



**ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ**  
**ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΟΡΥΚΤΩΝ ΠΟΡΩΝ**

Διπλωματική Εργασία

**«ΠΟΣΟΤΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ ΚΛΙΝΚΕΡ ΤΣΙΜΕΝΤΟΥ  
PORTLAND ΚΑΙ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΑΜΟΡΦΟΥ  
ΥΛΙΚΟΥ ΜΕ ΤΗ ΜΕΘΟΔΟ RIETVELD»**

Δημητριάδη Μαρία

**Εξεταστική Επιτροπή**

Γεώργιος Χρηστίδης, Καθηγητής (Επιβλέπων)

Πλάτων Γκαμαλέτσος, Επίκουρος Καθηγητής

Γεώργιος Τριανταφύλλου (ΕΔΙΠ), Δρ. Μηχανικός Ορυκτών Πόρων

Η προπτυχιακή φοιτήτρια που εκπόνησε την παρούσα διπλωματική εργασία φέρει ολόκληρη την ευθύνη προσδιορισμού της δίκαιης χρήσης του υλικού, η οποία ορίζεται στη βάση των εξής παραγόντων: του σκοπού και χαρακτήρα της χρήσης (μη-εμπορικός, μη-κερδοσκοπικός, αλλά εκπαιδευτικός και ερευνητικός), της φύσης του υλικού που χρησιμοποιεί (τμήμα κειμένου, πίνακες, σχήματα, εικόνες κ.λ.π.), του ποσοστού και της σημαντικότητας του τμήματος που χρησιμοποιεί σε σχέση με το όλο κείμενο υπό copyright, και των πιθανών συνεπειών της χρήσης αυτής στην αγορά ή τη γενικότερη αξία του υπό copyright κειμένου.

Στους Κωνσταντίνο, Ευαγγελία, Άγγελο και Μαρίνα...

## ΠΡΟΛΟΓΟΣ & ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Η έρευνα που παρουσιάζεται στη συγκεκριμένη διπλωματική εργασία πραγματοποιήθηκε στα εργαστήρια Πετρολογίας και Οικονομικής Γεωλογίας και Γενικής και Τεχνικής Ορυκτολογίας, του τμήματος Μηχανικών Ορυκτών Πόρων, καθώς και στο εργαστήριο του Ποιοτικού Ελέγχου του εργοστασίου παραγωγής τσιμέντου στο Καμάρι, του ομίλου ‘ΤΣΙΜΕΝΤΑ TITAN A.E.’ Η εργασία αυτή περιλαμβάνει την ποσοτική ανάλυση εφτά δειγμάτων κλίνκερ τύπου Portland, τον προσδιορισμό του ποσοστού του άμορφου υλικού των δειγμάτων με την μέθοδο Rietveld και την σύγκριση των αποτελεσμάτων με τα αποτελέσματα της εξίσωσης του Bogue.

Ολοκληρώνοντας τη διπλωματική μου εργασία, αισθάνομαι την ανάγκη να εκφράσω τις εγκάρδιες ευχαριστίες μου προς όλους όσους με βοήθησαν και με στήριξαν όλα αυτά τα χρόνια. Πρωτίστως, θα ήθελα να ευχαριστήσω ιδιαίτερα τον επιβλέποντα καθηγητή της διπλωματικής μου εργασίας, κ. Γεώργιο Χρηστίδη, για την ευκαιρία που μου έδωσε να συνεργαστώ μαζί του, για τη μεταλαμπάδευση των γνώσεων του και την εξαιρετική συνεργασία που είχαμε καθ’ όλη τη διάρκεια της διπλωματικής εργασίας .

Επιπλέον θα ήθελα να ευχαριστήσω τον κ. Γεώργιο Τριανταφύλλου, για την ανεκτίμητη βοήθεια και το χρόνο του κατά την διεξαγωγή των πειραμάτων αλλά και της ανάλυσης των δεδομένων και αποτελεσμάτων, για τη βοήθεια του κατά τη συγγραφή της παρούσας εργασίας, καθώς και για τις γνώσεις τις οποίες μοιράστηκε.

Στη συνέχεια, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον κ. Αντώνιο Στρατάκη, για τη βοήθεια του και το χρόνο του για τον ορυκτολογικό χαρακτηρισμό των δειγμάτων με χρήση της περιθλασιμετρίας κόνεως ακτίνων-X (Powder X-Ray Diffraction, XRD). Επίσης ευχαριστώ τον κ. Ευάγγελο Πετράκη, για την βοήθεια του στον προσδιορισμό της κατανομής μεγέθους των πόρων (Particle size).

Ακόμη, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον κ. Χρήστο Τσουμελέα (Προϊστάμενο του τμήματος Έψησης του εργοστασίου του Καμαρίου του Όμιλου TITAN), που μου παρείχε τα δείγματα πάνω στα οποία έχει βασιστεί η εργασία αλλά και το χρόνο που αφιέρωσε για να μου μεταδώσει τις γνώσεις του πάνω στη γραμμή παραγωγής ενός εργοστασίου παραγωγής

τσιμέντου και τις ιδιαιτερότητες αυτού. Επιπλέον ευχαριστώ τον κ. Ψυχογυιό Ανάργυρο και την κ. Παναγιώτα Μεγαγιάννη, για τη μεταλαμπάδευση των γνώσεων τους.

Εκφράζω τις ευχαριστίες μου στον κ. Στέλιο Αντίοχο, τον κ. Μελέτιο Μακρή και την κ. Αικατερίνη Ξινού από το τμήμα Ποιοτικού ελέγχου του εργοστασίου του Καμαρίου που μου επέτρεψαν την επεξεργασία των δειγμάτων της διπλωματικής στο εργαστήριο τους, αλλά και για την ανεκτίμητη βοήθεια τους πάνω στον τρόπο επεξεργασίας τους. Επίσης θα ήθελα να ευχαριστήσω όλο το προσωπικό του εργοστασίου για την ευκαιρία και τη βοήθεια που μου έδωσαν.

Ευχαριστώ επίσης, τον επίκουρο καθηγητή κ.Γκαμαλέτσο Πλάτωνα που αποτέλεσε μέλος της εξεταστικής μου επιτροπής.

Ευχαριστίες εκφράζονται στους φίλους μου για τις όμορφες στιγμές όλα αυτά τα χρόνια αλλά και για την ψυχική στήριξη που μου παρείχαν κατά την διάρκεια των φοιτητικών μου χρόνων, αλλά κυρίως στο διάστημα συγγραφής της διπλωματικής μου εργασίας.

Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω την οικογένεια μου για την αμέριστη στήριξη, κατανόηση και βοήθεια καθ' όλη την διάρκεια των φοιτητικών μου χρόνων. Ένα μεγάλο ευχαριστώ στον θείο μου Χρήστο Δημητριάδη, και στην ξαδέρφη μου Ευδοκία Παραβατού, για την συμπαράσταση και την αμέριστη ενθάρρυνση όλο αυτόν τον καιρό.

Δημητριάδη Μαρία,

Χανιά, 2021

*Nothing in life is to be feared.*

*It is only to be understood.*

*-Marie Curie*

## ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η παρουσία άμορφου υλικού καθώς και ορυκτών φάσεων με χαμηλό ποσοστό κρυστάλλωσης στο κλίνκερ τσιμέντου τύπου Portland συνήθως δε λαμβάνεται υπόψη στην ορυκτολογική του μελέτη. Το γεγονός αυτό οφείλεται κυρίως στη δυσκολία εντοπισμού του άμορφου υλικού με μεθόδους περιθλασιμετρίας κόνεως ακτίνων-X (X-Ray diffraction, XRD). Η ποσοτική ανάλυση του άμορφου σε βιομηχανικά πετρώματα είναι πολύ σημαντική για το λεπτομερή χαρακτηρισμό των πρώτων υλών.

Η μέθοδος Rietveld επιτρέπει την ακριβή ποσοτική ορυκτολογική ανάλυση των δομικών υλικών. Επιπλέον θεωρείται από τις πιο αξιόπιστες μεθόδους που χρησιμοποιούνται για εντοπισμό άμορφου υλικού σε ολική μέτρηση (bulk). Στη συγκεκριμένη διπλωματική εργασία παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της ποσοτικής ανάλυσης με τη μέθοδο Rietveld έξι δειγμάτων γκρι τσιμέντου και ενός δείγματος κλίνκερ λευκού τσιμέντου, τα οποία χορηγήθηκαν από τον όμιλο TITAN Α.Ε. σε διαφορετικές ημέρες παραγωγής και από διαφορετικά εργοστάσια (Καμάρι, Πάτρα και Θεσσαλονίκη). Ως εσωτερικό πρότυπο χρησιμοποιήθηκε το οξείδιο ψευδαργύρου ( $ZnO$ ) για να προσδιορισθεί το ποσοστό του άμορφου υλικού. Το μέγεθος των κόκκων των δειγμάτων καθώς και η χημική τους σύσταση προσδιορίστηκε με τη μέθοδο περίθλασης με λέιζερ (Laser diffraction) και με φασματοσκοπία ακτίνων-X φθορισμού (X-Ray fluorescence, XRF) αντίστοιχα.

Σύμφωνα με τις ολικές μετρήσεις PXRD και την αποτίμηση με τη μέθοδο Rietveld, τα δείγματα γκρι τσιμέντου αποτελούνται κυρίως από πυριτικό τριασβέστιο ( $C_3S$ , 54.4-61.4%) και αργιλοσιδηρικό τετρασβέστιο ( $C_4AF$ , 12.7-17.4%) με πυριτικό διασβέστιο ( $C_2S$ , 3.2-7.6%), και αργλικό τριασβέστιο ( $C_3A$ , 2.2-4.4%) ως δευτερεύουσες κρυσταλλικές φάσεις. Λόγω της πολύ μικρής συμμετοχής του Fe (0.19 wt%) στη χημική σύσταση του δείγματος, η τεχνική PXRD δεν ανίχνευσε το  $C_4AF$  στο δείγμα του λευκού κλίνκερ. Αντιθέτως, το εν λόγω δείγμα παρουσιάζει μικρότερο ποσοστό  $C_3S$  (50.6%) και μεγαλύτερο ποσοστό  $C_2S$  (14.6%) συγκριτικά με τα έξι δείγματα γκρι κλίνκερ. Τέλος, τα περισσότερα από τα δείγματα κλίνκερ παρουσιάζουν μικρές ποσότητες ασβέστου (0-4.5%), περίκλαστου (0-2%) και πορτλαντίτη (0.82-4.5%). Το ποσοστό της συμμετοχής του άμορφου υλικού στα έξι δείγματα κλίνκερ γκρι τσιμέντου κυμαίνεται μεταξύ 13.6 και 20.2%. Τα ποσοστά αυτά

αποδεικνύουν την ελεγχόμενη σύσταση των πρώτων υλών καθώς και των συνθηκών έψησης. Αντιθέτως, στο δείγμα του λευκού κλίνκερ το ποσοστό του άμορφου υλικού είναι συγκριτικά αυξημένο (27.6%).

Ο μέσος όρος του μεγέθους των κόκκων στο γκρι κλίνκερ κυμαίνεται από 10 έως 16.5  $\mu\text{m}$ , ενώ αυτών του λευκού στα 15.4 $\mu\text{m}$ . Η χρήση των εξισώσεων του Bogue, για τα γκρι κλίνκερ χαρακτηρίζεται από τα μεγαλύτερα ποσοστά στις τέσσερις κύριες ορυκτολογικές φάσεις, καθώς δε συμπεριλαμβάνει τα ποσοστά άμορφου υλικού στο δείγμα. Η εξίσωση του Bogue για το λευκό δείγμα παρουσίασε μεγαλύτερα ποσοστά στις φάσεις  $\text{C}_3\text{S}$  και  $\text{C}_3\text{A}$ , και χαμηλότερα ποσοστά  $\text{C}_2\text{S}$  σε σχέση με την μέθοδο Rietveld.

Τα αποτελέσματα της έρευνας υποδηλώνουν ότι ο προσδιορισμός του ποσοστού του άμορφου υλικού είναι σημαντικός για τη λεπτομερή ανάλυση του κλίνκερ τσιμέντου, γεγονός που καθιστά τη μέθοδο Rietveld ένα πολύ χρήσιμο εργαλείο στη διαδικασία αυτή.

**Λέξεις Κλειδιά:** Τσιμέντο τύπου Portland, Μέθοδος Rietveld, Άμορφο Υλικό, Εσωτερικό πρότυπο, Εξίσωση Bogue.

## ABSTRACT

The presence of amorphous or poorly crystalline phases in Portland clinker and cements is usually overlooked when studying their phase composition. This is largely due to the difficulty in determining amorphous content by conventional Powder X-Ray Diffraction (XRD) methods. The quantification of amorphous matter in industrial rock is important for the thorough characterization of the raw materials and assist to interpret their reactivity.

The Rietveld method allows a precise quantitative phase analysis of mortars and building materials, and it is considered among the most reliable methods used for quantification of amorphous matter. In this thesis, the results of quantitative analyses with the usage of the Rietveld refinement of a series of six grey and one white Portland cement clinkers are presented. The clinkers were supplied by TITAN Cement Co., corresponding to industrial products of different production days and different cement plants (Kamari, Patra and Thessaloniki). Zinc Oxide (ZnO) was used as the internal standard to determine the amorphous matter content. The particle size analysis and the cement composition of the clinker were determined by laser diffraction analysis and X-Ray fluorescence (XRF) spectroscopy, respectively.

The grey clinkers consist mainly of tricalcium silicate ( $C_3S$ , 54.4-61.4%) and calcium aluminate ferrite ( $C_4AF$ , 12.7-17.4%), along with dicalcium silicate ( $C_2S$ , 3.2-7.6%) and tricalcium aluminate ( $C_3A$ , 2.2-4.4%) being secondary crystalline phases.  $C_4AF$  is not detectable by PXRD in the white clinker sample. This might be attributed to the significant low Fe content (0.19 wt%) in the studied sample, while the latter has lower amounts of  $C_3S$  (50.5%) and  $C_2S$  (14.6%) than its grey counterparts. Finally, most samples contain traces of lime (0-4.5%), periclase (0-2%) and portlandite (0.82-4.5%). The six grey clinkers samples have a relatively constant amorphous matter content (13.6-20.2%), suggesting relatively controlled composition of the blend and constant firing conditions. By contrast, the white clinker sample has a considerably higher amorphous content (27.6%).

Without the application of the Rietveld method, there is not clear evidence for the presence of amorphous matter. The mean particle size of the grey clinkers varied between 10-16.5  $\mu m$ , were that of the white clinker was 15.4  $\mu m$ . The theoretical Bogue composition of grey



clinkers in characterized by higher contents of the four main crystalline phases, because it does not take into consideration amorphous matter. The Bogue composition of the white clinker yielded higher  $C_3S$  and  $C_3A$  contents but lower  $C_2S$  content than Rietveld. These results strongly suggest that the determination of amorphous matter is necessary for accurate analysis of cement clinkers, rendering the use of Rietveld analysis a valuable tool in this aspect.

**Key Words:** Portland cement clinker, Amorphous content, Rietveld refinement, internal standard, Bogue Composition

## ΠΙΝΑΚΑΣ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΩΝ

<b>ΠΡΟΛΟΓΟΣ &amp; ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ</b> .....	<b>iv</b>
<b>ΠΕΡΙΛΗΨΗ</b> .....	<b>vi</b>
<b>ABSTRACT</b> .....	<b>viii</b>
<b>ΠΙΝΑΚΑΣ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΩΝ</b> .....	<b>x</b>
<b>ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΣΧΗΜΑΤΩΝ</b> .....	<b>xi</b>
<b>ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ</b> .....	<b>xiv</b>
<b>Κεφάλαιο 1<sup>ο</sup>: Θεωρητικό Μέρος</b> .....	<b>1</b>
1.1 Τσιμέντο και Κλίνκερ Τσιμέντου.....	1
1.1.1. Εισαγωγή .....	1
1.1.2. Πρότυπα και Κανονισμοί .....	3
1.1.3. Είδη Τσιμέντου .....	4
1.1.4. Στάδια Παραγωγής Κλίνκερ και Τσιμέντου.....	7
1.2 Υπολογισμοί και Χημεία Τσιμέντου .....	13
1.2.1. Συμβολισμοί στην Χημεία Τσιμέντου .....	13
1.2.2. Σχηματισμός Ορυκτολογικών Φάσεων του Κλίνκερ κατά την Έγνηση .....	14
1.2.3. Εξισώσεις του Bogue .....	15
1.2.4. Υπολογισμός LSF, SR και AR .....	17
<b>Κεφάλαιο 2<sup>ο</sup>: Ορυκτολογικοί μέθοδοι προσδιορισμού</b> .....	<b>19</b>
2.1 Ορυκτολογική ανάλυση με περιθλασιμετρία κόνεως ακτίνων-X (PXRD) .....	19
2.2 Προσδιορισμός του Άμορφου υλικού .....	21
2.3 Ποιοτική και Ποσοτική Ανάλυση .....	22
2.4 Μέθοδος Rietveld .....	22

2.5 Μέθοδος ποσοτικής ανάλυσης με προσθήκη εσωτερικού προτύπου (Standard addition Method) .....	24
2.6 Ποσοτική ανάλυση με την μέθοδο Rietveld .....	25
<b>Κεφάλαιο 3<sup>ο</sup>: Πειραματικό Μέρος .....</b>	<b>27</b>
3.1 Προετοιμασία Δειγμάτων .....	27
3.1.1. Προετοιμασία δειγμάτων για χημική ανάλυση με φασματοσκοπία ακτίνων-X φθορισμού (XRF) .....	28
3.1.2. Προετοιμασία δειγμάτων για ποιοτική και ποσοτική ανάλυση με και χωρίς την χρήση εσωτερικού προτύπου με περιθλασιμετρία κόνεως ακτίνων-X (PXRD).....	28
3.2 Επεξεργασία Δεδομένων.....	29
3.3 Αποτελέσματα Επεξεργασίας.....	30
3.3.1. Αποτελέσματα ποσοτικής ανάλυσης χωρίς εσωτερικό πρότυπο με περιθλασιμετρία κόνεως ακτίνων-X (PXRD).....	30
3.3.2. Αποτελέσματα ποσοτικής ανάλυσης με χρήση εσωτερικού προτύπου .....	40
3.3.3. Αποτελέσματα χημικής ανάλυσης με φασματοσκοπία ακτίνων-X φθορισμού (X-Ray Fluorescence, XRF) .....	43
3.3.4. Αποτελέσματα Εξισώσεων Bogue.....	43
3.3.5. Σύγκριση Αποτελεσμάτων .....	45
<b>Κεφάλαιο 4<sup>ο</sup>: Συμπεράσματα.....</b>	<b>52</b>
<b>Παράρτημα.....</b>	<b>54</b>
<b>Βιβλιογραφία.....</b>	<b>72</b>
 <b>ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΣΧΗΜΑΤΩΝ</b>	
<b>Κεφάλαιο 1<sup>ο</sup>: Θεωρητικό Μέρος.....</b>	<b>1</b>
1.1 Τσιμέντο και Κλίνκερ Τσιμέντου.....	1

Σχήμα 1.1: Πρώτες ύλες, ενδιάμεσα προϊόντα και τελικό προϊόν στη διεργασία παραγωγής τσιμέντου .....	2
Σχήμα 1.2: Σφαιρίδια (Pellets) μεγέθους 10-25mm του κλίνκερ τσιμέντου .....	2
Σχήμα 1.3: Σιαγωνωτός Θραυστήρας.....	8
Σχήμα 1.4: Θραυστήρας με σφυριά.....	8
Σχήμα 1.5: Προθερμαντής και περιστροφική κάμιнос τσιμεντοβιομηχανίας .....	10
Σχήμα 1.6: Στάδια Παραγωγής Τσιμέντου .....	11
1.2 Υπολογισμοί και Χημεία Τσιμέντου .....	13
Σχήμα 1.7: Διάγραμμα φάσεων που απεικονίζει τις διάφορες φάσεις κατά τον σχηματισμό κλίνκερ τσιμέντου τύπου Portland .....	15
<b>Κεφάλαιο 2<sup>ο</sup>: Ορυκτολογικοί μέθοδοι προσδιορισμού .....</b>	<b>19</b>
2.1 Ορυκτολογική ανάλυση με περιθλασιμετρία κόνεως ακτίνων-X (PXRD) .....	19
Σχήμα 2.1: Σχηματική απεικόνιση περίθλασης ακτινοβολίας ακτίνων-X .....	20
Σχήμα 2.2: Περιθλασίμετρο ακτίνων-X(XRD) τύπου D8-Advance της Brucker AXS .....	20
2.2 Προσδιορισμός του Άμορφου υλικού .....	21
Σχήμα 2.3: Ακτινογράφιμα χωρίς εσωτερικό πρότυπο, που δεν παρουσιάζει το άμορφο υλικό. Το άμορφο υλικό ενισχύει την ένταση στο υπόβαθρο.....	21
2.3 Ποιοτική και Ποσοτική Ανάλυση .....	22
2.4 Μέθοδος Rietveld .....	22
Σχήμα 2.4: Φαινόμενο επικάλυψης φάσεων το οποίο επιλύει η μέθοδος Rietveld .....	23
2.5 Μέθοδος ποσοτικής ανάλυσης με προσθήκη εσωτερικού προτύπου (Standard addition method).....	24
2.6 Ποσοτική ανάλυση με την μέθοδο Rietveld .....	25
<b>Κεφάλαιο 3<sup>ο</sup>: Πειραματικό Μέρος .....</b>	<b>27</b>
3.1 Προετοιμασία Δειγμάτων .....	27

3.2 Επεξεργασία Δεδομένων.....	29
3.3 Αποτελέσματα Επεξεργασίας.....	30
Σχήμα 3.1: Ακτινοδιάγραμμα περιθλασιμετρίας κόνεως ακτίνων-X (XRD) για το δείγμα Clinker PK2 14/10/2019 (Kamari Plant) .....	33
Σχήμα 3.2: Ακτινοδιάγραμμα περιθλασιμετρίας κόνεως ακτίνων-X (XRD) για το δείγμα Clinker PK1 21/10/2019 (Kamari Plant) .....	34
Σχήμα 3.3: Ακτινοδιάγραμμα περιθλασιμετρίας κόνεως ακτίνων-X (XRD) για το δείγμα Clinker 25/10/2019 (Kamari Plant) .....	35
Σχήμα 3.4: Ακτινοδιάγραμμα περιθλασιμετρίας κόνεως ακτίνων-X (XRD) για το δείγμα Clinker PK1 29/10/2019 (Kamari Plant) .....	36
Σχήμα 3.5: Ακτινοδιάγραμμα περιθλασιμετρίας κόνεως ακτίνων-X (XRD) για το δείγμα Patras Cement Plant.....	37
Σχήμα 3.6: Ακτινοδιάγραμμα περιθλασιμετρίας κόνεως ακτίνων-X (XRD) για το δείγμα Thessaloniki Cement Plant .....	38
Σχήμα 3.7: Ακτινοδιάγραμμα περιθλασιμετρίας κόνεως ακτίνων-X (XRD) για το δείγμα White Clinker .....	39
Σχήμα 3.8: Σύγκριση αποτελεσμάτων ορυκτολογικής σύστασης δείγματος Clinker PK2 14/10/2019 (Kamari Plant).....	48
Σχήμα 3.9: Σύγκριση αποτελεσμάτων ορυκτολογικής σύστασης δείγματος Clinker PK1 21/10/2019 (Kamari Plant).....	48
Σχήμα 3.10: Σύγκριση αποτελεσμάτων ορυκτολογικής σύστασης δείγματος Clinker 25/10/2019 (Kamari Plant).....	49
Σχήμα 3.11: Σύγκριση αποτελεσμάτων ορυκτολογικής σύστασης δείγματος Clinker PK1 29/10/2019 (Kamari Plant).....	49
Σχήμα 3.12: Σύγκριση αποτελεσμάτων ορυκτολογικής σύστασης δείγματος Patras Cement Plant. ....	50
Σχήμα 3.13: Σύγκριση αποτελεσμάτων ορυκτολογικής σύστασης δείγματος Thessaloniki Cement Plant.....	50

Σχήμα 3.14: Σύγκριση αποτελεσμάτων ορυκτολογικής σύστασης δείγματος White Clinker .....	51
---	----

## ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ

<b>Κεφάλαιο 1<sup>ο</sup>: Θεωρητικό Μέρος.....</b>	<b>1</b>
1.1 Τσιμέντο και Κλίνκερ Τσιμέντου.....	1
Πίνακας 1.1: Βασικοί τύποι τσιμέντου .....	5
Πίνακας 1.2: Αναλυτικός πίνακας των τύπων τσιμέντου που κυκλοφορούν στην Ευρωπαϊκή Ένωση και στις χώρες που ακολουθούν τα πρότυπα CEN .....	6
1.2 Υπολογισμοί και Χημεία Τσιμέντου .....	13
Πίνακας 1.3: Συμβολισμοί οξειδίων στην χημεία τσιμέντου.....	13
Πίνακας 1.4: Συμβολισμοί φάσεων κλίνκερ στην χημεία τσιμέντου.....	14
<b>Κεφάλαιο 2<sup>ο</sup>: Ορυκτολογικοί μέθοδοι προσδιορισμού .....</b>	<b>19</b>
2.1 Ορυκτολογική ανάλυση με περιθλασιμετρία κόνεως ακτίνων-X (PXRD) .....	19
2.2 Προσδιορισμός του Άμορφου υλικού .....	21
2.3 Ποιοτική και Ποσοτική Ανάλυση .....	22
2.4 Μέθοδος Rietveld .....	22
2.5 Μέθοδος ποσοτικής ανάλυσης με προσθήκη εσωτερικού προτύπου (Standard addition Method) .....	24
2.6 Ποσοτική ανάλυση με την μέθοδο Rietveld .....	25
<b>Κεφάλαιο 3<sup>ο</sup>: Πειραματικό Μέρος .....</b>	<b>27</b>
3.1 Προετοιμασία Δειγμάτων .....	27
3.2 Επεξεργασία Δεδομένων.....	29
3.3 Αποτελέσματα Επεξεργασίας.....	30
Πίνακας 3.1: Αποτελέσματα ποσοτικής ανάλυσης χωρίς εσωτερικό πρότυπο των δειγμάτων κλίνκερ με περιθλασιμετρία κόνεως ακτίνων-X .....	31

Πίνακας 3.2: Αποτελέσματα ποσοτικής ανάλυσης με εσωτερικό πρότυπο ZnO .....	42
Πίνακας 3.3: Αποτελέσματα χημικής ανάλυσης δειγμάτων .....	43
Πίνακας 3.4: Αποτελέσματα χημικής ανάλυσης των δειγμάτων που χρησιμοποιούνται στις εξισώσεις Bogue.....	44
Πίνακας 3.5: Κανονικοποιημένα αποτελέσματα χημικής ανάλυσης των δειγμάτων που χρησιμοποιούνται στις εξισώσεις Bogue .....	44
Πίνακας 3.6: Ορυκτολογική σύσταση των δειγμάτων κλίνκερ με βάση τις εξισώσεις του Bogue.....	45
Πίνακας 3.7: Σύγκριση αποτελεσμάτων για την ορυκτολογική σύσταση των δειγμάτων από τις τρεις μεθόδους .....	47

## **ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1<sup>ο</sup>:ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ**

### **1.1 ΤΣΙΜΕΝΤΟ και ΚΛΙΝΚΕΡ ΤΣΙΜΕΝΤΟΥ**

#### **1.1.1 Εισαγωγή**

Συνδετική κονία ή ύλη ονομάζεται κάθε υλικό το οποίο αφού υποστεί κατάλληλη προεργασία μπορεί να γίνει πλαστικό, να εκδηλώσει συγκολλητικές ιδιότητες και να μετατραπεί σταδιακά σε στερεό μέχρι να σχηματιστεί σκληρή και συμπαγής μάζα. Οι περισσότερες κονίες γίνονται πλαστικές και εμφανίζουν συγκολλητικές ιδιότητες όταν αναμιχθούν με νερό.

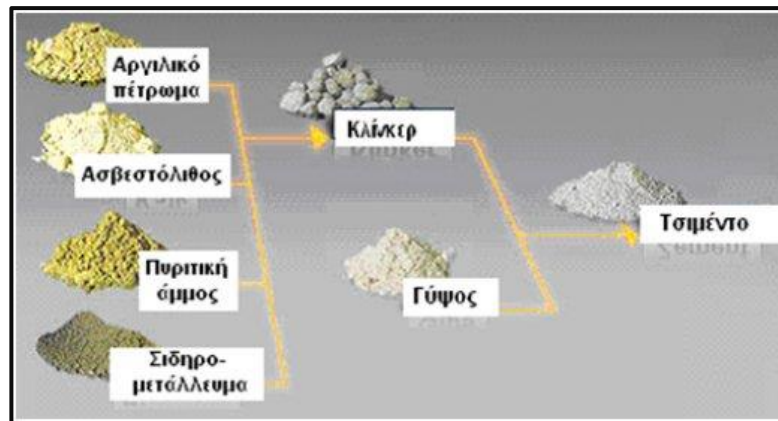
Το τσιμέντο είναι μια λεπτόκοκκη υδραυλική κονία, δηλαδή ένα λεπτότατα αλεσμένο ανόργανο υλικό το οποίο όταν αναμιχθεί με το νερό σχηματίζει μία πάστα που λόγω των αντιδράσεων ενυδάτωσης πήζει και σκληρύνεται αποκτώντας έτσι την ικανότητα να διατηρεί τις αντοχές της και τη σταθερότητα της. Το τσιμέντο όταν αναμιχθεί με νερό στερεοποιείται τόσο στον αέρα όσο και μέσα στο νερό. Το στερεοποιημένο τσιμέντο δεν διαλύεται μέσα στο νερό. Είναι αναγκαίο να διατηρεί σταθερό τον όγκο του και να έχει μία συγκεκριμένη αντοχή σε θλίψη για 28 ημέρες μετά την παρασκευή του. Η μεγάλη του αντοχή σε θλίψη το ξεχωρίζει από τις άλλες υδραυλικές κονίες. (Τσακαλάκης, 2010)

Στη σύγχρονη εποχή, το τσιμέντο αποτελεί το ευρύτερα χρησιμοποιούμενο υλικό στη δομική βιομηχανία. Έχει τη μορφή λεπτόκοκκης σκόνης, η οποία αποτελείται κατά 90% από οξείδια ασβεστίου, πυριτίου, αργίλιου και σιδήρου, καθώς και από μικρές ποσότητες γύψου και αλάτων μαγνησίου, καλίου κ.λ.π. Χρησιμοποιείται ως συνδετικό υλικό κατά την παρασκευή σκυροδέματος και κονιαμάτων<sup>1</sup>.

Υπάρχουν διάφορα είδη τσιμέντου είδη (τύποι τσιμέντων), με συνηθέστερο αυτό που καλείται κοινό τσιμέντο Portland (OPC, Ordinary Portland Cement). Το κοινό τσιμέντο Portland, είναι ένα γκρίζο λεπτομερές υλικό, που προκύπτει από τη λειοτρίβηση του τελικού προϊόντος της παραγωγικής διαδικασίας σε μία τσιμεντοβιομηχανία, που ονομάζεται κλίνκερ, σε συνάλεση με διαφορετικά ποσοστά γύψου.

<sup>1</sup> Τα κονιάματα είναι μείγματα τσιμέντου, άμμου και νερού, τα οποία μπορούν να συμπληρώνονται με πρόσθετα, προσμίξεις και χρωστικές ουσίες, αλλά δεν περιέχουν αδρανή, όπως το σκυρόδεμα. Τα κονιάματα χρησιμοποιούνται για κόλληση, για επένδυση και για μια σειρά άλλων σκοπών, όπως αρμολόγηση, σοβάτισμα, μόνωση, στεγάνωση, κ.λ.π.

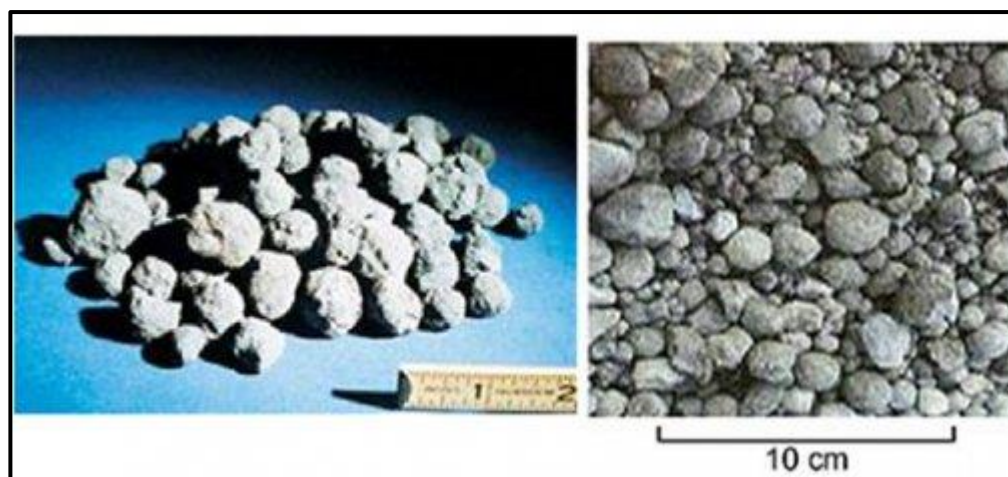




**Σχήμα 1.1:** Πρώτες ύλες, ενδιάμεσα προϊόντα και τελικό προϊόν στη διεργασία παραγωγής τσιμέντου

Η πρώτη ύλη για την παραγωγή τσιμέντου, είναι ένα μείγμα που αποτελείται κυρίως από ασβεστόλιθο και άργιλο με αναλογία περίπου 75% ασβεστόλιθο ( $\text{CaCO}_3$ ) και 25% άργιλο, που λέγεται φαρίνα. Η άργιλος αυτή περιέχει οξείδιο του αργιλίου ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), οξείδιο του πυριτίου ( $\text{SiO}_2$ ), οξείδιο του σιδήρου ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) και νερό  $\text{H}_2\text{O}$ . Το μείγμα αυτό μπορεί να περιέχει επίσης μικρές ποσότητες χαλαζιακών πετρωμάτων, σιδηρομεταλλευμάτων, βωξίτη κ.α (Wendehorst, 1981).

Μετά από την ξήρανση και την άλεση, το λεπτόκοκκο και ομοιογενές μείγμα άμμου ψήνεται σε θερμοκρασία  $\sim 1450^\circ\text{C}$ , μέχρι να σχηματιστεί ένα υλικό γκριζοπράσινου χρώματος σε μορφή σφαιριδίων με διάμετρο 10-25mm. Το υλικό αυτό, το οποίο παρουσιάζει υαλώδη επιφανειακή επίτηξη, είναι διεθνώς γνωστό ως **κλίνκερ** τσιμέντου (Τσακαλάκης, 2010).



**Σχήμα 1.2:** Σφαιρίδια (Pellets) μεγέθους 10-25mm του κλίνκερ τσιμέντου

### 1.1.2 Πρότυπα και Κανονισμοί

Σύμφωνα με την απόφαση της Ευρωπαϊκής Ένωσης, από την 1<sup>η</sup> Απριλίου του 2001 τα τσιμέντα που κατασκευάζονται και πωλούνται σε όλες τις χώρες κράτη μέλη της ένωσης πρέπει να είναι πιστοποιημένα, να συμμορφώνονται με τα Ευρωπαϊκά πρότυπα και να φέρουν τη σήμανση CE.

Τα Ευρωπαϊκά πρότυπα που είναι σε ισχύει από τις 01/04/2001 είναι τα εξής:

- **EN 197-1: Τσιμέντο μέρος 1<sup>ο</sup>:** «Σύνθεση, προδιαγραφές και κριτήρια συμμόρφωσης για κοινά τσιμέντα»
- **EN 197-2: Τσιμέντο μέρος 2<sup>ο</sup>:** «Αξιολόγηση συμμόρφωσης»

Τα πρότυπα αυτά έχουν υιοθετηθεί και εφαρμόζονται στην Ελλάδα ως Ελληνικά πρότυπα από τον Ελληνικό Οργανισμό Τυποποίησης (ΕΛΟΤ). Είναι δε γνωστά ως ΕΛΟΤ EN 197-1 και ΕΛΟΤ EN 197-2 και κυκλοφορούν από τον Οκτώβριο του 2000. Τα πρότυπα αυτά όμως τέθηκαν σε ισχύ με υπουργική απόφαση (ΦΕΚ 917/Β /17.07.01), η οποία προέβλεπε μεταβατική περίοδο μέχρι τις 31 Δεκεμβρίου 2001 για την εναρμόνιση του κατασκευαστικού κλάδου με αυτά.

Το τσιμέντο, όπως και τα άλλα δομικά υλικά, ως υλικό που διέπεται από την Ευρωπαϊκή οδηγία CPD 89/106, λόγω της σπουδαιότητάς του για την ασφάλεια των δομικών κατασκευών, θα πρέπει να πληροί ορισμένες ελάχιστες απαιτήσεις, όσον αφορά στις ιδιότητες και στη σταθερότητα της ποιότητας παραγωγής του. Για τους παραπάνω λόγους η ποιότητα του τσιμέντου, σε αντίθεση με άλλα υλικά, ελέγχεται και πιστοποιείται με το αυστηρότερο σύστημα αξιολόγησης συμμόρφωσης από αναγνωρισμένο φορέα πιστοποίησης, με ανεξάρτητη εξωτερική δειγματοληψία (Τσακαλάκης, 2010).

Κατά τη σύνταξη των παραπάνω προτύπων συμπεριλήφθηκαν και κωδικοποιήθηκαν όλα τα κοινής αποδοχής και ευρείας χρήσης τσιμέντα, που παράγονται στις χώρες μέλη της Ε.Ε., με στόχο τη δημιουργία κοινής ορολογίας για όλους.

Οποιοδήποτε τσιμέντο ικανοποιεί τις προδιαγραφές του προτύπου EN 197-1, λαμβάνει την ονομασία “CEM” και θα πρέπει, όταν αναμειχθεί στις κατάλληλες αναλογίες με αδρανή υλικά και νερό, να είναι ικανό να παράγει σκυρόδεμα ή κονίαμα, διατηρώντας την

εργασιμότητα του για επαρκές χρονικό διάστημα, να επιτυγχάνει συγκεκριμένα επίπεδα αντοχών μετά από καθορισμένες περιόδους ενώ παράλληλα να εμφανίζει σταθερότητα όγκου σε βάθος χρόνου.

### **1.1.3 Είδη Τσιμέντου**

Σύμφωνα με υπουργική απόφαση (ΦΕΚ 308/Β'/02.03.15), οι τύποι του τσιμέντου που παρασκευάζονται σε κάθε χώρα εξαρτώνται από τις διαθέσιμες πρώτες ύλες, καθώς και από τη ζήτηση καθενός από αυτούς και περιλαμβάνουν το κοινό τσιμέντο Portland, τα τσιμέντα με ποζολάνη, με ιπτάμενη τέφρα (πυριτική ή ασβεστική), με σκωρία υψικαμίνου, με πυριτική παιπάλη, με ασβεστόλιθο κλπ. Όπως είναι ευνόητο, δεν κυκλοφορούν όλοι οι τύποι τσιμέντου σε όλες τις χώρες. Όπως προαναφέρθηκε όμως, όλα τα τσιμέντα που παρασκευάζονται και πωλούνται στην Ευρωπαϊκή Ένωση πρέπει να ικανοποιούν τις προδιαγραφές του προτύπου EN 197-1.

Από τα διάφορα είδη τσιμέντου που υπάρχουν, το συνηθέστερο είναι το κοινό τσιμέντο Portland (OPC, Ordinary Portland Cement). Το τσιμέντο τύπου Portland κατέχει την πρώτη θέση στη γενική παραγωγή τσιμέντου. Στις περισσότερες περιπτώσεις παρασκευής τσιμέντου Portland, ορισμένα προϊόντα μπορεί να έχουν ελαφρώς διαφορετικά χαρακτηριστικά. Τα χαρακτηριστικά αυτά περιλαμβάνουν την ταχύτητα σκλήρυνσης, την ολική ελκυσόμενη θερμότητα κατά την ενυδάτωση και την αντίσταση του σκληρυμένου τσιμέντου στην προσβολή από διαλύματα θεικών και επηρεάζονται από την αναλογία και συντελεστές όπως η λεπτότητα της φαρίνας.

Προβλέπονται συνολικά 27 τύποι τσιμέντων, τα οποία δεν παράγονται και δεν κυκλοφορούν κατ' ανάγκη σε κάθε χώρα μέλος της ΕΕ. Το πρότυπο EN 197-1 προδιαγράφει σε γενική μορφή τους εξής τύπους τσιμέντου:

**Πίνακας 1.1:**Βασικοί τύποι τσιμέντου

Τύπος	Περιγραφή
CEM I	Τσιμέντο Πόρτλαντ
CEM II	Σύνθετο Τσιμέντο Πόρτλαντ
CEM III	Σκωριοτσιμέντο
CEM IV	Ποζολανικό Τσιμέντο
CEM V	Σύνθετο Τσιμέντο

Το είδος και το ποσοστό των συστατικών του τσιμέντου, τα οποία χρησιμοποιούνται για την παραγωγή του, καθορίζουν τους τύπους και τα 27 προϊόντα τσιμέντου, καθώς και οι 6 κατηγορίες αντοχών αναφέρονται στον **Πίνακα 1.2**, όπως παρουσιάζονται στο ευρωπαϊκό πρότυπο EN-197-1.

**Πίνακας 1.2:** Αναλυτικός πίνακας των τύπων τσιμέντου που κυκλοφορούν στην Ευρωπαϊκή Ένωση και στις χώρες που ακολουθούν τα πρότυπα CEN (EN 197-1)

Κύριοι τύποι	Ονομασία των 27 προϊόντων ( τύποι κοινών τσιμέντων)		Σύνθεση ( επι της % κατά μάζα ) α)										Δευτερεύοντα  συστατικά	
			Κύρια συστατικά											
			Κλίνκερ	Σκωρία υψικα- μίνου	Πυριτική παιπάλη β)	Ποζολάνη		Ιπτάμενες τέφρες		Ψημένος σχιστόλιθος	Ασβεστό- λιθος			
			K	S	D	P	Q	Πυρι- κή V	Ασβε- στούχος W	T	L	LL		
CEM I	Τσιμέντο Πόρτλαντ	CEM I	95-100	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0-5
CEM II	Τσιμέντο Πόρτλαντ με Σκωρία Υψικαμίνων	CEM II/A-S	80-94	6-20	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0-5
		CEM II/B-S	65-79	21-35	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0-5
		Τσιμέντο Πόρτλαντ με πυριτική παιπάλη	CEM II/A-D	90-94	—	6-10	—	—	—	—	—	—	—	0-5
	Τσιμέντο Πόρτλαντ 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 Πόρτλαντ 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 Πόρτλαντ με ψημένο σχιστόλιθο	CEM II/A-T	80-94	—	—	—	—	—	—	—	6-20	—	—	0-5
		CEM II/B-T	65-79	—	—	—	—	—	—	—	21-35	—	—	0-5
	Τσιμέντο Πόρτλαντ 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 Πόρτλαντ- σύνθετο γ)	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 γ)	CEM IV/A	65-89	-	<-----11-35----->					—	—	—	0-5	
		CEM IV/B	45-64	-	<-----36-55----->					—	—	—	0-5	
CEM V	Σύνθετο τσιμέντο γ)	CEM V/A	40-64	18-30	—	<-----18-30----->			—	—	—	—	0-5	
		CEM V/B	20-39	31-50	—	<-----31-50----->			—	—	—	—	0-5	
α) Οι τιμές του πίνακα αναφέρονται στο σύνολο των κυρίων και δευτερευόντων συστατικών β) Το ποσοστό της πυριτικής παιπάλης περιορίζεται στο 10% γ) Στα τσιμέντα Πόρτλαντ-σύνθετα CEM II/A-M και CEM II/B-M, στα ποζολανικά τσιμέντα CEM IV/A και CEM IV/B και στα σύνθετα τσιμέντα CEM V/A και CEM V/B τα κύρια συστατικά δέξι του κλίνκερ πρέπει να δηλώνονται στην ονομασία του τσιμέντου (για παράδειγμα βλέπε κεφάλαιο 8).														

#### 1.1.4 Στάδια Παραγωγής Κλίνκερ και Τσιμέντου

Το πρώτο και από τα πιο σημαντικά στάδια της παραγωγής τσιμέντου είναι η **λατόμευση των πρώτων υλών**. Για να γίνει σωστή επιλογή του μετώπου στα λατομεία διενεργούνται γεωτρήσεις όπου λαμβάνονται δείγματα για τον ποιοτικό έλεγχο των υλικών. Ο ποιοτικός έλεγχος περιλαμβάνει τον έλεγχο τόσο των υλικών όσο και του πετρώματος από το οποίο προέρχονται. Τα κύρια υλικά για την παραγωγή κλίνκερ όπως προαναφέρθηκε είναι ο ασβεστόλιθος, και ο άργιλος. Οι υπόλοιπες πρώτες ύλες οι οποίες συμπληρώνουν το κλίνκερ (χαλαζιακές πρώτες ύλες, σιδηρομετάλλευμα, βωξίτης κ.α.) στις περισσότερες περιπτώσεις αγοράζονται από άλλα λατομεία και μεταλλεία (Τσακαλάκης, 2010).

Η εξόρυξη του ασβεστόλιθου λόγω της σκληρότητας του πετρώματος (περίπου 3,5 στην κλίμακα Mohs) γίνεται με τη χρήση εκρηκτικών υλών (όπως ζελατινώδη εκρηκτικά, κονιώδη σε σχήμα φυσιγγίου και εκρηκτικά με νιτρικό αμμώνιο), ώστε να επιτευχθεί η θραύση των πετρωμάτων. Αντιθέτως, οι άργιλοι είναι φυσικά υλικά που αποτελούνται κυρίως από πολύ λεπτόκοκκα ορυκτά, με συνέπεια η εξόρυξη τους να λαμβάνει χώρα με χρήση εκσκαφέα. Τα λατομεία των πρώτων υλών είναι ανοιχτού υπαίθριου μετώπου.

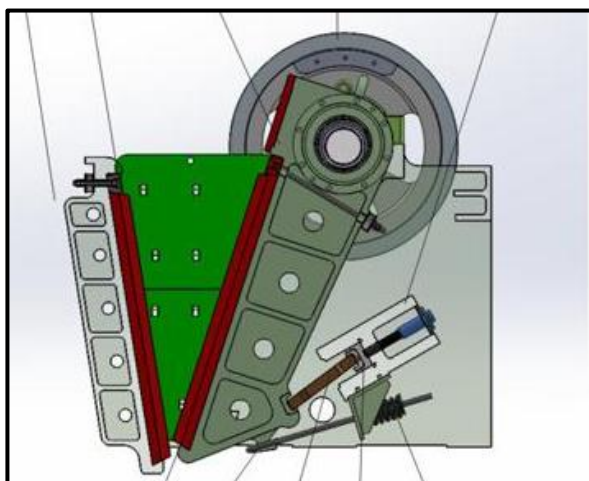
Το δεύτερο στάδιο παραγωγής είναι η **θραύση των πρώτων υλών**. Τόσο για τον ασβεστόλιθο όσο και για την άργιλο μετά τη λατόμευση του πετρώματος από το μητρικό πέτρωμα, ακολουθεί η θραύση της πρώτης ύλης. Όπως και στην λατόμευση έτσι και στην διαδικασία της μείωσης του μεγέθους οι δύο κύριες πρώτες ύλες του κλίνκερ ακολουθούν διαφορετική επεξεργασία (Hewlett, 1998).

Για τον ασβεστόλιθο, μετά τη διάτρηση και την ανατίναξή του επιλέγεται το κατάλληλο υλικό, δηλαδή το υλικό που δεν περιέχει προσμείξεις. Στο επιλεγμένο υλικό μειώνεται το αρχικό μέγεθος των μεγάλων ογκόλιθων, στο χώρο του λατομείου, με τη χρήση του δομικού μηχανήματος «σφυρί». Στη συνέχεια το υλικό, του οποίου το μέγεθος είναι μικρότερο των 30 mm συνήθως, φορτώνεται στα φορητά με τη βοήθεια φορτωτή και μεταφέρεται στο θραυστήριο.

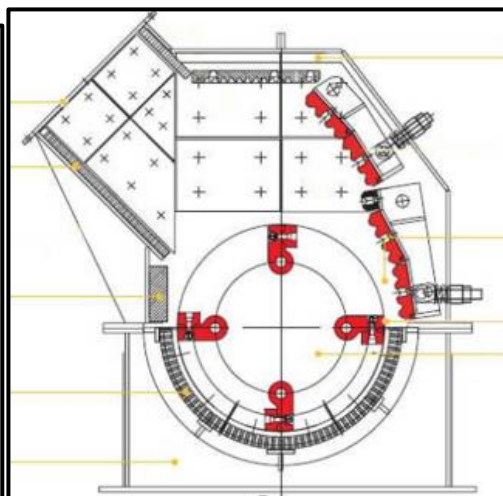
Όντας η άργιλος αρκετά μαλακή, και λιγότερο συμπαγής από τον ασβεστόλιθο, μεταφέρεται με φορητά απευθείας στον θραυστήρα χωρίς να χρειαστεί η παρέμβαση της υδραυλικής σφύρας.

Οι θραυστήρες που χρησιμοποιούνται για τη θραύση των υλικών διακρίνονται σε εκείνους που χρησιμοποιούνται για τη θραύση μέσω συμπίεσης (σιαγωνωτοί θραυστήρες, περιστροφικοί ή κωνικοί θραυστήρες με κυλίνδρους) και σε εκείνους που χρησιμοποιούν την κρούση (θραυστήρες με σφυριά).

Αξιοσημείωτο είναι ότι καθώς τα δύο αυτά υλικά –ασβεστόλιθος και άργιλος- αποτελούν το μεγαλύτερο ποσοστό πρώτων υλών για την παραγωγή του κλίνκερ, οι τσιμεντοβιομηχανίες τα εξορρύνουν, αποφεύγοντας να τα αγοράζουν. Επιπλέον τα λατομεία πρέπει να είναι σε κοντινή απόσταση από το εργοστάσιο παραγωγής, για να μην επιβαρύνεται το κόστος παρασκευής του κλίνκερ (Τσακαλάκης, 2010).



Σχήμα 1.3: Σιαγωνωτός θραυστήρας



Σχήμα 1.4: Θραυστήρας με σφυριά

Το τρίτο στάδιο παραγωγής περιλαμβάνει την **αποθήκευση και προ-ομοιογενοποίηση των πρώτων υλών**. Αφότου ολοκληρωθεί η θραύση των πρώτων υλών, είτε με φορτηγά, είτε πιο συνηθισμένα με τη χρήση ταινιών το υλικό μεταφέρεται σε κλειστούς χώρους. Για να γίνει σωστή έψηση και πυροσυσσώματωση των πρώτων υλών και να παραχθεί ομοιόμορφη ποιότητα κλίνκερ, είναι αναγκαίο η φαρίνα να έχει ομοιόμορφη χημική σύσταση. Για τον λόγο αυτό, πραγματοποιείται προ-ομοιογενοποίηση των πρώτων υλών πριν και μετά την άλεσή τους στους μύλους χόματος. Για να γίνει η διαδικασία της προ-ομοιογενοποίηση οι πρώτες ύλες χωρίζονται σε δύο μείγματα, το ένα υψηλής και το άλλο χαμηλής τιτλοδότησης σε ελευθέρα άσβεστο ( $\text{CaO}$ ).

Για κάθε ένα από τα δύο μείγματα δημιουργούνται δύο σωροί ώστε όταν η απόθεση γίνει από τον ένα σωρό, η απόληψη να γίνεται από τον άλλο. Υπάρχουν διάφοροι μέθοδοι που ακολουθούνται για τη δημιουργία του σωρού, την απόθεση και την απόληψη. Για παράδειγμα, με τη μέθοδο Windrow δημιουργούνται παράλληλες σειρές η μία δίπλα στην άλλη και πάνω σε προηγούμενες, ενώ με τη μέθοδο κωνικών κελυφών δημιουργούνται μικρότεροι σωροί στη σειρά. Σε αντίθεση με τη μέθοδο Chevron, σωρός δημιουργείται με στοιβάδες υλικού η μία πάνω στην άλλη. Συνεπώς, η προ-ομοιογενοποίηση των πρώτων υλών έχει καθοριστικό ρόλο στην ποιότητα του τελικού προϊόντος (Τσακαλάκης, 2010).

Το τέταρτο και το πέμπτο στάδιο παραγωγής του τσιμέντου είναι η **ξηράνση και η άλεση των πρώτων υλών και η προ-ομοιογενοποίηση της φαρίνας**. Μετά τη διαδικασία της προ-ομοιογενοποίησης το μείγμα μεταφέρεται σε οριζόντιους (ή κάθετους) σφαιρόμυλους. Η άλεση του υλικού πραγματοποιείται μέσα στους μύλους αυτούς, οι οποίοι έχουν ισχυρή μεταλλική θωράκιση. Το μείγμα αλέθεται μέσω της πίεσης που ασκείται από πολλές χαλύβδινες σφαίρες, οι οποίες αποτελούν τα αλεστικά σώματα και αθροιστικά ζυγίζουν αρκετούς τόνους. Η άλεση του υλικού επιτυγχάνεται με την περιστροφική κίνηση του μύλου.

Το μέγεθος των σφαιρών ποικίλει. Εξαιτίας της διαδικασίας της άλεσης μειώνεται το μέγεθός τους και δημιουργούνται με τον καιρό όλο και μικρότερες χαλύβδινες σφαίρες. Έτσι, οι τσιμεντοβιομηχανίες χρειάζεται να συμπληρώνουν μόνο τις σφαίρες με τη μεγαλύτερη αναγκαία διάμετρο. Ο μύλος χωρίζεται εσωτερικά σε δύο με τρία διαμερίσματα με διαφράγματα (κάποιες φορές περισσότερα, ανάλογα με το μέγεθος του μύλου), από ειδικές πλάκες που επιτρέπουν να περάσει το υλικό με το κατάλληλο μέγεθος από το ένα διαμέρισμα στο άλλο. Το λεπτόκοκκο τελικό προϊόν αποτελεί τη φαρίνα.

Μετά την τελευταία διαδικασία, ακολουθεί η τελική ομογενοποίηση της φαρίνας. Η διαδικασία αυτή πραγματοποιείται με τη χρήση ατμοσφαιρικού αέρα που εισέρχεται από τον πυθμένα του σιλό αναμείξεως. Ο αέρας περνάει μέσα από ειδικές πορώδεις κεραμικές πλάκες, δημιουργώντας έτσι ρεύμα και αναμειγνύοντας τη φαρίνα. Ο ρυθμός εξαγωγής της φαρίνας ελέγχεται από το δωμάτιο ελέγχου (control room) με τη χρήση ηλεκτρονικών συστημάτων (PC).





Σχήμα 1.5: Προθερμαντής και περιστροφική κάμινος τσιμεντοβιομηχανίας

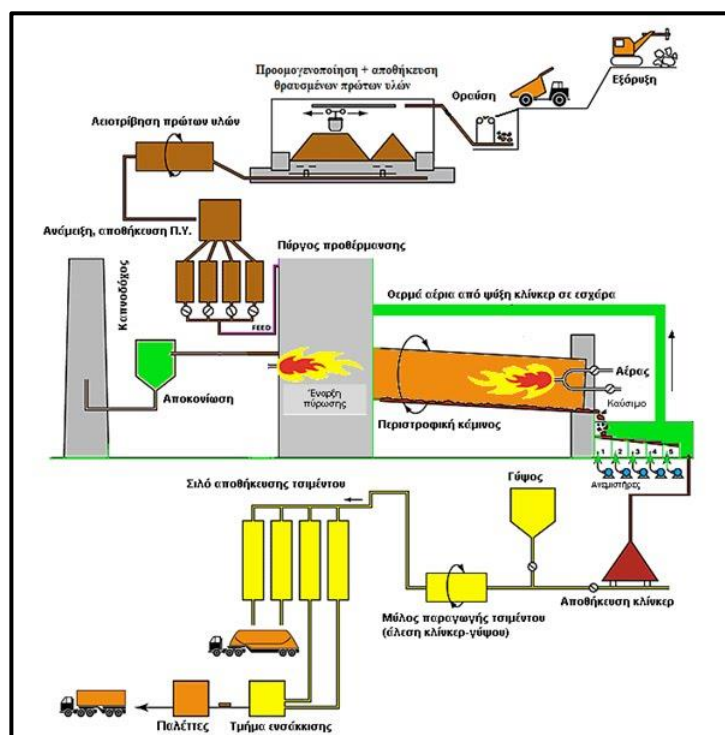
Το επόμενο στάδιο παραγωγής, και ένα από τα πιο κρίσιμα είναι η **έψηση του κλίνκερ**. Το στάδιο αυτό χωρίζεται σε τρεις διαφορετικές διεργασίες. Οι διεργασίες αυτές είναι αρχικά η προθέρμανση της φαρίνας, κατόπιν η έψηση και τέλος η ψύξη του κλίνκερ (Hewlett,1998).

1. Αρχικά η φαρίνα τροφοδοτεί τον προθερμαντή. Η τροφοδοσία είναι σταθερή και ρυθμιζόμενη από το δωμάτιο ελέγχου (control room). Ο προθερμαντής αποτελείται από κατακόρυφους κυκλώνες (συνήθως τέσσερεις), με πολύ συχνά τον κάθε κυκλώνα να αποτελεί ένα ολόκληρο όροφο στο κτήριο που αποτελεί τον προθερμαντή. Στο σημείο αυτό, η φαρίνα που θα οδεύσει προς τον κλίβανο υφίσταται προοδευτική θερμική κατεργασία μέχρι και τους 900 °C. Για να πραγματοποιηθεί η προθέρμανση του υλικού χρησιμοποιούνται –μέσω ανακύκλωσης- τα θερμά αέρια εξαγωγής του κλιβάνου, όπου μεταφέρονται στο σύστημα με αεραγωγούς. Πριν από κάθε κλίβανο υπάρχει ο δικός του προθερμαντής, τον οποίο τροφοδοτεί με θερμά αέρια.

2. Στη συνέχεια το υλικό αφού έχει φτάσει στην θερμοκρασία των 900 °C εισέρχεται στον κλίβανο. Οι περιστροφικοί κλίβανοι είναι κυλινδρικά μεταλλικά σώματα (συνήθως από χάλυβα), μεγάλου μήκους (έως και 150 m) και διαμέτρου (έως 5 m) και περιέχουν

εσωτερική επένδυση από μία στρώση πυρίμαχων τούβλων. Επιπλέον, οι κλίβανοι έχουν μία ελαφρώς καθοδική κλίση που, σε συνδυασμό με την αργή περιστροφή τους καταναγκάζουν το υλικό σε μία καθοδική πορεία προς τον ψυχραντήρα. Οι περιστροφικοί κλίβανοι λειτουργούν σε θερμοκρασίες που φτάνουν τους 1400-1500 °C, με αποτέλεσμα η φαρίνα να ανακρυσταλλώνεται και να δημιουργείται το κλίνκερ.

3. Τέλος, ακολουθεί η ψύξη του κλίνκερ. Το θερμό υλικό αφότου εξέλθει από τον κλίβανο οδηγείται στον ψυχραντήρα. Οι ψυχραντήρες αρκετά συχνά λειτουργούν με ανεμιστήρες, με τη χρήση ατμοσφαιρικού αέρα και με εσχάρας. Όταν το κλίνκερ εξέλθει από τον ψυχραντήρα έχει πλέον θερμοκρασία λιγότερη των 150 °C. Τα αέρια που χρησιμοποιούνται για την ψύξη του κλίνκερ οδηγούνται στον κλίβανο και στη συνέχεια στον προθερμαντή εξοικονομώντας έτσι ενέργεια.



Σχήμα 1.6: Στάδια Παραγωγής Τσιμέντου

Το τελευταίο στάδιο παραγωγής είναι η **άλεση και η αποθήκευση** του τσιμέντου. Αφότου το κλίνκερ έχει πλέον θερμοκρασία λιγότερη των 150 °C μεταφέρεται με ταινίες σε σιλό αποθήκευσης. Στη συνέχεια τροφοδοτεί τους μύλους τσιμέντου. Πέραν του κλίνκερ, οι

μύλοι τσιμέντου τροφοδοτούνται και με γύψο. Η γύψος αποτελεί απαραίτητο συστατικό για την παραγωγή τσιμέντου καθώς επιβραδύνει την πήξη του. Επιπλέον οι μύλοι τσιμέντου τροφοδοτούνται με ποζολανικά υλικά, ιπτάμενη τέφρα και σκωρία, ανάλογα του τύπου τσιμέντου που παρασκευάζεται.

Όπως οι μύλοι χώματος, έτσι και οι μύλοι τσιμέντου χωρίζονται εσωτερικά σε δύο με τρία διαμερίσματα με διαφράγματα, από ειδικές πλάκες που επιτρέπουν να περάσει το υλικό με το κατάλληλο μέγεθος από το ένα διαμέρισμα στο άλλο. Οι μύλοι τσιμέντου με τους μύλους χώματος έχουν επίσης κοινό χαρακτηριστικό τα αλεστικά τους μέσα. Επιπλέον οι μύλοι τσιμέντου μπορεί να είναι είτε κάθετοι, είτε οριζόντιοι. Το τελικό προϊόν που εξέρχεται από τους μύλους τσιμέντου αποθηκεύεται σε σιλό και είτε τοποθετείται σε σάκους είτε τροφοδοτεί απευθείας φορτηγά τσιμέντου (Τσακαλάκης, 2010).

## 1.2 ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΙ και ΧΗΜΕΙΑ ΤΣΙΜΕΝΤΟΥ

### 1.2.1 Συμβολισμοί στην Χημεία του Τσιμέντου

Στην χημεία του τσιμέντου για λόγους συντομίας τα οξείδια των φάσεων που συμμετέχουν στη σύσταση ενός κλίνκερ τσιμέντου συμβολίζονται με μόνο ένα γράμμα.

**Πίνακας 1.3:** Συμβολισμοί οξειδίων στην χημεία τσιμέντου (Τσακαλάκης, 2010)

Οξείδιο	Συμβολισμός
CaO	C
SiO <sub>2</sub>	S
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	A
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	F
MgO	M
K <sub>2</sub> O	K
Na <sub>2</sub> O	N
TiO <sub>2</sub>	T
H <sub>2</sub> O	H
CO <sub>2</sub>	$\bar{C}$
SO <sub>2</sub>	S
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	P

Όπως για τα οξείδια, το ίδιο ισχύει και για τις κύριες ορυκτολογικές φάσεις του κλίνκερ (Πίνακας 1.4).

**Πίνακας 1.4:** Συμβολισμοί φάσεων κλίνκερ στην χημεία τσιμέντου (Τσακαλάκης, 2010)

Συμβολισμός στην χημεία τσιμέντου	Χημική Φόρμουλα	Ονομασία	Ορυκτή φάση
$C_3S$	$3CaO \cdot SiO_2$	πυριτικό τριασβέστιο	Αλίτης
$C_2S$	$2CaO \cdot SiO_2$	πυριτικό διασβέστιο	Βελίτης
$C_3A$	$3CaO \cdot Al_2O_3$	αργλικό τριασβέστιο	Σελίτης
$C_4AF$	$4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3$	αργλοσιδηρικό τετρασβέστιο	Φερρίτης

### 1.2.2 Σχηματισμός Ορυκτολογικών Φάσεων του Κλίνκερ κατά την Έψηση

Κατά την παρασκευή κλίνκερ τσιμέντου τύπου Portland οι πρώτες ύλες αναμιγνύονται και θερμαίνονται σταδιακά μέχρι να φτάσουν σε θερμοκρασία  $\sim 1450^\circ C$ . Οι κύριες αντιδράσεις που πραγματοποιούνται χωρίζονται σε τρεις ομάδες ως εξής (Taylor, 1997):

- **Αντιδράσεις που πραγματοποιούνται σε θερμοκρασίες μικρότερες των  $1300^\circ C$ :**

Από τις αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα στις θερμοκρασίες αυτές οι πιο σημαντικές είναι:

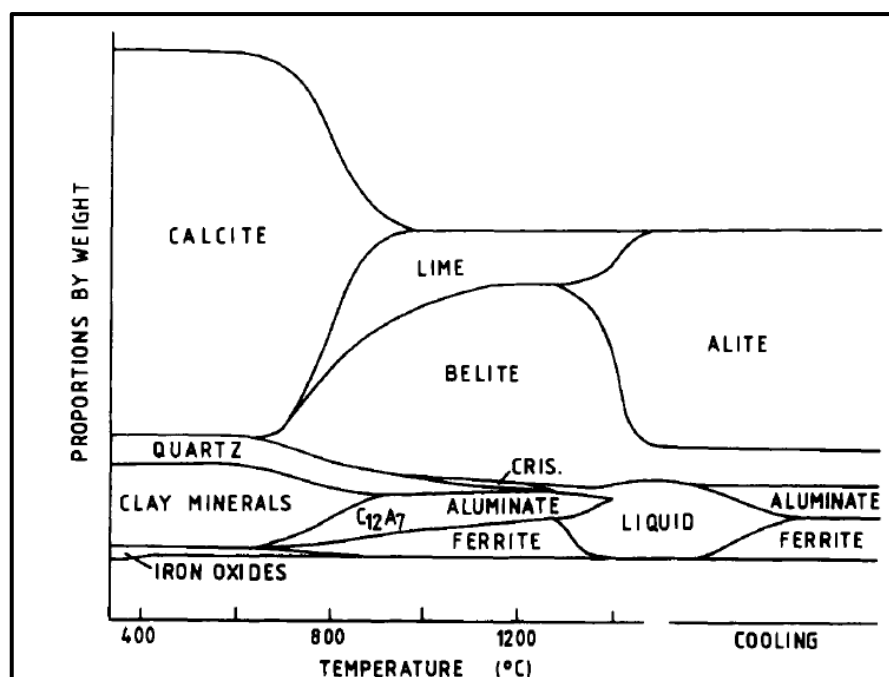
(α) Η αποσύνθεση του ασβεστόλιθου (γνωστή ως calcination) η οποία δημιουργεί ελεύθερη άσβεστο ( $CaO$ )

(β) Η αποσύνθεση των αργλικών πετρωμάτων

(γ) Η αντίδραση της ασβέστου των προϊόντων αποσύνθεσης των αργλικών πετρωμάτων και του χαλαζία για το σχηματισμό αργλοσιδηρικού τετρασβέστιου ( $C_4AF$ ), γνωστό και ως φερρίτης, αργλικού τριασβέστιου ( $C_3A$ ), γνωστό και ως σελίτης και πυριτικού διασβέστιου ( $C_2S$ ), γνωστό και ως βελίτης.

Σε αυτή την φάση επίσης οι πρώτες ύλες τήκονται σε σχετικά μικρό ποσοστό. Το ποσοστό του υλικού που βρίσκεται σε μορφή τήγματος όμως έχει πολύ σημαντικά αποτελέσματα στα επόμενα στάδια. Στο τέλος αυτού του σταδίου, οι κύριες φάσεις που επικρατούν είναι ο βελίτης ( $C_2S$ ), ο φερρίτης ( $C_4AF$ ), ο σελίτης ( $C_3A$ ) και η ελεύθερη άσβεστος ( $CaO$ ). Τα ποσοστά του σελίτη και του φερρίτη θα μειωθούν σημαντικά μέχρι να παραχθεί το τελικό αποτέλεσμα της έψησης.

- **Οι αντιδράσεις που πραγματοποιούνται σε θερμοκρασίες από 1300 έως 1450°C (clinkering):** Στις θερμοκρασίες αυτές δημιουργείται ένα τήγμα, που αποτελείται κυρίως από φερρίτη ( $C_4AF$ ), και σελίτη ( $C_3A$ ). Στους 1450 °C το 20-30% από το μείγμα βρίσκεται σε υγρή μορφή. Ένα μεγάλο ποσοστό του βελίτη ( $C_2S$ ), και σχεδόν όλο το ποσοστό της ελεύθερης άσβεστου ( $CaO$ ) αντιδράει με την παρουσία του τήγματος, σχηματίζοντας έτσι πυριτικό τριασβέστιο ( $C_3S$ ), γνωστό και ως αλίτης.
- **Οι αντιδράσεις που πραγματοποιούνται κατά την διάρκεια της ψύξης:** Το τήγμα σε αυτό το στάδιο κρυσταλλώνεται, σχηματίζοντας έτσι, στο μεγαλύτερο ποσοστό φερρίτη και σελίτη. Επιπλέον την ίδια στιγμή, πραγματοποιούνται πολυμορφικές μετατροπές του αλίτη και του βελίτη.



**Σχήμα 1.7:** Διάγραμμα φάσεων που απεικονίζει τις διάφορες φάσεις κατά τον σχηματισμό κλίνκερ τσιμέντου τύπου Portland.

### 1.2.3 Εξισώσεις του Bogue

Οι τσιμεντοβιομηχανίες χρησιμοποιούν διάφορες βασικές μεθόδους χαρακτηρισμού και αναλύσεις τεχνικές για το χημικό και ορυκτολογικό χαρακτηρισμό και τον ποιοτικό έλεγχο του κατάλληλου τύπου κλίνκερ που παράγουν καθώς και του τελικού προϊόντος, αυτού του τσιμέντου. Στις μεθόδους αυτές συμπεριλαμβάνονται ο εντοπισμός των ορυκτολογικών

φάσεων με οπτικό ή/και ηλεκτρονικό μικροσκόπιο και η χημική ανάλυση με φασματοσκοπία ακτίνων-X φθορισμού (X-Ray fluorescence / XRF), των οποίων τα αποτελέσματα χρησιμοποιούνται στις εξισώσεις του Bogue για να υπολογιστούν τα ποσοστά των φάσεων που υπάρχουν στο κλίνκερ. Ο εντοπισμός των φάσεων με χρήση οπτικού ή/και ηλεκτρονικού μικροσκοπίου απαιτεί πολύ χρόνο και δεξιότητα για να γίνει σωστά (Taylor, 1997).

Οι εξισώσεις του Bogue για να ισχύσουν χρησιμοποιούν έναν αριθμό παραδοχών και σε περίπτωση που αυτές δεν ισχύουν, είναι ανακριβείς και παρουσιάζουν σφάλματα. Οι παραδοχές που πρέπει να ισχύουν για να λειτουργήσουν σωστά οι εξισώσεις του Bogue είναι οι εξής:

- (1) Το περιεχόμενο ποσοστό σε  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  στο κλίνκερ, παρουσιάζεται μόνο στην ορυκτολογική φάση του φερρίτη ( $\text{C}_4\text{AF}$ ).
- (2) Το περιεχόμενο ποσοστό σε  $\text{Al}_2\text{O}_3$  περιέχεται μόνο στην ορυκτολογική φάση του σελίτη ( $\text{C}_3\text{A}$ ).
- (3) Στη σύσταση του κλίνκερ συμμετέχουν μόνο οι τέσσερις κύριες ορυκτολογικές φάσεις, που είναι ο αλίτης ( $\text{C}_3\text{S}$ ), ο βελίτης ( $\text{C}_2\text{S}$ ), ο φερρίτης ( $\text{C}_4\text{AF}$ ) και ο σελίτης ( $\text{C}_3\text{A}$ ).
- (4) Επιπλέον η μέθοδος αφαιρεί ποσότητες άσβεστου από τον σελίτη ( $\text{C}_3\text{A}$ ), τον φερρίτη ( $\text{C}_4\text{AF}$ ), και την ελεύθερη άσβεστο που υπάρχει στο κλίνκερ και τις προσθέτει στις φάσεις του αλίτη ( $\text{C}_3\text{S}$ ) και του βελίτη ( $\text{C}_2\text{S}$ ), που υπολογίζονται από δύο διαφορετικές εξισώσεις.

Οι ορυκτολογικές φάσεις που υπολογίζονται με τις εξισώσεις του Bogue είναι:

$$\bullet \quad \text{C}_3\text{S} = 4.0710 \bullet \text{CaO} - 7.6024 \bullet \text{SiO}_2 - 6.7187 \bullet \text{Al}_2\text{O}_3 - 1.4297 \bullet \text{Fe}_2\text{O}_3 \quad (1.1)$$

$$\bullet \quad \text{C}_2\text{S} = -3.0710 \bullet \text{CaO} + 8.6024 \bullet \text{SiO}_2 + 5.0683 \bullet \text{Al}_2\text{O}_3 + 1.0785 \bullet \text{Fe}_2\text{O}_3 \\ = 2.8675 \bullet \text{SiO}_2 - 0.7544 \bullet \text{C}_3\text{S} \quad (1.2)$$

$$\bullet \quad \text{C}_3\text{A} = 2.6504 \bullet \text{Al}_2\text{O}_3 - 1.6920 \bullet \text{Fe}_2\text{O}_3 \quad (1.3)$$

$$\bullet \quad \text{C}_4\text{AF} = 3.0432 \bullet \text{Fe}_2\text{O}_3 \quad (1.4)$$

Τα αποτελέσματα των εξισώσεων του Bogue είναι επίσης γνωστά και ως πιθανές συστάσεις φάσεων, διότι όταν η διαδικασία επινοήθηκε, θεωρούνταν ότι η κύρια πηγή σφάλματος ήταν η αδυναμία να τεθεί ισορροπία των φάσεων κατά την ψύξη.

Οι πραγματικές τιμές των φάσεων του κλίνκερ διαφέρουν σημαντικά από αυτές που υπολογίζονται από τις εξισώσεις του Bogue. Διότι σε πολλές περιπτώσεις από τις εξισώσεις προκύπτει μικρότερο ποσοστό του αλίτη και μεγαλύτερο του βελίτη από αυτό που όντως έχει το δείγμα. Επιπλέον η ισορροπία δε διατηρείται κατά την διάρκεια της ψύξης του κλίνκερ όπως προϋποθέτει ο Bogue, αφού το δείγμα εξακολουθεί να κρυσταλλώνεται.

Ένα επιπλέον σφάλμα των εξισώσεων του Bogue πηγάζει από το γεγονός ότι οι φάσεις του κλίνκερ δεν είναι μόνο αυτές που υπολογίζονται αλλά και αρκετές άλλες τις οποίες οι εξισώσεις αυτές αγνοούν. Τέλος, είναι γνωστό ότι όλα τα κλίνκερ έχουν επίσης ένα αξιοσημείωτο ποσοστό άμορφου υλικού, το οποίο επίσης οι εξισώσεις δε λαμβάνουν υπόψη. (Taylor, 1997).

#### 1.2.4 Υπολογισμός LSF, SR και AR

Οι χημικές αναλύσεις του κλίνκερ, ακόμα και μεμονωμένων φάσεων του, πολύ συχνά χρησιμοποιούνται για να εκφράσουν τη σχετική σύστασή του σε οξείδια. Πιο συγκεκριμένα, από τις χημικές αναλύσεις του κλίνκερ υπολογίζονται ο δείκτης κορεσμού σε άσβεστο (LSF, Lime Saturation Factor), ο πυριτικός δείκτης (SR, Silica Ratio) και ο αργιλικός δείκτης (AR, Alumina Ratio) από τις παρακάτω εξισώσεις:

$$LSF = \frac{CaO}{2.8 \cdot SiO_2 + 1.2 \cdot Al_2O_3 + 0.65 \cdot Fe_2O_3} \quad (1.5)$$

$$SR = \frac{SiO_2}{Al_2O_3 + Fe_2O_3} \quad (1.6)$$

$$AR = \frac{Al_2O_3}{Fe_2O_3} \quad (1.7)$$

Η εξίσωση (1.5) υπολογίζει τον δείκτη κορεσμού σε άσβεστο (LSF) στο κλίνκερ. Ο δείκτης κυμαίνεται μεταξύ του 0.66 και 1.02, παρόλα αυτά τα συνήθη όρια διακύμανσης είναι 0.92-0.98.

Ο πυριτικός δείκτης (SR) αποδίδει τη σχετική τιμή των πυριτικών ενώσεων (αλίτη και βελίτη) διαιρεμένα με τον φερρίτη και σελίτη που υπάρχουν στο κλίνκερ. Στην ουσία αντανακλά την αναλογία στερεών ενώσεων προς τις ρευστές φάσεις κατά τη διάρκεια της



πυροσυσσωμάτωσης του κλίνκερ. Ο δείκτης αυτός για το κλίνκερ κυμαίνεται μεταξύ του 2.0 και του 3.0. Ο αργιλικός δείκτης (AR) ελέγχει τη σύνθεση του κλίνκερ όσον αφορά στις αναλογίες μεταξύ του σελίτη και του φερρίτη και αντανακλά το ιξώδες του τήγματος κατά τη δημιουργία του κλίνκερ. Οι τιμές του δείκτη κυμαίνονται μεταξύ του 1.0 και του 4.0. Όμως, τα όρια αυτά για τον πυριτικό (SR) και τον αργιλικό δείκτη (AR) δεν μπορούν να εφαρμοστούν σε ειδικές περιπτώσεις, όπως λευκό κλίνκερ για λευκό τσιμέντο. Το γεγονός αυτό είναι λογικό καθώς η έλλειψη τριοξειδίου του σιδήρου είναι αυτή που δίδει στο συγκεκριμένο κλίνκερ το λευκό του χρώμα. (Taylor, 1997)

## **ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2°:ΟΡΥΚΤΟΛΟΓΙΚΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΥ**

### **2.1 Ορυκτολογική ανάλυση με περιθλασιμετρία κόνεως ακτίνων-X (PXRD)**

Ο προσδιορισμός της ορυκτολογικής σύστασης γεωλογικών δειγμάτων με περιθλασιμετρία ακτίνων-X (XRD) είναι μία από τις πιο συνηθισμένες μεθόδους που χρησιμοποιείται για τη μελέτη της κρυσταλλικής δομής ενός ορυκτού, πετρώματος ή σύνθετου υλικού και τον προσδιορισμό των ορυκτολογικών φάσεων. Ο προσδιορισμός των φάσεων αυτών μπορεί να είναι ποιοτικός ή/και ποσοτικός (π.χ. Scrivener, 2016).

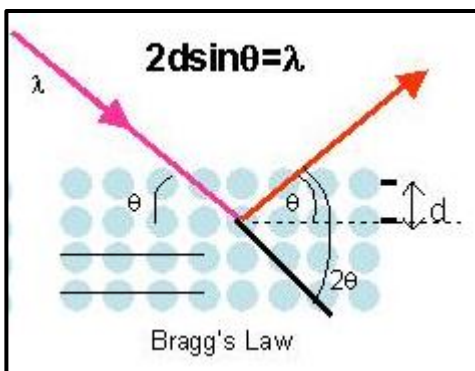
Η μέθοδος είναι μη καταστρεπτική (non-destructive), και μπορεί να πραγματοποιηθεί μόνο σε υλικά τα οποία βρίσκονται σε μορφή σκόνης (powder) ή σε μορφή μονοκρυστάλλων (single crystal). Στην παρούσα διπλωματική εργασία επιλέχθηκε η χρήση της περιθλασιμετρίας κόνεως ακτίνων-X (Powder-XRD / PXRD).

Η γνώση της ορυκτολογικής σύστασης ενός υλικού είναι πολύ σημαντική, καθώς έτσι αποκτάται αυτόματα και η γνώση ορισμένων ιδιοτήτων του υλικού αυτού. Η μέθοδος στηρίζεται στην περίθλαση μονοχρωματικής δέσμης ακτίνων-X (σχήμα 2.1.), με μήκος κύματος  $\lambda$  και γωνία  $\theta$  πάνω στα πλεγματικά επίπεδα των εξεταζόμενων δειγμάτων που είναι παράλληλα μεταξύ τους σε απόσταση  $d$ , (Scrivener, 2016). Με τη μέτρηση των γωνιών περίθλασης είναι δυνατόν να υπολογιστούν οι ενδοκρυσταλλικές αποστάσεις  $d$ , που είναι μοναδικές για κάθε προσδιοριζόμενο ορυκτό.

Σύμφωνα με την εξίσωση του Bragg ισχύει ότι:

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin \theta \quad (2.1)$$

Ο προσδιορισμός των ορυκτών φάσεων που προκύπτουν από το EVA Diffrac Plus XRD, πραγματοποιείται με την αναζήτηση σε έντυπους καταλόγους που υπάρχουν για κάθε ορυκτό ή με την χρήση σύγχρονων λογισμικών όπως αυτό του Eva Diffrac Plus, τα οποία ανατρέχουν σε βάσεις δεδομένων όπως αυτό της PDF (Powder Diffraction File).



**Σχήμα 2.1:** Σχηματική απεικόνιση περίθλασης ακτινοβολίας ακτίνων-X

Ο προσδιορισμός της ορυκτολογικής σύστασης των δειγμάτων για την παρούσα διπλωματική εργασία πραγματοποιήθηκε με περιθλασίμετρο ακτίνων-X (XRD) τύπου D8-Advance της Brucker AXS (Σχήμα 2.2) του εργαστηρίου Γενικής και Τεχνικής Ορυκτολογίας του Πολυτεχνείου Κρήτης.

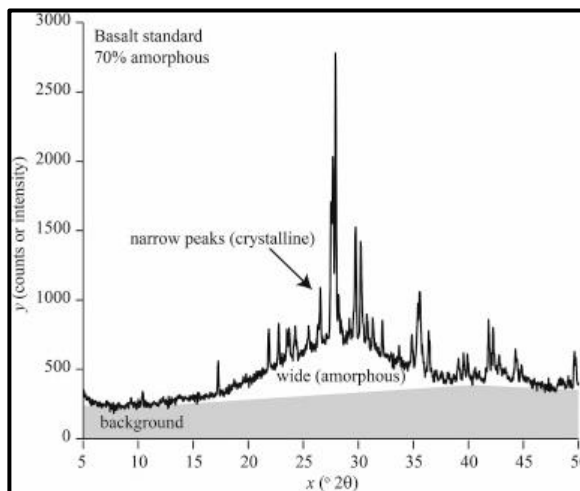


**Σχήμα 2.2:** Περιθλασίμετρο ακτίνων-X (XRD) τύπου D8-Advance της Brucker AXS

## 2.2 Προσδιορισμός του Άμορφου Υλικού

Η παρουσία άμορφων φάσεων σε ένα δείγμα γίνεται φανερή με την οπτική εξέταση του ακτινογραφήματός του (XRD pattern). Το άμορφο υλικό εμφανίζεται με μορφή ευρείας πλατύκυρτης ανάκλασης (χαρακτηριστικό «σαμάρι» / shoulder) σε γωνίες  $2\theta$ , μεταξύ  $18-30^\circ 2\theta$  (Σχήμα 2.3). Η δυσκολία στον υπολογισμό του ποσοστού του άμορφου υλικού με τη μέθοδο XRD, οδηγεί στην παράβλεψη του. Το γεγονός αυτό έχει ως αποτέλεσμα την υπερεκτίμηση του ποσοστού των κρυσταλλικών φάσεων και κατά συνέπεια τον υπολογισμό μη αντιπροσωπευτικής ορυκτολογικής σύστασης για το εξεταζόμενο δείγμα. Για το λόγο αυτό, είναι πολύ σημαντικός ο εντοπισμός και κατά συνέπεια ο προσδιορισμός του άμορφου υλικού στα δείγματα ώστε να λαμβάνονται σωστά ποιοτικά και ποσοτικά δεδομένα (Scrivener, 2016).

Οι άμορφες φάσεις δεν είναι δυνατόν να ανιχνευτούν απευθείας με τη μέθοδο XRD, επειδή δεν δημιουργούν επιπλέον εμφανείς ανακλάσεις, διαφορετικές από αυτές των άλλων κρυσταλλικών φάσεων στο ακτινοδιάγραμμα, και απλά ενισχύουν την ένταση του υποβάθρου. Παρόλα αυτά, αν στο δείγμα προστεθεί ένα κρυσταλλικό εσωτερικό πρότυπο (όπως το κορούνδιο, το  $\text{ZnO}$ ), το πυρίτιο, κλπ) είναι δυνατό να καθοριστεί η αναλογία του κρυσταλλικού υλικού μέσα στο δείγμα σε σύγκριση με το εσωτερικό πρότυπο και έτσι να ο ποσοτικός γίνει υπολογισμός του άμορφου υλικού.



**Σχήμα 2.3:** Ακτινοδιάγραμμα χωρίς εσωτερικό πρότυπο, που δεν παρουσιάζει το άμορφο υλικό. Το άμορφο υλικό ενισχύει την ένταση στο υπόβαθρο.

## 2.3 Ποιοτική και Ποσοτική Ανάλυση

Στόχος μιας ποιοτικής ανάλυσης είναι ο προσδιορισμός των ορυκτών φάσεων σε ένα δείγμα. Αυτό επιτυγχάνεται με τη σύγκριση των αποτελεσμάτων του XRD, και των κορυφών που προέκυψαν από ένα δείγμα, με βάσεις δεδομένων που περιλαμβάνουν γνωστές κορυφές.

Βασιζόμενοι στα αποτελέσματα που έχουν προκύψει από την ανάλυση με XRD, γίνεται η ποσοτική ανάλυση των ορυκτών φάσεων που προσδιορίστηκαν. Για να γίνει σωστή ποσοτική ανάλυση του δείγματος χρησιμοποιούνται ειδικά λογισμικά προγράμματα όπως το Diffrac TOPAS της εταιρίας Brucker ή το AutoQuan της εταιρίας Rayflex, κλπ.

Η ποσοτική ανάλυση των δεδομένων της περίθλασης αναφέρεται στον προσδιορισμό της περιεκτικότητας των διαφόρων φάσεων σε ένα πολυφασικό δείγμα. Η συγκεκριμένη ανάλυση μπορεί επίσης να χρησιμοποιηθεί στον προσδιορισμό συγκεκριμένων χαρακτηριστικών μεμονωμένων φάσεων, συμπεριλαμβανόμενης της κρυσταλλικής δομής ή του μεγέθους και σχήματος των κρυστάλλων. Στις περισσότερες ποσοτικές αναλύσεις το δείγμα να πρέπει είναι ομοιόμορφο και τυχαία προσανατολισμένο, με ιδανικό μέγεθος κόκκου 1-2  $\mu\text{m}$ , και να παράγει εντάσεις που αντικατοπτρίζουν με ακρίβεια τη δομή και τη σύνθεση των φάσεων που αναλύθηκαν (Connolly, 2012). Στην παρούσα διπλωματική χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος ποσοτικής ανάλυσης Rietveld με προσθήκη εσωτερικού προτύπου (Internal Standard).

Για να πραγματοποιηθεί σωστά μία ποσοτική ανάλυση, με όσο το δυνατόν μικρότερο σφάλμα, πρέπει τα δείγματα να προετοιμαστούν με μεγάλη προσοχή. Επιπλέον αναγκαία είναι η λεπτομερής κατανόηση του υλικού του οποίου γίνεται η επεξεργασία και οι πηγές πιθανών σφαλμάτων κατά την έρευνα.

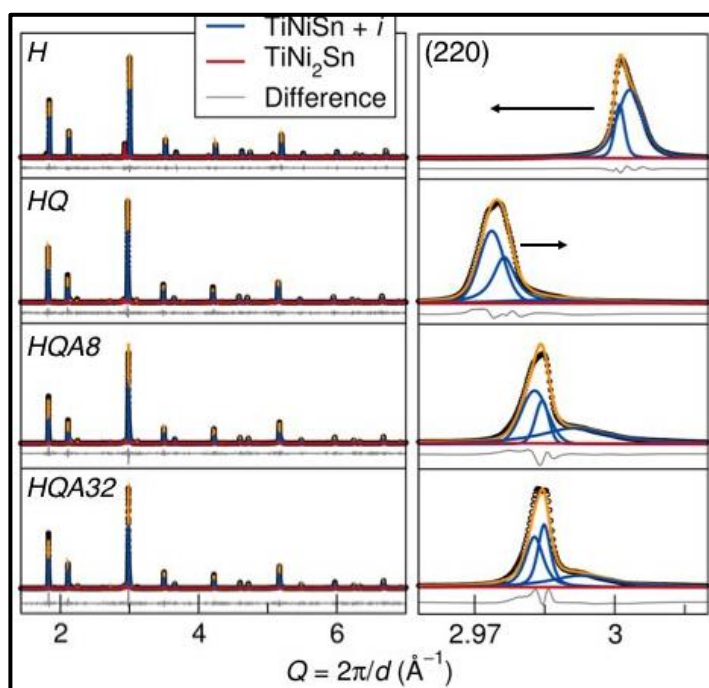
## 2.4 Μέθοδος Rietveld

Η μέθοδος Rietveld δημιουργήθηκε το 1969 από τον Hugo Rietveld για τη βελτιστοποίηση δεδομένων για την περίθλαση ακτινοβολίας νετρονίων σε μονοκρυστάλλους. Παρόλα αυτά, ένα μεγάλο ποσοστό κρυσταλλικών φάσεων όπως διάφορα ορυκτά και βιομηχανικά ορυκτά δεν απαντούν σε μονοκρυστάλλους αλλά σε πολυκρυσταλλική μορφή. Στις περιπτώσεις

όπου δεν μπορούν να βρεθούν καλοί μονοκρύσταλλοι, θα πρέπει να χρησιμοποιηθούν μέθοδοι κόνεως για την επίλυση της δομής (Post & Bish, 1989).

Η μέθοδος προσαρμόστηκε από τους Malmros, Thomas και Young στην περίθλαση ακτίνων-X (Malmros et al. 1977) . Η ανακάλυψη της μεθόδου έρχισε το περιθλασίμετρο ακτίνων-X (XRD) κατάλληλο για μελέτες κρυσταλλικών δομών σε βάθος, διότι διόρθωσε το πρόβλημα της έντονης αλληλοεπικάλυψης ανακλάσεων των φάσεων του δείγματος.

Πριν την μέθοδο Rietveld, το πρόβλημα της αλληλοεπικάλυψης παρουσιαζόταν σε πολυκρυσταλλικά δείγματα με κρυστάλλους που εμφανίζουν όμοιες ενδοκρυσταλλικές αποστάσεις  $d$ , δημιουργώντας έτσι αλληλοεπικάλυψη ανακλάσεων στην ίδια θέση γωνίας  $2\theta$  στο ακτινοδιάγραμμα περιθλασιμετρίας. Με τη μέθοδο Rietveld κάθε σημείο μέτρησης είναι μία ανεξάρτητη παρατήρηση, λύνοντας έτσι το πρόβλημα της αλληλοεπικάλυψης.



**Σχήμα 2.4:** Φαινόμενο επικάλυψης φάσεων το οποίο επιλύει η μέθοδος Rietveld

Πιο συγκεκριμένα, η πειραματική τιμή της έντασης σε κάθε θέση του ακτινοδιαγράμματος αποτελείται από την ένταση όλων των πιθανών ανακλάσεων των κρυσταλλικών φάσεων του

δείγματος στο συγκεκριμένο σημείο και την ένταση του θορύβου. Δηλαδή η σχέση που υπολογίζει την ένταση σε κάθε θέση  $i$ , αθροίζοντας τις φάσεις είναι η εξής:

$$y_{ci} = \sum_p [S_p \cdot \sum_K p_K \cdot L_K \cdot |F_K|^2 \cdot \Phi(\Delta\theta_{iK}) \cdot P_K] + y_{cbi} \quad (1.9)$$

όπου:

- $S$ : Ο συντελεστής προσαρμογής
- $p_K$ : Ο συντελεστής προσανατολισμού
- $L_K$ : Ο παράγοντας Lorentz και παράγοντας πόλωσης
- $F_K$ : Ο παράγοντας της δομής
- $\Phi$ : Ο συντελεστής της δομής ανάκλασης
- $P_K$ : προτεινόμενος συντελεστής συχνότητας μίας προσανατολισμένης ανάκλασης
- $y_{cbi}$ : Υπολογισμένη ένταση θορύβου στο υπόβαθρο στο βήμα  $i$

## 2.5 Μέθοδος ποσοτικής ανάλυσης με προσθήκη εσωτερικού προτύπου (Standard addition Method)

Η μέθοδος ποσοτικής ανάλυσης με προσθήκη εσωτερικού προτύπου (internal standard), καθώς και διάφορες εκδοχές αυτής, είναι η πιο διαδεδομένη μέθοδος ποσοτικής ανάλυσης με χρήση XRD. Επιπλέον αποτελεί την μέθοδο που χρησιμοποιήθηκε για τον προσδιορισμό πιθανής παρουσίας άμορφης μάζας στην παρούσα διπλωματική εργασία.

Η συγκεκριμένη μέθοδος λειτουργεί διαχωρίζοντας δυο εξισώσεις έντασης, και έτσι προκύπτει (Connolly, 2012):

$$\frac{I_{(hkl)\alpha}}{I_{(hkl)\beta}} = k \cdot \frac{X_\alpha}{X_\beta} \quad (1.10)$$

όπου:

- $\alpha$ : η υπό μελέτη φάση
- $\beta$ : η φάση του εσωτερικού προτύπου
- $I_{(hkl)\alpha}$ : Η ένταση της αντανάκλασης για τους δείκτες  $h, k, l$  για την φάση  $\alpha$

- $I_{(hkl)\beta}$ : Η ένταση της αντανάκλασης για τους δείκτες h,k,l για την φάση β
- $X_\alpha$ : Ποσοστό της φάσης α στο μείγμα
- $X_\beta$ : Ποσοστό της φάσης β στο μείγμα
- k: Ο λόγος εντάσεων της φάσης α ως προς το εσωτερικό πρότυπο

Στην προκειμένη περίπτωση η υπό μελέτη φάση, είναι το άμορφο υλικό.

Οι βασικές δυσκολίες της μεθόδου περιλαμβάνουν την επίπονη προετοιμασία του δείγματος, διότι απαιτείται ομοιόμορφο μέγεθος κρυσταλλιτών (ιδανικά 1  $\mu\text{m}$ ) μεταξύ δειγμάτων και τυποποιημένων κόνεων. Πολύ σημαντικό είναι επίσης να έχει αναμιχθεί καλά το δείγμα κόνεως και να γίνει η δημιουργία μίας εκτεταμένης βάσης δεδομένων (Connolly, 2012).

Για το τσιμέντο, καθώς και για το κλίνκερ τσιμέντου, τα πιο διαδεδομένα εσωτερικά πρότυπα που χρησιμοποιούνται για τον εντοπισμό άμορφου υλικού είναι το κορούνδιο ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), το ρουτίλιο ( $\text{TiO}_2$ ) και το  $\text{ZnO}$ .

## 2.6 Ποσοτική ανάλυση με την μέθοδο Rietveld

Για την μέθοδο του εσωτερικού πρότυπου το ποσοστό του βάρους  $W_\alpha$  κάθε κρυσταλλικής φάσης στο δείγμα υπολογίζεται με βάση τον αλγόριθμο των Hill και Howard(1988). Η ποσοτική ανάλυση μέσω της μεθόδου Rietveld έδειξε ότι μέσω των συντελεστών προσαρμογής (S) σε πολυκρυσταλλικές φάσεις μπορεί να φτάσει σε ικανοποιητικό επίπεδο ακρίβειας.

Κατά τον αλγόριθμο των Hill και Howard (1988):

$$W_\alpha = \frac{S_\alpha \cdot (ZMV)_p}{\sum_{j=1}^n S_j \cdot (ZMV)_j} \quad (1.11)$$

όπου:

- $S_\alpha$ : Ο συντελεστής προσαρμογής για την α φάση κατά Rietveld
- ZM: Το μοριακό βάρος των περιεχομένων της κυψελίδας
- V: Όγκος κυψελίδας
- n: Ο αριθμός των φάσεων που αναλύονται



- j: δείκτης φάσεων

Η Σχέση (1.11) αποτελεί την πιο συνήθη προσέγγιση με την χρήση της μεθόδου Rietveld για τον υπολογισμό του άμορφου υλικού. Λειτουργεί με την προϋπόθεση ότι όλες οι υπόλοιπες φάσεις στο δείγμα, εκτός από το άμορφο, είναι κρυσταλλικές.

Η ποσοτική ανάλυση με τη μέθοδο Rietveld αποδίδει τα πιο ακριβή αποτελέσματα από όλες τις μεθόδους. Επιπλέον χρησιμοποιούνται όλες οι ανακλάσεις οπότε συλλέγεται η μεγαλύτερη πιθανή ποσότητα πληροφοριών για το δείγμα. Επίσης τυχόν προβλήματα προσανατολισμού λαμβάνονται υπόψη και επιλύονται. Παρόλα αυτά, απαιτείται μεγάλη προσοχή κατά την προετοιμασία των δειγμάτων, πολύ καλή κατανόηση του υλικού και αρκετός χρόνος, καθώς η ποσοτική ανάλυση με την μέθοδο Rietveld αποτελεί μία χρονοβόρα μέθοδο με μικρό περιθώριο σφάλματος. Για τον λόγο αυτό, σε περίπτωση πολλών δειγμάτων με παρεμφερή σύσταση, η ανάλυση μικρού αριθμού αντιπροσωπευτικών δειγμάτων με τη μέθοδο Rietveld είναι δυνατή. Τα δείγματα αυτά θα χρησιμοποιηθούν ως δείγματα αναφοράς για την κλασική ποσοτική ανάλυση με τους αλγόριθμους του Chung (1974-1975).

## **ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3º:ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ**

### **3.1 ΠΡΟΕΤΟΙΜΑΣΙΑ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ**

Τα δείγματα τα οποία χρησιμοποιήθηκαν για την πειραματική διαδικασία της παρούσας διπλωματικής εργασίας χορηγήθηκαν από την εταιρία **Α.Ε. ΤΣΙΜΕΝΤΑ ΤΙΤΑΝ**.

Για την πειραματική διαδικασία, χρησιμοποιήθηκαν επτά δείγματα κλίνκερ τσιμέντου τύπου Portland, εκ των οποίων έξι ήταν κλίνκερ γκρι τσιμέντου και ένα κλίνκερ λευκού τσιμέντου. Τα δείγματα προήλθαν από διαφορετικά εργοστάσια παραγωγής τσιμέντου, τέσσερα από αυτά από το Καμάρι Βοιωτίας, σε διαφορετικές μέρες παραγωγής, ένα από την Πάτρα, ένα από την Θεσσαλονίκη και το λευκό κλίνκερ.

Πιο συγκεκριμένα, τα δείγματα κλίνκερ τσιμέντου που χρησιμοποιήθηκαν είναι:

- (1) Δείγμα παραγωγής κλίνκερ **περιστροφικού κλίβανου 2**, από το εργοστάσιο παραγωγής τσιμέντου στο Καμάρι Βοιωτίας, με ημερομηνία παραγωγής **14/10/2019**.
- (2) Δείγμα παραγωγής κλίνκερ **περιστροφικού κλίβανου 1**, από το εργοστάσιο παραγωγής τσιμέντου στο Καμάρι Βοιωτίας, με ημερομηνία παραγωγής **21/10/2019**.
- (3) Δείγμα παραγωγής κλίνκερ **περιστροφικού κλίβανου 2**, από το εργοστάσιο παραγωγής τσιμέντου στο Καμάρι Βοιωτίας, με ημερομηνία παραγωγής **25/10/2019**.
- (4) Δείγμα παραγωγής κλίνκερ **περιστροφικού κλίβανου 1**, από το εργοστάσιο παραγωγής τσιμέντου στο Καμάρι Βοιωτίας, με ημερομηνία παραγωγής **29/10/2019**.
- (5) Δείγμα παραγωγής κλίνκερ περιστροφικού κλίβανου, από το εργοστάσιο παραγωγής τσιμέντου στην **Πάτρα**.
- (6) Δείγμα παραγωγής κλίνκερ περιστροφικού κλίβανου, από το εργοστάσιο παραγωγής τσιμέντου στην **Θεσσαλονίκη**.
- (7) Δείγμα παραγωγής **λευκού κλίνκερ**.

Όπως προαναφέρθηκε, τα σφαιρίδια (pellets) του παραγόμενου από τον κλίβανο κλίνκερ έχουν μέγεθος 10-25 mm. Για να μειωθεί το μέγεθος του κλίνκερ, για όλα τα δείγματα, το υλικό θραύστηκε με τη χρήση σιαγωνωτού σπαστήρα. Στη συνέχεια, τα έξι δείγματα γκρι κλίνκερ λειοτριβήθηκαν με σιδερένιους δίσκους μύλου κλίνκερ ενώ το λευκό δείγμα λειοτριβήθηκε με δίσκο μύλου κλίνκερ από αχάτη, ώστε να αποφευχθεί πιθανή επιμόλυνση του δείγματος από σίδηρο.

Για να μειωθεί και άλλο το μέγεθος των δειγμάτων, πραγματοποιήθηκε και δεύτερη χειροκίνητη λειοτρίβηση, σε όλα τα δείγματα, με τη χρήση αχάτινου γουδιού. Στη συνέχεια τα δείγματα κοσκινίστηκαν στο κόσκινο των -63  $\mu\text{m}$ . Τα δείγματα παρέμειναν σε φούρνο σε θερμοκρασία 70°C, και σε ξηραντήρα καθ' όλη την διάρκεια της πειραματικής διαδικασίας για την αποφυγή προσρόφησης υγρασίας.

### **3.1.1 Προετοιμασία δειγμάτων για χημική ανάλυση με φασματοσκοπία ακτίνων-X φθορισμού (XRF)**

Με το λειοτριβημένο δείγμα δημιουργήθηκαν ταμπλέτες με συμπίεση του δείγματος για τα γκρι κλίνκερ με χρήση υδραυλικής πρέσας και μεταλλικών καλουπιών συμβατά με το μηχάνημα του XRF, από το λευκό κλίνκερ δημιουργήθηκε ειδικό παρασκεύασμα σε γυαλάκι. Για την διαδικασία αυτή το υλικό τοποθετείται σε κάψουλα από πλατίνα με ευτηκτική ύλη και νιτρικό αμμώνιο, και τοποθετείται σε φούρνο υψηλών θερμοκρασιών, εκεί το μείγμα λιώνει και στην συνέχεια το τήγμα τοποθετείται σε ειδικό καλούπι ώστε το γυαλάκι να έχει σχήμα συμβατό με το μηχάνημα του XRF όταν κρυώσει. Οι ταμπλέτες και το γυαλάκι χρησιμοποιήθηκαν την χημική ανάλυση του κλίνκερ με χρήση XRF. Οι μετρήσεις XRF πραγματοποιήθηκαν στο εργαστήριο ποιοτικού ελέγχου στο εργοστάσιο παραγωγής τσιμέντου του TITAN A.E. στο Καμάρι, Βοιωτίας.

### **3.1.2 Προετοιμασία δειγμάτων για ποιοτική και ποσοτική ανάλυση με και χωρίς την χρήση εσωτερικού προτύπου με περιθλασιμετρία κόνεως ακτίνων-X (PXRD)**

Όλα τα λειοτριβημένα δείγματα τοποθετήθηκαν σε μεταλλικούς δειγματοφορείς με τυχαίο προσανατολισμό κόκκων και πραγματοποιήθηκε ορυκτολογική ανάλυση (ποιοτική ανάλυση) με χρήση PXRD.

Εκτός από την ποιοτική ορυκτολογική ανάλυση των δειγμάτων με PXRD πραγματοποιήθηκε και ποσοτική ανάλυση με σκοπό τον προσδιορισμό του ποσοστού του περιεχόμενων κρυσταλλικών φάσεων και του άμορφου υλικού. Η ποσοτική ανάλυση έγινε με τη μέθοδο Rietveld και το λογισμικό AutoQuan 2.80 της εταιρείας Rayflex που χρησιμοποιεί τον κώδικα BGMN. Χρησιμοποιήθηκαν δύο εσωτερικά πρότυπα, κορούνδιο ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) και  $\text{ZnO}$ . Επιπλέον δοκιμάστηκαν δύο διαφορετικές μέθοδοι ανάμειξης για τον

καλύτερο προσδιορισμό του άμορφου υλικού, ξηρή και με χρήση ακετόνης. Πέρα από αυτό δοκιμάστηκαν διαφορετικές αναλογίες εσωτερικού προτύπου και δείγματος.

Η διαδικασία που ακολουθήθηκε για την ανάμειξη του εσωτερικού πρότυπου και του λειοτριβημένου δείγματος με ξηρή ανάμειξη ήταν η ζύγιση τους σε ζυγαριά ακριβείας, με ακρίβεια τεσσάρων δεκαδικών ψηφίων. Στη συνέχεια τα ζυγισμένα μείγματα τοποθετήθηκαν σε ειδικούς δειγματοφορείς και έγινε η ανάμιξη τους με χρήση του μηχανήματος Digital Orbital and Horizontal Shaker. Τέλος, το αναμειγμένο μείγμα τοποθετήθηκε σε δειγματοφορείς για PXRD με τυχαίο προσανατολισμό και πραγματοποιήθηκε ποσοτική ανάλυση με PXRD.

Η διαδικασία που ακολουθήθηκε για την παρασκευή των μειγμάτων δείγματος κλίνκερ ήταν η εξής: Αρχικά τα μείγματα ζυγίστηκαν και στη συνέχεια τοποθετήθηκαν σε γουδί από αχάτη και πραγματοποιήθηκε χειροκίνητη ανάμιξη μέσω συν-λειοτρίβησης στο γουδί. Στο μείγμα προστέθηκε επίσης ακετόνη για καλύτερη ανάμιξη των δύο στοιχείων. Στην συνέχεια το μείγμα ξηράνθηκε στους 70°C για να εξατμισθεί η ακετόνη. Ο λόγος που χρησιμοποιήθηκε ακετόνη για την ανάμιξη και όχι νερό, είναι διότι το νερό θα ενεργοποιούσε τις υδραυλικές ιδιότητες του κλίνκερ. Μετά την εξάτμιση της ακετόνης το μείγμα τοποθετήθηκε στους δειγματοφορείς XRD με πλάγια φόρτωση για τυχαίο προσανατολισμό.

### **3.2 ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΔΕΔΟΜΕΝΩΝ**

Η αξιολόγηση των ακτινοδιαγραμμάτων που προέκυψαν από τις μετρήσεις με περιθλασίμετρο ακτίνων-X (XRD) πραγματοποιήθηκαν με τη βοήθεια του λογισμικού ποιοτικής αξιολόγησης EVA Diffrac plus της εταιρίας Socabim-Bruker AXS, χρησιμοποιώντας για την ανάλυση την βάση δεδομένων PDF-2. Ο ποσοτικός προσδιορισμός των φάσεων πραγματοποιήθηκε με χρήση του λογισμικού AutoQuan έκδοση 2.8 της Rayflex. Το συγκεκριμένο λογισμικό βασίζεται στην μέθοδο Rietveld.

Το λογισμικό AutoQuan αποτελεί μία βάση δεδομένων των φάσεων, η οποία συνεχώς επεκτείνεται. Πέρα από τον υπολογισμό του ποσοστού κάθε φάσης μέσα στο δείγμα το λογισμικό υπολογίζει και το ποσοστό σφάλματος κάθε φάσης.

### **3.3 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ**

Παρακάτω εμφανίζονται τα αποτελέσματα της ποσοτικής ανάλυσης χωρίς εσωτερικό πρότυπο XRD, της χημικής ανάλυσης με XRF, της ποσοτικής ανάλυσης με την χρήση εσωτερικού πρότυπου, καθώς και τα αποτελέσματα των εξισώσεων του Bogue και η σύγκριση τους με τα πραγματικά ποσοστά σύστασης των φάσεων.

#### **3.3.1 Αποτελέσματα ποσοτικής ανάλυσης χωρίς εσωτερικό πρότυπο με περιθλασιμετρία κόνεως ακτίνων-X (PXRD)**

Στον πίνακα 3.1 παρουσιάζονται τα ποσοστά των φάσεων που προέκυψαν από την ποσοτική ορυκτολογική ανάλυση των επτά δειγμάτων χωρίς την προσθήκη εσωτερικού προτύπου. Πέραν των τεσσάρων κύριων ορυκτολογικών φάσεων του κλίνκερ (αλίτης /  $C_3S$ , βελίτης /  $C_2S$ , σελίτης /  $C_3A$ , και φερρίτης /  $C_4AF$ ), στα δείγματα ανιχνεύτηκαν και δευτερεύουσες ορυκτολογικές φάσεις όπως ο πορτλαντίτης [ $Ca(OH)_2$ ], το περίκλαστο ( $MgO$ ) και το οξείδιο του ασβεστίου (ελεύθερη άσβεστος,  $(CaO)$ ), σε διαφορετικά ποσοστά.

Ο πορτλαντίτης /  $Ca(OH)_2$  αποτελεί προϊόν ενυδάτωσης της ελεύθερης ασβέστου στα δείγματα. Το περίκλαστο ( $MgO$ ) αποτελεί ένα από τα κύρια συστατικά των πυρίμαχων τούβλων που χρησιμοποιούνται ως εσωτερική επένδυση των περιστροφικών κλιβάνων της τσιμεντοβιομηχανίας. Επιπροσθέτως, η ελεύθερη άσβεστος ( $CaO$ ) αποτελεί μία από της φάσεις που σχηματίζονται στις αντιδράσεις που γίνονται μέσα στον κλίβανο σε θερμοκρασίες  $\leq 1300\text{ }^\circ\text{C}$  με τη διάσπαση του ασβεστόλιθου.

Η ποσότητα της ελεύθερης ασβέστου σε ένα κλίνκερ τσιμέντου, σχετίζεται άμεσα με την ποιότητά του. Το οξείδιο του ασβεστίου (ειδικό βάρος περίπου  $3.34\text{ g/cm}^3$ ), παρουσία υγρασίας μετατρέπεται σε πορτλανδίτη, το ειδικό βάρος του οποίου είναι  $\leq 2.23\text{ g/cm}^3$ . Αυτή η μετατροπή συνοδεύεται, πέρα από την έκλυση θερμότητας και σε μία αύξηση όγκου έως

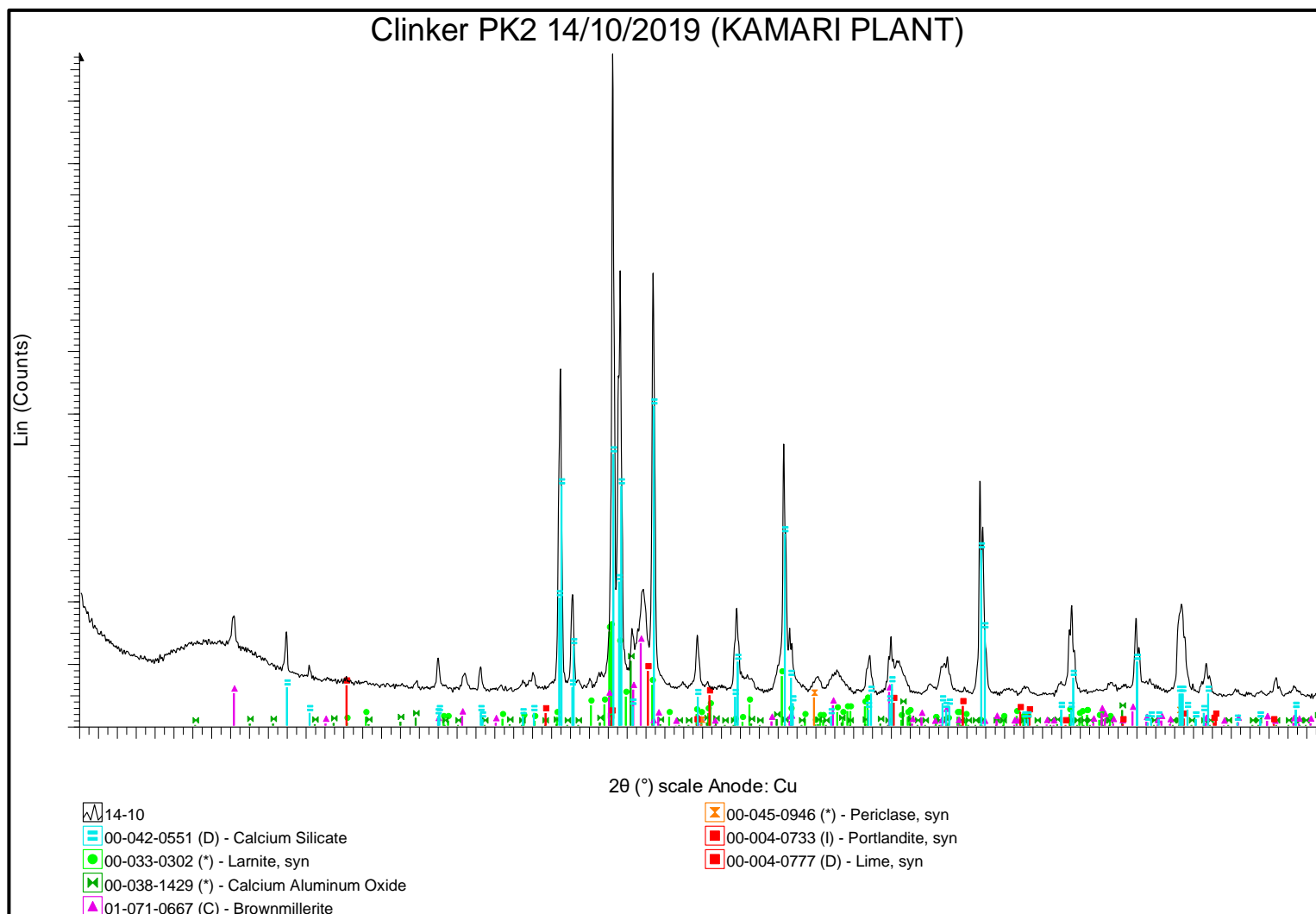
και 90%. Υψηλές τιμές CaO οδηγούν συνεπώς σε ανεπιθύμητα αποτελέσματα, όπως αύξηση όγκου, αύξηση του χρόνου πήξης και μειωμένες αντοχές του τσιμέντου. Η σταθερή παρακολούθηση της διακύμανσης των ποσοστών ελευθέρως ασβέστου μπορεί να βελτιώσει σημαντικά παράγοντες της παραγωγικής διαδικασίας όπως τη λειτουργία του κλιβάνου και την λειοτρίβηση- ομογενοποίηση του μίγματος των πρώτων υλών (Wang, 2016).

**Πίνακας 3.1:** Αποτελέσματα ποσοτικής ανάλυσης χωρίς εσωτερικό πρότυπο των δειγμάτων κλίνκερ με περιθλασιμετρία κόνεως ακτίνων-X. Συμβολισμός: πορτλαντίτης (CH), περίκλαστο (M), οξείδιο του ασβεστίου ή ελεύθερη άσβεστος (C).

A/A	Δείγμα Κλίνκερ	Φάσεις (% κ.β.)						
		C <sub>3</sub> S	C <sub>2</sub> S	C <sub>3</sub> A cubic	C <sub>4</sub> AF	CH	M	C
1	Clinker PK2 14/10/2019 (Kamari Plant)	70.7	8.1	2.6	16.6	0.9	1.0	0.1
2	Clinker PK1 21/10/2019 (Kamari Plant)	67.7	10.9	3.1	16.1	-	1.6	0.6
3	Clinker PK2 25/10/2019 (Kamari Plant)	69.8	7.6	4.2	15.4	0.9	2.0	0.1
4	Clinker PK1 29/10/2019 (Kamari Plant)	71.0	7.1	4.9	14.8	1.0	1.2	0.1
5	Patras Cement Plant	68.5	9.6	2.7	14.3	4.4	0.5	-
6	Thessaloniki Cement Plant	66.1	13.6	2.2	14.2	3.0	0.8	0.0
7	White Clinker	74.1	19.5	3.4	-	2.6	-	0.4

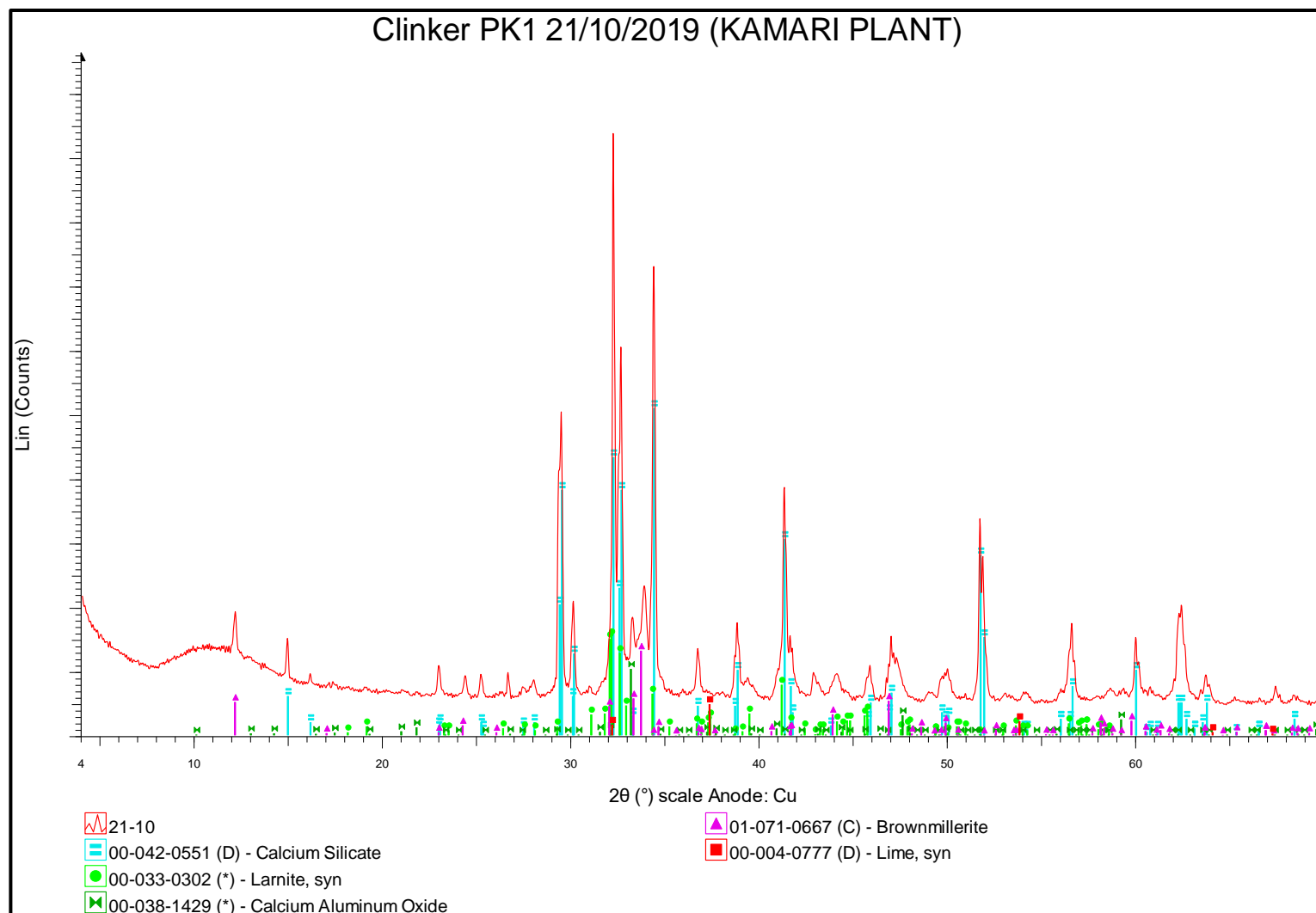
Με βάση τα αποτελέσματα που προβάλλονται στον πίνακα 3.1 (τα ποσοστά του πίνακα αντιστοιχούν στα PXRD ακτινογραφήματα που παρουσιάζονται στα σχήματα 3.1 έως και 3.7), τα γκρι δείγματα κλίνκερ παρουσιάζουν παραπλήσια ορυκτολογική σύσταση για όλες τις ορυκτολογικές φάσεις που προέκυψαν, αποδεικνύοντας έτσι την ελεγχόμενη σύσταση των πρώτων υλών του κλίνκερ καθώς και των συνθηκών έψησης. Παρατηρείται μία μικρή διαφορά στα ποσοστά των φάσεων του δείγματος 21/10/2019 σε σχέση με τα υπόλοιπα δείγματα γκρι κλίνκερ. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι οι συνθήκες έψησης δεν ήταν ευνοϊκές για το συγκεκριμένο δείγμα, καθώς ο προθερμαντής του κλιβάνου παρουσίαζε φραγμούς και ο κλίβανος ήταν σταματημένος για ένα μικρό χρονικό διάστημα (πληροφόρηση από την εταιρεία TITAN A.E.). Το γεγονός αυτό οδήγησε σε παραμονή του συγκεκριμένου κλίνκερ στον κλίβανο περισσότερη ώρα από τα υπόλοιπα δείγματα που μελετήθηκαν. Αξιοσημείωτο είναι επίσης ότι όλοι οι προθερμαντές περιστροφικών κλιβάνων παρουσιάζουν κατά καιρό φραγμούς και το φαινόμενο αυτό είναι συχνό πρόβλημα για τις τσιμεντοβιομηχανίες.

Σε αντίθεση με τα δείγματα γκρι κλίνκερ, το λευκό δείγμα παρουσίασε αρκετά μεγαλύτερο ποσοστό  $C_3S$  και  $C_2S$ . Το γεγονός αυτό όμως ήταν αναμενόμενο διότι το εν λόγω δείγμα δεν περιέχει  $C_4AF$  και περίκλαστο.

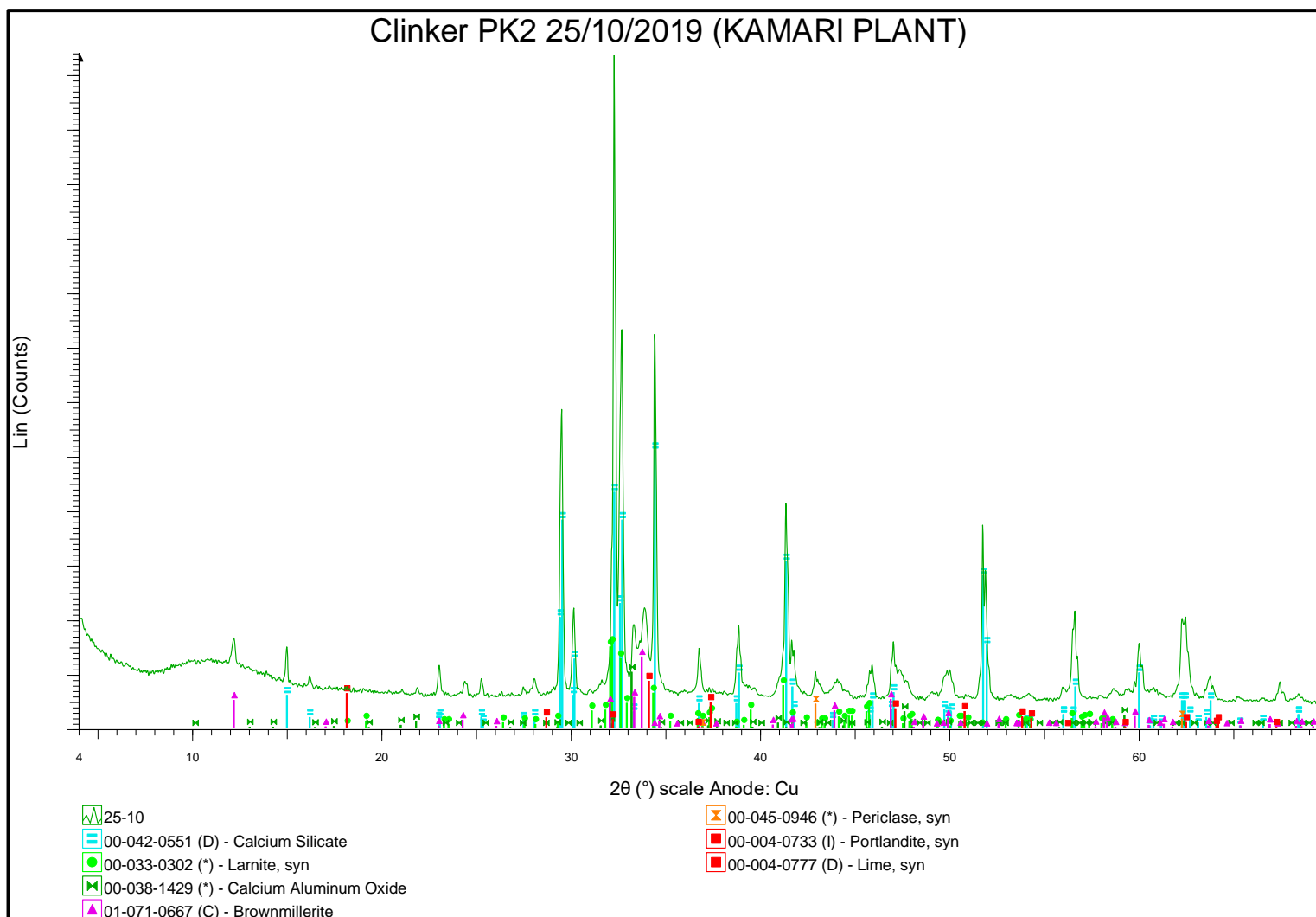


**Σχήμα 3.1:** Ακτινοδιάγραμμα περιθλασιμετρίας κόνεως ακτίνων-X (PXRD) για το δείγμα Clinker PK2 14/10/2019 (Kamari Plant).

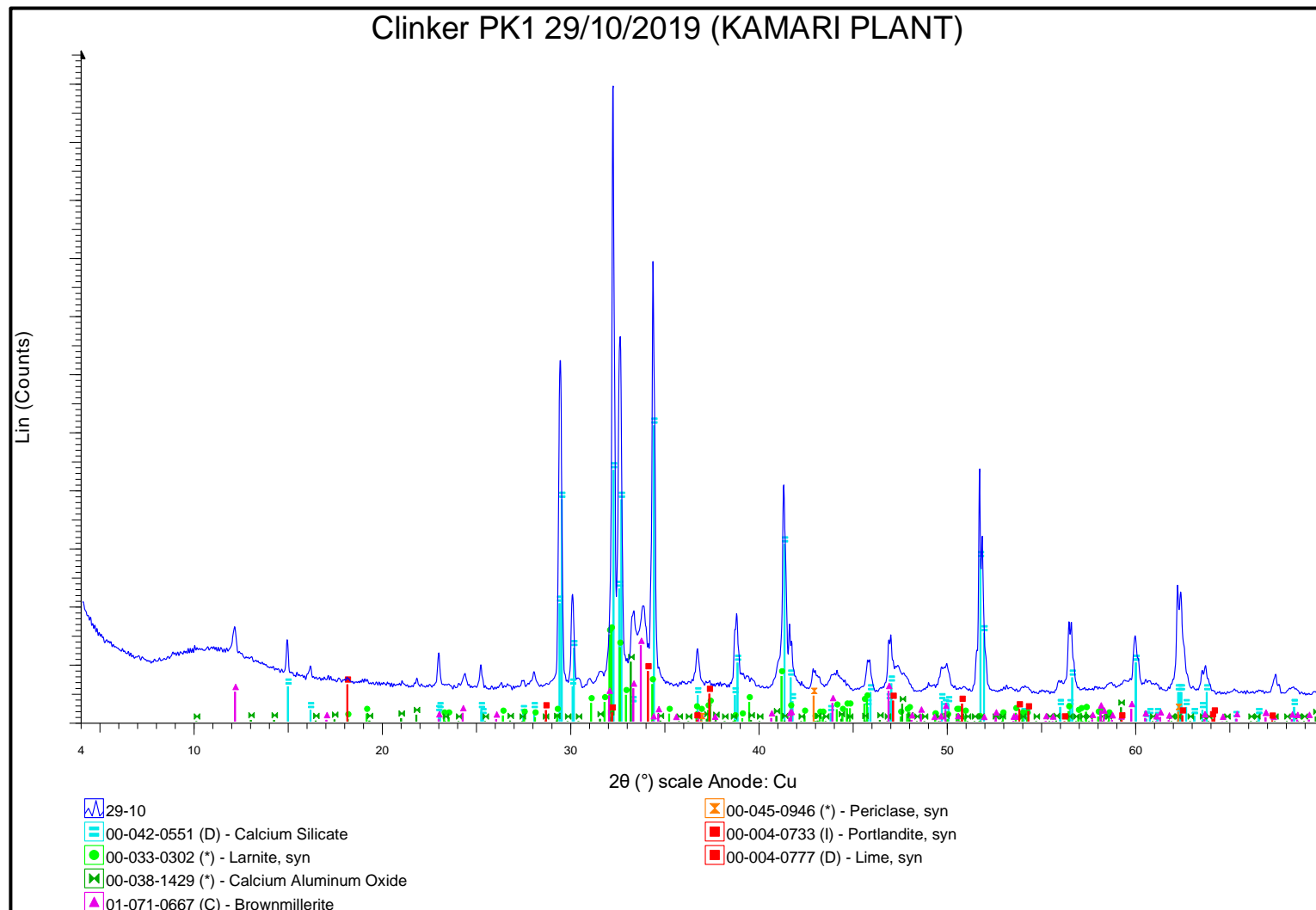




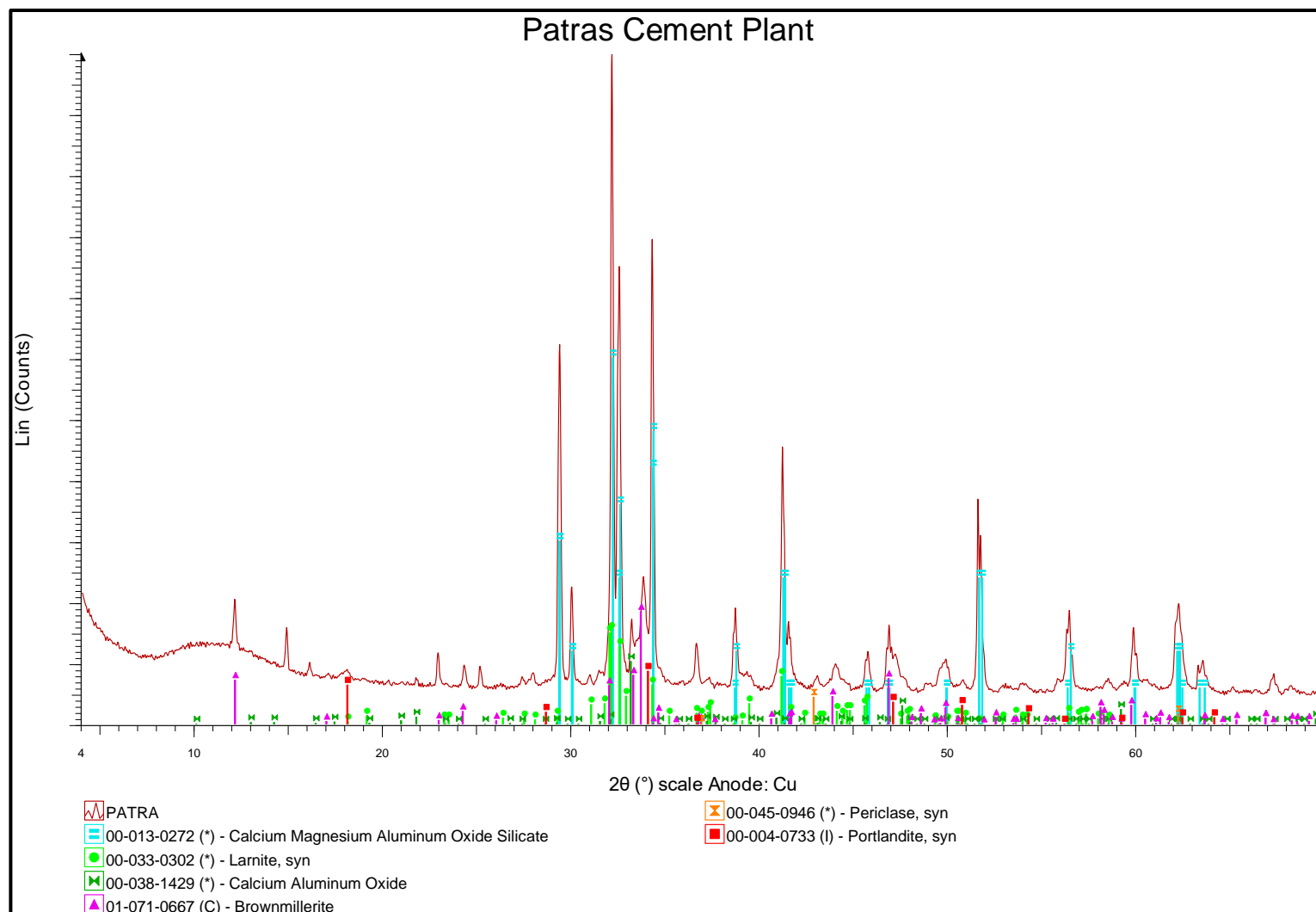
**Σχήμα 3.2:** Ακτινοδιάγραμμα περιθλασιμετρίας κόνεως ακτίνων-X (PXRD) για το δείγμα Clinker PK1 21/10/2019 (Kamari Plant).



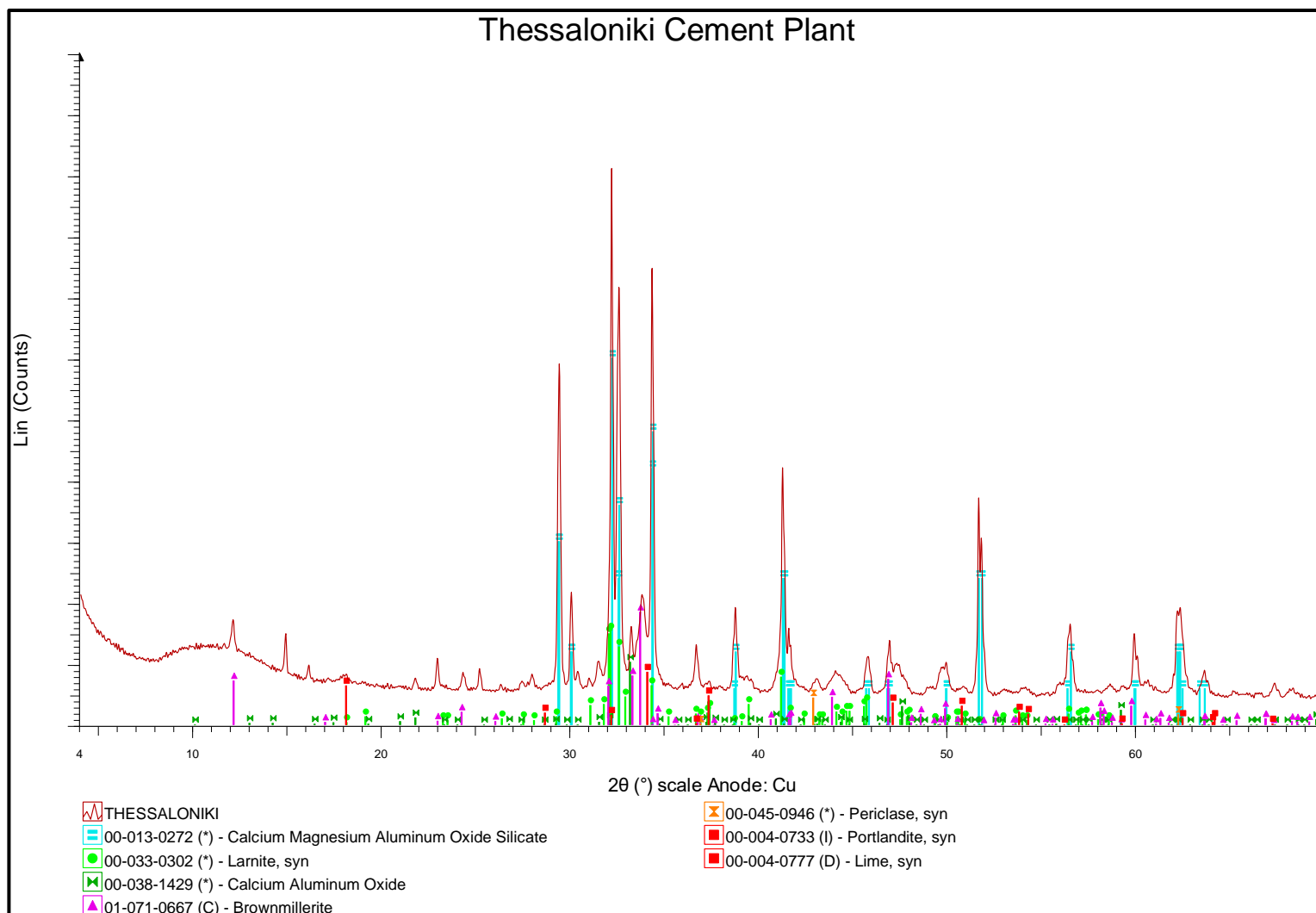
**Σχήμα 3.3:** Ακτινοδιάγραμμα περιθλασιμετρίας κόνεως ακτίνων-X (PXRD) για το δείγμα Clinker PK2 25/10/2019 (Kamari Plant).



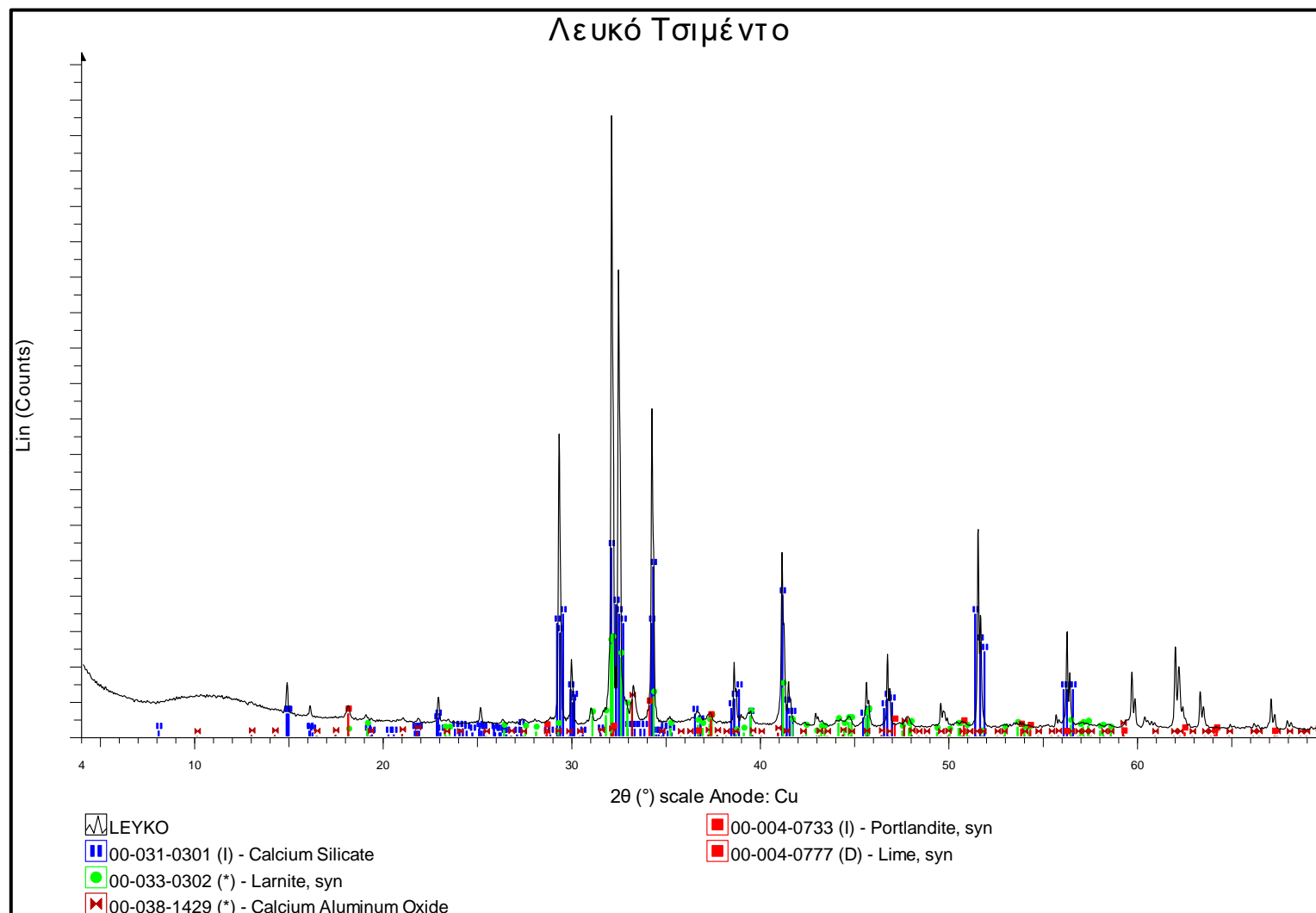
**Σχήμα 3.4:** Ακτινοδιάγραμμα περιθλασιμετρίας κόνεως ακτίνων-Χ (PXRD) για το δείγμα Clinker PK1 29/10/2019 (Kamari Plant).



**Σχήμα 3.5:** Ακτινοδιάγραμμα περιθλασμετρίας κόνεως ακτίνων-X (PXRD) για το δείγμα Patras Cement Plant.



**Σχήμα 3.6:** Ακτινοδιάγραμμα περιθλασμετρίας κόνεως ακτίνων-X (PXRD) για το δείγμα Thessaloniki Cement Plant.



**Σχήμα 3.7:** Ακτινοδιάγραμμα περιθλασιμετρίας κόνεως ακτίνων-X (XRD) για το δείγμα White Clinker.

### 3.3.2 Αποτελέσματα ποσοτικής ανάλυσης με χρήση εσωτερικού πρότυπου

Στην αρχή της πειραματικής διαδικασίας, ως εσωτερικό πρότυπο χρησιμοποιήθηκε κορούνδιο ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) με ποσοστό ~13.33% (1.3g δείγμα κλίνκερ και 0.2g κορουνδίου) στο δείγμα και ανάμιξη με ακετόνη. Όμως τα ποσοστά του άμορφου που προέκυψαν από την δοκιμή ήταν πολύ μεγάλα (45-51.24%) για όλα τα δείγματα, και το γεγονός αυτό οδήγησε στην αύξηση του ποσοστού του κορουνδίου στην επόμενη δοκιμή σε ~16.66% (1.0g δείγμα κλίνκερ και 0.2g κορουνδίου) και ανάμιξη με ακετόνη.

Τα αποτελέσματα της δοκιμής με ~16.66% κορούνδιο έδωσαν μικρότερο ποσοστό άμορφου υλικού σε σχέση με εκείνα που προέκυψαν από την δοκιμή με ~13.33%, αλλά η περιεκτικότητα σε άμορφο υλικό παρουσίασε μεγάλη διακύμανση (19.9-35.66%). Όμως σύμφωνα με τους Whitfield & Mitchell (2003), τα δείγματα κλίνκερ τσιμέντου Portland εξαναγκασμένης ψύξης και όχι αργής ψύξης, εμφάνισαν ποσοστό άμορφου υλικού ανάμεσα στα 10-28% με ποσοστό σφάλματος 5%. Με βάση τα όρια αυτά, τα αποτελέσματα της δοκιμής με ~16.66% ήταν μη αποδεκτά.

Στην συνέχεια δοκιμάστηκε ξηρή ανάμειξη με ~16.66% κορούνδιο χωρίς ακετόνη. Όπως προαναφέρθηκε, η ανάμειξη έγινε εξ'ολοκλήρου σε ξηρό περιβάλλον με ανάμειξη των κόκκων των δειγμάτων και του ζυγισμένου κορουνδίου. Τα ποσοστά άμορφου που προσδιορίστηκαν με αυτή τη δοκιμή ήταν ακόμα μεγαλύτερα από αυτά των δύο προηγούμενων δοκιμών, ενώ το ποσοστό της άμορφης ύλης είχε πολύ μεγάλο εύρος (28.5-53.52%). Ως εκ τούτου η μέθοδος με την ξηρή ανάμειξη απορρίφθηκε.

Στις επόμενες δοκιμές χρησιμοποιήθηκε ~33.33% με κορούνδιο και η ανάμειξη έγινε με χρήση ακετόνης. Το ακριβές μέγεθος των κόκκων του μείγματος υπολογίστηκε με χρήση σκέδασης δέσμης λέιζερ. Στα αποτελέσματα της δοκιμής με ~33.33% εσωτερικό πρότυπο υπολογίστηκε ποσοστό άμορφου υλικού στα δείγμα 6.7-28.87% με σφάλμα 3%. Το μεγάλο εύρος που παρουσιάστηκαν στις τιμές οδήγησαν σε καινούργια δοκιμή.

Η τελευταία δοκιμή πραγματοποιήθηκε με αναλογίες 1:3 εσωτερικό πρότυπο με δείγμα (ποσοστό εσωτερικού πρότυπου ~33.3%). Σε αντίθεση με τις προηγούμενες δοκιμές, το εσωτερικό πρότυπο που χρησιμοποιήθηκε ήταν  $\text{ZnO}$ . Επιπλέον, προσδιορίστηκε με τη

χρήση κοκκομετρικού αναλυτή σκέδασης δέσμης Laser, η κοκκομετρική κατανομή των δειγμάτων ανάμιξης κλίνκερ με το πρότυπο ZnO.

Το μέσο μέγεθος των κόκκων του μείγματος ήταν 9.97 - 16.52  $\mu\text{m}$  για τα 7 δείγματα. Το ποσοστό του άμορφου υλικού που υπολογίστηκε για τα γκρι δείγματα, κυμάνθηκε από 13.60% έως 20.20% και βρίσκεται εντός των αποδεκτών ορίων, ενώ για το λευκό δείγμα υπολογίστηκε 27.6%. Επίσης, το ποσοστό των υπόλοιπων φάσεων του κλίνκερ μειώθηκε σε σχέση με τα αποτελέσματα που προέκυψαν από την ποσοτική ανάλυση χωρίς εσωτερικό πρότυπο. Τα αποτελέσματα της ποσοτικής ανάλυσης με ZnO παρουσιάζονται παρακάτω πίνακα 3.2.



**Πίνακας 3.2:** Αποτελέσματα ποσοτικής ανάλυσης των δειγμάτων που μελετήθηκαν με προσθήκη εσωτερικού προτύπου ZnO

<u>A/A</u>	Δείγμα Κλίνκερ	Grain Size D[4,3] Mean Diameter	Φάσεις (% κ.β.)															
			Άμορφο υλικό	Random error (3σ)	C <sub>3</sub> S	3σ	C <sub>2</sub> S	3σ	C <sub>3</sub> A cubic	3σ	C <sub>4</sub> AF	3σ	CH	3σ	M	3σ	C	3σ
1	Clinker PK2 14/10/2019	10.57	15.4	3.6	57.7	2.2	4.5	1.7	2.3	0.8	17.4	2.1	0.9	0.4	0.7	0.3	1.0	0.3
2	Clinker PK1 21/10/2019	9.97	20.2	3.3	54.4	2.0	4.3	1.7	3.4	0.9	15.2	1.7	0.9	0.4	1.6	0.3	-	-
3	Clinker PK2 25/10/2019	10.79	14.8	3.0	60.3	2.0	3.2	1.4	3.3	0.9	15.1	1.9	1.0	0.4	1.4	0.2	0.8	0.3
4	Clinker PK1 29/10/2019	16.52	13.6	3.6	61.4	2.4	3.3	1.6	4.4	0.5	14.7	2.0	0.8	0.4	0.9	0.2	0.9	0.3
5	Patras Cement Plant	10.71	15.1	3.6	60.4	2.2	4.8	2.2	2.4	0.8	12.7	1.4	4.5	0.9	-	-	-	-
6	Thessaloniki Cement Plant	11.92	13.7	4.2	57.4	2.2	7.6	2.7	2.2	0.8	14.8	1.8	3.0	1.1	0.6	0.2	0.8	0.3
7	White Clinker	15.40	27.6	3.6	50.6	1.9	14.6	2.3	3.3	0.9	-	-	3.0	1.3	-	-	1.0	0.3

### 3.3.3 Αποτελέσματα χημικής ανάλυσης με φασματοσκοπία ακτίνων-X φθορισμού (XRF)

Όπως προαναφέρθηκε, σε όλα τα δείγματα πραγματοποιήθηκε ολική χημική ανάλυση με την μέθοδο XRF, στα δείγματα είτε σε μορφή γυαλιού είτε σε μορφή ταμπλέτας. Τα αποτελέσματα της χημικής ανάλυσης των δειγμάτων παρουσιάζεται στον πίνακα 3.3.

**Πίνακας 3.3:** Αποτελέσματα της ολικής χημικής ανάλυσης δειγμάτων που μελετήθηκαν

A/A	Οξείδια (wt %)	Clinker PK2 14/10/2019 (Kamari Plant)	Clinker PK1 21/10/2019 (Kamari Plant)	Clinker PK2 25/10/2019 (Kamari Plant)	Clinker PK1 29/10/2019 (Kamari Plant)	Patra Cement Plant	Thessaloniki Cement Plant	White Clinker
1	SiO <sub>2</sub>	21.02	21.24	19.39	20.86	21.11	21.29	23.72
2	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5.43	5.43	5.07	5.32	5.12	5.13	3.91
3	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4.00	3.91	3.86	3.95	4.18	3.69	0.19
4	CaO	64.91	65.20	62.91	64.50	65.82	64.51	69.37
5	MgO	2.18	3.28	3.04	2.99	1.11	2.01	0.22
6	SO <sub>3</sub>	0.86	0.43	1.00	1.08	0.90	1.33	1.49
7	K <sub>2</sub> O	0.58	0.42	0.49	0.60	0.61	0.86	0.53
8	Na <sub>2</sub> O	0.21	0.19	0.29	0.22	0.18	0.34	0.05
9	TiO <sub>2</sub>	-	-	-	-	-	-	0.15
10	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	-	-	-	-	-	-	0.06
11	Cl	-	-	-	-	-	-	0.01
12	SrO	-	-	-	-	-	-	0.02
	Άθροισμα	99.19	100.10	96.05	99.52	99.03	99.16	99.72

Τα αποτελέσματα της χημικής ανάλυσης χρησιμοποιήθηκαν για την επίλυση των εξισώσεων του Bogue.

### 3.3.4 Αποτελέσματα Εξίσωσης Bogue

Όπως προαναφέρθηκε σε προηγούμενη ενότητα, τα αποτελέσματα των τεχνικών με φθορισμό ακτίνων-X (XRF) χρησιμοποιούνται στις εξισώσεις του Bogue για να υπολογιστούν τα θεωρητικά ποσοστά των φάσεων του κλίνκερ.

Για να προκύψουν τα αποτελέσματα όπως ορίζει η μέθοδος το άθροισμα των χημικών ενώσεων του δείγματος πρέπει να είναι 100% (normalized). Για το λόγο αυτό έγινε διόρθωση του αθροίσματος των χημικών ενώσεων που χρησιμοποιούνται στις εξισώσεις του Bogue.

<b>Οξείδια (wt %)</b>	<b>Clinker PK2 14/10/2019 (Kamari Plant)</b>	<b>Clinker PK1 21/10/2019 (Kamari Plant)</b>	<b>Clinker PK2 25/10/2019 (Kamari Plant)</b>	<b>Clinker PK1 29/10/2019 (Kamari Plant)</b>	<b>Patra Cement Plant</b>	<b>Thessaloniki Cement Plant</b>	<b>White Clinker</b>
<b>CaO</b>	64.91	65.2	62.91	64.5	65.82	64.51	69.37
<b>SiO<sub>2</sub></b>	21.02	21.24	19.39	20.86	21.11	21.29	23.72
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	5.43	5.43	5.07	5.32	5.12	5.13	3.91
<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	4.00	3.91	3.86	3.95	4.18	3.69	0.19
<b>Άθροισμα</b>	<b>95.36</b>	<b>95.78</b>	<b>91.23</b>	<b>94.63</b>	<b>96.23</b>	<b>94.62</b>	<b>97.19</b>

**Πίνακας 3.4 :**Αποτελέσματα χημικής ανάλυσης των δειγμάτων που χρησιμοποιούνται στις εξισώσεις του Bogue

Στην συνέχεια τα αποτελέσματα του πίνακα 3.4 διορθώθηκαν έτσι ώστε οι χημικές ενώσεις να έχουν άθροισμα 100%

**Πίνακας 3.5:**Κανονικοποιημένα (normalized) αποτελέσματα χημικής ανάλυσης των δειγμάτων που χρησιμοποιούνται στις εξισώσεις Bogue

<b>Οξείδια (wt %)</b>	<b>Clinker PK2 14/10/2019 (Kamari Plant)</b>	<b>Clinker PK1 21/10/2019 (Kamari Plant)</b>	<b>Clinker PK2 25/10/2019 (Kamari Plant)</b>	<b>Clinker PK1 29/10/2019 (Kamari Plant)</b>	<b>Patra Cement Plant</b>	<b>Thessaloniki Cement Plant</b>	<b>White Clinker</b>
<b>CaO(%)</b>	68.07	68.07	68.96	68.16	68.40	68.18	71.38
<b>SiO2(%)</b>	22.04	22.18	21.25	22.04	21.94	22.50	24.41
<b>Al2O3(%)</b>	5.69	5.67	5.56	5.62	5.32	5.42	4.02
<b>Fe2O3(%)</b>	4.19	4.08	4.23	4.17	4.34	3.90	0.20
<b>SUM(%)</b>	<b>100.00</b>	<b>100.00</b>	<b>100.00</b>	<b>100.00</b>	<b>100.00</b>	<b>100.00</b>	<b>100.00</b>

Με βάση τα αποτελέσματα του πίνακα 3.6 και τις εξισώσεις (1.1), (1.2), (1.3) και (1.4) υπολογίστηκε η ορυκτολογική σύσταση των δειγμάτων κλίνκερ από τις εξισώσεις Bogue:

$$\bullet \quad C_3S = 4.0710 \bullet CaO - 7.6024 \bullet SiO_2 - 6.7187 \bullet Al_2O_3 - 1.4297 \bullet Fe_2O_3 \quad (1.1)$$

$$\bullet \quad C_2S = -3.0710 \bullet CaO + 8.6024 \bullet SiO_2 + 5.0683 \bullet Al_2O_3 + 1.0785 \bullet Fe_2O_3 \\ = 2.8675 \bullet SiO_2 - 0.7544 \bullet C_3S \quad (1.2)$$

$$\bullet \quad C_3A = 2.6504 \bullet Al_2O_3 - 1.6920 \bullet Fe_2O_3 \quad (1.3)$$

$$\bullet \quad C_4AF = 3.0432 \bullet Fe_2O_3 \quad (1.4)$$

**Πίνακας 3.6:** Ορυκτολογική σύσταση των δειγμάτων κλίνκερ με βάση τις εξισώσεις του Bogue.

Φάσεις κλίνκερ (%)	Clinker PK2 14/10/2019 (Kamari Plant)	Clinker PK1 21/10/2019 (Kamari Plant)	Clinker PK2 25/10/2019 (Kamari Plant)	Clinker PK1 29/10/2019 (Kamari Plant)	Patra Cement Plant	Thessaloniki Cement Plant	White Clinker
$C_3S$	65.27	64.61	75.76	66.16	69.72	64.49	77.72
$C_2S$	13.97	14.85	3.80	13.30	10.31	15.87	11.35
$C_2S$	13.97	14.85	3.79	13.30	10.31	15.87	11.35
$C_3A$	7.99	8.12	7.57	7.84	6.75	7.77	10.33
$C_4AF$	12.77	12.42	12.88	12.70	13.22	11.87	0.59
<b>Άθροισμα</b>	<b>100.00</b>	<b>100.00</b>	<b>100.00</b>	<b>100.00</b>	<b>100.00</b>	<b>100.00</b>	<b>100.00</b>

### 3.3.5 Σύγκριση Αποτελεσμάτων

Στην παρούσα διπλωματική υπολογίστηκε η ορυκτολογική σύσταση 7 δειγμάτων κλίνκερ με τρεις διαφορετικούς τρόπους, με ποσοτική ανάλυση με XRD με και χωρίς την χρήση εσωτερικού πρότυπου, καθώς επίσης με τις εξισώσεις του Bogue. Από τις μεθόδους αυτές, μόνο η ποσοτική ανάλυση υπολογίζει το άμορφο υλικό που είναι παρόν σε όλα τα κλίνκερ.

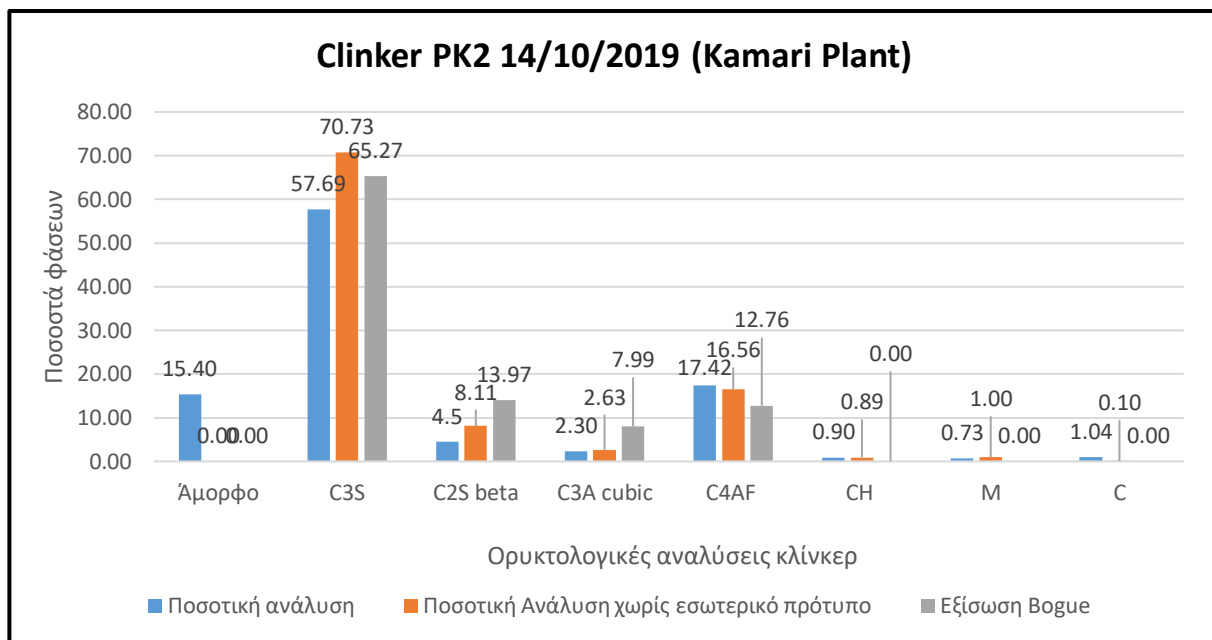
Ο παρακάτω πίνακας και τα διαγράμματα που ακολουθούν συγκρίνουν τα αποτελέσματα για την ορυκτολογική σύσταση των δειγμάτων από τις τρεις μεθόδους. Όπως φαίνεται στον

πίνακα 3.8 οι μέθοδοι που αγνοούν το ποσοστό του άμορφου υλικού υπολογίζουν πολύ μεγαλύτερα ποσοστά στις άλλες φάσεις.

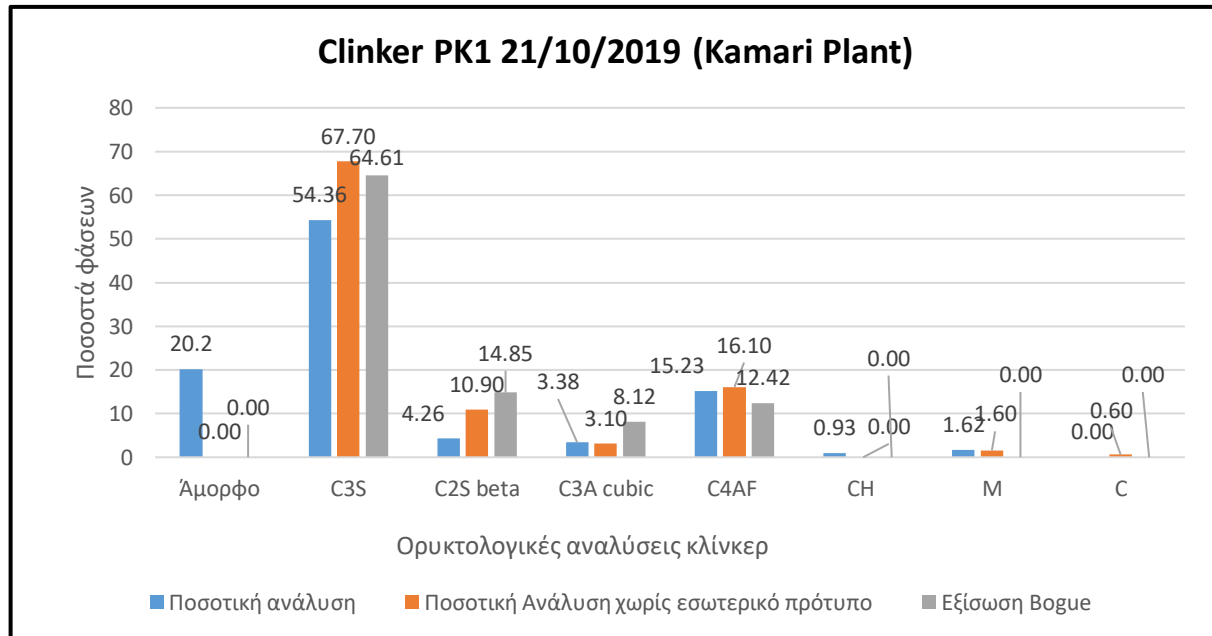
Παρατηρείται επίσης ότι οι εξισώσεις του Bogue υπερεκτιμούν το ποσοστό της φάσης του αλίτη και του βελίτη, ενώ πέρα από το ποσοστό του άμορφου υλικού, δεν υπολογίζουν το ποσοστό της φάσης του πορτλαντιτη, του περίκλαστου και της ελευθέρως ασβέστου. Επιπλέον παρατηρείται ότι στα περισσότερα δείγματα υπολογίζουν το ποσοστό της φάσης του φερρίτη μικρότερο από το πραγματικό.

**Πίνακας 3.7:** Σύγκριση αποτελεσμάτων για την ορυκτολογική σύσταση των δειγμάτων από τις τρεις μεθόδους

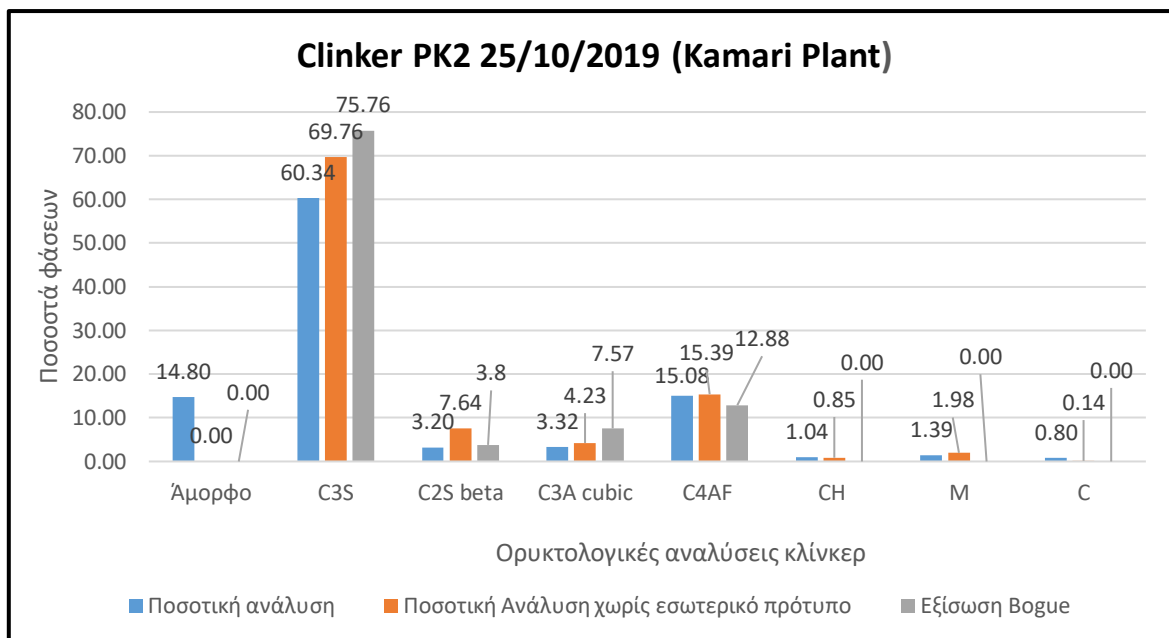
<u>A/A</u>	Δείγμα Κλίνκερ	Είδος ανάλυσης	Φάσεις (% κ.β.)							
			Άμορφο Υλικό	C <sub>3</sub> S	C <sub>2</sub> S	C <sub>3</sub> A cubic	C <sub>4</sub> AF	CH	M	C
1	Clinker PK2 14/10/2019 (Kamari Plant)	Ποσοτική Ανάλυση	15.40	57.69	4.50	2.30	17.42	0.90	0.73	1.04
		Ποσοτική Ανάλυση χωρίς εσωτερικό πρότυπο	0.00	70.73	8.11	2.63	16.56	0.89	1.00	0.10
		Εξίσωση Bogue	0.00	65.27	13.97	7.99	12.76	0.00	0.00	0.00
2	Clinker PK1 21/10/2019 (Kamari Plant)	Ποσοτική Ανάλυση	20.20	54.36	4.26	3.38	15.23	0.93	1.62	0.00
		Ποσοτική Ανάλυση χωρίς εσωτερικό πρότυπο	0.00	67.70	10.90	3.10	16.10	0.00	1.60	0.60
		Εξίσωση Bogue	0.00	64.61	14.85	8.12	12.42	0.00	0.00	0.00
3	Clinker PK2 25/10/2019 (Kamari Plant)	Ποσοτική Ανάλυση	14.80	60.34	3.20	3.32	15.08	1.04	1.39	0.80
		Ποσοτική Ανάλυση χωρίς εσωτερικό πρότυπο	0.00	69.76	7.64	4.23	15.39	0.85	1.98	0.14
		Εξίσωση Bogue	0.00	75.76	3.80	7.57	12.88	0.00	0.00	0.00
4	Clinker PK1 29/10/2019 (Kamari Plant)	Ποσοτική Ανάλυση	13.60	61.43	3.31	4.35	14.65	0.82	0.94	0.94
		Ποσοτική Ανάλυση χωρίς εσωτερικό πρότυπο	0.00	70.99	7.11	4.90	14.75	0.98	1.20	0.08
		Εξίσωση Bogue	0.00	66.15	13.30	7.84	12.70	0.00	0.00	0.00
5	Patras Cement Plant	Ποσοτική Ανάλυση	15.10	60.40	4.83	2.44	12.74	4.48	0.00	0.00
		Ποσοτική Ανάλυση χωρίς εσωτερικό πρότυπο	0.00	68.52	9.59	2.70	14.27	4.40	0.50	0.00
		Εξίσωση Bogue	0.00	69.72	10.31	6.75	13.22	0.00	0.00	0.00
6	Thessaloniki Cement Plant	Ποσοτική Ανάλυση	13.70	57.37	7.63	2.15	14.84	2.98	0.58	0.76
		Ποσοτική Ανάλυση χωρίς εσωτερικό πρότυπο	0.00	66.14	13.64	2.23	14.20	3.00	0.79	0.02
		Εξίσωση Bogue	0.00	64.49	15.87	7.77	11.87	0.00	0.00	0.00
7	White Clinker	Ποσοτική Ανάλυση	27.60	50.58	14.59	3.25	0.00	2.98	0.00	1.01
		Ποσοτική Ανάλυση χωρίς εσωτερικό πρότυπο	0.00	74.06	19.49	3.44	0.00	2.57	0.00	0.44
		Εξίσωση Bogue	0.00	77.72	11.35	10.33	0.59	0.00	0.00	0.00



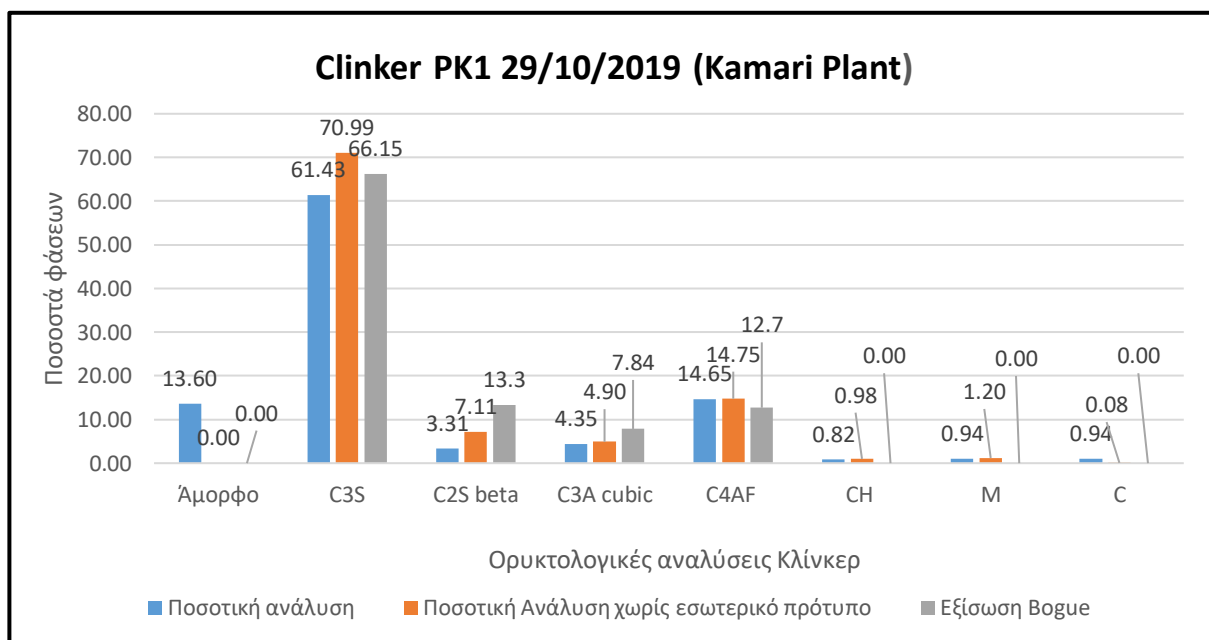
**Σχήμα 3.8:** Σύγκριση αποτελεσμάτων ορυκτολογικής σύστασης δείγματος Clinker PK2 14/10/2019 (Kamari Plant)



**Σχήμα 3.9:** Σύγκριση αποτελεσμάτων ορυκτολογικής σύστασης δείγματος Clinker PK1 21/10/2019 (Kamari Plant)

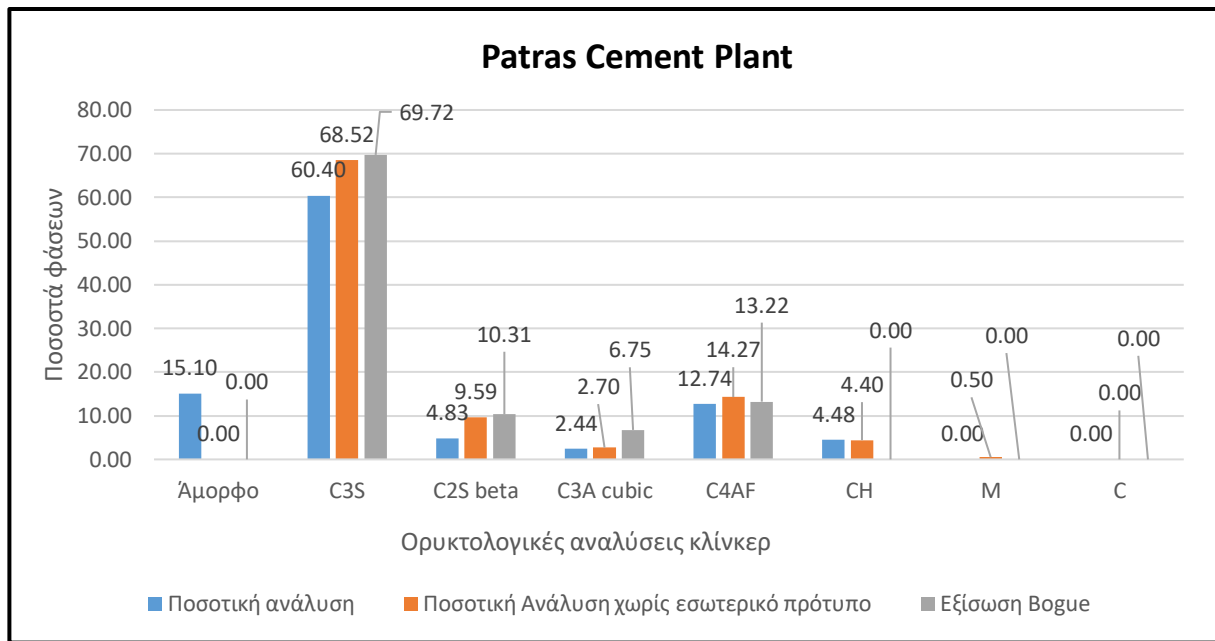


**Σχήμα 3.10:** Σύγκριση αποτελεσμάτων ορυκτολογικής σύστασης Clinker PK2 25/10/2019 (Kamari Plant)

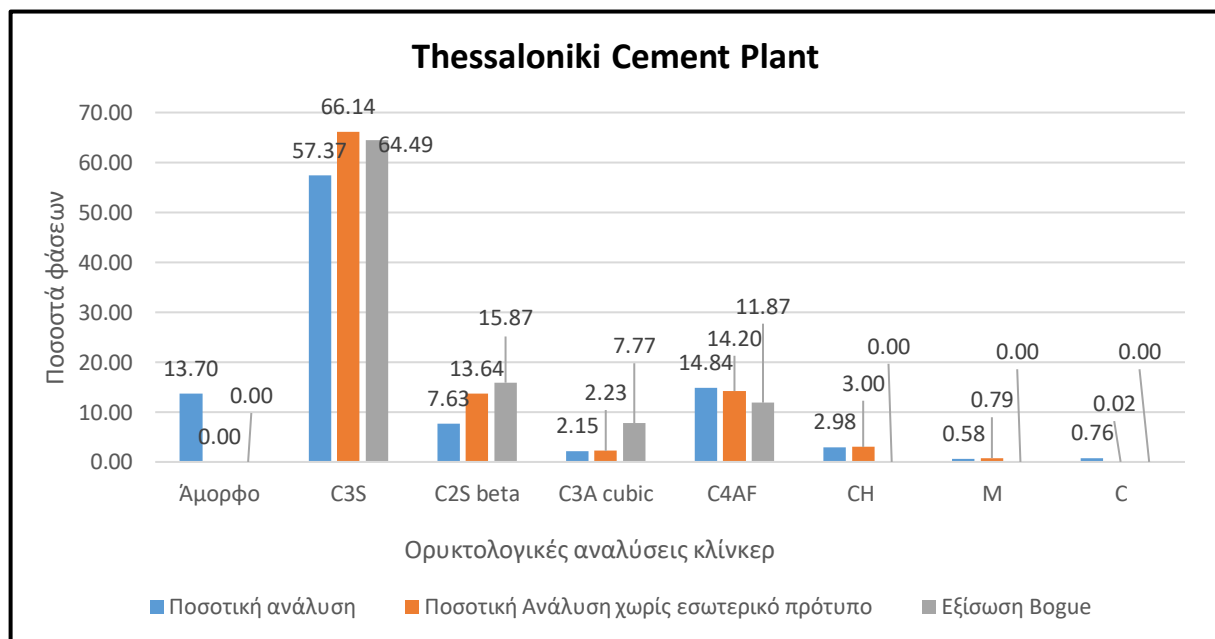


**Σχήμα 3.11:** Σύγκριση αποτελεσμάτων ορυκτολογικής σύστασης δείγματος Clinker PK1 20/10/2019 (Kamari Plant)

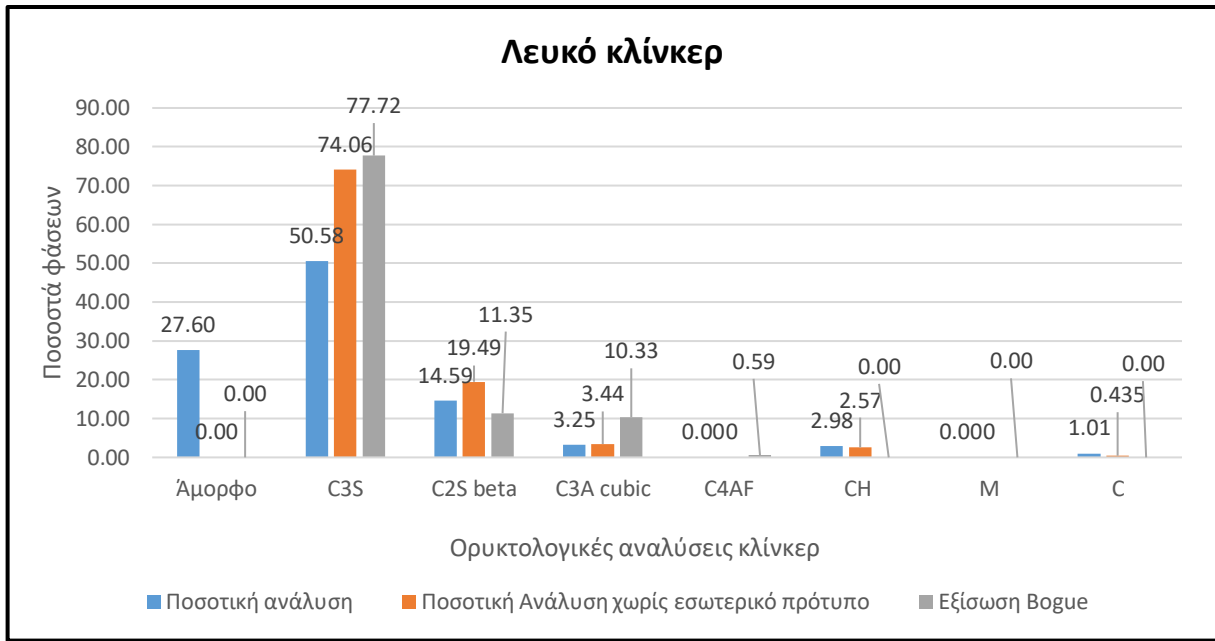




**Σχήμα 3.2:** Σύγκριση αποτελεσμάτων ορυκτολογικής σύστασης δείγματος Patras Cement Plant.



**Σχήμα 3.3:** Σύγκριση αποτελεσμάτων ορυκτολογικής σύστασης δείγματος Thessaloniki Cement Plant



**Σχήμα 3.4:** Σύγκριση αποτελεσμάτων ορυκτολογικής σύστασης δείγματος White Plant.

## **ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4°:ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ**

Σκοπός της παρούσας εργασίας ήταν ο προσδιορισμός του άμορφου υλικού σε διάφορα δείγματα κλίνκερ τσιμέντου Portland με την μέθοδο Rietveld και η σύγκριση των αποτελεσμάτων με τα αποτελέσματα της ποσοτικής ανάλυσης χωρίς εσωτερικό πρότυπο και από τις εξισώσεις του Bogue.

Η ποσοτική ανάλυση των δειγμάτων έδειξε ότι όλα τα δείγματα περιέχουν αξιοσημείωτο ποσοστό άμορφου υλικού όπου κυμαίνεται από 13.6 έως 27.6%. Επιπλέον τα έξι γκρι δείγματα παρουσίασαν σχετικά σταθερό ποσοστό άμορφου υλικού με πέντε από αυτά να έχουν άμορφο υλικό μεταξύ των 13.6% και 15.4%, ενώ ένα δείγμα (21/10/19 ΠΚ1 Καμάρι, Βοιωτίας) παρουσίασε μεγαλύτερο ποσοστό (20.2%), γεγονός που υποδηλώνει την ελεγχόμενη σύσταση των πρώτων υλών και των συνθηκών καύσης.

Το μεγαλύτερο ποσοστό σε άμορφο στο δείγμα 21/10/19 ΠΚ1 από το Καμάρι, Βοιωτίας οφείλεται στο γεγονός ότι οι συνθήκες έψησης δεν ήταν ευνοϊκές για το συγκεκριμένο δείγμα. Όπως προαναφέρθηκε, το κλίνκερ παρέμεινε στον κλίβανο περισσότερη ώρα, με συνέπεια την αύξηση του ποσοστού άμορφης μάζας του συγκριτικά με τα υπόλοιπα δείγματα.

Επιπλέον με την ολοκλήρωση της πειραματικής διαδικασίας προέκυψε το συμπέρασμα ότι το  $ZnO$  αποτέλεσε καλύτερο εσωτερικό πρότυπο και οδήγησε σε πιο αξιόπιστα αποτελέσματα από το κορούνδιο. Οι δοκιμές με ίδια σύσταση εσωτερικού πρότυπου (1:3) επαναλήφθηκαν αρκετές φορές, τα αποτελέσματα με  $ZnO$  παρέμειναν σταθερά, ενώ με το κορούνδιο οι δοκιμές παρουσίαζαν διακυμάνσεις στα ποσοστά, παρότι είχαν γίνει υπό παρόμοιες συνθήκες.

Τα αποτελέσματα που προέκυψαν με τις εξισώσεις του Bogue διαφέρουν από αυτά της ποσοτικής αλλά και της ποιοτικής ανάλυσης. Η μέθοδος του Bogue δε λαμβάνει υπόψη την παρουσία του άμορφου υλικού, με αποτέλεσμα να υπολογίζεται σημαντικά μεγαλύτερο ποσοστό στις φάσεις του  $C_3S$ ,  $C_2S$  και  $C_3A$ , ενώ παρουσιάζει μικρότερο ποσοστό  $C_4AF$  από το πραγματικό. Στο λευκό κλίνκερ, το οποίο παρουσίασε το μεγαλύτερο ποσοστό άμορφου υλικού από όλα τα δείγματα, τα αποτελέσματα της μεθόδου παρουσίασαν μεγάλες διαφορές

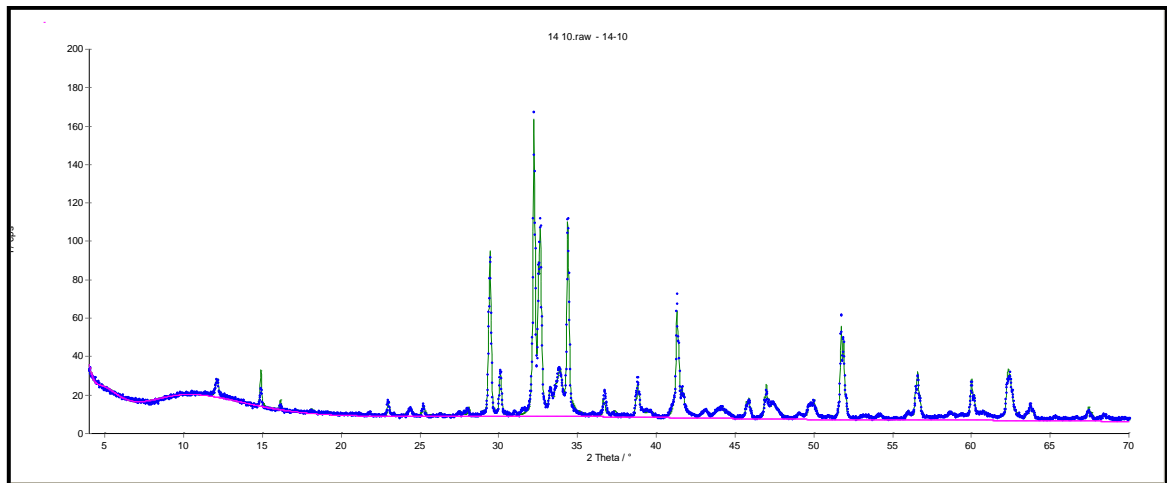
από τα πραγματικά ποσοστά των φάσεων, γεγονός που υποδηλώνει ότι οι εξισώσεις του Bogue δεν είναι αξιόπιστες για ειδικά είδη κλίνκερ τσιμέντου όπως το λευκό. Επιπλέον σε σύγκριση με τα αποτελέσματα της ποσοτικής ανάλυσης χωρίς εσωτερικό πρότυπο, από τα επτά δείγματα, τα ποσοστά από τις εξισώσεις του Bogue ήταν παραπλήσια για τα δείγματα της Πάτρας και της Θεσσαλονίκης, ενώ παρουσίασαν αξιοσημείωτες διαφορές για τα υπόλοιπα δείγματα.

Τα αποτελέσματα της έρευνα υποδηλώνουν ότι ο προσδιορισμός του ποσοστού του άμορφου υλικού με τη μέθοδο Rietveld και την αντίστοιχη χρήση εσωτερικού προτύπου κατά τις μετρήσεις με PXRD, είναι κατάλληλη για τη λεπτομερή ανάλυση του κλίνκερ, καθώς αποτελεί ένα σημαντικό ποσοστό της ορυκτολογικής του ανάλυσης. Το γεγονός αυτό καθιστά την μέθοδο αυτή ένα πολύ χρήσιμο εργαλείο στο χαρακτηρισμό του κλίνκερ.

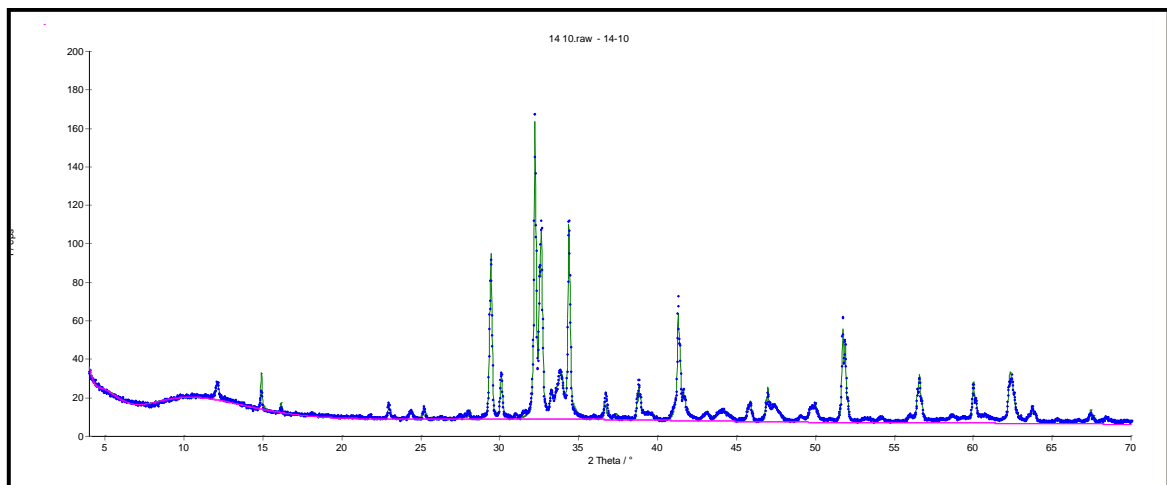
## ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ

- Γραφική παράσταση των μετρούμενων μεγεθών από την ποιοτική ορυκτολογική ανάλυση και της γραμμής απόκλισης από την καμπύλη που δίνει το ακτινογράφημα (fitting), με το λογισμικό AutoQuan.
- Αποτελέσματα της κοκκομετρικής ανάλυσης για τα μείγματα των δειγμάτων κλίνκερ μετά την προσθήκη ZnO, με κοκκομετρικό αναλυτή σκέδασης ακτίνων Laser.

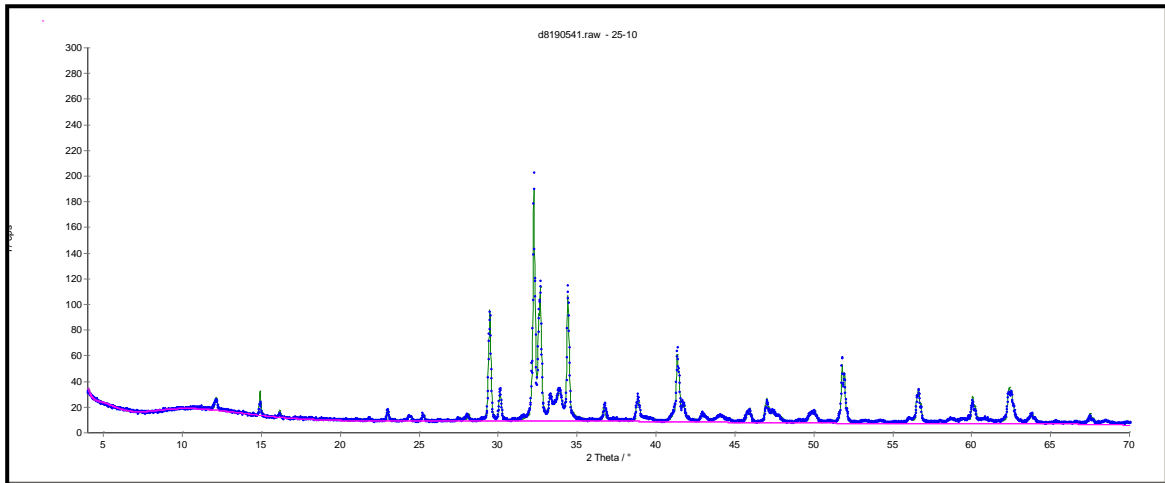
- Δείγμα Clinker PK2 14/10/2019 (Kamari Plant)



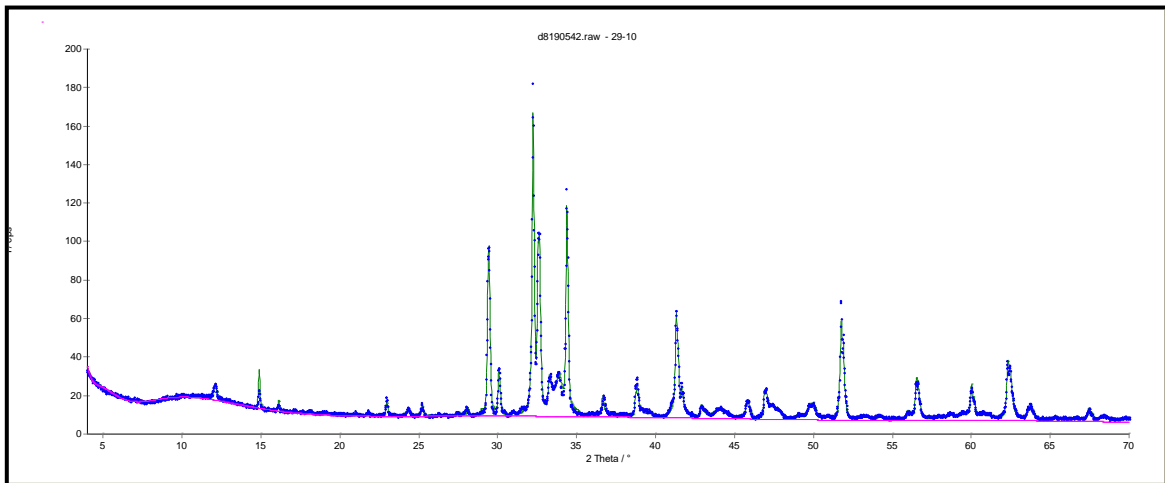
- Δείγμα Clinker PK1 21/10/2019 (Kamari Plant).



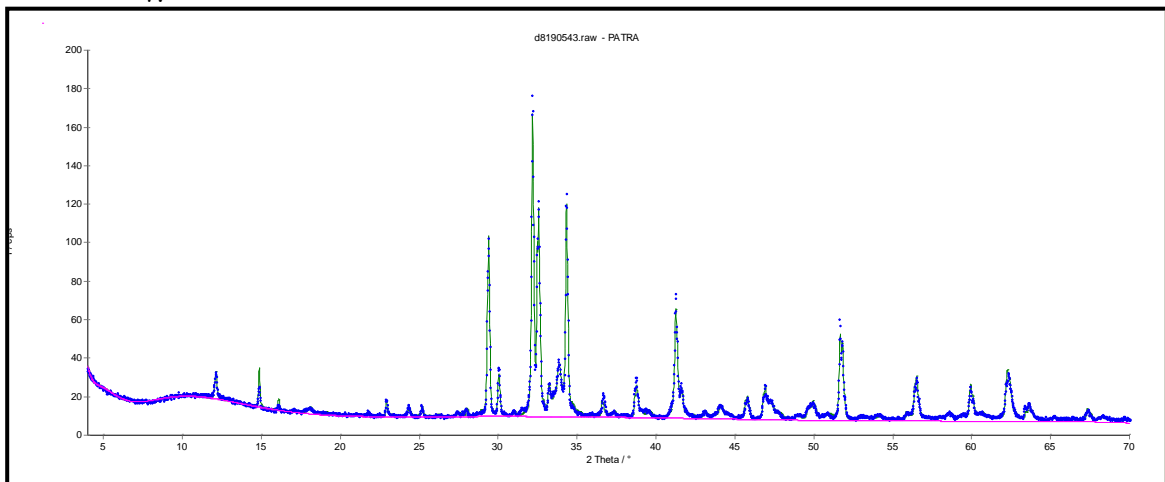
- Δείγμα Clinker PK2 25/10/2019 (Kamari Plant).



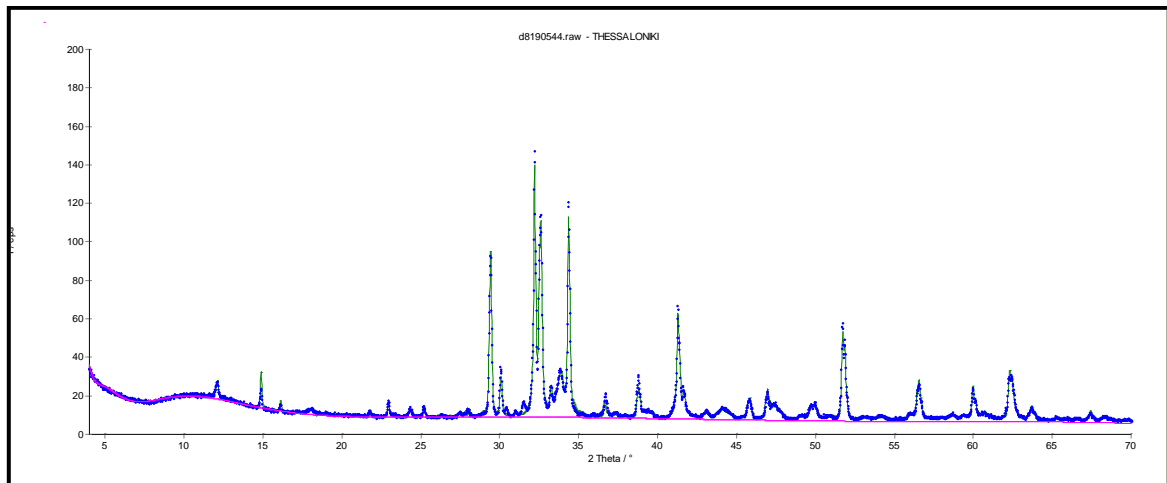
- Δείγμα Clinker PK1 29/10/2019 (Kamari Plant).



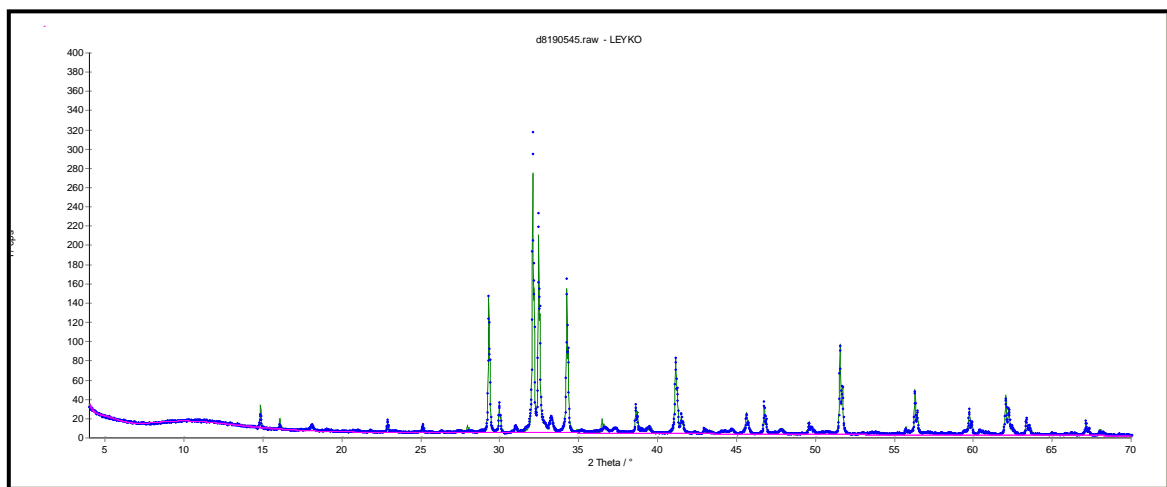
- Δείγμα Patras Cement Plant



- Δείγμα Thessaloniki Cement Plant

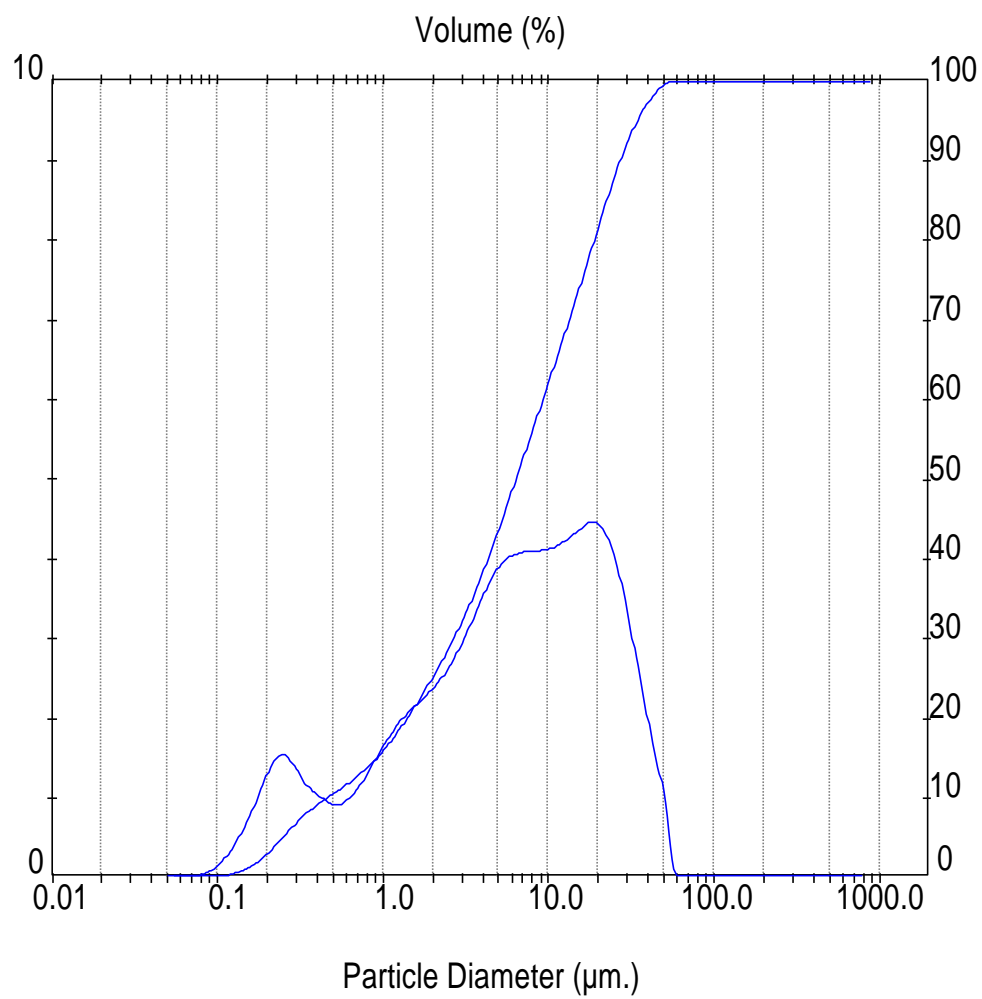


- Δείγμα White Clinker



- Δείγμα Clinker PK2 14/10/2019 (Kamari Plant)





**TECHNICAL UNIVERSITY OF CRETE**  
**School of Mineral Resources Engineering**  
**Mineral Processing Laboratory**

**Laser Diffraction Size Analysis Report**

**Sample Details**

Sample ID: 4_triand	Run Number: 4	Measured: Tue Mar 30 2021 4:33PM
Sample File: VAGELIS	Record Number: 575	Analysed: Tue Mar 30 2021 4:33PM
Sample Path: C:\219\DATA\		Result Source: Analysed
Sample Notes:		

**System Details**

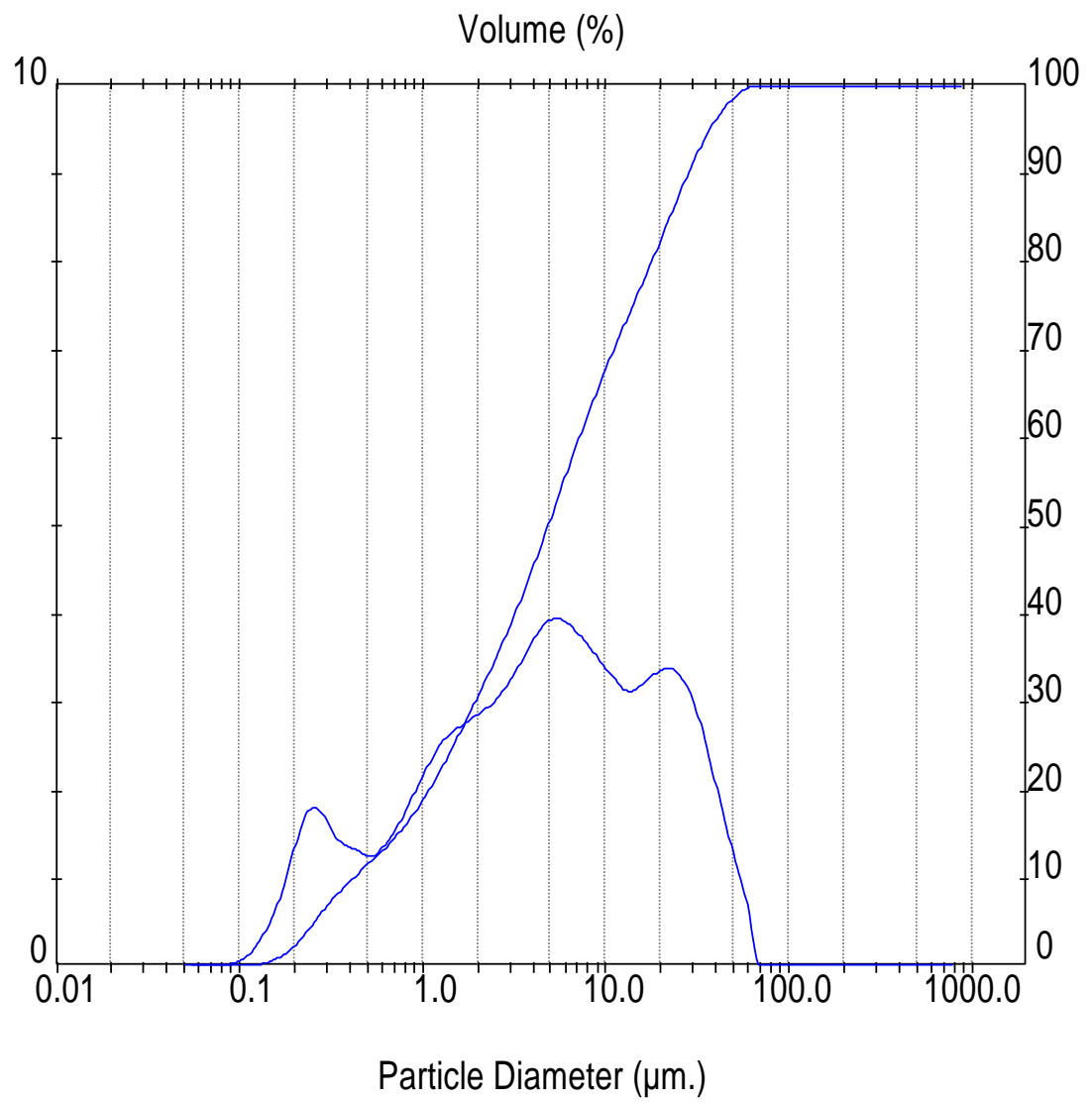
Range Lens: 300RF mm	Beam Length: 2.40 mm	Sampler: None	Obscuration: 28.1 %
Presentation: 3QJD	[Particle R.I. = ( 1.5295, 1.0000);	Dispersant R.I. = 1.3300]	
Analysis Model: Polydisperse			Residual: 0.681 %
Modifications: None			

**Result Statistics**

Distribution Type: Volume	Concentration = 0.0061 %	Vol Density = 2.105 g / cub. cm	Specific S.A. = 2.0171 sq. m / g
Mean Diameters:	D (v, 0.1) = 0.45 um	D (v, 0.5) = 6.36 um	D (v, 0.9) = 27.17 um
D [4, 3] = 10.57 um	D [3, 2] = 1.41 um	Span = 4.199E+00	Uniformity = 1.287E+00

Size Low (um)	In %	Size High (um)	Under%	Size Low (um)	In %	Size High (um)	Under%
0.05	0.00	0.06	0.00	6.63	4.08	7.72	55.17
0.06	0.01	0.07	0.01	7.72	4.09	9.00	59.26
0.07	0.02	0.08	0.03	9.00	4.11	10.48	63.37
0.08	0.06	0.09	0.09	10.48	4.16	12.21	67.53
0.09	0.15	0.11	0.24	12.21	4.25	14.22	71.78
0.11	0.30	0.13	0.54	14.22	4.36	16.57	76.14
0.13	0.51	0.15	1.05	16.57	4.45	19.31	80.59
0.15	0.79	0.17	1.84	19.31	4.39	22.49	84.99
0.17	1.11	0.20	2.95	22.49	4.11	26.20	89.10
0.20	1.42	0.23	4.37	26.20	3.59	30.53	92.68
0.23	1.54	0.27	5.91	30.53	2.88	35.56	95.57
0.27	1.41	0.31	7.32	35.56	2.18	41.43	97.75
0.31	1.19	0.36	8.51	41.43	1.48	48.27	99.23
0.36	1.05	0.42	9.56	48.27	0.77	56.23	100.00
0.42	0.96	0.49	10.52	56.23	0.00	65.51	100.00
0.49	0.91	0.58	11.43	65.51	0.00	76.32	100.00
0.58	1.00	0.67	12.43	76.32	0.00	88.91	100.00
0.67	1.15	0.78	13.59	88.91	0.00	103.58	100.00
0.78	1.39	0.91	14.98	103.58	0.00	120.67	100.00
0.91	1.62	1.06	16.59	120.67	0.00	140.58	100.00
1.06	1.84	1.24	18.43	140.58	0.00	163.77	100.00
1.24	2.01	1.44	20.44	163.77	0.00	190.80	100.00
1.44	2.14	1.68	22.59	190.80	0.00	222.28	100.00
1.68	2.28	1.95	24.86	222.28	0.00	258.95	100.00
1.95	2.43	2.28	27.29	258.95	0.00	301.68	100.00
2.28	2.61	2.65	29.90	301.68	0.00	351.46	100.00
2.65	2.85	3.09	32.76	351.46	0.00	409.45	100.00
3.09	3.14	3.60	35.90	409.45	0.00	477.01	100.00
3.60	3.46	4.19	39.36	477.01	0.00	555.71	100.00
4.19	3.74	4.88	43.10	555.71	0.00	647.41	100.00
4.88	3.95	5.69	47.05	647.41	0.00	754.23	100.00
5.69	4.04	6.63	51.09	754.23	0.00	878.67	100.00

- Δείγμα Clinker PK1 21/10/2019 (Kamari Plant)



**TECHNICAL UNIVERSITY OF CRETE**  
**School of Mineral Resources Engineering**  
**Mineral Processing Laboratory**

**Laser Diffraction Size Analysis Report**

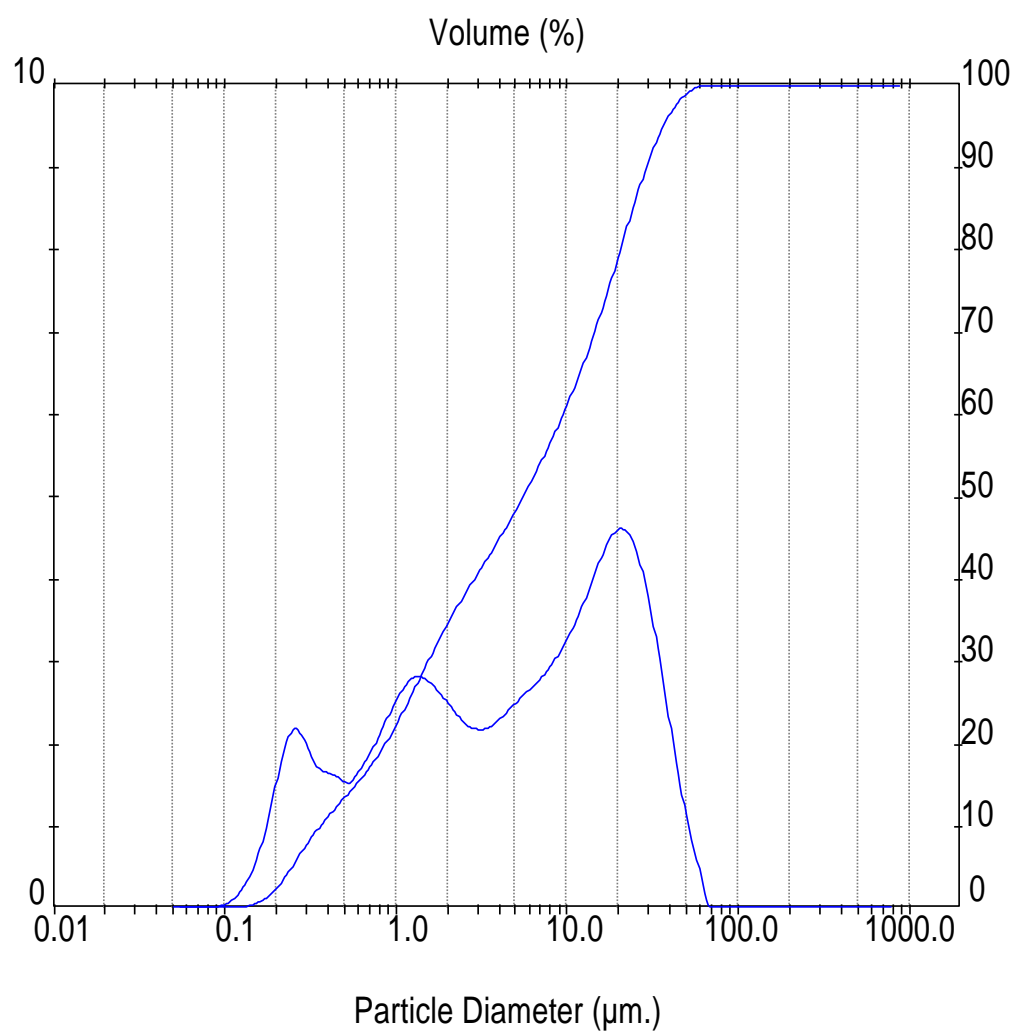
Sample Details		
Sample ID: 5_triand	Run Number: 5	Measured: Tue Mar 30 2021 4:37PM
Sample File: VAGELIS	Record Number: 577	Analysed: Tue Mar 30 2021 4:37PM
Sample Path: C:\219\DATA\		Result Source: Analysed
Sample Notes:		

System Details			
Range Lens: 300RF mm	Beam Length: 2.40 mm	Sampler: None	Obscuration: 20.7 %
Presentation: 3OJD	[Particle R.I. = ( 1.5295, 1.0000);	Dispersant R.I. = 1.3300]	
Analysis Model: Polydisperse			Residual: 0.599 %
Modifications: None			

Result Statistics			
Distribution Type: Volume	Concentration = 0.0039 %	Vol Density = 2.105 g / cub. cm	Specific S.A. = 2.1590 sq. m / g
Mean Diameters:	D (v, 0.1) = 0.41 um	D (v, 0.5) = 4.83 um	D (v, 0.9) = 28.15 um
D [4, 3] = 9.97 um	D [3, 2] = 1.32 um	Span = 5.746E+00	Uniformity = 1.696E+00

Size Low (um)	In %	Size High (um)	Under%	Size Low (um)	In %	Size High (um)	Under%
0.05	0.00	0.06	0.00	6.63	3.76	7.72	61.91
0.06	0.00	0.07	0.00	7.72	3.60	9.00	65.51
0.07	0.01	0.08	0.01	9.00	3.41	10.48	68.92
0.08	0.02	0.09	0.03	10.48	3.25	12.21	72.17
0.09	0.07	0.11	0.10	12.21	3.12	14.22	75.29
0.11	0.18	0.13	0.28	14.22	3.18	16.57	78.47
0.13	0.37	0.15	0.65	16.57	3.29	19.31	81.77
0.15	0.66	0.17	1.31	19.31	3.38	22.49	85.14
0.17	1.08	0.20	2.39	22.49	3.35	26.20	88.49
0.20	1.54	0.23	3.93	26.20	3.14	30.53	91.63
0.23	1.81	0.27	5.74	30.53	2.75	35.56	94.39
0.27	1.70	0.31	7.44	35.56	2.21	41.43	96.60
0.31	1.47	0.36	8.91	41.43	1.67	48.27	98.27
0.36	1.37	0.42	10.28	48.27	1.13	56.23	99.41
0.42	1.30	0.49	11.58	56.23	0.59	65.51	100.00
0.49	1.26	0.58	12.84	65.51	0.00	76.32	100.00
0.58	1.39	0.67	14.23	76.32	0.00	88.91	100.00
0.67	1.58	0.78	15.81	88.91	0.00	103.58	100.00
0.78	1.86	0.91	17.66	103.58	0.00	120.67	100.00
0.91	2.13	1.06	19.79	120.67	0.00	140.58	100.00
1.06	2.40	1.24	22.19	140.58	0.00	163.77	100.00
1.24	2.59	1.44	24.79	163.77	0.00	190.80	100.00
1.44	2.71	1.68	27.49	190.80	0.00	222.28	100.00
1.68	2.80	1.95	30.29	222.28	0.00	258.95	100.00
1.95	2.90	2.28	33.19	258.95	0.00	301.68	100.00
2.28	3.01	2.65	36.20	301.68	0.00	351.46	100.00
2.65	3.18	3.09	39.38	351.46	0.00	409.45	100.00
3.09	3.40	3.60	42.78	409.45	0.00	477.01	100.00
3.60	3.65	4.19	46.44	477.01	0.00	555.71	100.00
4.19	3.86	4.88	50.30	555.71	0.00	647.41	100.00
4.88	3.95	5.69	54.25	647.41	0.00	754.23	100.00
5.69	3.90	6.63	58.14	754.23	0.00	878.67	100.00

- Δείγμα Clinker PK2 25/10/2019 (Kamari Plant)



**TECHNICAL UNIVERSITY OF CRETE**  
**School of Mineral Resources Engineering**  
**Mineral Processing Laboratory**

**Laser Diffraction Size Analysis Report**

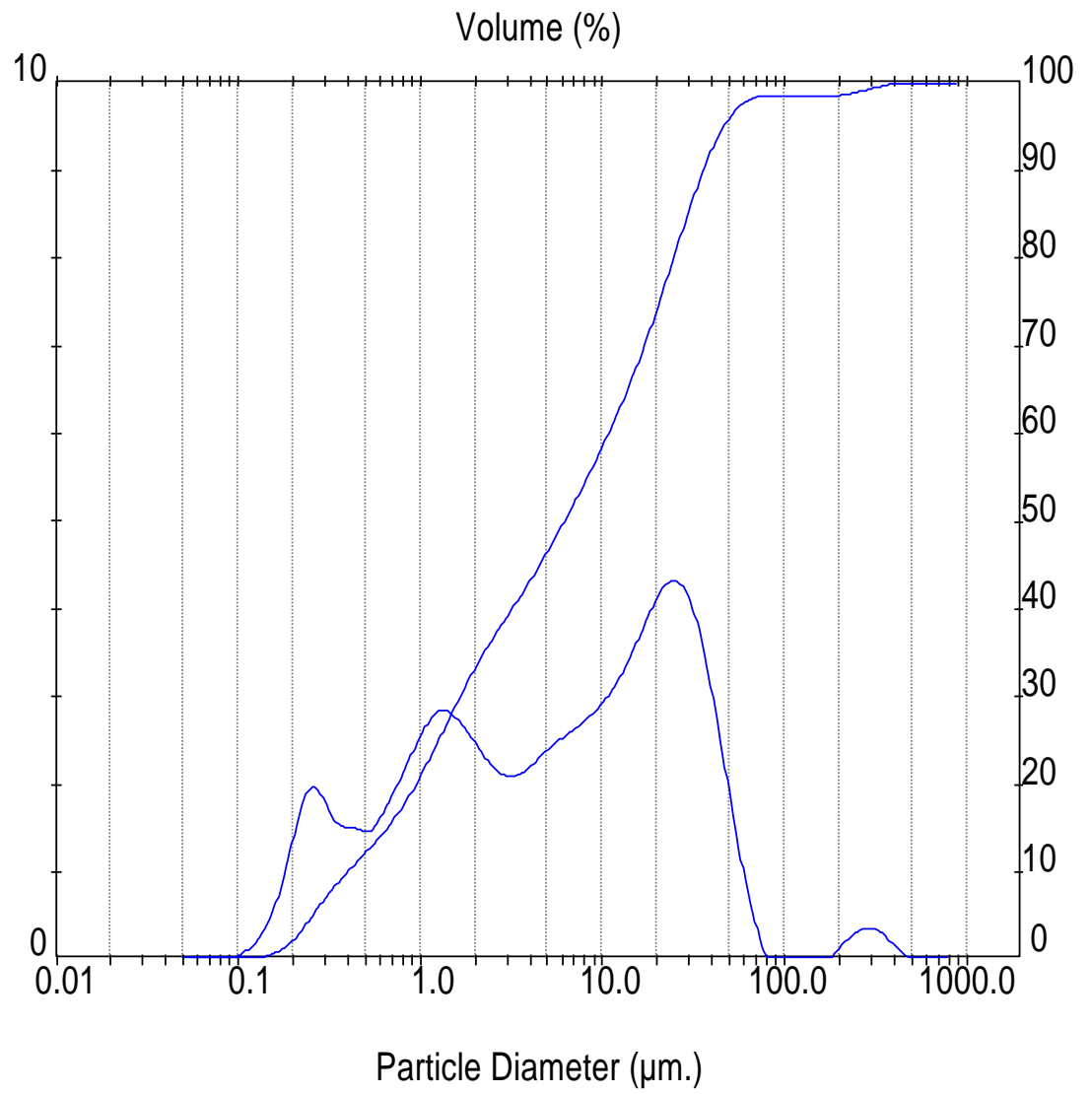
Sample Details		
Sample ID: 2_triand	Run Number: 2	Measured: Tue Mar 30 2021 4:27PM
Sample File: VAGELIS	Record Number: 573	Analysed: Tue Mar 30 2021 4:27PM
Sample Path: C:\219\DATA\		Result Source: Analysed
Sample Notes:		

System Details			
Range Lens: 300RF mm	Beam Length: 2.40 mm	Sampler: None	Obscuration: 31.3 %
Presentation: 3QJD	[Particle R.I. = ( 1.5295, 1.0000);	Dispersant R.I. = 1.3300]	
Analysis Model: Polydisperse			Residual: 0.577 %
Modifications: None			

Result Statistics			
Distribution Type: Volume	Concentration = 0.0058 %	Vol Density = 2.105 g / cub. cm	Specific S.A. = 2.3386 sq. m / g
Mean Diameters:	D (v, 0.1) = 0.36 um	D (v, 0.5) = 5.52 um	D (v, 0.9) = 29.02 um
D [4, 3] = 10.79 um	D [3, 2] = 1.22 um	Span = 5.194E+00	Uniformity = 1.658E+00

Size Low (um)	In %	Size High (um)	Under%	Size Low (um)	In %	Size High (um)	Under%
0.05	0.00	0.06	0.00	6.63	2.81	7.72	56.00
0.06	0.00	0.07	0.00	7.72	2.99	9.00	58.99
0.07	0.00	0.08	0.00	9.00	3.22	10.48	62.21
0.08	0.02	0.09	0.02	10.48	3.49	12.21	65.71
0.09	0.05	0.11	0.07	12.21	3.83	14.22	69.53
0.11	0.15	0.13	0.23	14.22	4.18	16.57	73.72
0.13	0.34	0.15	0.57	16.57	4.49	19.31	78.21
0.15	0.67	0.17	1.23	19.31	4.61	22.49	82.82
0.17	1.17	0.20	2.41	22.49	4.45	26.20	87.26
0.20	1.78	0.23	4.19	26.20	3.99	30.53	91.26
0.23	2.17	0.27	6.36	30.53	3.30	35.56	94.56
0.27	2.05	0.31	8.41	35.56	2.47	41.43	97.03
0.31	1.77	0.36	10.18	41.43	1.64	48.27	98.67
0.36	1.66	0.42	11.84	48.27	0.93	56.23	99.60
0.42	1.60	0.49	13.43	56.23	0.40	65.51	100.00
0.49	1.54	0.58	14.97	65.51	0.00	76.32	100.00
0.58	1.71	0.67	16.67	76.32	0.00	88.91	100.00
0.67	1.92	0.78	18.60	88.91	0.00	103.58	100.00
0.78	2.21	0.91	20.81	103.58	0.00	120.67	100.00
0.91	2.49	1.06	23.30	120.67	0.00	140.58	100.00
1.06	2.72	1.24	26.03	140.58	0.00	163.77	100.00
1.24	2.82	1.44	28.85	163.77	0.00	190.80	100.00
1.44	2.75	1.68	31.60	190.80	0.00	222.28	100.00
1.68	2.61	1.95	34.21	222.28	0.00	258.95	100.00
1.95	2.44	2.28	36.66	258.95	0.00	301.68	100.00
2.28	2.28	2.65	38.93	301.68	0.00	351.46	100.00
2.65	2.19	3.09	41.12	351.46	0.00	409.45	100.00
3.09	2.18	3.60	43.30	409.45	0.00	477.01	100.00
3.60	2.27	4.19	45.57	477.01	0.00	555.71	100.00
4.19	2.40	4.88	47.97	555.71	0.00	647.41	100.00
4.88	2.55	5.69	50.52	647.41	0.00	754.23	100.00
5.69	2.67	6.63	53.19	754.23	0.00	878.67	100.00

- Δείγμα Clinker PK1 29/10/2019 (Kamari Plant)



**TECHNICAL UNIVERSITY OF CRETE**  
**School of Mineral Resources Engineering**  
**Mineral Processing Laboratory**

**Laser Diffraction Size Analysis Report**

Sample Details		
Sample ID: 3_triand	Run Number: 3	Measured: Tue Mar 30 2021 4:30PM
Sample File: VAGELIS	Record Number: 574	Analysed: Tue Mar 30 2021 4:30PM
Sample Path: C:\219\DATA\		Result Source: Analysed
Sample Notes:		

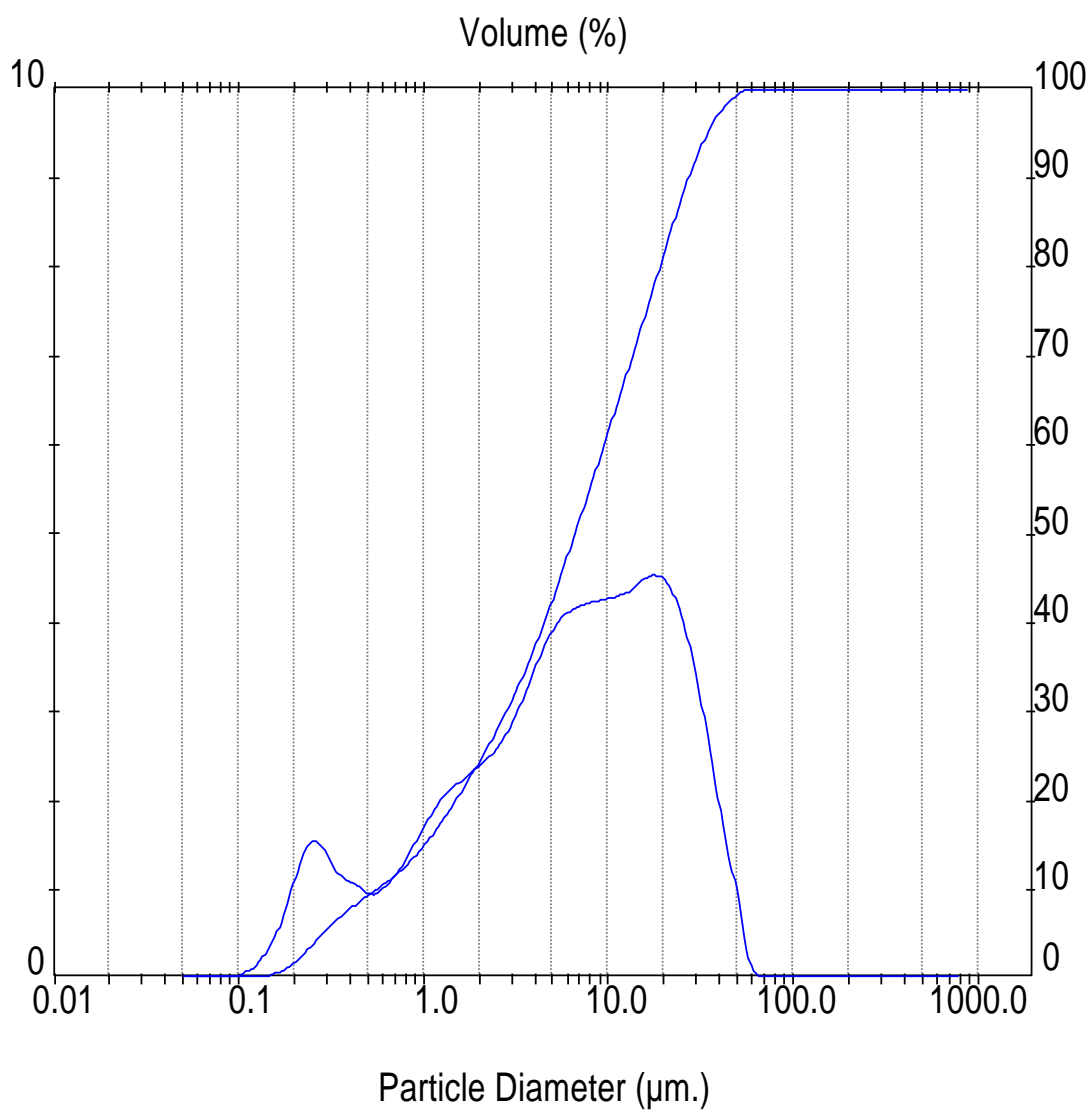
System Details			
Range Lens: 300RF mm	Beam Length: 2.40 mm	Sampler: None	Obscuration: 22.1 %
Presentation: 3QJD	[Particle R.I. = ( 1.5295, 1.0000);	Dispersant R.I. = 1.3300]	
Analysis Model: Polydisperse			Residual: 0.513 %
Modifications: None			

Result Statistics			
Distribution Type: Volume	Concentration = 0.0041 %	Vol Density = 2.105 g / cub. cm	Specific S.A. = 2.1749 sq. m / g
Mean Diameters:	D (v, 0.1) = 0.40 um	D (v, 0.5) = 6.19 um	D (v, 0.9) = 35.73 um
D [4, 3] = 16.52 um	D [3, 2] = 1.31 um	Span = 5.711E+00	Uniformity = 2.377E+00

Size Low (um)	In %	Size High (um)	Under%	Size Low (um)	In %	Size High (um)	Under%
0.05	0.00	0.06	0.00	6.63	2.64	7.72	53.79
0.06	0.00	0.07	0.00	7.72	2.75	9.00	56.55
0.07	0.00	0.08	0.00	9.00	2.89	10.48	59.44
0.08	0.01	0.09	0.02	10.48	3.07	12.21	62.51
0.09	0.05	0.11	0.06	12.21	3.31	14.22	65.82
0.11	0.13	0.13	0.19	14.22	3.60	16.57	69.41
0.13	0.30	0.15	0.50	16.57	3.91	19.31	73.32
0.15	0.60	0.17	1.09	19.31	4.19	22.49	77.51
0.17	1.05	0.20	2.14	22.49	4.32	26.20	81.83
0.20	1.60	0.23	3.74	26.20	4.21	30.53	86.04
0.23	1.95	0.27	5.69	30.53	3.84	35.56	89.89
0.27	1.85	0.31	7.54	35.56	3.23	41.43	93.12
0.31	1.59	0.36	9.13	41.43	2.46	48.27	95.58
0.36	1.51	0.42	10.64	48.27	1.65	56.23	97.24
0.42	1.48	0.49	12.13	56.23	0.92	65.51	98.16
0.49	1.47	0.58	13.60	65.51	0.35	76.32	98.51
0.58	1.67	0.67	15.27	76.32	0.00	88.91	98.51
0.67	1.92	0.78	17.19	88.91	0.00	103.58	98.51
0.78	2.23	0.91	19.42	103.58	0.00	120.67	98.51
0.91	2.51	1.06	21.93	120.67	0.00	140.58	98.51
1.06	2.75	1.24	24.68	140.58	0.00	163.77	98.51
1.24	2.84	1.44	27.53	163.77	0.02	190.80	98.54
1.44	2.76	1.68	30.29	190.80	0.17	222.28	98.70
1.68	2.60	1.95	32.88	222.28	0.29	258.95	98.99
1.95	2.40	2.28	35.28	258.95	0.36	301.68	99.35
2.28	2.21	2.65	37.50	301.68	0.34	351.46	99.69
2.65	2.11	3.09	39.60	351.46	0.22	409.45	99.91
3.09	2.09	3.60	41.70	409.45	0.09	477.01	100.00
3.60	2.17	4.19	43.87	477.01	0.00	555.71	100.00
4.19	2.31	4.88	46.18	555.71	0.00	647.41	100.00
4.88	2.44	5.69	48.62	647.41	0.00	754.23	100.00
5.69	2.54	6.63	51.16	754.23	0.00	878.67	100.00

- Δείγμα Patras Cement Plant





**TECHNICAL UNIVERSITY OF CRETE**  
**School of Mineral Resources Engineering**  
**Mineral Processing Laboratory**

**Laser Diffraction Size Analysis Report**

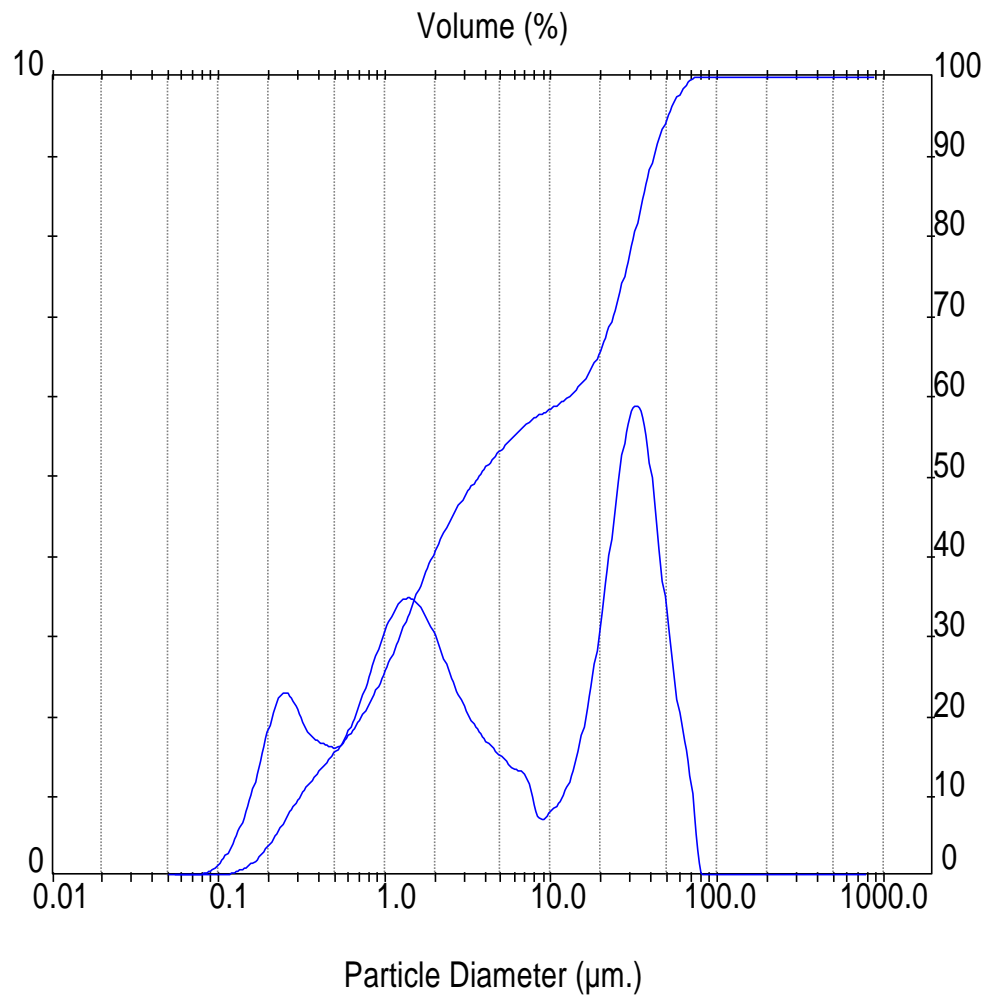
Sample Details		
Sample ID: 6_triand	Run Number: 6	Measured: Tue Mar 30 2021 4:40PM
Sample File: VAGELIS	Record Number: 578	Analysed: Tue Mar 30 2021 4:40PM
Sample Path: C:\219\DATA\		Result Source: Analysed
Sample Notes:		

System Details			
Range Lens: 300RF mm	Beam Length: 2.40 mm	Sampler: None	Obscuration: 18.9 %
Presentation: 3QJD	[Particle R.I. = ( 1.5295, 1.0000);	Dispersant R.I. = 1.3300]	
Analysis Model: Polydisperse			Residual: 0.456 %
Modifications: None			

Result Statistics			
Distribution Type: Volume	Concentration = 0.0043 %	Vol Density = 2.105 g / cub. cm	Specific S.A. = 1.7613 sq. m / g
Mean Diameters:	D (v, 0.1) = 0.55 um	D (v, 0.5) = 6.59 um	D (v, 0.9) = 27.23 um
D [4, 3] = 10.71 um	D [3, 2] = 1.62 um	Span = 4.045E+00	Uniformity = 1.244E+00

Size Low (um)	In %	Size High (um)	Under%	Size Low (um)	In %	Size High (um)	Under%
0.05	0.00	0.06	0.00	6.63	4.19	7.72	54.32
0.06	0.00	0.07	0.00	7.72	4.23	9.00	58.56
0.07	0.00	0.08	0.00	9.00	4.26	10.48	62.81
0.08	0.01	0.09	0.01	10.48	4.29	12.21	67.10
0.09	0.04	0.11	0.05	12.21	4.35	14.22	71.46
0.11	0.11	0.13	0.16	14.22	4.47	16.57	75.92
0.13	0.24	0.15	0.40	16.57	4.53	19.31	80.45
0.15	0.48	0.17	0.88	19.31	4.44	22.49	84.89
0.17	0.84	0.20	1.73	22.49	4.15	26.20	89.03
0.20	1.28	0.23	3.00	26.20	3.63	30.53	92.66
0.23	1.54	0.27	4.55	30.53	2.94	35.56	95.61
0.27	1.44	0.31	5.99	35.56	2.16	41.43	97.76
0.31	1.21	0.36	7.19	41.43	1.39	48.27	99.16
0.36	1.09	0.42	8.29	48.27	0.75	56.23	99.90
0.42	1.01	0.49	9.30	56.23	0.10	65.51	100.00
0.49	0.95	0.58	10.25	65.51	0.00	76.32	100.00
0.58	1.05	0.67	11.30	76.32	0.00	88.91	100.00
0.67	1.19	0.78	12.49	88.91	0.00	103.58	100.00
0.78	1.42	0.91	13.91	103.58	0.00	120.67	100.00
0.91	1.66	1.06	15.57	120.67	0.00	140.58	100.00
1.06	1.90	1.24	17.47	140.58	0.00	163.77	100.00
1.24	2.08	1.44	19.55	163.77	0.00	190.80	100.00
1.44	2.20	1.68	21.75	190.80	0.00	222.28	100.00
1.68	2.30	1.95	24.06	222.28	0.00	258.95	100.00
1.95	2.43	2.28	26.48	258.95	0.00	301.68	100.00
2.28	2.56	2.65	29.05	301.68	0.00	351.46	100.00
2.65	2.78	3.09	31.83	351.46	0.00	409.45	100.00
3.09	3.07	3.60	34.90	409.45	0.00	477.01	100.00
3.60	3.40	4.19	38.30	477.01	0.00	555.71	100.00
4.19	3.74	4.88	42.04	555.71	0.00	647.41	100.00
4.88	3.98	5.69	46.02	647.41	0.00	754.23	100.00
5.69	4.12	6.63	50.14	754.23	0.00	878.67	100.00

- Δείγμα Thessaloniki Cement Plant



**TECHNICAL UNIVERSITY OF CRETE**  
**School of Mineral Resources Engineering**  
**Mineral Processing Laboratory**

**Laser Diffraction Size Analysis Report**

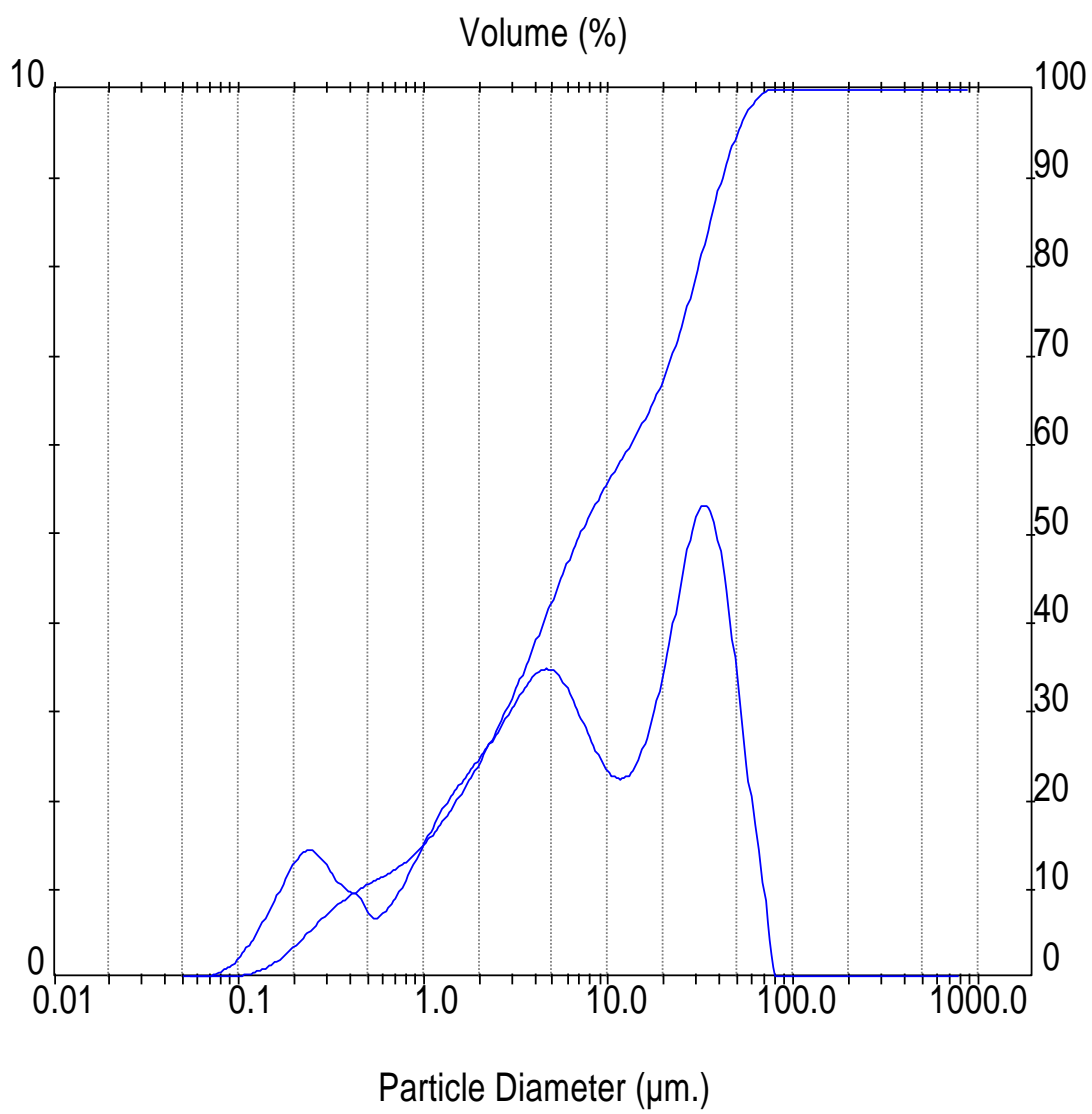
Sample Details		
Sample ID: 7_triand_w	Run Number: 11	Measured: Tue Mar 30 2021 5:01PM
Sample File: VAGELIS	Record Number: 583	Analysed: Tue Mar 30 2021 5:01PM
Sample Path: C:\219\DATA\		Result Source: Analysed
Sample Notes:		

System Details			
Range Lens: 300RF mm	Beam Length: 2.40 mm	Sampler: None	Obscuration: 18.8 %
Presentation: 3OJD	[Particle R.I. = ( 1.5295, 1.0000);	Dispersant R.I. = 1.3300]	
Analysis Model: Polydisperse			Residual: 1.309 %
Modifications: None			

Result Statistics			
Distribution Type: Volume	Concentration = 0.0028 %	Vol Density = 2.105 g / cub. cm	Specific S.A. = 2.7417 sq. m / g
Mean Diameters:	D (v, 0.1) = 0.31 um	D (v, 0.5) = 3.66 um	D (v, 0.9) = 41.43 um
D [4, 3] = 14.75 um	D [3, 2] = 1.04 um	Span = 1.123E+01	Uniformity = 3.708E+00

Size Low (um)	In %	Size High (um)	Under%	Size Low (um)	In %	Size High (um)	Under%
0.05	0.00	0.06	0.00	6.63	1.24	7.72	57.17
0.06	0.00	0.07	0.00	7.72	0.76	9.00	57.93
0.07	0.02	0.08	0.02	9.00	0.79	10.48	58.72
0.08	0.06	0.09	0.07	10.48	0.94	12.21	59.67
0.09	0.15	0.11	0.23	12.21	1.25	14.22	60.92
0.11	0.34	0.13	0.56	14.22	1.77	16.57	62.69
0.13	0.62	0.15	1.19	16.57	2.51	19.31	65.20
0.15	1.03	0.17	2.22	19.31	3.48	22.49	68.68
0.17	1.54	0.20	3.76	22.49	4.57	26.20	73.24
0.20	2.05	0.23	5.80	26.20	5.53	30.53	78.78
0.23	2.30	0.27	8.10	30.53	5.87	35.56	84.65
0.27	2.13	0.31	10.24	35.56	5.35	41.43	90.00
0.31	1.84	0.36	12.08	41.43	4.09	48.27	94.09
0.36	1.70	0.42	13.78	48.27	2.95	56.23	97.03
0.42	1.63	0.49	15.41	56.23	1.92	65.51	98.96
0.49	1.63	0.58	17.04	65.51	1.04	76.32	100.00
0.58	1.87	0.67	18.91	76.32	0.00	88.91	100.00
0.67	2.21	0.78	21.12	88.91	0.00	103.58	100.00
0.78	2.63	0.91	23.75	103.58	0.00	120.67	100.00
0.91	3.01	1.06	26.76	120.67	0.00	140.58	100.00
1.06	3.33	1.24	30.09	140.58	0.00	163.77	100.00
1.24	3.47	1.44	33.56	163.77	0.00	190.80	100.00
1.44	3.41	1.68	36.98	190.80	0.00	222.28	100.00
1.68	3.21	1.95	40.18	222.28	0.00	258.95	100.00
1.95	2.90	2.28	43.08	258.95	0.00	301.68	100.00
2.28	2.54	2.65	45.62	301.68	0.00	351.46	100.00
2.65	2.22	3.09	47.84	351.46	0.00	409.45	100.00
3.09	1.95	3.60	49.79	409.45	0.00	477.01	100.00
3.60	1.75	4.19	51.54	477.01	0.00	555.71	100.00
4.19	1.60	4.88	53.14	555.71	0.00	647.41	100.00
4.88	1.46	5.69	54.60	647.41	0.00	754.23	100.00
5.69	1.33	6.63	55.93	754.23	0.00	878.67	100.00

- Δείγμα White Clinker



**TECHNICAL UNIVERSITY OF CRETE**  
**School of Mineral Resources Engineering**  
**Mineral Processing Laboratory**

**Laser Diffraction Size Analysis Report**

Sample Details		
Sample ID: 7_triand	Run Number: 7	Measured: Tue Mar 30 2021 4:45PM
Sample File: VAGELIS	Record Number: 579	Analysed: Tue Mar 30 2021 4:45PM
Sample Path: C:\219\DATA\		Result Source: Analysed
Sample Notes:		

System Details			
Range Lens: 300RF mm	Beam Length: 2.40 mm	Sampler: None	Obscuration: 18.7 %
Presentation: 3QJD	[Particle R.I. = ( 1.5295, 1.0000);	Dispersant R.I. = 1.3300]	
Analysis Model: Polydisperse			Residual: 0.973 %
Modifications: None			

Result Statistics			
Distribution Type: Volume	Concentration = 0.0039 %	Vol Density = 2.105 g / cub. cm	Specific S.A. = 2.0343 sq. m / g
Mean Diameters:	D (v, 0.1) = 0.45 um	D (v, 0.5) = 7.07 um	D (v, 0.9) = 41.33 um
D [4, 3] = 15.40 um	D [3, 2] = 1.40 um	Span = 5.783E+00	Uniformity = 1.824E+00

Size Low (um)	In %	Size High (um)	Under%	Size Low (um)	In %	Size High (um)	Under%
0.05	0.00	0.06	0.00	6.63	2.92	7.72	51.65
0.06	0.01	0.07	0.02	7.72	2.61	9.00	54.26
0.07	0.04	0.08	0.06	9.00	2.36	10.48	56.62
0.08	0.11	0.09	0.17	10.48	2.24	12.21	58.86
0.09	0.23	0.11	0.40	12.21	2.30	14.22	61.16
0.11	0.41	0.13	0.81	14.22	2.57	16.57	63.73
0.13	0.63	0.15	1.44	16.57	3.03	19.31	66.76
0.15	0.89	0.17	2.33	19.31	3.64	22.49	70.40
0.17	1.16	0.20	3.49	22.49	4.33	26.20	74.73
0.20	1.38	0.23	4.86	26.20	5.02	30.53	79.75
0.23	1.44	0.27	6.30	30.53	5.30	35.56	85.05
0.27	1.30	0.31	7.61	35.56	5.02	41.43	90.08
0.31	1.11	0.36	8.72	41.43	4.17	48.27	94.25
0.36	0.98	0.42	9.70	48.27	2.99	56.23	97.24
0.42	0.90	0.49	10.60	56.23	1.88	65.51	99.12
0.49	0.68	0.58	11.28	65.51	0.88	76.32	100.00
0.58	0.76	0.67	12.04	76.32	0.00	88.91	100.00
0.67	0.93	0.78	12.97	88.91	0.00	103.58	100.00
0.78	1.20	0.91	14.17	103.58	0.00	120.67	100.00
0.91	1.47	1.06	15.64	120.67	0.00	140.58	100.00
1.06	1.74	1.24	17.38	140.58	0.00	163.77	100.00
1.24	1.97	1.44	19.35	163.77	0.00	190.80	100.00
1.44	2.17	1.68	21.52	190.80	0.00	222.28	100.00
1.68	2.35	1.95	23.87	222.28	0.00	258.95	100.00
1.95	2.53	2.28	26.40	258.95	0.00	301.68	100.00
2.28	2.73	2.65	29.13	301.68	0.00	351.46	100.00
2.65	2.95	3.09	32.08	351.46	0.00	409.45	100.00
3.09	3.18	3.60	35.26	409.45	0.00	477.01	100.00
3.60	3.37	4.19	38.63	477.01	0.00	555.71	100.00
4.19	3.47	4.88	42.11	555.71	0.00	647.41	100.00
4.88	3.42	5.69	45.52	647.41	0.00	754.23	100.00
5.69	3.21	6.63	48.73	754.23	0.00	878.67	100.00

## **ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ**

### **ΕΛΛΗΝΙΚΗ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ**

- (1) Τσακαλάκης Κ., 2010, «Τεχνολογία παραγωγής τσιμέντου και σκυροδέματος», Εργαστήριο Εμπλουτισμού Μεταλλεύματος, Ε.Μ.Π. .
- (2) Χρηστίδης Γ., 2012, Σημειώσεις μαθήματος «Βιομηχανικά Ορυκτά και Πετρώματα», Εργαστήριο Πετρολογίας και Οικονομικής Γεωλογίας, Τμήμα Μηχανικών Ορυκτών Πόρων, Πολυτεχνείο Κρήτης.
- (3) Τριανταφύλλου Γ., 2019, Σημειώσεις μαθήματος «Δομικά και Αδρανή Υλικά», Εργαστήριο Πετρολογίας και Οικονομικής Γεωλογίας, Τμήμα Μηχανικών Ορυκτών Πόρων, Πολυτεχνείο Κρήτης.
- (4) Κωστάκης Γ., 2005, Σημειώσεις «Γενικής Ορυκτολογίας», Εργαστήριο Γενικής και Τεχνικής Ορυκτολογίας, Τμήμα Μηχανικών Ορυκτών Πόρων, Πολυτεχνείο Κρήτης.
- (5) Κωστάκης Γ., 2005, Σημειώσεις «Συστηματικής Ορυκτολογίας», Εργαστήριο Γενικής και Τεχνικής Ορυκτολογίας, Τμήμα Μηχανικών Ορυκτών Πόρων, Πολυτεχνείο Κρήτης.
- (6) Κωστάκης Γ., 2005, «Φυσικές Ιδιότητες των Ορυκτών», Εργαστήριο Γενικής και Τεχνικής Ορυκτολογίας, Τμήμα Μηχανικών Ορυκτών Πόρων, Πολυτεχνείο Κρήτης.
- (7) Εφημερίς της Κυβερνήσεως της Ελληνικής Δημοκρατίας, Τεύχος Δεύτερο, Αρ. Φύλλου 308, 2 Μαρτίου 2015.
- (8) Εφημερίς της Κυβερνήσεως της Ελληνικής Δημοκρατίας, Τεύχος Δεύτερο, Αρ. Φύλλου 917, 17 Ιούλιος 2001.
- (9) Ενημερωτικό φυλλάδιο από τον όμιλο TITAN «Βιώσιμη ανάπτυξη...Η φυσική μας πορεία».

### **ΞΕΝΟΓΛΩΣΣΗ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ**

- (10) H.F.W Taylor, «Cement Chemistry», 2<sup>η</sup> έκδοση, University of Aberdeen, Thomas Telford edition published 1997
- (11) R.A. Young, «The Rietveld Method», Oxford University Press, published 1993
- (12) K. Scrivener, R. Snellings, and b. Leotherbach, «A Practical Guide to microstructural analysis of cementitious materials», published by Taylor & Francis Group, 2016
- (13) BS EN 196 Part-2 Chemical Analysis of Cement
- (14) P.C. Hewlett and M. Liska, «Lea's Chemistry of Cement and Concrete», 5<sup>th</sup> edition, 1998, Published by Mathew Dean
- (15) M.A.G. Aranda, A.G. De La Torre and L. Leon-Reina, 2019, «Powder-diffraction characterization of cements»
- (16) Wendehorst, «Δομικά Υλικά», Μετάφραση της 21<sup>ης</sup> αναθεωρημένης Γερμανικής έκδοσης, Εκδότης Μ.Γκιούρδας, 2019
- (17) EN 196 Part-1: Determination of Strength
- (18) EN 196 Part-2: Chemical Analysis of Cement
- (19) EN 196 Part-3: Determination of Setting Time and Soundness
- (20) P.S. Whitfield, L.D. Mitchell, 2003, «Quantitative Rietveld analysis of the amorphous content in cements and clinkers», Journal of Materials Science 38
- (21) G. Walenta, T. Fullmann, 2003, «Advances in quantitative XRD analysis for clinker, cements, and cementitious additions», 2004 International Centre for Diffraction Data.
- (22) James R. Connolly, 2012, «Introduction Quantitative X-Ray Diffraction Methods», EPS400
- (23) Phe Man Suherman, Arie van Riessen, Brian O'Connor, Deyu Li, Dick Bolton, and Hans Fairhurst, 2002, «Determination of amorphous phase levels in Portland cement clinker», Materials Research Group, Department of Applied Physics, Curtin University of Technology
- (24) M.A.G. Aranda, A.G. De La Torre, L. Leon-Reina, 2019, «Powder-diffraction characterization of cements», International Tables for Crystallography (2019)



- (25) Ian C. Madsen, 2011, «Description and Survey of Methodologies of the Determination of Amorphous Content Via X-Ray Powder Diffraction», Zeitschrift fur Kristallographie, December 2011
- (26) Jiye Li, Jun Chang, 2019, «Effect of crystal/amorphous ration on mechanical properties in a  $C_4A_3S-C_2S$  hydration system with or without gypsum addition», Faculty of Infrastructure Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116024, Liaoning, PR China
- (27) Ruben Snellings, Amelie Bazzoni, Karen Scrivener, 2014, «The existence of amorphous phase in Portland cements: Physical factors affecting Rietveld quantitative phase analysis», Cement and Concrete Research 59
- (28) Gwenn Le Saout, Vanessa Kocaba, Karen Scrivener, 2011, «Application of Rietveld method to the analysis of anhydrous cement », Cement and Concrete Research 41
- (29) Manual for AutoQuan version 2.8 by Rayflex
- (30) George C. Wang, 2016. The Utilization of Slag in Civil Infrastructure Construction.

## ΙΣΤΟΓΡΑΦΙΑ

- (31) [www.orykta.gr](http://www.orykta.gr)
- (32) [www.scienceDirect.com](http://www.scienceDirect.com)
- (33) <https://www.researchgate.net>
- (34) [www.Titan.gr](http://www.Titan.gr)
- (35) <http://www.hcia.gr>
- (36) <http://ir.titan.gr/el/home>
- (37) <http://www.titan.gr/el/our-people/why-titan/long-term-commitment-to-our-people/>
- (38) <http://www.titan.gr/el/our-people/who-is-titan/who-we-are/>
- (39) <http://www.titan.gr/el/our-people/>

## ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ ΠΙΝΑΚΩΝ

- (40) EN 197-1:2011 (Ε) (Πίνακας 1.2)

## ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ ΕΙΚΟΝΩΝ

- (41) [www.orykta.gr](http://www.orykta.gr) (Σχήμα 1.1, Σχήμα 1.2, Σχήμα 1.6)
- (42) <http://gr.blockmachinery.net/crusher/stone-crusher/jaw-crusher.html> (Σχήμα 1.3)
- (43) <http://www.cementplantequipment.com/products/crushing-mill/hammer-crusher/> (Σχήμα 1.4)
- (44) H.F.W Taylor, «Cement Chemistry», 2<sup>η</sup> έκδοση, University of Aberdeen, Thomas Telford edition published 1997, σελίδα 56 (Σχήμα 1.7)
- (45) [https://www.asdlib.org/onlineArticles/ecourseware/Bullen\\_XRD/XRDModule\\_Theory\\_Instrument%20Design\\_2.htm](https://www.asdlib.org/onlineArticles/ecourseware/Bullen_XRD/XRDModule_Theory_Instrument%20Design_2.htm) (Σχήμα 2.1)
- (46) <https://infim.ro/facilities/x-ray-diffractometer-d8-advance-type-bruker-axs/> (Σχήμα 2.2)
- (47) [https://www.researchgate.net/publication/325418971\\_Enhancing\\_Thermoelectric\\_Properties\\_through\\_Control\\_of\\_Nickel\\_Interstitials\\_and\\_Phase\\_Separation\\_in\\_HeuslerHalf-Heusler\\_TiNi11Sn\\_Composites/figures?lo=1](https://www.researchgate.net/publication/325418971_Enhancing_Thermoelectric_Properties_through_Control_of_Nickel_Interstitials_and_Phase_Separation_in_HeuslerHalf-Heusler_TiNi11Sn_Composites/figures?lo=1) (Σχήμα 2.3)
- (48) **Φωτογραφίες από την συγγραφέα** (Σχήμα 1.5)
- (49) <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0098300417309469> (Σχήμα 2.4)