% πιο αποδοτικοί από τους υποκρίσιμους. Οπότε ο συνδυασμός της απλής αναθέρμανσης και η χρήση της υπερκρίσιμης πίεσης αυξάνει την απόδοση του κύκλου περίπου στο 4-5%. Υπάρχει και η διπλή αναθέρμανση που γίνεται χρήση της κατά περίπτωση. [20]



Εικόνα 60: Διάγραμμα υπερκρίσιμου κύκλου Rankine [20].



Εικόνα 61: Διάγραμμα υπερκρίσιμου κύκλου Rankine με αναθέρμανση [20]



Εικόνα 62: Διάγραμμα υπερκρίσιμου κύκλου Rankine με διπλή αναθέρμανση [20].

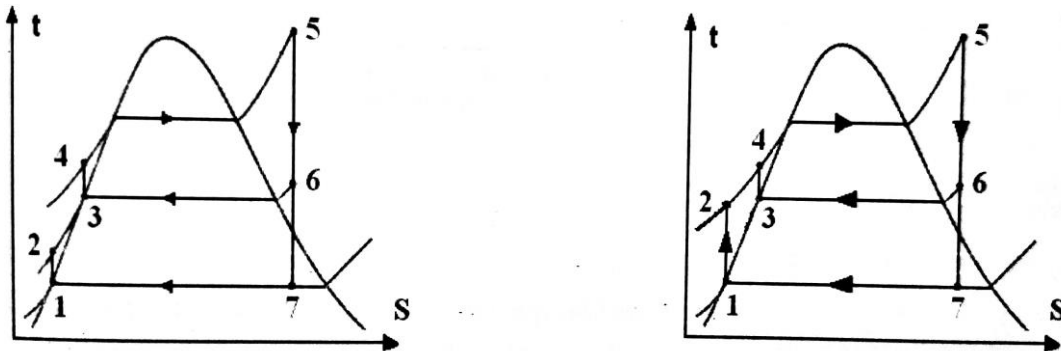
Ο έκτος τρόπος αύξησης της απόδοσης του συστήματος είναι η αύξηση της θερμοκρασίας του εργαζόμενου μέσου που εξέρχεται από τον συμπυκνωτή και επιστρέφει στην HRSG για να επαναληφθεί ο κύκλος και χαρακτηρίζεται ως αναγέννηση. Για να επιτευχθεί αυτό γίνεται απομάστευση ατμού από τον στρόβιλο κατά την φάση της εκτόνωσης. Απομάστευση σημαίνει ότι σε διάφορα σημεία του στρόβιλου αφαιρείται ατμός. Με αυτή την πρακτική θεωρητικά χάνεται ένα μικρό μέρος από το καθαρό έργο, αλλά γίνεται χρήση του για αναθέρμανση του υγρού. Τα οφέλη αυτής της πρακτικής δεν περιορίζονται μόνο στην αύξηση της απόδοσης του κύκλου, αλλά βοηθά και στην μείωση της διάβρωσης του στρόβιλου από την εισροή αέρα που συμβαίνει στον συμπυκνωτή καθώς προσφέρει εξαέρωση του νερού τροφοδοσίας. Επιπλέον στις τελευταίες βαθμίδες του στρόβιλου λόγω πτώσης πίεσης και αύξησης των ειδικών όγκων, γίνεται και καλύτερος έλεγχος της ογκομετρικής παροχής του ατμού. [20]

Στην ουσία την αύξηση της θερμοκρασίας του υγρού πριν τον προθερμαντήρα αναλαμβάνει ένας εναλλάκτης θερμότητας. Υπάρχουν δυο κατηγορίες εναλλακτών για αυτή την διεργασία. Το ένα σύστημα χαρακτηρίζεται ως θερμοαντήρας ανοιχτού τύπου, ενώ το δεύτερο σύστημα κλειστού τύπου.[20]

Ο θερμοαντήρας ανοιχτού τύπου είναι ένας θάλαμος ανάμειξης υγρού με τον ατμό που προέρχεται από την διεργασία της απομάστευσης. Ιδανικά στο τέλος της αναγέννησης στην έξοδο του θερμοαντήρα εξέρχεται κορεσμένο υγρό στην πίεση του θερμοαντήρα. Η μετάδοση θερμότητας από τον ατμό προς τον υγρό είναι εξαιρετική λόγω της άμεσης ανάμειξης των δύο ρευστών, είναι απλή με χαμηλό κόστος. Ένα επιπλέον κόστος για την εγκατάστασή του είναι η προσθήκη αντλίας για την διαχείριση του υγρού τροφοδοσίας.[20]

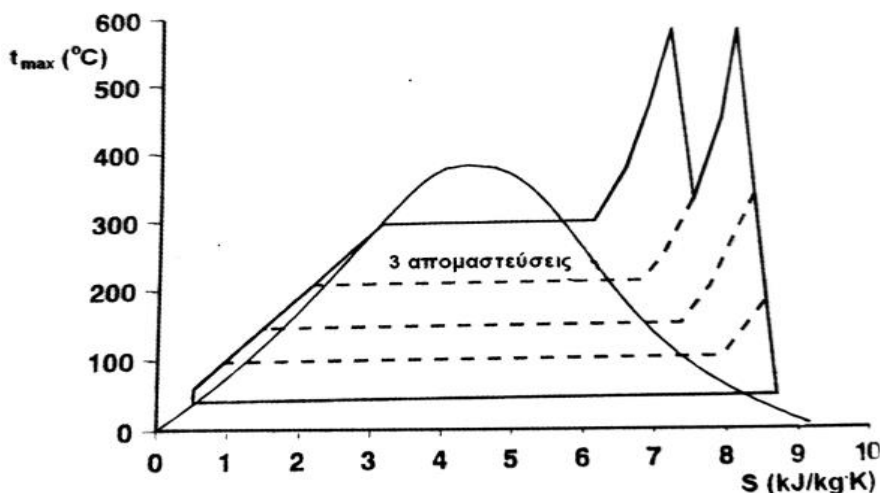


Ο θερμοτήρας κλειστού τύπου επιτρέπει την ανταλλαγή θερμότητας υγρού – ατμού, χωρίς όμως την επαφή του ατμού με το υγρό. Αυτό δίνει το πλεονέκτημα ότι κατά την μετάδοση θερμότητας από τον ατμό στο υγρό, τα δύο ρευστά μπορούν να βρίσκονται υπό διαφορετική πίεση, αλλά έχει το μειονέκτημα έναντι του ανοιχτού να μειώνεται η μετάδοση θερμότητας. Το σύστημα αυτό περιέχει ένα δίκτυο σωληνώσεων που το κάνει πολύπλοκο και οικονομικά ακριβότερο, χωρίς όμως την χρήση ξεχωριστής αντλίας όπως απαιτείται κατά την χρήση του ανοιχτού.[20]



Εικόνα 63: Διάγραμμα υπερκρίσιμον κύκλου Rankine με διπλή αναθέρμανση [20].

Οπότε με την εφαρμογή της αναγέννησης δημιουργούνται πολλά οφέλη. Εκτός από την αύξηση της απόδοσης του κύκλου, μειώνεται το ειδικό έργο το οποίο σημαίνει πως για ένα κιλό ατμού που προορίζεται για τον στρόβιλο καταναλώνεται λιγότερη ωφέλιμη ισχύς αφού απουσιάζει ένας επιπλέον καυστήρας θέρμανσης εξοικονομώντας καύσιμα, και μείωση των ποσοτήτων κορεσμένου υγρού-ατμού που εισέρχονται στον συμπυκνωτή. [20]



Εικόνα 64: Διάγραμμα υπερκρίσιμον κύκλου Rankine με διπλή αναθέρμανση και τρεις απομαστεύσεις [20].





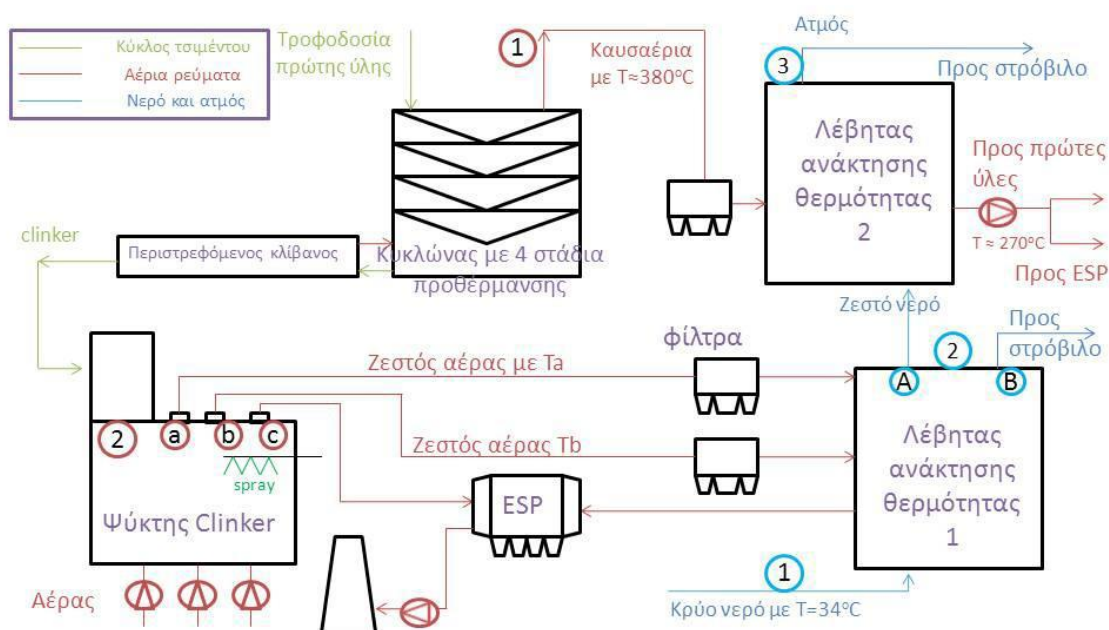
## 4.4 Ο Κύκλος Rankine στην Βιομηχανία Τσιμέντου.

### 4.4.1 Τυπική Εφαρμογή του Ιδανικού Κύκλου Rankine.

Το 30 – 40% της ενέργειας της καύσης χάνεται σε μορφή θερμικής ενέργειας στο περιβάλλον. Με την εγκατάσταση ενός συστήματος παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας με ατμό γίνεται άμεση εκμετάλλευση της αποβαλλόμενης θερμικής ενέργειας. Το σύστημα τροφοδοτείται από τα καυσαέρια του κλιβάνου και τα θερμά αέρια του ψύκτη κλίνκερ. Η παροχή του συστήματος εδράζεται μετά τα φίλτρα της αποκονίωσης και τα θερμά αέρια οδηγούνται στους λέβητες ανάκτησης θερμότητας (HRSG) και δίνουν την θερμότητα τους στο εργαζόμενο μέσο. Εφόσον ατμοποιηθεί το εργαζόμενο μέσο οδηγείται στους ατμοστρόβιλους.

Στους κλιβάνους με 4 κυκλώνες προθέρμανσης η έξοδος των καυσαερίων είναι της τάξεως των 380°C. Οι πιο σύγχρονες εγκαταστάσεις που χρησιμοποιούν κλιβάνους 5 και 6 κυκλώνων προθέρμανσης, η θερμοκρασία εξόδου των καυσαερίων είναι μειωμένη και κυμαίνεται περίπου στους 300°C. Εδώ υπάρχει ένας περιορισμός ως προς την ανάκτηση της θερμότητας από τα καυσαέρια του κλιβάνου. Η θερμοκρασία των καυσαερίων που θα εξέλθουν από την HRSG θα πρέπει να είναι στους 270°C για την επίτευξη των διεργασιών της παραγωγής τσιμέντου.[22]

Τα θερμά αέρια από την ψύξη του κλίνκερ έχουν μια μέση θερμοκρασία περίπου 360°C. Ανάλογα το σημείο πρόσληψης των θερμών αερίων στον ψύκτη, η θερμοκρασία των αερίων φτάνει μέχρι και τους 500°C στο σημείο της προσαγωγής του προϊόντος έψησης, ενώ προς τις τελευταίες βαθμίδες οι θερμοκρασίες είναι περίπου στους 300°C. Εδώ δεν υπάρχει κάποιος περιορισμός ως προς την θερμοκρασία ανάκτησης από το σύστημα παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας. Το σημείο που προσδίδει την υψηλή θερμοκρασία τροφοδοτεί την φάση όπου το εργαζόμενο μέσο πρέπει να υπερθερμανθεί, και ο λιγότερο θερμός αέρας θα χρησιμοποιείται για την προθέρμανση και την ατμοποίηση του εργαζόμενου μέσου.[22]



Εικόνα 65: Σχηματική περιγραφή του Συστήματος παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας με εφαρμογή του κύκλου Rankine στην βιομηχανία τσιμέντου [22]



Η εφαρμογή του κύκλου Rankine στην Βιομηχανία όπου γίνεται χρήση κλιβάνων δεν είναι κάτι καινούριο για τις χώρες του εξωτερικού. Έχει εφαρμογή σε βιομηχανίες μετάλλων, γυαλιού κλπ, και φυσικά στην βιομηχανία τσιμέντου. Ο σταθμός παραγωγής τσιμέντου στο Rohrdorf Γερμανίας κάνει ανάκτηση από τα καυσαέρια του κλιβάνου και των θερμών αερίων της ψύξης του κλίνκερ με τεχνολογία ORC, για παραγωγή ισχύος περίπου των 4 MWe και στο Lengfurt από την Heidelberger Zement AG αντίστοιχα γίνεται εφαρμογή του ίδιου κύκλου για παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας 1.3 MWe.[22]



*Εικόνα 66: Βιομηχανία Τσιμέντου στο Rohrdorf της Γερμανίας με ανάκτηση θερμότητας των αερίων για παραγωγής ηλεκτρικής. [60]*



*Εικόνα 67: Ο σταθμός παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας από την Heidelberger Zement AG στο Lengfurt της Γερμανίας [22].*

Στο Ningguo της Κίνας γίνεται η μεγαλύτερη παραγωγή ηλεκτρικής ισχύος της τάξεως των 9.1 MWe με κύκλο θερμότητας νερού-ατμού λόγω της ταυτόχρονης εκμετάλλευσης των θερμών αερίων τριών γραμμών παραγωγής. Είναι δοκιμασμένη μέθοδος και είναι απαραίτητη εφαρμογή της και στον Ελληνικό χώρο από τις αντίστοιχες βιομηχανίες τσιμέντου.[22]

#### 4.4.2 Εφαρμογή με Βελτιώσεις του ιδανικού κύκλου Rankine[22].

Ο ιδανικός κύκλος Rankine σε πραγματικές συνθήκες δεν είναι το ίδιο αποδοτικός. Το σύστημα που προτάθηκε (εικόνα 4.14) θέλει βελτιώσεις για να επιτευχθεί ο μέγιστος βαθμός απόδοσης.

Θα προστεθεί η διαδικασία της αναγέννησης, δηλαδή θα γίνει προσθήκη ενός ανοικτού θερμαντήρα (τροφοδοτικό δοχείο) μείξης νερού-ατμού μετά την αντλία συμπύκνωσης και πριν την HRSG. Ο ατμός θα προέρχεται από απομάστευση ατμού από τον χώρο εκτόνωσης του στροβίλου, και θα αναμειγνύεται με το νερό στον θερμαντήρα και θα προθερμαίνεται.

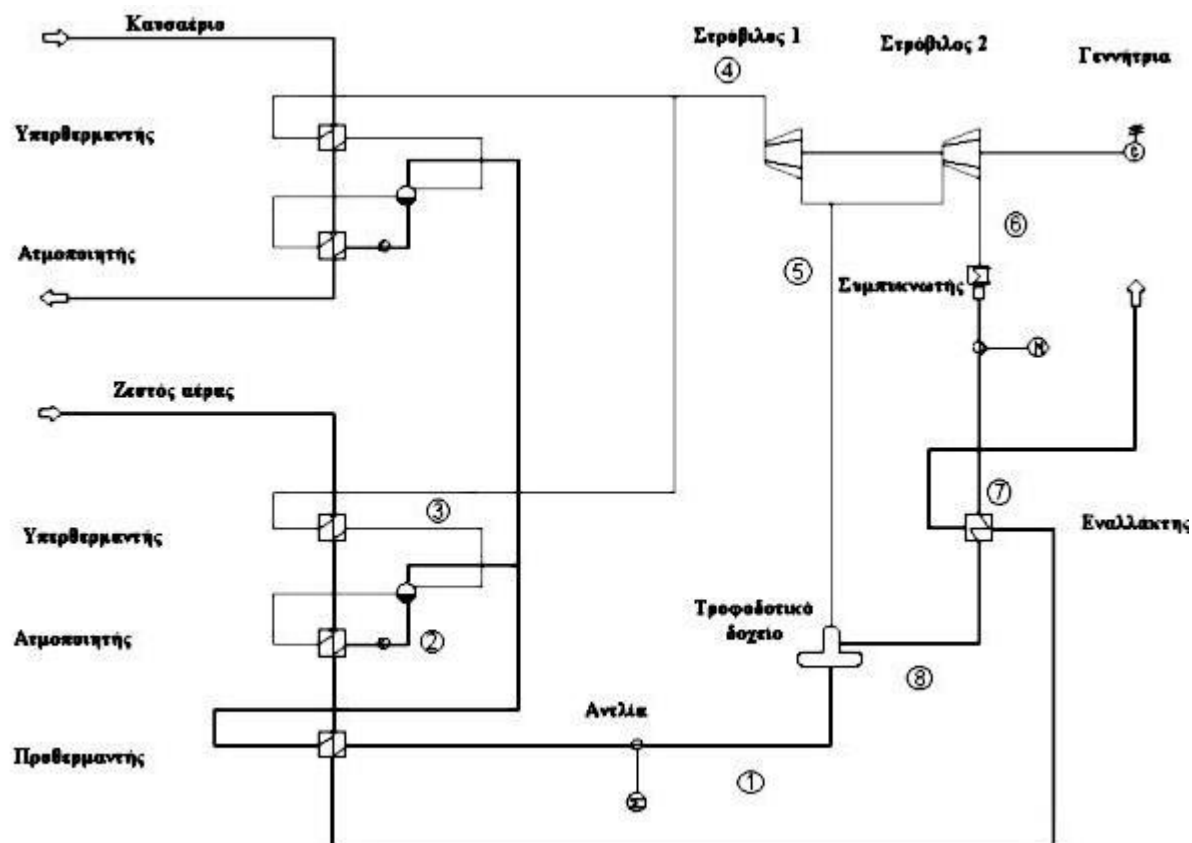
Έχει γίνει προσθήκη και ενός εναλλάκτη ανάμεσα από το τροφοδοτικό δοχείο και τον συμπυκνωτή καθώς όπως θα δούμε και παρακάτω στο διάγραμμα T-Q ο θερμός αέρας από την HRSG, που κάνει ανάκτηση θερμότητας με τα αέρια του ψύκτη κλίνκερ, έχει 137°C. Οπότε η έξοδος της HRSG είναι συνδεδεμένη με αυτόν τον εναλλάκτη.

Για τον υπολογισμό θα χρησιμοποιηθεί θερμοκρασία καυσαερίων κλιβάνου  $T=380^{\circ}\text{C}$  με παροχή  $Q=96.71 \text{ kg/s}$ , με τον αντίστοιχο περιορισμό των  $270^{\circ}\text{C}$  εξόδου των καυσαερίων από την HRSG. Για τα θερμά αέρια από τον ψύκτη του κλίνκερ θα ισχύει  $T=360^{\circ}\text{C}$  με παροχή  $Q=42.92 \text{ kg/s}$ , χωρίς κάποιο περιορισμό για την θερμοκρασία εξόδου από την HRSG. Η βέλτιστη επιλογή πίεσης εκτόνωσης είναι  $P_{\max} = 19 \text{ bar}$  και η πίεση συμπύκνωσης  $P_{\min} = 0.06 \text{ bar}$  και θερμοκρασία ατμού  $T= 350^{\circ}\text{C}$ .

**Πίνακας 14 :** Τιμές βαθμού απόδοσης των συνεργαζόμενων συστημάτων.

Παράμετροι συστήματος		
Ισεντροπικός βαθμός απόδοσης στροβίλου	(%)	85
Μηχανικός βαθμός απόδοσης στροβίλου	(%)	99
Ισεντροπικός βαθμός απόδοσης αντλίας	(%)	70
Ηλεκτρικός βαθμός απόδοσης γεννήτριας	(%)	98
Μηχανικός βαθμός απόδοσης γεννήτριας	(%)	98
Θερμοκρασία περιβάλλοντος	(°C)	25
Πίεση περιβάλλοντος	(bar)	1,013

Η εφαρμογή του κύκλου Rankine με τις αντίστοιχες βελτιώσεις που παρατίθεται στην παρούσα πτυχιακή εργασία είναι απόσπασμα μελέτης που έχει εκπονηθεί από τον Μπέλλο Α. Ευάγγελο και τα αποτελέσματα είναι η εφαρμογή των δεδομένων στο πρόγραμμα προσομοίωσης IPSEpro<sup>TM</sup>.



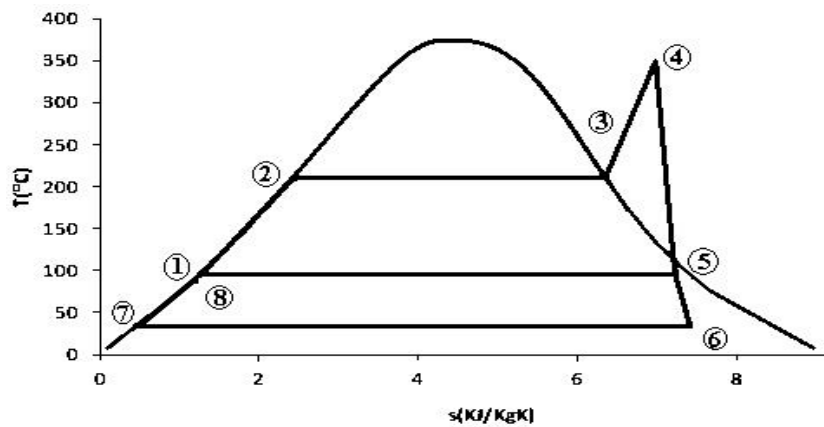
Εικόνα 68: Σχηματική περιγραφή του βέλτιστου κύκλου Rankine [22].

Το σημείο κλειδί στον τρόπο λειτουργίας του κύκλου είναι ο εναλλάκτης που προστέθηκε πριν το τροφοδοτικό δοχείο. Είναι υπεύθυνος για την μείωση της απομάστευσης από τον ατμοστρόβιλο, το οποίο σημαίνει αύξηση του έργου και της απόδοσης. Οι μεταβολές που συμβαίνουν στον κύκλο Rankine φαίνονται στο διάγραμμα T-S:

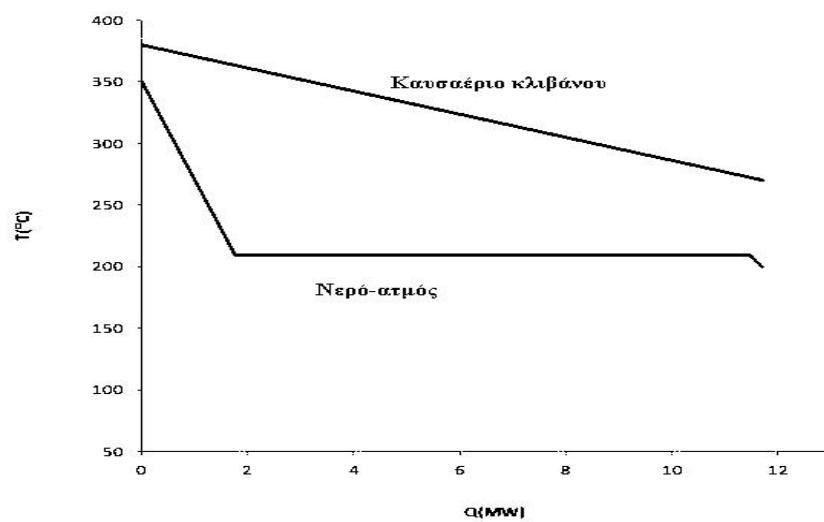
Πίνακας 15 : Τιμές διαγράμματος T-S κύκλου Rankine.

Σημεία	P(bar)	T(°C)	h(kJ/kg)	s (kJ/kg·K)
1	1	99,6	417	1,3
2	19	210	852	2,32
3	19	210	2797	6,37
4	19	350	3140	6,98
5	1	99,6	2626	7,23
6	0,06	36,2	2286	7,42
7	0,06	36,2	143	0,49
8	1	95	398	1,25

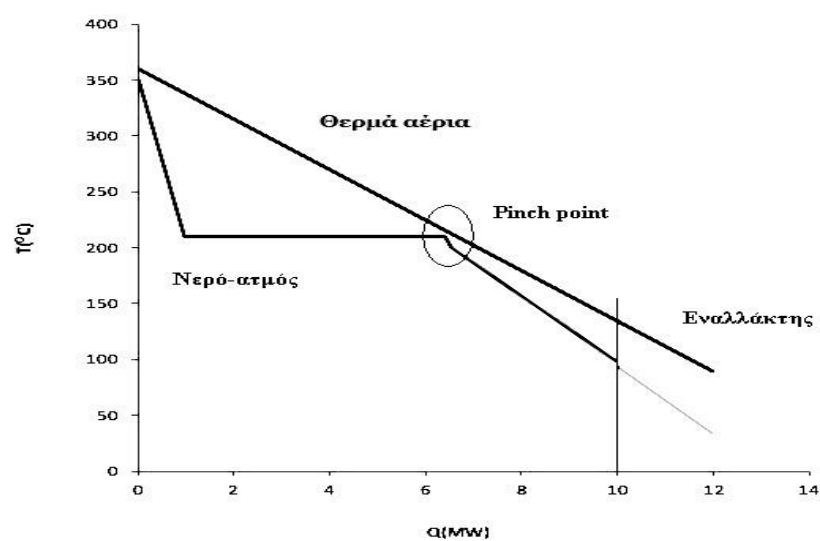




Εικόνα 69: Διάγραμμα T-S μεταβολών [22].



Εικόνα 70: Διάγραμμα T-Q των καυσσαερίων του κλιβάνου [22].



Εικόνα 71: Διάγραμμα T-Q των θερμών αερίων από την ψύξη του κλίνκερ [22].





Με τις τιμές του πίνακα 10 και τον υπολογισμό του Q δόθηκαν τα διαγράμματα T-Q για τα καυσαέρια του κλιβάνου (εικόνα 4.19) και των θερμών αερίων από τον ψύκτη (εικόνα 4.20). Από το διάγραμμα του θερμού αέρα στο σημείο όπου η χαρακτηριστική του νερού-ατμού είναι κοντά στο σημείο της ευθείας του θερμού αέρα, καθορίστηκε ο προσδιορισμός την μέγιστης πίεσης στα 19 bar. Η τελική αποβαλλόμενη θερμότητα στο περιβάλλον των θερμών αερίων από το σύστημα παραγωγής ηλεκτρικής ισχύος ανέρχεται περίπου στους 90°C.

Τελικώς το εφαρμοσμένο σύστημα παρουσιάζει τα εξής χαρακτηριστικά :

- Παραγόμενη ηλεκτρική ισχύς:  $P_{el} = 6.25 \text{ Mwe}$
- Συνολικός Βαθμός απόδοσης Εγκατάστασης:  $\eta_{th} = 23.54\%$
- Ο θερμικός βαθμός απόδοσης είναι:  $\eta_T = 26.38\%$

#### 4.5 Ανάκτηση Θερμότητας για Θέρμανση Νερού προς άλλη Χρήση[4].

Μια επιπλέον εγκατάσταση ανάκτησης θερμότητας ανεξάρτητη από το σύστημα παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας, μπορεί να εκμεταλλευτεί την απορριπτόμενη θερμότητα από το σύστημα ψύξης των συμπιεστών αέρα της εγκατάστασης, από το σύστημα ψύξης των θραυστήρων των πρώτων υλών και από οποιοδήποτε εγκατάσταση της βιομηχανίας διαθέτει σύστημα ψύξης. Δεν απορρίπτουν όλα τα συστήματα ψύξης την ίδια θερμότητα, εφόσον γίνει καθορισμός της ελάχιστης θερμοκρασίας που θα λειτουργεί το σύστημα ανάκτησης, θα γίνει και η επιλογή των σημείων που θα γίνει η ανάκτηση θερμότητας. Η ανάκτηση θερμότητας από τα παραπάνω συστήματα λόγω των κατά πολύ μικρότερων θερμοκρασιών απόρριψης σε σχέση με τα καυσαέρια κλιβάνου και των θερμών αερίων του ψύκτη, δεν μπορούν να χρησιμοποιηθούν από το σύστημα του κύκλου Rankine.

Περίπου 50000 Btu/hour είναι διαθέσιμα για την θέρμανση των εσωτερικών χώρων, ζεστού νερού για κάλυψη των ανθρωπίνων αναγκών και πραγματοποίησης διεργασιών καθαρισμού.

Το εργοστάσιο του Τιτάνα στο Δρέπανο Αχαΐας κάνει χρήση της τηλεθέρμανσης. Περνά από το εσωτερικό του ψύκτη στο επάνω μέρος του μια σερπατίνα μεγάλης διατομής. Μέσα από αυτή περνά έλαιο που θερμαίνεται από τα θερμά αέρια. Έπειτα το καυτό λάδι σε θερμοκρασία περίπου των 95°C διοχετεύεται σε έναν εναλλάκτη που βρίσκεται εντός μιας μεγάλης δεξαμενής νερού. Το χειμώνα το ζεστό νερό θερμαίνει τις εγκαταστάσεις του εργοστασίου μέσω τον fancoil και χρησιμοποιείται επίσης για τα μπάνια του προσωπικού.

## 5 Εναλλακτικά Καύσιμα και Εξοικονόμηση Ηλεκτρικής Ενέργειας

### 5.1 Εναλλακτικά Καύσιμα.

#### 5.1.1 Οφέλη Εναλλακτικών Καυσίμων[12][23].

Η Βιομηχανία τσιμέντου παρέχει τις απαραίτητες προϋποθέσεις για την καύση των «άχρηστων υλικών». Με την θερμοκρασία καύσης των κλιβάνων στους 1450°C για τουλάχιστον 7-10 δευτερόλεπτα και θερμοκρασία φλόγας στους 2000°C γίνεται πλήρη διάσπαση των οργανικών ενώσεων. Τυχόν προϊόντα καύσης που αποτελούν το ανόργανο μέρος ενσωματώνονται στο κλίνκερ. Μετά την υπογραφή του πρωτοκόλλου του Κιότο από

την Ευρωπαϊκή ένωση το 1997 για την μείωση των αέριων ρύπων, γίνεται προσπάθεια μερικής αντικατάστασης των ορυκτών καυσίμων σε ένα ποσοστό 50% με εναλλακτικά καύσιμα. Τα ευρέως χρησιμοποιούμενα υλικά που χρησιμοποιούνται ως εναλλακτικά καύσιμα και επηρεάζουν σε μικρό βαθμό την ποιότητα του κλίνκερ είναι , λάστιχα, RDF, πλαστικά επεξεργασμένα βιομηχανικά λύματα, αστικά λύματα, ζωικά λίπη και άλευρα, διαλύτες, πριονίδι κλπ.

Η χρήση των παραπάνω ως εναλλακτικά καύσιμα έχει πολλά περιβαλλοντικά οφέλη καθώς οι ανάγκες για ορυκτά καύσιμα μειώνονται. Γνωρίζουμε πως τα ορυκτά καύσιμα ανήκουν στις μη ανανεώσιμες πηγές ενέργειας, και η διαδικασία της εξόρυξης τους καθώς και η διακίνηση τους κρύβει πολλές περιβαλλοντικές επιπτώσεις. Τα ορυκτά καύσιμα κατά την καύση λόγω των υψηλών θερμοκρασιών δημιουργούν επιβλαβή αέρια που συμβάλουν στο φαινόμενο του θερμοκηπίου. Με τα εναλλακτικά μειώνονται αυτά τα αέρια. Επειδή τα εναλλακτικά προέρχονται από απορριπτέα υλικά θα χρειαζόταν επιπλέον εγκαταστάσεις επεξεργασίας και διαμορφωμένους χώρους κατάλληλους για απόθεση και απόρριψης τους. Με την προσθήκη μιας εγκατάστασης επεξεργασίας και προετοιμασίας των εναλλακτικών καυσίμων στον υπάρχον χώρο της βιομηχανίας τσιμέντου για να πληρούν τις προδιαγραφές για την καύση στον κλίβανο, απαλείφεται η ανάγκη για την δημιουργία ανάλογης εγκατάστασης των απορριφθέντων υλικών και επιπλέον εξαλείφεται η ανάγκη επιπλέον ενέργειας για την επεξεργασία τους. Αντίθετα αυτά θα δώσουν την απαιτούμενη ενέργεια για την δημιουργία του κλίνκερ.

Η αποτελεσματικότητα της διαδικασίας οφείλεται στο έντονα αλκαλικό περιεχόμενο του υλικού τροφοδοσίας (φαρίνα), που όταν έρχεται σε επαφή με τα προϊόντα καύσης αέρια ή στερεά (τέφρα) γίνεται η δέσμευση του χλωρίου και του θείου. Κατά την διάρκεια της καύσης των αποβλήτων πραγματοποιείται η διάσπαση του θείου και του χλωρίου τα οποία σε αυτό το αλκαλικό περιβάλλον σχηματίζουν μη τοξικές. Οι συγκεκριμένες ενώσεις είναι τα θειϊκά και χλωριούχα άλατα του νατρίου, καλίου και ασβεστίου. Τυχόν παρουσία μετάλλων στην τέφρα των εναλλακτικών καυσίμων εκτός του υδραργύρου ενσωματώνονται με μη υδατοδιαλυτή μορφή στο κλίνκερ.

Τα εναλλακτικά καύσιμα περιέχουν και ενώσεις οι οποίες είναι αναγκαίες για την διαμόρφωση των ιδιοτήτων του κλίνκερ. Οπότε με την χρήση αυτών γίνεται εν μέρη και εξοικονόμηση πρώτων υλών.

### **5.1.2 Μειονεκτήματα Εναλλακτικών Καυσίμων.**

Κάποια είδη εναλλακτικών καυσίμων παρέχουν θερμογόνο αντίστοιχη ή και ανώτερη από τα συμβατικά. Στον (πίνακα 12) παρατίθενται η θερμογόνος δύναμη αυτών καθώς και των συμβατικών ορυκτών καυσίμων. Σύμφωνα με τον (πίνακα 12) τα ελαστικά και τα άχρηστα λιπαντικά προσφέρουν περίπου ίδια θερμογόνο δύναμη με το μείγμα Petcoke-Άνθρακα. Μπορεί να πραγματοποιηθεί αντικατάσταση μεγάλου ποσοστού Petcoke-Άνθρακα με τα ελαστικά και τα λιπαντικά χωρίς αξιόλογες μεταβολές κατά την καύση. Τα υπόλοιπα που συμπεριλαμβάνονται στον πίνακα έχουν σχετικά χαμηλή θερμογόνο και αυτό τα καθιστά την ενσωμάτωσή τους στην διαδικασία της καύσης πιο δύσκολη και η ανάμειξη τους με τα υπόλοιπα καύσιμα για την έψηση θα είναι σε μικρότερα ποσοστά. [12]

**Πίνακας 16 :** Θερμογόνος δύναμη καυσίμων (Κ. Τσακαλάκης)

Συμβατικά και εναλλακτικά καύσιμα τσιμεντοβιομηχανίας	Θερμογόνος δύναμη (GJ/tonne)
<b>A. Συμβατικά καύσιμα τσιμεντοβιομηχανίας</b>	
Άνθρακας (6000 kcal/kg)	25,3
Petcoke	33,7
Μείγμα άνθρακα-Petcoke	29,0
<b>B. Εναλλακτικά καύσιμα (alternative fuels)</b>	
1. Άχρηστα ελαστικά οχημάτων	27-31
2. Άχρηστα λιπαντικά	33
3. Βιομηχανικά απορρίματα:	
Χαρτοπολτός	17
Πλαστικά	21
Υλικά συσκευασίας	22
απορρίματα υφαντουργίας	21
Άλλα	21
4. Μείγμα οικιακών απορριμάτων	15
5. Άλευρα οστών ζώων και ζωικά λίπη	19
6. Ρινίσματα βιομηχανίας ξύλου	13
7. Διαλύτες (οργανικοί)	24
8. Άλλα, όπως:	
Ίλυσ διυλιστηρίων	13
Οργανικά κατάλοιπα διυλιστηρίων	
Ίλυσ βιολογικών καθαρισμών (ξηρή)	13-16

### 5.1.3 Θερμογόνος Δύναμη Εναλλακτικών Καυσίμων.

#### ❖ TDF[12]

TDF(Tire Derived Fuel) αποτελείται από ελαστικά τα οποία έχουν φτάσει στο τέλος της ζωής τους και το μέρος το οποίο δεν είναι ανακυκλώσιμο θεωρείται απορριπτέο προς ταφή. Το TDF υπάρχει διαθέσιμο σε μεγάλες ποσότητες και με την πάροδο των ετών λόγω των αυξανόμενων αναγκών σε μέσα που κάνουν χρήση ελαστικών, αυξάνεται και η διάθεσή του. Δημιουργείται έτσι και η άμεση ανάγκη για εκμετάλλευσή του για ανάκτηση ενέργειας, εξαιτίας των επιπτώσεων που οφείλονται κατά την απόρριψη των ελαστικών. Οι βιομηχανίες τσιμέντου το χρησιμοποιούν για μερική αντικατάσταση των συμβατικών καυσίμων έως και 30%. Τα ελαστικά προσφέρουν υψηλή θερμιδική αξία ίσης ή και ανώτερης των συμβατικών και συμβάλουν στην μείωση των εκπομπών ρύπων (CO<sub>2</sub>, SO<sub>x</sub> και NO<sub>x</sub>). Πλεονεκτεί έναντι του μίγματος Petcoke-Κάρβουνου στα χαμηλά ποσοστά σε θειικά που κυμαίνονται από 1,24-1,30%.

Χαρακτηριστικό είναι ότι για 1.25 τόνους άνθρακα μπορεί να χρησιμοποιηθεί 1 τόνος ελαστικών. Μπορούν να χρησιμοποιηθούν ολόκληρα είτε επεξεργασμένα. Ο χάλυβας που υπάρχει στο εσωτερικό των ελαστικών είναι επιθυμητό συστατικό για την



δομή του κλίνκερ. Τα ελαστικά περιέχουν υψηλά ποσοστά ψευδαργύρου το οποίο επηρεάζει αρνητικά την ενυδάτωση και την σκλήρυνση του τσιμέντου. Σημαντικό είναι και οι εκπομπή των βαρέων μετάλλων όπως ο υδράργυρος, το κάδμιο, το μόλυβδο, βενζόλιο κλπ.

Μετά από καύση των ελαστικών στον κλίβανο είτε ολόκληρα είτε επεξεργασμένα, αποδείχθηκε ότι τα επεξεργασμένα παρουσιάζουν σχεδόν ίδια συμπεριφορά με την καύση των συμβατικών καυσίμων, για καλύτερο έλεγχο της διεργασίας της καύσης.



*Εικόνα 72: Τεμαχισμένα ελαστικά με μέγεθος 5cm·5cm κατάλληλα για καύση σε κλιβάνους τσιμέντου από την εταιρία UNIREC [61].*

#### ❖ **Ιλύς λυμάτων**

Κατά την επεξεργασία των λυμάτων παράγονται μεγάλες ποσότητες λάσπης, η οποία με την κατάλληλη επεξεργασία μπορεί να χρησιμοποιηθεί για ανάκτηση θερμότητας από την καύση της. Η σύσταση της περιέχει οργανική ύλη και πολύτιμα θρεπτικά συστατικά για διάφορες εφαρμογές. Μαζί με τα προηγούμενα συστατικά όμως εμπεριέχονται βαρέα μέταλλα, παθογόνοι μικροοργανισμοί και συνθετικά οργανικά επιβαρύνοντας το περιβάλλον. Για την χρήση της λάσπης είναι απαραίτητη η ξήρανση της και η απομάκρυνση των παθογόνων μικροοργανισμών. Οπότε κρίνεται απαραίτητη η δημιουργία δαπανηρών εγκαταστάσεων, χρήση καυσίμων για την αφαίρεση της υγρασίας με αποτέλεσμα την επιπλέον επιβάρυνση του περιβάλλοντος.[12]

Η προτεινόμενη χρήση της ιλύος στην διαδικασία παραγωγής του τσιμέντου είναι η αντικατάσταση του 5% των ορυκτών καυσίμων είτε για το στάδιο της προθέρμανσης των πρώτων υλών και της προασβεστοποίησης.[24]

#### ❖ **RDF[12]**

RDF σημαίνει το κλάσμα που μένει με την ανάκτηση στερεών αποβλήτων που μπορούν να ανακυκλωθούν με υψηλή θερμογόνο δύναμη. Για την παραγωγή του RDF τα απορρίματα υπάγονται σε τρία είδη διαχωρισμών. Εφαρμόζοντας μηχανικές τεχνικές επεξεργασίας διαχωρίζονται τα μέταλλα και τα αδρανή υλικά, το οργανικό



κλάσμα και το κλάσμα υψηλής θερμογόνου δυνάμεως. Τα συνήθη συστατικά του RDF είναι 70% χαρτί, 20% πλαστικό και 10% ύφασμα.

Το RDF έχει σχετικά χαμηλή τιμή θερμογόνου περίπου 17 MJ/kg για την χρήση σε κλιβάνους τσιμέντου πρέπει να γίνει επιπλέον ξήρανση του και επεξεργασία. Η ξήρανση του μπορεί να πραγματοποιηθεί από τα αέρια του κλιβάνου. Εάν δεν είναι αυτό δυνατό κρίνεται απαγορευτική η χρήση του γιατί λόγω της χαμηλής θερμογόνου, πρέπει να γίνει χρήση διπλάσιου RDF όταν πρέπει να αντικαταστήσει μέρος από το μίγμα άνθρακα-petcoke που έχει θερμογόνο πάνω από τα 30 MJ/kg. Οπότε αυτομάτως το καθιστά απαγορευτικό οικονομικά προς χρήση σε περίπτωση εξωτερικής πηγής θερμότητας για την ξήρανση του.

Απαραίτητη προσοχή πρέπει να δοθεί και στο ότι κατά την καύση του RDF στους κλιβάνους των τσιμεντοβιομηχανιών, υπάρχει μεγάλο ενδεχόμενο απελευθέρωσης διαφόρων αέριων ρύπων όπως οξείδια του αζώτου, υδροχλώριο, υδροφθόριο, μονοξείδιο του άνθρακα, διοξείδιο του θείου, βαρέα μέταλλα, πτητικών οργανικών ενώσεων (διοξίνες και φουράνια) κλπ. Το θάλλιο και ο υδράργυρος που αποτελούν τα πτητικά ιχνοστοιχεία κατά ένα μεγάλο μέρος απελευθερώνονται στην ατμόσφαιρα. Τα πτητικά και τα ημι-πτητικά ιχνοστοιχεία ενσωματώνονται στο κλίνκερ και κάποιο μέρος αυτών που δεν ενσωματώνονται στο κλίνκερ κατακρατούνται από τα φίλτρα αντιρρύπανσης.

Στο ελεγχόμενο περιβάλλον καύσης με σταθερά υψηλή θερμοκρασία του κλιβάνου των τσιμεντοβιομηχανιών, είναι δυνατό να ελεγχθούν οι παραπάνω διεργασίες, οι οποίες είναι συνήθως προϊόντα ατελούς καύσης. επίσης με κατάλληλη παραμετροποίηση στην λειτουργία των φίλτρων και τον θερμοκρασιών των απαερίων γίνεται περιορισμός των συγκεκριμένων εκπομπών ρύπανσης.



*Εικόνα 73: RDF από την εταιρία Limited Company (Ltd./Pvt.Ltd.) με κατάλληλη επεξεργασία σε μορφή pellets για καύση σε κλιβάνους [62].*

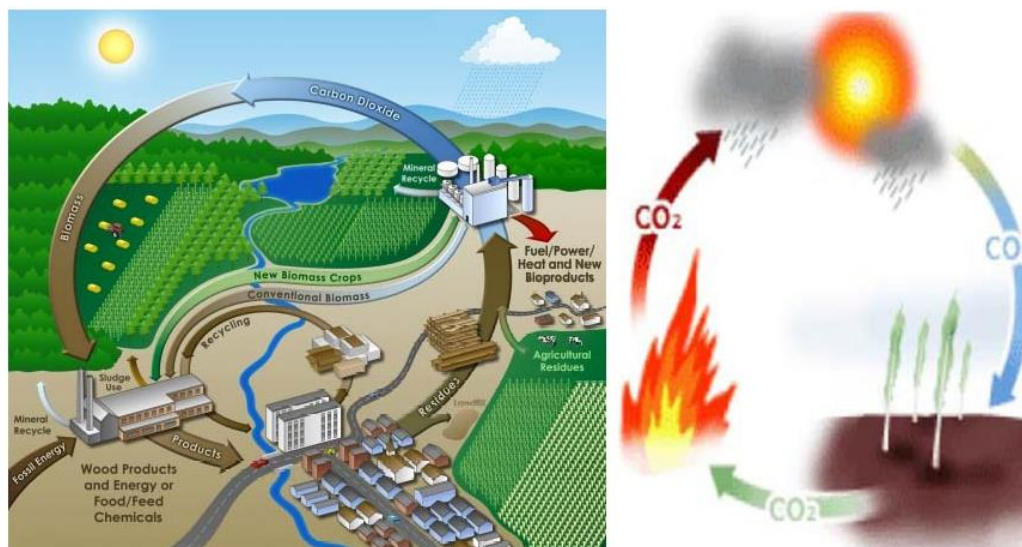
#### ❖ Βιομάζα και πλαστικά αγροτικής χρήσης

Η βιομάζα αποτελείται κυρίως από παραπροϊόντα της βιομηχανίας τροφίμων και των αγροτικών καλλιεργειών. Η σύνθεση της βιομάζας ποικίλει και μπορεί να περιέχει τον πυρήνα της ελιάς, τσόφλια από τα αμύγδαλα, τον καφέ κλπ. Είναι προτεινόμενο καύσιμο για το στάδιο της προασβεστοποίησης και δεν χρειάζεται μετατροπή της υπάρχον εγκατάστασης για την χρήση της βιομάζας. Η βιομάζα αποτελείται από ενώσεις άνθρακα, υδρογόνου και οξυγόνου τα οποία παράγονται από CO<sub>2</sub> και H<sub>2</sub>O και μετατρέπονται με την βοήθεια της ηλιακής ενέργειας στον κύκλο ζωής των φυτών. Οι εκπομπές CO<sub>2</sub> κατά την καύση της βιομάζας θεωρούνται μηδαμινές καθώς





ανακυκλώνονται από τα ίδια τα φυτά. Για χρήση στην κύρια καύση του κλιβάνου, η μόνη μετατροπή που πρέπει να γίνει είναι η μετατροπή της βιομάζας σε βιοκαύσιμο. Αντικατάσταση κατά 20% μέρους του μίγματος petcoke-κάρβουνου με βιομάζα, πραγματοποιείται ελάττωση των  $SO_x$  και εμποδίζεται ο σχηματισμός των διοξινών και των φουρανίων. Το μειονέκτημα της βιομάζας είναι ότι είναι διαθέσιμη κατά περιόδους, ανάλογα την εποχή. Γενικά θεωρείται ως ένας ανανεώσιμος φυσικός πόρος. Ισχύει η Αρχή Διατήρησης της Ενέργειας, όπου τα φυτά αποθηκεύουν σε μορφή χημικής ενέργειας την ηλιακή ενέργεια μέσω της φωτοσύνθεσης. [24][25]



Εικόνα 74: Σχηματική αποτύπωση της Αρχής Διατήρησης Ενέργειας της Βιομάζας [63].

Ένα άλλο απόβλητο που υπάρχει σε μεγάλη ποσότητα είναι το APW και θεωρούνται τα πλαστικά απόβλητα από την καλλιέργεια της γης. Τα θερμοκήπια, τα φύλλα για κάλυψη του εδάφους, οι σωλήνες άρδευσης αποτελούνται από πλαστικό. Η θερμογόνο δύναμη τους είναι αντίστοιχη με αυτήν του πετρελαίου, άρα διπλάσια του άνθρακα. Σε σύγκριση με τα άλλα εναλλακτικά καύσιμα περιέχουν μικρότερη ποσότητα χλωρίου και θείου. Η ποσότητα του χλωρίου και του θείου οφείλεται από την απορρόφηση των διάφορων χημικών ενώσεων από τα ίδια τα πλαστικά κατά την καλλιέργεια. Σαν αρνητικά της χρήσης των APW είναι πως λόγω της πτητικότητας κατά την τροφοδοσία τους στον κλίβανο, το υλικό υπάρχει πιθανότητα να λιώσει κατά την επαφή του με το μπεκ του καυστήρα και να αλλοιωθεί η φλόγα. Ένα ακόμα μειονέκτημα είναι η πιθανή παρουσία βαρέων μετάλλων εξαιτίας της προσκόλλησης χόματος επάνω στα πλαστικά.[24]



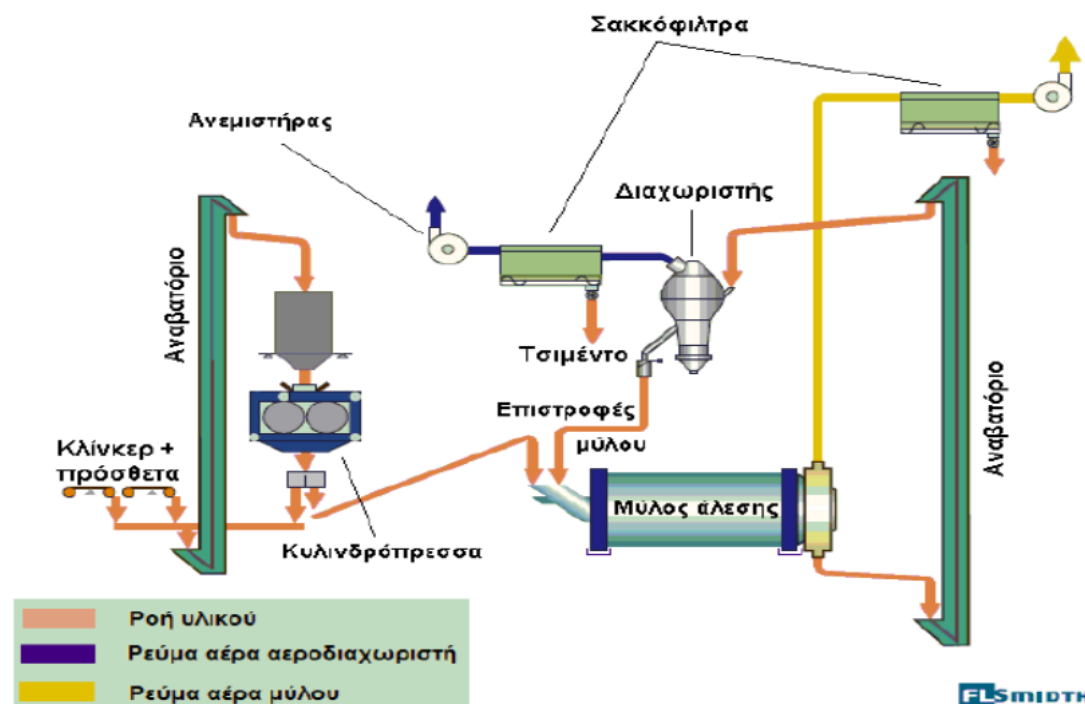
*Εικόνα 75: Αγροτικά πλαστικά απόβλητα (APW) [64].*

## 5.2 Τρόποι Εξοικονόμησης Ηλεκτρικής Ενέργειας.

### 5.2.1 Αύξηση Απόδοσης Μύλου Άλεσης.

Τα μεγαλύτερα ποσά ηλεκτρικής ενέργειας στην τσιμεντοβιομηχανία δαπανώνται για την άλεση των πρώτων υλών και του κλίνκερ. το πρώτο βήμα ως προς την εξοικονόμηση έχει γίνει με αντικατάσταση κάποιων πρώτων υλών με άλλες ύλες περίπου ίδιας σύστασης πιο εύκολες να αλεστούν. Στην άλεση του κλίνκερ δεν ισχύουν οι ίδιοι παράμετροι. Το κλίνκερ έχει συγκεκριμένη αλεστικότητα και ανάλογα την ποιότητα και την ειδική επιφάνεια που χρειάζεται να επιτευχθεί, οι χρόνοι άλεσης ενός τόνου τσιμέντου και συνεπώς η δαπανώμενη ηλεκτρική ενέργεια διαφέρουν και κυμαίνονται από 30-42 KWh/ton. [4]

Πριν το τελευταίο στάδιο της άλεσης για το τελικό προϊόν που είναι το τσιμέντο, με προσθήκη ενός συστήματος προ-άλεσης του κλίνκερ είναι δυνατό να επιτευχθεί μείωση κατά 10-15 KWh/ton κατανάλωσης ηλεκτρικής ενέργειας από τον σφαιρόμυλο. Το σύστημα περιλαμβάνει μια πρέσσα με κυλίνδρους πριν τον σφαιρόμυλο, σε οριζόντια διάταξη με ένα μικρό κενό ανάμεσα τους αντίθετης φοράς περιστροφής, πιέζοντας το κλίνκερ με πιέσεις μεγαλύτερες των 3500 bar. [4]



Εικόνα 76: Σύστημα άλεσης με κυλινδρόπρεσσα και μύλο άλεσης από την FLSMIDTH [65].

Το επόμενο βήμα εξοικονόμησης ενέργειας στην άλεση είναι η βελτίωση της απόδοσης του διαχωριστή. Όπως φαίνεται και στην εικόνα (5.5) ο διαχωριστής επιστρέφει τα μη επαρκώς αλεσμένα τεμάχια πίσω στον μύλο για επιπλέον άλεση. Η αντικατάσταση των συμβατικών τύπων διαχωριστών, με υψηλής απόδοσης μπορούν να εξοικονομήσουν έως περίπου και 5 KWh/ton ανάλογα με την ποιότητα του τσιμέντου. Οι υψηλής απόδοσης διαχωριστές κάνουν πιο αποτελεσματικό διαχωρισμό των τελικώς ανακυκλώσιμων τεμαχίων προς άλεση. [4]

## 5.2.2 Ηλεκτρικοί Κινητήρες[4].

Για την κίνηση των συστημάτων παραγωγής γίνεται χρήση ενός κινητήρα ή συνδυασμού παραπάνω του ενός. Ο σωστός σχεδιασμός των συστημάτων, με ανάλογη ορθή επιλογή των κινητήριων μέσων συμβάλλει στην αποφυγή της σπατάλης της ηλεκτρικής ενέργειας. Επίσης μπορεί να γίνει εκ νέου μια μελέτη για υπάρχον εγκαταστάσεις για την βελτίωση των ενεργειακών αναγκών σε ηλεκτρική ενέργεια.

Αρχικά πρέπει να γίνει η σωστή επιλογή κινητήρα για την εφαρμογή που προορίζεται να κινήσει. Για την επιλογή του θα ληφθούν υπόψη η παρεχόμενη ισχύς, ο βαθμός απόδοσης του κινητήρα, η ταχύτητα και η ιπποδύναμη που θα χρειαστεί, καθώς και το περιβάλλον στο οποίο θα λειτουργεί και το αντίστοιχο θερμοκρασιακό εύρος. Έπειτα γίνεται η επιλογή ενός ενεργειακά αποδοτικού κινητήρα ο οποίος παρέχει αυστηρότερα όρια αντοχών, λιγότερες ενεργειακές απώλειες και βελτιωμένο σχεδιασμό. Προτείνεται σε μία υπάρχουσα εγκατάσταση, αντικατάσταση των συμβατικών με νέου τύπου αποδοτικούς κινητήρες οι οποίοι εκτός από την αποδοτικότερη λειτουργία τους θα προσδίδουν στο σύστημα και λιγότερες δονήσεις. Σε κάποιες περιπτώσεις αντί για τοποθέτηση ενός υπερμεγέθους κινητήρα να γίνει τοποθέτηση περισσότερων μικρών. Ένας ακόμα παράγοντας για σωστή επιλογή κινητήρα είναι να γνωρίζουμε την ταχύτητα περιστροφής που εφαρμόζεται το πλήρες φορτίο.



Κατά την λειτουργία των διαφόρων συστημάτων το φορτίο που τους εφαρμόζεται δεν είναι πάντα σταθερό. Για το λόγο αυτό είναι απαραίτητη οι προσαρμογή των ταχυτήτων των κινητήριων μερών. Με την προσθήκη συσκευών (Adjustable Speed Drivers – ASD) γίνεται προσαρμογή της ταχύτητας ανάλογα με το φορτίο της διεργασίας. Έτσι επιτυγχάνεται προσαρμογή της ταχύτητας και της δαπανώμενης ηλεκτρικής ενέργειας με τις ανάγκες του φορτίου. Στις τσιμεντοβιομηχανίες η προσθήκη αυτών των συστημάτων γίνεται συνήθως στους διαχωριστές των μύλων, των προθερμαντών και των ανεμιστήρων της καμίνου και του ψύκτη.

Για την ορθή λειτουργία των εγκαταστάσεων και κατ' επέκταση των κινητήρων είναι σημαντικό να ακολουθείται ένα τακτικό πρόγραμμα συντήρησης. Το περιβάλλον της βιομηχανίας τσιμέντου λόγω της φύσεως των αδρανών υλικών και της συσσωμάτωσης αυτών στα κινητήρια μέρη, αυξάνουν τα φορτία που εφαρμόζονται στα επιμέρους συστήματα, με αποτέλεσμα την αύξηση της ηλεκτρικής ενέργειας που απαιτείται από τους κινητήρες.

### 5.2.3 Μείωση Κατανάλωσης Ηλεκτρικής Ενέργειας για τον Φωτισμό.

Οι λαμπτήρες παλαιάς γενιάς φθορίου και αλογόνου να αντικατασταθούν από νέας γενιάς λάμπες LED οι οποίες προσφέρουν εξοικονόμηση έως και 80%. Οι λάμπες φθορίου περιέχουν βαρέα μέταλλα όπως ο υδράργυρος και έχει αποδειχθεί ότι είναι επιβλαβείς για τον άνθρωπο λόγω της ακτινοβολίας UV που εκπέμπουν. Οι λάμπες LED έχουν διάρκεια ζωής έως 50000 ώρες, άρα δεν χρήζουν συχνής αντικατάστασης. Πλέον το κόστος αντικατάστασης είναι χαμηλό και η απόσβεση άμεση από την πολύ χαμηλή κατανάλωση ρεύματος.

Σε κάποιους χώρους του εργοστασίου όπου δεν είναι απαραίτητος ο συνεχής φωτισμός μπορεί να τοποθετηθεί στον εκάστοτε λαμπτήρα ή προβολέα LED αισθητήριο κίνησης και χρονοδιακόπτης. Όποτε εντοπίζει κίνηση ο αισθητήρας θα ενεργοποιεί τον λαμπτήρα ή προβολέα και θα απενεργοποιείται μετά από ένα ορισμένο χρονικό διάστημα.

### 5.2.4 Διόρθωση Συντελεστή Ισχύος (cosφ).

Το cosφ ή συντελεστής ισχύος είναι ο λόγος της ωφέλιμης ισχύος ( $P_{\omega\phi}$  σε KW) ως προς την συνολική που απορροφάται από το δίκτυο της ΔΕΗ ( $P$  σε kVA).

$$\cos \varphi = \frac{P_{\omega\phi}}{P}$$

Ο συντελεστής την μέγιστη τιμή που μπορεί να πάρει είναι η τιμή 1. Στους βιομηχανικούς καταναλωτές τα ηλεκτρικά φορτία παρουσιάζουν χαμηλό συντελεστή ισχύος περίπου με 0,6-0,7 με αποτέλεσμα την κατανάλωση άεργου ισχύος. Ο Φορέας Ηλεκτρισμού χρεώνει την εκάστοτε επιχείρηση με επιπλέον χρεώσεις για τον χαμηλό συντελεστή. Η πιο συμφέρουσα λύση για αυτό το πρόβλημα είναι η χωρητική αντιστάθμιση, με την παράλληλη ζεύξη πυκνωτών. Για τις μεγάλες βιομηχανίες όπου υπάρχουν μεγάλες διακυμάνσεις ισχύος όπως της παραγωγής τσιμέντου ενδείκνυνται η αυτόματα ρυθμιζόμενη συστοιχία πυκνωτών αντιστάθμισης.[26]

Αυτό που συμβάλει στην αύξηση του συντελεστή ισχύος είναι η μείωση ή εξάλειψη του φαινομένου των αρμονικών, που οφείλεται στην αύξηση των μη γραμμικών φορτίων. Το φαινόμενο των αρμονικών παραμορφώνει την ημιτονοειδή μορφή των φάσεων και μακροπρόθεσμα μπορεί να δημιουργηθεί βλάβη μεγάλου οικονομικού κόστους. Επιπρόσθετα



το φαινόμενο των αρμονικών θα αυξήσει και την χρέωση από τον Φορέα Ηλεκτρισμού. Με την εγκατάσταση ειδικών φίλτρων αποκοπής των αρμονικών γίνεται αυτή η διόρθωση προσφέροντας και πολλά άλλα οφέλη εκτός της αύξησης του συντελεστή ισχύος. Τα πλεονεκτήματα αυτού του συστήματος είναι η μείωση της φθοράς του εξοπλισμού, των κραδασμών και απωλειών των κινητήρων, των ωμικών φορτίων στα καλώδια και των απωλειών των μετασχηματιστών. [27]



## 6 Αναφορές.

Ένωση τσιμεντοβιομηχανιών Ελλάδος, <http://www.hcia.gr/el/compay/>

1. Εταιρία SIKA, <https://grc.sika.com/el/about-us/company-profile.html>
2. Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο – Ανόργανες Βιομηχανίες – Σωτήρης Τσίβιλης Καθ.ΕΜΠ.
3. Σημειώσεις παραδόσεων- Τεχνολογίας Παραγωγής Τσιμέντου και Σκυροδέματος – Καθ. Τσακαλάκης Κώστας (2008), Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο.
4. Εξοικονόμηση Ενέργειας στην τσιμεντοβιομηχανία – Κατσαούνη Αναστάσιο και Λευθήρη θεόδωρο.(2018)- Πανεπιστήμιο Θεσσαλίας
5. Competitiveness for Prospective Technological Studies European IPPC Bureau\_ Intergated Pollution Prevention and Control Reference Document on Best Available Techniques in the Cement and Lime Manufacturing Industries- Draft September (2007)
6. Κλαουδάτος Θεόδωρος « Εκπομπές αέριων ρύπων από την τσιμεντοβιομηχανία. Νομοθεσία- Τεχνολογίες Αντιρρύπανσης».(2018)-Ελληνικό Ανοικτό Παν.
7. Ιωάννη Δ.Βασιλειάδη – Εκπομπές ρύπων και αέριων του θερμοκηπίου στην ατμόσφαιρα από την βιομηχανία παραγωγής τσιμέντου και τεχνολογίες ελέγχου αυτών.(2018)- Ελληνικό Ανοικτό Παν.
8. Πληροφορίες από Εργοστάσιο ΤΙΤΑΝ Δρεπάνου.
9. Προ-ομογενοποίηση στην τσιμεντοβιομηχανία- Τεχνολογία Παραγωγής Τσιμέντου και Σκυροδέματος- Κων. Τσακαλάκης Καθ. ΕΜΠ
10. Ανόργανη Χημική Τεχνολογία- Γλυκερία Κάκαλη Καθ.ΕΜΠ, Σωτήρης Τσίβιλης, Καθ. ΕΜΠ.
11. Γαϊτανά Άννα- Πεδία Εφαρμογής και Μέθοδοι Κατεργασίας Ελληνικών Κοιτασμάτων Γύψου.
- 12 Γιώργος Σαλαπάτας – Χρήση Εναλλακτικών Καυσίμων στην Βιομηχανία Τσιμέντου.
13. Ένωση Τσιμεντοβιομηχανιών Ελλάδος-Πρότυπα και κανονισμοί <http://www.hcia.gr/el/cement-concrete/cement/codes-standards/>
14. ΤΟΥΛΙΑΤΟΣ ΠΑΝΑΓΗΣ – ΧΗΜΕΙΑ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΤΣΙΜΕΝΤΟΥ.
15. Κουτρομπή Δέσποινα – Αξιοποίηση αποβλήτων κοπής μαρμάρου στην παραγωγή σύνθετων τσιμέντων.(2020) ΕΑΠ – Σχολή Θετικών Επιστημών και Τεχνολογίας.
16. Δίκτυο Διατμηματικών Εργαστηρίων – Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων
17. Δίκτυο εργαστηρίων Υποστήριξης Έρευνας – Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων
18. Χημεία τσιμέντου – Μαρία Ρήγα και Ηλία Σκαντζό, Εθνικό και Καποδιστριακό Πανεπιστήμιο Αθηνών. Τμήμα χημείας (2009)
19. Τσιμέντο και Σκυρόδεμα, «Δομικά Υλικά» - Καθ. Α. Μοροπούλου, ΕΔΙΠ Κ. Λαμπρόπουλος – Χημικών Μηχανικών ΕΜΠ.
20. Θερμοδυναμική και προχωρημένη Θερμοδυναμική – Πολυζάκης Απόστολος
21. Αρχές Διαχείρισης Ενέργειας στη Χημική Βιομηχανία – Β. Λυγερού , Α.Ι. Αυγέρος (Β' Έκδοση), ΕΜΠ Σχολή Χημικών Μηχανικών.
22. Ενεργειακή Αξιοποίηση Απορριπτόμενης Θερμότητας Βιομηχανικών Διεργασιών – Μπέλλος Ευάγγελος, ΕΜΠ Σχολή Χημικών Μηχανικών (Αθήνα, Ιούλιος 2012).
23. Πρακτικά 1ου Πανελληνίου Συνεδρίου για την Αξιοποίηση των Βιομηχανικών Παραπροϊόντων στη Δόμηση, ΕΒΙΠΑΡ, Θεσσαλονίκη, 24-26 Νοεμβρίου 2005.

24. Αξιοποίηση Εναλλακτικών Πηγών Ενέργειας στην Τσιμεντοβιομηχανία, Μαγάλιος Δημήτριος, Πανεπιστήμιο Θεσσαλίας, 2018.
25. <http://www.agroenergy.gr/categories/%CE%B2%CE%B9%CE%BF%CE%BC%CE%AC%CE%B6%CE%B1>
26. [http://www.cres.gr/energy\\_saving/biomixania/kinisi\\_diorthosi\\_isxyos.htm](http://www.cres.gr/energy_saving/biomixania/kinisi_diorthosi_isxyos.htm)
27. <https://enstruct.gr/articles/exoikonomisi-energeias-se-epiheiriseis-viomihanies>
28. Υποκατάσταση Φαρίνας Τσιμέντου από Ανακυκλωμένα Υλικά Κατεδάφισης Κτιρίων, Χ.-Τ Γκαλμπένης, Κ. Τσακαλάκης, Σ. Τσίμας.
29. <http://www.orykta.gr/ekmetalleusi-emploutismos/metallourgikes-diergasies/81-elliniki-tsimentobiomihania>
30. <http://www.hcia.gr/el/cement-concrete/cement/codes-standards/>
31. <https://www.orykta.gr/oryktes-protos-yles-tis-ellados/latomika-orykta/adrani>
32. <https://mgscasting.com/wp-content/uploads/2019/03/CJ411-Jaw-Crusher-Geometry.png>
33. <https://www.earthtechnica.co.jp/crushing/c10/>
34. <https://gr.bossgoo.com/product-detail/gravel-crusher-machine-aggregate-production-plant-56683938.html>
35. <http://www.kritiki.gr>
36. [http://www.mcilvaineconomy.com/Universal\\_Power/Subscriber/PowerDescriptionLinks/Geo%20Conroy-%20Aumund%20Corp.%20-%209-6-12.pdf](http://www.mcilvaineconomy.com/Universal_Power/Subscriber/PowerDescriptionLinks/Geo%20Conroy-%20Aumund%20Corp.%20-%209-6-12.pdf)
37. Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο Σχολή Χημικών Μηχανικών - Ανόργανες Βιομηχανίες - Σ. Τσίβιλης.
38. <https://www.constructionworld.in/assets/uploads/663c381f59c3c84b227e0093fa4ec2eb.jpg>
39. Τεχνολογία Παραγωγής Τσιμέντου και Σκυροδέματος – Ενότητα 1<sup>η</sup> (Εισαγωγή – Παραγωγή Τσιμέντου) Κωνσταντίνος Γ. Τσακαλάκης Καθ. Ε.Μ.Π.
40. <http://m.sh-tlzt.com/rotary-kiln/cement-rotary-kiln.html>
41. <http://www.eumerci.eu/wp-content/uploads/2018/01/Cement.pdf>
42. <https://www.cementequipment.org/cement-plant-operation-ccr-operator/kiln-control-operation/attachment/figure-2-control-parameters-and-variables-of-a-lepol-kiln/>
43. [https://www.zkg.de/en/artikel/zkg\\_2011-03\\_Latest\\_trends\\_in\\_clinker\\_cooling\\_1090263.html](https://www.zkg.de/en/artikel/zkg_2011-03_Latest_trends_in_clinker_cooling_1090263.html)
44. <https://www.flsmidth.com/en-gb/products/pyro/cross-bar-cooler>
45. [https://www.cementkilns.co.uk/cooler\\_grate.html](https://www.cementkilns.co.uk/cooler_grate.html)
46. <https://www.flsmidth.com/en-gb/products/calcing-and-roasting/unax-cooler>
47. <https://www.hindawi.com/journals/jen/2020/4289043/>
48. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780081006931000035>
49. <https://www.sciencedirect.com/topics/engineering/interstitial-phase>
50. <https://www.hosokawa.co.uk/products/air-jet-sieve-e200ls/>
51. <https://tonitechnik.com/product/manual-air-permeability-tester-according-to-blaine-model-7201/>  
<https://tonitechnik.com/product/toniperm-standard/>
52. Δίκτυο Διατμηματικών Εργαστηρίων – Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων
53. Δίκτυο εργαστηρίων Υποστήριξης Έρευνας – Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων

54. Μελέτη τεχνολογίας παραγωγής τσιμέντου- Συστήματα αποκονίωσης, Μουρίκης Κωνσταντίνος, ΑΤΕΙ Πατρών, 2017
55. [https://www.google.com/url?sa=i&url=https%3A%2F%2Fen.wikipedia.org%2Fwiki%2FBaghouse&psig=AOvVaw35YIDf29Yv5bzZpQ\\_DqdWk&ust=1631691397723000&source=images&cd=vfe&ved=0CAsQjRxqFwoTCLiWgrD6\\_fICFQAAAAAdAAAAABAA](https://www.google.com/url?sa=i&url=https%3A%2F%2Fen.wikipedia.org%2Fwiki%2FBaghouse&psig=AOvVaw35YIDf29Yv5bzZpQ_DqdWk&ust=1631691397723000&source=images&cd=vfe&ved=0CAsQjRxqFwoTCLiWgrD6_fICFQAAAAAdAAAAABAA)
56. <https://www.indiamart.com/proddetail/dry-type-electrostatic-precipitation-6584101997.html>
58. <https://www.thecementgrindingoffice.com/separators/cyclones-develop/cyclones-develop.htm>
59. Υποκατάσταση Φαρίνας Τσιμέντου από Ανακυκλωμένα Υλικά Κατεδάφισης Κτιρίων, Χ.-Τ Γκαλμπένης, Κ. Τσακαλάκης, Σ. Τσίμας
60. [https://www.gea.com/en/binaries/Cement-Industry-Rohrdorf\\_tcm11-23226.jpg](https://www.gea.com/en/binaries/Cement-Industry-Rohrdorf_tcm11-23226.jpg)
61. <https://unireceg.com/>
62. <https://www.indiamart.com/proddetail/refused-derived-fuel-10446095662.html>
63. <http://www.agroenergy.gr/categories/%CE%B2%CE%B9%CE%B6%CE%BC%CE%AC%CE%B6%CE%B1>
64. <https://www.politica.gr/kriti/sti-bouli-i-diacheirisi-agrotikon-apobliton-stin-periochi-tis-ierapetras/>
65. Συστήματα Αποκονίωσης στη Βιομηχανία Παραγωγής Τσιμέντου, Πουλακίδας Κωνσταντίνος, ΑΤΕΙ ΠΑΤΡΩΝ – ΜΗΧΑΝΟΛΟΓΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΤΕ, 2017

### **Ευρετήριο πινάκων:**

- Πίνακας 1 : Ιωάννη Δ.Βασιλειάδη – Εκπομπές ρύπων και αέριων του θερμοκηπίου στην ατμόσφαιρα από την βιομηχανία παραγωγής τσιμέντου και τεχνολογίες ελέγχου αυτών.
- Πίνακας 2: Από Εγχειρίδιο Τεχνολογίας Σκυροδέματος Sika.
- Πίνακας 3 : <http://www.hcia.gr/el/cement-concrete/cement/codes-standards/>
- Πίνακας 4 - 5 - 7 - 8 - 11 - 12 : ΤΟΥΛΙΑΤΟΣ ΠΑΝΑΓΗΣ – ΧΗΜΕΙΑ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΤΣΙΜΕΝΤΟΥ
- Πίνακας 6: Ιωάννη Δ.Βασιλειάδη – Εκπομπές ρύπων και αέριων του θερμοκηπίου στην ατμόσφαιρα από την βιομηχανία παραγωγής τσιμέντου και τεχνολογίες ελέγχου αυτών.(2018)-Ελληνικό Ανοικτό Παν.
- Πίνακας 9 : Χημεία τσιμέντου – Μαρία Ρήγα και Ηλία Σκαντζό, Εθνικό και Καποδιστριακό Πανεπιστήμιο Αθηνών. Τμήμα χημείας (2009)
- Πίνακας 10: Τεχνολογία Παραγωγής Τσιμέντου και Σκυροδέματος, Σύνθεση Μείγματος Πρώτων Υλών στην παραγωγή κλίνκερ. Δρ. Κωνσταντίνος Γ. Τσακαλάκης. ΕΜΠ
- Πίνακας 13 : Υποκατάσταση Φαρίνας Τσιμέντου από Ανακυκλωμένα Υλικά Κατεδάφισης Κτιρίων, Χ.-Τ Γκαλμπένης, Κ. Τσακαλάκης, Σ. Τσίμας.
- Πίνακας 14 - 15 : Ενεργειακή Αξιοποίηση Απορριπτόμενης Θερμότητας Βιομηχανικών Διεργασιών – Μπέλλος Ευάγγελος, ΕΜΠ Σχολή Χημικών Μηχανικών (Αθήνα, Ιούλιος 2012)