

Παραγωγή τσιμέντων με χρήση αδιάθετων γεωργικών προϊόντων. Μηχανικές ιδιότητες των κονιαμάτων

Σ. Γκαβέλα
Χημικός Μηχανικός ΕΜΠ

Β. Κασελούρη – Ρηγοπούλου
Καθηγήτρια ΕΜΠ, Σχολή Χημικών Μηχανικών

Λέξεις κλειδιά: Τσιμέντο, εσπεριδοειδή

ΠΕΡΙΛΗΨΗ: Η μελέτη αποτελεί μία νέα προσέγγιση παραγωγής κλίνκερ τσιμέντου λαμβάνοντας υπ' όψη το πρόβλημα της κατανάλωσης ενέργειας στη βιομηχανία τσιμέντου καθώς επίσης και τα περιβαλλοντικά πλεονεκτήματα που συνεπάγεται η χρησιμοποίηση γεωργικών απορριμμάτων. Προηγούμενες μελέτες έδειξαν ότι όταν ασβεστόλιθος αναμειχθεί με κατάλληλο οργανικό οξύ, λαμβάνει χώρα η αντίδραση οξέος – CaCO_3 με αποτέλεσμα την μερική αποσύνθεση του CaCO_3 και επομένως και την μείωση του ποσού CaCO_3 που πρόκειται να αποσυντεθεί σε υψηλότερες θερμοκρασίες. Ως πηγή οργανικών οξέων χρησιμοποιήθηκε πολτός εσπεριδοειδών που αναμειχθηκε με τις α' ύλες σε ποσοστό 0, 10 και 20%. Στη συνέχεια από τα παραχθέντα κλίνκερ παρασκευάστηκε τσιμέντο και έγινε κατασκευή δοκιμών τσιμεντοκονιαμάτων και μελέτη των αντοχών τους. Επίσης, μελετήθηκε η πορεία ενυδάτωσης όλων των παραχθέντων παστών τσιμέντου.

1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Σύμφωνα με στοιχεία του Υπουργείου Γεωργίας το σύνολο της παραγωγής εσπεριδοειδών στην Ελλάδα κάθε χρόνο, είναι περίπου 1.000.000 τόνοι, από τους οποίους περίπου μόνο το 1/3 προωθούνται προς χυμοποίηση. Από αυτές τις ποσότητες το 80% αφορούν πορτοκάλια, το 12.4% λεμόνια, το 6.2% μανταρίνια και περίπου 1% grape fruit (στοιχεία 1999). Από τις ποσότητες που προωθούνται προς χυμοποίηση περίπου 70% είναι απόβλητα από τα οποία το 75-80% είναι στερεά και το 20-25% υγρά. Τα στερεά απόβλητα αποτελούνται από το φλοιό και την πούλπα. Τα υγρά απόβλητα των εργοστασίων χυμών εσπεριδοειδών υφίστανται διαχείριση με τους υπάρχοντες βιολογικούς καθαρισμούς, κάτι το οποίο δεν συμβαίνει με τα στερεά απόβλητα. Το πρόβλημα ρύπανσης γίνεται εντονότερο με το πρόσθετο φορτίο εσπεριδοειδών από απόσυρση όσων δεν μπορούν να διατεθούν στην αγορά που πηγαίνουν επίσης στους Χώρους Υγειονομικής Ταφής (ΧΥΤΑ).

Η διάσπαση του CaCO_3 έχει απασχολήσει ένα σημαντικό αριθμό ερευνητών [Young D.A. 1966, Mericboyu A.E. et al 1993, Lee J.T. et al 1993, Boris V. L'von et al 2002a, Boris V. L'von et al 2002b]. Επίσης ένα πλήθος δημοσιευμένων εργασιών ασχολούνται με τη διερεύνηση και εξεύρεση κατάλληλων τεχνολογιών και προσθέτων με σκοπό τη μείωση του κόστους της θερμικής διάσπασης [Saraswat I.P. et al 1985a, Saraswat I.P. et al 1985b, Criado J.M. & Ortega A. 1992].

Σε προηγούμενες εργασίες [Kasselouri et al 1995a, Kasselouri et al 1995b, Kasselouri & Antiohos 2002] μελετήθηκε η επίδραση του οξαλικού, κιτρικού, οξικού και τρυγικού οξέως ως μια προσέγγιση του προβλήματος της πιο ενεργοβόρας αντίδρασης που λαμβάνει χώρα κατά την κλινκεροποίηση, της διάσπασης του CaCO_3 . Τα οξέα αυτά όταν αναμιγνύονται με το CaCO_3 σχηματίζουν άλατα (οξαλικό, κιτρικό, οξικό και τρυγικό ασβέστιο) τα οποία διασπώνται προς οξείδιο του ασβεστίου σε θερμοκρασία χαμηλότερη των 550°C . Ως αποτέλεσμα, η σχετική

ενέργεια που απαιτείται για την αποσύνθεση του CaCO_3 μειώνεται. Επιπρόσθετα, οι ενώσεις που παράγονται κατά την διάσπαση των προκυπτόντων αλάτων δεν έχουν καμία επίδραση στην ποιότητα του τελικού προϊόντος καθώς αυτά είναι μόνο CaO και CO_2 .

Ορισμένες πηγές οργανικών οξέων που θα μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν είναι τα εσπεριδοειδή, τα προϊόντα ζύμωσης μελάσας, τα στέμφυλα, ή φρούτα που έχουν υποστεί φυσική διεργασία ζύμωσης. Στην παρούσα εργασία επιλέχθηκε να μελετηθούν ως πηγή οργανικών οξέων τα εσπεριδοειδή. Οι συγκεντρώσεις των οργανικών οξέων στα εσπεριδοειδή ποικίλουν σύμφωνα με την ωριμότητα του φρούτου, την ποικιλία του και την περιοχή καλλιέργειας. Στον χυμό πορτοκαλιού το βασικότερο οργανικό οξύ είναι το κιτρικό οξύ και στον φλοιό του περιέχεται σημαντική ποσότητα οξαλικού οξέος αλλά και κιτρικό οξύ. Το pH του πορτοκαλοχυμού κυμαίνεται από 3 έως 4. Ο χυμός λεμονιού έχει μικρότερο pH, 2 με 2.5 και τα βασικότερα οργανικά οξέα που περιέχονται σε αυτόν είναι το κιτρικό, το οξαλικό και το τρυγικό.

2 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Παρασκευάστηκαν μίγματα φαρίνας που προέρχεται από Ελληνική τσιμεντοβιομηχανία και πολλού εσπεριδοειδών (50% κατά βάρος λεμόνια και 50% κατά βάρος πορτοκάλια). Η σύσταση της φαρίνας παρουσιάζεται στο πίνακα 1. Η περιεκτικότητα των μιγμάτων σε πολύ εσπεριδοειδών ήταν 0, 10 και 20%κ.β. Τα μίγματα της φαρίνας και του πολλού αφέθηκαν για 10min σε θερμοκρασία δωματίου ώστε να αντιδράσουν πλήρως τα οργανικά οξέα και το περιεχόμενο στην φαρίνα CaCO_3 . Μορφοποιήθηκαν σφαιρίδια μεγέθους 10mm από το μίγμα, ξηράθηκαν και ψήθηκαν στους 1350 - 1400°C για 25min. Τα κλίνκερ που παράχθηκαν εξετάστηκαν με ανάλυση ακτίνων X (XRD) και με ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM).

Όλα τα κλίνκερ που παρήχθησαν συναλέστηκαν με γύψο, και παρασκευάστηκε τσιμεντόπαστα της οποίας μελετήθηκε η ενυδάτωση στις 3, 7 και 28 ημέρες. Επίσης, από τα τσιμέντα αυτά που παρήχθησαν κατασκευάστηκαν δοκίμια κονιαμάτων διαστάσεων 4*4*16cm των οποίων προσδιορίστηκε η αντοχή σε κάμψη και θλίψη 3, 7 και 28 ημέρες από την παρασκευή τους.

Πίνακας 1. Χημική ανάλυση φαρίνας

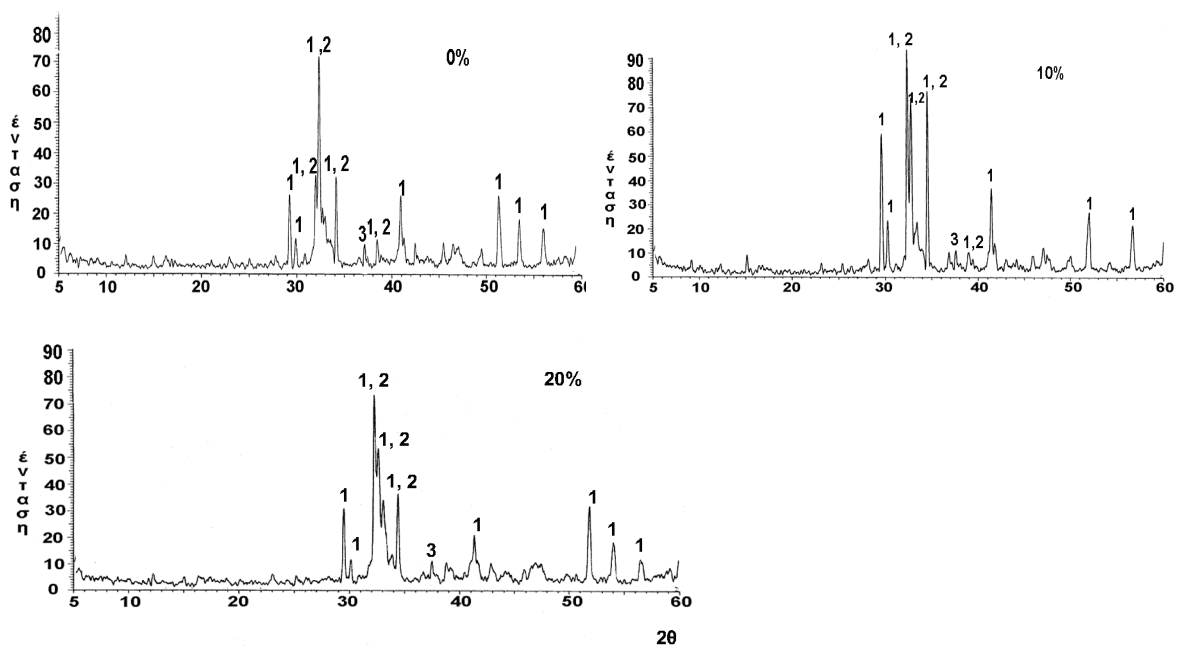
Χημική ανάλυση φαρίνας	Ποσοστό (%)
SiO_2	13.21
Al_2O_3	3.06
Fe_2O_3	2.19
CaO	42.01
MgO	2.57
K_2O	0.43
Na_2O	0.13
LOI	35.69
Cl^-	0.044

3 ΣΥΖΗΤΗΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ

3.1 Κλίνκερ από φαρίνα που περιέχει πολύ εσπεριδοειδών

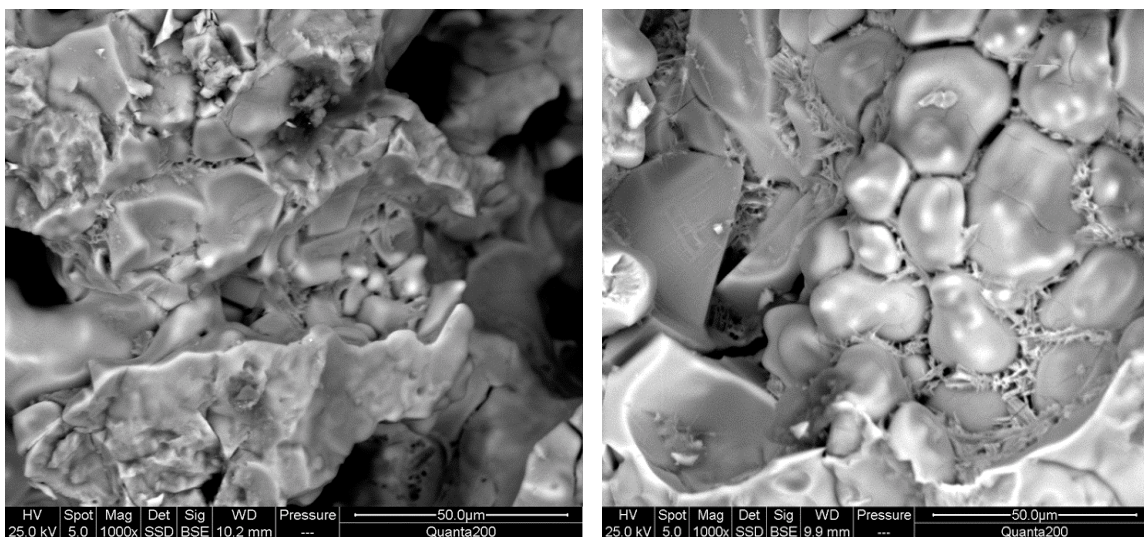
Στο σχήμα 1, φαίνονται τα διαγράμματα XRD των κλίνκερ που παρήχθησαν από φαρίνα που περιέχει πολύ εσπεριδοειδών. Τα κλίνκερ αυτά φαίνεται να περιέχουν περισσότερο C_3S από τα κλίνκερ που δεν περιείχαν φαρίνα με πολύ. Το C_2S φαίνεται να μειώνεται με την αύξηση της συγκέντρωσης του πολλού στα μίγματα. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι η διάσπαση των αλάτων

ασβεστίου σε χαμηλότερες θερμοκρασίες έχει ως αποτέλεσμα τον σχηματισμό μεγαλύτερων ποσοτήτων C_3S .



Σχήμα 1. Διαγράμματα XRD των κλίνκερ που περιέχουν 0, 10 και 20% πολτό εσπεριδοειδών. (1: C_3S , 2: C_2S , 3: CaO)

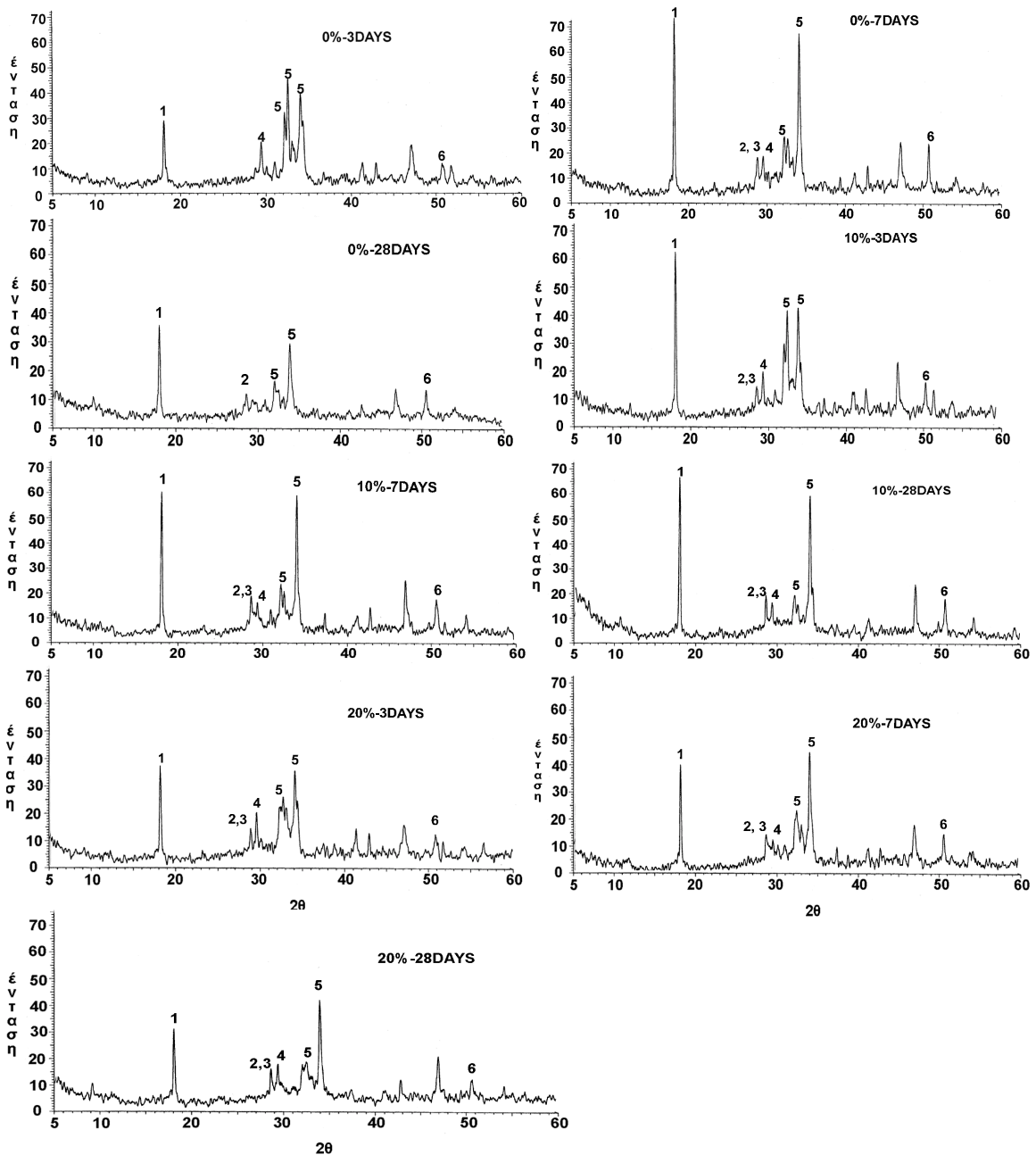
Η ανάλυση με Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (SEM) επιβεβαίωσε τα προηγούμενα συμπεράσματα. Στα δείγματα που παρήχθησαν από μίγματα φαρίνας – πολτός εσπεριδοειδών παρατηρήθηκε μία μεγάλη ποσότητα C_3S (Σχήμα 2).



Σχήμα 2. Φωτογραφίες που ελήφθησαν με Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (SEM). Αριστερά κλίνκερ από φαρίνα που δεν περιέχει πολτό εσπεριδοειδών και δεξιά κλίνκερ από φαρίνα που περιέχει 10% πολτό.

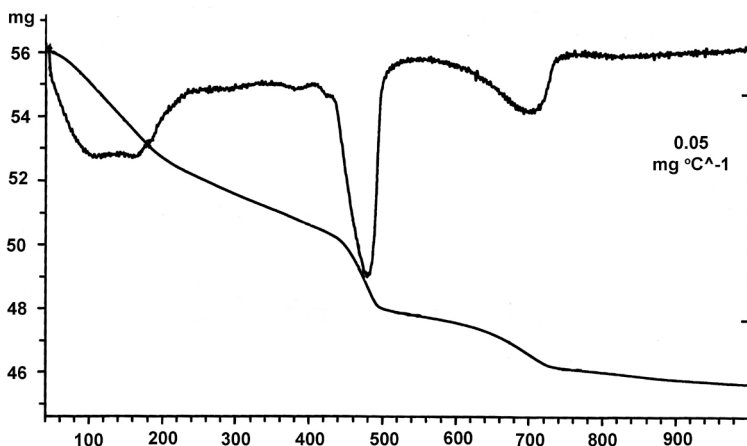
3.2 Μελέτη της ενυδάτωσης των δειγμάτων

Τα δείγματα που περιείχαν πολύ έδειξαν μετά την ενυδάτσή τους μεγαλύτερες ποσότητες Ca(OH)_2 από τα δείγματα χωρίς πολύ. Αυτό αποδίδεται στο γεγονός ότι ο μεγαλύτερος σχηματισμός C_3S έχει ως αποτέλεσμα τον μεγαλύτερο σχηματισμό Ca(OH)_2 . Ως προϊόντα ενυδάτωσης βρέθηκαν κορυφές εντριγγίτη, τομπερμορίτη, τομπερμορίτη και χιλεμπραντίτη. Στο σχήμα 3 παρουσιάζονται τα διαγράμματα XRD όλων των δειγμάτων για 3, 7 και 28 ημέρες ενυδάτωσης.



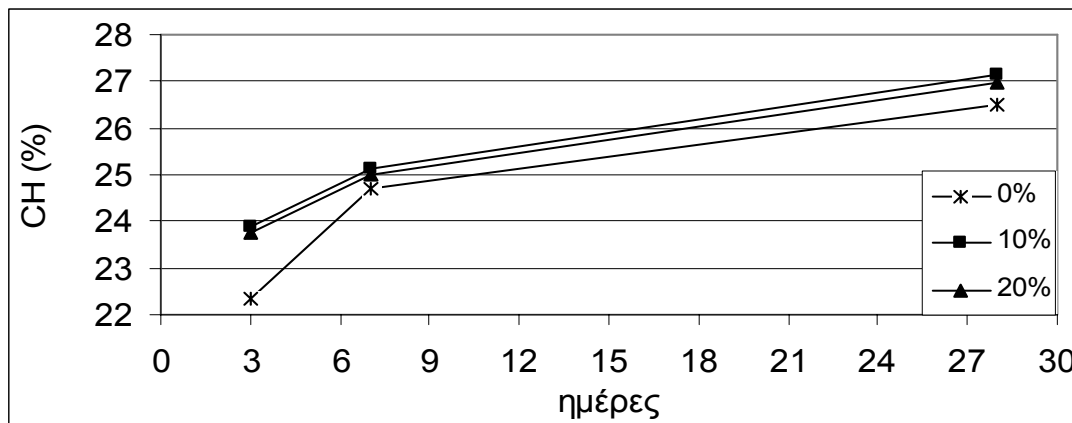
Σχήμα 3. Διαγράμματα XRD τσιμεντόπαστων που περιέχουν 0, 10 και 20% πολύ εσπεριδοειδών, σε ηλικία 3, 7 και 28 ημερών. (1: πορτλαντίτης, 2: τρουσκοτίτης, 3: τομπερμορίτης, 4: χιλεμπραντίτης, 5: C_3S - C_2S , 6: C_3S)

Η θερμοβαρμετρική μέθοδος ανάλυσης (TGA) χρησιμοποιήθηκε για τον προσδιορισμό του $\text{Ca}(\text{OH})_2$ που περιέχεται στις τσιμεντόπαστες χρησιμοποιώντας έναν θερμοζυγό Mettler Toledo TGA/SDTA851^e. Τα δείγματα θερμάνθηκαν από τους 40 έως τους 1000°C με σταθερό ρυθμό 10°C/min σε δειγματοφορέα αλούμινας και ατμόσφαιρα αζώτου. Στις καμπύλες DTG των τσιμεντόπαστων εμφανίζονται οι κορυφές αφυδάτωσης των ένυδρων ασβεστοπυριτικών συστατικών (60-120°C), η κορυφή αφυδάτωσης του $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (400-500°) και η κορυφή διάσπασης του ασβεστόλιθου (550-750°C). Ένα ενδεικτικό διάγραμμα TG-DTG παρουσιάζεται στο σχήμα 4.

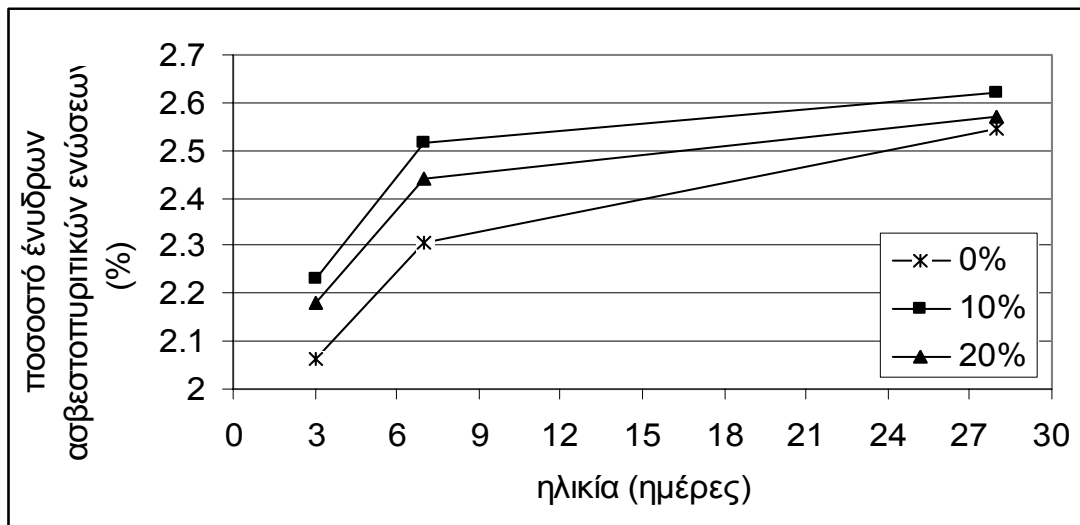


Σχήμα 4. Διάγραμμα TG-DTG ενυδατωμένης τσιμεντόπαστας 7 ημερών που προήλθε από φαρίνα με 20% πολτό.

Η ποσότητα του πορτλαντίτη CH (%) και η ποσότητα των ένυδρων ασβεστοπυριτικών ενώσεων στα ενυδατωμένα δείγματα υπολογίστηκε απευθείας από τις καμπύλες TG και τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στα παρακάτω διαγράμματα.



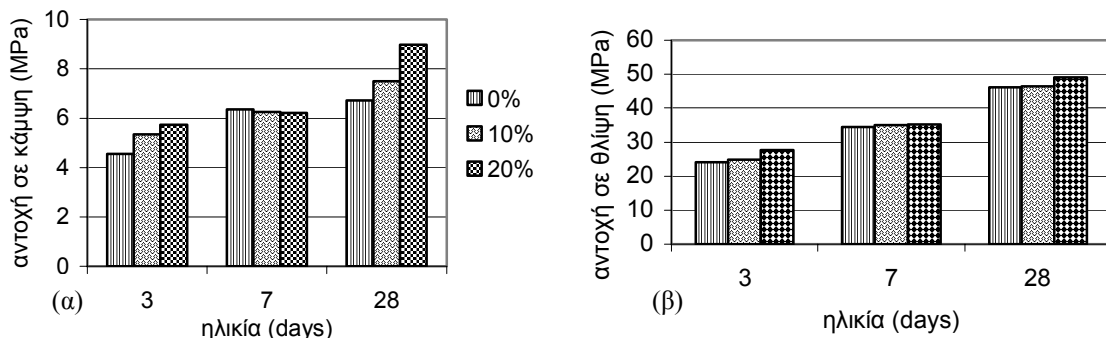
Σχήμα 5. Επί τοις εκατό περιεκτικότητα σε πορτλαντίτη.



Σχήμα 6. Επί τοις εκατό περιεκτικότητα ενυδατωμένων δειγμάτων σε ένυδρες ασβεστοπυριτικές ενώσεις.

3.3 Μελέτη αντοχών

Στα παρακάτω διαγράμματα παρουσιάζονται τα αποτελέσματα δοκιμών αντοχών σε κάμψη και σε θλίψη για τα τσιμεντοκονιάματα.



Σχήμα 7. Αποτελέσματα δοκιμών αντοχής σε κάμψη και θλίψη.

Οι αντοχές τόσο σε θλίψη όσο και σε κάμψη όχι μόνο δεν υπολείπονται των αντοχών του αμιγούς τσιμέντου αλλά εμφανίζουν ενδείξεις ελαφριάς βελτίωσης. Αυτό θα μπορούσε να αποδοθεί στον καλύτερο σχηματισμό του C_3S , όπως έδειξαν και τα διαγράμματα XRD.

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Τα εσπεριδοειδή μπορούν να χρησιμοποιηθούν στην παραγωγή τσιμέντου προσφέροντας ενεργειακά καθώς και περιβαλλοντικά οφέλη. Τα οργανικά άλατα που περιέχονται στον πολτό εσπεριδοειδών αντιδρούν με το $CaCO_3$ των πρώτων υλών προς σχηματισμό οργανικών αλάτων τα οποία διασπώνται νωρίτερα από το $CaCO_3$. Μέσω της διαδικασίας αυτής ευνοείται ο μεγαλύτερος σχηματισμός C_3S και αυτό έχει ως αποτέλεσμα την πολύ ικανοποιητική ενυδάτωση του

παραγόμενου τσιμέντου. Οι μηχανικές αντοχές του παραγόμενου τσιμέντου από χρήση πολλού εσπεριδοειδών δεν υπολείπονται των αντοχών του αμιγούς τσιμέντου. Το πρόσθετο που μελετήθηκε δεν επηρεάζει την ποιότητα του τελικού προϊόντος και δεν προκαλεί φθορά στην εγκατάσταση.

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Το πρόγραμμα συγχρηματοδοτείται από το Ευρωπαϊκό Κοινωνικό Ταμείο (75%) και από Εθνικούς Πόρους (25%) – ΕΠΕΑΕΚ ΙΙ – ΠΥΘΑΓΟΡΑΣ.

ΑΝΑΦΟΡΕΣ

Criado, J. M. & Ortega, A. 1992. A study of the influence of particle size on the thermal decomposition of CaCO_3 by means of constant rate thermal analysis. *Thermochimica Acta*, Vol. 195: 163-167.

Kasselouri, V., Dimopoulos, G. & Parissakis. G. 1995a. Decomposition of CaCO_3 in the presence of organic acids. *Cement and Concrete Research*, Vol. 25(5): 955-960.

Kasselouri, V., Dimopoulos, G. & Parissakis. G. 1995b. A study on energy reduction during the thermal decomposition of limestone. *World Cement*, Vol. 26(11): 72-74.

Kasselouri V. & Antiohos S. 2002. The contribution of organic acids and enriched industrial by-products in energy conservation during cement clinker production. *Proc. Conf. Challenges of Concrete Construction*, Dundee, Scotland.

Lee, J.T., Keener, T. C., Knoderer, M. & Khang, S.J. 1993. Thermal decomposition of limestone in a large scale thermogravimetric analyzer. *Thermochimica Acta*, Vol. 213: 223-240.

Mericioyü, A.E., Kukukbayrak, S. & Yavuz, R. 1993. Thermal decomposition kinetics of natural Turkish limestones under non-isothermal conditions. *Thermochimica Acta*, Vol. 223: 121-128.

Saraswat, I. P., Marhur, V. K. & Ahluwalia, S. C. 1985a. Effect of alkaline earth metal dopants on the thermal decomposition of the $\text{CaCO}_3\text{-SiO}_2$ system. Part I. *Thermochimica Acta*, Vol. 87: 37-45.

Saraswat, I. P., Marhur, V. K. & Ahluwalia, S. C. 1985b. Effect of alkaline earth metal dopants on the thermal decomposition of the $\text{CaCO}_3\text{-SiO}_2$ system: Part II. Formation of dicalcium silicate. *Thermochimica Acta*, Vol. 95 (1): 201-211.

Young, D.A. 1966. *Decomposition of Solids*. Vol. 1, Oxford, England: Pergamon,.