

ΕΝΑΛΛΑΚΤΙΚΟΙ ΤΡΟΠΟΙ ΑΝΑΒΑΘΜΙΣΗΣ ΚΑΙ ΑΞΙΟΠΟΙΗΣΗΣ ΕΛΛΗΝΙΚΩΝ ΙΠΤΑΜΕΝΩΝ ΤΕΦΡΩΝ ΜΗ ΣΥΜΜΟΡΦΟΥΜΕΝΩΝ ΜΕ ΤΟ ΕΘΝΙΚΟ ΣΧΕΔΙΟ ΠΡΟΔΙΑΓΡΑΦΩΝ

Σ.Κ. Αντίοχος και Σ. Τσίμας

Σχολή Χημικών Μηχανικών, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο

ΠΕΡΙΛΗΨΗ: Μολονότι τα πλεονεκτήματα των Ελληνικών ιπταμένων τεφρών είναι πλέον καλά διαπιστωμένα σε εργαστηριακό και βιομηχανικό επίπεδο, ο ετήσιος ρυθμός αξιοποίησης αυτών παραμένει σταθερά χαμηλός στο 10-12%. Το πρόσφατα συνταχθέν Εθνικό σχέδιο προδιαγραφών για την χρήση της ασβεστούχου τέφρας αναμένεται να αυξήσει τον συνολικό ρυθμό εκμετάλλευσης της. Από την εφαρμογή ωστόσο στην πράξη του ίδιου σχεδίου αναμένεται να προκύψει μια νέα κατηγορία τεφρών, οι απορριπτέες (reject – rFA), αυτές δηλαδή που δεν θα συμμορφώνονται με τις προαναφερθείσες προδιαγραφές. Στην εργασία προτείνονται δύο νέοι τρόποι αξιοποίησης απορριπτέων τεφρών μέσω της παραγωγής σύνθετων τσιμέντων από (i) υποκατάσταση της ορυκτής γύψου με τέφρα υψηλών θεικών και (ii) χρήση του αναβαθμισμένου χονδρόκοκκου κλάσματος αυτών. Τα αποτελέσματα που παρουσιάζονται ενισχύουν την πεποίθηση πως η κατάλληλη χρήση μη-προτυποποιημένων υλικών μπορεί να οδηγήσει σε νέα ποιοτικά, φιλικά προς το περιβάλλον προϊόντα.

Λέξεις κλειδιά: απορριπτέα τέφρα, διαχωρισμός, σύνθετα τσιμέντα, ενεργό πυρίτιο

ALTERNATIVE METHODS OF UPGRADING AND UTILIZING GREEK FLY ASHES NON CONFORMED TO THE NATIONAL SPECIFICATIONS

S.K. Antiohos and S. Tsimas

School of Chemical Engineering, National Technical University of Athens

ABSTRACT: Despite the fact that the advantages of Hellenic fly ashes are fairly well established, their annual utilization rate remains low at approximately 10-12%. The recently composed National specifications on the use of high-calcium fly ash in (non-reinforced for the time being) concrete is expected to increase the utilization rate of fly ash. On the other hand it is also expected to introduce a new category of fly ashes, the reject ones (rFA), involving the materials that are non conformed to these specifications. In the study presented herein, two novel methods of absorbing reject fly ashes into the cement industry are introduced by investigating into new types of blended cements prepared (i) by replacing gypsum with a high-sulfur high-calcium fly ash and (ii) by upgrading and utilizing the coarse part of a different fly ash. The evaluation of the results consolidates the belief that appropriate usage of non-standardized materials may lead to new environmental-friendly products of good quality.

Keywords: reject fly ash, fractionation, processing, blended cement, reactive silica

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Οι ιπτάμενες τέφρες που παράγονται στους σταθμούς παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας χρησιμοποιούνται κατά κόρον ως πρόσθετα σε σύνθετα τσιμέντα και ως απ' ευθείας ενεργές προσθήκες στο σκυρόδεμα είτε στο έτοιμο (ready-mixed), είτε στο υψηλής αντοχής (HPC) είτε και στο αυτόσυμπυκνυμένο (self-consolidating) [1-3]. Η καταλληλότητα τους για τους άνωθεν σκοπούς, καθορίζεται από την συμμόρφωση τους με βασικά κριτήρια όπως η απώλεια πύρωσης, το ενεργό πυρίτιο και αλούμινα, η λεπτότητα, το περιεχόμενο ποσοστό θεικών κ.α.. Ανάλογα με το επίπεδο συμμόρφωσης τους και σύμφωνα με τις ιδιαιτερότητες τους, οι ιπτάμενες τέφρες είτε εντάσσονται στα πλαίσια του Ευρωπαϊκού προτύπου EN 450-1, είτε σε Εθνικές προδιαγραφές. Η πιθανότητα βέβαια του να διαμορφωθεί η μέθοδος παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας ανάλογα με σκοπό την ανάκτηση ποιοτικότερης τέφρας δεν είναι ρεαλιστική, ιδιαίτερα για τον Ελλαδικό χώρο όπου η παραγωγός εταιρία διατηρεί – μέχρι τώρα - ουδέτερη στάση αναφορικά με την διαχείριση του πολύτιμου αυτού παραπροϊόντος. Συνεπώς, κάθε χώρα, που παράγει τέφρες των οποίων η ποιότητα δεν καλύπτεται από το Ευρωπαϊκό πρότυπο, προχωρά σε διαμόρφωση Εθνικού σχεδίου προδιαγραφών που ενσωματώνει τις ιδιαιτερότητες του τοπικού προϊόντος.

Γενικά, ο ρυθμός αξιοποίησης της ιπτάμενης τέφρας καθορίζεται από: (i) την ετήσια παραγωγή του, (ii) το ποσοστό αυτής που μπορεί να απορροφηθεί στην εγχώρια βιομηχανία τσιμέντου και σκυροδέματος και (iii) την διαφοροποίηση της (αναφορικά με την φυσικοχημική της σύσταση) σε σχέση με τις ισχύουσες προδιαγραφές. Γίνεται επομένως κατανοητό πως χώρες όπως η Γερμανία και η Ολλανδία εμφανίζουν εντυπωσιακούς ρυθμούς αξιοποίησης (περί το 100%), ενώ σε άλλες (ανάμεσα τους και η Ελλάδα) ο αντίστοιχος αριθμός είναι σταθερά περιορισμένος. Αναμφισβήτητα, η σημαντικότερη προσπάθεια που έχει γίνει στην χώρα μας προς αύξηση του ρυθμού αυτού είναι η πρόσφατη σύνταξη του Εθνικού σχεδίου προδιαγραφών που αφορά στην χρήση της τέφρας υψηλού ασβεστίου στην παραγωγή – άοπλου προς το παρόν – σκυροδέματος. Είναι φανερό πως οι προδιαγραφές αυτές μπορούν να λειτουργήσουν υπέρ της αυξημένης χρήσης του Ελληνικού προϊόντος. Παράλληλα ωστόσο αναμένεται να εισάγουν μια νέα κατηγορία τεφρών, τις απορριπτέες (reject ή απλούστερα rFA), οι οποίες θα είναι αυτές που δεν θα συμμορφώνονται με τις απαιτήσεις του συγκεκριμένου σχεδίου. Με δεδομένη την μέχρι τώρα εμπειρία των συγγραφέων [4-5], το ποσοστό της συνολικής παραγωγής που θα χαρακτηριστεί ως απορριπτέο αναμένεται ιδιαίτερα σημαντικό δεδομένης της ανομοιογένειας και ιδιαίτερης φυσικοχημικής σύστασης της Ελληνικής τέφρας. Η κάθε χρόνο αύξηση της αξιοποίησης της τέφρας είναι μεγάλης σημασίας στόχος, συνεπώς επιβάλλεται να ερευνηθούν όλοι οι πιθανοί τρόποι που μπορούν να τον ικανοποιήσουν.

Στην εργασία αυτή εξετάζονται νέοι τρόποι απορρόφησης δύο ειδών απορριπτέων Ελληνικών ιπταμένων τεφρών υψηλού ασβεστίου. Συγκεκριμένα αντιμετωπίζεται το ζήτημα αξιοποίησης σε σύνθετα τσιμέντα (α) μιας ασβεστούχας τέφρας με υψηλό ποσοστό θεικών και (β) του χονδρόκοκκου κλάσματος μιας τέφρας με επίσης υψηλή περιεκτικότητα σε ασβέστιο. Κίνητρο για την πρώτη περίπτωση αποτέλεσε για τους συγγραφείς το γεγονός πως τα SO_4^{2-} ιόντα της τέφρας μπορούν πολύ εύκολα να διαλυτοποιηθούν στο πορώδες διάλυμα και να λειτουργήσουν υπέρ της καθυστέρησης της πήξης (αντικαθιστώντας ουσιαστικά την ορυκτή γύψο). Ανάλογα, στην δεύτερη περίπτωση, δεδομένου του εμπλουτισμού του χονδρόκοκκου κλάσματος σε ενεργό πυρίτιο [6], πιστεύεται πως αν το εν λόγω κλάσμα αρχικά συγκεντρωθεί (με την βοήθεια ενός αεροδιαχωριστήρα) και εν συνεχεία αλεστεί (για να μην απολεσθεί το filler effect της τέφρας) μπορεί να αποτελέσει ένα νέο υλικό αυξημένης ποζολανικότητας και πιθανότατα καλύτερης απόδοσης σε σύνθετα συστήματα τσιμέντου. Επιτυχία των παραπάνω σχημάτων μπορεί να αποτελέσει την βάση για την περαιτέρω αξιοποίηση συγκεκριμένων ποιοτήτων ιπτάμενης τέφρας που προς το παρόν λογίζονται ως απορριπτόμενες.

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟΣ ΣΧΕΔΙΑΣΜΟΣ

Πρώτες ύλες

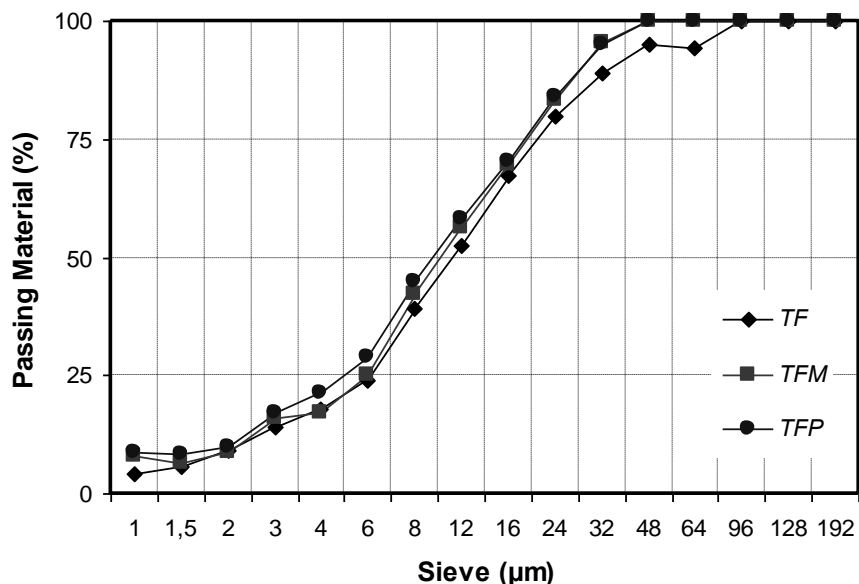
Η χημική ανάλυση και οι κύριες φυσικοχημικές ιδιότητες του κλίνκερ (C) και των δύο τεφρών (ως T_{HS} αναφέρεται η τέφρα υψηλών θεικών, ενώ η τέφρα της οποίας τα κλάσματα διαχωρίστηκαν συμβολίζεται ως T_F) που χρησιμοποιήθηκαν παρουσιάζονται στον Πίνακα 1. Σημειώνεται πως ο προσδιορισμός των δραστικών οξειδίων του πυριτίου και ασβεστίου και του αδιάλυτου υπολείμματος έγινε με βάση το EN 450-1, της υαλώδους φάσης με τις προτάσεις της RILEM (TC FAB-67 - Use of Fly Ash in Building), ενώ ως γ_s ορίζεται το δραστικό κλάσμα πυριτίου, όπως αυτός προκύπτει από τον λόγο του ενεργού προς το συνολικό πυρίτιο της ποζολάνης. Το ειδικό βάρος όλων των δειγμάτων μετρήθηκε κατά ASTM C-188.

Πίνακας 1. Χημική ανάλυση και φυσικά χαρακτηριστικά πρώτων υλών

	C	T_{HS}	T_F	T_{FP}	T_{FM}
CaO	65.01	35.22	29.79	21.02	33.02
CaO _f	0.63	7.59	4.05	2.36	4.45
CaO _{re}		29.13	25.13	16.35	27.43
SiO ₂	20.28	33.43	36.92	42.79	33.50
SiO _{2re}	-	23.96	29.13	32.46	26.49
Al ₂ O ₃	4.75	12.56	13.50	14.92	11.80
Fe ₂ O ₃	3.76	5.96	7.06	5.82	5.70
MgO	1.61	3.31	2.69	3.32	3.43
SO ₃	2.55	6.57	5.10	3.09	8.79
R ₂ O	0.52	1.15	1.42	1.30	1.32
LOI	2.31	3.36	4.36	4.66	4.01
γ_s	-	71.67	78.90	75.86	79.07
Αδιάλυτο Υπόλειμμα (%)	0.18	14.66	14.52	15.69	10.40
Υαλώδης Φάση (%)	-	85.34	85.48	84.31	89.60
Blaine Ειδική Επιφάνεια (cm ² /g)	3.800	5.230	5.450	5.420	5.250
Ειδικό Βάρος	3.13	2.83	2.80	2.92	2.78

Προς συλλογή του χονδρόκοκκου κλάσματος της T_F , η αρχική τέφρα διαχωρίστηκε με την βοήθεια ενιαίου συστήματος αεροδιαχωριστή (air-classifier) - κόσκινου των 45 μ m – κυκλώνα σε δύο νέες τέφρες: την χονδρόκοκκη (T_{FP}) που αποτέλεσε περίπου το 58% της αρχικής και την λεπτότερη (T_{FM}) με διάμετρο των σωματιδίων μικρότερο των 45 μ m. Τα χαρακτηριστικά των δύο αυτών τεφρών δίνονται επίσης στον Πίνακα 1. Προς εξουδετέρωση του παράγοντα της λεπτότητας από την συνδρομή των τεφρών στις μηχανικές αντοχές των σύνθετων τσιμεντών, τόσο η αρχική όσο και οι διαχωρισμένες τέφρες αλέστηκαν σε εργαστηριακό μύλο με σκοπό την επίτευξη παρόμοιας κοκκομετρικής κατανομής. Τα δεδομένα που εμφανίζονται στην Εικόνα 1 (βασισμένα στην

κοκκομετρική ανάλυση των δειγμάτων με την συσκευή SILAS) καθώς και οι παρόμοιες τιμές της ειδικής επιφάνειας Blaine πιστοποιούν την αποτελεσματικότητα της διαδικασίας που ακολουθήθηκε. Σχολιασμός των ιδιοτήτων των κλασμάτων σε σχέση με το μητρικό υλικό ακολουθεί στην ενότητα των αποτελεσμάτων.



Εικόνα 1. Κοκκομετρική κατανομή της αρχικής τέφρας T_F και των κλασμάτων της μετά από άλεση

Αναλυτικές δοκιμές

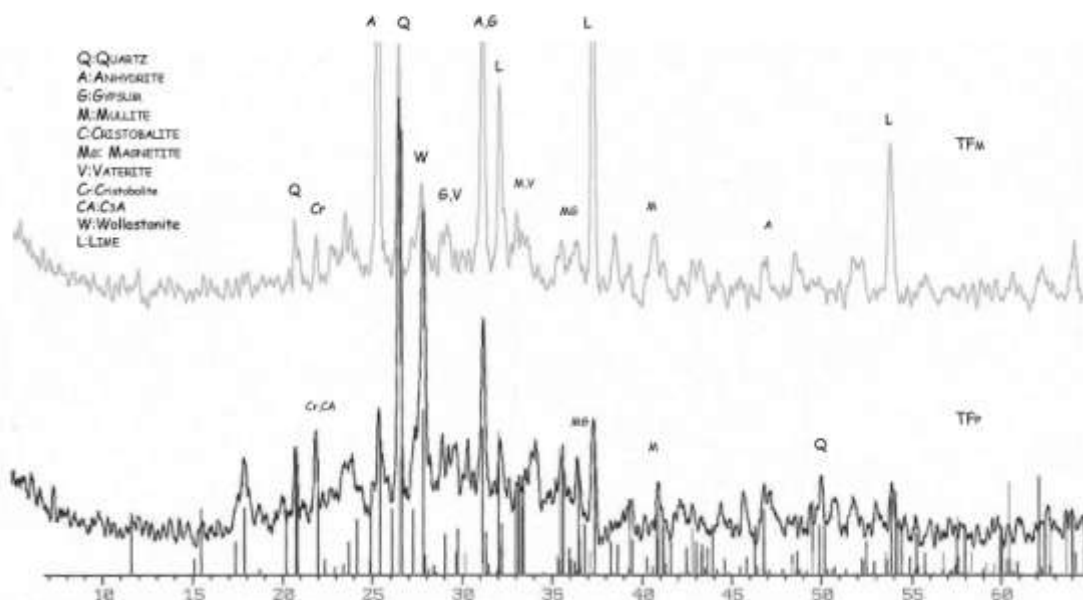
Δεδομένης της επιρροής της προσθήκης ιπτάμενης τέφρας στην διαδικασία πήξης του τσιμέντου και της επιχειρούμενης αξιολόγησης της δυνατότητας της να λειτουργήσει ως ρυθμιστής της πήξης, κατασκευάστηκαν δοκίμια με κλίνκερ και τέφρα T_{HS} (απουσία γύψου) που έφτασε και το 50% (κατά βάρος κλίνκερ) και δοκιμάστηκαν με την συσκευή Vicat προς εύρεση των αρχικών και τελικών χρόνων πήξης. Σύγκριση έγινε με δοκίμιο αναφοράς που προετοιμάστηκε από συνάλεση του ίδιου κλίνκερ με 5% ορυκτή γύψο μέχρις παρόμοιας ειδικής επιφάνειας με τα ποζολανικά δείγματα.

Η μηχανική συμπεριφορά των νέων τσιμέντων – αυτών με την τέφρα υψηλών θεικών και αυτών με τα διαχωρισμένα κλάσματα - μελετήθηκε δια της κατασκευής κονιαμάτων (επιλέχθηκαν λόγοι υλικών/άμμο 1:3 και W/C_M 0.5 και ακολουθήθηκαν διαδικασίες που έχουν περιγραφεί αναλυτικά σε προηγούμενες εργασίες [4,7]). Στην πρώτη περίπτωση 20% και 30% αντικατάσταση τσιμέντου από τέφρα έλαβε χώρα, ενώ στην δεύτερη έως και 40% αντίστοιχα. Προς βελτίωση των αντοχών των ποζολανικών δειγμάτων με την χαμηλού ποζολανικού δυναμικού (όπως αυτό καθορίζεται από το ενεργό της πυρίτιο) T_{HS} , μία νέα μέθοδος ενεργοποίησης εφαρμόστηκε στοχεύοντας στην επιτάχυνση της συνήθως αργής ποζολανικής δράσης. Σύμφωνα με αυτή, 5% Na_2SO_4 προστέθηκε στο μίγμα και τα δοκίμια κατεργάστηκαν υδροθερμικά στους $40^\circ C$ για 18 ώρες. Παρασκευάστηκε επίσης δοκίμιο αναφοράς μόνο με τσιμέντο (control) για συγκριτικούς λόγους. Οι αντοχές όλων των δοκιμίων μετρήθηκαν στις 2, 7, 28 και 90 ημέρες μετά την μίξη και οι τιμές τους χρησιμοποιήθηκαν για να προσδιοριστούν οι αντίστοιχοι συντελεστές αποδοτικότητας (k -values). Παράλληλα εξετάστηκε η εφαρμογή προσεγγιστικής σχέσης, που αναπτύχθηκε σε προηγούμενη εργασία [4], η οποία συνδέει το περιεχόμενο ενεργό πυριτικό κλάσμα της ποζολάνης και τους συντελεστές αποδοτικότητας σε βάθος χρόνου.

ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

Χαρακτηρισμός των επιμέρους κοκκομετρικών κλασμάτων

Παρά το γεγονός πως η επιρροή της διαδικασίας διαχωρισμού στην σύσταση της τέφρας έχει αμφισβητηθεί από διάφορους ερευνητές [8], η μελέτη των δεδομένων του Πίνακα 1 πιστοποιεί πως τα ανακτηθέντα κλάσματα διαφοροποιούνται σημαντικά τόσο μεταξύ τους όσο και σε σχέση με την αρχική τέφρα από την οποία προήλθαν. Η διαφοροποίηση αυτή είναι ιδιαίτερης σημασίας δεδομένου πως η φυσικοχημική σύσταση της τέφρας καθορίζει σε μεγάλο βαθμό το ποζολανικό της δυναμικό. Το χονδρόκοκκο κλάσμα για παράδειγμα (T_{FP}) είναι σαφέστατα εμπλουτισμένο σε συνολικό και ενεργό πυρίτιο σε σχέση με την μητρική τέφρα, ενώ η ελευθέρα άσβεστος και το ποσοστό των θεικών που περιέχει προσεγγίζουν τις απαιτήσεις του Ευρωπαϊκού προτύπου EN 450-1. Αντίθετα, το λεπτότερο κλάσμα (T_{FM}) περιέχει σαφώς περισσότερο CaO (αφού αυτό είναι κατά κανόνα συγκεντρωμένο στα λεπτότερα σωματίδια), αλλά και ασυνήθιστα υψηλές τιμές ελεύθερου-CaO και SO_3 . Αναφορικά με τις δύο τελευταίες παραμέτρους, σημειώνεται πως η χρήση του αλεσμένου χονδρόκοκκου κλάσματος φαντάζει πλεονεκτικότερη αφού αμφοτέρως απειλούν την ανθεκτικότητα του σκυροδέματος. Οι τιμές της απώλειας πύρωσης των διαχωρισμένων κλασμάτων δεν διαφέρουν σημαντικά από αυτή της αρχικής τέφρας, ενώ παρόμοια βρέθηκαν και τα ποσοστά της υαλώδους φάσης. Η σημαντική αύξηση που παρατηρείται στο ειδικό βάρος του χονδρού κλάσματος πιθανότατα οφείλεται στην διαδικασία παρατεταμένης άλεσης η οποία οδήγησε στο σπάσιμο των κενοσφαιριδίων και πλεροσφαιριδίων της τέφρας. Η ορυκτολογική εξέταση με περίθλαση ακτίνων X που απεικονίζεται στην Εικόνα 2 (Siemens D 5000 X-ray diffractometer, CuK_{α} radiation, 40KV, 30mA in a scanning range of 5 to 65° in 2θ scale and testing rate of $0.02^{\circ}/sec$) αποκάλυψε στην περίπτωση του χονδρού T_{FP} κλάσματος την παρουσία περισσότερων πυριτικών φάσεων, όπως ο χαλαζίας, ο μουλίτης και ο χρυστοβαλλίτης, ενώ η άσβεστος ανιχνεύθηκε με δυσκολία εν αντιθέσει με ότι συνέβη στο λεπτό κλάσμα T_{FM} όπου η παρουσία φάσεων με CaO είναι εμφανική (ανυδρίτης, C_3A , κτλ.).



Εικόνα 2. XRD γραφήματα των κοκκομετρικών κλασμάτων της T_F

Δοκιμή πήξης

Τα αποτελέσματα της δοκιμής πήξης συνοψίζονται στον Πίνακα 2 μαζί με δεδομένα που αφορούν την απαίτηση σε νερό και την συνολική συγκέντρωση σε SO_3 των μιγμάτων. Όπως αναμενόταν, η εισαγωγή των λεπτά αλεσμένων σωματιδίων της τέφρας στο μίγμα, αύξησε την απαίτηση σε νερό (WD, water demand) αυτού μέχρι και 30% (για 40 και 50% προσθήκης). Αναφορικά με τους χρόνους πήξης, παρατηρείται πως το μίγμα με 20% T_{HS} (και καθόλου ορυκτή γύψο) παρουσίασε σχεδόν ταυτόσημους αρχικούς και τελικούς χρόνους με το δείγμα αναφοράς, δεικνύοντας πως ανάλογη προσθήκη μπορεί να αντισταθμίσει ουσιαστικά την απουσία της γύψο από το μίγμα. Όσο η παρουσία της T_{HS} αυξάνεται στο μίγμα, οι χρόνοι πήξης επιμηκύνονται. Ωστόσο, ακόμα και στην περίπτωση της μέγιστης προσθήκης τέφρας (40 και 50% εις βάρος κλίνκερ) η πήξη ξεκίνησε με λιγότερο από 60 λεπτά καθυστέρηση, γεγονός που υποδηλώνει πως ικανοποιητικές πρώιμες αντοχές μπορούν να επιτευχθούν ακόμα και σε περιπτώσεις σημαντικής αντικατάστασης κλίνκερ.

Πίνακας 2 Αρχικός (IST) και τελικός (FST) χρόνος πήξης σύνθετων τσιμέντων				
Σύνθεση Μίγματος	SO_3 (%)	WD (mL)	IST (min)	FST (min)
Control		114	105	130
80% C+20% T_{HS}	2,32	131	105	140
70% C+30% T_{HS}	2,85	137	135	155
60% C+40% T_{HS}	3,38	148	155	180
50% C+50% T_{HS}	3,92	148	155	205

Μηχανική συμπεριφορά

- Δοκίμια με τέφρα υψηλών θεικών T_{HS}

Οι θλιπτικές αντοχές των νέων σύνθετων τσιμέντων παρουσιάζονται στον Πίνακα 3 συναρτήσει του χρόνου ενυδάτωσης. Διαπιστώνεται πως τα δοκίμια που ενσωματώνουν την T_{HS} αναπτύσσουν αντοχή σχετικά αργά κατά την πρώτη εβδομάδα και ταχύτερα μετέπειτα ως αποτέλεσμα της εκκίνησης των ποζολανικών αντιδράσεων. Κατά την εξέλιξη της ενυδάτωσης, όλα τα ποζολανικά τσιμέντα χωρίς γύψο αναπτύσσουν αντοχή γρηγορότερα από το δείγμα αναφοράς αγγίζοντας την επίδοση του δείγματος αναφοράς μετά από 90 ημέρες ενυδάτωσης. Γενικά και παρά την απουσία γύψο από το μίγμα παρατηρείται πως τα νέα σύνθετα τσιμέντα εμφανίζουν ανταγωνιστικές μετέπειτα και σχετικά χαμηλές πρώιμες θλιπτικές αντοχές. Για να ξεπεραστεί το τελευταίο μειονέκτημα η χημικό-θερμική ενεργοποίηση που αναπτύχθηκε προηγούμενα εφαρμόστηκε στην περίπτωση του μίγματος με 30% T_{HS} . Οι αντοχές που προέκυψαν παρουσιάζονται επίσης στον Πίνακα 3, όπου γίνεται φανερή η θετική επίδραση της εφαρμοζόμενης μεθόδου. Εκτιμάται πως σε ένα αρχικό στάδιο, η υδροθερμική κατεργασία αυξάνει τους ρυθμούς διαλυτοποίησης της τέφρας και επιταχύνει τον ρυθμό αντίδρασης των ενεργών της συστατικών, ενώ μετέπειτα η παρουσία Na_2SO_4 (μέσω της αύξησης της αλκαλικότητας του πορώδους διαλύματος) ενισχύει τις ποζολανικές δράσεις προς αύξηση της δημιουργίας δευτερεύοντος C-S-H στο σύστημα.

- Δοκίμια με διαχωρισμένα κλάσματα τέφρας T_F

Τα αποτελέσματα των αντοχών της T_F και των κλασμάτων της δίνονται επίσης στον Πίνακα 3. Γίνεται φανερό πως κατά την διάρκεια της πρώτης εβδομάδας, τα δοκίμια της αρχικής τέφρας T_F αναπτύσσουν αντοχή πιο αργά από το δοκίμιο αναφοράς. Ωστόσο το κονίαμα με το αλεσμένο χονδρόκοκκο κλάσμα της (T_{FP}) αποδίδει εξαιρετικά το ίδιο διάστημα ξεπερνώντας μάλιστα το δοκίμιο χωρίς τέφρα μετά από μόλις 2 ημέρες. Αντίθετα το δοκίμιο με το λεπτόκοκκο κλάσμα αποδίδει χειρότερα από την αρχική τέφρα στο ίδιο διάστημα. Δεδομένου πως οι εξεταζόμενες

τέφρες έχουν παρόμοια λεπτότητα, η ανωτερότητα του χονδρού κλάσματος πρέπει να αποδοθεί στην χημική της σύσταση και ιδιαίτερα το πλεόνασμα της σε ενεργό πυρίτιο και αλούμινα που ως γνωστόν είναι οι κύριοι φορείς της ποζολανικής δράσης. Με την εξέλιξη της ενυδάτωσης, η τέφρα T_{FP} συνεχίζει να έχει καλύτερη μηχανική συμπεριφορά με τιμές που αγγίζουν τα 63 MPa στους 3 μήνες. Το κέρδος σε θλιπτική αντοχή του εν λόγω δείγματος αυξάνεται με την συντήρηση και ιδιαίτερα μετά τον πρώτο μήνα, περίοδος που το ενεργό πυρίτιο κατέχει κυρίαρχο ρόλο [7]. Με την αύξηση της παρουσίας τέφρας (40%) οι θλιπτικές αντοχές των δειγμάτων λογικά μειώνονται. Η μείωση αυτή είναι εμφανής στην περίπτωση της μητρικής τέφρας και του λεπτού κλάσματος της, ενώ στην περίπτωση των δοκιμών με T_{FP} οι αναπτυσσόμενες αντοχές είναι ανταγωνιστικές του δοκιμίου αναφοράς, κυρίως μετά τις πρώτες 28 ημέρες, ως αποτέλεσμα της πλήρους κινητοποίησης των ποζολανικών δράσεων με το πέρασμα του χρόνου.

Πίνακας 3: Εξέλιξη θλιπτικής αντοχής κονιαμάτων

	Θλιπτική Αντοχή (MPa)			
	Ηλικία (ημέρες)			
	2	7	28	90
Control	24.7	39.2	50.6	59.7
20 T_{HS}	18.8	30.9	48.3	59.3
30 T_{HS}	20.2	30.6	47.5	60.2
30 $T_{HS} - ac^a$	29.2	35.3	49.1	-
20 T_F	19.4	38.0	49.4	59.7
20 T_{FM}	14.0	28.0	46.6	58.0
20 T_{FP}	25.8	38.3	51.7	62.7
40 T_F	12.8	26.8	42.8	57.3
40 T_{FM}	10.6	16.9	39.2	55.6
40 T_{FP}	22.1	33.3	49.0	60.3

ac^a ; χημικό-θερμικά ενεργοποιημένο δοκίμιο

Συντελεστές αποδοτικότητας

Έχει επανειλημμένως δειχθεί [4,6,7] πως στην περίπτωση κονιαμάτων ή σκυροδέματος που ενσωματώνουν δευτερεύοντα υδραυλικά υλικά ο συντελεστής αποδοτικότητας (k-value) δίνεται από την σχέση:

$$f_c = K \left(\frac{1}{W/(C+kP)} - a \right) \quad (1)$$

όπου f_c η θλιπτική αντοχή (MPa) του σκυροδέματος, W είναι η περιεκτικότητα σε νερό του αρχικού μίγματος σκυροδέματος (kg/m^3), C η περιεκτικότητα σε τσιμέντο (kg/m^3), P είναι η ποζολάνη που εισήχθη στο σκυρόδεμα (kg/m^3), K μία παράμετρος που εξαρτάται από τον τύπο τσιμέντου (στην παρούσα εργασία ίση με 38.8 MPa) και a μία παράμετρος που εξαρτάται κυρίως από τον χρόνο και συνθήκες συντήρησης. Χρησιμοποιώντας αυτήν την εξίσωση και τις τιμές των θλιπτικών αντοχών (Πίνακας 3), υπολογίστηκαν και παρουσιάζονται στον πίνακα 4, οι συντελεστές ενεργότητας για αντιπροσωπευτικά δοκίμια. Τα δεδομένα του Πίνακα 4 δεικνύουν την μέτρια δραστηριότητα της χαμηλού ενεργού πυριτίου T_{HS} . Το γεγονός πως ακόμα και μετά από 3 μήνες συντήρησης ο συντελεστής k για το τσιμέντο με 20% T_{HS} παραμένει κάτω της μονάδας δεικνύει πως η εν λόγω τέφρα δεν μπορεί να αντισταθμίσει την απώλεια των συστατικών του κλίνκερ. Αντίθετα τα δεδομένα για τις τέφρες T_F και T_{FP} πιστοποιούν την ανικανότητα της μητρικής τέφρας να δράσει άμεσα προς ανάπτυξη αντοχής ανάλογης αυτής του δοκιμίου

αναφοράς, αλλά και την μεγάλη δραστικότητα του χονδρόκοκκου κλάσματος η οποία κορυφώνεται με το πέρασμα του χρόνου συντήρησης αγγίζοντας τιμές υψηλότερες και από αυτές άλλων θεωρητικά πιο δραστικών από την τέφρα ποζολανών (μετακαολίνης, τέφρα φλοιού ρυζιού, κτλ).

Πίνακας 4: Ενδεικτικά k-values για διάφορα σύνθετα κονιάματα

	k-values			
	Ηλικία (ημέρες)			
	2	7	28	90
$20 T_{HS}$	0.46	0.30	0.51	0.88
$20 T_{HS} - \theta^a$				0.88
$20 T_F$	0.66	0.92	0.92	1.00
$20 T_{FP}$	1.07	0.94	1.07	1.19
$20 T_{FP} - \theta^a$			1.05	1.23

θ^a : με χρήση προσεγγιστικής σχέσης

Σε πρόσφατη εργασία [4], αναπτύχθηκε για πρώτη φορά αναλυτική θεωρητική σχέση που συνδέει το ενεργό πυρίτιο τεχνητών ποζολανών με τον συντελεστή k των συστημάτων που τις ενσωματώνουν, με σκοπό μια πρώτη προσέγγιση της απόδοσης αυτών γνωρίζοντας μόνο την περιεκτικότητα της χρησιμοποιούμενης ποζολάνης σε άμορφο πυρίτιο. Οι συγγραφείς κατέληξαν πως για ένα σύνθετο σύστημα τσιμέντου με ενεργή προσθήκη, ο συντελεστής k δίνεται από τον τύπο:

$$k = (\gamma_S \cdot f_{S,P} / f_{S,C}) (1 - a W/C) \quad (2)$$

όπου : γ_S είναι το δραστικό πυριτικό κλάσμα της ποζολάνης (δίνεται στον Πίνακα 1), and $f_{S,P}$ and $f_{S,C}$ είναι τα κλάσματα του πυριτίου στον καταλύτη και στο τσιμέντο αντίστοιχα. Εφαρμόζοντας την εξίσωση (2) για την περίπτωση των τσιμέντων με 20% T_{HS} και T_{FP} (ποσοστό αντικατάστασης επαρκές για εκδήλωση ποζολανικής δράσης αλλά ταυτόχρονα όχι μεγάλο σε βαθμό να επηρεάσει δραστικά τον ρυθμό αντίδρασης των στοιχείων του τσιμέντου) και για διάστημα μετά των πρώτων 28 ημερών (διάστημα που το ενεργό πυρίτιο κατέχει κυρίαρχο ρόλο στο σύστημα), θεωρητικές τιμές σε καλή συμφωνία με τις πειραματικές υπολογίστηκαν. Η παραπάνω διαπίστωση επιβεβαιώνει ακόμη μια φορά την πιστότητα και την αναβαθμισμένη δυνατότητα πρόβλεψης της διατυπωθείσας σχέσης, ακόμα και σε περιπτώσεις όπου μη προτυποποιημένες ποζολάνες χρησιμοποιούνται σε συστήματα τσιμέντου.

ΤΕΛΙΚΑ ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Στα πλαίσια της εργασίας εξετάστηκαν δύο νέοι τρόποι αξιοποίησης Ελληνικών τεφρών υψηλού ασβεστίου μη συμμορφούμενων με το Εθνικό σχέδιο προδιαγραφών. Όσον αφορά στην αξιοποίηση της τέφρας με ακατάλληλα υψηλή περιεκτικότητα θεικών, προέκυψε πως μπορεί να αντικαταστήσει σημαντικό μέρος πρώτης ύλης χωρίς να επηρεαστούν οι χρόνοι πήξης. Τα νέα σύνθετα τσιμέντα απουσία γύψου εμφάνισαν τυπική κατανομή αντοχών με χαμηλές πρώιμες και ανταγωνιστικές μετέπειτα τιμές σε δοκιμή θλίψης. Με την εφαρμογή μεθόδου ενεργοποίησης οι αντοχές των δοκιμών αυξήθηκαν και ξεπέρασαν αυτές του δοκιμίου αναφοράς.

Η συνδυαστική μέθοδος του διαχωρισμού και της άλεσης που εφαρμόστηκε σε τυπική ασβεστούχα τέφρα οδήγησε στην παραγωγή κοκκομετρικού κλάσματος εμπλουτισμένου σε ενεργό πυρίτιο. Τα αποτελέσματα έδειξαν πως η ενσωμάτωση αυτού σε συστήματα τσιμέντου βελτίωσε αισθητά την μηχανική συμπεριφορά τους υπερνικώντας παράλληλα ένα από τα μεγαλύτερα μειονεκτήματα της

τέφρας, των χαμηλών δηλαδή πρώιμων αντοχών με τις οποίες συνδέεται η χρήση της. Η προτεινόμενη μέθοδος μπορεί να εφαρμοστεί στην περίπτωση (i) απορριπτέων τεφρών με σκοπό την ανάκτηση κλασμάτων που θα ικανοποιούν τις προδιαγραφές του Εθνικού σχεδίου και συνεπώς θα επαναχρησιμοποιούνται και (ii) που επιδιώκεται η παραγωγή καλής ποιότητας τεφρών με χρήση συγκεκριμένων κλασμάτων που συγκεντρώνουν επιθυμητά χαρακτηριστικά. Σε αμφότερες τις περιπτώσεις που μελετήθηκαν πιστοποιήθηκε θεωρητική σχέση που συνδέει το ενεργό πυρίτιο της τέφρας με την μηχανική απόδοση του σύνθετου τσιμέντου μέσω της έννοιας του συντελεστή αποδοτικότητας (k -value). Η εφαρμογή αυτής της προσεγγιστικής σχέσης μπορεί να οδηγήσει σε μια πρώτη, σχετικά ασφαλή, πρόβλεψη της μελλοντικής μηχανικής συμπεριφοράς συστημάτων τσιμέντου και σκυροδέματος που ενσωματώνουν ακόμα και μη-προτυποποιημένες ιπτάμενες τέφρες.

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Το πρόγραμμα συγχρηματοδοτείται από το Ευρωπαϊκό Κοινωνικό Ταμείο (75%) και από Εθνικούς πόρους (25%). Η παρούσα εργασία εκπονήθηκε στα πλαίσια του προγράμματος **‘Πυθαγόρας I: Ενίσχυση ερευνητικών ομάδων στο ΕΜΠ’**.

ΑΝΑΦΟΡΕΣ

- [1] Cheerarot, R., Jaturapitakkul, C., 2004. A study of disposed fly ash from landfill to replace Portland cement, *Waste Management* 24, 701-709.
- [2] Xie, Y., Liu, B., Yin, J. and Zhou, S., 2002. Optimum mix parameters of high-strength self-compacting concrete with ultrapulverized fly ash. *Cement and Concrete Research* 32, 477-480.
- [3] Brameshuber, W., S. Uebachs, 2003. The Influence of Air Voids on the Properties of Self-Compacting Concretes Containing Fly Ash. In: Wallevik, O. and Nielsson, I. (Eds.), *Proceedings of the 3rd International RILEM Symposium on Self-Compacting Concrete*, Reykjavik, Iceland, pp. 870-880.
- [4] V.G Papadakis, S. Antiohos, S. Tsimas, Supplementary cementing materials in concrete – Part II: A fundamental estimation of the efficiency factor, *Cement and Concrete Research* 32: (2002) 1533-1538.
- [5] Papadakis, V.G., Tsimas, S. Supplementary Cementing Materials for Sustainable Building-Sector Growth, European Commission DGXII, Marie Curie Fellowship, Final Scientific Report, Project No HPMF-CT-1999-00370, National Technical University of Athens, Greece, 2001.
- [6] Antiohos, S. and Tsimas, S., 2002. Reactive silica of fly ashes in relation to the burning condition of lignites, in: Dhir, R.K. (ed.), *Proceedings of the International Conference Challenges of Concrete Construction*, Dundee, Scotland, 2002, pp. 71-80.
- [7] S. Antiohos, S. Tsimas, Investigating the role of active silica in the hydration mechanisms of high-calcium fly ash/cement systems, *Cement and Concrete Composites* 27: (2005) 171-181.
- [8] Erdoglu, K., Turker, P., 1998. Effects of fly ash particle size on strength of Portland cement fly ash mortars, *Cement and Concrete Research* 28, 1217-1222.