

Coal Combustion Products and REACH

Hans-Joachim Feuerborn

ECOBA European Coal Combustion Products Association
Klinkestrasse 27-31, D-45136 Essen

Keywords: REACH, CCP, product, waste, end-of-waste, downstream user, consortium, joint dossier

1 Introduction

On 1st June 2007, the REACH-Regulation (Registration, Authorisation, Evaluation and Restriction of Chemicals) entered into force. The overriding goal of the regulation is to improve the protection of human health and the environment from the risks of chemicals while enhancing the competitiveness of the EU chemicals industry. By this, all chemicals manufactured in or imported into the EU have to be registered at the European Chemicals Agency (ECHA). The registration requires information on the properties and the potential risks of the substances.

As Coal Combustion Products (CCPs) are mainly utilised in the building material industry, in civil engineering and in road construction they are placed on the market and for many applications, i.e. those which are not covered by waste legislation and served with (by-) products, they are subject to REACH. By this, each producer or importer of coal combustion products (CCPs) placed on the market as construction materials have to pre-register and to register their substances. The pre-registration requires information on the substance identity, the tonnages and the name and address of the producer. The registration requires i.a. comprehensive information about toxicology and ecotoxicology of the substances.

In Europe, non registered substances can not be placed on the market after 1st June 2008 any more! For CCPs, since they are already registered in the European Inventory of the Existing Commercial Chemical Substances (EINECS) the deadline for registration is extended to 1 December 2010. This is only true if the producer pre-register in the period of 1st June to 1 December 2008! In special cases also late pre-registration by 1st November 2009 is possible.

This paper deals specifically with the relation of REACH and CCPs and will highlight the work of pre-registration and joint registration of CCPs.

2 REACH Background and Development

On 27 February 2001 the Commission issued a White Paper on a Strategy for a future Chemicals Policy. This has subsequently been developed and extensively discussed with major stakeholders, resulting in the release on 29 October 2003 of the Commission's proposal (REACH - Registration, Authorisation, Evaluation and Restriction of Chemicals).

Under REACH enterprises that manufacture or import more than one tonne of a chemical substance per year are required to register it in a central database. REACH will furthermore give greater responsibility to industry to manage the risks from chemicals and to provide users in the supply chain with safety information on the substances.

The European Parliament first reading of the REACH proposal was finalised on the 17th of November 2005 and the Council reached a political agreement on the 13th of December 2005. The REACH Regulation was formally adopted on 18 December 2006 by the Council of Ministers following the vote in second reading of the European Parliament on 13 December 2006. REACH entered into force on 1 June 2007.

The main task of the European Chemicals Bureau in the interim period until the entry into force of REACH was to develop technical guidance and IT tools that will enable the industry and authorities to administer the legislation effectively from the start. This was done through a number of REACH Implementation Projects (RIPs) that were carried out in close collaboration between the Commission Services and stakeholders of REACH. Most of these projects have been finalised and handed over to the European Chemicals Agency (ECHA), which is formally responsible for making guidance available.

The European Chemicals Agency (ECHA) was created on 1 June 2007 in Helsinki and is responsible for managing the registration and evaluation processes for chemical substances to ensure consistency in the European Union. It will also have an important role in the authorisation and restriction processes under REACH. All information regarding REACH is placed at the website (<http://echa.europa.eu>).

30.12.2006:	REACH regulation was published in the official journal of the EU
01.06.2007:	REACH entered into force
01.06.2008:	European Chemicals Agency (ECHA) becomes operational
01.06.2008 – 01.12.2008	Six-month window for companies to pre-register “phase-in” substances
by 01.06. 2008:	European Commission must adopt a regulation setting the fees payable by firms under various parts of REACH
by 01.12. 2008:	Commission must review criteria for identifying persistent and bioaccumulative substances, a class of dangerous chemicals targeted by the authorisation procedure. By the same date the commission must define the criteria that will allow some firms to omit some testing requirements under REACH
on 01.01.2009	Chemicals agency will publish the list of pre-registered substance
by 01.06.2009	Chemical Agency will make its first recommendations on priority substances to be included under the authorisation requirement
by 01.12.2010	End of registration of pre-registered phase-in substances (> 1000 t)
01.06.2018:	End of SIEF operations

Table 1 Important deadlines within REACH

The REACH regulation developed from existing systems for chemicals. Within REACH Registration is synonym for submitting a registration for a substance by the manufacturer, the importer of a substance or the producer or importer of an article. A registration shall include a technical dossier including and a chemical safety report.

Evaluation is synonym for information on the manufacture and use(s) of the substance; this information shall represent all the registrant's identified use(s). This information may include, if the registrant deems appropriate, the relevant use and exposure categories; the classification and labelling of the substance; guidance on safe use of the substance.

Authorisation is synonym for providing submission numbers and checking the completeness of registration dossiers as well as examination or rejection of proposed test procedures herein by the Agency.

Chemicals mean substances on their own, in preparations or in articles. Within REACH "substances" (chemicals), "preparations" (consist of different chemicals) and "articles" (products, e.g. cups, computers...) will be regulated. Only substances (on their own) have to be registered. Preparations and articles do not need a registration. Exempted from REACH are those materials which are chemically not modified. Also waste is exempted.

The group of "substances" is subdivided to "non phase-in" and "phase-in" substances. REACH provides an extended time period for the register of "phase-in" substances, a precondition is that they are pre-registered. The basic definition for a "phase-in" substance with regard to CCP is that they are listed in EINECS (European Inventory of Existing Commercial Chemical Substances).

End of the 1970th only a few chemicals had been regulated by special regulations (drugs, pesticides, explosives...) and most of the common chemicals placed on the market were not regulated! By this, no information was available how many chemicals were commercially placed on the market, nor in which amounts or in what kind of applications this chemicals were used, nor how many new chemicals have been added to the market every day. To ensure a high level of protection of human health and the environment by using chemicals this situation was to be changed. A general regulation was needed to regulate (test, evaluate, restrict, label ...) all commercial chemicals which are not being regulated by other laws. A first step was to focus on „new chemicals“, which have not been placed on the EU-market limited by a special deadline. Already marketed chemical substances – so called „existing“ commercial chemical substances“ - had to be listed within the deadline, not to be new!

The **E**uropean **I**nventory of **E**xisting commercial **C**hemical **S**ubstances (**EINECS**) is based on the **E**uropean **C**ore **I**nventory (**ECOIN**) to which supplementary substance reporting could be made by industry (according criteria for reporting substances for EINECS). ECOIN was composed by blending different lists of chemicals presumed to be on the European market. By this, even coal combustion products (CCPs) have been listed. In total more than 100.000 substances are listed in the EINECS - including CCPs-. This list is „frozen“. No more substances can be added to it or removed from it. With only view exemptions those chemicals have not been judged due to risk assessment.

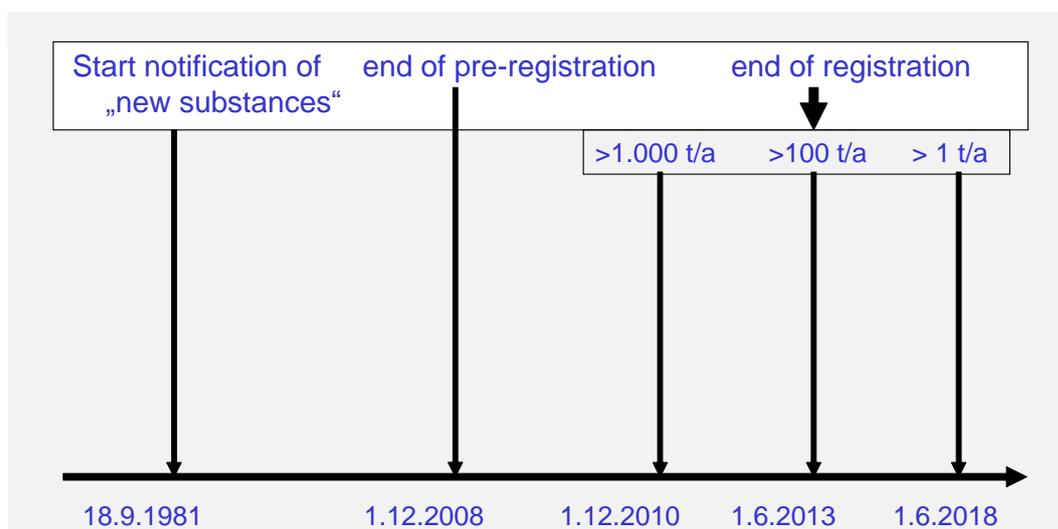


Figure 1: Deadlines for notification (ELINCS) and registration (REACH) of chemicals

Since September 18, 1981 all „new chemicals“ have to be tested, evaluated and notified before approval of marketing in the EU. They are listed in the European List of Notified Chemical Substances (ELINCS). By now, more than 4000 substances are listed in ELINCS being assumed to be safe.

All information about listed chemicals can be checked in ESIS (European chemical Substances Information System).

Beside the EINECS numbers mostly all chemicals also can be addressed with a CAS (Chemical Abstract Service) number. The CAS REGISTRY is the most authoritative collection of disclosed chemical substance information. Researchers, regulatory agencies, information and legal professionals are examples of individuals and organizations who rely on registry for the most accurate and current chemical substance information. A CAS registry number (sometimes known as a "CAS Number") is the unique chemical substance identifier that enables efficient links to the broad chemical literature and which is also used as a substance identifier in commerce (e.g. in regulatory registrations).

New CAS registry numbers are assigned when new substances are reported in the literature and enter the CAS databases, and when requested for commercial registration purposes. It covers substances identified from the scientific literature from 1957 to the present, with additional substances going back to the early 1900s. The latest CAS registry number® and substance count 46,726,072 organic and inorganic substances and 60,936,919 sequences (status May 11, 2009).

The International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC) serves to advance the worldwide aspects of the chemical sciences and to contribute to the application of chemistry in the service of Mankind. As a scientific, international, non-governmental and objective body, IUPAC can address many global issues involving the chemical sciences. The IUPAC-recommendations is the definitive guide for scientists working in academia or industry, for scientific publishers of books, journals and databases, and for organisations requiring internationally approved nomenclature in a legal or regulatory environment.

With regard to REACH also the IUCLID database is of importance. This is a management system for the administration of data on chemical substances. This IUCLID Chemical Data Sheets Information System provides extracts of data from the IUCLID on high production volume chemicals reported by European Industry in the frame of the European existing chemicals risk assessment programme. There are listed 2604 current substances with available Chemical Data Sheets. A Chemical Data Sheet contains data on general information, physico-chemical data, environmental fate and pathways, ecotoxicity, toxicity and references.

3 Coal Combustion Products

Coal Combustion Products (CCPs) are produced with the production of electricity and steam in coal-fired power plants. In 2006, about 61 million tonnes of CCPs were produced in Europe (EU15). The production in all the European members states is estimated to be about 100 million tonnes. They are mainly utilised in the building material industry, in civil engineering, in road construction, for construction work in underground coal mining as well as for recultivation and restoration purposes in open cast mines. The majority of the CCPs are produced to meet certain requirements of standards or other specifications with respect to utilisation in certain areas.

CCPs are defined as follows:

- **Fly Ash (FA, PFA)** is obtained by electrostatic or mechanical precipitation of dust-like particles from the flue gases of furnaces fired with coal or lignite at 1100 to 1400°C (or 1700 °C in case of wet bottom boilers). Fly ash is a fine powder, which is mainly composed of spherical glassy particles. Depending upon the type of boiler and the type of coal siliceous, silico-calcareous and calcereous fly ashes with pozzolanic and/or latent hydraulic properties are produced.
- **Cenospheres** (floaters) are recovered from the surface of ash disposal ponds and are of similar chemical composition to fly ash. Due to a particle density of less than 1.0 kg/dm³ they float on water.
- **(Furnace) Bottom Ash (BA)** is a granular material removed from the bottom of dry boilers, which is much coarser than FA though also formed during the combustion of coal.
- **Boiler Slag (BS)** is a vitreous grained material deriving from coal combustion in boilers at temperatures of 1500 to 1700°C, followed by wet ash removal of wet bottom furnaces.
- **Fluidized Bed Combustion (FBC) Ash** is produced in fluidized bed combustion boilers. The technique combines coal combustion and flue gas desulphurization in the boiler at temperatures of 800 to 900°C. FBC ash is rich in lime and sulphur.
- **Semi Dry Absorption (SDA) Product** is a fine grained material resulting from dry flue gas desulphurization with lime acting as the sorbent.
- **Flue Gas Desulphurization (FGD) Gypsum** is a natural gypsum like product which is obtained by wet desulphurization of flue gas and special treatment of the adsorbed products.

EC:	> 268-627-4
CAS:	68131-74-8
Substance Name:	Ashes (residues)
Description:	The residuum from the burning of a combination of carbonaceous materials. The following elements may be present as oxides: aluminum, calcium, iron, magnesium, nickel, phosphorus, potassium, silicon, sulfur, titanium, and vanadium.
EC:	> 270-708-4
CAS:	68476-96-0
Substance Name:	Slags, coal
Description:	Inorganic residuum from the combustion of coal.
EC:	> 300-212-6
CAS:	93924-19-7
Substance Name:	Ashes (residues), cenospheres
Description:	Hollow ceramic spheres formed as a part of the ash in power stations burning pulverized coal. Composed primarily of the oxides of aluminium, iron and silicon and contain carbon dioxide and nitrogen within the sphere.
EC:	> 302-652-4
CAS :	94114-19-9
Substance Name:	Residues, calcium sulfate-contg., flue gas wet desulfurization neutralization
Description:	Residue rich in calcium sulfate obtained during the desulphurisation of flue gases of bituminous coal or oil-fired boilers of power plants. Composed primarily of calcium sulfate with chlorides, fluorides, trace element oxides as well as pure gas dust components from the combustion process.
EC:	> 302-659-2
CAS:	94114-25-7
Substance Name:	Slimes and Sludges, power-plant cooling water softening, calcium carbonate-contg.
Description:	Filter sludge formed during the treatment of surface water for cooling purposes in a power plant operation followed by removal of hydrogen carbonates. Composed primarily of calcium carbonate, with the addition of iron and/or aluminium oxides, chlorides, sulfates and fluorides of the alkali and alkaline earth elements and organic components from the raw water.

Table 2 EC and CAS numbers of CCPs (phase-in substances)

As CCPs are listed in EINECS (European Inventory of Existing Commercial Chemical Substances) they can be defined as “phase-in substances” according to REACH (see table 2). By this, they can be registered by 1st December 2010 provided that the producer pre-registered in the period of 1st June to 30 November 2008! New producers or producers/importers placing the material on the market for the first time can also do so by 1st December 2009 (1 year before deadline for registration).

Even though there are EINECS entries for all types of CCPs it is recommended to check whether a registration is necessary. For by-products as FGD gypsum and at

least ash produced to meet requirements of European and national standards to serve a specific market a registration is required. For materials produced as waste the fields of utilisation should be carefully evaluated regarding their continuation under waste regime (see 4).

4 Exemptions from REACH

Article 2.2 of REACH provides that “*waste as defined in Directive 2006/12/EC of the European Parliament and of the Council is not a substance, preparation or article within the meaning of Article 3 of this Regulation.*” Therefore, REACH requirements for substances, preparations and articles do not apply to waste. This does however not mean that waste is generally exempted from REACH. Further explanation on this is given in the guidance on registration (section 1.6.3.4) and more guidance, in particular on the role of waste related risks in exposure scenarios will be given in the guidance on chemical safety assessment. This includes considerations related to the waste stage of substances as confirmed in Annex I paragraph 5.2.2 where the life-cycle is explicitly said to cover the waste stage. In addition, Annex I paragraph 5.1.1 of REACH also makes it clear that the Risk Management Measures of an Exposure Scenario should “*cover waste management measures to reduce or avoid exposure during waste disposal and/or recycling.*”

The basic definition of materials not being waste, i.e. “by-products” and “end-of-waste-materials” are placed in article 5 and 6 of the Waste Directive which was published in the Official Journal of the European Union on November 22, 2008 and have to be introduced into national law by December 12, 2010.

Article 5 reads as follows:

A substance or object, resulting from a production process, the primary aim of which is not the production of that item, may be regarded as not being waste referred to in point (1) of Article 3 but as being a by-product only if the following conditions are met:

- (a) further use of the substance or object is certain;*
- (b) the substance or object can be used directly without any further processing other than normal industrial practice;*
- (c) the substance or object is produced as an integral part of a production process; and*
- (d) further use is lawful, i.e. the substance or object fulfils all relevant product, environmental and health protection requirements for the specific use and will not lead to overall adverse environmental or human health impacts.*

Regarding “end-of-waste-materials” (article 6) it has to be concluded that as soon as a material “ceases to be waste” in a recovery process the REACH requirements apply in principle as to any other material. Where exactly in a recovery process a waste “ceases to be waste” has been subject of long debates in the context of waste legislation. The Institute for Prospective Studies (IPTS) was ordered to develop a scheme for end-of-waste criteria for different waste streams. As a result of this work, and future comitology decisions, some materials currently considered as waste might in future be considered to have ceased to be waste. This would not only mean that

these materials would be outside the scope of waste legislation but also that they would be potentially subject to REACH requirements.

It is important to note that a registered material according to REACH is not automatically a product due to the registration. The decision whether a material is a waste or not has is based on the Waste Directive.

Furthermore, substances listed in Annex IV and Annex V of Regulation (EC) No. 1907/2006 (REACH) are exempted from the registration, evaluation and downstream user provisions of REACH. Annex IV sets out substances that are exempted because sufficient information is known about the substances that they are considered to cause minimum risk because of their intrinsic properties. Annex V sets out substances because registration is deemed inappropriate or unnecessary and their exemption does not prejudice the objectives of REACH.

Based on article 138(4) the Commission has reviewed the annexes IV and V before 1st June 2008. The outcome was published in the Official Journal of the European Commission on 9th October 2008. It has to be noted that CCPs – also after the Commissions review - are not exempted according to Annex IV or V of the REACH regulation.

5 Pre-Registration within REACH

REACH requires that chemical substances on their own, in preparations and those which are intentionally released from articles have to be registered to the European Chemicals Agency (ECHA). The regulation applies to substances manufactured in, or imported into the EU in annual quantities of 1 ton or more per company, unless the regulation indicates otherwise. The registration is the task of the producer or importer of the substances. Within the registration procedure the producer registers as “legal entity”. For CCPs the legal entity is e.g. the operator of a power plant or the importer of CCPs from outside Europe.

The obligation to register applies from 1st June 2008. The producers of chemicals currently on the EU market which meet the definition of phase-in substances had to pre-register the substances between 1st June and 1st December 2008, in special cases also by 1st December 2009. Companies who pre-register their substances can benefit from extended registration deadlines. The deadlines depend on the tonnage band and the hazardous properties of the substance. The deadline for CCPs produced/imported with more than 1000 tonnes is extended to 1st December 2010.

5.1 Pre-Registration

Pre-registration requires only limited data and there is no fee associated to it. A pre-registration file for a substance consists of:

- substance Identity: EINECS number, CAS numbers and names of the substance
- envisaged deadline and tonnage band for the registration (for CCPs always > 1000 tonnes and 1. December 2010)
- name and contact information of a contact person or third party representative who will act as the contact point in data sharing

A pre-registrant should also provide when applicable substance identification of any relevant substances which may facilitate the risk assessment and data sharing of the substance

The pre-registration can be performed by the REACH IT or IUCLID software. The substances can be registered as mono-, multi- or UVCB-substance.

A mono-constituent substance is a substance, defined by its quantitative composition, in which one main constituent is present to at least 80% (w/w). This is the case for FGD gypsum. Based on long discussion in a project group it was recommended to pre-register FGD gypsum as “calcium sulphate” (EC 231-900-3) and related CAS numbers for all hydration phases. By this all product can be dealt with in the registration dossier.

A multi-constituent substance is a substance, defined by its quantitative composition, in which more than one main constituent is present in a concentration $\geq 10\%$ (w/w) and $< 80\%$ (w/w). A multi-constituent substance is the result of a manufacturing process. The difference between preparation and multi-constituent substance is that a preparation is gained by blending of two or more substances without chemical reactions. For CCPs clean SDA product may serve as an example. “Clean” SDA-product means that it is not extracted together with fly ash.

Substances of Unknown or Variable composition, Complex reaction products or Biological materials (UVCB substances) cannot be sufficiently identified by their chemical composition, because the number of constituents is relatively large and/or the composition is, to a significant part, unknown and/or the variability of composition is relatively large or poorly predictable. As a consequence, UVCB substances require other types of information for their identification, in addition to what is known about their chemical composition. Main identifiers are name, source and process.

On January 6, 2009 the ECHA published a first list of substances on its website which were pre-registered by 1st December 2008. On March 27, 2008 a press release on an update of the list was published highlighting that around 143.000 substances have been pre-registered by some 65.000 companies.

ECOBA has prepared guidelines for the pre-registration of CCPs and distributed to all producers in Europe. The number of pre-registered parties in the pre-SIEFs relevant for CCPs are given below.

EC Nr	name	nr Pre-registrants
231-900-3 :	calcium sulfate	1575
268-627-4 :	ashes (residues)	1082
300 -212-6 :	ashes (residues) cenospheres	113
270-708-4 :	slags, coal	524
302-652-4 :	SDA (> 10 % ash)	99
-..... :	SDA (multi constituent)	11
297-049-5:	biomass ash	97

5.2 Registration

In contrast to the pre-registration, where only brief information for a substance is required (name, "phase-in" substance, tonnage range), the registration requires more detailed information, especially regarding health and safety. An overview of the required physico-chemical, ecotoxicological and toxicological information is given in table 3. These data can be submitted jointly from members in a SIEF (Substance Information Exchange Forum).

A SIEF will be formed for each pre-registered substance with the same identity. Based on the experience with pure chemicals the ECHA first expected that with one EC number only one SIEF is formed and only one dossier is prepared. Meanwhile it was stated that also more than one SIEF may result from one EC number as the definition given with the EC numbers is not precise and may allow wide variations.

Phys.-chem.	Toxicology	Eco-toxicology
Density Melting / Boiling point Water solubility Vapour pressure Partition coefficient Flash point Flammability Explosive properties Surface tension Oxidative properties Granulometry	Acute toxicity (oral) Skin irritation (in vitro) Eye irritation (in vitro) Skin sensitisation Mutagenicity (Ames test)	Akute Daphnia toxicity Algae toxicity Biotic degradation
Stability in organic solvents Identity of degradation products Dissociation constant Viskosity	Skin irritation (in vivo) Eye irritation (in vivo) In-vitro Cytogenicity In vitro mutagenicity (mammalian cells) Acute toxicity (dermal/inhalative) Subacute toxicity (28 d Test) Reproductive/developmental toxicity, (Screening test) Toxicokinetic	Short-term toxicity fish Respiration inhibition test Abiotic degradation Adsorption/desorption
	Subchronic Toxicity (90 d test) Reproduktionstoxizität Developmental toxicity 2-generation-reproductive toxicity	Daphnia reproduction test Long-term toxicity fish Biotic degradation in water Biotic degradation in soil Biotic degradation in sediment Identification of degradation products Bioaccumulation in fish Short-term toxicity invertebrates Soil microorganismen Short-term toxicity plants
	Carcinogenicity	Environmental fate Long-term toxicity terr. invertebrates Long-term toxicity sediment organisms Long-term toxicity birds

Table 3: Overview on physico-chemical, ecotoxicological and toxicological information required for REACH registration.

The participants in a SIEF are all pre-registrants (potential registrants, (early) registrants and the data holders). A SIEF has no prescribed legal form, but is a forum to share data and other information on a given substance. Participants in a SIEF are free to organize themselves in consortia or other forms of agreements as they see fit to carry out their obligations under REACH.

After 1 January 2009 a SIEF is formed when pre-registrants have agreed in a pre-SIEF that they manufacture or import the same substance. SIEF members need to nominate a Lead Registrant. They will share and assess data and prepare common parts of the registration (joint submission). For calcium sulfate as well for ashes consortia have been formed by the companies.

Any SIEF member receiving a request for information that involves vertebrate tests must respond within 1 month. Compensation for sharing data is agreed among the

respective SIEF members. All SIEF participants shall react to requests for information from other participants and provide other participants with existing studies upon request. Potential Registrants shall request missing information from other SIEF participants, collectively identify needs for further studies to comply with registration requirements, make arrangements to perform the identified studies and agree on classification and labelling. Data Holders must respond to any query from potential registrants if they hold the data relating to this query and are not entitled to request data.

Most important is a stable form of co-operation as the SIEFs shall remain operational until 1 June 2018.

The information in the full registration dossier will have to provide evidence demonstrating the safe use of the substance. Producers and importers will be required to collect and submit data to ECHA on the hazardous properties of all substances (except polymers and non-isolated intermediates) manufactured or imported into the EU in quantities above 1 tonne per year. In addition, risk assessments and control measure documents will have to be produced for downstream users. This information shall be contained in a chemical Safety Report and Safety Data Sheets (SDS). The joint dossier have to be compiled with the IUCLID software tool, which can be downloaded from the ECHA website. The dossier can be submitted to ECHA by REACH IT and IUCLID.

The complete dossier have to be submitted by the lead registrant to the ECHA for first crosscheck some month before the official registration deadline. If the dossier is announced to be accepted an identification number will be provided to the lead registrant. This number can than be used by each member of that consortium to finalize the legal entity specific registration dossier and to provide it to ECHA. As soon as the dossier is submitted to ECHA the invoice regarding the registration fee can be expected. With the submission of the dossier to the ECHA by the each consortium member the substance is official registered.

After the registration ECHA will start the evaluation phase. There are two types of evaluation that will have to be carried out. A dossier evaluation covers all substances manufactured or imported into the EU over 100 tonnes per year. Any testing proposals to support the dossier put forward by industry as part of their registration package will have to be approved by the Members States and dossiers will have to be kept complete and compliant. For selected substances, for which a risk to health or the environment is suspected, substance evaluation provides a mechanism to require industry to obtain more information. Evaluation may also lead to the conclusion that action should be taken under the restrictions or authorisation procedures. Any Member State can ask for more information to be produced for the Chemical Safety Report.

Acquiring the necessary knowledge on the properties of substances will entail some animal testing. However, REACH has been designed to reduce animal testing to the absolute minimum. Unnecessary tests are avoided due to the obligation to share all data generated through testing on vertebrate animals, and by the provision that for large volume substances testing proposals must be approved by the Agency before new tests on animals will be performed. This will ensure that the endpoints studied are relevant, that the scientific validity of the research is sufficiently high, and that the testing programme does not duplicate other studies.

6 European consortia for calcium sulphate and ash

About 3 years ago a project group started to work out details for the pre-registration of FGD-gypsum and ashes. Members of the project group were i.a. representatives of the associations BDEW, VGB, BVK, BV Gips, EuroGypsum and ECOBA. The work of the project group focussed the formation of European consortia for the common registration of calcium sulfate including natural and FGD gypsum and for coal ashes (fly ash, bottom ash, boiler slag). All European producers and importers of coal combustion products were invited to join these consortia and to share the data especially about toxicology and ecotoxicology of the substances.

For calcium sulfate a consortium is formed from producers of natural and FGD gypsum. Lead company and SIEF facilitator is Saint Gobain Gyproc. EUROGYPSUM serves as coordinator.

For ashes two consortia have been formed by now. One consortium is formed with EVONIK STEAG as lead company of the SIEF for ashes and slags, supported by VGB PowerTech and ECOBA. A second consortium was formed by Polish and Czech producers. Meanwhile also a Finnish company offered to form a consortium. As far as the same substances are covered the consortia have to co-operate to produce only one dossier.

7 Summary

Coal Combustion Products (CCPs) are being produced in coal-fired power stations which burn either hard or brown coal. They are mainly utilised in the building material industry, in civil engineering, in road construction, for construction work in underground coal mining as well as for recultivation and restoration purposes in open cast mining. By this, they are placed on the market and for many applications they are subject to REACH.

Each producer or importer of coal combustion products (CCPs) placed on the market as construction materials have to pre-register and to register their substances. The pre-registration requires information on the substance identity, the tonnages and the name and address of the producer. The registration requires i.a. comprehensive information about toxicology and ecotoxicology of the substances.

In Europe, non registered substances can not be placed on the market after 1st June 2008 any more! For CCPs, since they are already registered in the European Inventory of the Existing Commercial Chemical Substances (EINECS) the deadline for registration is extended to 1st December 2010. This is only true if the producer pre-register in the period of 1st June to 1st December 2008!

For calcium sulphate and ashes European consortia have been formed. European producers and importers of coal combustion products are invited to join these consortia and to share the data about toxicology and ecotoxicology of the substances.

Calcareous Ash in Europe - a reflection on technical and legal issues -

Hans-Joachim Feuerborn

ECOBA European Coal Combustion Products Association
Klinkestrasse 27-31, D-45136 Essen

Keywords: calcareous ash, production, standardization, waste, by-product, utilisation, cement, concrete, hydraulic road binders

1 Introduction

Calcareous ash is mostly produced by lignite combustion in dry-bottom boilers for heat and power generation. Lignite plays an important role in energy mix in the European countries, especially in central and Eastern Europe. About 490 million tonnes of lignite (including a small amount of sub-bituminous coal) were mined and used for power production in Europe in 2002 /1/. During combustion an estimated amount of 71 million tonnes of ashes is produced. Most of the ashes are used for the refilling and reclamation of depleted opencast lignite mines. Furthermore, the ashes are used as filler in asphalt, in underground mining, for surface recultivation, soil beneficiation, nutrition, cement production and as an addition to concrete.

The possibilities of utilization of coal combustion products (CCPs) depend on their chemical, mineralogical and physical properties. These properties are influenced by the source of coal, the type of coal feeding and the combustion process. A consistent product quality is most important for utilization of ashes in hydraulic binders, cement and concrete.

This paper deals with the production and utilisation of ashes from power stations fired with lignite, existing fields of application, the requirements for use in cement and concrete, the revision of standards as well as with update information about the revised Waste Directive and the REACH regulation.

2 ECOBA – MISSION AND WORK

ECOBA was founded in 1990 by European energy producers to ensure full beneficial and high grade utilisation of all CPPs. Therefore, ECOBA is active in the development of European standards and is represented on a number of CEN committees. The objectives of the Association are

- a) to encourage the development of the technology for the use of all by-products from coal-fired power stations, both on the industrial and the environmental level, with regard to relevant industrial and environmental demands;
- b) to promote the mutual interests of its members, internationally and particularly within the framework of the European organisations, which are of scientific, technical, ecological and legal nature;

- c) to establish and/or develop necessary legal/regulatory measures for recognition, acceptance and promotion of the use of all by-products of coal-fired power stations as valuable recoverable resources;
- d) to participate in international activities, including co-operation within the framework of the European organisations, and
- e) to ensure the exchange of information and documentation among the various national and international bodies.

Today, the Association has 24 full members from 15 European countries, all generators of power, and is co-operating closely with comparable associations on other continents. The American Coal Ash Association (ACAA), the Canadian Industries Recycling Coal Ash (CIRCA), the Japan Coal Energy Center (JCOAL), the National Coal Ash Board of Israel (NCAB), the South African Coal Ash Association (SACAA) and the United Kingdom Quality Ash Association - UKQAA are affiliated members to ECOBA. In 2006, the co-operation with the Moscow Power Engineering Institut was established. In November 2008 URAL PROM MINERAL became member of ECOBA. Furthermore, ECOBA is a foundation member of the World-Wide CCP Council, a forum for the international exchange of information on CCPs via the Internet.

ECOBA members consider coal ashes and desulphurization products generated in coal-fired power plants to be valuable raw and construction materials which can be utilized in various environmentally compatible ways. It is the task of ECOBA to propagate this message especially amongst legislative and standardising institutions and to communicate the economic and ecological benefits of CCP utilisation. Therefore ECOBA has established working committees on communication and marketing of CCPs, on environmental issues and on standardization. ECOBA also represents the producers of CCPs on a number of CEN committees (Examples include Cement - CEN TC 51, Concrete - CEN TC 104, Road Materials – CEN TC 227 and Gypsum and Gypsum based Products – CEN TC 241). Specific working groups were installed for “Calcareous Fly Ash” and for REACH.

3 Production of CCPs in Europe

Since in 2004 the European Union (EU) grew up to 25 member states and again in 2007 to 27 Member States the total production of CCPs in the EU is estimated to be about 100 million tonnes (EU 27). ECOBA members provide data on production and utilisation of CCPs on a yearly basis. The data on production and utilisation of CCPs in Europe are published every year. Unfortunately, the figures of all of the 12 new EU Member States are by now not available to ECOBA, so more detailed information on the production in EU 27 cannot be provided for the time being. Therefore, the statistics presented in this report cover the situation in EU 15 member states.

The ECOBA statistics on production and utilisation of CCPs /2/ reflect the typical combustion products produced during the combustion of hard coal and lignite in coal-fired power stations. The CCPs are fly ash, bottom ash, boiler slag and fluidized bed combustion (FBC) ashes as well as the products from dry or wet flue gas desulphurisation, especially spray dry absorption (SDA) product and flue gas desulphurisation (FGD) gypsum.

Figure 1 shows the development of CCP production in EU 15 member states from 1993 to 2006. The total amount decreased from 57 million tonnes in 1993 to 55 million tonnes in 1999 and rose again to 64 million tonnes in 2005 due to higher production of electricity and heat by coal combustion. In 2006, the amount of CCPs produced in European (EU 15) power plants totalled 61 million tonnes, about 3 million tonnes less in the EU 15 member states compared to 2005. This reduction was caused by smaller production by coal combustion in some countries due to higher production by hydro power or the installation of de-NOx and de-SOx measures. In 2006, all combustion residues amount up to 80 % and the FGD residues up to 19 % by mass.

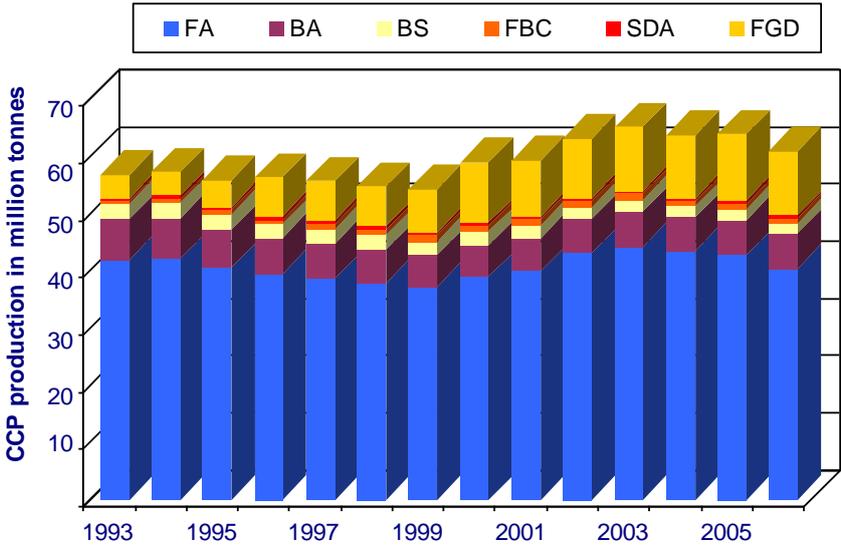


Figure 1: Development of the CCP production in Europe (EU 15) from 1993 to 2006

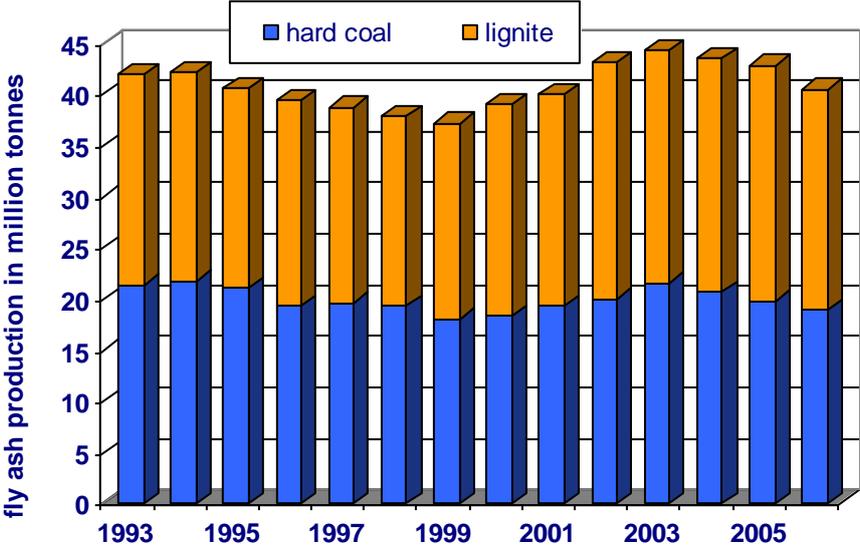


Figure 2: Development of the production of fly ash from hard coal and lignite in EU 15 from 1993 to 2006

The development of the production of fly ash from hard coal and lignite combustion in dry-bottom boilers is shown in figure 2. Although in 2006 a smaller production of mostly hard coal fly ash for the EU 15 member states is observed it has to be noted that this figure does not reflect the situation in the single EU member states. In some countries the production was at same level or even higher than the year before.

Lignite plays an important role in energy mix in the European countries, especially in central and Eastern Europe. About 490 million tonnes of lignite (including a small amount of sub-bituminous coal) were mined and used for power production in Europe in 2002 (see figure 1) [1]. During combustion an estimated amount of 71 million tonnes of ashes were produced.

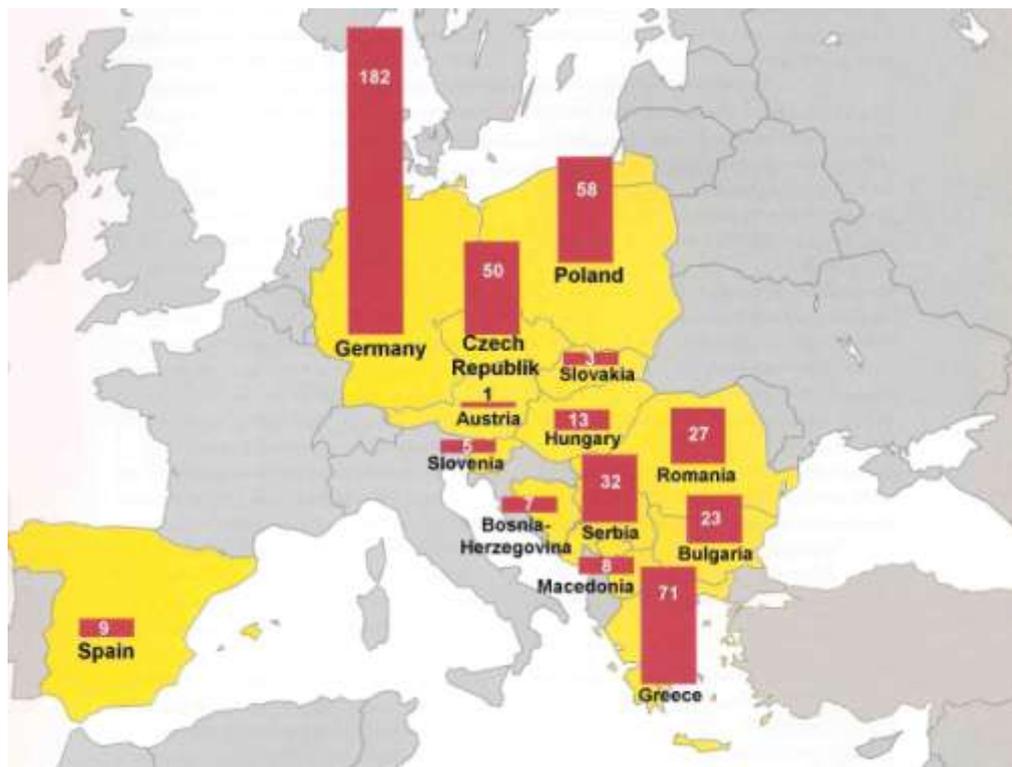


Figure 3: Mining of lignite in Europe (Source EURACOAL [1])

4 CCPs from lignite in Europe

4.1 Production process

Fly ash and bottom ash and in addition, mineral products from desulphurization of the flue gases are obtained from the combustion process of lignite in power plants (see figure 4). All of these minerals can be utilized and are therefore called combustion products (CCPs). In most of the lignite power plants pulverized fuel is used. Lignite is ground to fine dust in coal mills and is pneumatically fed to dust burners. In the furnace of the power plant the pulverised lignite is combusted. The heat produced heats the water in the water-steam-circuit, the developing steam powers the turbine. A minor part of the mineral matter from the lignite falls down to the bottom of the furnace where it is removed as bottom ash in a water bath.

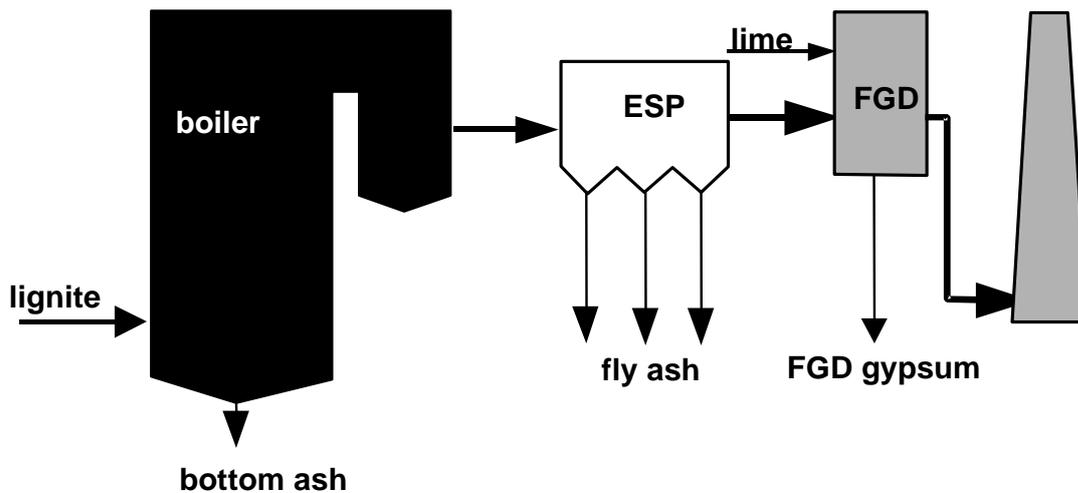


Figure 4: Combustion process and CCPs in a lignite fired power plant

The major part of the ash of approximately 80 % of the mineral matter is carried along with the flue gases to the electrostatic precipitator. The fine grained fly ash is separated from the flue gas, e.g. in a three stages precipitator at a ratio of 80 : 15 : 5 % by mass. Usually the fractions are extracted together. The ratio of bottom ash to fly ash volumes produced in lignite power plants is roughly 1 to 4.

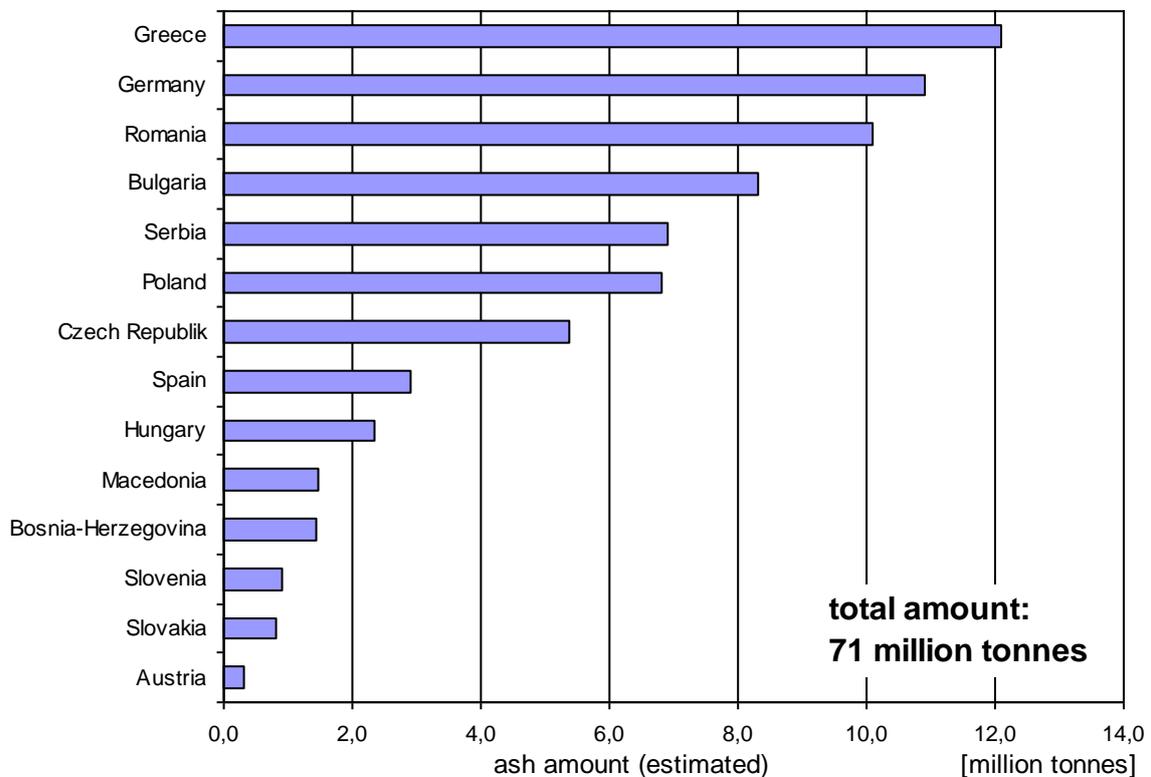


Figure 5: Estimated amount of ash obtained from combustion of lignite in European countries (calculation based on data published by EURACOAL /1/)

In most of the European countries, after dust separation in the electrostatic precipitator (ESP) the flue gas is desulphurized in the flue gas desulphurization (FGD) installation, where FGD gypsum or other minerals are produced. The clean gas, free from dust and sulphur is carried off via the chimney or the cooling tower.

Based on data on lignite production and ash content published by EURACOAL /1/ the amount of ash from lignite produced in Europe was estimated. If a range was given by EUREACOAL for the ash content, the mean value for the ash content was chosen for the calculation of the respective ash amount. Based on this calculation an estimated amount of 71 million tonnes of ashes were produced in Europe (see figure 5).

4.2 Properties of fly ash from lignite in Europe

The conditions in pulverised fuel-fired power plants for the power generation from lignite result in two different types of ashes, which differ in their particle size distribution and fineness as well as in their chemical composition. One of these two types is the coarser bottom ash, which is discharged via a water bath at the bottom of the furnace whereas the other one is the fly ash discharged with the flue gases and separated in the ESP. It might be reasonable to use both ashes together for certain purposes but the separated use of fly ash is advantageous for more demanding applications, where the chemical reactivity of the ashes is used because the reactivity increases with the fineness. The chemical and mineralogical composition of the ashes is determined by the chemical composition of the lignite and the mineral phases resulting from the temperature in the firing. Mineralogically, lignite fly ash consists of about 30 to 70 % of amorphous (glassy) components. The remains are crystalline (mainly quartz). Amorphous SiO_2 , Al_2O_3 and Fe_2O_3 are able to react chemically with the reactive lime in the ash at room temperature if water is added. Thus, they develop calcium silicate hydrates and calcium aluminate hydrates like cement, whose structure leads to hardening and strength of the mixture. Therefore, calcareous lignite fly ashes usually have pozzolanic hydraulic properties. However, these properties can only be used technically if the material is sufficiently consistent.

Special attention has to be dedicated to the content of free lime and sulphate. In contact with water they react and produce voluminous reaction products. Depending on the content of the reactive components long-term reactions can occur, which destroy already existing hardened structures. Moreover, the leaching of sulphates can influence the environment in certain applications.

The chemical and mineralogical composition as well as the fineness is decisive for the reactivity of lignite ash. To use these properties, a certain consistency in the grain size distribution and in the chemical composition of the fly ash is required. The economic advantage of lignite fly ash compared to other mineral binders is that lignite fly ash as a fine reactive mineral does not need to be ground.

In table 1 the ranges of chemical composition of fly ashes from Germany, Greece, Poland and Spain are given. The ranges in single parameters are influenced by the composition of the lignite, with or without co-combustion, the kind of coal feeding to the burner and the burning technique. Updated figures will be given in a report of the ECOBA Working Group Calcareous Ash (under preparation).

The biggest ranges are observed for SiO₂ in ashes from Germany and Poland. These are caused by sand layers in lignite seams. The fluctuations of the other parameters are mainly a result of the differences in SiO₂ content.

Parameter	Germany	Greece	Poland	Spain
	/3/	/4, 5/	/6/	/7/ ¹⁾
	[% by mass]			
SiO ₂	20 – 80	21 – 35	20 – 88	49.8 / 53.3
Al ₂ O ₃	1 – 19	10 – 14	0.6 – 9	17.3 / 18.2
Fe ₂ O ₃	1 – 22	4.5 – 6.5	1.5 – 7	8.7 / 7.9
CaO	2 – 52	30 – 45	3 – 49	24.9 / 20.8
CaO _{free}	0.1 – 25	≈ 10		11.4 / 8.6
MgO	0.5 – 11	1.5 – 3	0.5 – 7	1.9 / 1.7
K ₂ O	0. – 2	0.4 – 0.9		0.3 / 0.3
Na ₂ O	0.01 – 2	0.5 – 1		1.7 / 1.6
SO ₃	1 – 15	4 – 8	0.4 – 12.5	4.3 / 4.7
TiO ₂	0,1 – 1			
LOI	Max 5	3 – 7	1.6 – 2.2	2.3 / 1.8

¹⁾ two samples, only

Table 1: Ranges in chemical composition of lignite fly ash in selected European countries and Thailand

Investigations in Germany /8/ showed that the composition of fly ashes from the three main mining areas (Rhenish, Central German and Lusatian area) show characteristic differences. Whereas fly ash of the Rhenish and the Central German area contain high amounts of lime and sulphur those from Lusatian area show comparatively lower amounts.

The ranges in composition of lignite fly ashes from German power plants in different mining areas are given in table 2. This is due to the size of the mining area, the coal quality in the different parts of the mine as well as to the mining technology in respect to production of coal mixes from different seams. It has also to be considered that the ranges of fly ash from single power stations are even smaller.

Parameter	Mining area		
	Rhenish area	Central German area	Lusatian area
	[% by mass		
SiO ₂	20 – 80	18 – 36	32 – 68
Al ₂ O ₃	1 – 15	7 – 19	5 – 14
Fe ₂ O ₃	1,5 – 20	1 – 6	6 – 22
CaO	2 – 45	30 – 52	8 – 23
CaO _{free}	2 – 25	9 – 25	0,1 – 4
MgO	0,5 – 11	2 – 6	2 – 8
K ₂ O	0,1 – 1,5	0,1 – 0,5	0,5 - 2
Na ₂ O	0,1 – 2	0,01 – 0,2	0,01 - 0,2
SO ₃	1,5 – 15	7 – 15	1 – 6
TiO ₂	0,1 – 1	0,5 – 1,3	0,2 – 1
Cl	< 0,2	< 0,1	< 0,02
C	< 2	< 1	< 2
LOI	max 5	max 5	max 5

Table 2: Ranges in chemical composition of lignite fly ash from German power plants in different mining areas /7/

5 Utilisation of CCPs

The CCPs from hard coal combustion are mainly utilised in the building material industry, in civil engineering, in road construction, for construction work in underground coal mining, the CCPs from lignite combustion mainly for recultivation and restoration purposes in open cast mines. In 2006, about 56% of the total CCPs are used in the construction industry, in civil engineering and as construction materials in underground mining and about 37% for restoration of open cast mines, quarries and pits. About 2 % were temporarily stockpiled for future utilisation and 4.8 % were disposed off (figure 6) /2/.

Compared to former years the figures for temporary stockpile and disposal changed due to a change in legal interpretation in the member states.

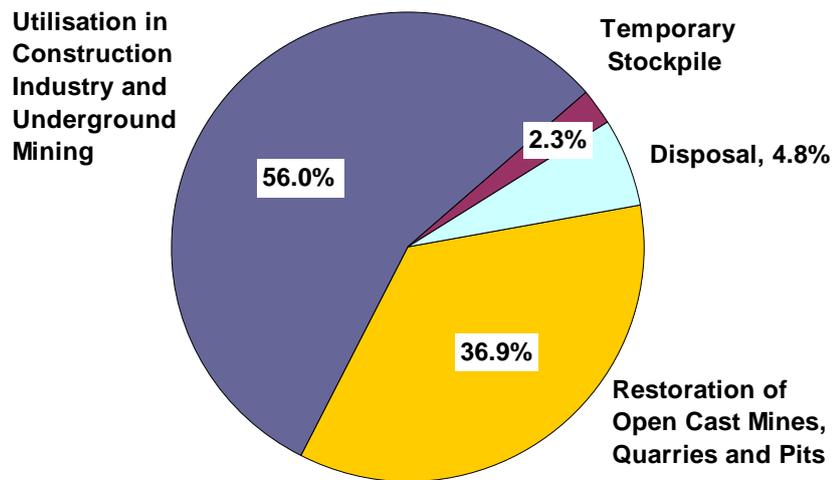


Figure 6: Utilisation and disposal of CCPs in Europe (EU 15) in 2006

The rates of utilisation, temporary stockpile and disposal for the single CCPs are given in figure 7.

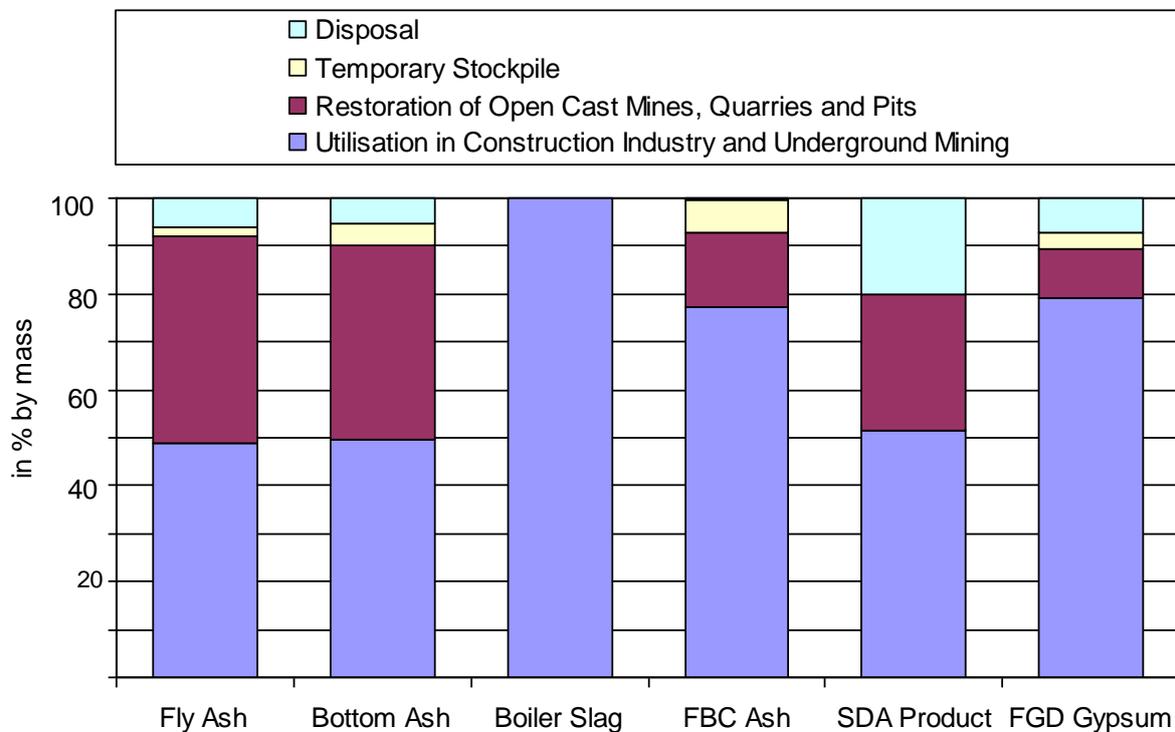


Figure 7: Utilisation, temporary stockpile and disposal of CCPs in Europe (EU 15) in 2006

5.1 Utilisation of fly ash

Fly ash obtained by electrostatic or mechanical precipitation of dust like particles from the flue gas represents the greatest proportion of the total CCP production. Depending on type of coal and type of boiler siliceous, silico-calcareous or calcareous fly ashes with pozzolanic and/or latent hydraulic properties are produced throughout Europe. The utilisation of fly ash across European countries is different and is mainly based on national experience and tradition.

In 2006, about 21 million tonnes of fly ash were utilised in the construction industry and for production purposes in underground mining (EU 15). Most of the fly ash produced in 2006 was used as concrete addition, in road construction and as raw material for cement clinker production. Fly ash was also utilised in blended cements, in concrete blocks and for infill (that means filling of voids, mine shafts and subsurface mine workings) (see figure A1 in the Annex).

5.2 Utilisation of bottom ash

Bottom ash is a granular material removed from the bottom of dry bottom furnaces operated at furnace temperatures of 1000 to 1200°C. Bottom ash is much coarser than fly ash. About 3.1 million tonnes of bottom ash were used in the construction industry. Out of this 41 % was used as fine aggregate in concrete blocks and in concrete and 46 % in road construction (see figure A2 in the Annex).

5.3 Utilisation of boiler slag

Boiler slag is a vitreous grained material derived from coal combustion in wet bottom boilers operated at temperatures of about 1600°C. Due to the high furnace temperature the coal ash is molten, it flows down to the bottom of the furnace and is removed from a water bath below the furnace bottom. Boiler slag is a glassy material. About 35 % of the boiler slag produced was used in road construction in drainage layers. Another 50 % was used as blasting grit and for grouting and about 12 was used as aggregate in concrete (see figure A3 in the Annex).

5.4 Utilisation of FBC ash

Fluidized Bed Combustion (FBC) Ash is produced in fluidized bed combustion boilers. The technique combines coal combustion and flue gas desulphurization in the boiler at temperatures of 800 to 900°C. As the combustion process is designed to handle different types of fuel also different kinds of sludges are often co-combusted (sewage sludge, paper sludge, ...). FBC ash is rich in lime and sulphur. In 2006, about 0.4 million tonnes were mainly used for infilling of underground mines, for the construction of pavement base courses in road construction and for grouting (see figure A4 in the Annex). It has to be noted that this amount is small compared to the amount produced at least in Poland.

5.5 Spray Dry Absorption (SDA) Product

SDA product is a fine grained material resulting from spray dry or semi dry flue gas desulphurization with lime as a sorbent. In 2006, about 0.3 million tonnes of the total

SDA product was utilised in the construction industry and in underground mining (63 %), for plant nutrition (8 %) and as a sorbent in wet FGD (29 %) (see figure A5 in the Annex).

5.6 FGD Gypsum

FGD gypsum is produced in the wet flue gas desulphurisation process in coal-fired power plants. The desulphurisation of the flue gas in the power plant and a refining process in the FGD plant including an oxidation process are followed by gypsum separation, washing and dewatering. Based on its constant quality FGD gypsum is accepted in the gypsum and cement industry as a direct replacement of natural gypsum.

FGD gypsum is used as a raw material for a number of gypsum products by the gypsum industry because of its purity and homogeneity compared to natural gypsum. About 62 % was used for the production of plaster boards. Other applications include the production of gypsum blocks, projection plasters and self levelling floor screeds (31 %). In the cement industry FGD gypsum is used as set retarder (7 %) (see figure A6 in the Annex).

6 Requirements for use of fly ash in cement and concrete

For the use in or as construction materials the requirements in European standards, which have to be considered for the placing on the market of coal ash, as well as national standards, for the application in the countries, have to be considered. The standards for aggregates, for cement and concrete consist of technical requirements and define the measures for the internal production control as well as a third party control.

6.1 Cement clinker raw material

There are no standards or regulations for the use of coal ash as a raw material for cement clinker production. Nevertheless, the raw material situation of a cement plant, i.e. the composition of the limestone and marl resources and the plant technology cause specific requirements on fly ash quality. Furthermore, fly ash need to be licensed as a raw material component for the cement plant.

6.2 Constituent in blended cement

The requirements for siliceous and calcareous fly ash for the use as a constituent of blended cements are given by the definition of these ash types in EN 197-1 (see table 3) /8/. Beside requirements for the basic cement composition in view to reactivity limit values are defined for specific parameters (loss on ignition, sulphur, chlorine) to avoid unsoundness of or damaging reactions in concrete constructions. In 2007, the standard was revised regarding the definition of fly ash and the classes for loss on ignition by linking to the EN 450.

Parameter	siliceous fly ash		calcareous fly ash	
	V	W 1	W 2	W 2
Loss on ignition ¹⁾	0 up to 5 % by mass 2 up to 7 % by mass 4 up to 9 % by mass			
Reactive calcium oxide ²⁾	≤ 10 % by mass	10 – 15 % by mass	≥ 15 % by mass	
Free calcium oxide	≤ 1 % by mass ³⁾			
Reactive silicon dioxide ⁴⁾	≥ 25 % by mass		-	
Compressive strength at 28d ⁵⁾	-	-	≥ 10 N/mm ²	
Expansion ⁶⁾	-	-	≤ 10 mm	

¹⁾ LOI of up to 7 or 9 % by mass is allowed provided requirements at the place of use regarding durability are met

²⁾ CaO_{reactiv} = total CaO reduced by fraction calculated as CaCO₃ and CaSO₄

³⁾ CaO_{free} = amount up to 2,5 % by mass accepted when soundness is given (see ⁵⁾)

⁴⁾ SiO_{2reactiv} = fraction of SiO₂ which is soluble after treatment with HCl and boiling KOH-solution

⁵⁾ mortars with ground fly ash as binder, amount < 40µm between 10 and 30 % by mass

⁶⁾ mixture of 30 % by mass ground fly ash, 70 % by mass cement

Table 3: Requirements on siliceous and calcareous fly ash according to EN 197-1 /8/

The use of fly ash with a LOI of up to 7.0 % by mass or up to 9.0 % by mass is permitted provided that particular requirements for durability, especially frost resistance, and for compatibility with admixtures are met according to the appropriate standards and/or regulations for concrete and mortar in the place of use.

6.3 Concrete addition

The standard EN 450 “Fly ash for concrete” was first published in 1994 /9/ and the revised standards EN 450-1 “Fly ash for concrete – Part 1: Definition, specifications and conformity criteria” and EN 450-2 “Fly ash for concrete – Part 2: Conformity evaluation” entered force on January 1, 2007 /10, 11/. EN 450-1 deals with definitions, specifications and conformity criteria for siliceous fly ash, which is produced by burning of pulverized coal, with or without co-combustion materials, and collected in a dry state, or which is processed by e.g. classification, selection, sieving, drying, blending, grinding or carbon reduction or by a combination of these processes. This is because in some countries fly ash has been processed according to national regulations for years or, in some cases, decades.

At present, the standards are under revision. All parameters are subject to critical review. Proposed changes will be documented in a respective background report.

Lignite (calcareous) fly ashes with a content of reactive calcium oxide > 10 % by mass may not be used as concrete addition according to EN 450-1. The first national standard for lignite fly ash for use in concrete was published in Greek FEK /12/ in

2007. National certificates for calcareous fly ash as an addition to concrete were granted in Poland and Germany.

6.4 Road construction

For the use of coal ashes in road construction bound and unbound applications have to be considered. Unbound applications cover the use e.g. in base layers as filling material, in dam construction or soil beneficiation. Bound applications cover the use in hydraulic road binders and in concrete for road construction. For these applications European, national and/or country specific regulations of road construction authorities have to be fulfilled.

Furthermore, the European standards for soil beneficiation with fly ash (EN 14227-13), fly ash bound mixtures (EN 14227 – 3) and for fly ash for hydraulically bound mixtures (prEN14227 – 4) have to be considered. The two last European standards refer to siliceous or calcareous fly ash which is produced from the combustion of pulverized coal or lignite in power plants. In contrary to the requirements in EN 197 the reactivity criteria have to be declared.

For the use in hydraulic road binders the requirements of the European standard prEN 13282 /13/ have to be considered. The revision of that standard resulted in the preparation of three parts. Part 1 is dealing with rapid hardening hydraulic road binders /14/. These are cement based binders which follow the requirements as already known from prEN13282. Part 2 /15/ is dealing with normal hardening hydraulic road binders. These binders have lower cements contents, the compressive strength have to be tested after 56 days (part 1 at 28 days). A slaking procedure was implemented to guarantee that also lime rich mixtures can be evaluated in the laboratory. Part 3 of the standard deal with the conformity evaluation.

Calcareous fly ash meeting the requirements of EN 197 as well as FBC ash meeting specific requirements regarding the chemical composition can be used as main constituents for the production of these binders.

It has to be noted that these European standards, by now, are not harmonized. They can be used in addition to or instead of national regulations.

6.5 Aggregates

On June 1, 2004 new harmonized European Standards for aggregates for concrete (EN 12620) and for lightweight aggregates for concrete, mortar and grout (EN 13055-1) were introduced. These standards contain requirements regarding the characteristics of aggregates and the conformity criteria.

The standards have a common structure in view to the definition of categories, as in European countries different climate cause different requirements. National authorities have to introduce the relevant categories in their country by e.g. national application documents.

7 Present legal and standard issues

The impact of environmental regulations on management and utilisation of CCPs is investigated by the ECOBA Environmental Issues Committee. Some issues dealt with over the last years were the “Thematic Strategy on Prevention and Recycling of Waste”, the “Amendment of the Waste Framework Directive”, the “Commission Guidelines on By-Products”, “Environmental regulations for the application of CCPs in concrete for road construction, in contact with soil/ground and in contact with drinking water”, REACH - “Registration, Evaluation and Authorisation of Chemicals”, the “Assessment of Release of Dangerous Substances (CEN TC 351) and the “Harmonised Standards Code” (HSC) of the World Customs Organisation (WCO). In close so-operation with EURELECTRIC the committee prepared comments and status reports within the ongoing revision of the Waste Directive.

7.1 Revision of the Waste Directive

According to the European Waste Framework Directive from 1991 waste is defined as follows:

“Waste shall mean any substance or object in the categories set out in Annex I, which the holder discards or intends or is required to discard”.

The categories in Annex I as mentioned above include: “Q 8 residues of industrial processes (e.g. slags, still bottoms, etc.)” and “Q 9 residues from pollution abatement processes (e.g. scrubber sludges, bag house dusts, spent filters etc.)”.

Due to this Directive, CCPs have legally to be considered as waste. Within the revision of the Waste Directive the discussion on the legal definition of by-products and end of waste criteria was started at the European institutions. Whereas the Commission preferred not to include a definition in the Directive and to give some guidance to the industry by guidelines, Parliament and Council were in favour of a definition for by-products, based on the jurisprudence of the European Court of Justice, in the Directive. After long discussion between the Commission on one hand and Council and Parliament on the other hand the definition of “by-product” and of “end-of-waste” was agreed in the Waste Directive /16/. The most recent definition of “by-product” and “end-of-waste” is given in annex 1. The Waste Directive has to be introduced in the member states by December 12, 2010.

In article 6 of the Directive “end-of-waste” is defined by certain criteria to be defined by the Commission. The criteria shall *include limit values for pollutants where necessary and shall take into account any possible adverse environmental effects of the substance or object.*

The Commission ordered the Institute for Prospective Technological Studies (IPTS) and DG Joint Research Centre (JRC) to develop a general methodology for determining end-of-waste criteria. The methodology was evaluated for aggregates, compost and metal scraps. For these materials pilot studies were prepared and discussed at stakeholder workshops. The methodology is assessment based as it has to consider the wide range of waste materials. For aggregates the criteria will be based on leaching limit values. The final report is available on the IPTS website.

It has to be mentioned that in many European countries or even regions some CCPs have already been accepted as by-products by the authorities. Furthermore, it has to

be noted that CCPs which are not subject to waste legislation are then subject to the REACH regulation.

7.2 REACH Regulation

On 1st June 2007, the REACH-Regulation (Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of Chemicals) entered into force /17/. REACH requires that chemical substances on their own, in preparations and those which are intentionally released from articles have to be registered to the European Chemicals Agency (ECHA).

The overriding goal of the regulation is to improve the protection of human health and the environment from the risks of chemicals while enhancing the competitiveness of the EU chemicals industry. By this, all chemicals manufactured in or imported into the EU have to be registered at the European Chemicals Agency (ECHA). The registration requires information on the properties and the potential risks of the substances.

REACH is not specifically made for CCPs. But as CCPs are mainly utilised in the building material industry, in civil engineering and in road construction they are placed on the market and for many applications they are subject to REACH.

Each producer or importer of coal combustion products (CCPs) placed on the market as construction materials has to pre-register and to register its substances. The pre-registration requires information on the substance identity, the tonnages and the name and address of the producer. The registration requires i.a. comprehensive information about toxicology and ecotoxicology of the substances.

In Europe, non registered substances can not be placed on the market after 1st June 2008 any more! For CCPs, since they are already registered in the European Inventory of the Existing Commercial Chemical Substances (EINECS) the deadline for registration is extended to 30 November 2010. This is only true if the producer pre-register in the period of 1st June to 30 November 2008!

At present, the European producers of CCPs are forming consortia for the registration of the different CCPs. A major problem is the identification of the huge number of producers regarding the produced CCP as well as the definition of the substance specification.

7.3 Environmental compatibility of the use of CCPs

There are many environmental benefits connected with the use of CCPs as saving of natural resources, saving of energy, saving of emissions of pollutants to the air, saving of CO₂ emissions and saving of disposal space. Nevertheless, the environmental impact of the use of CCPs has to be considered in any application. Fly ash and bottom ash as any natural minerals contain a certain amount of trace element compounds. The concentrations of some of the trace elements may be higher in fly ash than in natural minerals or products used for a certain application. In order to avoid any negative impact on the environment or on human health, regulations have been developed for the different uses of industrial by-products at a national level in the European Member States.

In November 2005, CEN established a new Technical Committee (CEN/TC 351) for "Construction products: Assessment of release of dangerous substances". The TC

shall develop horizontal standardised assessment methods for harmonised approaches relating to the release (and/or the content when this is the only practicable or legally required solution) of regulated dangerous substances under the Construction Products Directive (CPD) taking into account the intended conditions of the use of the product. It addresses emission to indoor air, and release to soil, surface water and ground water. With the assessment methods information may be given for the CE marking of construction products on the release of dangerous substances in the use phase.

8 Summary

The total production of coal combustion products (CCPs) in EU 27 is estimated to amount to about 100 million tonnes. A major part of is produced in lignite fired power stations. The CCPs include combustion residues such as boiler slag, bottom ash and fly ash from different types of boilers as well as desulphurisation products like spray dry absorption product and FGD gypsum.

CCPs from hard coal combustion are mainly utilised in the building materials industry, in civil engineering, in road construction, for construction work in underground coal mining. The CCPs from lignite combustion are mainly used for recultivation and restoration purposes in open cast mining. Depending on their chemical, mineralogical and physical properties, they are also used as filler in asphalt, in underground mining, for surface recultivation, soil beneficiation, cement production and as addition to concrete. CCPs are used as a replacement of natural resources. Their utilisation helps to save natural resources and to reduce the energy demand and greenhouse gas emissions to the atmosphere caused by mining and generation of products which are replaced by CCPs.

The use of CCPs has developed by the years and is mostly based on requirements of standards or other specifications which are subject to regular revision by CEN or national authorities. At present, the European standards EN 450-1 and EN 450-2 are under revision. Within the ongoing revision of the standards all parameters are subject to critical review. Proposed changes will be documented in a respective background report. Furthermore, the European standard for hydraulic road binders with basic definition also for FBC ash as a main constituent, will be published in an updated version with three parts.

The utilisation is becoming more and more restricted by environmental regulations. A European Technical Committee is working on horizontal standardised assessment methods for the release of dangerous substances from construction materials. In addition, the legal definition of CCPs as waste causes hurdles, which are unnecessarily impeding the utilisation markets, which have been developed in the last decades. The revised Waste Directive contains a definition of “by-products” and “end-of-waste” and have to be introduced by December 12, 2010.

Materials not being waste are subject to REACH and have to be registered before being placed on the market. For CCPs, a special regulation is used since they are already registered in the European Inventory of the Existing Commercial Chemical Substances (EINECS). By this, the deadline for registration is extended to 30 November 2010. This is only true if the producer have pre-registered in the period of 1st June to 30 November 2008! Not pre-registered producers must register directly.

Literature

- /1/ EURACOAL: Coal industry across Europe, October 2003
- /2/ ECOBA: Statistics on Production and Utilisation of CCPs in Europe in 2006
- /3/ FGSV – Forschungsgesellschaft für Straßen und Verkehrswesen: Hinweise zur Verwendung von Braunkohlenflugasche aus Kraftwerken mit Kohlenstaubfeuerung im Erdbau (Guidance on the use of calcareous ash from coal-fired power plants in earth works), FGSV 627, April 2003
- /4/ Papayianni, J.: Use of High Calcium Fly Ash in Blended Type Cement Production, International Conference on Blended Cements in Construction, 9.12. September 1991, University of Sheffield, United Kingdom
- /5/ Papayianni, J.: Performance of High-calcium Fly Ash in Roller Compacted Concrete, 4th CANMET/ACI International Conference on Fly Ash, Silica Fume, Slag and Natural Pozzolans in Concrete, May 3-8, 1992, Istanbul, Turkey,
- /6/ Marcinkowski, S.A., Weijers, E.G.: Verwendung von Flugasche aus Braunkohle im Straßenbau, Tiefbau – Ingenieurbau - Straßenbau (TIS), 6/90, S. 394 - 399
- /7/ Gomà, F.: Concrete Incorporating High Volume Fly Ash with High Sulfate Content, Proceedings of the Fourth International Conference on Fly Ash, Silica Fume, Slag and Natural Pozzolans in Concrete, American Concrete Institute, Detroit, 1993, SP132-23, P. 403-417
- /8/ EN 197-1/A3 Cement – Part 1: Composition, specifications and conformity criteria for common cements: 2000 + A3:2007
- /9/ EN 450: Fly ash for concrete: Definitions, requirements and quality control, 1994
- /10/ EN 450-1: Fly ash for concrete – Part 1: Definitions, specifications and conformity criteria, 2005 + A1:2007
- /11/ EN 450-2:2005 EN 450-2: Fly ash for concrete – Part 2: Conformity evaluation, 2005
- /12/ FEK 551: Hellenic National Specification for Greek fly ash for use in concrete, 2007
- /13/ ENV 13282: Hydraulic road binders – Composition, specifications and conformity criteria, 2000
- /14/ prEN 13282-1: Hydraulic road binders - Part 1: Rapid hardening hydraulic road binders - Composition, specifications and conformity criteria, 2009-04
- /15/ prEN 13282-2: Hydraulic road binders - Part 2 : Normal hardening hydraulic road binders - Composition, specifications and conformity criteria , 2009-04
- /16/ WD 2008: Waste Directive (2008/98/EC) of the European Parliament and the Council of 19 November 2008 on waste and repealing certain Directives, Official Journal of the European Union (L312/3), 22.11.2008
- /17/ Regulation (EC) No 1907/2006 of the European Parliament and of the Council of 18 December 2006 concerning the Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of Chemicals (REACH), establishing a European Chemicals Agency, amending Directive 1999/45/EC and repealing Council Regulation (EEC) No 793/93 and Commission Regulation (EC) No 1488/94 as well as Council Directive 76/769/EEC and Commission Directives 91/155/EEC, 93/67/EEC, 93/105/EC and 2000/21/EC Official Journal of the European Union, ISSN 1725-2555 L 396, Volume 49, 30 December 2006

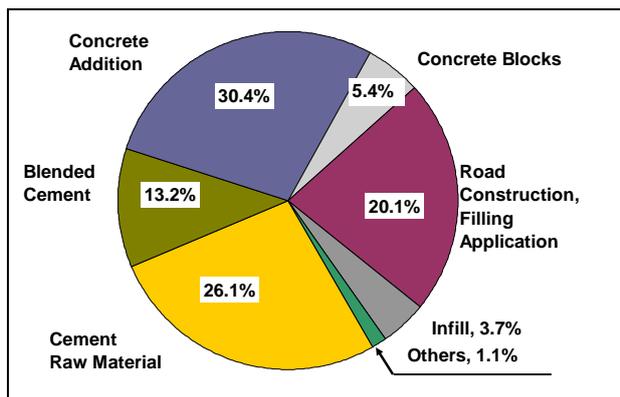


Figure A1:
Utilisation of Fly Ash in the Construction Industry and Underground Mining in Europe (EU 15) in 2006.
Total utilisation 20.1 million tonnes.

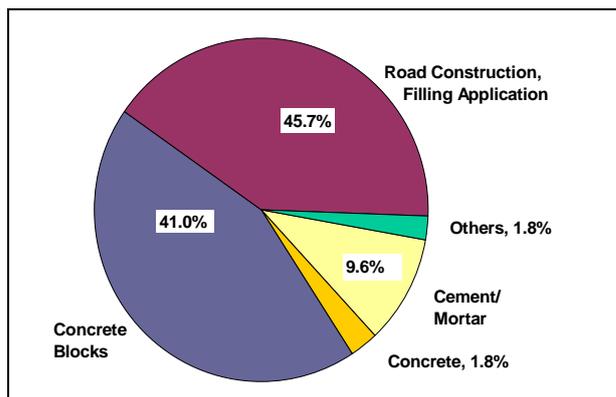


Figure A2:
Utilisation of Bottom Ash in the Construction Industry and Underground Mining in Europe (EU 15) in 2006.
Total utilisation 3.1 million tonnes.

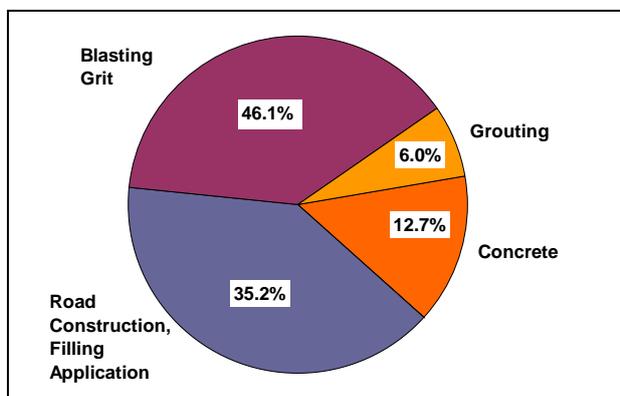


Figure A3:
Utilisation of Boiler Slag in the Construction Industry and as Blasting Grid in Europe (EU 15) in 2006.
Total utilisation 1.8 million tonnes.

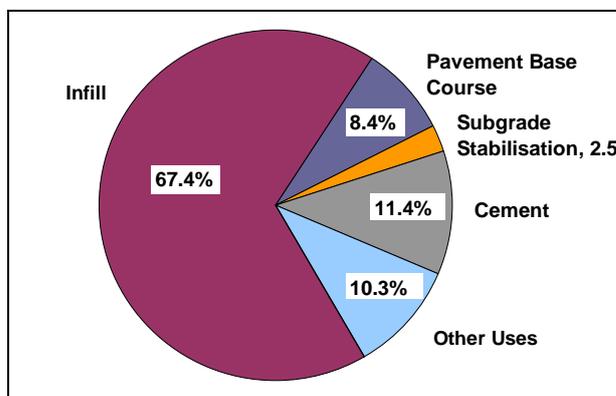


Figure A4:
Utilisation of FBC Ash in the Construction Industry and Underground Mining in Europe (EU 15) in 2006.
Total utilisation 0.4 million tonnes.

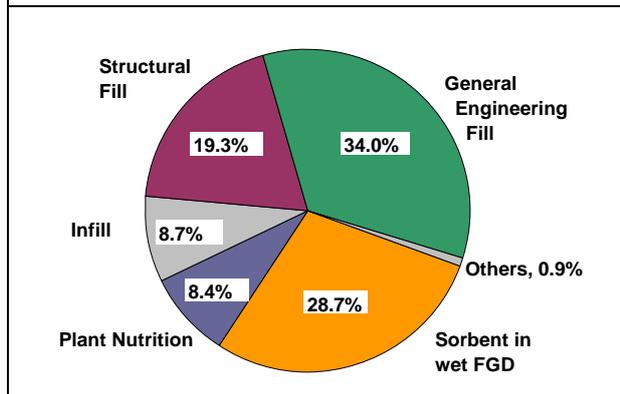


Figure A5:
Utilisation of SDA- Product in the Construction Industry and Underground Mining in Europe (EU 15) in 2006.
Total utilisation 0.3 million tonnes.

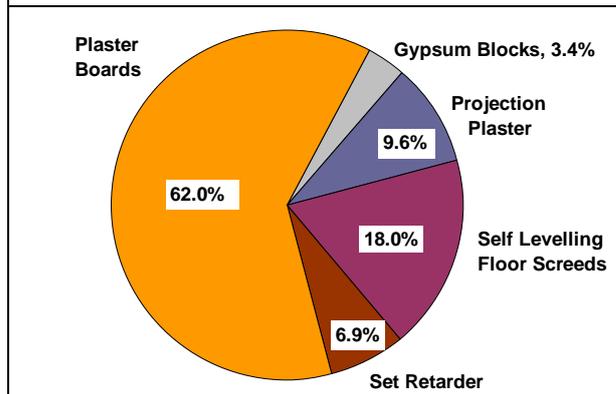


Figure A6:
Utilisation of FGD gypsum in the Construction Industry in Europe (EU 15) in 2006.
Total utilisation 9.0 million tonnes.

The revised Waste Directive¹ contains a proposal for a definition of by-products in article 5 as well as for end of waste status in article 6.

Article 5 **By-products**

1. *A substance or object, resulting from a production process, the primary aim of which is not the production of that item, may be regarded as not being waste referred to in point (1) of Article 3 but as being a by-product only if the following conditions are met:*
 - (a) *further use of the substance or object is certain;*
 - (b) *the substance or object can be used directly without any further processing other than normal industrial practice;*
 - (c) *the substance or object is produced as an integral part of a production process; and*
 - (d) *further use is lawful, i.e. the substance or object fulfils all relevant product, environmental and health protection requirements for the specific use and will not lead to overall adverse environmental or human health impacts.*
2. *On the basis of the conditions laid down in paragraph 1, measures may be adopted to determine the criteria to be met for specific substances or objects to be regarded as a by-product and not as waste referred to in point (1) of Article 3. These measures, designed to amend non-essential elements of this Directive by supplementing it, shall be adopted in accordance with the regulatory procedure with scrutiny referred to in Article 39(2).*

Article 6 **End-of-waste status**

1. *Certain specified waste shall cease to be waste within the meaning of point (1) of Article 3 when it has undergone a recovery, including recycling, operation and complies with specific criteria to be developed in accordance with the following conditions:*

¹ Waste Directive (2008/98/EC) of the European Parliament and the Council of 19 November 2008 on waste and repealing certain Directives, Official Journal of the European Union (L312/3), 22.11.2008

- (a) *the substance or object is commonly used for specific purposes;*
- (b) *a market or demand exists for such a substance or object;*
- (c) *the substance or object fulfils the technical requirements for the specific purposes and meets the existing legislation and standards applicable to products; and*
- (d) *the use of the substance or object will not lead to overall adverse environmental or human health impacts.*

The criteria shall include limit values for pollutants where necessary and shall take into account any possible adverse environmental effects of the substance or object.

2. *The measures relating to the adoption of such criteria and specifying the waste, designed to amend non-essential elements of this Directive, by supplementing it, shall be adopted in accordance with the regulatory procedure with scrutiny referred to in Article 39(2). End-of-waste specific criteria should be considered, among others, at least for aggregates, paper, glass, metal, tyres and textiles.*
3. *Waste which ceases to be waste in accordance with paragraphs 1 and 2, shall also cease to be waste for the purpose of the recovery and recycling targets set out in Directives 94/62/EC, 2000/53/EC, 2002/96/EC and 2006/66/EC and other relevant Community legislation when the recycling or recovery requirements of that legislation are met.*
4. *Where criteria have not been set at Community level under the procedure set out in paragraphs 1 and 2, Member States may decide case by case whether certain waste has ceased to be waste taking into account the applicable case law. They shall notify the Commission of such decisions in accordance with Directive 98/34/EC of the European Parliament and of the Council of 22 June 1998 laying down a procedure for the provision of information in the field of technical standards and regulations and of rules on Information Society servicesⁱ where so required by that Directive.*

ⁱ OJ L 204, 21.7.1998, p. 37.

Χρήση Βιομηχανικών Παραπροϊόντων και Τεχνικών για Μείωση του Περιβαλλοντικού Κόστους των Κατασκευών

Ε.Γ. Παπαδάκης

Αναπληρωτής Καθηγητής, Τμήμα Διαχείρισης Περιβάλλοντος & Φυσικών Πόρων, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων

Λέξεις κλειδιά: Βιομηχανικά παραπροϊόντα, περιβάλλον, κατασκευές, κόστος, σκυρόδεμα

ΠΕΡΙΛΗΨΗ: Ο τομέας δόμησης στον Ελληνικό χώρο κατέχει πρωτεύουσα θέση στις γενικότερες βιομηχανικές/ τεχνολογικές δραστηριότητες (κύκλος εργασιών, απασχόληση). Αντίστοιχη είναι και η συμμετοχή του στην επιβάρυνση του περιβάλλοντος από πλευράς κατανάλωσης μη ανανεώσιμων πηγών ενέργειας και πόρων, αερίων εκπομπών (κυρίως CO₂), στερεών αποβλήτων, κλπ. Την σημαντικότερη θέση στον τομέα δόμησης κατέχει η βιομηχανία τσιμέντου και σκυροδέματος. Στο παρόν άρθρο εξετάζονται θέματα βιώσιμης ανάπτυξης του τομέα δόμησης και προσεγγίζεται το περιβαλλοντικό κόστος που προκύπτει κατά την παραγωγή, μεταφορά και σύνθεση των κατασκευαστικών υλικών. Προτείνονται χρήσεις και τεχνικές για μείωση του περιβαλλοντικού κόστους του σκυροδέματος και άλλων δομικών υλικών. Οι τρόποι μείωσης περιλαμβάνουν μείωση της παραγωγής αποβλήτων και της εκπομπής αερίων φαινομένου θερμοκηπίου, εκτεταμένη χρήση βιομηχανικών παραπροϊόντων και αναμίξεων, πιο αποτελεσματική χρήση ορυκτών και μεταλλικών πόρων, αυξημένη χρήση ανακυκλωμένων υλικών, παράλληλα με επιμήκυνση της ανθεκτικότητας των κατασκευών.

Use of Industrial By-products and Techniques for Decreasing the Environmental Cost of Constructions

V.G. Papadakis

Associate Professor, Department of Environmental and Natural Resources Management, University of Ioannina, Greece

Keywords: Concrete, constructions, cost, environment, industrial by-products

ABSTRACT: The building sector in Greece occupies prime position within the industrial / technological activities (turnover, employment). Its contribution to the environmental burdening is also similar due to consumption of non-renewable sources of energy and natural sources, gas emission (mostly CO₂), solid residues, etc. The most important position in the building sector has the industries of cement and concrete. In the present paper, issues of sustainable development of the building sector are examined and the environmental cost is approached from the production, transportation and application of the component construction materials. Various usages and techniques for the decreasing of the environmental cost are proposed for concrete and other building materials. These proposals include restriction of residue production and emission responsible for the greenhouse phenomenon, extended use of industrial by-products and their various mixtures, more efficient use of mineral and metallic sources, increases use or recycled materials, in parallel with lengthening of the construction durability.

1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Υπάρχει για χρόνια η αντίληψη ότι οι στόχοι της βιομηχανίας και εν γένει της οικονομικής μεγέθυνσης δεν συμβαδίζουν με τη διατήρηση και την αναβάθμιση του περιβάλλοντος. Δεν υπάρχει καμία αμφιβολία πως η αντίληψη αυτή, εν μέρει έστω, ισχύει και σήμερα – αντιπαλεύεται όμως από την προτεινόμενη «βιώσιμη ή πράσινη ανάπτυξη». Τις τελευταίες δεκαετίες σχεδιασμού της περιβαλλοντικής πολιτικής, έχει γίνει σαφής εστίαση για την προστασία της ποιότητας του περιβάλλοντος με μείωση της ανθρωπογενούς ρύπανσης, σε επίπεδο που να είναι «αποδεκτό» από την κοινωνία. Αυτοί που καθορίζουν την περιβαλλοντική πολιτική έχουν κοπιάσει αρκετά για να εντοπίσουν το «πόσο καθαρό είναι το καθαρό» και δέχονται την πρόκληση να θεσπίσουν αποδοτικά, σε σχέση με το κόστος, μέτρα για την επίτευξη του όποιου επιπέδου ποιότητας καθορίζεται [1,2].

Η βιώσιμη ανάπτυξη γενικά, αλλά και ειδικότερα στον τομέα της δόμησης, εκφράζει μια σύγχρονη πρόκληση προς τους περιβαλλοντολόγους, τους διαχειριστές των φυσικών πόρων και τους μηχανικούς, που καλούνται να την κατανοήσουν και να την προσεγγίσουν. Αυτό συνεπάγεται ότι κάθε είδους κατασκευή πρέπει πάντα να συνοδεύεται από μία περιβαλλοντική μελέτη, η οποία θα οδηγεί τους κατασκευαστές, μέσω εναλλακτικών λύσεων, σε δομές περισσότερο βιώσιμες και φιλικές προς το περιβάλλον και τον άνθρωπο. Αυτού του είδους η πολιτική δεν εφαρμόζεται σε αυστηρό βαθμό σήμερα – βρισκόμαστε όμως μάλλον στις απαρχές της.

Στο παρόν άρθρο εξετάζονται καταρχήν στοιχεία που συνθέτουν το ζήτημα της βιωσιμότητας του τομέα δόμησης. Υποθέτοντας ότι είναι γνωστά τα τεχνικά στοιχεία των βασικότερων δομικών υλικών που χρησιμοποιούνται σήμερα στον κατασκευαστικό τομέα, υπολογίζεται το περιβαλλοντικό κόστος που προκύπτει κατά την παραγωγή, μεταφορά και εφαρμογή τους και γίνονται συνοπτικές αναφορές σε επικρατέστερες χρήσεις και τεχνικές που μειώνουν το περιβαλλοντικό κόστος μιας κατασκευής.

2 ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ & ΒΙΩΣΙΜΗ ΚΑΤΑΣΚΕΥΗ

Τις τελευταίες δεκαετίες έχει κατά κοινή ομολογία παρατηρηθεί έντονο ενδιαφέρον για το περιβάλλον, ενώ τελευταία αυτό εκδηλώνεται όλο και πιο δυναμικά τόσο από κυβερνήσεις παγκοσμίως, όσο και από διάφορα κοινωνικά στρώματα, ΜΚΟ, κλπ. Το οικουμενικό ενδιαφέρον για το περιβάλλον δεν άφησε αδιάφορους και τους διάφορους παραγωγικούς τομείς και βιομηχανίες όπως η κατασκευαστική βιομηχανία, η οποία επιδιώκει την προσαρμογή της στις απαιτήσεις και αρχές της Βιώσιμης Ανάπτυξης μέσω της Βιώσιμης Κατασκευής.

Στην πορεία προς την Βιώσιμη Κατασκευή, η Comitee International du Batiment - International Council for Research and Innovation in Building and Construction (CIB), ως ο καθοδηγητικός διεθνής οργανισμός για τις ερευνητικές συνεργασίες στα κτίρια και τις κατασκευές, εστίασε τις δραστηριότητές της στην Βιώσιμη Κατασκευή και είχε ως αποτέλεσμα το Παγκόσμιο Συνέδριο των Κατασκευών του 1998 στο Gavle της Σουηδίας να έχει θέμα: «*Η Κατασκευή και το Περιβάλλον*». Στόχος του συνεδρίου ήταν να επιτευχθεί μια παγκόσμια συνεργασία για την χάραξη της πορείας προς μια μελλοντικά βιώσιμη κατασκευαστική βιομηχανία. Από την συνεργασία μεταξύ πολλών διεθνών οργανισμών όπως RILEM, IEA, CERF, ISIAQ κλπ. προέκυψε η κοινά αποδεκτή «*Ατζέντα 21 για την Βιώσιμη Κατασκευή*».

Οι σημαντικές τάσεις μέσα στη σημερινή κοινωνία που έχουν ή θα έχουν μια άμεση επίδραση στη βιομηχανία των κατασκευών είναι οι εξής:

1. Η συνεχόμενη αύξηση του πληθυσμού.
2. Η επέκταση των απαιτήσεων υποδομών.

3. Η ύπαρξη περισσότερης πίεσης για τη μείωση των εκπομπών των επιβλαβών αερίων, ιδιαίτερα του διοξειδίου του άνθρακα (CO₂).
4. Η συνειδητοποίηση ότι οι φυσικοί πόροι είναι περιορισμένοι.

Οι εργασίες κατασκευών είναι μια μεγάλη δραστηριότητα και στην Ελλάδα. Σαν αποτέλεσμα, η βιομηχανία τσιμέντου και σκυροδέματος έχει αναπτυχθεί ευρέως τόσο σε ποιότητα όσο και σε ποσότητα. Κατά μέσο όρο παράγονται στην Ελλάδα 15 εκατομμύρια τόνοι τσιμέντου με περίπου 50% να εξάγεται. Βάση αυτών των δεδομένων, η Ελλάδα είναι η πέμπτη χώρα στην Ευρωπαϊκή Ένωση στην παραγωγή τσιμέντου, η πρώτη Ευρωπαϊκή χώρα σε εξαγωγή τσιμέντου και μια από τις πρώτες χώρες εξαγωγής στον κόσμο. Το ποσό κατανάλωσης τσιμέντου ανά κάτοικο στην Ελλάδα αγγίζει τους 0.8 τόνους ετησίως και είναι ένα από τα υψηλότερα ποσοστά του κόσμου.

Σε διεθνές επίπεδο και κυρίως στις χώρες της Δ. Ευρώπης και Β. Αμερικής έχουν ξεκινήσει δυναμικά διάφορες προσπάθειες μείωσης του περιβαλλοντικού κόστους των κατασκευών προς βιώσιμη ανάπτυξη του τομέα δόμησης. Στην Ελλάδα επίσης παρατηρούνται αρκετές τέτοιες προσπάθειες από ερευνητικές ομάδες Πανεπιστημίων και τμημάτων Έρευνας & Ανάπτυξης Βιομηχανιών. Τα προγράμματα αυτά στοχεύουν στην ανάπτυξη διαύλων επικοινωνίας και συνεργασίας μεταξύ των ακαδημαϊκών, ερευνητικών, τεχνολογικών φορέων και επιχειρήσεων του Ιδιωτικού Τομέα που έχουν επιστημονικά ενδιαφέροντα στο θέμα της *βιώσιμης ανάπτυξης του κατασκευαστικού τομέα*.

Ο τομέας δόμησης κατέχει πρωτεύουσα θέση στις γενικότερες βιομηχανικές και τεχνολογικές δραστηριότητες. Στον ευρύτερο Ευρωπαϊκό χώρο παρουσιάζει κύκλο εργασιών 800 δισ. ευρώ ετησίως που αντιστοιχεί στο 11% του συνολικού Ευρωπαϊκού εισοδήματος. Απασχολεί περί τα 30 εκατ. ανθρώπους, περίπου το 20% του συνολικού εργατικού δυναμικού της ΕΕ. Αντίστοιχη είναι και η συμμετοχή του τομέα δόμησης στην επιβάρυνση του περιβάλλοντος από πλευράς κατανάλωσης μη ανανεώσιμων πηγών ενέργειας, εκπομπής αερίων ρύπων, στερεών αποβλήτων, κλπ. Για την κοινότητα αυτού του τομέα, η έννοια της βιώσιμης ανάπτυξης περιλαμβάνει τη χρήση υλικών υψηλής απόδοσης που παράγονται σε λογικό οικονομικό κόστος και με το χαμηλότερο δυνατό περιβαλλοντικό κόστος .

Την σημαντικότερη θέση στον τομέα δόμησης κατέχει **η βιομηχανία τσιμέντου και σκυροδέματος** (65% του εργατικού δυναμικού, 80% των αερίων εκπομπών). Το σκυροδέμα με τσιμέντο Portland είναι ένα σημαντικό υλικό κατασκευών διεθνώς. Δυστυχώς η παραγωγή τσιμέντου Portland ελευθερώνει μεγάλες ποσότητες CO₂ στην ατμόσφαιρα. Επειδή αυτό το αέριο συμβάλει σε μεγάλο βαθμό στο φαινόμενο του θερμοκηπίου και στην αύξηση της θερμοκρασίας του πλανήτη, οι αναπτυγμένες χώρες συνεχώς εξετάζουν την θέσπιση πιο αυστηρών κανονισμών και περιορισμών όσον αφορά την εκπομπή CO₂. Λόγω των αναγκών υποδομής των αναπτυσσόμενων χωρών, η ανάγκη σκυροδέματος και κατά συνέπεια τσιμέντου αναμένεται να αυξηθεί σημαντικά στο προσεχές μέλλον. Η ετήσια παγκόσμια παραγωγή σκυροδέματος είναι περίπου 5 δισεκατομμύρια τόνοι. Αξιοσημείωτο είναι να αναφερθεί σε αυτό το σημείο, το γεγονός ότι η παγκόσμια κατανάλωση σκυροδέματος έρχεται δεύτερη μετά την παγκόσμια κατανάλωση νερού! Η παραγωγή κατασκευών από τούβλα είναι μόνο το ένα δέκατο περίπου της ποσότητας σκυροδέματος σε βάρος και οι ξύλινες κατασκευές που χτίζονται είναι λιγότερο από το 5% της ετήσιας παραγωγής σκυροδέματος, σε βάρος. Εξαιτίας της μεγάλης ποσότητας παραγωγής είναι σημαντικό να προσδιοριστεί και να περιορισθεί η επίδραση του σκυροδέματος στην οικολογία.

Σήμερα η βιωσιμότητα της βιομηχανίας σκυροδέματος εξετάζει τα ζητήματα των υλικών, όπως τα συστατικά που χρησιμοποιούνται για την αντικατάσταση του τσιμέντου Portland και την ανακύκλωση του σκυροδέματος. Η βιομηχανία σκυροδέματος αντιμετωπίζει τις αλλαγές και τις προκλήσεις που επιδρούν στο μέλλον της. Υπάρχουν 2 πηγές αλλαγής που οδηγούν τη βιομηχανία σκυροδέματος σήμερα: α)εκείνες προερχόμενες μέσα από τις εξελίξεις της κοινωνίας μας και β)εκείνες που προέρχονται μέσα από την ίδια τη βιομηχανία. Έτσι ο τρόπος με τον οποίο το

σκυρόδεμα σχεδιάζεται, προσδιορίζεται, παράγεται, παραδίδεται, τοποθετείται και ανακυκλώνεται θα αλλάξει στο μέλλον.

Ο σκοπός της βιώσιμης ανάπτυξης στις βιομηχανίες τσιμέντου και σκυροδέματος είναι κατά συνέπεια πολύ σημαντικός και μπορεί να επιτευχθεί εάν γίνει σοβαρή προσπάθεια για τη πλήρη αξιοποίηση των υδραυλικών παραπροϊόντων που παράγονται από σταθμούς παραγωγής θερμικής ισχύος και μεταλλουργικές βιομηχανίες. Έχοντας σαν στόχο την παγκόσμια βιώσιμη ανάπτυξη, είναι αναγκαίο να χρησιμοποιηθούν συμπληρωματικά υδραυλικά υλικά ώστε να αντικαταστήσουν μεγάλο μερίδιο του τσιμέντου στις κατασκευές. Ανάμεσα σε αυτά, το πλέον διαθέσιμο συμπληρωματικό υδραυλικό υλικό παγκοσμίως είναι αναμφίβολα η ιπτάμενη τέφρα (IT), ένα παραπροϊόν των σταθμών παραγωγής θερμικής ισχύος.

3 ΕΚΤΙΜΗΣΗ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΟΥ ΚΟΣΤΟΥΣ ΚΑΤΑΣΚΕΥΩΝ

Το περιβαλλοντικό κόστος των κατασκευών μπορεί να μετρηθεί κυρίως σε εκπομπές CO₂ (ή και αερίων θερμοκηπίου) που παράγονται στα διάφορα στάδια παραγωγής, μεταφοράς και χρήσης των υλικών στις κατασκευές. Η ενέργεια που καταναλώνεται από τις βιομηχανίες αποτελεί έναν επιπλέον σημαντικό παράγοντα προς μελέτη. Η ενέργεια αυτή που μετρείται σε kWh αποβάλλει στο περιβάλλον ρύπους με τη μορφή CO₂. Έτσι συνυπολογίζεται και αυτή για την εκτίμηση του περιβαλλοντικού κόστους των κατασκευών. Ακόμα εξετάζονται και άλλοι παράγοντες όπως η κατανάλωση α' υλών και νερού, η εκπομπή άλλων ρύπων και σκόνης, η ηχορύπανση, κλπ., παράγοντες ως αποτέλεσμα της κατασκευαστικής δραστηριότητας και θα πρέπει να εξεταστούν και να συνυπολογιστούν στο συνολικό περιβαλλοντικό κόστος.

Τα βασικά κατασκευαστικά υλικά συνηθισμένων κατασκευών από οπλισμένο σκυρόδεμα είναι:

- το σκυρόδεμα (τσιμέντο, αδρανή, νερό, πρόσθετα, πρόσμικτα)
- ο χάλυβας
- τα τούβλα
- τα επιχρίσματα
- κλπ. (μονώσεις, πλακάκια, χρώματα, κουφώματα, ηλεκτρομηχαν/κός εξοπλισμός, κ.α.)

Όσον αφορά το βασικό υλικό δόμησης, το τσιμέντο, οι συνολικές εκπομπές CO₂ από τις τσιμεντοβιομηχανίες υπολογίζονται ως το σύνολο του ποσού των εκπομπών CO₂ από την παραγωγή κλίνκερ (αντιδράσεις διάσπασης CaCO₃), από την παραγωγή της απαιτούμενης ηλεκτρικής ενέργειας και από την παραγωγή της απαιτούμενης θερμικής ενέργειας (συνήθως καύση άνθρακα ή άλλου οικονομικού καυσίμου) στις βιομηχανικές μονάδες. Επιπλέον, η μεταφορά των πρώτων υλών και των τελικών προϊόντων συμβάλλει έμμεσα στο μερίδιο της εκπομπής CO₂ από τη βιομηχανία τσιμέντου. Σε παγκόσμια κλίμακα η βιομηχανία τσιμέντου είναι υπεύθυνη σε ποσοστό 20% των ανθρωπογενών εκπομπών CO₂.

Κατά τη διαδικασία παραγωγής τσιμέντου περίπου 0.97 τόνοι CO₂ παράγονται για κάθε τόνο παραγόμενου κλίνκερ. Τα ποσοστά αναλογούν στο ψήσιμο κατά τις αντιδράσεις διάσπασης CaCO₃ (0.55 τόνοι), στη χρήση (καύση) του άνθρακα και καυσίμων (0.34 τόνοι) και για την παραγωγή της απαιτούμενης ηλεκτρικής ενέργειας (0.11 τόνοι) (Marchal, 2001). Σε έναν μέσο όρο, περίπου 900 kg κλίνκερ χρησιμοποιούνται σε κάθε 1000 kg τσιμέντου που παράγονται. **Κατά συνέπεια κάθε τόνος τσιμέντου συνδέεται με 0,873 τόνους εκπομπών CO₂** (CEMBUREAU, 1996, 1998, 1999; International Energy Agency, 1999; McCaffrey, 2001). Εάν σε αυτά προσθέσουμε και τις εκπομπές CO₂ που προέρχονται από την μεταφορά των πρώτων υλών και των τελικών προϊόντων, τότε αναλογικά **η παραγωγή 1 τόνου τσιμέντου ελευθερώνει περίπου 1 τόνο CO₂ στην ατμόσφαιρα**. Επειδή οι εκπομπές που αφορούν τα άλλα συστατικά του σκυροδέματος (αδρανή, νερό, κλπ.) είναι κατά πολύ μικρότερες, οι εκπομπές CO₂ που προέρχονται από το τσιμέντο είναι και αυτές που

χαρακτηρίζουν συνολικά το παραγόμενο σκυρόδεμα. Αντίστοιχοι υπολογισμοί υπάρχουν και για τα άλλα δομικά υλικά, που τελικά διαμορφώνουν το σύνολο του περιβαλλοντικού κόστους.

4 ΜΕΙΩΣΗ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΟΥ ΚΟΣΤΟΥΣ ΚΑΤΑΣΚΕΥΩΝ

Η σχέση μεταξύ Δόμησης και Περιβάλλοντος σημαίνει ότι οποιαδήποτε ενέργεια αφορά την κατασκευή έχει άμεση επίδραση στο περιβάλλον και έχει τέσσερις συνιστώσες:

- λήψη μεγάλων ποσοτήτων πρώτων υλών (αδρανή για την παραγωγή τσιμέντου, σκυροδέματος, κεραμικών) με αποτέλεσμα τη δραστική μείωση των αποθεμάτων του ορυκτού φυσικού πλούτου που διαρκώς υποβαθμίζεται,
- κατανάλωση υψηλών ποσοτήτων ενέργειας για την παραγωγή, μεταφορά, χρήση των πρώτων υλών και των τελικών προϊόντων τους,
- εκπομπές μεγάλων ποσοτήτων αερίων όπως CO₂, SO₂, κατά την παραγωγή τους,
- δημιουργία τεράστιων όγκων δομικών απορριμμάτων από τις παλιές κατασκευές που είναι εκτός λειτουργίας ή κατεδαφίζονται λόγω νέων απαιτήσεων, αλλά και από υλικά κατεδάφισης που προέρχονται από φυσικές καταστροφές (σεισμοί, θύελλες, κλπ.).

Η μακροπρόθεσμη προσέγγιση για να μειωθεί η περιβαλλοντική επίδραση από την χρησιμοποίηση οποιουδήποτε υλικού, είναι να ελαττωθεί το ποσοστό κατανάλωσής του. *Βραχυπρόθεσμα, πρέπει να αρχίσουμε να εφαρμόζουμε τη βιομηχανική οικολογία για μια βιώσιμη βιομηχανική ανάπτυξη.* Η εφαρμογή της βιομηχανικής οικολογίας περιλαμβάνει την ανακύκλωση των άχρηστων προϊόντων μιας βιομηχανίας και την χρησιμοποίησή τους από μια άλλη βιομηχανία, αντικαθιστώντας τις παρθένες πρώτες ύλες με τις ανακυκλώσιμες. Με αυτόν τον τρόπο μειώνουν την περιβαλλοντική επίδραση και οι δύο βιομηχανίες.

Σύμφωνα με τις υπάρχουσες πληροφορίες, πάνω από 1 δισεκατομμύριο τόνοι απόβλητα από την κατασκευή και τη κατεδάφιση παράγονται κάθε έτος, παγκοσμίως. Οι οικονομικώς αποδοτικές τεχνολογίες είναι διαθέσιμες να ανακυκλώσουν τα περισσότερα από αυτά τα απόβλητα και να τα χρησιμοποιήσουν ως μερική αντικατάσταση των χονδρών αδρανών στις νωπές αναμίξεις σκυροδέματος. Ομοίως, τα υγρά βιομηχανικά απόβλητα και τα μη πόσιμα ύδατα μπορούν να αντικαταστήσουν το κλασικό νερό ανάμιξης στην παραγωγή του σκυροδέματος, εκτός αν αποδεικνύονται επιβλαβή από τις δοκιμές. Τα σύνθετα τσιμέντα που περιέχουν ιπτάμενη τέφρα, που προέρχεται από τις εγκαταστάσεις παραγωγής ενέργειας που λειτουργούν με άνθρακα και η σκωρία υψικαμίνων, αποτελούν άριστα παραδείγματα της βιομηχανικής οικολογίας.

Οι μεγάλες ποσότητες τσιμέντου στην παραγωγή σκυροδέματος θα πρέπει να αντικατασταθούν από άλλα υλικά που θα προσφέρουν με ασφάλεια τις ίδιες ή ακόμα και καλύτερες ιδιότητες στο σκυρόδεμα. Ο τομέας κατασκευής σκυροδέματος χρησιμοποιεί ήδη μίγματα που περιέχουν αντικαταστάσεις τσιμέντου, από ιπτάμενη τέφρα έως 25% ή από σκωρία έως 40% σε μάζα.

Στη συνέχεια αναφέρονται ορισμένοι τρόποι αλλά και υλικά που μπορούν να χρησιμοποιηθούν για τη μείωση του περιβαλλοντικού κόστους.

4.1 Ανακύκλωση Σκυροδέματος

Η ανακύκλωση και επαναχρησιμοποίηση των δομικών υλικών ανταποκρίνεται στις σύγχρονες τάσεις της τεχνολογικής ανάπτυξης που αποτελούν μέρος της σύγχρονης απαίτησης για βιώσιμη ανάπτυξη, τη διαφύλαξη του φυσικού πλούτου και την αποτελεσματική διαχείριση των απορριμμάτων. Η τεχνολογία για την ανακύκλωση σκυροδέματος υπάρχει και τα μηχανήματα τεμαχισμού έχουν αναπτυχθεί. Οι ράβδοι χάλυβα μπορούν να διαχωριστούν και επίσης να ανακυκλωθούν. Το συντετριμμένο σκυρόδεμα ανακυκλώνεται εύκολα ως αδρανές για παραγωγή νέου σκυροδέματος. Εντούτοις, παρά το γεγονός ότι μια μερίδα του τσιμέντου στο παλαιό

σκυρόδεμα δεν έχει ενυδατωθεί, τουλάχιστον η ίδια ποσότητα νέου τσιμέντου πρέπει να χρησιμοποιηθεί, όπως στη παραγωγή σκυροδέματος από κανονικά ποσά αμμοχάλικου.

Η ετήσια «παραγωγή» των ορυκτών απορριμμάτων στην Ευρωπαϊκή Ένωση εκτιμάται ότι υπερβαίνει τους 300 εκατομμύρια τόνους αλλά ήδη σε πολλές χώρες η αξιοποίησή τους με επαναχρησιμοποίηση υπερβαίνει έως και το 80% (Τσώχος & Οικονόμου, 2002). Δυστυχώς στην Ελλάδα το σύνολο σχεδόν των δομικών απορριμμάτων, που υπολογίστηκαν πάνω από 2 εκατομμύρια τόνοι το χρόνο, οδηγείται προς τυχαία απόθεση με τα γνωστά αρνητικά αποτελέσματα. Η σύσταση των δομικών απορριμμάτων είναι ένα άλλο σημαντικό στοιχείο. Σχετική έρευνα του Τμήματος Πολιτικών Μηχανικών του ΑΠΘ σε 8 κτίρια προς κατεδάφιση της Θεσσαλονίκης (Οικονόμου 2002), έδειξε σε γενικές γραμμές την ακόλουθη βασική σύσταση των δομικών απορριμμάτων: σκυρόδεμα 40%, κεραμικά υλικά 25%, ξύλο 15%, πλαστικά υλικά 5%, μεταλλικά υλικά 5%, διάφορα 10%. Εάν δεν υπολογισθούν τα είδη υγιεινής, τα ξύλινα στοιχεία, τα κουφώματα κλπ, τότε η σύσταση των δομικών απορριμμάτων είναι περίπου η ακόλουθη: σκυρόδεμα 55%, τοιχοποιία 40%, διάφορα 5%. Τα σχετικά αποτελέσματα συμφωνούν με βιβλιογραφικά δεδομένα (Mueller & Winkler, 1998) και οδηγούν στο συμπέρασμα ότι ο κύριος όγκος των δομικών απορριμμάτων από κτίρια προς κατεδάφιση αποτελείται από σκυρόδεμα, κεραμικά υλικά και κονιάματα.

Είναι ενδεικτικό ότι στην Ολλανδία χρησιμοποιούνται ανακυκλωμένα αδρανή σε ποσοστό 18% του συνολικού απαιτούμενου όγκου πρώτων υλών. Ακόμη και τα μεταχειρισμένα ελαστικά (τα οποία συνήθως απορρίπτονται στις χωματερές) είναι δυνατόν να αξιοποιηθούν στην παραγωγή τσιμέντου και οπλισμένου σκυροδέματος (καύση στους κλιβάνους τσιμεντοβιομηχανιών για εξοικονόμηση ενέργειας, τεμαχισμό και χρησιμοποίηση ως αδρανούς υλικού, ανάκτηση του χάλυβα που περιέχουν και χρησιμοποίησή του ως οπλισμού κλπ.). Στη Μεγάλη Βρετανία βιομηχανίες έχουν λάβει την άδεια για καύση ελαστικών αυτοκινήτων συνολικού βάρους 100.000 τόνων για την παραγωγή τσιμέντου. Στη Φινλανδία το ετήσιο ανακυκλώσιμο ποσό σκυροδέματος από τα νέα κτίρια είναι 42 kg/κάτοικο και από την ανακαίνιση το ετήσιο ποσό είναι περίπου 10 kg/κάτοικο. Από τα κατεδαφισμένα κτίρια το ποσό αποβλήτων από το σκυρόδεμα και τα τούβλα είναι 60 kg/κάτοικο. Γενικότερα, το συνολικό ποσό αποβλήτων σκυροδέματος και τούβλων είναι πάνω από 110 kg/έτος/κάτοικο και μεταφέρεται συνήθως στις χωματερές. Εάν γίνει μια σωστή διαχείριση των μεγάλων αποστάσεων μεταφοράς, μια σχετικά μεγάλη μερίδα των αποβλήτων από σκυρόδεμα μπορεί να ανακυκλωθεί επικερδώς.

4.2 Σκυρόδεμα Υψηλής Περιεκτικότητας σε Ιπτάμενη Τέφρα

Το σκυρόδεμα υψηλής περιεκτικότητας σε ιπτάμενη τέφρα (high-volume fly ash concrete - HVFA) αναπτύχθηκε προς το τέλος της δεκαετίας του '80 και παρέχει το πιο ελπιδοφόρο παράδειγμα για το πώς μπορούμε να χτίσουμε κατασκευές από σκυρόδεμα που να είναι ανθεκτικότερες και αποδοτικές, όσον αφορά τους φυσικούς πόρους, από τις συμβατικές. Είτε ως συστατικό του σύνθετου τσιμέντου Portland, είτε ως ορυκτή ανάμιξη που προστίθεται στο σκυρόδεμα κατά τη διάρκεια της μίξης, η περιεκτικότητα σε ιπτάμενη τέφρα των HVFA μιγμάτων σκυροδέματος, είναι χαρακτηριστικά μεταξύ του 50 και 60% της μάζας του συνολικού υδραυλικού υλικού.

Εν συντομία, αυτός ο τύπος σκυροδέματος έχει μια πολύ χαμηλή αναλογία νερού/τσιμέντου, μια πολύ χαμηλή περιεκτικότητα σε νερό και ενσωματώνει περίπου 55% ιπτάμενη τέφρα (ASTM Class F, ιπτάμενη τέφρα χαμηλού ασβεστίου). Λόγω της χαμηλής περιεκτικότητας σε νερό, χρησιμοποιείται υπερρευστοποιητής για να επιτευχθούν καθήσεις που κυμαίνονται από 150 έως 200mm. Τα ακόλουθα χαρακτηριστικά είναι τυπικά του σκυροδέματος HVFA που χρησιμοποιείται για τα οδοστρώματα των εθνικών οδών:

- Ένα ελάχιστο ποσό από 50 ως 60% ASTM Class F ιπτάμενη τέφρα από τη μάζα των υδραυλικών υλικών.
- Χαμηλή περιεκτικότητα σε νερό, γενικά λιγότερη από 130 kg/m³ του σκυροδέματος.

- Περιεκτικότητα σε τσιμέντο όχι περισσότερη από 200 kg/m^3 του σκυροδέματος, αλλά γενικά περίπου 150 kg/m^3 .
- Χαμηλή δόση ενός υπερρυστοποιητή, εάν είναι απαραίτητο.
- Χαμηλή αναλογία νερού/τσιμέντου, γενικά λιγότερη από 0.35.

Εκτός από το γεγονός ότι το υψηλής απόδοσης σκυρόδεμα με HVFA είναι ανώτερο από το κανονικό σκυρόδεμα με τσιμέντο Portland σχεδόν σε όλες τις πτυχές, έχει επίσης σημαντικά περιβαλλοντικά οφέλη. Στο παρελθόν, τα HVFA μίγματα σκυροδέματος γενικά δεν απέδωσαν καλά όσον αφορά την ανάπτυξη της σταθερότητας, τη συρρίκνωση από ξήρανση και την ανθεκτικότητα. Αυτό έγινε επειδή η ιπτάμενη τέφρα που παράγονταν από τις παλαιές εγκαταστάσεις θερμικής ενέργειας ήταν πιο χονδρόκοκκη και περιείχε συνήθως περισσότερο άνθρακα. Τα εργαστήρια και η εμπειρία στο τομέα έχουν δείξει ότι όταν χρησιμοποιείται σε έναν μεγάλο όγκο η ιπτάμενη τέφρα από τις σύγχρονες εγκαταστάσεις θερμικής ενέργειας (που χαρακτηρίζονται γενικά από τη χαμηλή περιεκτικότητα σε άνθρακα και την υψηλή λεπτότητα), είναι σε θέση να μεταδώσει την άριστη εργασιμότητα στο σκυρόδεμα, το οποίο έχει περιεκτικότητα σε νερό 15- 20% χαμηλότερη από αυτή στο σκυρόδεμα χωρίς ιπτάμενη τέφρα. Οι περαιτέρω μειώσεις της περιεκτικότητας σε νερό ανάμιξης μπορούν να επιτευχθούν με καλύτερης ποιότητας αδρανή και με τη βοήθεια υπερρυστοποιητών.

Ο σχεδιασμός των σύγχρονων οδοστρωμάτων των εθνικών οδών είναι βασισμένος στην αντοχή και στη κάμψη του σκυροδέματος. Το ενισχυμένο υψηλής απόδοσης σκυρόδεμα με HVFA χρησιμοποιείται σε αποβάθρες, σε τοίχους που χρησιμοποιούνται ως αντιστηρίγματα και σε άλλα μέρη γεφυρών. Τα χλωριόντα, τα θειικά άλατα και η ενανθράκωση δεν διαπερνούν βαθιά το σκυρόδεμα με HVFA λόγω της πολύ χαμηλής διαπερατότητάς του. Υπάρχει μια παρερμηνεία μεταξύ μερικών μηχανικών από τις αναπτυσσόμενες χώρες, ότι η χρήση της ιπτάμενης τέφρας στο σκυρόδεμα αυξάνει τον κίνδυνο της διάβρωσης επειδή η ποζολανική αντίδραση μειώνει το pH. Οι πολυάριθμες δημοσιεύσεις παγκοσμίως και η διαδεδομένη χρήση του σκυροδέματος με ιπτάμενη τέφρα στις δομικές εφαρμογές στην Ευρώπη και στη Βόρεια Αμερική, υποστηρίζουν τη δυνατότητα που έχει το σκυρόδεμα με την ιπτάμενη τέφρα να προστατεύει τον ενισχυμένο χάλυβα από τη διάβρωση, υπό τον όρο ότι οι αναλογίες μιγμάτων τροποποιούνται κατάλληλα. Η πολύ χαμηλή διαπερατότητα του σκυροδέματος με HVFA αντισταθμίζει οποιαδήποτε οριακή μείωση του pH του σκυροδέματος, λόγω των μεγάλων ποσοτήτων της ιπτάμενης τέφρας. Στον Καναδά και τις ΗΠΑ, υπάρχουν παραδείγματα κτιρίων όπου το υψηλής απόδοσης σκυρόδεμα με HVFA έχει χρησιμοποιηθεί και για τα θεμέλια και για τα δομικά μέλη. Ένα εξαιρετικό παράδειγμα Ελληνικού χώρου είναι το φράγμα RCC του ποταμού Νέστου στην Πλατανόβρυση Δράμας. Ένα άλλο πλεονέκτημα του υψηλής απόδοσης σκυροδέματος με HVFA είναι η μειωμένη θερμότητα ενυδάτωσής του, λόγω των πολύ χαμηλών ποσών τσιμέντου.

4.3 Ανακυκλωμένο Γυαλί

Το γυαλί, υπό μορφή μπουκαλιών και βάζων, είναι ένα σημαντικό υλικό συσκευασίας παγκοσμίως. Τα συστήματα ανακύκλωσης γυαλιού ποικίλλουν από τη μια χώρα στην άλλη και εξαρτώνται πολύ από τα οικονομικά κίνητρα για τον καταναλωτή, τη βιομηχανία και την κοινωνία.

Στη Νορβηγία π.χ. ανακυκλώνεται σήμερα το 86% του γυαλιού που προέρχεται από τα μπουκάλια και βάζα. Τα μπουκάλια και τα βάζα συλλέγονται μέσω ενός συστήματος παράδοσης στις υπεραγορές ή στους στρατηγικά τοποθετημένους κάδους. Μετά από το καθάρισμα, το συλλεγμένο γυαλί ταξινομείται σε χρωματισμένους και μη χρωματισμένους τύπους και έπειτα τρίβεται και στη συνέχεια γίνεται μια νέα πρώτη ύλη. Περίπου το 1/3 του ανακυκλωμένου γυαλιού χρησιμοποιείται για τη νέα παραγωγή γυαλιού. Το άλλο 1/3 γίνεται πρώτη ύλη για την παραγωγή υλικού μόνωσης και το υπόλοιπο 1/3, το οποίο στους απολογισμούς της Νορβηγίας είναι περίπου 22.000 τόνοι, είναι διαθέσιμο για άλλους λόγους.

Το γυαλί μπορεί να χρησιμοποιηθεί στην παραγωγή δομικών υλικών ως ελαφρύ αδρανές (πυκνότητα περίπου 1120 kg/m^3). Η τραχεία επιφάνεια του προϊόντος έχει πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα από την άποψη της σύνδεσης και της σταθερότητας του νωπού σκυροδέματος, καθώς επίσης και μια απαίτηση για ένα υψηλότερο περιεχόμενο σε υλικά πληρώσεως για να εξασφαλίσει την αποδεκτή εργασιμότητα. Λόγω της ισχυρής δυνατότητας για την αντίδραση αλκαλοπυριτίου μεταξύ των αλκαλίων του τσιμέντου και του δραστικού πυριτίου στο γυαλί, η χρησιμοποίηση του γυαλιού ως χονδρό ή λεπτό αδρανές, απαιτεί ακόμα και τη χρήση της ιπτάμενης τέφρας Class C (υψηλού ασβεστίου) για να ελέγξει την αντίδραση. Μέσω μιας ενδιαφέρουσας έρευνας (SINTEF, Trondheim), διάφορα μίγματα σκυροδέματος παρήχθησαν με θλιπτική αντοχή άνω των 40 MPa χωρίς σημαντική διόγκωση.

4.4 Χρήση Άμμου Χυτηρίων και Σκωρίας Υψικαμίνων

Τα χυτήρια στη βιομηχανία χύτευσης μετάλλων παράγουν παραπροϊόντα όπως η χρησιμοποιημένη άμμος χυτηρίων, η σκωρία, η bag-house σκόνη κατά τη διάρκεια των διαδικασιών παραγωγής κυλίνδρων και σχηματοποίησης και σκωρία υψικαμίνου κατά τη διάρκεια των διαδικασιών τήξης. Η άμμος χυτηρίων αποτελεί την ομοιόμορφα ταξινομημένη, υψηλής ποιότητας άμμο πυριτίου, που συνδυάζεται με ένα υλικό σύνδεσης και χρησιμοποιείται για να διαμορφώσει τις φόρμες για τις σιδηρούχες (σίδηρος και χάλυβας) και μη σιδηρούχες (χαλκός, αργίλιο και ορείχαλκος) χυτεύσεις. Η αυτοματοποιημένη βιομηχανία παράγει την πλειοψηφία των παραπροϊόντων χυτηρίων. Τα Αμερικάνικα χυτήρια δημιουργούν περίπου 15 εκατομμύρια τόνους παραπροϊόντων ετησίως.

Οι ιδιότητες της άμμου χυτηρίων ποικίλλουν και εξαρτώνται από το τύπο εξοπλισμού που χρησιμοποιείται για την επεξεργασία στα χυτήρια από τον τύπο πρόσθετων ουσιών, από τις φορές που η άμμος επαναχρησιμοποιείται και από το τύπο και το ποσό του συνδετικού. Η σκωρία υψικαμίνων έχει χρησιμοποιηθεί επίσης ως χονδρόκοκκο αδρανές στο σκυρόδεμα. Η πυκνότητα της σκωρίας ορθοκαμίνων (1280 kg/m^3) είναι μεταξύ αυτής του κανονικού βάρους αδρανούς (1600 kg/m^3) και του δομικού ελαφρού αδρανούς (1120 kg/m^3).

Εφαρμογές: Μερικές εταιρίες έχουν αντικαταστήσει μέχρι και περίπου 8% από το βάρος της κανονικής άμμου με τη χρησιμοποιημένη άμμο χυτηρίων στο σκυρόδεμα. Εκτενείς έρευνες αποκάλυψαν ότι η άμμος χυτηρίων μπορεί να αντικαταστήσει την κανονική άμμο στο δομικό σκυρόδεμα σε ποσοστό μέχρι 35% σε βάρος. Περαιτέρω έρευνες καθόρισαν ότι η συνετή χρήση της ιπτάμενης τέφρας κατηγορίας Class C, θα μπορούσε να αντισταθμίσει την οποιαδήποτε απώλεια αντοχής στο σκυρόδεμα που περιέχει την άμμο χυτηρίων.

Τα μίγματα σκυροδέματος με μια αναλογία άμμου χυτηρίων και κανονικής άμμου μεταξύ του 20 και 40% και με μια αντικατάσταση υδραυλικών υλικών μέχρι 25% από την ιπτάμενη τέφρα Class C, επιτυγχάνουν θλιπτικές αντοχές των 42 MPa σε 28 ημέρες. Η θλιπτική κι εφελκυστική αντοχή, ο συντελεστής ελαστικότητας και η αντοχή στη τριβή, του μίγματος που περιέχει την αντικατάσταση μέχρι 40% της κανονικής άμμου με την άμμο χυτηρίων, συγκρίθηκε με τις ίδιες ιδιότητες ενός ελεγχόμενου σκυροδέματος (42 MPa). Το μίγμα με 40% άμμο χυτηρίων παρουσίασε ελαφρώς υψηλότερη αντοχή από το σκυρόδεμα αναφοράς. Η επίδραση της άμμου χυτηρίων και της ιπτάμενης τέφρας στην εφελκυστική αντοχή των μιγμάτων ήταν παρόμοια με αυτήν που παρατηρήθηκε για τη θλιπτική αντοχή, ενώ ο συντελεστής της ελαστικότητας δεν επηρεάστηκε αρκετά. Και τα δύο συγκεκριμένα μίγματα παρουσίασαν υψηλή αντοχή στην τριβή.

Σε άλλη έρευνα για την αξιολόγηση της απόδοσης των παραπροϊόντων χυτηρίων στο σκυρόδεμα, έγιναν δύο σειρές μιγμάτων: η αερόψυκτη σκωρία χυτηρίων χρησιμοποιήθηκε στο σκυρόδεμα ως αντικαταστάτης (50 και 100%) χονδρόκοκκων αδρανών και η άμμος χυτηρίων χρησιμοποιήθηκε ως μερικός αντικαταστάτης (μέχρι 35%) λεπτόκοκκων αδρανών, με πλεονεκτικά αποτελέσματα. Οι Naik, Singh, και Ramme υπέβαλαν μια έκθεση σχετικά με τη χρήση της χρησιμοποιημένης άμμου χυτηρίων σε παραγωγή σκυροδέματος ελεγχόμενης χαμηλής αντοχής. Τα αποτελέσματα

τους έδειξαν ότι η άμμος χυτηρίων μείωσε τη συγκέντρωση ορισμένων μολυσματικών παραγόντων και εξασφάλισε καλύτερη υδατοπερατότητα.

4.5 Τέφρα Βιομάζας

Η τέφρα διαφόρων μορφών βιομάζας είναι ένα επίκαιρο παραπροϊόν που δημιουργείται κατά την καύση υπολειμμάτων ξύλου και διάφορων αγροτικών παραπροϊόντων (κλαδεμάτων, στελεχών, πυρήνων ελιάς, κλπ.) για την παραγωγή ενέργειας. Η βιομάζα αυτή (σε μορφή pellets ή άλλως) καίγεται παρουσία ή όχι συμπληρωματικών καυσίμων, όπως ο άνθρακας, το κοκ πετρελαίου, το πετρέλαιο και το φυσικό αέριο. Η τέφρα αυτή αποτελείται από ανόργανες και οργανικές ενώσεις. Οι φυσικές και χημικές ιδιότητές της καθορίζουν τις ευεργετικές χρήσεις της, και επηρεάζονται από τα είδη του ξύλου και τις μεθόδους καύσης, οι οποίες περιλαμβάνουν τη θερμοκρασία καύσης, την αποδοτικότητα του λέβητα και τα συμπληρωματικά καύσιμα που χρησιμοποιούνται.

Ένας μέσος όρος περιεκτικότητας σε υγρασία είναι περίπου 13% για την ιπτάμενη τέφρα και 22% για την τέφρα πυθμένα, αλλά ποικίλει από 0-79%. Ο μέσος όρος της πυκνότητας (ASTM C 29) είναι 490 kg/m^3 για την ιπτάμενη τεφρά και 827 kg/m^3 για την τέφρα πυθμένα. Ο μέσος δείκτης δραστηριότητας ASTM C 311/C 109 των 28 ημερών για την ιπτάμενη τέφρα είναι περίπου 66%. Η μέση απαίτηση νερού (ASTM C 311) για την ιπτάμενη τέφρα ξύλου είναι 11.6%. Γενικά, η ιπτάμενη τέφρα βιομάζας έχει ιδιότητες μεταξύ αυτών της ιπτάμενης τέφρας άνθρακα Class C και της ηφαιστειακής τέφρας.

Εφαρμογές: Περίπου το 70% της τέφρας βιομάζας που παράγεται στις ΗΠΑ χρησιμοποιείται στα υλικά οδοποιίας. Ένα πρόσθετο 20% χρησιμοποιείται ως εδαφολογικό συμπλήρωμα. Βασισμένοι στις φυσικές, χημικές και ορυκτολογικές ιδιότητες, οι Naik και Kraus ανέφεραν ότι η τέφρα ξύλου παρουσιάζει ουσιαστική δυνατότητα να χρησιμοποιηθεί ως ποζολανικό ανόργανο συστατικό και ως ενεργοποιητής στο σκυρόδεμα και τα κονιάματα. Το σκυρόδεμα, με την αντικατάσταση μέχρι και 35% του υδραυλικού υλικού από τέφρα, απέκτησε θλιπτικές αντοχές των 35 MPa.

Σε πειράματα που έγιναν σε συγκεκριμένα μίγματα σκυροδέματος, τέφρα βιομάζας χρησιμοποιήθηκε για να αντικαταστήσει περίπου το 15, 25 και 35% του τσιμέντου. Μερικά μίγματα παρήχθησαν με τέφρα ξύλου και ιπτάμενης τέφρας Class C μαζί. Χρησιμοποιήθηκαν δύο επίπεδα αντικατάστασης της αναμειγμένης τέφρας (περίπου 25 και 35%). Με βάση τα αποτελέσματα των πειραμάτων, τα συμπεράσματα που εξήχθησαν είναι τα εξής:

- Οι ποζολανικές συνεισφορές της τέφρας βιομάζας ήταν σημαντικές.
- Ο συνδυασμός της τέφρας βιομάζας με την ιπτάμενη τέφρα Class C βελτίωσε σημαντικά την απόδοση του σκυροδέματος.
- Το δομικό σκυρόδεμα έκανε τη χρήση της τέφρας βιομάζας ή/και των μιγμάτων του να επιτύχουν θλιπτικές αντοχές έως 50MPa σε 28 ημέρες.

4.6 Στερεά Υπολείμματα Κατεργασίας Πολτού και Χαρτιού

Περισσότεροι από 4 εκατομμύρια τόνοι στερεών υπολειμμάτων πολτού και χαρτιού, από τους αρχικούς καθαριστήρες, παράγονται στην Αμερική. Ο πολτός και η λάσπη χαρτιού (ή στερεά υπολείμματα, όταν μειώνεται η περιεκτικότητά τους σε νερό) αποτελούνται από ίνες κυτταρίνης (και ξύλινα σωματίδια), άργιλο, ενώσεις τριμμένης τέφρας, χημικές ουσίες και υγρασία. Αυτήν την περίοδο, περίπου τα μισά από τα στερεά υπολείμματα τοποθετούνται στο έδαφος, το 1/4 αποφερώνεται και τα υπόλοιπα χρησιμοποιούνται με κάποιο άλλο τρόπο, όπως στην αποκατάσταση μεταλλευμάτων, για την εδαφολογική βελτίωση του καλλιεργήσιμου εδάφους ή για τη βοήθεια της κομποστοποίησης.

Εφαρμογές: Περίπου 300kg λάσπης παράγονται για κάθε τόνο χαρτιού. Οι Soroushian, Shah, και Won χρησιμοποίησαν τις ανακυκλωμένες ίνες για την παραγωγή προϊόντων τσιμέντου, λεπτού

επικαλύμματος. Τα αποτελέσματα της δοκιμής παρουσίασαν βελτίωση στην δύναμη κάμψης και την ανθεκτικότητα.

Μελέτες που αφορούν τη χρήση των μελανωμένων και πρωτογενώς καθαρισμένων υπολειμματικών στερεών έγιναν στο σκυρόδεμα. Πριν την ανάμιξη, τα υπολειμματικά στερεά τους προαναμίχθηκαν με νερό και με ρευστοποιητές για να τα αποκροκιδώσουν. Σε 28 ημέρες, η θλιπτική και εφελκυστική αντοχή και η αντοχή κάμψης του σκυροδέματος που περιέχει τα μελανωμένα υπολειμματικά στερεά, ήταν μεταξύ 45 και 75% των αντίστοιχων δυνάμεων ενός σκυροδέματος αναφοράς με 0% υπολειμματικά στερεά. Η προσθήκη των υπολειμματικών στερεών στο σκυρόδεμα μείωσε τη διείσδυση των χλωριόντων. Το σκυρόδεμα που περιέχει υπολειμματικά στερεά παρουσίασε επίσης υψηλότερη αντίσταση στα άλατα που προκαλούν ζημία κατά την πήξη και τήξη. Τα στερεά από την ανακύκλωση χαρτιού πρέπει να διασκορπιστούν κατάλληλα στο νερό, κατά προτίμηση σε καυτό νερό, πριν χρησιμοποιηθούν στην κατασκευή του σκυροδέματος.

4.7 Άλλα Προϊόντα των Μεταλλευτικών Βιομηχανιών

Οι περισσότερες εξορυκτικές και μεταλλευτικές επιχειρήσεις παράγουν απόβλητα ή παραπροϊόντα. Οι περιοχές απόθεσης αποβλήτων έχουν μειωθεί και η φορολογία για τις αποθέσεις έχει δημιουργήσει ισχυρότερη ενημέρωση και προσπάθειες ώστε να μετατραπούν τα απόβλητα σε δευτεροβάθμια προϊόντα. Η οικολογική συνειδητοποίηση και τα ισχυρότερα οικονομικά κίνητρα έχουν επιταχύνει αυτήν την διαδικασία.

Τα ημιμεταλλικά απόβλητα από την παραγωγή των οξειδίων ιλλουμινίτη και τιτανίου, έχουν χρησιμοποιηθεί ως συσσωματώματα για την παραγωγή σκυροδέματος με υψηλότερη πυκνότητα από αυτή του κανονικού. Τέτοιο σκυρόδεμα μπορεί να χρησιμοποιηθεί στους τοίχους αντιστήριξης, στα θεμέλια και στα δάπεδα με θλιπτική αντοχή που ξεπερνά τα 30 MPa. Το επικάθημα (κέικ) των φίλτρων, ένα παραπροϊόν της παραγωγής καρβιδικού ασβεστίου, έχει χρησιμοποιηθεί σαν υλικό πληρώσεως στα μίγματα σκυροδέματος για διάφορους λόγους. Το κύριο συστατικό του επικαθήματος είναι το CaCO_3 σε μέγεθος κόκκων πολύ μικρότερο από εκείνο των παραδοσιακών υλικών πληρώσεως. Είναι ένας πολύ αποτελεσματικός σταθεροποιητής για τα σκληρά μίγματα και έχει επίσης ιδιότητες αντικατάστασης τσιμέντου σε μικρές δόσεις (λιγότερο από 15% του βάρους τσιμέντου). Από το υπόλειμμα της παραγωγής κροκιδών, μια επιχείρηση παραγωγής ανυδρίτη, χρησιμοποιώντας έναν ρευστοποιητή ως διαλυτή των συσσωρευμένων κόκκων και το τσιμέντο ως ενεργοποιητή, αναπτύσσει σημαντικά υλικά αντικατάστασης τσιμέντου σε κονιάματα, κλπ. εφαρμογές.

5 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Σήμερα οι γρήγοροι ρυθμοί αστικοποίησης και οικονομικής μεγέθυνσης έχουν οδηγήσει σε αλόγιστη σπατάλη ενέργειας και φυσικών πόρων. Ως ο μεγαλύτερος καταναλωτής των φυσικών πόρων και ως σημαντικός καταναλωτής ενέργειας, η βιομηχανία τσιμέντου και σκυροδέματος είναι ένας από τους αρχικούς συντελεστές στη μη βιωσιμότητα. Εντούτοις, οι οικονομικά αποδοτικές και οικολογικές τεχνολογίες που είναι τώρα διαθέσιμες, θα επιτρέψουν την εισαγωγή των βιομηχανικών παραπροϊόντων στα συμβατικά μίγματα σκυροδέματος. Έτσι οδηγούμαστε στη βιώσιμη κατασκευή, η οποία με νέο οικολογικό χαρακτήρα, θα προσφέρει καλύτερα αποτελέσματα σε θέματα ανθεκτικότητας, οικονομικού ενδιαφέροντος αλλά και σε βελτιωμένων περιβαλλοντικών επιδόσεων. Αυτό θα συμβεί καθώς η υποκατάσταση ή η αντικατάσταση ορισμένων ρυπογόνων, κατά την παραγωγή τους, πρώτων υλών, θα μειώσει σημαντικά το περιβαλλοντικό κόστος των κατασκευών και θα κάνουν τον τομέα δόμησης φιλικότερο προς το περιβάλλον.

Η σημαντική βελτίωση στην αποδοτικότητα των πόρων στη βιομηχανία σκυροδέματος είναι δυνατή εάν, μακροπρόθεσμα, μειώσουμε το ποσοστό κατανάλωσης του σκυροδέματος με την επιμήκυνση της ζωής των κατασκευών. Επιπλέον η υποκατάσταση και η αντικατάσταση ορισμένων πρώτων υλών καθώς και η ανακύκλωση, είναι μερικές έννοιες, που μπορούν να εφαρμοστούν ικανοποιητικά στον κατασκευαστικό τομέα με σημαντικά περιβαλλοντικά ευεργετήματα.

Η χρησιμοποιημένη άμμος χυτηρίων μπορεί να αντικαταστήσει την κανονική άμμο στο σκυρόδεμα με τσιμέντο Portland. Η σκωρία υψικαμίνου, από τα χυτήρια χάλυβα και σιδήρου, μπορεί επίσης να χρησιμοποιηθεί επιτυχώς στην κατασκευή ελαφροβαρούς σκυροδέματος. Το καταναλωτικό γυαλί μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως μερική αντικατάσταση των λεπτόκοκκων προσθέτων στο κανονικό και εκτοξευμένο σκυρόδεμα. Οι τέφρες βιομάζας έχουν σημαντικές ποζολανικές ιδιότητες και είναι χαρακτηριστικά πιο δραστικές από τις φυσικές ποζολάνες, αλλά λιγότερο δραστικές από την ιπτάμενη τεφρά υψηλού ασβεστίου. Το σκυρόδεμα που περιέχει υπολειμματικά στερεά από τον πολτό χαρτιού από τις εγκαταστάσεις ανακύκλωσης χαρτιού, βελτιώνει την αντοχή στη διείδυση χλωριόντων και στην πήξη και τήξη χωρίς απώλεια αντοχών. Όλα αυτά, μαζί με το γεγονός ότι το σκυρόδεμα είναι ένα από τα ευκολότερα ανακυκλώσιμα οικοδομικά υλικά, βελτιώνει την οικολογική ισορροπία του σκυροδέματος και μπορεί να την μεταφέρει στην ομάδα των δομικών υλικών που επιβαρύνουν το περιβάλλον ελάχιστα.

Συμπερασματικά, μεγάλη έμφαση πρέπει να δοθεί στις εξής παρατηρήσεις:

1. Οι βιομηχανίες τσιμέντου και σκυροδέματος πρέπει να στοχεύσουν προς μια βιώσιμη ανάπτυξη, και να απαντήσουν πειστικά στην ποικιλία των προκλήσεων. Η μείωση της κατανάλωσης ενέργειας και των εκπομπών του CO₂, καθώς επίσης και η ανακύκλωση του σκυροδέματος είναι πολύ σημαντικά παραδείγματα.
2. Η αυξανόμενη αποδοχή της ισορροπημένης κατανάλωσης των πόρων και οι προτεραιότητες στα περιβαλλοντικά ζητήματα, δημιουργούν νέες δυνατότητες για τη βιομηχανία σκυροδέματος και συναρπαστικές προκλήσεις για την έρευνα του τσιμέντου και του σκυροδέματος.
3. Πρέπει να δοθούν κίνητρα, οικονομικά και φορολογικά, από τους πολιτικούς και νομοθετικούς φορείς στις βιομηχανίες και τους χρήστες ώστε να χρησιμοποιούν ολοένα και περισσότερο ανακυκλωμένα υλικά.
4. Οι τρέχουσες τεχνολογίες στον τομέα δόμησης πρέπει να αλλάξουν. Αυτό θα μπορέσει να γίνει εφικτό μόνο εάν εμφανιστούν μεταρρυθμίσεις στο παρόν σύστημα εκπαίδευσης και έρευνας, στους τομείς της επιστήμης και της τεχνολογίας του σκυροδέματος και των δομικών υλικών προς ένα «πρασίνισμα» ολόκληρου του κατασκευαστικού κλάδου.

6 ΑΝΑΦΟΡΕΣ

1. Βαβίζος Γ., Μερτζάνης Α., Περιβάλλον, Μελέτες Περιβαλλοντικών Επιπτώσεων, Εκδόσεις Παπασωτηρίου, Αθήνα 2003.
2. Καρβούνης Σ., Γεωργακέλλος Δ., Διαχείριση του Περιβάλλοντος, Επιχειρήσεις και Βιώσιμη Ανάπτυξη, Εκδόσεις Αθ. Σταμούλης, Αθήνα 2003.
3. Μπούρα Α., Κορωνάιος Χ., Οικονόμου Ν., Η Ανάλυση Κύκλου Ζωής (ΑΚΖ), ως εργαλείο περιβαλλοντικής διαχείρισης στα δομικά υλικά: Εφαρμογή στο σκυρόδεμα.
4. Οικονόμου Ν., Ανακυκλωμένο Σκυρόδεμα, Τμήμα Πολιτικών Μηχανικών ΑΠΘ.
5. Παπαδάκης Ε.Γ., Υπολογισμός διάρκειας ζωής κατασκευών από σκυρόδεμα και πειραματική επιβεβαίωση, Επιστημονικό Πάρκο Πατρών Α.Ε., 2006.
6. Παπαδάκης Ε.Γ., Ευσταθίου Μ.Π., Ποσοτική συγκριτική αξιολόγηση διαφόρων βιομηχανικών παραπροϊόντων ως πρόσθετα σκυροδέματος, 1^ο Συνέδριο ΕΒΙΠΑΡ, Θεσσαλονίκη 2005.
7. Badogiannis, E., V.G. Papadakis, E. Chaniotakis, and S. Tsimvilis, 2004. Exploitation of Poor Greek Kaolins: Strength Development of Metakaolin Concrete and Evaluation by means of k-value, Cement and Concrete Research, Vol. 34(6), 1035-1041.
8. Berry, E.E., and Malhotra, V.M., 1987. Fly Ash in Concrete, in: Supplementary Cementing Materials for Concrete, Ed. V.M. Malhotra, CANMET SP-86-8E ,p. 35, Ottawa.

9. Bouzoubaa, N., Zhang, M. H.: Bilodeau, A. and Mahotra, V. M., "Mechanical Properties and Durability of Concrete Made with High-Volume Fly Ash Blended Cements," Sixth CANMET/ACI/JCI Conference: Fly Ash, Silica Fume, Slag, and Natural Pozzolans in Concrete, SP-178, American Concrete Institute, Farmington Hills, Mich., 1998, pp. 575-603.
10. Connaughton, J. "Life Cycle Energy Costing," CIBSE Journal, Oct. 1990. Marsh. R., "The Energy of Building," Structural Engineer (London V. 67, No. 24,1989, p. 438.
11. Hawken, P., Lovins, E., and Lovins H., Natural Capitalism - Creating the Next Industrial Revolution, Little Brown and Co., 1999. 369 pp.
12. Industrially interesting approaches to "low-CO₂" cements, Ellis Gartner, Lafarge Laboratoire Central de Recherche, 95 Rue du Montmurier, St. Quentin Fallavier 38291, France
13. Jahren, P., "Sustainable Development of Cement and Concrete: Two Practical Examples of Typical Implication for the Future," CANMET/ACI International Symposium on Sustainable Development of the Cement and Concrete Industry, Ottawa, Canada, Oct. 21-23,1998, 198 pp.
14. Kreijger, P.C., "Ecological Properties of Building Materials." Materials and Structures, V. 20, No. 118, 1987, pp. 248-254.
15. Langley, W. S.; and Leaman, G. H., "Practical Uses for High-Volume Fly Ash Concrete," Sixth CANMET/ACI/JCI Conference: Fly Ash, Silica Fume, Slag, and Natural Pozzolans in Concrete, SP-178, American Concrete Institute, Farmington Hills, Mich., 1998, pp.545-574.
16. Malhotra, V. M, "Superplasticized Fly Ash Concrete for Structural Applications," Concrete international, V.8, No.12, Dec.1986, pp.28-31.
17. Malhotra, V. M, "Making Concrete Greener with Fly Ash," Concrete International, V. 21, No. 5, May 1999, pp. 61-66.
18. Malhotra, V. M, and Mehta, P. K, "High-Performance High-Volume Fly Ash Concrete: Materials, Mixtures Incorporating Properties, Construction Practice and Case Histories," Jan, 2002 (available from the first author).
19. Mehta, P. K., "Reducing the Environmental Impact of Concrete", Concrete International, V. 23, No. 10, Oct. 2001, pp. 61-66.
20. Mehta, P. K., "Concrete Technology of Sustainable Development", Concrete International, V. 21, No. 11, Nov. 1999, pp. 47-53.
21. Mehta, P. K., and Burrows, R. W., "Building Durable Structures in the 21st Century," Concrete International, V.23, No.3, Mar.2001, pp.57-63.
22. Mehta, P.K., "Concrete Technology at the Crossroads, Problems and Opportunities," Concrete Technology: Past, Present, and Future, SP-144, American Concrete Institute, Farmington Hills, Mich., 1993, pp.1-31.
23. Naik, T. R., et al, "Flexural Fatigue Strength Data of HVFA Concrete Systems," CBU Report 1998-07, University of Wisconsin-Milwaukee, Center for By-Products Utilization, EMS Building.
24. Naik, T. R.; Singh, S. S.; Tharaniyil, M. P.; and Wendorf, R. B., "Application of Foundry By-Product Materials in Manufacture of Concrete and Masonry Products," ACI Materials Journal, V.93, No.1, Jan.-Feb.1996, pp.41-50.
25. Naik, T.R. Singh, S.S., "Flowable Slurry Containing Foundry Sands, "Journal of Materials in Civil Engineering, ASCE, V.9, No.2,1997, pp.93-102.
26. Naik, T. R., "Tests of Wood Ash as a Potential Source for Construction Materials," CBU-1999-09, UWM Center for By-Products Utilization, University of Wisconsin-Milwaukee, Aug. 1999, 61 pp.
27. Naik, T.R. and Kraus, R.N., "Wood Ash: A New Source of Pozzolanic Material," Submitted to Concrete International, Oct. 2001, 23 pp.
28. Naik, T. R., "Use of Residual Solids from Pulp and Paper Mills for Enhancing Strength and Durability of Ready-Mixed Concrete," CBU-2002-03, UWM Center for By-Products Utilization, University of Wisconsin-Milwaukee, Jan. 2002, 67 pp.
29. National Council for Air and Stream Improvement, Inc. (NCASI), "Alternative Management of Pulp and Paper Industry Solid Wastes," Technical Bulletin No. 655, NCASI, New York, N.Y., Nov. 1993.
30. Papadakis, V.G., 1999. Experimental Investigation and Theoretical Modeling of Silica Fume Activity in Concrete, Cement and Concrete Research, Vol. 29, p.79.
31. Papadakis V.G., 2000. Effect of supplementary cementing materials on concrete resistance against carbonation and chloride ingress, Cement and Concrete Research, Vol. 30(2), 291.
32. Papadakis, V.G. and S. Tsimas, 2002. Supplementary Cementing Materials in Concrete - Part I: Efficiency and Design, Cement and Concrete Research, Vol. 32(10), 1525-1532.
33. Shalini Anand, Prem Vrat, R.P. Dahiya, Application of a system dynamics approach for assessment and mitigation of CO₂ emissions from the cement industry
34. Soroushian, P., Shah, S. P., and Won, J. P., "Optimization of Waste Paper Fiber-Cement Composites," ACI Materials Journal, V.92, No.1, Jan.-Feb.1995, pp.82-92.

Κοινωνικοοικονομοτεχνικές πλευρές της αξιοποίησης των παραπροϊόντων της ΔΕΗ

Z. Ρίζου, Δ. Σιδηρόπουλος

Αναπτυξιακή Φλώρινας (ΑΝΦΛΩ)

Λέξεις κλειδιά: ιπτάμενη τέφρα, γύψος, απορριπτόμενη θερμότητα, όφελος, απασχόληση, επιπτώσεις

ΠΕΡΙΛΗΨΗ: Κάθε χρόνο εκατομμύρια τόνοι ιπτάμενης τέφρας και γύψου, εκατομμύρια κυβικά μέτρα νερού σε ατμό και εκατομμύρια μεγαβατώρες (MWh) σε απορριπτόμενη θερμότητα απελευθερώνονται στην ευρύτερη περιοχή του Νομού Φλώρινας από τη ΔΕΗ μέσω των καμινάδων, των πύργων ψύξης και άλλων μηχανισμών και μηχανημάτων. Σύμφωνα με το ΦΕΚ 551B' 18-04-2007 (έγκριση Εθνικής Τεχνικής Προδιαγραφής «ΕΛΛΗΝΙΚΕΣ ΙΠΤΑΜΕΝΕΣ ΤΕΦΡΕΣ») το ζήτημα της αξιοποίησης της ιπτάμενης τέφρας έχει λυθεί τεχνικά. Στην πραγματικότητα όμως χάνονται εκατομμύρια ευρώ καθώς είμαστε μια από τις τελευταίες χώρες στον κόσμο στην αξιοποίηση των παραπροϊόντων της παραγόμενης ενέργειας. Λαμβανομένου υπόψη ότι τα ετήσια κέρδη από την αξιοποίηση των παραπροϊόντων θα είναι μικρότερα του 1 % του ετησίου κύκλου εργασιών της ΔΕΗ γίνεται κατανοητή η ολιγωρία της ΔΕΗ στο ανωτέρω ζήτημα με τις όποιες αρνητικές συνέπειες για την οικονομία της τοπικής κοινωνίας και της χώρας μας γενικότερα.

Social-economical-technical aspects of exploitation of DEI by-products

Z. Rizou, D. Sidiropoulos

ANFLO Development Agency (ANFLO)

Key words: fly ash, gypsum, wasted heat, profit, employment, consequences

ABSTRACT: Millions of tones of fly ash and gypsum, millions cubic meters of water in steam and millions of MWh of wasted heat are being released, in the wider area of Florina prefecture, from DEI through the chimneys, the cooling towers and through some other mechanisms. According to FEK 551B' 18-04-2007 (approval of National Technical Specification "GREEK FLY ASHES" the issue of fly ash exploitation has technically been solved. In reality though, millions of euros are wasted as we are at the bottom of the listed countries regarding the exploitation of by-products of the produced energy. Having in mind that the annual average profit arising from the exploitation of by-products will be lower than 1 % of the annual average income of DEI, it is obvious why DEI is not showing enough interest on the above, with all the negative consequences for local and national economy.

Διαδικασία παραγωγής ηλεκτρικού ρεύματος από τη ΔΕΗ Α.Ε.

Στην περιοχή της Δυτικής Μακεδονίας και πιο συγκεκριμένα στους νομούς Φλώρινας και Κοζάνης, τα προηγούμενα χρόνια, παράγονταν το 70% του ηλεκτρικού ρεύματος που παραγόταν σε όλη τη χώρα. Η διαδικασία παραγωγής, με πολύ απλή περιγραφή, είναι η εξής: Τα ορυχεία που τροφοδοτούν τις μονάδες της ΔΕΗ είναι επιφανειακά. Με τη χρήση ντιζελοκίνητων και ηλεκτροκίνητων τεράστιων σκαπτικών μηχανημάτων και φορητών ή ταινιόδρομων μετακινείται η φυτική γη (η οποία αποθηκεύεται χωριστά με στόχο την επαναχρησιμοποίησή της) και τα στείρα (τα άγονα εδάφη που βρίσκονται πάνω ή ανάμεσα στα στρώματα λιγνίτη) και έτσι αποκαλύπτεται ο λιγνίτης. Με τη χρήση αντίστοιχων μηχανημάτων ο λιγνίτης μεταφέρεται στις αυλές λιγνίτη των ΑΗΣ (ατμοηλεκτρικών σταθμών) και από εκεί με ταινιόδρομους μεταφέρεται μέσα στους ΑΗΣ όπου κονιοποιείται και καίγεται μέσα σε τεράστιους λέβητες. Αποτέλεσμα αυτού είναι η παραγωγή μεγάλων ποσοτήτων υπέρθερμου ατμού ο οποίος περιστρέφει τον στρόβιλο ο οποίος με τη σειρά του παράγει ηλεκτρικό ρεύμα. Μέσα από αυτή τη διαδικασία παράγεται η μεγαλύτερη ποσότητα ηλεκτρικού ρεύματος στην Ελλάδα.

Οι υπόλοιπες ποσότητες ηλεκτρικού ρεύματος παράγονται σε ΑΗΣ που χρησιμοποιούν φυσικό αέριο ή σε υδροηλεκτρικούς σταθμούς που αξιοποιούν τη δυναμική ενέργεια των ποταμών. Ελάχιστες ποσότητες ηλεκτρικού ρεύματος παράγονται από ανανεώσιμες πηγές ενέργειας (π.χ. τον άνεμο ή τον ήλιο) ή από μικρές γεννήτριες που χρησιμοποιούν πετρέλαιο ή βενζίνη. Εκτός από ηλεκτρικό ρεύμα η διαδικασία αυτή παράγει και διάφορα παραπροϊόντα τα σημαντικότερα από τα οποία είναι:

- A) Ιπτάμενη τέφρα
- B) Γύψος
- Γ) Απορριπτόμενη θερμότητα

Σημερινή κατάσταση διαχείρισης

Η σημερινή κατάσταση διαχείρισης των παραπροϊόντων έχει επιβαρύνει σημαντικά το περιβάλλον και το κλίμα της περιοχής. Οι ελάχιστες πρωτοβουλίες που πάρθηκαν προς όφελος του περιβάλλοντος ήταν χαμηλού κόστους και ξεκίνησαν από επίμονους και εύστροφους υπάλληλους της όπως ο μεταλλειολόγος μηχανικός Γιάννης Ρούσης ο οποίος εφάρμοσε έναν πρωτότυπο τρόπο φύτευσης ακακίας και έτσι πρασίνισε ένα τμήμα των ορυχείων.

Τα ορυχεία στην Εορδαία σχηματίζουν δύο τεράστιους λάκκους επιφάνειας δεκάδων χιλιάδων στρεμμάτων. Υπολογίζεται ότι για την αποκατάσταση όλης της έκτασης που χρησιμοποιείται από τη ΔΕΗ Α.Ε. (πάνω από τριακόσιες χιλιάδες στρέμματα μόνο στην Εορδαία) απαιτείται τετραπλάσιο ποσό από το προβλεπόμενο για περιβαλλοντικές δράσεις στο ΕΣΠΑ. Αν η διαχείριση του περιβάλλοντος γίνονταν με ένα σοβαρά μελετημένο σχέδιο το οποίο τηρούνταν δεν θα υπήρχε η σημερινή κατάσταση. Υπάρχει η μελέτη της RHEINBRAUN-ENGINEERING που έγινε στα 1995 και η οποία προέβλεπε την ανάπλαση των εξοφλημένων ορυχείων και τη δημιουργία λιμνών, δασών και καλλιεργήσιμης γης σε συγκεκριμένες περιοχές αλλά στην πράξη δεν εφαρμόστηκε. Αν εφαρμοζόταν η πρόταση της RHEINBRAUN-ENGINEERING θα έβρισκαν απασχόληση πολλοί εργαζόμενοι και μπορεί να ξοδεύονταν κάποια χρήματα αλλά η ΔΕΗ Α.Ε. θα είχε σήμερα λιγότερα προβλήματα.

Η ιπτάμενη τέφρα μεταφέρεται στα εξοφλημένα ορυχεία και αποτίθεται ανάμεσα στα στείρα εδάφη. Θεωρητικά όταν ολοκληρωθεί το ανάγλυφο μιας περιοχής η τελευταία στρώση απόθεσης γίνεται με χώμα και η τελική επικάλυψη με φυτική γη. Η γύψος αποτίθεται μαζί με τα στείρα και την ιπτάμενη τέφρα με την ίδια διαδικασία.

Η απορριπτόμενη θερμότητα διατίθεται στην ατμόσφαιρα μέσα από τις καμινάδες (με τα καυσαέρια) ή τους πύργους ψύξης (με τους χιλιάδες τόνους ατμού που απελευθερώνονται καθημερινά).

Έχει δημιουργηθεί έτσι αρνητικό κλίμα για τη ΔΕΗ Α.Ε. και τις επενδύσεις της πανελλαδικά. Δεν είναι τυχαίο ότι στη διάρκεια του 2008 δε βρέθηκε κανένας φορέας σύμφωνος με τον τόπο εγκατάστασης των νέων ΑΗΣ της ΔΕΗ Α.Ε. Είναι αξιοσημείωτη η περίπτωση της αξιοποίησης των

λιγνιτών της Δράμας επί της οποίας οι κάτοικοι της περιοχής απάντησαν «Δεν θα γίνουμε Πτολεμαΐδα». Ας εξετάσουμε συνοπτικά μερικές πλευρές του ζητήματος.

Υπάρχει δυνατότητα αξιοποίησης των παραπροϊόντων της ΔΕΗ;

Η ερώτηση έχει απαντηθεί θετικά και για τα τρία παραπροϊόντα που εξετάζουμε:

Πιο συγκεκριμένα:

A) Ιπτάμενη τέφρα

Είναι το κυριότερο στερεό κατάλοιπο από την καύση λιγνίτη. Έχει υδραυλικές και ποζολανικές ιδιότητες (ανάλογα με τη σύνθεσή της). Οι ποζολάνες έχουν χρησιμοποιηθεί πριν από 2000 χρόνια σε ένα πολύ σημαντικό έργο, το Κολοσσαίο. Η ιπτάμενη τέφρα έχει ήδη χρησιμοποιηθεί και στην Ελλάδα. Η κατασκευή του φράγματος του Υδροηλεκτρικού Σταθμού Πλατανόβρυσης στη Δράμα συνιστά στην πρώτη αξιόλογη εφαρμογή της με απευθείας χρήση ιπτάμενης τέφρας. Το υδροηλεκτρικό φράγμα της Πλατανόβρυσης είναι το πρώτο τέτοιου τύπου στην Ελλάδα (RCC, Roller Compacted Concrete) και το δεύτερο σε ύψος στη Ευρώπη (95 μέτρα) δεδομένου ότι «για την πραγματοποίησή του χρησιμοποιήθηκαν 135.000 τόνοι ιπτάμενης τέφρας σε ποσοστό 80% στο μίγμα της κονιάς».

Υπάρχουν πολλοί τρόποι αξιοποίησης της ιπτάμενης τέφρας οι σημαντικότεροι των οποίων είναι:

1) Υποκατάσταση του τσιμέντου Portland σε:

- άοπλα σκυροδέματα
- κατασκευή τσιμεντοπροϊόντων (κυβόλιθοι, πλάκες πεζοδρομίων, κράσπεδα, τσιμεντοσωλήνες, πάσσαλοι, αποστάτες οπλισμού κλπ)
- κατασκευή στοιχείων από άοπλο ή ελαφρά οπλισμένο σκυρόδεμα (στηθαία ασφαλείας New Jersey, τριγωνικές τάφροι, δομικά τυποποιημένα στοιχεία κλπ)
- φράγματα από σκυρόδεμα με την τεχνολογία RCC (κυλινδρούμενο σκυρόδεμα)
- άκαμπτα οδοστρώματα
- αυτοσυμπυκνούμενο σκυρόδεμα
- επένδυση σηράγγων
- τσιμεντενέσεις
- παραγωγή έτοιμων κονιαμάτων
- κατασκευή χρηστικών αντικειμένων (γλάστρες, ζαρντινιέρες κλπ)

Η αντικατάσταση ενός μέρους τσιμέντου Portland από επεξεργασμένη και αλεσμένη ιπτάμενη τέφρα:

- καθυστερεί την ενυδάτωση με αποτέλεσμα να πέφτει η θερμοκρασία ενυδάτωσης και ως εκ τούτου μειώνει τις θερμικές ρωγμές
- βελτιώνει την εργασιμότητα του σκυροδέματος
- καθιστά το μείγμα ομοιογενές και ως εκ τούτου μειώνει το διαχωρισμό
- βελτιώνει την επιφάνεια του σκυροδέματος
- συμβάλει στην αύξηση της μακροπρόθεσμης αντοχής του σκυροδέματος

2) Κατεργασία και σταθεροποίηση εδαφών

3) Παραγωγή συνθετικών ζεόλιθων

4) Υλικό οδοποιίας (για την κατασκευή επιχωμάτων, για την κατασκευή υπόβασης ή και βάσης οδοστρώματος, σαν συστατικό του ασφαλτοσκυροδέματος)

5) Κατασκευή γεωπολυμερών υλικών

6) Κατασκευή τούβλων

7) Απορρόφηση τοξικών στοιχείων στις εγκαταστάσεις διαχείρισης αποβλήτων

Τεχνικά το ζήτημα της αξιοποίησης της ιπτάμενης τέφρας έχει λυθεί. Με την υπουργική απόφαση ΔΠΠΑΔ/οικ. 281/Φ200 (ΦΕΚ 551 Β/18-4-2007) έχει ανοίξει ο δρόμος της αξιοποίησής της.

Απομένει να δημιουργηθεί ένας φορέας που θα επενδύσει στον συγκεκριμένο τομέα εξασφαλίζοντας:

- κέρδος
- αποκατάσταση του ήδη επιβαρημένου περιβάλλοντος
- φθηνότερες κατασκευές
- δημιουργία θέσεων εργασίας
- εξορθολογισμό του κλάδου των κατασκευών

Επειδή ο μεγαλύτερος πελάτης της επένδυσης θα είναι το δημόσιο (κυβέρνηση, ΟΤΑ, Ν.Α. κλπ) και επειδή έχει τον ακόλουθο ειδικό ρόλο:

- είναι μεγάλος καταναλωτής τσιμέντου
- έχει θεσμική ευθύνη για το περιβάλλον
- ενδιαφέρεται για την οικονομική κατάσταση των κατοίκων
- έχει οργανωμένες τεχνικές υπηρεσίες: και άρα δυνατότητα σύνταξης των απαιτούμενων μελετών, ελέγχου της εφαρμογής της νομοθεσίας κλπ

εκτιμούμε ότι θα πρέπει στον φορέα που θα δημιουργηθεί να συμμετέχουν (εφόσον επιθυμούν) και οι:

- Ν.Α. Φλώρινας
- Ν.Α. Κοζάνης
- οι ενεργειακοί Δήμοι των νομών Φλώρινας και Κοζάνης
- Δ.Ε.Η. Α.Ε.

Είχαν γίνει επαφές με τοπικές και μεγαλύτερης εμβέλειας επιχειρήσεις οι οποίες εκδήλωσαν το ενδιαφέρον τους να συνεργαστούν στην αξιοποίηση της ιπτάμενης τέφρας. Για να προχωρήσει όμως η υπόθεση της αξιοποίησης της ιπτάμενης τέφρας πρέπει να γίνει προσωπική υπόθεση των κατοίκων της Δυτικής Μακεδονίας και όλης της χώρας. Να δημιουργηθεί κίνημα αξιοποίησης της ιπτάμενης τέφρας. Η τοπική αυτοδιοίκηση πρώτου και δεύτερου βαθμού έχει κάθε λόγο να είναι ο υποκινητής αυτού του κινήματος: είναι εν δυνάμει βασικός καταναλωτής της επεξεργασμένης και αλεσμένης τέφρας, μπορεί να συντάξει τις απαιτούμενες μελέτες, θα έχει σοβαρό οικονομικό όφελος από την αξιοποίηση της ιπτάμενης τέφρας και ενδιαφέρεται να δημιουργηθούν στην περιοχή οι θέσεις εργασίας που θα φέρει η αξιοποίηση της ιπτάμενης τέφρας. Η ΑΝΦΛΩ για να μπορέσει να εξειδικεύσει τις προτάσεις αξιοποίησης της ιπτάμενης τέφρας προτίθεται να κάνει μία έρευνα μεταξύ των Ο.Τ.Α. Α και Β βαθμού για τα έργα που σχεδιάζουν για τα επόμενα χρόνια και τις ποσότητες επεξεργασμένης ιπτάμενης τέφρας που θα χρειαστούν.

Η αύξηση του ποσοστού της αξιοποιούμενης ιπτάμενης τέφρας από περίπου 10 % που είναι σήμερα σε 35-40 % (που είναι τεχνικά εφικτό) θα έχει τις ακόλουθες συνέπειες.

1. Δημιουργία θέσεων απασχόλησης.
2. Δημιουργία αντικειμένου έρευνας και απασχόλησης των αποφοίτων των:
 - ΤΕΙ Δυτικής Μακεδονίας, Τμήμα Βιομηχανικού Σχεδιασμού
 - Πανεπιστημίου Δυτικής Μακεδονίας
 - Πανεπιστημίου Θεσσαλονίκης, Σχολή Πολιτικών Μηχανικών.
3. Εξοικονόμηση σημαντικών ποσών από τα έργα που θα εκτελεστούν.
4. Σημαντικά κέρδη για τη Δ.Ε.Η. Α.Ε. από την πώληση της ιπτάμενης τέφρας και από το γεγονός ότι δεν θα ξοδέψει χρήματα για την διάθεση της ιπτάμενης τέφρας στα ορυχεία.
5. Η υποκατάσταση του τσιμέντου από την ιπτάμενη τέφρα οδηγεί σε σημαντική εξοικονόμηση καυσίμων, βελτίωση του περιβάλλοντος και πιθανά ανοίγει τον δρόμο έτσι ώστε να κερδίσει η ΔΕΗ Α.Ε. σημαντικά ποσά από τον φόρο του διοξειδίου του άνθρακα.

6. Η υποκατάσταση αδρανών υλικών οδοποιίας και άλλων πρώτων υλών και κυρίως ασβεστόλιθου οδηγεί με τη σειρά της σε μείωση των εκπομπών CO₂, παράμετρο ιδιαίτερα επίκαιρη την τρέχουσα περίοδο για τη ρύπανση του περιβάλλοντος.

B) Γύψος

Δημιουργείται στη μονάδα αποθείωσης καπναερίων του ΑΗΣ Μελίτης σε ποσότητες περίπου 300.000 τόνων το χρόνο. Μπορεί να χρησιμοποιηθεί στην παραγωγή προϊόντων όπως οι γυψοσανίδες καθώς και για τη διόρθωση της οξύτητας των εδαφών. Το πόσο σημαντικό είναι το ζήτημα της αξιοποίησης της γύψου φαίνεται και από το ότι μια μεγάλη Γερμανική εταιρεία γυψοπροϊόντων βρίσκεται ήδη σε διαπραγμάτευση με τη Δ.Ε.Η. Α.Ε.

Γ) Απορριπτόμενη θερμότητα

Η θερμότητα διαχέεται στο περιβάλλον κυρίως με τα καυσαέρια (περίπου το 15 % της θερμότητας προέρχεται από την καύση του λιγνίτη) και με τους ατμούς των πύργων ψύξης (περίπου το 50 % της θερμότητας προέρχεται από την καύση του λιγνίτη). Λαμβάνοντας υπόψη ότι η εγκατεστημένη ισχύς των μονάδων της ΔΕΗ Α.Ε. στη Δυτική Μακεδονία είναι περίπου 5.000 MW και η απόδοσή τους είναι στην καλύτερη περίπτωση ίση με 30 % είναι προφανές ότι το 70 % της παραγόμενης ενέργειας από την καύση του λιγνίτη (το ισοδύναμο των περίπου 12.000 μεγαβάτ) διατίθεται σαν θερμότητα (με μορφή χιλιάδων τόνων καυσαερίων και ατμού) στην ατμόσφαιρα επηρεάζοντας το κλίμα της περιοχής και όχι μόνο. Αν αξιοποιούνταν το 7 % της απορριπτόμενης θερμότητας (ισοδύναμη ισχύς περίπου 850 MW) θα μπορούσε να:

- α) είχε γλιτώσει η ΔΕΗ Α.Ε. από τα έξοδα κατασκευής και λειτουργίας 2 μονάδων ισχύος πάνω από 400 μεγαβάτ (MW) η κάθε μία,
- β) είχε γλιτώσει η περιοχή από την επιβάρυνση κατασκευής και λειτουργίας 2 μονάδων ισχύος πάνω από 400 μεγαβάτ (MW) η κάθε μία
- γ) είχε ανεβεί ο συντελεστής απόδοσης των μονάδων της ΔΕΗ Α.Ε. στην περιοχή στο 47% (κάτι που θεωρείται σήμερα εξωπραγματικό)
- δ) κέρδιζε η ΔΕΗ Α.Ε. πολύ σημαντικά ποσά από τον φόρο διοξειδίου του άνθρακα (σύμφωνα με τον νέο συντελεστή απόδοσης).

Οι δυνατές εφαρμογές της απορριπτόμενης θερμότητας είναι:

1) Παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας από τα καυσαέρια. Υπάρχει σύγχρονη τεχνολογία η οποία αναπτύσσεται και η οποία μπορεί να δώσει επιπλέον ηλεκτρικό ρεύμα ίση με το 12 % της εγκατεστημένης ισχύος. Σύμφωνα με στοιχεία της βιβλιογραφίας απαιτείται επένδυση περίπου 430 εκατομμυρίων ευρώ στους ΑΗΣ Αγίου Δημητρίου, Καρδιάς, Αμυνταίου-Φιλώτα και Μελίτης για να δημιουργηθεί σύστημα παραγωγής ηλεκτρικού ρεύματος ισοδύναμης εγκατεστημένης ισχύος 540 μεγαβάτ (MW) η οποία θα αποδίδει, χωρίς κατανάλωση καυσίμου (μόνο με την αξιοποίηση της θερμότητας των καυσαερίων).

2) Βιομηχανική θερμότητα. Μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε διαδικασίες ξήρανσης, στεγνώματος και σε άλλες διαδικασίες παραγωγής αυτούσια ή με την υποστήριξη αντλιών θερμότητας.

3) Θερμοκήπια. Μια βιομηχανία εγκατεστημένη στη Θεσσαλονίκη έχει τη σχετική τεχνογνωσία κατασκευής θερμοκηπίων με χρήση του ίδιου του νερού από τους πύργους ψύξης (θερμοκρασίας 37 με 40°C) την οποία έχει ήδη εφαρμόσει στην Ουγγαρία και αλλού.

4) Υδροπονικές καλλιέργειες. Το γεγονός ότι υπάρχει άφθονο ζεστό νερό σημαίνει ότι μπορούν να αναπτυχθούν καλλιέργειες λαχανικών, λουλουδιών κλπ μέσα στο νερό (χωρίς χώμα για υπόστρωμα). Αυτός ο τρόπος καλλιέργειας είναι πιο εύκολος, πιο αποδοτικός και με χρήση σύγχρονων διαδικασιών μπορεί να αποδώσει πολλαπλάσια παραγωγή από ότι στο

έδαφος. Υπάρχει ανακοίνωση μιας ισραηλινής εταιρείας που ισχυρίζεται ότι πέτυχε απόδοση μαρουλιού 36 φορές περισσότερο από ότι σε χωράφι.

5)Καλλιέργεια σπιρουλίνας. Η σπιρουλίνα ανήκει στην κατηγορία των βρώσιμων φυκιών, δηλαδή αυτών που υπάρχει η δυνατότητα να καλλιεργηθούν και να καταναλωθούν ως τροφή από τον άνθρωπο. Πρόκειται για ένα μικροσκοπικό φύκι του γλυκού νερού, με χαρακτηριστικό κυανοπράσινο χρώμα. Η σπιρουλίνα αναπτύσσεται σχετικά εύκολα μέσα στο υδάτινο στοιχείο, τόσο στο γλυκό νερό υποτροπικών περιοχών (π.χ. σε φυσικές λίμνες, ζεστές και υψηλής αλκαλικότητας) όσο και στο θαλασσίνο. Εντούτοις, ο πιο διαδεδομένος τρόπος παραγωγής της είναι η υδατοκαλλιέργεια σε πολύ καθαρές δεξαμενές, κάτω από ειδικές περιβαλλοντικές συνθήκες. Η παραγωγή της γίνεται με σύγχρονες τεχνολογικές μεθόδους, αλλά με απόλυτα φυσικούς τρόπους, χωρίς να χρησιμοποιούνται λιπάσματα, εντομοκτόνα, συντηρητικά ή γενετικά τροποποιημένοι οργανισμοί. Στη συνέχεια η σπιρουλίνα θερίζεται, ξηραίνεται ή υγροποιείται, τυποποιείται σε διάφορες μορφές (ταμπλέτες, κάψουλες, σκόνη, νιφάδες ή υγρό σιρόπι), συσκευάζεται και διατίθεται στο εμπόριο. Πιο σπάνια, προστίθεται ως συστατικό σε άλλες τροφές, κυρίως σε ζυμαρικά νιόκι, σάλτσες και αρτοσκευάσματα. Μέση θρεπτική σύσταση (ανά 100g):

- Θερμίδες 290
- Πρωτεΐνες 57,4 g
- Λιπαρά 7,7 g
- Υδατάνθρακες 23,9 g
- Φυτικές ίνες 3,6 g

Η σπιρουλίνα, όπως έχει αποδειχτεί, βοηθάει στην πέψη και προωθεί τις εντερικές λειτουργίες, αυξάνοντας συγχρόνως την απορρόφηση των θρεπτικών ουσιών των υπόλοιπων τροφών. Ενισχύει επίσης με ποικίλα ωφέλιμα συστατικά τον ανθρώπινο οργανισμό και υπό αυτό το πρίσμα συμβάλλει στην πρόληψη και αντιμετώπιση διαφόρων διατροφικών ελλείψεων και επομένως στη θρέψη και τη διατήρηση του οργανισμού μας σε καλή λειτουργική κατάσταση.

*Περιέχει περισσότερα από 100 ωφέλιμα θρεπτικά στοιχεία, απολύτως αναγκαία για τον ανθρώπινο οργανισμό.

*Είναι η πλουσιότερη φυτική πηγή πρωτεϊνών.

*Έχει όλα τα απαραίτητα αμινοξέα που πρέπει να λαμβάνουμε καθημερινά μέσω των τροφών.

*Διαθέτει την υψηλότερη περιεκτικότητα σε σίδηρο από όλες τις φυτικές τροφές.

*Αποτελεί πηγή Β12, βιταμίνης που υπάρχει μόνο στις ζωικές τροφές και συνήθως παρατηρείται έλλειψή της στους αποκλειστικά χορτοφάγους.

*Περιέχει πολλά διαφορετικά φυτοθρεπτικά, τα περισσότερα με αποδεδειγμένες αντιοξειδωτικές ιδιότητες.

*Είναι πλούσια σε γ-λινολεϊκό οξύ, το οποίο χρησιμοποιείται από τον οργανισμό για την παραγωγή της προσταγλανδίνης Ε1, που παίζει σημαντικό ρόλο στη ρύθμιση του ανοσοποιητικού συστήματος.

Οι περιοχές κοντά στους ΑΗΣ είναι ιδανικές για την καλλιέργεια σπιρουλίνας γιατί έχουν σε τεράστιες ποσότητες αυτά ακριβώς που χρειάζεται το συγκεκριμένο φύκι για καλλιέργεια όπως: νερό στην ιδανική θερμοκρασία που χρειάζεται η σπιρουλίνα (35 βαθμούς Κελσίου), διοξείδιο του άνθρακα και ήλιο.

6)Αναπυχή-Υγεία. Με βάση το νερό που φθάνει στους πύργους ψύξης μπορούν να δημιουργηθούν δεξαμενές με νερό θερμοκρασίας 33-37°C που μπορούν να χρησιμοποιηθούν για διασκέδαση ή λουτροθεραπεία.

Είναι προφανές ότι αυτή η χρήση της απορριπτόμενης θερμότητας θα αλλάξει την όψη της περιοχής, θα δημιουργήσει πολλές θέσεις απασχόλησης και θα ανοίξει το δρόμο για να κερδίσει η ΔΕΗ Α.Ε. σημαντικά ποσά από τον φόρο διοξειδίου του άνθρακα. Όλες αυτές οι δυνατότητες αξιοποίησης των παραπροϊόντων της ΔΕΗ Α.Ε. μπορούν να υλοποιηθούν χωρίς σχεδόν καμία παρέμβαση στη διαδικασία παραγωγής. Τα παραπάνω είναι δυνατότητες οι οποίες για να υλοποιηθούν θα πρέπει να μελετηθούν σοβαρά, λεπτομερειακά και σε βάθος όλες οι πτυχές του ζητήματος μερικές από τις οποίες είναι:

1) ΟΙΚΟΝΟΜΙΚΗ ΠΤΥΧΗ

- Εξωτερικό κόστος για τη ΔΕΗ Α.Ε.
- Εξωτερικό όφελος για τη ΔΕΗ Α.Ε.
- Νέες θέσεις απασχόλησης
- Αναβάθμιση της υπάρχουσας απασχόλησης
- Κόστος δημιουργίας βιομηχανιών αξιοποίησης
- Δημιουργία αγοράς
- Δυνατότητα δημιουργίας Παραγωγικών Συνεταιρισμών
- Εκτίμηση σκοπιμότητας για τη δημιουργία επιμέρους μονάδων
- Νέες αγορές-Εξαγωγές
- Επιλογή μείγματος προϊόντων παραγωγής

2) ΤΕΧΝΙΚΗ ΠΤΥΧΗ

- Ανάπτυξη τεχνογνωσίας
- Διάχυση τεχνολογίας και τεχνογνωσίας
- Βιομηχανοποίηση της κατασκευής
- Σχεδιασμός νέων προϊόντων
- Βελτίωση ιδιοτήτων προϊόντων που κυκλοφορούν
- Υποκατάσταση προϊόντων που κυκλοφορούν
- Αειφόρος ανάπτυξη

3) ΚΟΙΝΩΝΙΚΗ ΠΤΥΧΗ

- Εκπαίδευση-κατάρτιση
- Εκπαίδευση κατασκευαστών
- Εκπαίδευση Τελικών χρηστών
- Εκπαίδευση Παραπέρα μεταποιητών
- Ενεργοποίηση των μαθητών μέσα από την ευέλικτη ζώνη και τα μαθήματα Τεχνολογίας-Οικιακής οικονομίας και Εικαστικών και μέσα από διαγωνισμούς.
- Ενημέρωση ενδιαφερομένων με ημερίδες, σεμινάρια, έντυπο υλικό, παιχνίδια ρόλων κλπ.
- Ευθύνη απέναντι στο περιβάλλον
- Ευθύνη απέναντι στους κατοίκους
- Ευθύνη απέναντι στους εργαζόμενους
- Νομικές πλευρές
- Η αξία της συνεργασίας

4) ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΗ ΠΤΥΧΗ

- Εξοικονόμηση πρώτων υλών
- Εξοικονόμηση ενέργειας
- Νέες εφαρμογές υλικών
- Υποκατάσταση υλικών περιορισμένης διαθεσιμότητας ή σπάνιων ή ενεργοβόρων
- Αξιοποίηση παραπροϊόντων και αειφορία

Επίσης πρέπει να αναρωτηθούμε: Γιατί δεν ενδιαφέρεται επιχειρηματικά η ΔΕΗ Α.Ε. για την αξιοποίηση των παραπροϊόντων των ΑΗΣ; Σύμφωνα με πρόχειρες εκτιμήσεις και κατά προσέγγιση στοιχεία, τα μεικτά κέρδη από αυτή τη δραστηριότητα θα είναι:

Α) Αποκατάσταση και αξιοποίηση του περιβάλλοντος κυρίως στις περιοχές των ορυχείων. Είναι πολύ δύσκολο να προκύψουν οικονομικά κέρδη για τη ΔΕΗ Α.Ε. σαν κάτοχο της γης. Τα κέρδη θα είναι κυρίως περιβαλλοντικά, αισθητικά (βελτίωση της εικόνας της εταιρείας). Γι' αυτό και θεωρούμε ότι τα οικονομικά κέρδη από αυτή τη δραστηριότητα θα είναι μακροπρόθεσμα.

Β) Ιπτάμενη τέφρα. Με βάση προκαταρκτικές μελέτες και πρόχειρες εκτιμήσεις, μπορούν να αξιοποιηθούν 2,5 με 3 εκατομμύρια τόνοι τέφρας τα οποία αν πουληθούν από τη ΔΕΗ Α.Ε., σύμφωνα με όσα γνωρίζουμε, θα της αποφέρουν 1,25 – 1,5 εκατομμύρια ευρώ από την πώληση και κέρδος 3,75-4,5 εκατομμύρια ευρώ από τη μη μεταφορά, διάθεση και επικάλυψή της στα ορυχεία.

Γ) Απορριπτόμενη θερμότητα. Και στην περίπτωση αυτή τα πιο εντυπωσιακά οφέλη είναι έμμεσα (εξοικονόμηση λιγνίτη, ανάπτυξη του γεωργικού τομέα, βελτίωση της εικόνας της ΔΕΗ Α.Ε. και πιθανή εξοικονόμηση χρημάτων από τον φόρο διοξειδίου του άνθρακα).

Δοθέντος του γεγονότος ότι οι πωλήσεις της ΔΕΗ Α.Ε. το 2008 ήταν πάνω από 5,8 δισεκατομμύρια ευρώ είναι προφανές ότι το να ασχοληθεί με υποθέσεις που θα της αποφέρουν καθαρά κέρδη λιγότερο από 1 % δεν είναι τόσο σημαντικό. Εμείς όμως που μένουμε στην περιοχή, υφιστάμεθα όλες τις συνέπειες και βλέπουμε τις δυνατότητες, θεωρούμε ότι πρέπει να επιμένουμε. Γιατί όπως λέει και ο Brecht «Από τότε που αποφασίσαμε / Να στηριχτούμε επιτέλους στις δικές μας δυνάμεις / Και να οικοδομήσουμε μια όμορφη ζωή / Ο αγώνας και ο μόχθος δε μας χάλασαν το κέφι». Συνοπτικά, τα βήματα για την αξιοποίηση των παραπροϊόντων της ΔΕΗ Α.Ε. πρέπει να είναι τα ακόλουθα:

- 1) Ενημέρωση της κοινωνίας (για τις δυνατότητες χρήσης, τις τεχνικές δυνατότητες αξιοποίησης και τα οικονομικά οφέλη).
- 2) Διαβούλευση (με τοπικούς φορείς, τοπικές εταιρείες, τους εργαζόμενους στην περιοχή, κεντρικούς φορείς και μεγάλες εταιρείες) με στόχο την πλήρη διερεύνηση των δυνατοτήτων αξιοποίησης των παραπροϊόντων και της συμμετοχής τους στην προσπάθεια αξιοποίησης των παραπροϊόντων).
- 3) Σύνταξη προκαταρκτικών εκτιμήσεων (για την εξέταση της δυνατότητας αξιοποίησης των παραπροϊόντων, καταρχήν εκτίμησης των οικονομικών στοιχείων και εξέτασης της δυνατότητας συμμετοχών στην προσπάθεια αξιοποίησης των παραπροϊόντων).
- 4) Ιεράρχηση των ενεργειών, σύνταξη των οριστικών μελετών, υλοποίηση του σχεδίου).

Συμπεράσματα

Η περιοχή της Δυτικής Μακεδονίας είναι η βασική περιοχή παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας με καύση λιγνίτη. Εκτός από ηλεκτρικό ρεύμα αυτή η διαδικασία παράγει και διάφορα παραπροϊόντα τα σημαντικότερα από τα οποία είναι:

Α) Ιπτάμενη τέφρα

Β) Γύψος

Γ) Απορριπτόμενη θερμότητα

Μέχρι σήμερα η ΔΕΗ Α.Ε. έχει κάνει ελάχιστα βήματα για την αξιοποίηση των παραπροϊόντων της και κατ' επέκταση για την προστασία του περιβάλλοντος, των κατοίκων της περιοχής και των εργαζομένων της. Τα μέχρι σήμερα σχετικά αιτήματα δεν είχαν αποτέλεσμα γιατί, ως γνωστόν, «όποιος ζητάει με δειλία ενθαρρύνει την άρνηση».

Τεχνικά είναι δυνατή η αξιοποίηση των παραπροϊόντων με μια πλειάδα τρόπων και αποτελεσμάτων. Η γνώση είναι δύναμη ωστόσο οι ιδέες είναι άχρηστες αν δεν μπορούν να χρησιμοποιηθούν. Επειδή η ανθρωπότητα βάζει μπροστά της τα καθήκοντα που είναι δυνατόν να υλοποιηθούν και θα κατορθώναμε πολύ περισσότερα πράγματα αν δεν θεωρούσαμε πολλά ως ακατόρθωτα ΕΜΕΙΣ στην ΑΝΦΛΩ ξεκινάμε το συντονισμό των εμπλεκόμενων φορέων πράγμα που είχαμε προσπαθήσει και στο παρελθόν. Γνωρίζουμε ότι η πίστη μπορεί να μετακινήσει και βουνά. Επίσης είμαστε πεισμένοι ότι όσοι ξεκινήσουν πρώτοι θα συνεχίσουν επικεφαλής της πορείας. Είμαστε συγκρατημένα αισιόδοξοι αν και γνωρίζουμε ότι «Αν θέλεις κάτι πάρα πολύ θα δεις με έκπληξη ότι ολόκληρο το σύμπαν συνωμοτεί για να πετύχεις».

Calcareous fly ash in Hydraulic Road Binders - Long term observation on existing roads versus laboratory test -

Hans-Joachim Feuerborn¹, Wolfgang Weingart²

¹ VGB PowerTech eV, Klinkenstrasse 27-31, D-45136 Essen

² Anhalt University of Applied Sciences (FH), Faculty 3,
Research Group Road Construction, Dessau

Keywords: Calcareous ash, high calcium ash, hydraulic road binder, suitability, EN 14227-3, EN 14227-4, long term observation,

1 Introduction

The European Standards for hydraulically bound base courses EN 14227 part 3 and 4 dealing fly ash bound mixtures and fly ash for hydraulically bound mixtures respectively refer to construction methods using pozzolanic and/or hydraulic based binders, as e. g. siliceous and calcareous fly ashes.

The standards were produced covering the experience in different European countries where they have been successfully applied for base courses in the classified road network. According to the applicable regulations in Germany, however, base courses with hydraulically bound binders have to be built with cement or base course binder only. Thus the use of fly ash bound mixtures is restricted to exceptional cases only, above all to test constructions. In specific projects also siliceous and calcareous fly ash have been used in or as hydraulic road binder.

To evaluate whether the requirements in the European standards are sufficient to cover also the experience gained with the German regulations a research project on "Suitability of mixtures for hydraulically bound base courses according to European Standards for applications in Germany" /1/ was conducted.

This paper deals with the experience with hydraulically bound mixtures in road construction and will focus the long term observations of road binders with calcareous fly ash in existing roads in Germany and investigations on fresh binders produced in the laboratory scale.

2 Background and aims of the research project

The aim of the research project was to gather the experience in Europe with Hydraulic Road Binders (HRB) and gained with the European standards EN 14227, parts 2 to 4 with slag bound and fly ash bound base course mixtures, to test their efficiency on existing road pavements, and to determine under which conditions they are an efficient alternative for Germany to the currently applied procedure of exclusively using cement or base course binder. In addition to these field investigations, several fly ashes and ground granulated blast furnace slags have

been investigated to find out whether and under which conditions they can be used for the construction of base courses which fulfil the requirements of ZTVT /2/ and TL-Beton /3/ to hydraulically bound base courses having a defined early strength.

The research activities include a literature study regarding experiences gained in the use of slag bound or fly ash bound base courses according to EN 14227, parts 2 and 3, in 12 countries.

The use of fly ashes, blast furnace slags and granulated blast furnace slags for the production of hydraulically bound mixtures in road construction is mainly considered under the aspects of ecology and economy:

- use of local materials to reduce costs
- use of pozzolan- and/or hydraulic and latent hydraulic material based binders with low CO₂ emission
- reduction of the layer thicknesses of the asphalt paving with the option for a gradual increase in dependence on the traffic load

This applies, above all, to Belgium, France, Great Britain, Poland and Spain. In these countries, construction methods using suitable fly ashes or granulated, ground or not ground granulated blast furnace slag as sole binder or in combination with cement or lime are efficient alternatives to “traditional” cement bound base courses.

All over Europe, 42 % of the slags are used in road construction. Especially in Great Britain, France, Poland and Slovakia, these construction methods are widely applied. In the main, there are three categories for the flexural rigidity of the base course with hydraulic binders (HRB):

1. HRB of high rigidity (pressure strength > 10 MPa, E ≈ 15,000 to 30,000 MPa, usually provision of grooves to avoid wide cracks) - Belgium, Germany, France
2. HRB of medium rigidity (pressure strength ≈ 2.5 to 4 MPa, E ≈ 7,000 MPa to 10,000 MPa, narrow cracks) – Italy
3. HRB of low rigidity (pressure strength < 2 MPa, E ≈ 1,000 to 2,000 MPa, microcracks) - Switzerland

Here, one differentiates between slow (self-) hardening mixtures and mixtures having a defined early strength in the meaning of a hydraulically bound base course or compaction according to the German ZTVT-StB /2/ (28d pressure strength 7 N/mm² to 12 N/mm² under asphalt and > 15 N/mm² under concrete).

3. Investigations

The long-term behaviour of base courses is decisive for the assessment of their evaluation as an alternative to the base courses usually applied in Germany. This long-term behaviour can be best determined on already completed road structures.

In Germany, nine different test roads were built with slag bound and fly ash bound base courses from the years 1985 to 1998, which have been exposed to traffic for several years already. Within the research project each of the road structures and relevant material parameters, determined from samples taken for dimensioning, were studied in field investigations.

3.1 Investigations for slow hardening base courses

The bearing capacity of slowly hardening base courses was measured by Benkelman beam and Falling Weight Deflectometer in the years 2005 and 2006. Simultaneously with the field investigations, laboratory investigations of the base materials used for these construction projects were made.

To assess and classify such alternative hydraulically bound base courses in the system of Rules for the Standardisation of the pavement – RStO - the specific deformation module was also determined by means of the Falling Weight Deflectometer - FWD - on the basis of the measurements of the bearing capacity.

The approximation function {1} for the two-layer system, developed by WEINGART, was used for the iterative evaluation of the deflection moulds measured in the test routes with fly ash bound and slag bound base courses, providing sufficient coincidence with the BISAR calculation:

$$\frac{w_r}{w_{r=0}} = \frac{1}{\sqrt[6]{1 + \left(\kappa * r/a\right)^2 + \left(2 * \lambda * r/a\right)^6}} \quad \{1\}$$

with

$$\lambda = 1 - \frac{2}{\pi} * \left(1 - \frac{1}{n^3}\right) * \arctan\left(\frac{h * n}{2 * a}\right) = \frac{E_0}{E_{\bar{a}}} \quad \{2\}$$

and
$$n = \sqrt[2.75]{E_1/E_0}$$

as well as the approximation solution for the relative settlement of layer 1 in the load centre

$$\frac{\Delta w(r=0)}{w(r=0, E_1)} \approx 1 - \sqrt[3]{e^{-\frac{h}{a}}} \quad \{3\}$$

and for the specific modulus of elasticity of the asphalt

$$E_{Asphalt} \approx 28.000 / e^{0,07 * T_{Asphalttemperatur}} \quad \{4\}$$

with

r = distance from the load centre

a = radius of the loading plate

h = thickness of layer 1

E1 = specific modulus of elasticity of the top layer 1

E0 = modulus of elasticity of the semi-infinite elastic solid

E \bar{a} = equivalent modulus of elasticity on the surface of the two-layer system

w_r = deflection at the distance r from the load centre

Asphalttemperatur = temperature of asphalt

In addition, E_{Asphalt} {4} was checked by measurements above and below the asphalt layer in the borehole.

3.2 Investigation of mixtures with selected early strength (hydraulically bound base course according to ZTVT)

On the basis of the chemical-mineralogical data of the fly ashes and granulated blast furnace slags, three ground granulated blast furnace slags, four fly ashes (calcareous fly ash from Schkopau and Jänschwalde, hard coal fly ashes from Scholven and Bexbach) as well as two base course binders HRB 32,5E and one cement CEM I 32,5 R were also chosen according to the European Standards, whose chemical compositions served to cover the range of the potential binders. Pre-condition for the use of the ashes and slags was to fulfil both the requirements of the European Standards EN 14227-2 and EN 14227-3 and the ones of ZTVT (TL-Beton).

These binders were used to produce mixtures for hydraulically bound base courses in the laboratory (conforming to European Standards and ZTVT-StB) and investigated for their green strength, pressure and splitting tensile strength, dynamic modulus of elasticity, fatigue strength, frost resistance, volume stability and durability. The results of these investigations will only be described in the conclusions.

4. Projects with calcareous fly ash in hydraulic road binders

From 1985 to 1998 nine different test roads were built with slag bound and fly ash bound base courses in Germany. The projects with calcareous fly ash together with the rounded layer modul (see 3.1) categorised as explained before are given in table 1.

Project	base course mixture	Layer modul _{rounded} [MPa]
Boxberg	crushed stone base course (Boxberg, y.o.c 1993)	400
Boxberg	95% BFA Jänschwalde + 5% cement without aggregates (Boxberg, y.o.c 1993)	1800
Lochau	cracked pavement of 30% CaO-rich BFA Schkopau + 70% recycled concrete (Lochau, y.o.c. 1997)	5000
Lochau	30% CaO-rich BFA Schkopau + 70% recycled bricks (Lochau, y.o.c. 1997)	9000
Asendorf	30% CaO-rich BFA Schkopau + 70% recycled concrete (Asendorf, y.o.c. 1998)	28000
Boxberg	51.2% RC + 28.8% gravely sand + 17.8% BFA Jänschwalde + 2,2% PZ (Boxberg, y.o.c. 1993)	28600

Table 1 List of the base courses produced with calcareous fly ash together with rounded layer module
($E_{\text{base course with binder}}$ modules of the bound mixtures produced with calcareous fly ash determined by the re-calculation of all FWD measuring results in comparison with the $E_{\text{base course without binder}}$ modules of base course mixtures without binder)

4.1 Project Boxberg

The main road to the power station Boxberg was built with the fly ash from the Jänschwalde power station in 1993 /6, 7/. The total length of the road built with fly ash is approximately 70 m. The road was constructed according to RStO class III in 3 parallel lines with 3 m width each. The HRB was covered with asphalt. Since its construction in 1993 the road is under regular control.



figure 1a
Placing of HRB with calcareous fly ash
at Boxberg power station



figure 1b
Compaction of HRB with calcareous fly
ash at Boxberg power station

The fly ash from the power plant is certified for use in concrete and was used with and without aggregates (mix 1 and 2). Due to lower lime content of the ash it can be considered a siliceous type and by this cement was used in addition. The chemical composition of the Jänschwalde fly ash is given in table 2.

Since its construction in 1993 the road is under regular heavy load of at least RStO class III. A visual inspection showed no significant changes compared to the production phase. The compressive strength of the two types of binders (see table 2) with and without recycling material equalized with time and showed 13 N/mm² after 1 year. After 3 years a compressive strength of 30 N/mm² was achieved. A further increase of the compressive strength was not observed /6/. After 14 years of service the road did not show any damage.

4.2 Project Asendorf

In November 1998 a fly ash bound road binder with fly ash from the Schkopau power plant was used for the demonstration project Asendorf of MUEG - Mitteldeutsche Umwelt- und Entsorgung GmbH. The project is the interlink from the main road L264 to a compost plant of MUEG which is regular used by big trucks (see figure 2a).

A mix of 30 % (607 kg/m³) fly ash and 70 % (1.412 kg/m³) concrete-recycling-material was mixed in a concrete mixer with ring gap. The water content was 0.35 (212 l/m³). As the distance between mixer and site was about 50 km a retarder was added. In total, 110 tonnes of non treated fly ash and 260 tonnes of concrete-recycling material was placed by hand and compacted by vibrator. The road was properly cured by wetting. The compressive strength of the samples produced with the site mix was 7.8

N/mm². The mix was placed on a frost resistance layer produced with limestone gravel and covered with an asphalt layer with a thickness between 2.5 and 4 cm.

project	Boxberg	Asendorf
Parameter	KW Jänschwalde 18.06.1993	KW Schkopau
	[% by mass]	
SiO ₂	50.7	21.9
Al ₂ O ₃	8.5	10.1
Fe ₂ O ₃	9.3	4.1
CaO	7.8	46.5
CaO _{free}	1.0	15.5
MgO	4.3	4.2
K ₂ O	0.9	0.33
Na ₂ O	0.1	0.65
SO ₃	2.3	11.0
Cl	< 0,01	n.d.
LOI	0.6	n.d.

	Mix 1	Mix 2	Mix
	Kg/m ³		
aggregates	-	606	-
RC concrete	-	1076	1412
fly ash	1492	374	607
CEM I 32.5 F	78	47	-
water	313	240	212

n.d. not determined

Table 2: Chemical composition of fly ash from lignite combustion used in hydraulic road binders and mix design for road projects in Germany

After seven years, a set of 12 core samples were taken from the road. The compressive was 34.2 N/mm² with a standard deviation of 2.9 N/mm². By this, the hydraulic bound road base with this high-lime fly ash a similar compressive strength was achieved as with the road base of the Boxberg project. The drilled samples demonstrate the homogenous structure of the road base (see figure 2b)



figure 2a
Interlink to the compost plant of MUEG



figure 2b
Core samples taken from the fly ash bound road based at Asendorf



figure 2c
Road hole due to non sufficient connection of the layers



figure 2d
Reflexion cracks

During the visual inspection road holes were registered which are caused by the thin asphalt layer and a non sufficient connection between the layers. It can be seen in figures 2c that the fly ash bound road base is in proper condition.

Due to the thin cover layer and the high compressive strength of the hydraulic bound base road reflexion cracks were observed in 4 m up to 51 m distance on a total length of 150 m (see figure 2d). Furthermore, an open longitudinal seam was observed in the middle of the road.

The chemical composition of the fly ash from the Schkopau power plant used in the road project in November 1998 is given in table 2. Due to the high content of free lime of 15.5 % by mass and sulphate of 11.0 % by mass the ash tends to high expansion based on ettringite formation what was observed in soundness test in laboratory investigations (see figure 2e left side) .

The soundness problem based on ettringite formation in the laboratory tests was not observed in the real project. The observed reflexion cracks indicate a shrinkage but due to the chemical composition an expansion was expected.



figure 2e
 left: Sample after storage in humid conditions without mold
 right: Core sample taken from the test field of the test hall of the Anhalt University road

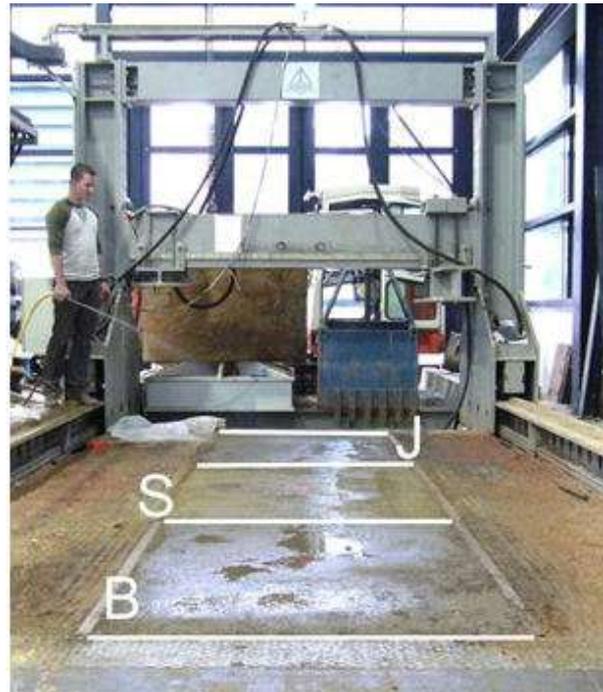


figure 2f
 Test fields with fly ash bound road binders (15 cm high, 1.85 cm x 1,25 cm) at the laboratory hall of the Anhalt University

To investigate the soundness of HRB with this fly ash a small test field was produced in a laboratory hall of the Anhalt University. With the small test field no expansive cracks were observed although the fly ash from Schkopau have been used without pre-treatment, i.e. slaking. The compressive strength of the core sample taken from the test field after 28 d showed a compressive strength of 7.6 N/mm². This is similar to the compressive strength of the samples for the Asendorf road project from 1998. By this, the proper storage of the fresh sample in the mould is the pre-condition for crack free hardening /7/.

To verify this new samples were produced with 80 % by mass aggregates 0/8 and 20 % by mass Schkopau fly ash and tested for compressive strength after different storage. The results of these tests showed that a crack free hardening is guaranteed when the samples are stored longer in the mould. It can be concluded that samples for product testing with high lime fly ash should be stored in the mould as long as they are to be tested, 7 days is a minimum.

4.3 Project Lochau

Between July and October 1997, MUEG - Mitteldeutsche Umwelt- und Entsorgung GmbH –, produced a fly ash bound base course in their Lochau production site with the fly ash from the Schkopau power plant in fresh and treated state. Treated fly ash is produced with fresh ash which is slagged in a mixer with a certain amount of waster to hydrate the reactive lime. By 2007, the road was not covered with asphalt and by this was fully exposed to weather.

The road project consists of several parts where fresh ash and treated ash were used together with natural ground, recycled bricks, recycled concrete and sand. The material was placed mix in place with moulding and vibrating machine as well as with ready mixed material placed with a normal road finishing machine. The ash content of the mixed was between 20 to 30 % of the total with 10 to 15 % of water.

[kg/m ³]	Road part		
	III-1	III-2	IV-1
recycled bricks	1393		
recycled concrete		1393	1408
fresh ash	418		423
treated ash		418	
retarder	0,627	0,627	
air entraining agent			0,423
water	167	167	169

n.d. not determined

Table 3: Mix design for HRB used for road parts III-1, III-2 and IV-1 of the Lochau road project

Samples taken from part III, produced mix in place with vibrating machine, showed a compressive strength of 7.8 N/mm² and those from part IV, produced with ready mixed HRB and placed with a road finisher, 5.8 N/mm². Compared to cement bound road binders the fly ash based road binders show longer setting times. For this, mixtures with fresh ash show compressive strengths of 5 to 6 N/mm² after 7 days and 16 to 17 N/mm² after 28 days. Treated ash show comparatively lower compressive strengths of 2 to 3 N/mm² after 7 days and 12 to 13 N/mm² after 28 days.

After nine years under service the road showed surface weathering in the road parts I, II and IV. In this parts the road could be supposed to be a top layer part. In road part III no damages or surface weathering was observed. In road part IV with the smallest thickness of the road base cracks have been observed due to heavy traffic.

The compressive strength of core samples of road part III taken after 9 years showed values double as high as after 28 days. Although the base course was not covered with asphalt and was exposed to weathering no change in the structure was observed. The fly ash bound base road looked similar to one made of concrete with a compressive strength of 25 N/mm².

The E-modulus was tested with the Falling Weight Deflectometer (FWD) and was recalculated to 15.000 up to 30.000 MPa. These values are in the same range as those for cement bound bases. By this, the fly ash bound mixes placed in the Lochau road project can be seen as equal to normal road binder, also taking into consideration the missing cover layer with asphalt. Pre-condition is, that the height of the fly ash bound layer is sufficient for the work load. In the road part IV-1 this is not the case and cracks were observed. The E-modulus of the cracked layer is than reduced and is sometimes of the same height as for unbound bases. Another pre-condition is a homogenous structure of the layer and – when placing two layers - a proper connection between the layers.

5 Summary and conclusions

Within a research project in Germany different tests roads built with slag bound and fly ash bound base courses from 1985 to 1998 have been investigated regarding the bearing capacity by Benkelman beam and Falling Weight Deflectometer. Core samples were tested regarding compressive strength and durability. Aim of the research work was to evaluate whether the requirements in the European standards 14227 part 2 to 4 are sufficient to cover also the experience gained with the German regulations.

It was verified that suitable slag bound and fly ash bound mixtures are sufficiently resistant against frost and have a high long-term durability under the prevailing climatic conditions in Germany, too. Even in the case of an investigated object with different fly ash bound mixtures without asphalt superstructure, just some surface weathering occurred. The bearing capacity of the whole fly ash bound layer was practically not affected by such weathering and remained undamaged on all test sections. Furthermore it can be stated that the load-bearing parameters of road pavements with widely varying rigidity and layer thicknesses, required for dimensioning, can be favourably determined by the Falling Weight Deflectometer.

Fly ash bound mixtures, like the slag bound mixtures, have usually not reached their final strength after 28 days. Furthermore, the results show that for the execution of suitability tests of mixtures of calcareous fly ash with a high percentage of lime, the test specimens have to remain in the formwork for a period of ≥ 7 days according to EN 14227-1, Appendix C, after treatment procedure D, to ensure the hardening without cracks.

To avoid too high rigidities and the associated too high risk of reflection cracks, it is generally useful to prescribe the strength class $C_{3/4}$ according to DIN EN 14227, part 2 and part 3 for the preparation of the regarding mix in the suitability test.

The main results of the additional laboratory tests for the production of base course mixtures with a defined early strength and a defined load-bearing behaviour according to the current base courses bound with cement or base course binder as per ZTVT-StB /2/ (hydraulically bound base courses) can be summarised as follows:

- a. By using the investigated calcareous or siliceous fly ashes or by using ground granulated blast furnace slag with different activators (cement, NaOH), it was possible to produce mixtures for hydraulically bound base courses which fulfilled

either the requirements to the pressure strength of hydraulically bound base courses under asphalt covers, under concrete covers or under both of them.

- b. Hard coal fly ashes need approx. 2 M.-% cement as activator to achieve the required pressure strength. Ground granulated blast furnace slag obtained this strength by means of cement, lime-rich calcareous fly ash or NaOH as activators; lime-rich calcareous fly ashes were able to also achieve this strength without additives.
- c. Hydraulically bound base courses with sufficient pressure strength and sufficiently long hydration time were also sufficiently resistant against frost and repeated strong penetration of moisture and drying.
- d. Structural failures caused by the attack of sulphate and the formation of ettringite (sulphate expansion) were not found.

6. Outlook

The results of the investigations revealed that the introduction of the European Standards for slowly hardening slag bound and fly ash bound mixtures in Germany can be generally recommended.

It was verified that suitable slag bound and fly ash bound mixtures are sufficiently resistant against frost and have a high long-term durability under the prevailing climatic conditions in Germany, too.

Literature

- /1/ BAST: Suitability of mixtures for hydraulically bound base courses according to European Standards for applications in Germany, Research Project No. FE 08.0181/2004/NGB, Bundesanstalt für Straßenbau (BAST), 2008
- /2/ FGSV: Zusätzliche Technische Vertragsbedingungen und Richtlinien für Tragschichten im Straßenbau ZTV T – StB 95, Fassung 2002, Forschungsgesellschaft für Straßen- und Verkehrswesen Köln - FGSV - (additional technical conditions of contracts for road bases)
- /3/ FGSV: Technische Lieferbedingungen (TL) Beton – (specifications for concrete)
- /4/ FGSV: Richtlinien für die Standardisierung des Oberbaues von Verkehrsflächen (RStO 01), Ausgabe 2001, Forschungsgesellschaft für Straßen- und Verkehrswesen (rules for the standardisation of pavements)
- /5/ Zabel, P.: VFV Ascheverwertung, Forschungsprojekt „Demonstrationsobjekt Versuchsstrasse Boxberg, Eignungsnachweis für Braunkohlenflugasche im Oberbau von Verkehrsflächen“, Abschlussbericht Ingenieurunternehmen für Kraftwerks-, Energie-, und Umwelttechnik, November 1994. (research project: demonstration project pilot road Boxberg, suitability of calcareous fly ash in road bases)
- /6/ Zabel, P.: Untersuchungsbericht „Demonstrationsobjekt Versuchsstrasse Boxberg, Eignungsnachweis für Braunkohlenflugasche im Oberbau von Verkehrsflächen – Ergebnisse der Langzeituntersuchungen“, VEAG Power Consult GmbH, Dezember 2001, (research report: demonstration project pilot road Boxberg, suitability of calcareous fly ash in road bases – result of long term observations)
- /7/ Koerth, W.: Über die Treibveranlagung selbsthydraulischer Braunkohlenfilteraschen und deren Verwendbarkeit im Straßenbau, Baustoffindustrie H.11, 1967 (about the swelling behaviour of self hardening lignite fly ash and its use in road construction)
- /8/ FGSV: Technische Prüfvorschriften für Tragschichten mit hydraulischen Bindemitteln - TPHGT - Forschungsgesellschaft für Straßen- und Verkehrswesen Köln – FGSV (technical rules for hydraulic road binders)

Tomasz Szczygielski
Polska Unia UPS – Polish CCP Union

Standardization of combustion products for road construction in Poland

Introduction

Utilization of ashes from power generation in road construction in Poland begun in 50-ies, soon after the power plants fired with pulverized coal started their operations. First industrial (branch) standards started to appear in 60-ties and 70-ties, with subsequent revisions. Last major revision of standards regulating the use of ashes in road construction was in the years 1997-98 and these revised standards are still in force. These Polish standards cover a wide range of applications, from using ash in embankments, through ash as soil treatment addition up to aggregates in hydraulically bound mixtures, so called ash concretes. Additionally, the standard PN-S-96035:1997 regulates the characteristics of flyash used for road construction.

Unfortunately all the above mentioned Polish standards cover only ashes from combustion of coal in pulverized fuel boilers – so called conventional boilers. They do not include yet the fluidized bed combustion (FBC) ashes and ashes mixed with the flue gas desulphurization products (FGD).

New European standards covering fly ashes are currently implemented on discretionary basis PN EN (U), and introduce new classification enlarging the areas of application for all types of ashes currently produced in power plants and CHP plants. This opens up a great opportunity for FBC ash.

Main Polish standards for road construction include:

PN-S-06103:1997 – Roads for cars. Subbases from ash concrete, covers the use for construction of subbases of hard coal or lignite ash (conforming to PN-S-96035:1997) in combination with aggregates.

This standard distinguishes the three strength classes of ash concrete:

- class $R_{42}^m = 1,5 \div 3,0$ MPa,
- class $R_{42}^m = 3,0 \div 5,0$ MPa,
- class $R_{42}^m = 5,0 \div 8,0$ MPa.

Class of a subbase is determined by the traffic load category and the location in the road cross-section, in relation to the pavement (principal subbase, auxiliary subbase). Content of ash from hard coal (PK type) in the mixture can be up to 95%.

PN-S-96035:1997 – Roads for cars. Fly ashes, providing classification and specifying required properties of fly ashes useful for road construction. This standard covers ashes from hard coal (PK) and lignite (PB). Additionally, three sub-classes are introduced:

- PK sub-class a – ash as a hydraulic addition to binding materials,
- PK sub-class b – ash as a fine aggregate for mineral mixtures with inadequate granulometry,
- PB sub-class c – ash as a binding material.

This standard is also defining requirements, testing and general guidelines for suitability of ashes for road construction.

PN-S-02205:1998 – Roads for cars. Earth works. Requirements and tests. This standard is allowing amongst others for using fly ash and ash-slag mixtures as materials suitable for construction of road embankments. Ash-slag mixtures should conform with requirements of PN-S-96035:1997. The standard permits using fly ash for bottom layers of embankments, provided that they are used in areas protected from water penetration. The use in upper layers of embankments is conditioned on adding binder to improve the ash. The standard also sets requirements for the different layers of embankments, the same for mineral materials and ashes/ mixtures of ashes and slags.

PN-S-06102:1997 – Roads for cars. Subbases from mechanically stabilized aggregates, where ash may be used as a constituent improving the properties of mixed crushed aggregates. If aggregate mix is not conforming with technical requirements, it can be improved with addition of ash.

PN-S-96012:1997 – Roads for cars. Subbase and grade treated with cement, including using ash for improving granulometry and performance of the treated soil. In this application ash is to provide a better granulometry of the stabilized soil or aggregate.

Technical standards are supplemented by a group of technical agreements. When there is no suitable official Polish standard in operation, a technical agreement (kind of quasi-standard) is required for all building materials and prefabricated products.

Selected Technical Agreements:

EPO Spółka z o. o.:

1. Technical Agreement issued by IBDiM (Research Institute for Roads and Bridges) Nr AT/2006-03-2009 for Concrete Mixture EPO-BET for construction of principal and auxiliary subbases, as well as for strengthening layers and grade bases for road embankments.
2. Technical Agreement IBDiM Nr AT/2005-03-1932 for Hydraulic road binder EPO-MIX for traffic engineering applications,
3. Technical Agreement IBDiM Nr AT/200-04-1820 for Lightweight crushed aggregate EPO from boiler slag for road construction, as base aggregate, as grain distribution improvement addition, and as filling or locking aggregate.

UTEX Spółka z o. o.:

AT/2004-04-1651	Furnace slag aggregate UTEX
AT/2004-04-1749	Soil improvement binder Solitex
AT/2005-04-1827	Concrete mixture with ash and slag
AT/2005-03-1866	Hydraulic road binder Solitex

European Standards relating to CCPs in Road Construction

European Standards EN regulating the use of CCPs in road construction are prepared by the Technical Committee TC 227 of CEN:

EN 14227-3:2007 – Hydraulically bound mixtures – Requirements; Part 3: Mixtures bound with flyash, contains requirements for mixtures stabilized with ashes, acting either as part of the binder or as the main aggregate constituent.

EN 14227-4: 2005 – Hydraulically bound mixtures – Part 4: Fly ash for hydraulically stabilized mixtures, contains characteristics of and requirements set for ashes.

EN 14227-1 – Specifications for unbound and hydraulically bound mixtures. Part 1: Mixtures bound with cement, for construction of load bearing and subbase layers, for the construction and maintenance of load bearing layers and subbases of roads, airfields and other trafficated areas.

EN 14227-5 – Hydraulically bound mixtures - Part 2: Mixtures stabilized with road binders, this standard provides a definition of „mixtures stabilized with a road binder” used for the construction of roads, airfields and other trafficated pavements, and is defining recommendations for constituents, mix composition and laboratory testing.

The current state of standardization in Poland and Europe regarding the utilization of coal combustion byproducts allows for a wide range of applications of ash and slag as autonomous materials for road construction or in combination with mineral materials in technologies involving stabilization with cement.

Depending on the type of application in the road structure these may be:

- mixtures for earth works substituting mineral soils,
- mixtures treated and stabilized with hydraulic binders.

Wearing course	Road pavement courses	
Bonding course		
Principal subbase		
Auxiliary subbase		
Treated grade	Draining layer	Earth works
	Frost protecting layer	
	Strengthening layer	
Natural grade or embankment		

Fig. 1. Parts of a road structure

Characteristics of fly ash in PN EN 14227-4 standard

The recent standard PN EN 14227-4 relates to fly ash for hydraulically bound mixtures and covers a wide range of possibilities. Fly ash in hydraulically bound mixtures may act as:

- aggregate admixture improving the granulometry of the mixture (up to 20% ash content),
- pozzolanic admixture or even autonomous binder (3 to 20% ash content),
- principal constituent of ash mixtures – ash concretes (ash content to 97%).

Ashes conforming with PN EN 14227-4 are also used for treating soils in order to increase their suitability for construction according to EN 14227-14. Fly ash act as a dehumidifying agent, increasing bearing properties of soils, or as a hydraulic or pozzolanic agent causing binding of soils and producing a quality of resistance to compression and freezing.

In the standard PN EN 14227-4, a new classification of ashes was adopted, departing from the one used so far. Only two types of ash are named: siliceous and calcareous. It should be noted, that the standard is neither limiting the combustion technology nor the type of coal. It means, that the standard will cover all types of ash, from both hard coal and lignite, burnt in power installations employing various combustion and flue gas desulphurization technologies. Separate sets of tests apply for each type of ash. Type of ash should be determined by analyzing the composition of oxides in given ash.

Tables 1 and 2 present the testing programs for each type of ash according to the standard PN EN 14227-4.

Table1 Testing program for siliceous fly ash according to EN 14227-4

Ref.	Type of test	Test procedure according to standard:
		siliceous ash
1.	Granulometry (grains passing 90 and 45 μm mesh)	EN 451-2
2.	Loss on ignition	PN EN 196-2
3.	Determination of $-\text{SO}_3$	PN EN 196-2
4.	Determination of free lime and soundness ^{*)}	EN 451-1
5.	Moisture content	-
6.	Pozzolanic activity (when required)	Compressive strength measurement
7	^{*)} Soundness (required if free CaO>1%)	PN EN 196-2

Table 2 Testing program for calcareous flyash according to EN 14227-4

Ref.	Type of test	Test procedure according to Standard:
		calcareous ash
1.	Granulometry (grains passing 90 and 315 μm mesh)	PN EN 196-6
2.	Soundness	PN EN 196-3
3.	Reactive calcium oxide	PN EN 197-1
4.	Water content	-
5.	Hydraulic activity (when required)	Compressive strength measurement

The number of features tested according to the new standard is substantially smaller in comparison with the old Polish standard PN-S-96035, which is making the plant production control much simpler. Type of ash may be determined on the basis of chemical composition, which is tested in each power plant producing ash. The new standard is not including any testing of natural radioactivity, because numerous past research has proven beyond doubt, that the radioactivity of fly ashes conforms with the requirements defined for building materials. Also other features haven't been included in the new standard, such as: uncompacted density, content of external impurities, general CaO content and SiO_2 .

The standard PN EN 14227-4 defines the scope of testing and requirements for each type of ash separately. For example, in case of calcareous ashes no testing of SO_3 or loss on ignition is required, which opens possibilities for utilizing FBC ashes and ashes with FGD products, which generally contain more SO_3 than in conventional ashes. Testing of soundness is demonstrating, how given ash will perform in a hydraulically bound mixture.

Two new features of ashes found their place in the standard: the **pozzolanic activity** and **hydraulic activity**. From the point of view of classification of ashes these are very important parameters,

indicating the potential properties, which the mixture made with given fly ash will be achieving. The pozzolanic and hydraulic activity is determined by testing the strength of a mixture of tested ash with standard aggregate (and lime as an activating agent while determining the pozzolanic activity).

Fly ashes conforming with PN EN 14227-4 are used for hydraulically bound ash-containing mixtures according to PN EN 14227-3. Bound mixtures in strength classes ranging from 0.5 to 36 MPa are used in road subbases. The standard PN EN 14227-3 distinguishes 5 types of mixtures, named: FABM 1÷5 (**Fly Ash Bound Mixtures**).

Type of the mixture depends first of all on the composition and grain distribution profile of the mixture. The standard is providing grain distribution ranges and sets limit curves. Generally, the ash mixtures may be divided into three kinds:

- Mixtures FABM 1÷3 – composed first of all from fine aggregates or coarse aggregates with addition of ashes and binders,
- FABM 4 – mixtures of declared composition, granulometry and performance characteristics.
- FABM 5 – mixtures made basically from ashes with addition of binders.

Benefits of using materials derived from coal combustion by-products:

- ✓ Economic, durable and versatile material,
- ✓ Material of low specific density (ranging after compaction 1.1-1.3 kg/dm³), which reduces the cost of transport by up to 40%,
- ✓ Country-wide availability,
- ✓ Significant strength and frost resistance,
- ✓ Their use preserves natural resources.

Conclusions

Adoption of a new classification of ashes according to PN EN 14227-4 is favorable in the aspect of opening up new possibilities of utilizing a much wider range of fly ashes than before.

The new classification includes all types of ashes in terms of coal combustion and flue gas desulphurization technologies, even those earlier not conforming with the requirements of the standard PN-S-96035.

According to the new classification system, regardless of the type of burnt coal, FBC ashes will be classified as calcareous ashes.

The new classification system and testing program according to PN EN 14227-4 is much simpler and more unambiguous than the previous one.

Calcareous and siliceous ashes conforming with PN EN 14227-4 can be used in hydraulically bound mixtures according to PN EN 14227-3.

References:

1. Szczygielski T. et. al: Raport dla BOT, Szczecin 2008
2. Kraszewski C.: Normy drogowe a popioły z energetyki. Biuletyn VHP 2007
3. "EMITOR" Agencji Rynku Energii 2004;
4. Hyncar J.J., Szczygielski T.: Stan i perspektywy zagospodarowania popiołów lotnych i żużli rodzaju wapniowego. Karbo 2007 nr 1
5. Starnawski G., Malinowski P.: Alternatywne materiały oparte o UPS dla budownictwa inżynierskiego. Biuletyn VHP 2007
6. Resources of PU UPS (Polish CCP Union).

Οικονομικό σκυρόδεμα δαπέδων και οδοστρωμάτων

Ε. Αναστασίου, Ι. Παπαγιάννη

Εργαστήριο Δομικών Υλικών, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης

Λέξεις κλειδιά: αξιοποίηση βιομηχανικών παραπροϊόντων, κυβερνητική πολιτική, κανονιστικό πλαίσιο

ΠΕΡΙΛΗΨΗ: Η αξιοποίηση των βιομηχανικών παραπροϊόντων είναι ένα ζήτημα που αντιμετωπίζεται με αυξημένο ενδιαφέρον από την επιστημονική κοινότητα τις τελευταίες δεκαετίες. Στην παρούσα εργασία εξετάζονται οι παράμετροι που αφορούν την απορρόφηση των παραπροϊόντων στον κατασκευαστικό τομέα και ειδικότερα το περιβαλλοντικό πρόβλημα ως αφετηρία της έρευνας και οι τεχνικοί, οικονομικοί και κοινωνικοί παράγοντες που επηρεάζουν τον τρόπο και το βαθμό αξιοποίησης, ενώ ιδιαίτερη αναφορά γίνεται στο ρόλο της τυποποίησης και της θεσμοθέτησης κανονισμών. Μέσα σε αυτό το πλαίσιο εξετάζεται ο μηχανισμός της αγοράς και προτείνονται παράμετροι ελέγχου για τη μεγιστοποίηση της χρήσης βιομηχανικών παραπροϊόντων στον κατασκευαστικό τομέα.

Low-cost concrete for pavements

E. Anastasiou , I. Papayianni

Laboratory of Building Materials, Aristotle University of Thessaloniki

Keywords: by-product utilization, governmental policies, regulatory framework

ABSTRACT: Industrial by-product utilization is an issue that attracts increased scientific interest over the past decades. In this paper, the factors affecting the by-product utilization rate in the construction sector are discussed and, especially, the environmental, economical, technical and social issues that pertain by-product applications, while the role of standardization and legislation is also examined. Within this framework, some key factors are proposed regarding the maximization of by-product utilization by the construction market.

1 ΤΟ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΟ ΠΡΟΒΛΗΜΑ

Στον κατασκευαστικό τομέα παρατηρείται μεγάλη κατανάλωση ενέργειας και κατ' επέκταση σημαντικές εκπομπές αερίων, όπως επίσης και σημαντική κατανάλωση φυσικών πόρων κατά την παρασκευή τσιμέντου Portland και σκυροδέματος. Η βιομηχανία παραγωγής τσιμέντου ευθύνεται περίπου για το 7% των συνολικών παγκόσμιων εκπομπών διοξειδίου του άνθρακα. Η παρασκευή 1 τόνου κλίνκερ τσιμέντου συνεπάγεται την απόρριψη περίπου 1 τόνου CO₂ στην ατμόσφαιρα και την κατανάλωση σημαντικών ποσοτήτων φυσικών πετρωμάτων (περίπου 1,5 τόνος ασβεστόλιθου απαιτείται για την παραγωγή 1 τόνου τσιμέντου), καυσίμων και ηλεκτρικής ενέργειας (Glavind κ.α, 2005). Κατά την παραγωγή σκυροδέματος καταναλώνονται, επίσης, μεγάλες ποσότητες φυσικών πρώτων υλών (πετρώματα, νερό).

Η Ελλάδα συμμετέχει στο πρωτόκολλο του Κιότο και στοχεύει στη μείωση των εκπομπών CO₂ στην ατμόσφαιρα, ενώ ήδη είναι σε εφαρμογή το μέτρο των δικαιωμάτων εκπομπών και σε κάθε υπέρβαση θα καταβάλλεται πρόστιμο προς την Ευρωπαϊκή Ένωση. Η παραγωγή τσιμέντου ως τελικό προϊόν στην Ελλάδα υπολογίζεται σε 15,4 εκατομμύρια τόνους το 2005, από τα οποία τα 12,5 εκατομμύρια τόνοι είναι κλίνκερ Πόρτλαντ (British Geological Survey, 2008). Η χρήση μεγαλύτερων ποσοτήτων βιομηχανικών παραπροϊόντων από την τσιμεντοβιομηχανία, όπως η ιπτάμενη τέφρα, μπορεί να διατηρήσει τα επίπεδα παραγωγής τσιμέντου με ταυτόχρονη μείωση του ενεργοβόρου κλίνκερ Πόρτλαντ.

Τρεις από τους κύριους άξονες της περιβαλλοντικής πολιτικής για την επίτευξη των στόχων του πρωτοκόλλου του Κιότο είναι η μείωση των εκπομπών αερίων στην ατμόσφαιρα, η διατήρηση των φυσικών πόρων και η μέγιστη δυνατή αξιοποίηση των παραγόμενων αποβλήτων.

1.1 Μείωση των εκπομπών CO₂ στην ατμόσφαιρα

Το τσιμέντο Portland και το σκυρόδεμα αναμένεται να συνεχίσουν να είναι τα κυρίαρχα δομικά υλικά στο μέλλον και η αυξανόμενη ζήτησή τους σε δύο μεγάλες χώρες (Κίνα και Ινδία) που αναπτύσσονται ταχύτατα θα αυξήσει σημαντικά την παγκόσμια κατανάλωση τσιμέντου (Bilodeau & Malhotra, 2000). Η αυξημένη παραγωγή αποτελεί πρόβλημα τόσο σε παγκόσμιο επίπεδο όσο και σε τοπικό για πολλές χώρες με περιορισμένη διαθεσιμότητα πρώτων υλών. Στην προσπάθεια για μείωση της κατανάλωσης ενέργειας παγκοσμίως πρέπει να μειωθεί και η ενέργεια που καταναλώνεται κατά την παραγωγή τσιμέντου και σκυροδέματος.

Έτσι, αναμένεται από την κατασκευαστική βιομηχανία να δίνεται όλο και μεγαλύτερη έμφαση στην προσπάθεια εισαγωγής εναλλακτικών υλικών στην παραγωγική διαδικασία, όπως επίσης και στην ανακύκλωση υλικών. Τα εναλλακτικά αυτά υλικά μπορεί να είναι απόβλητα ή και παραπροϊόντα άλλων παραγωγικών διαδικασιών και απαιτούν σημαντικά λιγότερη κατανάλωση ενέργειας (και κατά συνέπεια εκπέμπουν σημαντικά μικρότερες ποσότητες CO₂ στην ατμόσφαιρα). Η χρησιμοποίηση μεγάλου όγκου βιομηχανικών παραπροϊόντων στο σκυρόδεμα μπορεί να μειώσει μέχρι και 50% την εκπομπή διοξειδίου του άνθρακα που σχετίζεται με την παραγωγή τσιμέντου και σκυροδέματος (Jahren, 2004), όπως και η συνδυασμένη χρήση διαφορετικών εναλλακτικών υλικών.

1.2 Διατήρηση των φυσικών πόρων

Μεγάλο περιβαλλοντικό ζήτημα αποτελεί η κατανάλωση φυσικών πόρων και ειδικότερα η εξόρυξη αδρανών και πρώτων υλών για την παρασκευή σκυροδέματος. Η ετήσια παραγωγή ασβεστολιθικών αδρανών στον ελληνικό χώρο υπολογίστηκε σε 100 εκατομμύρια τόνους το 2006 και 90 εκατομμύρια τόνους το 2007 (ΣΜΕ, 2008), ενώ η αδειοδότηση και οι όροι λειτουργίας των λατομείων καθορίζονται μέσα από ιδιαίτερα αυστηρά πλαίσια με σκοπό τη μείωση της υποβάθμισης του φυσικού τοπίου.

Επίσης, η εξόρυξη λιγνίτη στην Ελλάδα το 2006 υπολογίζεται σε 71,5 εκατομμύρια τόνους (British Geological Survey, 2008). Τα παραπάνω στοιχεία αποτελούν πολύ μεγάλες ποσότητες φυσικών πόρων και η κατανάλωσή τους πρέπει να γίνεται με τη δέουσα προσοχή και με τον έλεγχο των πιθανών λύσεων με τη χρήση εναλλακτικών υλικών.

Τα βιομηχανικά απόβλητα λόγω της φύσης της βιομηχανικής παραγωγής πολλές φορές έχουν τέτοια σύσταση ώστε να αποτελούν χρήσιμα υλικά για την κατασκευαστική βιομηχανία και θα μπορούσαν να αποτελέσουν εναλλακτικά αδρανή σκυροδέματος. Επίσης, έχουν τα πλεονεκτήματα να είναι συγκεντρωμένα σε λίγα σημεία παραγωγής, κάτι που καθιστά ευκολότερη τη συλλογή τους, να έχουν σχετικά σταθερή σύσταση και να υπάρχει σταθερή ροή παραγωγής.

1.3 Περιορισμός της απόρριψης υλικών στο περιβάλλον

Για την επίτευξη των στόχων της αειφόρου ανάπτυξης είναι απαραίτητο να αντιμετωπιστεί το θέμα της ανεξέλεγκτης εναπόθεσης αποβλήτων που προέρχονται τόσο από τα νοικοκυριά όσο και από τη βιομηχανική δραστηριότητα. Το νομικό πλαίσιο της διαχείρισης των αποβλήτων (1999/31/EC Landfill Directive (European Council, 2002)) καθιστά, πλέον, δυσχερή και αναποτελεσματική εναπόθεσή τους στο έδαφος και απαιτείται η λήψη μέτρων για κάθε δυνατή αξιοποίησή τους. Μέσα σε αυτό το πλαίσιο, η κατασκευαστική βιομηχανία οφείλει να εξετάσει όλες τις εναλλακτικές για μείωση τόσο της κατανάλωσης ενέργειας όσο και των φυσικών πρώτων υλών.

Ο διαχωρισμός μεταξύ απόβλητων και παραπροϊόντων είναι ιδιαίτερα λεπτός μια και ο χαρακτηρισμός ενός υλικού ως απόβλητο εξαρτάται από τυχόν χρησιμότητά του. Χαρακτηριστικό παράδειγμα αποτελεί η πυριτική παιπάλη, που ως βιομηχανικό παραπροϊόν της μεταλλουργίας, χαρακτηριζόταν απόβλητο μέχρι πριν από μερικές δεκαετίες. Η ανακάλυψη ότι η χρήση του ως συμπληρωματική κονία δίνει κάποιες ιδιαίτερα επιθυμητές ιδιότητες στο σκυρόδεμα, σε συνδυασμό με τη σχετικά χαμηλή διαθεσιμότητά του, εκτόξευσε την τιμή του έως και στο διπλάσιο της τιμής του τσιμέντου (Malhotra & Carette, 1982). Θα ήταν άτοπο, επομένως, να διατηρεί το χαρακτηρισμό ως απόβλητο από τη στιγμή που κατέκτησε εξέχουσα θέση στην κατασκευαστική αγορά.

Έτσι, βλέπουμε ότι όταν ένα απόβλητο βρίσκει χρήση σε κάποια εφαρμογή μέσω της σχετικής έρευνας, τότε παύει να είναι απόβλητο και χαρακτηρίζεται είτε ως παραπροϊόν, είτε ως εναλλακτικό υλικό. Θα μπορούσαμε, λοιπόν, να δούμε το σύνολο των αποβλήτων οποιασδήποτε παραγωγικής διαδικασίας ως πιθανά παραπροϊόντα, κάποια από τα οποία δεν έχουν ακόμα βρει κατάλληλη εφαρμογή ή επεξεργασία ώστε να αποτελέσουν χρήσιμα υλικά.

Η έλλειψη περιορισμών στην απόρριψή υλικών οδήγησε στην ανεξέλεγκτη εναπόθεση του μεγαλύτερου μέρους αυτών των αποβλήτων στο φυσικό περιβάλλον, με συνέπεια την υποβάθμισή του σε μεγάλο βαθμό. Υπάρχει, επομένως, ισχυρό περιβαλλοντικό και κοινωνικό κίνητρο για την απορρόφηση βιομηχανικών αποβλήτων από την κατασκευαστική βιομηχανία, η οποία αποτελεί, ουσιαστικά, τον ιδανικό τόπο ασφαλούς και επωφελούς διάθεσης εκατομμυρίων τόνων παραπροϊόντων (Mehta, 1999).

2 ΤΟ ΟΙΚΟΝΟΜΙΚΟ ΠΡΟΒΛΗΜΑ

Η προσφορά και η ζήτηση βιομηχανικών παραπροϊόντων υπόκειται στους νόμους της αγοράς, όπως κάθε άλλο προϊόν, και για την επιτυχημένη εισαγωγή τους σε αυτήν είναι απαραίτητη η κατανόηση του τρόπου λειτουργίας της, ως προς τη χρήση υλικών στον κατασκευαστικό τομέα. Στη συνέχεια θα προσπαθήσουμε να εξηγήσουμε τους μηχανισμούς της αγοράς που επηρεάζουν την απορρόφηση των βιομηχανικών παραπροϊόντων και των εναλλακτικών υλικών εν γένει.

2.1 Πρακτικά προβλήματα στην αγορά

Ο παραγωγός, πριν προχωρήσει στη διάθεση των βιομηχανικών παραπροϊόντων πρέπει να αντιμετωπίσει κάποια προβλήματα. Πρώτα από όλα, πρέπει η έρευνα να υποδείξει κατάλληλες χρήσεις για τα υλικά, ώστε να δημιουργηθεί σχετική ζήτηση. Στη συνέχεια πρέπει να αντιμετωπιστεί το κόστος μεταφοράς, επεξεργασίας και ενδεχόμενης αλλαγής της παραγωγικής διαδικασίας για τη διάθεση παραπροϊόντων με τα επιθυμητά χαρακτηριστικά. Όσο η αξία και η ζήτηση του παραπροϊόντος αυξάνεται τόσο πιέζεται και το παραπάνω κόστος προς τα κάτω. Τελικά, μπορούν να δημιουργηθούν νέες αγορές, αλλά υπάρχει μια ανώμαλη μεταβατική περίοδος μέχρι την εξομάλυνση της αγοράς γιατί:

- το αρχικό κόστος επεξεργασίας πρέπει να είναι όσο το δυνατόν πιο μικρό
- τα παραπροϊόντα πρέπει να εμφανίζουν σταθερή ποιότητα και ομοιογένεια
- οι πρώτες χρήσεις των παραπροϊόντων μπορεί να είναι πολύ χαμηλής αξίας
- η απότομα πολύ μεγάλη προσφορά μπορεί να κατακρημνίσει τις τιμές

Είναι προφανές ότι στα προϊόντα με το μεγαλύτερο κόστος ή τη μεγαλύτερη σπανιότητα είναι πιο δεκτική η εφαρμογή των νόμων προσφοράς-ζήτησης και της δημιουργίας νέων αγορών για βιομηχανικά παραπροϊόντα (Anderson, 2006). Στον κατασκευαστικό τομέα τέτοια θέση έχουν τα προϊόντα τσιμέντου και σκυροδέματος, όπου έχει παρατηρηθεί και η μεγαλύτερη διείδυση εναλλακτικών υλικών.

Σε κάθε περίπτωση, η περαιτέρω επεξεργασία ενός παραπροϊόντος σημαίνει επιπλέον κατανάλωση ενέργειας και έκλυση CO₂, οπότε πρέπει να προηγείται η χρήση αντικειμενικών εργαλείων, όπως η ανάλυση κύκλου ζωής (life cycle assessment) και η ανάλυση κόστους-οφέλους (cost-benefit analysis), για τη σωστή εκτίμηση του συνολικού κόστους και τη λήψη αποφάσεων.

3 ΤΟ ΚΟΙΝΩΝΙΚΟ ΠΛΑΙΣΙΟ

3.1 Ιδιωτική πρωτοβουλία

Στις περισσότερες χώρες όπου παρατηρείται μεγάλο ποσοστό αξιοποίησης βιομηχανικών παραπροϊόντων η διαδικασία εισαγωγής τους στην αγορά βοηθήθηκε στο μέγιστο βαθμό από συντονισμένες προσπάθειες του ιδιωτικού τομέα. Οι προσπάθειες αυτές ξεκινούν με την ίδρυση οργανισμών για την προώθηση των υλικών από τις ενώσεις των σχετικών βιομηχανιών σε κάθε χώρα, ενώ πολλές φορές συμμετέχουν και άλλοι φορείς όπως ερευνητικά κέντρα (πανεπιστημιακά ή μη) και εταιρείες διαχείρισης βιομηχανικών παραπροϊόντων. Μία λίστα των σημαντικότερων οργανισμών στους τομείς της ιπτάμενης τέφρας και της σκωρίας χαλυβουργίας φαίνεται στον Πίνακα 1.

3.2 Ο ρόλος των πιλοτικών εφαρμογών

Σημαντικό ρόλο για την αποδοχή νέων προϊόντων από την κατασκευαστική βιομηχανία είναι η επίδειξη της εφικτότητας των ερευνητικών αποτελεσμάτων σε έργα, τα οποία συνήθως ονομάζονται πιλοτικές εφαρμογές. Οι πιλοτικές εφαρμογές μπορεί να προέρχονται από ιδιωτική πρωτοβουλία ή με τη συμβολή του κράτους και είναι τέτοιες που αναδεικνύουν τα πλεονεκτήματα από τη χρήση εναλλακτικών υλικών με τον καλύτερο τρόπο.

Στη συνέχεια, βέβαια, κρίσιμη σημασία έχει η ανάδειξη των εφαρμογών, ρόλο που αναλαμβάνουν συνήθως κρατικά προγράμματα. Χαρακτηριστικά παραδείγματα τέτοιων προγραμμάτων είναι το Green Building και το Green Points, που υιοθετήθηκαν αρχικά από τις ΗΠΑ και στη συνέχεια από πολλές άλλες χώρες –συμπεριλαμβανόμενης και της Ελλάδας

μέσω του Κέντρου Ανανεώσιμων Πηγών Ενέργειας– και σκοπό έχουν να αναδείξουν κτίρια και κατασκευαστικά έργα στο πνεύμα της αειφόρου ανάπτυξης.

Πίνακας.1 Οργανισμοί για την προώθηση των βιομηχανικών παραπροϊόντων

Όνομασία	Περιοχή δράσης	Κύριο προϊόν	Έτος ίδρυσης	Κύρια μέλη
NSA (National Slag Association)	ΗΠΑ	Σκωρία	1918	Χαλυβουργίες, εταιρείες πώλησης, ερευνητικά κέντρα
FVEhS (Trade Association for Iron and Steel Slags)	Γερμανία	Σκωρία	1935	Χαλυβουργίες
ACAA (American Coal Ash Association)	ΗΠΑ	Ιπτάμενη τέφρα	1968	Παραγωγοί ενέργειας
Nippon Slag Association	Ιαπωνία	Σκωρία	1978	Χαλυβουργίες
EPRI (Electric Power Research Institute)	ΗΠΑ	Ιπτάμενη τέφρα	1979	Παραγωγοί ενέργειας
SCA (Slag Cement Association)	ΗΠΑ	Σκωρία	1986	Τσιμεντοβιομηχανίες
ECOBA (European Coal Combustion Products Association)	Ευρώπη	Ιπτάμενη τέφρα	1990	Παραγωγοί ενέργειας
ASA (Australasian Slag Association)	Αυστραλία, Ωκεανία	Σκωρία	1990	Χαλυβουργίες, τσιμεντοβιομηχανίες
ADAA (Ash Development Association of Australia)	Αυστραλία	Ιπτάμενη τέφρα	1991	Παραγωγοί ενέργειας, τσιμεντοβιομηχανίες
UKQAA (United Kingdom Quality Ash Association)	Μεγάλη Βρετανία	Ιπτάμενη τέφρα	1997	Παραγωγοί ενέργειας, τσιμεντοβιομηχανίες
Euroslag	Ευρωπαϊκή Ένωση	Σκωρία	2000	Χαλυβουργίες και εταιρείες διαχείρισης παραπροϊόντων
ΕΒΙΠΑΡ (Εταιρεία Έρευνας Ανάπτυξης Εφαρμογών Βιομηχανικών Παραπροϊόντων)	Ελλάδα	Ιπτάμενη τέφρα, σκωρία	2002	Χαλυβουργίες, τσιμεντοβιομηχανίες, ερευνητικά κέντρα

4 ΤΟ ΚΑΝΟΝΙΣΤΙΚΟ ΠΛΑΙΣΙΟ ΚΑΙ ΤΕΧΝΙΚΕΣ ΠΡΟΔΙΑΓΡΑΦΕΣ ΚΑΙ ΟΔΗΓΙΕΣ

Το κανονιστικό πλαίσιο που καθορίζει τον τρόπο λειτουργίας της κατασκευαστικής βιομηχανίας διακρίνεται σε τέσσερα επίπεδα: τους νόμους του κράτους, τις κοινοτικές οδηγίες, τις τεχνικές προδιαγραφές και τις τεχνικές οδηγίες. Η κρατική νομοθεσία έχει τη μεγαλύτερη νομική ισχύ, ενώ οι κοινοτικές οδηγίες έχουν συνήθως συμβουλευτικό χαρακτήρα. Οι τεχνικές προδιαγραφές αντιπροσωπεύουν την πρότυπη χρήση υλικών και πρακτικών στις κατασκευές και έχουν δεσμευτικό χαρακτήρα, ενώ οι τεχνικές οδηγίες παρέχουν πληροφορίες για την αντιμετώπιση πρακτικών προβλημάτων στην εφαρμογή νέων τεχνολογιών.

Το τελικό στάδιο για την καθιέρωση ενός παραπροϊόντος στην αγορά περιλαμβάνει την έκδοση προδιαγραφών και τεχνικών οδηγιών για την εφαρμογή του. Στη Μεγάλη Βρετανία η πρώτη προδιαγραφή για τη χρήση της ιπτάμενης τέφρας ως αδρανές στο σκυρόδεμα (BS 3892) εμφανίζεται το 1965, ενώ το 1982 τροποποιείται για να συμπεριλάβει και τη χρήση της ως συνδετική κονία (McCarthy & Dhir, 1999). Το αντίστοιχο ευρωπαϊκό πρότυπο τίθεται σε ισχύ το 1995 (EN 450).

Κάποιες από τις σημαντικότερες σε σχέση με τη χρήση ιπτάμενων τεφρών και εναλλακτικών κονιών στο σκυρόδεμα είναι:

- ΕΛΟΤ EN 450: Ιπτάμενη τέφρα για σκυρόδεμα – Μέρος 1 & 2 (2005)
- ΕΛΟΤ EN 451: Μέθοδος δοκιμής ιπτάμενης τέφρας – Μέρος 1 & 2 (2004)
- ΕΛΟΤ EN 14227-2: Μίγματα κατεργασμένα με υδραυλικές κονίες - Προδιαγραφές - Μέρος 2: Μίγματα κατεργασμένα με σκωρίες (2005)
- ΕΛΟΤ EN 14227-3: Μίγματα κατεργασμένα με υδραυλικές κονίες - Προδιαγραφές - Μέρος 3: Μίγματα κατεργασμένα με ιπτάμενη τέφρα (2005)
- ΕΛΟΤ EN 15167: Λειοτριβημένη κοκκοποιημένη σκωρία υψικαμίνων για χρήση σε σκυρόδεμα, κονιάματα και ενέματα – Μέρος 1 & 2 (2007)
- ASTM C 311: Sampling and Testing Fly Ash or Natural Pozzolans for Use in Portland-Cement Concrete (2002)
- ASTM C 593: Fly Ash and Other Pozzolans for Use With Lime (1995)
- ASTM C 618: Coal Fly Ash and Raw or Calcined Natural Pozzolan for Use in Concrete (2008)
- ASTM C 989: Standard Specification for Slag Cement for Use in Concrete and Mortars (2009)
- ASTM D 5759: Standard Guide for Characterization of Coal Fly Ash and Clean Coal Combustion Fly Ash for Potential Uses (1995)
- BS 3892: Pulverized-fuel ash. Specification for pulverized-fuel ash for use with Portland cement (1997)

Επίσης, κάποια από τα σημαντικότερα πρότυπα για τη χρήση αδρανών σκωρίας είναι τα παρακάτω:

- ΕΛΟΤ EN 12620: Αδρανή για σκυρόδεμα (2008)
- ΕΛΟΤ EN 13043: Αδρανή ασφαλτομιγμάτων και επιφανειακών επιστρώσεων οδών, αεροδρομίων και άλλων περιοχών κυκλοφορίας οχημάτων (2002)
- ASTM D 4792: Potential Expansion of Aggregates from Hydration Reactions (2000)
- ASTM D 5106: Standard Specification for Steel Slag Aggregates for Bituminous Paving Mixtures (2008)
- BS 1047: Air-cooled blastfurnace slag for use in construction (1983)
- JIS A 5011: Slag Aggregate for Concrete (2003)
- JIS A 5015: Iron and Steel Slag for Road Construction (2008)

5 ΠΙΛΟΤΙΚΗ ΕΦΑΡΜΟΓΗ ΣΤΗΝ ΚΑΤΑΣΚΕΥΗ ΟΔΟΣΤΡΩΜΑΤΟΣ ΑΠΟ ΣΚΥΡΟΔΕΜΑ

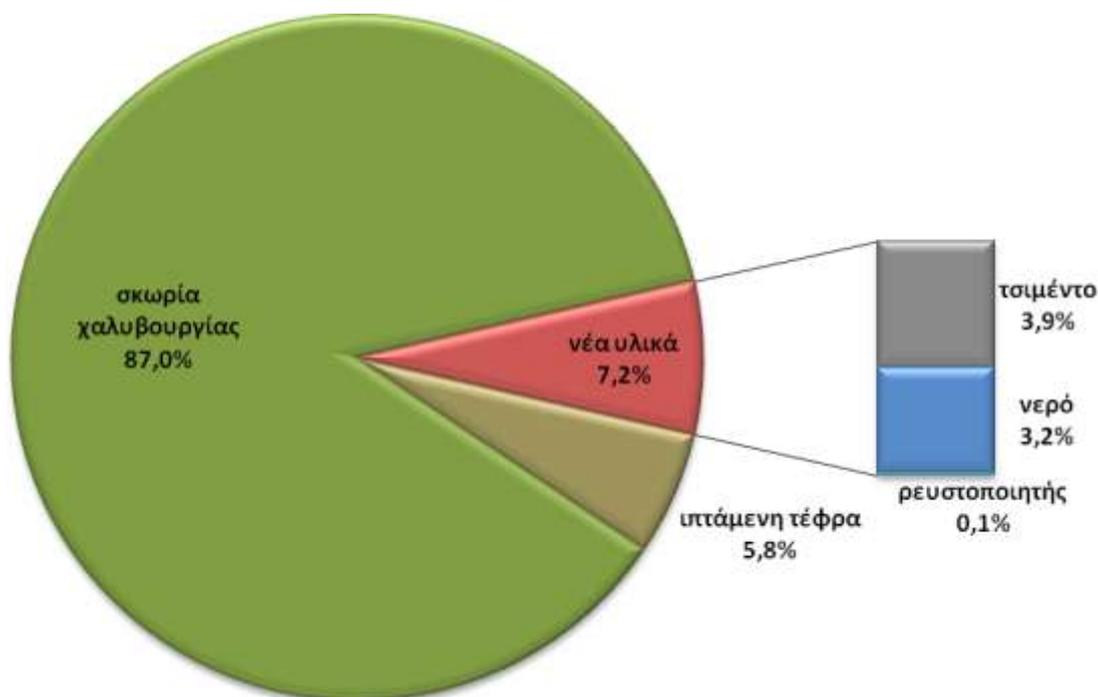
Με βάση τα παραπάνω δεδομένα παρασκευάστηκαν αρχικά εργοταξιακά και στη συνέχεια μεταφέρθηκαν σε πιλοτική εφαρμογή συνθέσεις σκυροδέματος με μεγάλο ποσοστό βιομηχανικών παραπροϊόντων. Η πιλοτική εφαρμογή επιλέχθηκε να γίνει σε βοηθητικό δρόμο στο Κασσανδρινό Χαλκιδικής που εξυπηρετεί την πρόσβαση σε εργοστάσιο έτοιμου σκυροδέματος και η αντοχή του σκυροδέματος ελέγχθηκε σε κυβικά δοκίμια τα οποία συντηρήθηκαν κατάλληλα για 28 ημέρες. Για την παραγωγή των συνθέσεων χρειάστηκε να ληφθούν μέτρα ως προς την κοκκομετρική διαβάθμιση και το λόγο νερού προς κονία, ώστε να ληφθούν υπόψη οι ιδιαιτερότητες των βιομηχανικών παραπροϊόντων. Επίσης, ιδιαίτερη σημασία είχαν οι δοκιμαστικές συνθέσεις στο εργοτάξιο ώστε να διαπιστωθεί η δυνατότητα εφαρμογής των συνθέσεων σε πραγματική κλίμακα.

Πιο συγκεκριμένα, στις δοκιμαστικές συνθέσεις χρησιμοποιήθηκαν αδρανή σκωρίας χαλβουργίας στο σύνολο ή στο μεγαλύτερο μέρος των αδρανών του σκυροδέματος και ιπτάμενη τέφρα σε ποσοστό έως 60% του συνόλου της κονίας. Οι αναλογίες σύνθεσης και οι μηχανικές αντοχές τόσο των δοκιμαστικών συνθέσεων όσο και των συνθέσεων της πιλοτικής εφαρμογής φαίνονται στον Πίνακα 2.

Πίνακας 2. Αναλογίες σύνθεσης και ιδιότητες νωπού σκυροδέματος

Σύνθεση	1 ^η	2 ^η
Υλικά (Περιεκτικότητα)	(kg/m ³)	(kg/m ³)
Τσιμέντο CEM I42,5	140	112
Κατεργασμένη ιπτάμενη τέφρα	140	168
Άμμος ποταμού Αξιού 0-4mm	645	-
Άμμος σκωρίας 0-4mm	-	879
Αδρανή σκωρίας 4-16mm	615	628
Αδρανή σκωρίας 16-31,5mm	1034	1005
Νερό	88,4	92,6
Ρευστοποιητής (2% κ.β. της κονιάς)	2,8	2,8
Ιδιότητες νωπού μίγματος		
Εργασιμότητα (κάθιση) (cm)	1,0	0,5
Λόγος νερού προς κονία	0,63	0,66
Φαινόμενη πυκνότητα νωπού (kg/m ³)	2757	2983
Θλιπτική αντοχή κυβικού δοκιμίου δοκιμαστικής σύνθεσης 28 ημερών (MPa) (μ.ο. 8 δοκιμίων)	27,4	30,6
Θλιπτική αντοχή κυβικού δοκιμίου σύνθεσης πιλοτικής εφαρμογής 28 ημερών (MPa) (μ.ο. 8 δοκιμίων)	31,5	40,3

Από τα αποτελέσματα φαίνεται ότι στην πραγματική κλίμακα επιτυγχάνονται καλύτερες αντοχές, κάτι που αποδίδεται στην καλύτερη ανάμιξη και επίτευξη ομοιογένειας του μίγματος. Επίσης, η 2^η σύνθεση, με μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε παραπροϊόντα, παρόλο που απαιτούσε μεγαλύτερη προσοχή κατά την επιλογή των αναλογιών ανάμιξης και στην περιεκτικότητα σε νερό, έδωσε τελικά μεγαλύτερες τιμές αντοχής, φτάνοντας την κατηγορία C25/30. Το σημαντικότερο στοιχείο, όμως, είναι ότι με αυτήν τη σύνθεση επιτυγχάνεται μέγιστη χρησιμοποίηση βιομηχανικών παραπροϊόντων (92,8%), όπως φαίνεται και στο Διάγραμμα 1, και παρασκευάζεται ένα οικονομικό άοπλο σκυροδέμα, κατάλληλο για δάπεδα και συναφείς εφαρμογές, με ικανοποιητικές αντοχές.



Διάγραμμα 1. Αναλογίες σύνθεσης κ.β. σκυροδέματος πιλοτικής εφαρμογής με μέγιστη χρήση βιομηχανικών παραπροϊόντων

6 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Από τη μελέτη των παραπάνω στοιχείων προκύπτει ότι, παρόλο που απαιτεί τροποποίηση της μελέτης σύνθεσης, η τεχνολογία για την αξιοποίηση μεγάλων ποσοτήτων βιομηχανικών παραπροϊόντων μέσα από εφαρμογές υψηλής προστιθέμενης αξίας, όπως το άοπλο σκυρόδεμα για δάπεδα και οδοστρώματα είναι διαθέσιμη και μπορεί να δώσει πολύ καλά αποτελέσματα από τεχνική, οικονομική και περιβαλλοντική άποψη.

Επιπρόσθετα, διαπιστώνεται ότι είναι δυνατή η αλλαγή του τρόπου που λειτουργεί η αγορά και η εισαγωγή των βιομηχανικών παραπροϊόντων σε αυτή μέσω:

- Καλής γνώσης των ιδιοτήτων του υλικού
- Κατεύθυνσης σε κατάλληλες εφαρμογές μέσω ερευνητικών προγραμμάτων
- Εφαρμογής των ευρημάτων της έρευνας σε πιλοτικές εφαρμογές
- Συναίνεσης του βιομηχανικού κλάδου για κοινή προώθηση των παραπροϊόντων
- Παροχής κινήτρων για τη χρήση εναλλακτικών υλικών μέσω κρατικών προγραμμάτων
- Θέσπισης προδιαγραφών και τεχνικών οδηγιών για την κατάλληλη χρήση των υλικών

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

British Geological Survey (2008). *European Minerals Statistics 2002-2006*. Nottingham: Keyworth.

Glavind, M., Mathiesen, D. & Nielsen, C.V. (2005). Sustainable concrete structures a win-win situation for industry and society. *Achieving Sustainability in Construction. Proceedings of the International Conference on Global Construction: Ultimate Concrete Opportunities*. Edited by Dhir, R.K., Dyer, T.D. & Newlands, M.D., 5th-6th July 2005, Dundee, Scotland: Thomas Telford, pp 1-14.

Bilodeau, A. & Malhotra, V.M. (2000). High-Volume Fly Ash System: Concrete Solution for Sustainable Development. *ACI Materials Journal*, Vol. 97, No.1, pp 41-48

Jahren, P. (2004). Greener Concrete – The CO₂ Case – What are the options? *Supplementary papers of the Eighth CANMET/ACI International Conference on Fly Ash, Silica Fume, Slag, and Natural Pozzolans in Concrete*. Edited by Malhotra, V.M., 23rd-29th May 2004, Las Vegas, USA, pp 299-315.

ΣΜΕ (2008). *Ετήσιος Απολογισμός 2007*. Ανακτήθηκε το Φεβρουάριο του 2009 από Σύνδεσμος Μεταλλευτικών Επιχειρήσεων: http://66.165.120.21/activities2007_gr.htm

European Council (2002). *EC Directive 1999/31 on the landfill of waste*. Environmental Policy Division, Department of the Environment.

Malhotra, V.M. & Carette, G.G. (1982). Silica fume. A pozzolan of new interest for use in some concretes. *Concrete Construction*, May 1982, pp 443-446.

Mehta, P.K. (1999). Concrete Technology for Sustainable Development – An Overview of Essential Principles. *Proceedings of the International Symposium on concrete for sustainable development in the twenty-first century*. Edited by Mehta, P.K., Hyderabad, India, pp 1-22.

Tietenberg, T. (1999). *Οικονομική του Περιβάλλοντος και των Φυσικών Πόρων, Τόμος Α (Μετάφραση Παύλου Γρεβενίτη)*. Αθήνα: Gutenberg.

Anderson, D. (2006). *Environmental Economics and Natural Resource Management*. (2nd ed.) Pensive Press LLC.

Swamy, R.N. (2000). Designing concrete and concrete structures for sustainable development. *Proceedings of the CANMET/ACI International Symposium on Concrete Technology for Sustainable Development*. 19th-20th April 2000, Vancouver, Canada.

- Trezona, J. (2007). Sustainability & Slag. Contractor's Issues. Presented at the 2007 ASA conference on Sustainability and Slag, May 4th 2007, Sydney, Australia.
- Motz, H. (2005). Opening Chairman. *Proceedings of the 4th European Slag Conference: Slag Products-Providing Solutions for Global Construction and other Markets*. 20th-21st June 2005, Oulu, Finland: Euroslag Publication No. 3, pp 7-18.
- Haimi, S. (2005). Slag; product or waste – the present situation. *Proceedings of the 4th European Slag Conference: Slag Products-Providing Solutions for Global Construction and other Markets*. 20th-21st June 2005, Oulu, Finland: Euroslag Publication No. 3, pp 211-220.
- Bech, N. & Feuerborn, J. (2008). Coal ash utilization in Europe. *Proceedings of the International Conference EuroCoalAsh 2008*, 6th-8th October 2008, Warsaw, Poland, pp 9-25.
- McCarthy, M.J. & Dhir, R.K. (1999). Towards maximizing the use of fly ash as a binder. *Fuel*, 78, pp 121-132.
- Swamy, R.N. (1993). Fly ash and slag: standards and specifications – help or hindrance? *Materials and Structures*, Vol. 26, pp 600-613.
- U.K. Highways Agency (2003). *Building Better Roads: Towards Sustainable Construction*. Highways Agency, United Kingdom.
- DETR (2000). *Waste Strategy 2000 England and Wales Part 1*. Department of the Environment, Transport and the Regions, United Kingdom.
- Huang, Y., Bird, R.N. & Heidrich, O. (2007). A review of the use of recycled solid waste materials in asphalt pavements. *Resources, Conservation and Recycling*, Vol. 52, pp 58-73.
- ODPM (2002). *Survey of arisings and use of secondary materials as aggregates: 2001*. Office of the Deputy Prime Minister, United Kingdom.
- UKQAA (2002) Environment & Sustainability Issues Summary. Ανακτήθηκε το Φεβρουάριο του 2009 από United Kingdom Quality Ash Association: <http://www.ukqaa.org.uk>
- ISSB (2008). *UK Steel Key Statistics*. Iron and Steel Statistics Bureau, UK. Ανακτήθηκε το Φεβρουάριο του 2009 από UK Steel: <http://www.eef.org.uk/>
- Dean, Y. (1996). *Mitchell's Materials Technology*. Singapore: Logman.

Αξιοποίηση στην οδοποιία μείγματος λιγνιτικής ιπτάμενης τέφρας και οργανικού ρυπαντή

Ο.Κ. Καρακάση, Α. Μουτσάτσου, Ν. Γιαννακέας

*Εργαστήριο Ανόργανης και Αναλυτικής Χημείας, Σχολή Χημικών Μηχανικών ΕΜΠ, 15773
Ζωγράφου Αθήνα*

Σ. Κόλλιας

Σχολή Πολιτικών Μηχανικών ΕΜΠ

Λέξεις κλειδιά: ιπτάμενη τέφρα λιγνίτη, πετρελαιοκηλίδα, οδοποιία, σταθεροποίηση εδάφους

ΠΕΡΙΛΗΨΗ: Η παρούσα εργασία πραγματεύεται τη δυνατότητα αξιοποίησης της ιπτάμενης τέφρας λιγνίτη στην προσρόφηση πετρελαίου και, στη συνέχεια του προκύπτοντος μείγματος ιπτάμενης τέφρας-πετρελαίου στην οδοποιία. Συγκεκριμένα, μελετάται η προσθήκη ιπτάμενης τέφρας σε πετρελαιοκηλίδα, τόσο ως έχει, όσο και μετά από κατεργασία με τασιενεργό ουσία, ελαϊκό νάτριο, καθώς και ο ρόλος των συστατικών της στην προσρόφηση. Εξετάζεται η τελική δυνατότητα εφαρμογής των προκύπτοντων μειγμάτων ιπτάμενης τέφρας-πετρελαίου στην σταθεροποίηση αργιλώδους εδάφους. Η προσθήκη μειγμάτων ιπτάμενης τέφρας-πετρελαίου σε αργιλώδες έδαφος σε ποσοστό 3-20% κ.β. οδηγεί σε βελτίωση των μηχανικών αντοχών του, καθώς και των πλαστικών του ιδιοτήτων, κυρίως στην περίπτωση της ιπτάμενης τέφρας υψηλής περιεκτικότητας σε Ca.

Application of lignite fly ash-organic waste mixture in road construction

Karakasi O.K., Moutsatsou A., Giannakeas N.

Laboratory of Inorganic and Analytical Chemistry, School of Chemical Engineering NTUA, 15773 Athens

Kollias S.

School of Civil Engineering NTUA

Key words: lignite fly ash, oil spill, road construction, soil stabilisation

ΠΕΡΙΛΗΨΗ: The present study deals with the possibility of application of lignite fly ash in oil sorption and, furthermore, the application of the resulting fly ash-oil mixture in road construction. In particular, the addition of fly ash, without any treatment or after treatment with a surface active agent, and particularly sodium oleate, to oil spill, the role of its components to the sorption process and the possibility of application of the resulting fly ash-oil mixtures in clay soil stabilisation is investigated. The addition of fly ash-oil mixtures to clay soil in a mass ratio 3-20% results in amelioration of its strength and plastic behaviour, mainly in case of high Ca fly ash.

1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η ιπτάμενη τέφρα λιγνίτη αποτελεί το κύριο παραπροϊόν της καύσης λιγνίτη, στην οποία βασίζεται κατά 59% η παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας στην Ελλάδα (EURACOAL, 2008). Η ετήσια παραγωγή της ανέρχεται περίπου σε 11 Mt, ενώ αξιοποιείται μόλις το 10% και, μάλιστα, στη βιομηχανία τσιμέντου. Η ιπτάμενη τέφρα τείνει να θεωρείται πλέον ως ενεργειακά αναβαθμισμένο βιομηχανικό παραπροϊόν, παρά ως απόβλητο, λόγω των εξαιρετικών ιδιοτήτων της, όπως οι ποζολανικές ή και υδραυλικές ιδιότητες, το μικρό ειδικό βάρος, η υδροφοβικότητά της, το μικρό μέγεθος κόκκων, το πορώδες. Πολλές μελέτες έχουν γίνει για τη διεύρυνση του πεδίου εφαρμογής των ελληνικών ιπταμένων τεφρών, πέραν της βιομηχανίας τσιμέντου.

Συγκεκριμένα, έχει εξετασθεί η εφαρμογή τους στην οδοποιία και, μάλιστα, στην κατασκευή υποβάσεων και βάσεων οδοστρωμάτων, επιχωμάτων, και τη σταθεροποίηση εδαφών (Κόλλιας 1975, Kollias et al. 2005). Η προσθήκη ιπτάμενης τέφρας σε αργιλώδες έδαφος επιφέρει μείωση του ορίου υδαρότητας και αύξηση του ορίου πλαστικότητας και, συνεπώς, μείωση του δείκτη πλαστικότητας, αύξηση της βέλτιστης υγρασίας συμπίκνωσης και μείωση του μεγίστου ξηρού φαινομένου βάρους, αύξηση της αντοχής σε ανεμπόδιο (μονοαξονική) θλίψη, αύξηση του δείκτη φερουσής ικανότητας CBR (California Bearing Ratio) (Ιτσκος 2000). Μελέτες έχουν γίνει και για την αξιοποίηση των ελληνικών ιπταμένων τεφρών στη σύνθεση υλικών, όπως ζεολιθών (Kantiranis et al. 2006), γεωπολυμερών (Panias et al. 2007), υάλων και υαλοκεραμικών (Moutsatsou et al. 2001). Επίσης, έχει μελετηθεί η εφαρμογή των ελληνικών ιπταμένων τεφρών στην προσρόφηση οργανικών (Albanis et al. 1998) και ανόργανων ρύπων (Komnitsas et al. 2004) από λύματα.

Η εργασία αυτή αποσκοπεί στη μελέτη της δυνατότητας αξιοποίησης της ιπτάμενης τέφρας στην προσρόφηση πετρελαίου, τόσο ως έχει, όσο και μετά την κατεργασία της με τασιενεργό ουσία, η οποία αποσκοπεί στη βελτίωση του υδρόφοβου χαρακτήρα της. Ως τασιενεργός ουσία εξετάζεται, το ελαϊκό νάτριο, το οποίο βρίσκει ευρεία εφαρμογή στην επίπλευση ορυκτών (Li 2004), έχει χαμηλό κόστος και βιοαποικοδομείται πλήρως. Εν συνεχεία, εξετάζεται η δυνατότητα εφαρμογής των προκύπτων μειγμάτων ιπτάμενης τέφρας-πετρελαίου κατά την προσθήκη της σε πετρελαιοκηλίδα, πριν ή μετά την κατεργασία της με ελαϊκό νάτριο, στη σταθεροποίηση αργιλώδους εδάφους, με απώτερο στόχο την εφαρμογή τους στην οδοποιία.

2 ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ

2.1 Δείγματα ιπτάμενης τέφρας

Εξετάστηκαν δύο τύποι ιπτάμενης τέφρας, ΙΤΑΔ και ΙΤΜ, προερχόμενοι αντιστοίχως από τους ΑΗΣ Αγίου Δημητρίου και Μεγαλόπολης, οι οποίοι διαφέρουν ως προς τη χημική και ορυκτολογική τους σύσταση. Για τον πλήρη χαρακτηρισμό τους έγινε προσδιορισμός pH (ISO 6588), Cl⁻ (EN 196-21), ειδικού βάρους (ASTM C 642-90), κατανομής μεγέθους κόκκων (DIN 4188), ενώ η μελέτη της δομής τους έγινε με ανάλυση με περίθλαση ακτίνων X (XRD, Siemens D-500), θερμοβαρυσμετρική ανάλυση (TGA, Mettler TGA/STDA 851^C) και ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM, FEI Quanta 200 SEM) και ο προσδιορισμός του πορώδους και της ειδικής επιφανείας τους με ποροσιμετρία N₂ (NOVA 2200e, 21CFR Part 11 Compliant Version 9.02).

Στον Πίνακα 1 δίδεται η χημική σύσταση των δειγμάτων τέφρας. Και οι δύο τέφρες ανήκουν στην κατηγορία C κατά ASTM C 618 και η μεν ΙΤΑΔ είναι πλούσια σε Ca, η δε ΙΤΜ πλούσια σε Si. Κύριες ορυκτολογικές φάσεις της ΙΤΑΔ, όπως φαίνεται και στα διαγράμματα XRD (Σχ. 1), είναι ο χαλαζίας (SiO₂), η άσβεστος (CaO), ο ανυδρίτης (CaSO₄), ο ασβεστίτης (CaCO₃), ο γκελενίτης

(Ca₂Al₂SiO₇), ο γισμονδίνης (CaAl₂Si₂O₈·4H₂O)), ενώ κύριες φάσεις της ITM ο χαλαζίας, ο ανυδρίτης, ο αλβίτης ((Na,Ca)Al(Si,Al)₃O₈) και ο λαμπραδορίτης ((Ca,Na)(Al,Si)₄O₈).

Πίνακας 1. Χημική σύσταση δειγμάτων ιπτάμενης τέφρας

% κ.β.	ITAD	ITM
SiO ₂	29.73	51.26
Al ₂ O ₃	13.90	19.39
Fe ₂ O ₃	6.49	8.44
CaO	34.13	11.82
CaO _f	7.68	0.95
MgO	3.56	2.27
SO ₃	5.13	2.91
Na ₂ O	1.12	0.53
K ₂ O	0.68	1.81
L.O.I.	4.03	1.67

2.2 Κατεργασία ιπτάμενης τέφρας με ελαϊκό νάτριο

Το ελαϊκό νάτριο, SO (C₁₇H₃₃COONa), είναι αντιδραστήριο χημικής καθαρότητας της BDH. Η κατεργασία της ιπτάμενης τέφρας με το SO έλαβε χώρα εντός υδατικού διαλύματος SO, σε κ.β. αναλογία τέφρας/SO 1:0.004 και αναλογία διαλύματος/ιπτάμενης τέφρας 5mL/g, υπό ανάδευση στους 25 °C επί 1h, συνθήκες οι οποίες προέκυψαν ως βέλτιστες μετά από σειρά πειραμάτων.

2.3 Προσθήκη ιπτάμενης τέφρας σε πετρελαιοκηλίδα

Για τη μελέτη της συμπεριφοράς της ιπτάμενης τέφρας, τόσο ως έχει, όσο και μετά την κατεργασία της με SO, έγινε προσομοίωση πετρελαιοκηλίδας πάχους 0.5mm με προσθήκη 2mL πετρελαίου σε 150mL θαλασσίου ύδατος, παρασκευασθέντος κατά ASTM D 1141-90. Χρησιμοποιήθηκαν τρεις τύποι πετρελαίου, με σκοπό την κάλυψη του φάσματος των θαλασσίων μεταφορών: πετρέλαιο θέρμανσης (HO, heating oil), ελαφρό πετρέλαιο κύκλου πυρόλυσης (LCO, light cycle oil) και ιρανικό ελαφρό αργό πετρέλαιο (ILCO, Iranian light crude oil). Στον Πίνακα 2 δίδονται τα φυσικά χαρακτηριστικά των πετρελαίων. Για την προσρόφηση της πετρελαιοκηλίδας έγινε προσθήκη 1g ιπτάμενης τέφρας, συλλογή του μείγματος πετρελαίου-τέφρας μετά από 4 ημέρες, με σκοπό την επίτευξη συνεκτικότερης ημιστερέας φάσης, και προσδιορισμός του τυχόν καταβυθιζομένου υλικού. Ο προσδιορισμός της προσροφητικής ικανότητας της ιπτάμενης τέφρας ως προς το πετρέλαιο έγινε εν ξηρώ, κατά ASTM F 726-06.

Πίνακας 2. Ιδιότητες πετρελαίου θέρμανσης (HO), ελαφρού πετρελαίου κύκλου πυρόλυσης (LCO) και ιρανικού ελαφρού αργού πετρελαίου (ILCO)

Παράμετρος	HO	LCO	ILCO
πυκνότητα (g/cm ³) (20°C) (ASTM D 1298)	0.8203	0.8160	0.8656
κινηματικό ιξώδες (cSt) (20°C) (ASTM D 445)	3.27	4.70	13.84
περιεκτικότητα σε S (% κ.β.)	0.16	2.05	1.93

2.4 Σταθεροποίηση αργιλώδους εδάφους με μείγματα ιπτάμενης τέφρας-πετρελαίου

Τα χαρακτηριστικά του εξετασθέντος αργιλώδους εδάφους παρουσιάζονται στον Πίνακα 3. Συγκεκριμένα, ο προσδιορισμός της κατανομής μεγέθους κόκκων έγινε κατά AASHTO T 11-77-I, του ορίου υδαρότητας (LL, liquid limit) κατά AASHTO T 89-76I, του ορίου πλαστικότητας (PL, plastic limit) και του δείκτη πλαστικότητας (PI, plasticity index) κατά AASHTO T 90-70, της υγρασίας (w) κατά AASHTO T 239-76I (ASTM D 3017-72), της βέλτιστης υγρασίας (w_{opt}) και του μεγίστου ξηρού φαινομένου βάρους ($\gamma_{d, max}$) κατά AASHTO T 99-74.

Πίνακας 3. Ιδιότητες αργιλώδους εδάφους

Παράμετρος	Έδαφος
λεπτόκοκκο κλάσμα (< 0.075mm) (%)	77.0
LL (% κ.β.)	32.0
PL (% κ.β.)	22.5
PI (% κ.β.)	9.5
w (% κ.β.)	14.8
w_{opt} (% κ.β.)	16.6
$\gamma_{d, max}$ (kg/m ³)	1849
κατάταξη κατά AASHTO	A-7-6

Για την εφαρμογή των μειγμάτων ιπτάμενης τέφρας-πετρελαίου στη σταθεροποίηση του αργιλώδους εδάφους, τα πειράματα προσομοίωσης πετρελαιοκηλίδας διεξήχθησαν σε μεγαλύτερη κλίμακα, με σκοπό την παραγωγή μεγαλύτερων ποσοτήτων. Έγινε ανάμειξη των μειγμάτων ιπτάμενης τέφρας-πετρελαίου με το αργιλώδες έδαφος σε ποσοστά 3 και 20% κ.β. και ακολούθησε πάκτωση εντός κυλινδρικών δοκιμίων διαμέτρου 5cm και ύψους 10cm. Τα μεν δοκίμια σε ποσοστό ανάμειξης 3% κ.β. παρέμειναν σε χώρο κεκορεσμένο υγρασίας (95%) επί 7, 60 και 90 ημέρες, τα δε δοκίμια σε ποσοστό ανάμειξης 20% κ.β. παρέμειναν επί 90 ημέρες. Στη συνέχεια, έγινε προσδιορισμός της αντοχής σε ανεμπόδιο θλίψη, του ορίου υδαρότητας και πλαστικότητας και του δείκτη πλαστικότητας.

3 ΣΥΖΗΤΗΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ

3.1 Συμπεριφορά ιπτάμενης τέφρας, πριν και μετά την κατεργασία της με ελαϊκό νάτριο, κατά την προσθήκη της σε πετρελαιοκηλίδα

Η συμπεριφορά της ιπτάμενης τέφρας λιγνίτη κατά την προσθήκη της σε πετρελαιοκηλίδα είναι ενθαρρυντική. Μετά την πάροδο περίπου 4 ημερών από την προσθήκη της, σχηματίζει ημιστερεά φάση με το πετρέλαιο. Στην περίπτωση των ιξωδεστέρων πετρελαίων, LCO και ILCO, η σχηματιζόμενη ημιστερεά φάση είναι αρκετά συνεκτική, ώστε να επιτρέπει την σχεδόν πλήρη απομάκρυνση του πετρελαίου. Η συγκράτηση, όμως, της ιπτάμενης τέφρας στη διεπιφάνεια πετρελαίου-ύδατος είναι ευαίσθητη σε κάθε κίνησή της, με αποτέλεσμα την καταβύθιση είτε κόκκων ιπτάμενης τέφρας, στην περίπτωση της ΙΤΑΔ, είτε και μείγματος τέφρας-πετρελαίου, στην περίπτωση της ΙΤΜ. Η υψηλότερης περιεκτικότητας σε Ca ΙΤΑΔ εμφανίζει μεγαλύτερη προσροφητική ικανότητα σε σχέση με αυτή της χαμηλότερης περιεκτικότητας σε Ca ΙΤΜ. Συγκεκριμένα, η προσροφητική ικανότητα της ΙΤΑΔ εν ξηρώ μετά από 24h κυμαίνεται μεταξύ 0.7

για το ILCO έως 0.9g πετρελαίου/g τέφρας για το HO, ενώ της ITM μεταξύ 0.5 και 0.6g πετρελαίου/g τέφρας.

Η σημαντική διαφορά στη συμπεριφορά των δύο τεφρών κατά την προσθήκη τους σε πετρελαιοκηλίδα δεν θα μπορούσε να αποδοθεί ούτε στο πορώδες τους, αφού δεν παρατηρείται σημαντική διαφοροποίηση μεταξύ των δύο τεφρών (ειδική επιφάνεια 3.8-4.1m²/g, διάμετρος πόρων 158-165Å, όγκος πόρων 0.016m³/g), ούτε στο ειδικό τους βάρος, αφού η ITM (2.5g/cm³) είναι κατά τι ελαφρότερη της ITAD (2.8g/cm³). Η καλύτερη συμπεριφορά της ITAD κατά την προσθήκη της σε πετρελαιοκηλίδα θα μπορούσε να αποδοθεί στην υψηλή περιεκτικότητά της σε ελεύθερα άσβεστο CaO_f, η οποία είναι υπεύθυνη για τις υδραυλικές της ιδιότητες, οι οποίες οδηγούν στην διόγκωσή της παρουσία ύδατος, επιτρέποντας πιθανώς την καλύτερη συνάφειά της προς το πετρέλαιο. Στην καλύτερη, όμως, συμπεριφορά της φαίνεται να συνεισφέρει και η υψηλότερη περιεκτικότητά της σε άκαυστο C (L.O.I.), άποψη η οποία ενισχύεται και από το γεγονός, ότι η ITAD εμφανίζει μεγαλύτερη προσροφητική ικανότητα ως προς το πετρέλαιο εν ξηρώ.

Η συμπεριφορά της ιπτάμενης τέφρας κατά την προσθήκη της σε πετρελαιοκηλίδα καθιστά απαραίτητη τη βελτίωση της ικανότητας επίπλευσής της. Η υδροθερμική της κατεργασία με τασιενεργό ουσία, το ελαϊκό νάτριο (SO), συμβάλει στη βελτίωση της συμπεριφοράς της.

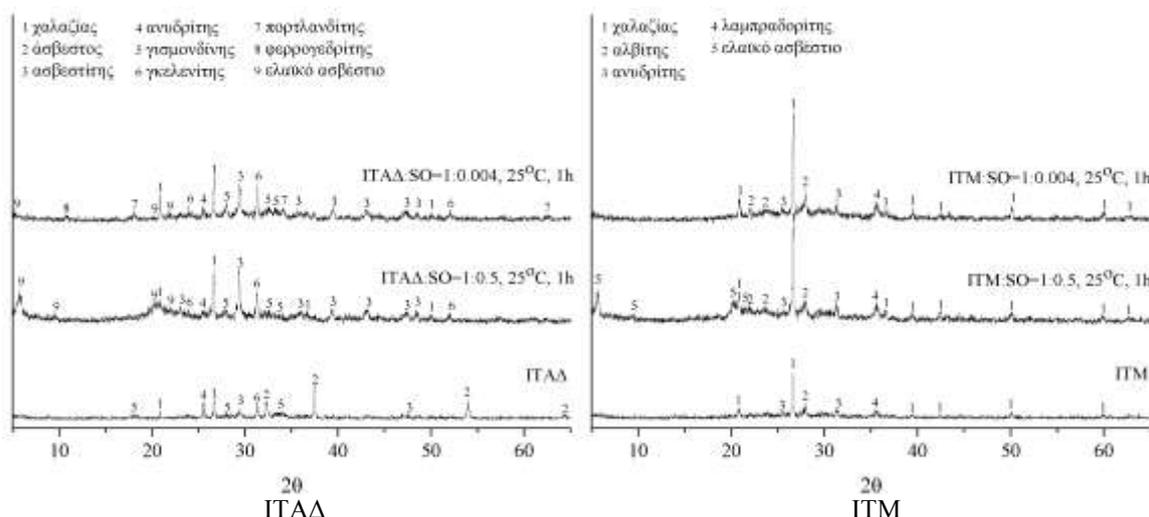
Συγκεκριμένα, στην περίπτωση της ITAD, οδηγεί στον σχηματισμό πολύ συνεκτικότερης ημιστερεάς φάσης με το πετρέλαιο, η οποία επιτρέπει την πλήρη απομάκρυνσή του, ενώ δεν παρατηρείται καταβύθιση τέφρας. Αν και η ειδική επιφάνεια της τέφρας, μετά την κατεργασία της με SO, διπλασιάζεται (9.0m²/g) και ο όγκος των πόρων της σχεδόν τετραπλασιάζεται (0.057m³/g), δεν παρατηρείται σημαντική αύξηση της προσροφητικής της ικανότητας ως προς το πετρέλαιο, το οποίο θα μπορούσε να αποδοθεί σε μη επαρκή διεύρυνση των πόρων, ώστε να είναι δυνατή η προσρόφηση σε αυτούς των μεγάλου μεγέθους μορίων του πετρελαίου.

Αντιθέτως, η κατεργασία της ITM με SO σε κ.β. αναλογία 1:0.004 δεν οδηγεί σε αισθητή βελτίωση της ικανότητας επίπλευσής της και σχηματισμό συνεκτικής ημιστερεάς φάσης με το πετρέλαιο. Βελτίωση της συμπεριφοράς της κατά την προσθήκη της σε πετρελαιοκηλίδα επιτυγχάνεται σε πολύ μεγαλύτερη αναλογία: 1:0.5 κ.β.

Καθοριστικής σημασίας για την αποτελεσματικότητα της υδροθερμικής κατεργασίας της ιπτάμενης τέφρας με SO φαίνεται να είναι και πάλι η περιεκτικότητά της σε CaO_f. Όπως είναι εμφανές από τα διαγράμματα XRD (Σχ. 1), στην περίπτωση της ITAD παρατηρείται μετατροπή της φάσης της ασβέστου (CaO) σε ασβεστίτη (CaCO₃) και ελαϊκό ασβέστιο ((C₁₇H₃₃COO)₂Ca), το οποίο σχηματίζεται ήδη από την αναλογία τέφρας/SO 1:0.004, αλλά σε μεγαλύτερο βαθμό σχηματίζεται σε μεγαλύτερες αναλογίες (1:0.5). Αντιθέτως, στην περίπτωση της ITM, παρατηρείται σχηματισμός ελαϊκού ασβεστίου μόνο σε μεγάλη αναλογία (1:0.5). Στη φάση του ελαϊκού ασβεστίου, το οποίο διαθέτει μεγάλο μήκος οργανικό τμήμα, οπότε και έχει μεγαλύτερη συγγένεια προς το πετρέλαιο, θα μπορούσε να αποδοθεί η βελτίωση της συμπεριφοράς της ιπτάμενης τέφρας κατά την προσθήκη της σε πετρελαιοκηλίδα.

3.2 Σταθεροποίηση αργιλώδους εδάφους με μείγματα πετρελαίου-ιπτάμενης τέφρας

Στο Σχήμα 2 φαίνεται η μεταβολή του δείκτη πλαστικότητας, καθώς και η αντοχή σε ανεμπόδιστο θλίψη του αργιλώδους εδάφους, μετά από 7, 60 και 90 ημέρες παραμονής σε χώρο κεκορεσμένο υγρασίας, μετά την προσθήκη μειγμάτων πετρελαίου-τέφρας σε ποσοστό 3% κ.β.



Σχήμα 1. Διαγράμματα XRD ιπταμένων τερφών ΙΤΑΔ και ΙΤΜ, πριν και μετά την κατεργασία τους με SO σε διάφορες αναλογίες

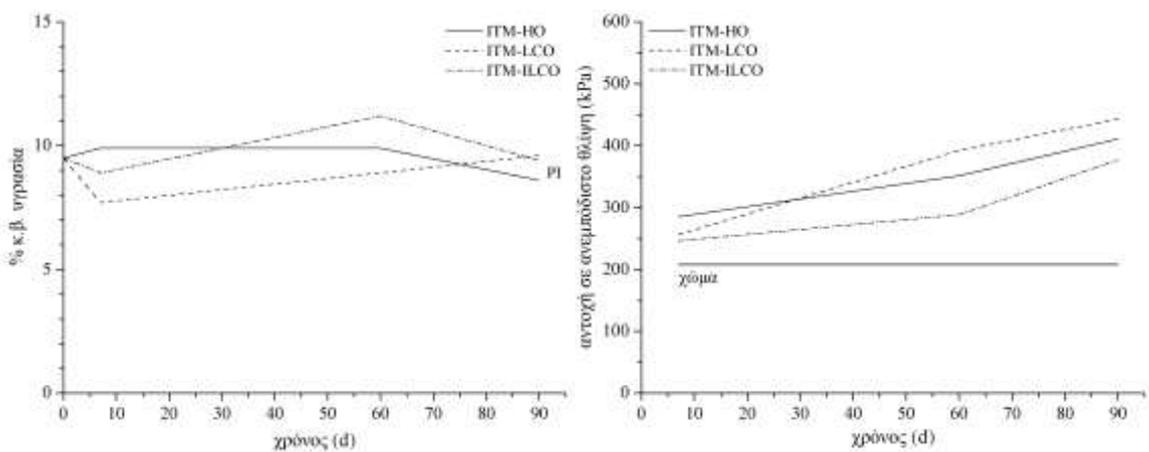
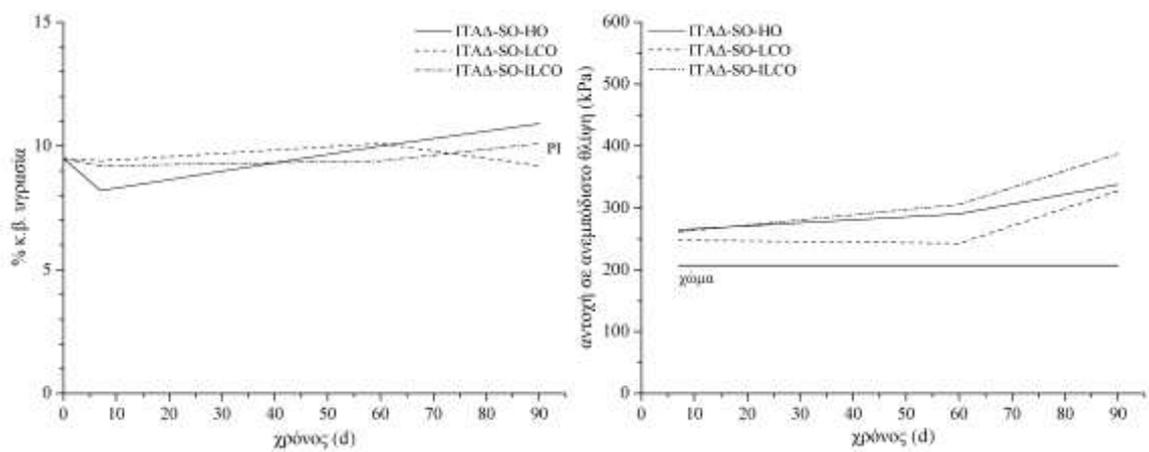
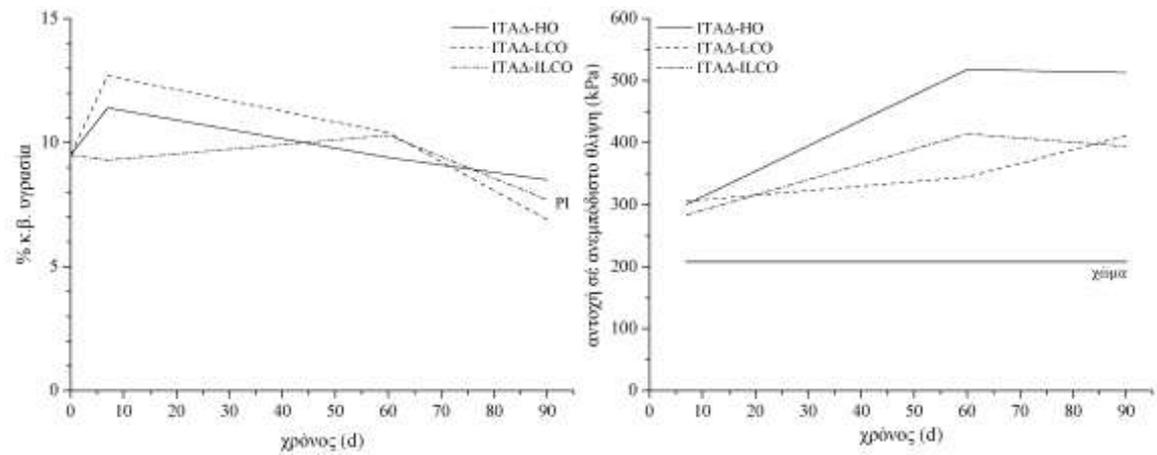
Η μεταβολή των ορίων υδαρότητας και πλαστικότητας και του δείκτη πλαστικότητας είναι αισθητή μόνο στην περίπτωση της ΙΤΑΔ, πριν την κατεργασία της με SO. Αν και αρχικά, μετά από 7 ημέρες, παρατηρείται αύξηση του δείκτη πλαστικότητας, τελικά, μετά από 90 ημέρες, επιτυγχάνεται μείωσή του κατά 10-28%, το οποίο αποτελεί ένδειξη μείωσης της πλαστικότητας του εδάφους, η οποία είναι επιθυμητή για τη σταθεροποίησή του.

Σε όλες τις περιπτώσεις μειγμάτων τέφρας-πετρελαίου και σε όλους τους χρόνους, παρατηρείται αύξηση της αντοχής, σε σχέση με αυτή του εδάφους. Μεγαλύτερες, όμως, αντοχές επιτυγχάνονται μετά από 60 και, κυρίως, μετά από 90 ημέρες, αναμενόμενο για την ιπτάμενη τέφρα, της οποίας η δράση είναι βραδεία. Γενικά, η επιτυγχανόμενη αντοχή είναι 1.6-2.6 φορές μεγαλύτερη της αρχικής αντοχής του εδάφους. Μεγαλύτερη αντοχή, όμως, επιτυγχάνεται στην περίπτωση της ΙΤΑΔ, πριν την κατεργασία της με SO, και μάλιστα στην περίπτωση του πετρελαίου ΗΟ.

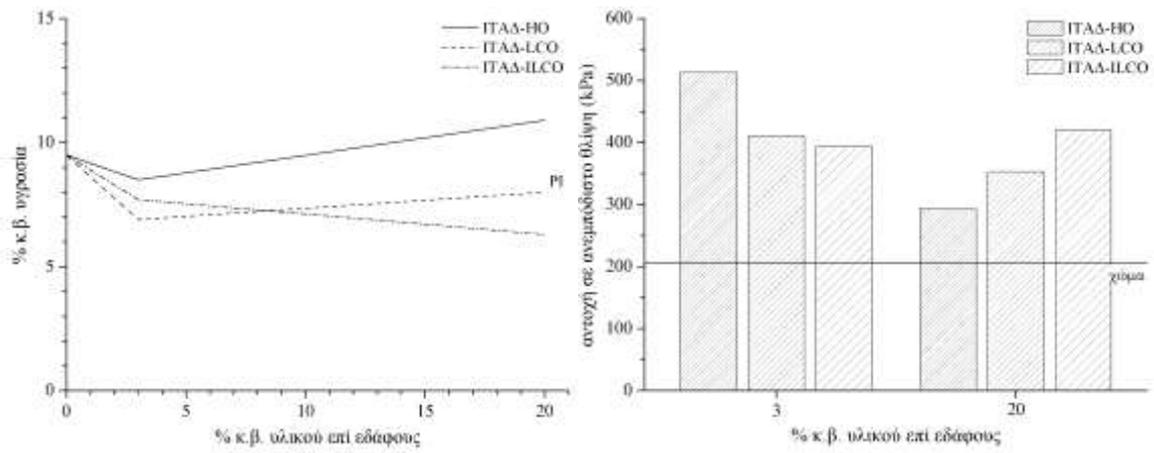
Η μεγαλύτερη βελτίωση του εδάφους στην περίπτωση της ΙΤΑΔ, η οποία αποδεικνύεται αφ' ενός από την μείωση του δείκτη πλαστικότητας, αφ' ετέρου από τη μεγαλύτερη αύξηση της αντοχής, θα μπορούσε να αποδοθεί στην υψηλότερη περιεκτικότητά της σε CaO_f , η οποία ευθύνεται για την ανάπτυξη αντοχών. Η μεγαλύτερη επιτυγχανόμενη αντοχή στην περίπτωση του ΗΟ θα μπορούσε να αποδοθεί στο χαμηλό του ιζώδες, εξ αιτίας του οποίου η τέφρα επικαλύπτεται σε μικρότερο βαθμό, οπότε διευκολύνεται η δράση της CaO_f . Εν αντιθέσει προς την ΙΤΑΔ, τόσο η ΙΤΜ, της οποίας η περιεκτικότητα σε CaO_f είναι χαμηλή, όσο και η ΙΤΑΔ μετά την κατεργασία της με SO, της οποίας η φάση της CaO έχει σχεδόν πλήρως καταναλωθεί, όπως φαίνεται και στα διαγράμματα XRD (Σχ. 1), συμβάλλουν σε μικρότερο βαθμό στη σταθεροποίηση του εδάφους.

Στο Σχήμα 3 φαίνεται η μεταβολή του δείκτη πλαστικότητας, καθώς και η επιτυγχανόμενη αντοχή σε ανεμπόδιτο θλίψη του αργιλώδους εδάφους, μετά από 90 ημέρες παραμονής σε χώρο κεκορεσμένο υγρασίας, μετά την προσθήκη μειγμάτων τέφρας-πετρελαίου σε ποσοστό 3 και 20% κ.β.

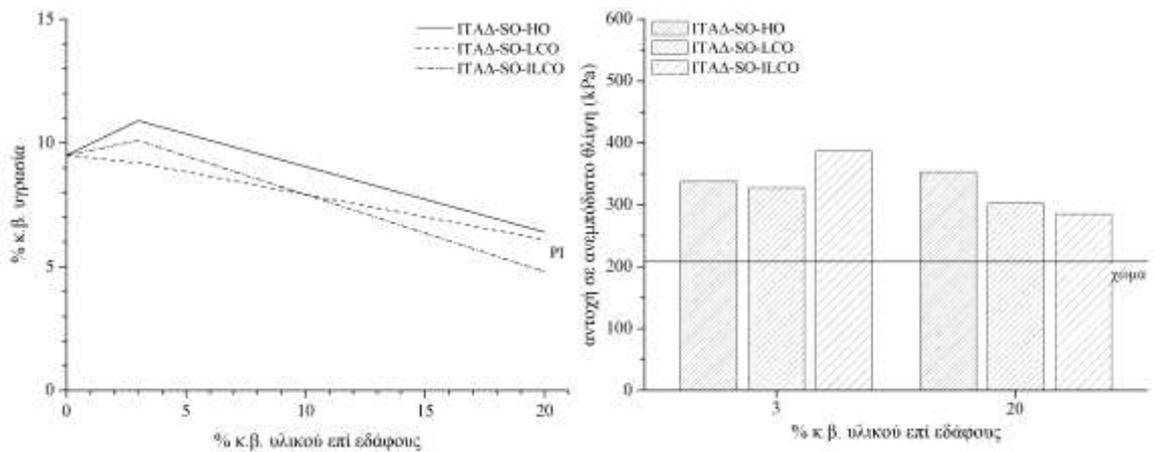
Στην περίπτωση της ΙΤΑΔ, αν και σε ποσοστό προσθήκης 3% κ.β. παρατηρείται μείωση του δείκτη πλαστικότητας, σε ποσοστό 20% κ.β. παρατηρείται αύξησή του. Αντιθέτως, στην περίπτωση της ΙΤΜ, καθώς και της ΙΤΑΔ μετά την κατεργασία της με SO, παρατηρείται μείωση



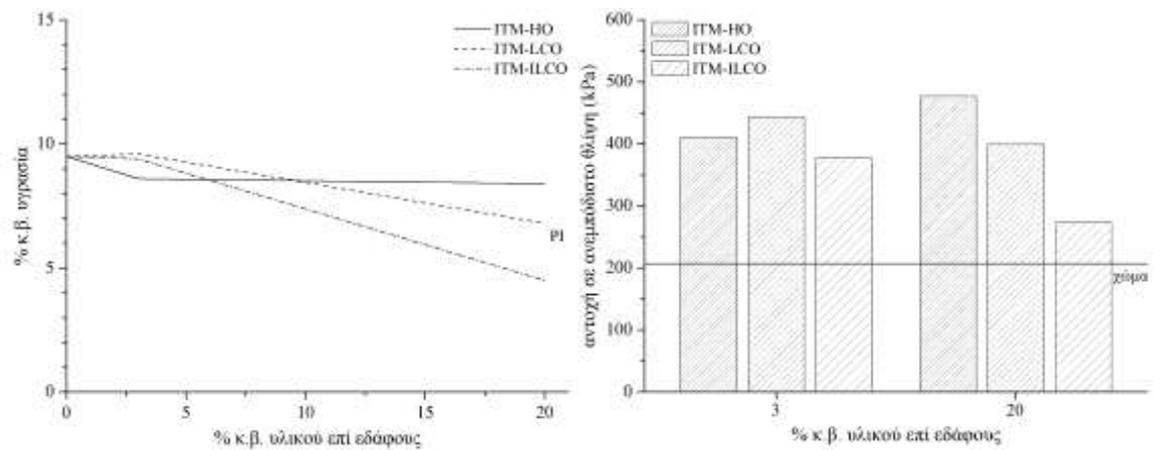
Σχήμα 2. Δείκτης πλαστικότητας (PI) και αντοχή σε ανεμώδιστο θλίψη δοκιμίων αργιλώδους εδάφους σε ποσοστό προσθήκης μειγμάτων πετρελαίου-ιπταμένων τερφών (ITAD, πριν και μετά την κατεργασία με SO, και ITM) 3% κ.β., μετά από 7, 60 και 90 ημέρες παραμονής σε χώρο κεκορεσμένο υγρασίας



ITAD



ITAD:SO=1:0.004 κ.β.



ITM

Σχήμα 3. Δείκτης πλαστικότητας (PI) και αντοχή σε ανεμπόδιστο θλίψη δοκιμίων αργιλώδους εδάφους σε ποσοστά προσθήκης μειγμάτων πετρελαίου-ιπταμένων τερφών (ITAD, πριν και μετά την κατεργασία με SO, και ITM) 3 και 20% κ.β., μετά από 90 ημέρες παραμονής σε χώρο κεκορεσμένο υγρασίας

του δείκτη πλαστικότητας σε ποσοστό 20% κ.β., ενώ σε ποσοστό 3% κ.β. παρατηρείται αύξησή του. Γενικά, η προσθήκη ασβέστου σε αργιλώδη εδάφη επιφέρει άλλοτε μείωση του δείκτη πλαστικότητας, κυρίως σε εδάφη μεγάλης πλαστικότητας, και άλλοτε αύξησή του, κυρίως σε εδάφη μέσης ή μικρής πλαστικότητας, και μάλιστα σε υψηλό ποσοστό προσθήκης (Κόλλιας 1975). Επομένως, η συμπεριφορά της ΙΤΑΔ σε ποσοστό προσθήκης 20% κ.β. στο εξετασθέν μέσης πλαστικότητας αργιλώδες έδαφος εξηγείται βάσει της υψηλής της περιεκτικότητας σε CaO_f . Η μείωση του δείκτη πλαστικότητας, στην περίπτωση της ΙΤΜ και της ΙΤΑΔ μετά την κατεργασία της με SO , σε ποσοστό προσθήκης 20% κ.β. θα μπορούσε, επίσης, να αποδοθεί στην CaO_f της οποίας η ποσότητα αυξάνεται τόσο, ώστε να καθίσταται αποτελεσματική η δράση της.

Η αύξηση του ποσοστού προσθήκης μειγμάτων πετρελαίου-τέφρας στο αργιλώδες έδαφος δεν επιφέρει μεγαλύτερη αύξηση στην αντοχή του, αλλά σχεδόν την αυτή ή μικρότερη αύξηση. Αυτό θα μπορούσε να αποδοθεί στην δράση του πετρελαίου, η αύξηση της συγκέντρωσης του οποίου προκαλεί μείωση της πυκνότητας του εδάφους και, κατά συνέπεια, της φυσικής εσωτερικής αντίστασής του σε τριβή (Κόλλιας 1975).

4 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

- Η συμπεριφορά της ιπτάμενης τέφρας λιγνίτη κατά την προσθήκη της σε πετρελαιοκηλίδα είναι ενθαρρυντική. Σχηματίζει με το πετρέλαιο ημιστερεά φάση, η οποία επιτρέπει την εύκολη και σχεδόν πλήρη απομάκρυνση του πετρελαίου από την επιφάνεια του ύδατος. Καθοριστικής σημασίας για την αποτελεσματικότητά της φαίνεται να είναι η περιεκτικότητά της σε CaO_f και άκαυστο C. Η πλούσια σε CaO_f και άκαυστο C τέφρα συγκρατείται καλύτερα στην επιφάνεια, σχηματίζει συνεκτικότερη ημιστερεά φάση και έχει μεγαλύτερη προσροφητική ικανότητα ως προς το πετρέλαιο.
- Η υδροθερμική κατεργασία της τέφρας με τασιενεργό ουσία, και συγκεκριμένα με ελαϊκό νάτριο, συμβάλλει στη βελτίωση της συμπεριφοράς της. Οδηγεί σε σχηματισμό συνεκτικότερης ημιστερεάς φάσης, η οποία επιτρέπει την πλήρη απομάκρυνση του πετρελαίου, χωρίς καταβύθιση τέφρας. Παρά ταύτα, δεν επιτυγχάνεται αισθητή αύξηση της προσροφητικής της ικανότητας, εφ' όσον η επιτυγχανόμενη αύξηση του πορώδους δεν επαρκεί.
- Καθοριστικής σημασίας για την αποτελεσματικότητα της κατεργασίας με ελαϊκό νάτριο φαίνεται να είναι η περιεκτικότητα της τέφρας σε CaO_f , η οποία μετατρέπεται μερικώς σε ελαϊκό ασβέστιο, το οποίο αυξάνει τη συνάφειά της προς το πετρέλαιο. Έτσι, για τη βελτίωση της συμπεριφοράς της πλούσιας σε CaO_f τέφρας απαιτείται προσθήκη ελαϊκού νατρίου σε πολύ χαμηλό ποσοστό (0.4% κ.β.), ενώ για την χαμηλής περιεκτικότητας σε CaO_f τέφρα απαιτείται υψηλότερο ποσοστό (50% κ.β.).
- Η εφαρμογή των μειγμάτων τέφρας-πετρελαίου στην σταθεροποίηση εδάφους, με σκοπό την κατασκευή υποβάσεων οδών, είναι ενθαρρυντική, κυρίως στην περίπτωση τέφρας υψηλής περιεκτικότητας σε CaO_f , πριν την κατεργασία της με ελαϊκό νάτριο, η οποία όμως συμβάλλει ουσιαστικά στη βελτίωση της συμπεριφοράς της κατά την προσθήκη της σε πετρελαιοκηλίδα.
- Μείωση της πλαστικότητας αργιλώδους εδάφους επιτυγχάνεται κατά την προσθήκη σε χαμηλό ποσοστό (3% κ.β.) τέφρας πλούσιας σε CaO_f και σε υψηλό ποσοστό (20% κ.β.) τέφρας είτε πλούσιας σε CaO_f , μετά την κατεργασία της με ελαϊκό νάτριο, οπότε έχει μειωθεί η CaO_f , είτε χαμηλής περιεκτικότητας σε CaO_f .

- Αύξηση της αντοχής αργιλώδους εδάφους σε ανεμπόδιστο θλίψη επιτυγχάνεται μετά από 60 ημέρες και, κυρίως, μετά από 90 ημέρες, λόγω της βραδείας δράσης της ιπτάμενης τέφρας. Η επιτυγχανόμενη αντοχή του εδάφους είναι 1.6-2.6 φορές μεγαλύτερη της αρχικής.
- Μεγαλύτερη αύξηση της αντοχής επιτυγχάνεται κατά την προσθήκη ιπτάμενης τέφρας υψηλής περιεκτικότητας σε CaO_f και, μάλιστα, σε χαμηλό ποσοστό (3% κ.β.). Η μικρότερη αύξηση της αντοχής σε υψηλότερο ποσοστό προσθήκης (20% κ.β.) θα μπορούσε να αποδοθεί στην αύξηση της συγκεντρώσης του πετρελαίου.

5 ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Η Ό.Κ. Καρακάση ευχαριστεί το Κοινοφελές Ίδρυμα Αλέξανδρος Σ. Ωνάσης, του οποίου υπήρξε υπότροφος.

6 ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

Ίτσκος, Σ.Γ. 2000. *Ιπτάμενη Τέφρα. Οι δύο όψεις: βιομηχανικό απόβλητο ή παραπροϊόν*. Πτολεμαΐδα: Εκδόσεις Γ. Τσαβδαρίδης.

Κόλλιας, Σ. 1975. *Σταθεροποιήσις εδαφών. Σταθεροποιήσις βάσεων και υποβάσεων οδοστρωμάτων*. Αθήναι. Το παρόν τεύχος εβασίσθη εις το κείμενον διαλέξεων δοθεισών εις Σεμινάριον ποιότητας υλικών και κατασκευών οδών και αεροδρομίων, το οποίον διωργανώθη υπό του Τεχνικού Επιμελητηρίου Ελλάδος.

Albanis, T.A., Danis, T.G. and Kourgia, M.G. 1998. Adsorption-desorption studies of selected chlorophenols and herbicides and metal release in soil mixtures with fly ash. *Environmental Technology*, 19(1):25-34.

EURACOAL, European Association for Coal and Lignite. 2008. euracoal.be/newsite/overview.php

Kantiranis, N., Filippidis, A., Mouhtaros, Th., Paraskevopoulos, K.M., Zorba, T., Squires, C., Charistos, D. 2006. EPI-type zeolite synthesis from Greek sulphocalcic fly ashes promoted by H_2O_2 solutions. *Fuel*, 85: 360-366.

Kollias, S., Kasselouri-Rigopoulou V. and Karahalios, A. 2005. Stabilisation of clayey soils with high calcium fly ash and cement. *Cement & Concrete Composites*, 27:301-313.

Komnitsas, K., Bartzas, G. and Paspaliaris, I. 2004. Clean up of acidic leachates using fly ash barriers: laboratory column studies. *Global Nest: the International Journal*, 6(1):81-89.

Li, C.-C. and Chang, M.-H. 2004. Colloidal stability of CuO nanoparticles in alkanes via oleate modifications. *Material Letters*, 58:3903-3907.

Moutsatsou, A.K., Karamberi, A. and Skotaras, J. 2001. Investigation and composition of glass through thermal treatment of fly ash. In *International Symposium Recycling and Reuse of Glass Cullet*, p. 239-247, Dundee.

Panias, D., Giannopoulou, I.P. and Perraki, T. 2007. Effect of synthesis parameters on the mechanical properties of fly ash-based geopolymers. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical Engineering Aspects*, 301:246-254.

Η ιπταμένη τέφρα ως υλικό υποβάσεων οδοστρωμάτων

Ι. Παπαγιάννη, Α. Παπαβασιλείου, Ι. Τραγόπουλος, Σ. Σελεβός

ΠΕΡΙΛΗΨΗ: Τα υδραυλικού χαρακτήρα αναμίγματα που χρησιμοποιούνται ως υποβάσεις στην οδοποιία ή στην κατασκευή δαπέδων προδιαγράφονται στα Ευρωπαϊκά πρότυπα EN 14227 και EN 13286. Εξ' ορισμού οι ασβεστούχες τέφρες επιτρέπεται να χρησιμοποιούνται εφόσον πληρούν τις απαιτήσεις του κανονισμού EN 14227-4 που αφορούν κυρίως την κατανομή κόκκων, τη σταθερότητα όγκου και την περιεχόμενη υγρασία. Είναι γνωστό ότι οι ιπτάμενες τέφρες που συλλέγονται από τους λιγνιτικούς σταθμούς παρουσιάζουν διακυμάνσεις στη σύστασή και ιδιαίτερα στο περιεχόμενο (CaO) και ποσοστό θεικών των κόκκων. Ακολουθώντας τις υποδείξεις του κανονισμού EN 14227-3 έγινε μια σειρά αναμιγμάτων και ακολούθησαν μετρήσεις που αφορούν τη δοκιμασία Proctor, CBR, θλιπτική αντοχή και άλλα μηχανικά χαρακτηριστικά. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι η συνεισφορά της ιπτάμενης τέφρας στη βελτίωση των μηχανικών χαρακτηριστικών είναι σημαντική και αξιοσημείωτη αντοχή της τάξης $R_c=20\text{MPa}$ μπορεί να επιτευχθεί. Αναφέροντας την εμπειρία από προηγούμενες εφαρμογές κατά την κατασκευή της EGNATIA ODOS γίνεται μια προσπάθεια να εντοπισθούν τα εμπόδια που αναστέλλουν τη χρήση της ελληνικής ιπτάμενης τέφρας στην οδοποιία. Επίσης οι ιδιαιτερότητες που παρουσιάζει το υλικό και σχολιάζεται κατά πόσο οι Ευρωπαϊκές προδιαγραφές που προαναφέρονται καλύπτουν επαρκώς τη χρήση των ασβεστούχων τεφρών σε υδραυλικά αναμίγματα.

Λέξεις κλειδιά: ασβεστούχα τέφρα, υδραυλικού χαρακτήρα αναμίγματα, EN προδιαγραφές, χημική σύσταση, απαίτηση νερού.

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η χρήση των ασβεστούχων τεφρών στην οδοποιία και στην κατασκευή δαπέδων για τη σταθεροποίηση των στρώσεων βάσης καλύπτεται από τη σειρά των Ευρωπαϊκών προτύπων EN 14227 και EN13286. Τα οικονομικά και περιβαλλοντικά οφέλη από μια τέτοια εφαρμογή που αφορά όλους τους τύπους οδοστρωμάτων εύκαμπτων και άκαμπτων είναι προφανής τόσο σε εθνικό όσο και σε Ευρωπαϊκό επίπεδο. Αξίζει να σημειωθεί ότι στη νοτιοανατολική Ευρώπη όπου επικρατεί το μεγαλύτερο ποσοστό της συνολικά συλλεγόμενης τέφρας βρίσκονται σε εξέλιξη έργα μεγάλων οδικών αρτηριών, αεροδρομίων, αποθηκευτικών χώρων σε λιμάνια και εμπορευματικούς σταθμούς[1] ενώ έχουν προγραμματισθεί πολλά έργα υποδομής για την επόμενη δεκαετία[2].

Ο τομέας αυτός της χρήσης των τεφρών σε γεωτεχνικές εφαρμογές είναι γνωστός διεθνώς από τη δεκαετία του 70[3] αλλά μέχρι σήμερα και ειδικά για τις ασβεστούχες τέφρες η ποσότητα του υλικού που προσροφάται για υψηλής αξίας γεωτεχνικές εφαρμογές(και όχι για την αποκατάσταση ορυγμάτων) είναι σχετικά χαμηλή. Οι σχεδιαστές έργων, οι μηχανικοί είναι απρόθυμοι να εφαρμόζουν εναλλακτικά υλικά, ακόμη και όταν υπάρχει οικονομικό όφελος. Η έλλειψη της πλήρους κατανόησης των πλεονεκτημάτων που προκύπτουν από τη χρήση των εγχώριων τεφρών (οικονομικών, τεχνικών και περιβαλλοντικών, η έλλειψη πολιτικής ή κινήτρων από την πολιτεία για την προώθηση τέτοιων «πράσινων» λύσεων καθώς και η απουσία κώδικα ή οδηγού για τη χρήση των τεφρών αυτών στις συγκεκριμένες εφαρμογές στους οποίους να έχει ενσωματωθεί εμπειρία από την πράξη, αποτελούν εμπόδια που πρέπει να υπερπηδηθούν. Οι μηχανικοί έχουν πολλά ερωτήματα που αφορούν

-ποιότητα και πως θα ελέγχεται η καταλληλότητα των τεφρών

-συνεχής διαθεσιμότητα του υλικού

-τρόπος χειρισμού του υλικού και λεπτομερείς οδηγίες εφαρμογής σε όλα τα στάδια κατασκευής

-κατάλληλη αντιμετώπιση όλων των βραχύχρονων ή μακρόχρονων προβλημάτων που μπορούν να παρουσιαστούν σε σταθεροποιημένες με τέφρα υποβάσεις που κυρίως αφορούν σταθερότητα όγκου και ανθεκτικότητα.

Στην εργασία αυτή αναπτύσσονται αυτές οι απόψεις εν σχέσει με τα Ευρωπαϊκά πρότυπα που αφορούν τα υδραυλικού χαρακτήρα μίγματα υποβάσεων. Στόχος είναι να αναδειχθούν τα εμπόδια στη χρήση των ασβεστούχων τεφρών βάσει της εμπειρίας από προηγούμενες πιλοτικές εφαρμογές και να συζητηθεί κατά πόσο τα κριτήρια που εισάγονται από τα προηγούμενως αναφερόμενα Ευρωπαϊκά πρότυπα καλύπτουν τη χρήση των ασβεστούχων τεφρών. Επιπλέον γίνονται συστάσεις για την με ασφάλεια χρήση των ασβεστούχων τεφρών ιδιαίτερα στον ελληνικό χώρο.

Η ελληνική εμπειρία από την πράξη

Η υψηλή σχετικά υδραυλικότητα της ελληνικής ασβεστούχας ιπτάμενης τέφρας της ευρύτερης περιοχής της Πτολεμαΐδας που αποτελεί το 80% της συνολικά συλλεγόμενης

τέφρας στους λιγνιτικούς σταθμούς έχει διεξοδικά διερευνηθεί από τη δεκαετία του 80[4,5]. Σκυροδέματα με υψηλό ποσοστό αλεσμένης ιπτάμενης τέφρας αναπτύσσουν αντοχή συγκρίσιμη του συμβατικού σκυροδέματος. Το 1995-97 κατασκευάστηκε το φράγμα της Πλατανόβρυσης με κυλινδρούμενο σκυροδέμα που περιείχε 82% αλεσμένη ιπτάμενη τέφρα και 18% τσιμέντο CEM I42.5[6]. Εν τούτοις η χρήση της ακατέργαστης τέφρας στην οδοποιία ή σε δάπεδα είναι περιορισμένη. Το 1986 το Υπουργείο Δημοσίων Έργων διερεύνησε τη σταθεροποίηση υπόβασης με ακατέργαστη ασβεστούχα τέφρα. Ένα τμήμα δρόμου κατασκευάστηκε αναμιγνύοντας τέφρα και αδρανή επί τόπου[7]. Σύμφωνα με τους συναδέλφους που επέβλεψαν το έργο, τα κύρια προβλήματα ήταν: η πρόωμη πήξη της κονιάς, η μεγάλη απαίτηση σε νερό του αναμίγματος, η δυσκολία χειρισμού του υλικού, η διακύμανση της σύστασης του υλικού, ενώ οι απαιτήσεις αντοχών επιτεύχθηκαν.

Κατά την περίοδο 2000-2002 το Εργαστήριο Οδοποιίας του Αριστοτελείου Πανεπιστημίου χρησιμοποίησε ανάμιγμα ακατέργαστης τέφρας περιοχής Πτολεμαΐδας και αδρανών για την κατασκευή υποβάσεων σε δυο πιλοτικά προγράμματα[8]. Στα συμπεράσματα των συγγραφέων για τις σχετικές εφαρμογές αναφέρονται ως παρατηρήσεις η δυσκολία στις συνθήκες αποθήκευσης, η απώλεια εργασιμότητας στα αναμίγματα μεγάλης περιεκτικότητας σε τέφρα, η διακύμανση του απαιτούμενου νερού, η επιρροή των κλιματικών συνθηκών και ιδιαίτερα των υψηλών θερμοκρασιών, η ανάγκη υγρής συντήρησης μετά το στρώσιμο, η ελάχιστη πρόωμη αντοχή των αναμιγμάτων. Η επιτευχθείσα αντοχή των αναμιγμάτων ακατέργαστης τέφρας με αδρανή ήταν περίπου 50-70% των αντίστοιχων μιγμάτων με υδραυλική κονία σκέτο τσιμέντο και θεωρήθηκε ικανοποιητική για το σχεδιασμό των συγκεκριμένων υποβάσεων του προγράμματος.

Σχολιάζοντας τα προηγούμενα πιλοτικά έργα πρέπει να λεχθεί ότι οι πληροφορίες που δίνονται για την ακατέργαστη τέφρα που χρησιμοποιήθηκε όσον αφορά τη χημική σύσταση, τα φυσικά χαρακτηριστικά και γενικά τις δοκιμασίες ελέγχου της τέφρας πριν χρησιμοποιηθεί είναι σχετικά περιορισμένες και δεν επιτρέπουν μια συσχέτιση της συμπεριφοράς των αναμιγμάτων στην πράξη με τα χαρακτηριστικά της τέφρας.

Το 2003 στο Εργαστήριο Δομικών Υλικών του Α.Π.Θ στα πλαίσια του ΕΠΑΝ για πιλοτικές εφαρμογές της ιπτάμενης τέφρας ελέγχθηκε ακατέργαστη ιπτάμενη τέφρα που φαίνεται στον Πίνακα 1 ως σταθεροποιητικό υλικό για δύο τύπους εδαφών' ενός τύπου Α κατηγορίας CL κατά Casagrande ταξινόμηση και ενός τύπου Β που συνίστατο από μη συνεκτική άμμο. Τα εδάφη αποτελούσαν υποστρώματα τμημάτων υπό κατασκευήν οδών. Ο δεύτερος τύπος αποτελούσε υπόστρωμα χάραξης Εγνατίας Οδού στη θέση Κλειδί Βέροιας. Τα χαρακτηριστικά των δυο τύπων Α και Β εδαφών δίνονται στον Πίνακα 2.

Πίνακας 1. Ιδιότητες ακατέργαστης ασβεστιτικής ιπτάμενης τέφρας (IT) που χρησιμοποιήθηκε για σταθεροποίηση εδαφών

Χημική σύσταση (%)		Αρχικός χρόνος πήξης (min)	
SiO ₂	27.5	100% IT	30% IT + 70% CEM
Al ₂ O ₃	17.5	150	138
CaO	33.8	Σταθερότητα (Le Chatelier) (mm)	
Fe ₂ O ₃	3.50	100% IT	30% IT + 70% CEM
CaO _{free}	11.13	2.40	1.95
SO ₃	6.31		
Απώλεια πύρωσης	4.20	Λεπτότητα R ₄₅ % w/w	
Υγρασία	0.30	38.5	

Πίνακας 2. Χαρακτηριστικά των εδαφών που σταθεροποιήθηκαν με IT

Τύπος A		Τύπος B	
Χημική σύσταση (%)		(φυσική άμμος)	
SiO ₂	67.4	δραστικό SiO ₂	10%
Al ₂ O ₃	13.8	Ισοδύναμο άμμου (AASHO)	SE 85
Fe ₂ O ₃	5.15		
CaO	1.48	Τροποποιημένη Proctor	P _d = 1.59 Mg/m ³ w = 4.7%
MgO	1.52		
Αλκαλικά	3.13	CBR	2.89
Κοκκομετρική ανάλυση (%)		Κατηγοριοποίηση	
Άργιλος <4μm	9.49	AASHO	A3
Silt 4÷63μm	23.54	ASTM D2487	SP
Άμμος >63μm	66.97		
Όρια Atterberg	Κατηγορία CL		
Τροποποιημένη Proctor	P _d = 1.94 Mg/m ³ w = 12.6%		

Παρασκευάστηκαν δύο μίγματα της ιπτάμενης τέφρας με το έδαφος Α (προσθήκη 20% και 40% κατά βάρος ξηρού μίγματος) και διάφορα μίγματα τέφρας με την άμμο (προσθήκη 0-13% κατά βάρος ξηρού μίγματος). Η τροποποιημένη μέθοδος Proctor χρησιμοποιήθηκε για τη μέτρηση της max πυκνότητας γ_d, του απαιτούμενου ποσοστού νερού και των ογκομετρικών μεταβολών. Τα δοκίμια των μιγμάτων (κατά τη μέθοδο Proctor) συντηρήθηκαν κατάλληλα (18°C και 90% σχετική υγρασία) και φορτίστηκαν σε ανεμπόδιστη μονοαξονική θλίψη σε ηλικία 7 και 28 ημερών. Μετρήθηκαν επίσης οι παραμορφώσεις λόγω συστολής. Τα αποτελέσματα φαίνονται στον πίνακα 3.

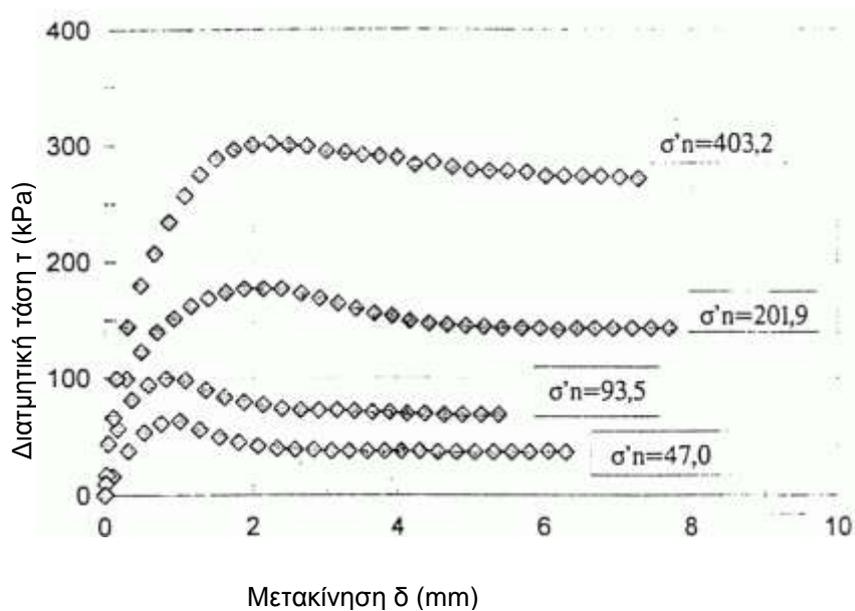
Πίνακας 3. Αποτελέσματα δοκιμής Τροποποιημένης Proctor σε κυλινδρικά δοκίμια διαστάσεων 10.15x11.57 cm

Μίγμα	P _d (Mg/m ³)	w (%)	Μονοαξονική θλιπτ. αντοχή			Μεταβολή όγκου		
			R _{c1} (MPa)	R _{c7} (MPa)	R _{c28} (MPa)	Χρονική περίοδος	Μετ.όγκου (%)	Μετ. βάρους (%)
100% έδαφος	1.94	12.6	0.241	0.241	0.241	0-28d	8.0	6.4
20% IT + 80% έδαφος	1.78	15.8	1.00	3.78	3.98	0-28d	2.4	9.7
40% IT + 60% έδαφος	1.66	18.5	1.90	2.50	3.00	0-28d	5.5	12.0

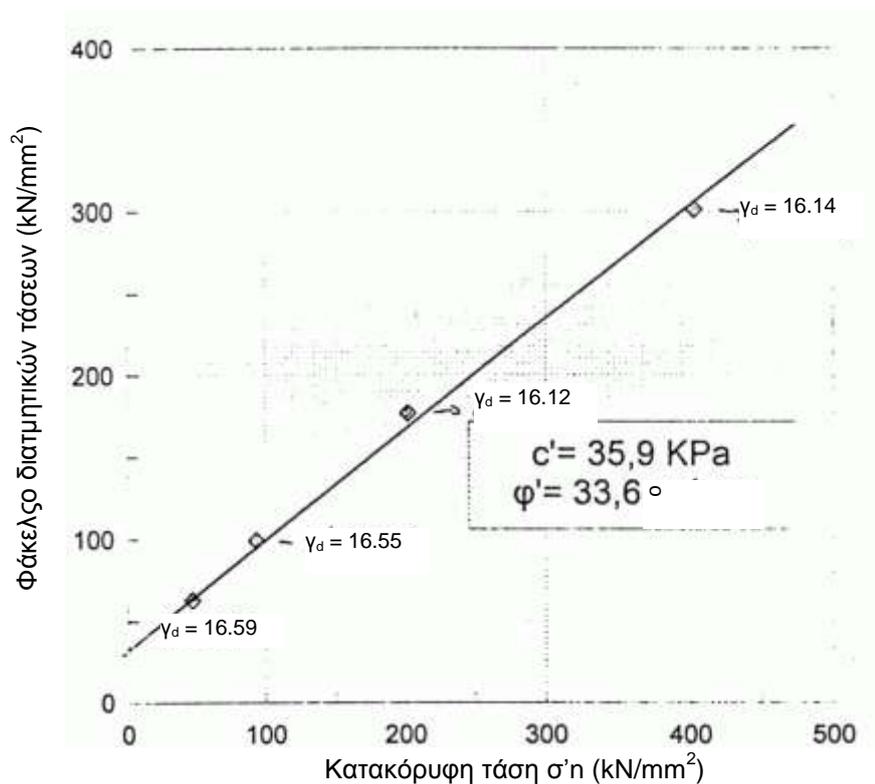
Στην περίπτωση των μιγμάτων τέφρας-άμμου έγιναν μετρήσεις CBR και αντοχής σε διάτμηση υπό διάφορα επίπεδα κύριας τάσης με τη συνεργασία του Εργαστηρίου Εδαφομηχανικής Α.Π.Θ. Τα αποτελέσματα φαίνονται στον πίνακα 4 και η σχέση διατμητικών τάσεων-μετατοπίσεων δίνεται στην εικόνα 1 και 2.

Πίνακας 4. Τιμές Proctor και CBR μιγμάτων ΙΤ και εδάφους τύπου Β

μίγμα	Προσθήκη ΙΤ (%)	P_d (Mg/m^3)	w (%)	CBR μετά από συντήρηση σε υγρασία για 7 ημέρες	Μεταβολή όγκου (%)
1	0	1.59	4.7	2.89	0
2	4	1.60	7.6	7.55	0
3	7	1.62	7.8	19.43	0
4	10	1.67	8.5	25.15	0
5	13	1.68	11.6	34.91	0



Εικόνα. 1 Διάγραμμα διατμητικής τάσης – μετακίνησης



Εικόνα 2. Φάκελος διατμητικής τάσης

Όπως φαίνεται στον Πίνακα 1 η ακατέργαστη τέφρα έχει ένα υψηλό ποσοστό διαθέσιμης ασβέστου (CaO 11,13% κατά βάρος) και θεικών (SO₃ 6.13% κατά βάρος) και αναμένονταν μεγάλες μεταβολές όγκου των μιγμάτων εδάφους-τέφρας. Εν τούτοις και για τους δυο τύπους εδαφών η σταθερότητα όγκου βελτιώθηκε με την προσθήκη τέφρας. Επιπλέον διερεύνηση έδειξε ότι οι τύποι A και B εδαφών περιείχαν 5% και 10% δραστικό πυρίτιο, αντίστοιχα.

Έτσι, έγινε η υπόθεση ότι στη σταθερότητα αυτή των μιγμάτων συνετέλεσε η δέσμευση της ασβέστου από το πυρίτιο των εδαφικών υλικών. Αυτή η ενδιαφέρουσα παρατήρηση θέτει θέμα συμβατότητας μεταξύ σταθεροποιητή και εδαφικών μιγμάτων. Για παράδειγμα σε περίπτωση εδαφών πλούσιων σε άμορφο δραστικό πυρίτιο η τέφρα συνεισφέρει στη σταθερότητα και συνεκτικότητα των εδαφών. Πρέπει να ληφθεί επίσης ότι υπάρχει μια optimum προσθήκη στην οποία εμφανίζεται η χαμηλότερη ογκομετρική μεταβολή του μίγματος. Στη συγκεκριμένη περίπτωση που ελέγχθηκε η προσθήκη 20% ιπτάμενης τέφρας παρουσίασε τη χαμηλότερη ογκομετρική μεταβολή.

Έλεγχος ασβεστούχας ιπτάμενης τέφρας σύμφωνα με EN 14227 ως συστατικό υδραυλικών μιγμάτων.

Στα σχετικά πρότυπα EN 14227 και EN 13286 προδιαγράφονται οι απαιτήσεις για τις συνδετικές κονίες που μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε μίγματα υποβάσεων καθώς και οι μέθοδοι δοκιμασίας για την καταλληλότητά τους. Στο EN 14227-4 §4,3 οι απαιτήσεις που αφορούν στην ασβεστούχα τέφρα αφορούν την κοκκομετρική διαβάθμιση (ποσοστό >95% να

διέρχεται το 315μm κόσκινο και >70% να διέρχεται το 90μm κόσκινο, στη σταθερότητα όγκου βάσει του προτύπου των τσιμέντων EN196-3 και στο ποσοστό δραστικού CaO που πρέπει να είναι όχι λιγότερο από 5% κ.β και στο δείκτη υδραυλικής δραστηριότητας(σε προαιρετική βάση). Σε σύγκριση με τις απαιτήσεις του προτύπου για τις μη ασβεστούχες πυριτικές τέφρες δεν υπάρχουν όρια για το ποσοστό των θεικών και επιτρέπεται πιο χονδρόκοκκο υλικό ασβεστούχας τέφρας να χρησιμοποιείται. Η κοκκομετρική διαβάθμιση των μιγμάτων με ασβεστούχα τέφρα είναι πιο χονδρόκοκκη σε σύγκριση με αυτή που προτείνεται αντίστοιχα για μίγματα με πυριτικές τέφρες.

Ακολουθώντας τα υποδειγματικά αναμίγματα που προτείνονται στο Annex C του EN 14227-3:2004, σχεδιάστηκαν τέσσερα αναμίγματα έχοντας συνδετική υδραυλική κονία δύο τύπους ακατέργαστης ασβεστούχας τέφρας που συλλέχθηκαν από τους λιγνιτικούς σταθμούς έτσι ώστε να διαφέρουν στο ποσοστό διαθέσιμης ασβέστου, CaO, στα θειικά (SO₃) και στη λεπτότητα των κόκκων. Στον πίνακα 5 φαίνονται οι αναλογίες των αναμιγμάτων και στον Πίνακα 6 τα χαρακτηριστικά των τεφρών τύπου Α και Β.

Πίνακας 5. Μίγματα με Ασβεστιτική Ιπτάμενη Τέφρα

Συστατικά (kg/m ³)	Μίγμα 1	Μίγμα 2	Μίγμα 3	Μίγμα 4
Ασβεστιτική Ιπτάμενη Τέφρα	1625.4	1775.5	137.8	184.0
Τσιμέντο CEM I42.5 N	180.6	-	-	46.0
Λεπτόκοκκο αδρανές (0-4mm)	-	-	971.2	930.2
Χονδρόκοκκο αδρανές (4-16 mm)	-	-	1187.0	1136.9
Νερό	270.9	266.3	137.8	138.0

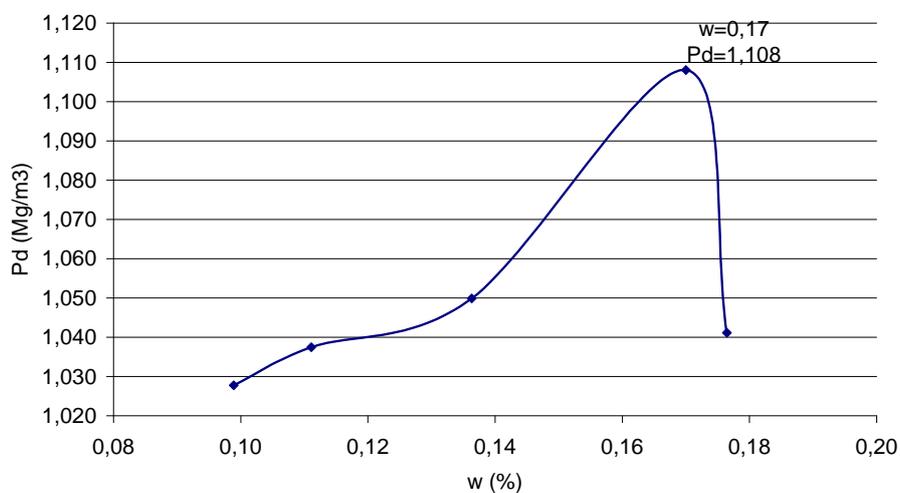
Πίνακας 6. Ιδιότητες Ασβεστιτικής Ιπτάμενης Τέφρας Α και Β

Είδος ΙΤ	Χημική σύσταση		Λεπτότητα	Σταθερότητα όγκου	Κοκκομετρία	
	CaO _{διαθ}	SO ₃	R ₄₅	30% ΙΤ + 70%CEM	315μm	90μm
	w/w (%)	(%)	w/w (%)	(mm)	(% διερχόμενο κ.β.)	
A	5.60	3.80	45.8	1.95	99.0	72.6
B	11.5	6.31	38.0	2.75	97.2	71.1

Το ποσοστό υγρασίας και για τις δυο τέφρες ήταν κάτω από 0,5%. Κατ' αρχήν η max ξηρή πυκνότητα και το αντίστοιχο optimum ποσό υγρασίας μετρήθηκαν για τα αναμίγματα του πίνακα 5 με την τροποποιημένη μέθοδο Proctor σύμφωνα με EN13286-2. Οι τιμές που προσδιορίστηκαν φαίνονται στον πίνακα 7 και ένα τυπικό διάγραμμα Proctor δίνεται στην εικόνα 3.

Πίνακας 7. Τιμές ελέγχου Proctor για τα μίγματα Ασβεστιτικής Ιπτάμενης Τέφρας και μηχανικές αντοχές R_c , R_{it}

Μίγματα	P_d (Mg/m^3)	w (%)	R_{c7} (MPa)	R_{c28} (MPa)	R_{it} (MPa)	E_c (MPa)
1 (IT + CEM)						
IT Τύπος Α	1.195	13.8	-	-	-	-
IT Τύπος Β	1.200	14.3	-	-	-	-
2 (IT)						
IT Τύπος Α	1.108	17.0	-	-	-	-
IT Τύπος Β	1.190	17.9	-	-	-	-
3 (IT + Αδρ.)						
IT Τύπος Α	2.200	7.6	4.8	8.8	-	-
IT Τύπος Β	2.220	8.6	5.2	10.1	-	-
4 (IT + CEM + Αδρ.)						
IT Τύπος Α	2.230	6.6	11.8	18.5	1.42	125
IT Τύπος Β	2.240	6.8	10.5	22.5	1.57	200



Εικόνα 3. Διάγραμμα τροποποιημένης Proctor για το μίγμα Νο.2

Μετρήσεις θλιπτικής αντοχής έγιναν σε κύβους 150x150x150mm που συμπυκνώθηκαν με δονητική τράπεζα σύμφωνα με το πρότυπο EN 13286-5. Τα δοκίμια συντηρήθηκαν σε υγρό περιβάλλον 98% σχετικής υγρασίας (δεν εμβαπτίσθηκαν σε νερό). Άλλες δοκιμασίες όπως είναι CBR, έμμεσης εφελκυστικής αντοχής, μέτρου ελαστικότητας και σταθερότητας όγκου είναι σε εξέλιξη. Βάσει των μέχρι τώρα αποτελεσμάτων μπορεί να λεχθεί ότι οι Ελληνικές ασβεστούχες ιπτάμενες τέφρες στο μεγαλύτερο ποσοστό πληρούν τις απαιτήσεις του EN14227-4 για χρήση σε μίγματα υποβάσεων και αναπτύσσουν σχετικά ικανοποιητικό επίπεδο αντοχής της τάξεως Rc 15/20 ή Rc 18/24. Φαίνεται επίσης ότι με την αύξηση του ποσοστού της τέφρας στο ανάμιγμα, το απαιτούμενο ποσό νερού για μέγιστη ξηρή πυκνότητα αυξάνεται. Περαιτέρω, η χημική σύσταση και ειδικότερα το ποσοστό της ασβέστου και των θεικών καθώς και η λεπτότερη κατανομή κόκκων φαίνεται ότι επηρεάζουν το απαιτούμενο ποσό νερού για max ξηρή πυκνότητα.

Συζήτηση με βάση τα εργαστηριακά αποτελέσματα και την εμπειρία.

Θεωρώντας την επιτελεστικότητα ως σταθεροποιητή της ακατέργαστης ασβεστούχας τέφρας σε μίγματα εδάφους για υποβάσεις οδοποιίας μπορεί να λεχθεί ότι η τέφρα αυτή παρουσιάζει πλεονεκτήματα όσον αφορά τα μηχανικά χαρακτηριστικά γιατί μπορεί να χρησιμοποιηθεί σκέτη ως κονία ή σε συνδυασμό με πολύ μικρά ποσοστά τσιμέντου ειδικά όταν απαιτείται πρώιμη αντοχή. Σε σύγκριση με τις πυριτικές τέφρες η συνεισφορά των ασβεστούχων στην ανάπτυξη αντοχής είναι μεγαλύτερη επιτρέποντας να χρησιμοποιείται το υλικό από μόνο του. Εν τούτοις η πράξη έδειξε ότι αντιμετωπίζονται θέματα υψηλής απαίτησης σε νερό και απώλειας εργασιμότητας, τα οποία μπορούν να αντιμετωπισθούν με κατάλληλα μέτρα. Όπως φάνηκε από την έρευνα η χημική σύσταση (CaO διαθέσιμο, SO₃) και η λεπτότητα παίζουν τον κύριο λόγο στην αύξηση της απαίτησης σε νερό των μιγμάτων με τέφρα. Οι ασβεστοαργιλικές και θειοασβεστοαργιλικές ενώσεις συντελούν επίσης στην πρώιμη πήξη. Έτσι συνίσταται εκτός από το optimum ποσό νερού κατά Proctor να μετράται η απαίτηση σε νερό της ιπτάμενης τέφρας κατά EN 196 ώστε να μπορεί να υπάρχει έγκαιρη αντιμετώπιση στην πράξη. Η χημική σύσταση φαίνεται ότι παρεμβαίνει και στη σταθερότητα όγκου των μιγμάτων. Σύμφωνα με το EN 14227 η σταθερότητα όγκου ελέγχεται σε μίγμα τσιμέντου-τέφρας. Ο έλεγχος αυτός όμως δεν καλύπτει την περίπτωση όπου η ασβεστούχα τέφρα χρησιμοποιείται από μόνη της ή σε μεγάλο ποσοστό. Μια πρώτη ένδειξη βέβαια σταθερότητας όγκου λαμβάνεται de facto όταν κατά τη δοκιμασία CBR μετράται η γραμμική διόγκωση, αλλά ένα περισσότερο αντιπροσωπευτικό των αιτίων αποσταθεροποίησης των μιγμάτων βραχύχρονο τεστ θα ήταν προτιμότερο.

Γενικά, τα πλαίσια των σχετικών Ευρωπαϊκών προτύπων που έχουν αναφερθεί είναι αρκετά ανοικτά και παρέχουν ευκαμψία στο σχεδιασμό των μιγμάτων. Εν τούτοις εστιάζοντας στις ασβεστούχες τέφρες υπάρχουν θέματα που πρέπει να αντιμετωπισθούν καλύτερα με τροποποίηση των απαιτήσεων ώστε να διευκολύνονται οι μηχανικοί και να αναπτυχθεί εμπιστοσύνη στο υλικό.

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Η ακατέργαστη ασβεστούχα τέφρα έχει χρησιμοποιηθεί με επιτυχία στη σταθεροποίηση αργιλικών και αμμωδών εδαφών βελτιώνοντας σημαντικά τη φέρουσα ικανότητα, τη διατμητική αντοχή και άλλους σχετικούς δείκτες των εδαφών. Η συμβατότητα των εδαφικών υλικών και της τέφρας συνεισφέρει σε καλύτερα αποτελέσματα.

Οι ελληνικές ασβεστούχες ιπτάμενες τέφρες παρόλο που είναι μεγάλης διακύμανσης ως προς τη σύσταση, πληρούν στην πλειονότητά τους τις απαιτήσεις των σχετικών προτύπων EN και προσδίδουν ικανοποιητική αντοχή σε υδραυλικά συνδεδεμένα αναμίγματα της τάξης Rc 15/20 έως Rc 18/24. Μερικές ιδιότητες ή χαρακτηριστικά όπως η σχετικά αυξημένη περιεκτικότητα σε νερό καθώς και η σταθερότητα όγκου δεν αντιμετωπίζονται επαρκώς στα υπάρχοντα πρότυπα και επιπρόσθετες απαιτήσεις ή τροποποιήσεις στις υπάρχουσες θα βοηθούσαν στο να δημιουργηθεί η εμπιστοσύνη στο υλικό και να διερευνηθεί η εφαρμογή του σε σχετικά έργα.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

[1] <http://www.ecoba.com/>

[2] Spiekermann K. & Wegener M. “The role of transport infrastructure for regional development in southeast Europe” SEER SouthEast Europe Review for Labour and Social Affairs, 01, 2006, pp 51-61.

[3] Dobie T.R., Ng S.Y. & Henning N.E. “A laboratory evaluation of lignite fly ash as a stabilization additive for soils and aggregates” Final report No.9-5373 for North Dakota Dept of Highways and Federal Highway Administration by Twin City Testing Inc., St. Paul, MN, January 1975, p 145.

[4] Papayianni I. “An investigation on the pozzolanicity and hydraulic reactivity of a High Calcium Fly Ash” Mag. of Conc. Research, Vol. 39, No 138, March 1987, pp 19-28.

[5] Papayianni I. “Strength and bond data for Greek High Lime Fly Ash Concrete” ACI SP-91, Editor V.M. Malhotra, Vol. 1, Detroit 1986, pp 367-386.

[6] Papayianni I. “Performance of a High Calcium Fly Ash in Roller Compacted Concrete” ACI SP-132, Editor V.M. Malhotra, Vol. 1, Detroit 1992, pp 367-386.

[7] Marsellos N., Christoulas S. & Koliass S. “Use of Fly Ash in Road construction” Deltion KEDE, Buletin 3-4, 1986 (in Greek).

[8] AUTH, Laboratory of Highways Engineering. “Proceedings of seminar on the Use of Industrial By-products in Road Construction” May 13, 2004, Thessaloniki (in Greek).

Υψηλής ποιότητας σκυρόδεμα δαπέδων με αδρανή σκωρίας και ίνες

Ι. Παπαγιάννη, Μ. Παπαχριστοφόρου, Γ. Στρατής, Κ. Ζωγράφος

Εργαστήριο Δομικών Υλικών, Τμήμα Πολιτικών Μηχανικών ΑΠΘ, 54124 Θεσσαλονίκη

Λέξεις κλειδιά: ινοπλισμένο σκυρόδεμα, αδρανή σκωρίας, δυσθραυστότητα

ΠΕΡΙΛΗΨΗ: Η εργασία αυτή εντάσσεται στο πλαίσιο της ερευνητικής κατεύθυνσης που έχει αναπτυχθεί στο Εργαστήριο Δομικών Υλικών του Α.Π.Θ. σχετικά με τη χρήση εναλλακτικών υλικών στην κατασκευή έργων υποδομής.

Στην εργασία αυτή προσδιορίστηκαν πειραματικά τα μηχανικά χαρακτηριστικά μιγμάτων σκυροδέματος με χρήση βιομηχανικών στερεών καταλοίπων ως αδρανή. Ως αδρανή χρησιμοποιήθηκαν (εκτός από τα συνήθη ασβεστολιθικά), αποκαμινεύματα σκωρίας της εταιρίας ΑΕΙΦΟΡΟΥ Α.Ε. σε κλάσματα κοκκομετρίας 0-4mm, 4-8mm, 8-16mm. Παράμετροι για τον σχεδιασμό των μιγμάτων ήταν:

- Η χρήση αδρανών σκωρίας (αποκαμινεύματα) σε αντικατάσταση των συμβατικών αδρανών.
- Η χρήση μεταλλικών ινών οπλισμού στο σκυρόδεμα για την αύξηση της δυσθραυστότητας του.

Στόχος είναι να διερευνηθεί, αν είναι δυνατή η χρήση των σκωριών για την παρασκευή σκυροδεμάτων οδοστρωσίας ή άλλων δαπέδων (pavement) με την τεχνική του κυλινδρούμενου σκυροδέματος.

Συνολικά ελέγχθηκε ένας αριθμός 150 περίπου δοκιμίων που παράχθηκαν στα Εργαστήρια του Α.Π.Θ. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι είναι δυνατό να επιτευχθεί σκυρόδεμα υψηλού οικολογικού προφίλ αντοχής 48 MPa με αντίστοιχη, εφελκυστική αντοχή σε διάρρηξη 4 MPa, σε κάμψη 9,9 MPa που αποτελεί ένα πολύ οικονομικό σκυρόδεμα ικανοποιητικής αντοχής και τεχνικών χαρακτηριστικών που μπορεί να χρησιμοποιηθεί για μια σειρά έργων υποδομής όπως δάπεδα, οδοστρώματα, υποστρώσεις τούνελ, πίστες αεροδρομίων κ.ά.

High quality pavement concrete with steel slag aggregates and steel fibers

I. Papayianni, M. Papachristoforou, G. Stratis, K. Zografos

Lab. of Building Materials, Civil Engineering Department AUTH, 54124 Thessaloniki

Keywords: steel fiber-reinforced concrete, steel slag aggregates, flexural toughness

ABSTRACT: This work is part of the research direction that has grown in the Laboratory of Building Materials AUTH on the use of alternative materials in construction of infrastructure projects.

The mechanical characteristics of concrete mixtures with solid industrial waste as aggregates were defined experimentally. Steel slag, provided by AEIFOROS A.E., were used (apart from the usual limestone aggregates) as aggregate in gradation 0-4mm, 4-8mm, 8-16mm, 16-31,5mm. The parameters for the designing of the mixtures were:

- The use of slag aggregates in replacement of conventional aggregates.
- The use of steel fibers in concrete to increase the flexural toughness

The target was to investigate the suitability of slag (as aggregate) for the production of road-pavement concrete or other concrete pavement with the roller-compacted method.

Totally a number of 150 specimens were examined which were produced at the Laboratory of Aristotle University of Thessaloniki. The results showed that it is possible to produce concrete of high ecological profile with the following characteristics: Compressive strength: 48MPa, Split tensile strength: 4MPa, Flexural strength: 9,9MPa. This means that a low-cost concrete of adequate strength level and good technical characteristics can be applied in many infrastructure projects as industrial pavements, road pavements, tunnel sub-bases, airport pavements etc.

1.ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η σκωρία είναι ένα παραπροϊόν της μεταλλουργικής βιομηχανίας. Προκύπτει από την τήξη σε κατάλληλο κλίβανο ακατέργαστων υλικών, τα οποία χρησιμοποιούνται για την παραγωγή οικοδομικού χάλυβα. Η χημική της σύσταση, η δομή και οι ιδιότητες της παρουσιάζουν μεγάλη ποικιλία. Η ποικιλία αυτή εξαρτάται από το αν αυτή είναι σιδηρούχα ή μη-σιδηρούχα και από την πρώτη ύλη (scrap). Σύμφωνα με την American Society for Testing Materials (ASTM), η σκωρία ορίζεται ως ένα μη μεταλλικό προϊόν που αποτελείται κυρίως από πυριτικές ενώσεις του ασβεστίου ενωμένες με τηγμένα οξείδια σιδήρου, αλουμινίου, μαγγανίου, ασβεστίου και μαγνησίου και παράγεται ταυτόχρονα με τον χάλυβα μέσα σε κλίβανο. Τα τελευταία χρόνια, οι σκωρίες χρησιμοποιούνται και ως αδρανή και ως κονίες σε κατασκευές ειδικών απαιτήσεων. Στην Ευρώπη κάθε χρόνο παράγονται περίπου 12 εκατομμύρια τόνοι σκωρίας (Motz H., Geiseler J., 2001). Μετά από εντατική έρευνα των τελευταίων 30 ετών, σήμερα το 90% της παραγόμενης ποσότητας σκωριών χρησιμοποιείται σε ποικίλες εφαρμογές. Όμως παραμένει ένα 10% που αποτίθεται στο περιβάλλον (Φωτεινή Κεχαγιά, 2004). Βασικό πλεονέκτημα της χρήσης των σκωριών είναι η εξοικονόμηση των φυσικών αδρανών και η διατήρηση του φυσικού κεφαλαίου. Επίσης η χρήση τους αποτρέπει τις περιβαλλοντικές επιβαρύνσεις της χερσαίας απόθεσης όπως είναι η κατάληψη των εκτάσεων της γης και ο αποκλεισμός τους από άλλες χρήσεις, η δημιουργία σκόνης, η αισθητική ρύπανση και η ρύπανση υπόγειων και επιφανειακών υδάτων. Τελικά η διάθεση της σκωρίας στο σκυρόδεμα όπου δεσμεύεται χημικά φαίνεται σαφώς καλύτερη λύση από την ταφή της που εφαρμόζεται σήμερα.

Όσον αφορά την προσθήκη ινών στο σκυρόδεμα, είναι ικανή να βελτιώσει κάποια από τα μειονεκτήματα του άοπλου σκυροδέματος όπως είναι η χαμηλή εφελκυστική αντοχή, η ψαθυρότητα, η συστολή ξήρανσης και η διαπερατότητα. Οι ίνες σε τρισδιάστατη διασπορά μέσα στην μάζα του σκυροδέματος σταματούν την εξέλιξη των ήδη δημιουργημένων ρωγμών επιτρέποντας ταυτόχρονα να μεταδίδονται εφελκυστικές τάσεις από επιφάνεια σε επιφάνεια της ρωγμής, δρώντας έτσι ως γέφυρες «συρραφής». Έτσι οι ρωγμές εμποδίζονται σημαντικά στη διάδοση τους μέχρι τη μέγιστη τάση οπότε προκύπτει η αστοχία είτε από τη σύγχρονη διαρροή των ινών και του υλικού είτε από αστοχία του δεσμού στην διεπιφάνεια ίνας-υλικού. Μειονεκτήματα της χρήσης των ινών είναι η πιθανή ανομοιόμορφη κατανομή τους στη μάζα του σκυροδέματος και η μείωση της εργασιμότητας του νωπού σκυροδέματος.

2.ΕΛΕΓΧΟΙ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΩΝ

2.1 Υλικά

Οι σκωρίες που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα εργασία προέρχονται από την εταιρία ΑΕΙΦΟΡΟΣ Α.Ε και η καταλληλότητα τους ως αδρανή σκυροδέματος έχει ελεγχθεί από το Εργαστήριο Δομικών Υλικών Α.Π.Θ. κατά τα προηγούμενα έτη βάσει του κανονισμού EN12620. Χρησιμοποιήθηκαν τα εξής κλάσματα αδρανών: σκωρία σε κλάσματα 0-4mm, 4-8mm και 8-16mm με ειδικό βάρος 3.33 t/m³, και θραυστά ασβεστολιθικά αδρανή σε κλάσματα 0-4mm, 4-8mm και 8-16mm με ειδικό βάρος 2,65 t/m³.

Οι ίνες που χρησιμοποιήθηκαν έχουν μήκος 3cm και λόγο μορφής 40. Χρησιμοποιήθηκαν επίσης χαλύβδινες ίνες τύπου "σκουλήκι", μήκους 2.5cm με λόγο μορφής 25.

Το τσιμέντο είναι τύπου CEM IV32,5. Τέλος για βελτίωση της εργασιμότητας χρησιμοποιήθηκε ρευστοποιητής τύπου Glenium 21. Στο Σχήμα 1 φαίνονται τα υλικά που χρησιμοποιήθηκαν.



Σχήμα 1. Υλικά που χρησιμοποιήθηκαν

2.2 Σύνθεση μιγμάτων

Για τη σύνθεση των μιγμάτων έγινε κοκκομετρική ανάλυση όλων των διαθέσιμων κλασμάτων αδρανών και στη συνέχεια υπολογισμός των ποσοστών του κάθε κλάσματος στο μίγμα. Στις συνθέσεις με αδρανή σκωρίας, λόγω της χαμηλής περιεκτικότητας σε λεπτόκοκκο υλικό, χρησιμοποιήθηκε ασβεστολιθική άμμος για εξομάλυνση της κοκκομετρικής καμπύλης του μίγματος που επιλέχθηκε έτσι ώστε να βρίσκεται στο κάτω μισό της περιοχής Δ του νομογραφήματος του Κ.Τ.Σ. Για όλες τις δοκιμαστικές συνθέσεις επιλέχθηκε μέγιστος κόκκος 16mm, λόγος νερού προς τσιμέντο 0,50 και ποσότητα τσιμέντου 300 kg/m³. Το ποσοστό των ινών για τις ινοπλισμένες συνθέσεις ήταν 0,9%κ.ο. του μίγματος. Για την ινοπλισμένη σύνθεση με αδρανή σκωρίας έγιναν άλλες δύο συνθέσεις με αλλαγές στο λόγο νερού προς τσιμέντο και στο ποσοστό ινών (ΣΙα, ΣΙβ). Χρησιμοποιήθηκε ρευστοποιητής σε ποσοστό 0,5 ως 0,75% κ.β. τσιμέντου έτσι ώστε η εργασιμότητα σύμφωνα με τη δοκιμή Vebe να είναι μεταξύ 6 και 12 sec. Στον Πίνακα 1 φαίνεται ο αριθμός των συνθέσεων και η ποσότητα των υλικών σε 1m³ και στον Πίνακα 2 κάποιες από τις παραμέτρους τους.

Πίνακας 1. kg υλικών σε 1m³

Υλικά/Σύνθεση	Α	ΑΙ	ΑΙΣ	Σ	ΣΙ	ΣΙΣ	ΣΙα	ΣΙβ
Τσιμέντο CEM IV32,5	300	300	300	300	300	300	300	300
Νερό	150	150	150	150	150	150	165	165
Ασβεστολιθική άμμος	892	892	892	694	694	694	694	694
Ασβεστολιθικό ρύζι	495	495	495	-	-	-	-	-
Ασβεστολιθικό γαρμπίλι	595	595	595	-	-	-	-	-
Άμμος σκωρίας	-	-	-	239	239	239	239	239
Ρύζι σκωρίας	-	-	-	683	683	683	683	683
Γαρμπίλι σκωρίας	-	-	-	659	659	659	659	659
Ίνες l=3cm	-	70,8	-	-	70,8	-	70,8	88,6
Ίνες σκουλήκι l=2,5cm	-	-	70,8	-	-	70,8	-	-
Ρευστοποιητής	1,5	1,5	2,25	2,25	2,25	2,25	2,25	2,25
Σύνολο	2433	2504	2505	2727	2798	2798	2813	2830

Πίνακας 2. Παράμετροι συνθέσεων

Σύνθεση	A	AI	AIS	Σ	ΣI	ΣIS	ΣIα	ΣIβ
Λόγος N/T	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50	0,55	0,55
Ποσοστό ινών % κ.ο.	-	0,9	0,9	-	0,9	0,9	0,9	1,13
Ποσοστό ρευστοποιητή %	0,50	0,50	0,75	0,75	0,75	0,75	0,75	0,75
Χρόνος VEBE (sec)	9	6	9	11	11	12	6	6

Από τον Πίνακα 1. φαίνεται ότι με την αντικατάσταση των ασβεστολιθικών αδρανών με σκωρίες προκύπτει σκυρόδεμα μεγαλύτερου ειδικού βάρους (περίπου 2,8 t/m³). Από τον Πίνακα 2. παρατηρείται μια μείωση της εργασιμότητας παρόλο που η ποσότητα του ρευστοποιητή αυξάνεται. Η προσθήκη των ινών l=3cm δεν είχε επίδραση στην εργασιμότητα ενώ αντίθετα οι ίνες τύπου "σκουλήκι" μειώνουν την εργασιμότητα αφού οι συνθέσεις AIS και ΣIS έχουν μεγαλύτερο χρόνο Vebe. Η αύξηση του λόγου N/T σε 0,55 μειώνει σημαντικά το χρόνο Vebe σε 6 sec (σύνθεση ΣIα) ακόμα και όταν αυξάνεται το ποσοστό ινών από 0,9 σε 1,13% (σύνθεση ΣIβ).

2.3 Σκυροδέτηση και συντήρηση δοκιμίων

Για κάθε σύνθεση παράχθηκαν κυβικά δοκίμια 15x15x15cm για τον έλεγχο αντοχής σε θλίψη, κυλινδρικά δοκίμια 30x15cm στα οποία ελέγχθηκε η αντοχή σε θλίψη και διάρρηξη και πρισματικά 10x10x40cm στα οποία ελέγχθηκε η αντοχή σε κάμψη. Οι μήτρες με το νωπό σκυρόδεμα τοποθετήθηκαν σε θάλαμο συντήρησης με συγκεκριμένες συνθήκες υγρασίας και θερμοκρασίας (20°C, 95% υγρασία, Κ.Τ.Σ.-97). Μετά από 24 ώρες πραγματοποιήθηκε το ξεκαλούπωμα και τα δοκίμια παρέμειναν στο θάλαμο μέχρι να συμπληρωθούν 28 ημέρες από τη σκυροδέτηση τους προκειμένου να αποκτήσουν την απαιτούμενη αντοχή.

2.4 Αντοχή σε θλίψη, διάρρηξη, κάμψη

Τα αποτελέσματα των δοκιμών σε θλίψη κυλινδρικού και κυβικού δοκιμίου, διάρρηξη και κάμψη φαίνονται στον Πίνακα 3.

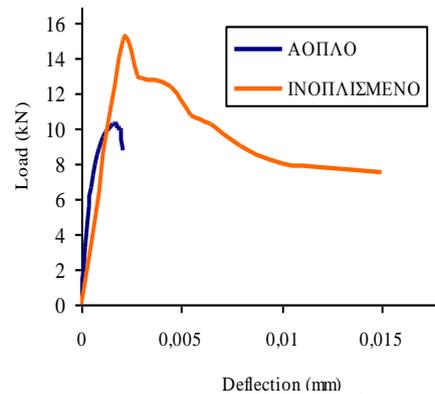
Πίνακας 3. Ανάπτυξη αντοχών

	ANTOXES (MPa)			
	Θλίψη Κύλινδροι	Θλίψη Κύβοι	ΔΙΑΡΡΗΞΗ	ΚΑΜΨΗ
A	29,9	38,2	3,2	6,8
AI	26,7	32,2	3,3	6,8
AIS	27,8	38,1	2,9	6,8
Σ	41,7	57,6	4,5	8,7
ΣI	49,8	59,5	5	8,6
ΣIS	39,4	50,1	4,2	8,3
ΣIα	38,5	47,8	4	9,9
ΣIβ	40,2	46,4	4,7	9,7

Η προσθήκη σκωριών βελτιώνει σημαντικά όλα τα μηχανικά χαρακτηριστικά του σκυροδέματος και ιδιαίτερα τη θλιπτική αντοχή όπου η αύξηση είναι περίπου 20 MPa (σύγκριση A-Σ). Οι ίνες l=3cm δεν προσδίδουν κάποια αύξηση στις αντοχές ενώ οι τύπου "σκουλήκι" έχουν καθόλου ή και αρνητική επίδραση.

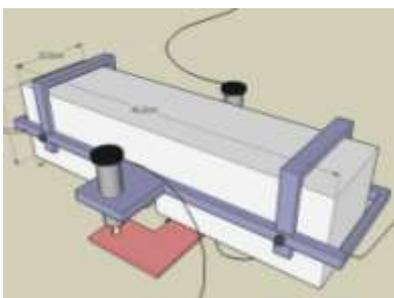
2.5 Απορρόφηση ενέργειας στη δοκιμή κάμψης

Η συμπεριφορά του σκυροδέματος σε κάμψη είναι τελείως διαφορετική με την προσθήκη ινών. Όπως φαίνεται στο Σχήμα 2, το άοπλο σκυροδέμα μετά την πρώτη ρωγμή αστοχεί ενώ το ινοπλισμένο συνεχίζει να παραλαμβάνει φορτία με αύξηση της παραμόρφωσης.

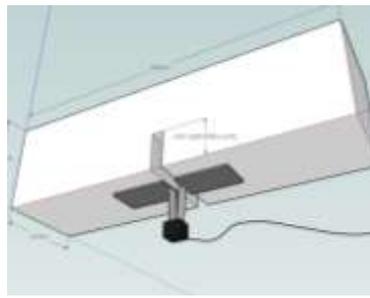


Σχήμα 2. Τυπικό διάγραμμα φορτίου-παραμόρφωσης άοπλου και ινοπλισμένου σκυροδέματος

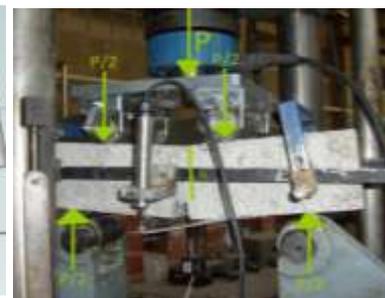
Στις ινοπλισμένες συνθέσεις πριν από τη δοκιμή στη μέση του ανοίγματος κάθε δοκιμίου ανοίχθηκε με τροχό ένα αυλάκι ώστε να εξασφαλιστεί ότι η θραύση θα γίνει σε εκείνο το σημείο. Το εφελκυστικό φορτίο μετρήθηκε με ηλεκτρονικό δυναμόμετρο (load cell) μέγιστου φορτίου 100 kN και οι εγκάρσιες παραμορφώσεις με δυο γραμμικά ηλεκτρονικά μηκυνσιόμετρα (LVDTs) τα οποία προσαρμόστηκαν δεξιά και αριστερά του δοκιμίου με κατάλληλη διάταξη (Σχήμα 3.). Επίσης μετρήθηκε και η εξέλιξη του ανοίγματος που είχε δημιουργηθεί πιο πριν με τον τροχό στην κάτω παρειά του δοκιμίου πάλι με ηλεκτρονικό μηκυνσιόμετρο (Σχήμα 4.). Οι τιμές του φορτίου και των παραμορφώσεων καταγράφηκαν ηλεκτρονικά με συχνότητα 5 τιμές /sec. Στο Σχήμα 5. φαίνεται η διάταξη φόρτισης.



Σχήμα 3.



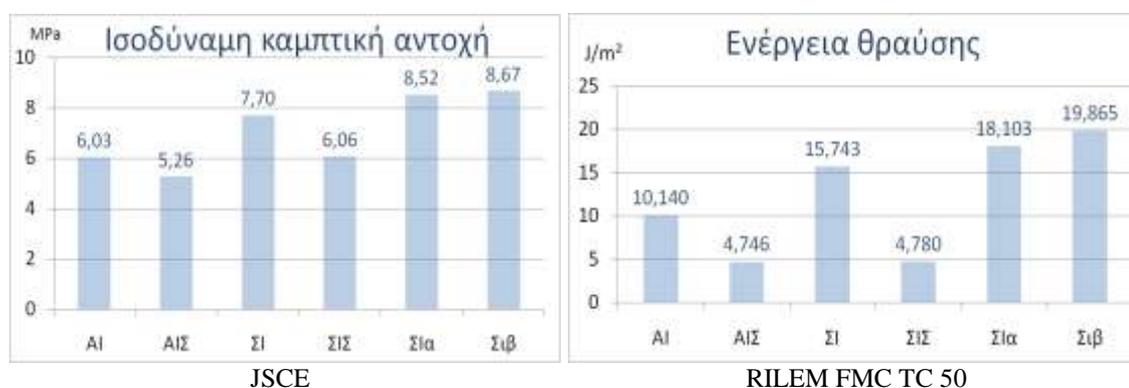
Σχήμα 4.



Σχήμα 5.

Χρησιμοποιήθηκαν οι παρακάτω κανονισμοί για την εκτίμηση της ικανότητας παραμόρφωσης :

1. Έλεγχος αντοχής σε κάμψη βάσει JSCE (Japan Society of Engineers). Υπολογίστηκε η ισοδύναμη καμπτική αντοχή f_c .
2. Έλεγχος αντοχής σε κάμψη βάσει RILEM FMC (Fracture Mechanics of Concrete) TC 50. Υπολογίστηκε η ενέργεια θραύσης G_f .



Σχήμα 6. Ισοδύναμη καμπτική αντοχή και ενέργεια θραύσης

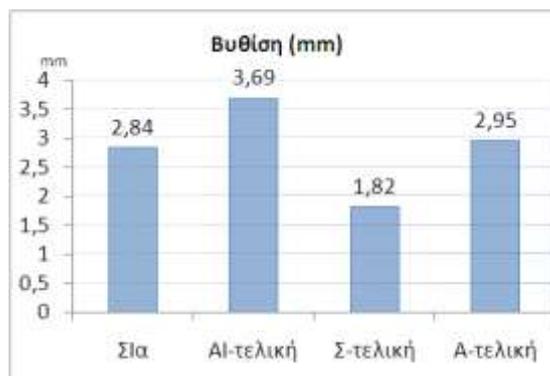
Η προσθήκη σκωριών βελτιώνει την ισοδύναμη καμπτική αντοχή και την ενέργεια θραύσης. Οι ίνες $l=3\text{cm}$ δείχνουν να συνεργάζονται καλύτερα και με τους δυο τύπους αδρανών από τις ίνες "σκουλήκι" (AIΣ, ΣIΣ). Τις καλύτερες τιμές δίνει η σύνθεση ΣIα η οποία έχει αυξημένο λόγο νερού/τσιμέντο (0,55) και μεγαλύτερο ποσοστό ιών (1,13%).

2.6 Αντοχή σε απότριψη

Ο έλεγχος της αντοχής σε απότριψη (ASTM C779) έγινε σε πλάκες διαστάσεων $40 \times 40 \times 10 \text{ cm}$. Μετρήθηκε το βάθος αυλάκωσης που δημιουργεί η μηχανή απότριψης μετά από λειτουργία 15 λεπτών σε δυο δοκίμια από κάθε σύνθεση. Από τα αποτελέσματα των παραπάνω μετρήσεων σε θλίψη, διάρρηξη και κάμψη, από τις συνθέσεις με σκωρίες επιλέχθηκε η σύνθεση ΣIα λόγω της καλύτερης εργασιμότητας, ικανοποιητικών αντοχών και πολύ καλής συμπεριφοράς στους ελέγχους δυσθραυστότητας σε κάμψη. Για καλύτερη σύγκριση παρήχθησαν άλλες τρεις παραλλαγές των συνθέσεων A, AI και Σ με αλλαγή στο λόγο $N/T=0,55$ με τις παρακάτω παραμέτρους:

- A → A-τελική με λόγο $N/T=0,55$
- AI → AI-τελική με λόγο $N/T=0,55$ και ποσοστό ιών $l=3\text{cm}$ 0,9% κ.ο.
- Σ → Σ-τελική με λόγο $N/T=0,55$

Τα αποτελέσματα της δοκιμής σε απότριψη φαίνονται στο Σχήμα 7. Μικρότερη βύθιση είχε η σύνθεση Σ-τελική με αδρανή σκωρίας.



Σχήμα 7. Μέσος όρος βύθισης για κάθε σύνθεση

3. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Τα σκυροδέματα με αδρανή σκωρίας πλεονεκτούν στις μηχανικές αντοχές σε σύγκριση με τα αντίστοιχα με ασβεστολιθικά όπως προκύπτει από όλους τους καταστροφικούς ελέγχους που πραγματοποιήθηκαν. Έχουν μεγαλύτερο ειδικό βάρος ενώ στα αρνητικά συγκαταλέγεται η μείωση της εργασιμότητας του νωπού σκυροδέματος. Το τελευταίο πάντως διορθώνεται καθώς μια αύξηση του λόγου νερό/τσιμέντο αυξάνει την εργασιμότητα διατηρώντας συγχρόνως τις αντοχές σε υψηλότερα επίπεδα από αυτές των συνθέσεων με ασβεστολιθικά αδρανή. Οι ίνες $l=3\text{cm}$ συνεργάζονται πολύ καλά και με τους δυο τύπους αδρανών. Δεν προσδίδουν κάποια αύξηση στις αντοχές αλλά λειτουργούν στη δοκιμή κάμψης όπου συνεχίζουν να παραλαμβάνουν φορτίο μετά την πρώτη ρωγμή του σκυροδέματος. Στον Πίνακα 4. παρατίθενται τα αποτελέσματα της σύνθεσης ΣΙ με αδρανή σκωρίας και ίνες που έδωσε τις μεγαλύτερες αντοχές και συγκρίνονται με αυτά της ΑΙ με ασβεστολιθικά αδρανή και ίνες.

Πίνακας 4. Μηχανικά χαρακτηριστικά σύνθεσης ΣΙ και μεταβολή σε σχέση με αυτά της ΑΙ

	ΣΙ	ΑΙ	Μεταβολή %
Θλιπτική αντοχή κύβου (MPa)	59,5	32,2	+60
Αντοχή σε διάρρηξη (MPa)	5,0	3,3	+52
Αντοχή σε κάμψη (MPa)	8,6	6,8	+26
Ισοδύναμη καμπτική αντοχή (MPa)	7,7	6,03	+28
Ενέργεια θραύσης (J/m)	15,743	10,140	+55

4. ΑΝΑΦΟΡΕΣ

1. Motz H., Geiseler J., (2001). "Products of steel slags, an opportunity to save natural resources." Waste Management 21, pp.285-293.
2. Φωτεινή Κεχαγιά, (2004). "Χρήση σκωριών χαλυβουργίας σε κατασκευές οδοστρωμάτων". Πρακτικά ημερίδας για την χρήση Βιομηχανικών Παραπροϊόντων στην Οδοποιία.

Έλεγχος οδοστρώματος από σκυρόδεμα με σκωριοαδρανή μετά από 7 χρόνια λειτουργίας

Ι. Παπαγιάννη, Ε. Αναστασίου

Εργαστήριο Δομικών Υλικών, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης

Λέξεις κλειδιά: οδόστρωμα από σκυρόδεμα, αδρανή σκωρίας, ιπτάμενη τέφρα, ανθεκτικότητα

ΠΕΡΙΛΗΨΗ: Με βάση προηγούμενη εργαστηριακή εμπειρία του Εργαστηρίου Δομικών Υλικών πραγματοποιήθηκε πιλοτική κατασκευή οδοστρώματος από σκυρόδεμα με ιπτάμενη τέφρα και αδρανή σκωρίας. Η κατασκευή έγινε στο Κασσανδρινό Χαλκιδικής στα πλαίσια του ΠΑΕΤ/ΠΑΒΕ 99ΒΕ399 με τη συμμετοχή και ιδιωτικών φορέων. Σκοπός της πιλοτικής εφαρμογής ήταν να δοκιμαστεί στην πράξη η δυνατότητα χρήσης αδρανών σκωρίας και ιπτάμενης τέφρας στην κατασκευή οδοστρώματων από σκυρόδεμα και η μελέτη της συμπεριφοράς του σε σχέση με το συμβατικό σκυρόδεμα οδοστρώσεως. Το τμήμα του οδοστρώματος αφέθηκε στις κλιματικές συνθήκες και στην κυκλοφορία βαρέων οχημάτων λόγω του ότι παρέχει πρόσβαση σε εργοστάσιο έτοιμου σκυροδέματος και ελέγχθηκε μετά από 7 χρόνια χρήσης. Ο έλεγχος διενεργήθηκε με οπτική και μικροσκοπική παρατήρηση, εκτίμηση μηχανικών αντοχών, καθώς και υπολογισμό φυσικών και χημικών ιδιοτήτων του σκυροδέματος. Από τα αποτελέσματα προκύπτει ότι το οδόστρωμα με αδρανή σκωρίας και ιπτάμενη τέφρα λειτούργησε πολύ ικανοποιητικά και δεν παρουσίασε προβλήματα ανθεκτικότητας.

Testing of concrete pavement with steel slag as aggregates after 7 years of use

I. Papayianni, E. Anastasiou

Laboratory of Building Materials, Aristotle University of Thessaloniki

Keywords: concrete pavements, steel slag aggregates, high calcium fly ash, durability

ABSTRACT: A concrete pavement with fly ash and steel slag aggregates was constructed, based on previous experience of the Aristotle University of Thessaloniki Laboratory of Building Materials. The scope of this demonstration project was to test the possibility of using steel slag aggregates along with fly ash as binder for partial replacement of cement for the production of pavement concrete and also to compare its performance with ordinary pavement concrete. The pavement was constructed near Kassandrino village in Halkidiki and was used as a service road for a ready-mix concrete plant. After 7 years of service a series of tests were carried out to evaluate the concrete's performance and durability. The tests include visual inspection, microscopic observation and estimation of physical and chemical properties. From the results it can be said that the test concrete pavement with steel slag aggregates and fly ash as binder performed very well and also showed no durability problems.

1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η ιπτάμενη τέφρα και οι σκωρίες χαλυβουργίας είναι βιομηχανικά παραπροϊόντα που παράγονται σε μεγάλες ποσότητες, τόσο στον ελληνικό χώρο όσο και σε παγκόσμια κλίμακα (Bech & Feuerborn, 2008). Τόσο για τις σκωρίες χαλυβουργίας όσο και για την ιπτάμενη τέφρα, οι ιδιότητες των υλικών και η ανάγκη αξιοποίησης στο μέγιστο δυνατό βαθμό των βιομηχανικών παραπροϊόντων ωθούν προς την αξιοποίησή τους σε εφαρμογές του κατασκευαστικού τομέα (Akimunsuru, 1991; Berry & Malhotra, 1980). Η δυνατότητα χρήσης σκωριών χαλυβουργίας σε έργα οδοστρωσίας έχει διαπιστωθεί από ερευνητές στο παρελθόν (Emery 1982; Sherwood, 2001) Οι πιθανές εφαρμογές που διερευνώνται αφορούν κυρίως ασφαλτοτάπητες ή εφαρμογές χαμηλής αξίας όπως βάσεις και υποβάσεις. Αντίθετα, η ιπτάμενη τέφρα χρησιμοποιείται σε μεγαλύτερο φάσμα εφαρμογών όπως η παραγωγή τσιμέντου και η χρήση της ως εναλλακτική κονία σκυροδέματος (Malhotra & Mehta, 2002, Parayianni 2001).

Στο Εργαστήριο Δομικών Υλικών μελετάται τα τελευταία χρόνια η δυνατότητα χρήσης σκωρίας ως αδρανές σκυροδέματος σε συνδυασμό με ιπτάμενη τέφρα ως εναλλακτική κονία σκυροδέματος (Parayianni & Anastasiou, 2003). Από την πορεία του ερευνητικού έργου προέκυψε ότι είναι εφικτή η παραγωγή τέτοιων σκυροδεμάτων που θα μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν στην κατασκευή δύσκαμπτων οδοστρωμάτων. Έτσι, αποφασίστηκε η πιλοτική κατασκευή οδοστρώματος από σκυρόδεμα για να μελετηθεί καλύτερα η δυνατότητα εφαρμογής των εργαστηριακών αποτελεσμάτων σε πραγματική κλίμακα, αλλά και η μακροχρόνια ανθεκτικότητα του έργου στη φθορά από τη χρήση και την έκθεση σε συνθήκες περιβάλλοντος (Αναστασίου & Παπαδόπουλος, 2000)..

Η περιοχή που επιλέχθηκε για την κατασκευή του δρόμου ήταν η δασική οδός που συνδέει τη Νομαρχιακή Οδό Κρυσπηγής-Κασσανδρινού Χαλκιδικής με μονάδα παραγωγής σκυροδέματος, συνολικού μήκους 240 m και πλάτους 7 m. Η πορεία εργασιών για την κατασκευή και τον ποιοτικό έλεγχο του έργου περιλάμβανε εργαστηριακούς ελέγχους σε δοκιμαστικές εργοταξιακές συνθέσεις στην περιοχή και στη συνέχεια κατασκευή του οδοστρώματος και αξιολόγηση της ποιότητας του σκυροδέματος.

2 ΚΑΤΑΣΚΕΥΗ ΤΟΥ ΟΔΟΣΤΡΩΜΑΤΟΣ¹

Για την κατασκευή του οδοστρώματος επιλέχθηκαν να γίνουν δύο δοκιμαστικές συνθέσεις με βάση με βάση παλαιότερες επιτυχημένες εργαστηριακές συνθέσεις, τροποποιημένες κατάλληλα ανάλογα με τα διαθέσιμα υλικά και τις συνθήκες του εργοταξίου. Συγκεκριμένα, η 1^η σύνθεση περιείχε ιπτάμενη τέφρα σε ποσοστό αντικατάστασης του τσιμέντου 50% και χρήση αδρανών σκωρίας στο χονδρόκοκκο κλάσμα των αδρανών, ενώ η 2^η περιείχε ιπτάμενη τέφρα σε ποσοστό αντικατάστασης 60% και αδρανή σκωρίας σε όλα τα κλάσματα των αδρανών.

Το τσιμέντο που χρησιμοποιήθηκε ήταν τύπου CEM I42,5 και η ιπτάμενη τέφρα από την περιοχή της Πτολεμαΐδας, κατάλληλα επεξεργασμένη. Και οι δύο συνθέσεις είχαν μέγιστο κόκκο αδρανών και η κοκκομετρική σύνθεση ήταν μέσα στα όρια που προτείνει ο ΚΤΣ-97, αν και στη σύνθεση μόνο με αδρανή σκωρίας παρατηρείται μικρότερη περιεκτικότητα σε λεπτόκοκκο υλικό, γεγονός που προσδίδει μειωμένη εργασιμότητα στο νωπό σκυρόδεμα (Parayianni & Anastasiou, 2005).

¹ Η κατασκευή του οδοστρώματος πραγματοποιήθηκε από την εταιρεία Σκυρόδεμα Χαλκιδικής Α.Ε. Το έργο της κατασκευής του οδοστρώματος εντάχθηκε στο πρόγραμμα ΠΑΕΤ/ΠΑΒΕ 99ΒΕ399 και τα αποτελέσματα των Πινάκων 1 και 2 περιέχονται στην τελική έκθεση του έργου με τίτλο «Αξιοποίηση βιομηχανικών καταλοίπων (σκωρίας) σε προϊόντα σκυροδέματος χαμηλής αντοχής».

Οι αναλογίες σύνθεσης και κάποιες ιδιότητες των νοπών μιγμάτων φαίνονται στον Πίνακα 1.

Πίνακας 1. Αναλογίες σύνθεσης και ιδιότητες νοπού σκυροδέματος

Σύνθεση	1 ^η	2 ^η
Υλικά (Περιεκτικότητα)	(kg/m ³)	(kg/m ³)
Τσιμέντο CEM I42,5	140	112
Κατεργασμένη ιπτάμενη τέφρα	140	168
Άμμος ποταμού Αξιού 0-4mm	645	-
Άμμος σκωρίας 0-4mm	-	879
Αδρανή σκωρίας 4-16mm	615	628
Αδρανή σκωρίας 16-31,5mm	1034	1005
Νερό	88,4	92,6
Ρευστοποιητής (2% κ.β. της κονιάς)	2,8	2,8
Ιδιότητες νοπού μίγματος		
Εργασιμότητα (κάθιση) (cm)	1,0	0,5
Φαινόμενη πυκνότητα νοπού (kg/m ³)	2757	2983

Κατά τη σκυροδέτηση λήφθηκαν κυβικά δοκίμια ακμής 15 cm, τα οποία συντηρήθηκαν κατάλληλα και ελέγχθηκαν ως προς τη θλιπτική τους αντοχή σε ηλικία 7 και 28 ημερών. Από τα αποτελέσματα προκύπτει ότι παράχθηκε σκυρόδεμα κατηγορίας C16/20 και C25/30 από την 1^η και τη 2^η σύνθεση, αντίστοιχα. Ο Πίνακας 2 περιέχει τα αποτελέσματα των παραπάνω ελέγχων για τις δύο συνθέσεις, καθώς και τον αριθμό των δοκιμών που υποβλήθηκαν σε κάθε δοκιμή.

Πίνακας 2. Αντοχή σε θλίψη συνθέσεων πιλοτικής εφαρμογής

Είδος δοκιμών	Ηλικία	Αριθμός δοκιμών	1 ^η Σύνθεση (MPa)	2 ^η Σύνθεση (MPa)
Κυβικό ακμής 15 cm	7 ημερών	4	23,31	31,79
Κυβικό ακμής 15 cm	28 ημερών	12	31,49	40,34

Ταυτόχρονα με την κατασκευή του πιλοτικού τμήματος του οδοστρώματος κατασκευάστηκε και τμήμα με συμβατικό σκυρόδεμα, το οποίο θα χρησιμοποιηθεί για σύγκριση.

3 ΕΛΕΓΧΟΣ ΤΟΥ ΟΔΟΣΤΡΩΜΑΤΟΣ ΜΕΤΑ ΑΠΟ ΠΕΡΙΟΔΟ ΧΡΗΣΗΣ 7 ΕΤΩΝ

Προκειμένου να διαπιστωθεί ανθεκτικότητα και η επιτελεστικότητα του σκυροδέματος της πιλοτικής εφαρμογής αποφασίστηκε να διενεργηθεί δειγματοληψία και έλεγχος της κατάστασης του οδοστρώματος, 7 χρόνια μετά την παράδοση του έργου σε χρήση. Κατά την περίοδο αυτή το οδόστρωμα δέχτηκε σημαντική κυκλοφορία βαρέων οχημάτων λόγω της πρόσβασης που παρέχει σε μονάδα παραγωγής σκυροδέματος, ενώ παράλληλα με το πιλοτικό τμήμα του οδοστρώματος ελέγχεται και το συμβατικό σκυρόδεμα για λόγους σύγκρισης.

Ο έλεγχος της κατάστασης του οδοστρώματος έγινε με οπτική παρατήρηση, φωτογραφική τεκμηρίωση, δειγματοληψία και εργαστηριακούς ελέγχους. Η δειγματοληψία έγινε με τη λήψη πυρήνων σε διάφορες θέσεις από τα τρία μέρη της οδού. Συνολικά λήφθηκαν 14 πυρήνες, οι οποίοι μεταφέρθηκαν στο εργαστήριο για τη διεξαγωγή των ελέγχων.

Το πειραματικό πρόγραμμα των ελέγχων περιλαμβάνει:

- i. Επιθεώρηση της γενικής κατάστασης του οδοστρώματος

- ii. *Οπτική παρατήρηση και φωτογραφική τεκμηρίωση*
- iii. *Στερεοσκοπική παρατήρηση και πορώδες πυρήνων*
- iv. *Υπολογισμός μηχανικών αντοχών πυρήνων*
- v. *Μέτρηση pH και χλωριόντων*

Τα αποτελέσματα των ελέγχων παρουσιάζονται στη συνέχεια.

3.1 Επιθεώρηση της γενικής κατάστασης του οδοστρώματος

- Ελέγχθηκαν τρία διαφορετικά είδη οδοστρωμάτων. Το πρώτο από την σύνδεση του δρόμου με την επαρχιακή οδό Κρυοπηγής-Κασσανδρινού μέχρι απόσταση 25 m (Π-1), το δεύτερο από τα 25 m μέχρι τα 60 m απόσταση (Π-2) και το τρίτο από τα 60 m μέχρι τα 90 m (Π-3).
- Τα πρώτα δύο τμήματα ελέγχου Π-1 και Π-2 είναι κατασκευασμένα με αδρανή σκωρίας (συνθέσεις Σ-1.6 και Σ-1.5, αντίστοιχα), ενώ το Π-3 με συμβατικό σκυρόδεμα με ασβεστολιθικά αδρανή.
- Το μέσο πλάτος του δρόμου είναι 6,5 m.
- Υπάρχει διαμήκης αρμός σε απόσταση 2,5 με 3,0 m από το αριστερό άκρο του δρόμου, όπως κινούμαστε από την επαρχιακή οδό προς το εργοστάσιο έτοιμου σκυροδέματος.
- Έχουν δημιουργηθεί εγκάρσιοι αρμοί ανά 4,5 με 5,5 m μήκους δρόμου.
- Η διατομή του οδοστρώματος παρουσιάζει κλίση της τάξης του 1,5%.

3.2 Οπτική παρατήρηση και φωτογραφική τεκμηρίωση

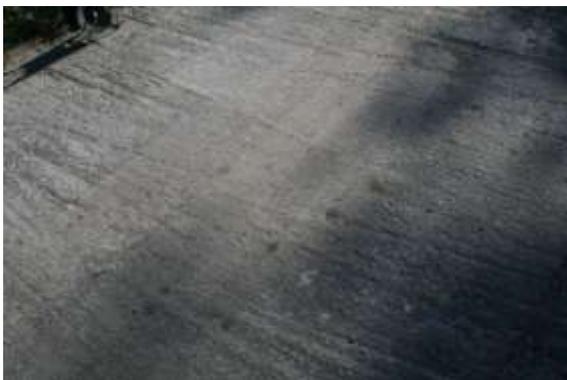
- Στο πρώτο τμήμα ελέγχου (Π-1) παρατηρούνται αποθέσεις χωμάτων και λακκούβες στην επιφάνεια του οδοστρώματος, ενώ η επιφανειακή φθορά είναι μεγαλύτερη από αυτή του τμήματος Π-2, όπως φαίνεται από το σημείο σύνδεσης των τμημάτων (Εικόνα 1).
- Στο δεύτερο τμήμα ελέγχου (Π-2) το οδόστρωμα παρουσιάζει ικανοποιητική εικόνα με κάποιες τοπικές φθορές (Εικόνα 2). Ως προς την επιπεδότητα και την παρουσία αστοχιών η κατάστασή του είναι αρκετά καλή, ενώ και η επιφανειακή φθορά είναι περιορισμένη (Εικόνα 3).
- Η γενική εικόνα του τμήματος ελέγχου με συμβατικό σκυρόδεμα (Π-3) είναι μέτρια (Εικόνα 4), με εκτεταμένες κατά τόπους φθορές (Εικόνα 5) και αστοχίες, ενώ η επιφανειακή φθορά είναι εκτεταμένη και σε αρκετές περιπτώσεις έχει παρατηρηθεί αποκόλληση αδρανών. Από το σημείο σύνδεσης των τμημάτων Π-2 και Π-3 (Εικόνα 6) είναι εμφανής οπτικά η σημαντική διαφορά στη φθορά του οδοστρώματος.



Εικόνα 1. Σύνδεση τμημάτων οδού Π-1 και Π-2. Αποθέσεις χομάτων και λακκούβες στο τμήμα Π-1 (κάτω μέρος φωτογραφίας)



Εικόνα 2. Συνολική εικόνα τμήματος οδού Π-2



Εικόνα 3. Επιφάνεια κυκλοφορίας τμ. οδού Π-2



Εικόνα 4. Συνολική εικόνα τμήματος οδού Π-3



Εικόνα 5. Αστοχία οδοστρώματος του τμήματος Π-3



Εικόνα 6. Διαφοροποίηση εικόνας οδοστρώματος στη σύνδεση του τμήματος Π-2 (αριστερό μέρος) και Π-3 (κάτω δεξιά μέρος)

3.3 Στερεοσκοπική παρατήρηση και πορώδες πυρήνων

Η στερεοσκοπική παρατήρηση έγινε σε τμήματα των πυρήνων που λήφθηκαν από το οδόστρωμα και μεταφέρθηκαν στο εργαστήριο. Οι πυρήνες είχαν μέση διάμετρο 74 mm και ύψος ανάλογο με το πάχος της στρώσης του οδοστρώματος (180-200 mm) και ο έλεγχος έγινε τόσο σε τομή στο άνω μέρος (στρώση κυκλοφορίας), όσο και στο μέσο και το κάτω μέρος (επαφή με βάση αδρανών) και

για τα τρία υπό έλεγχο τμήματα του οδοστρώματος. Οι παρατηρήσεις που προέκυψαν παρατίθενται στον Πίνακα 3.

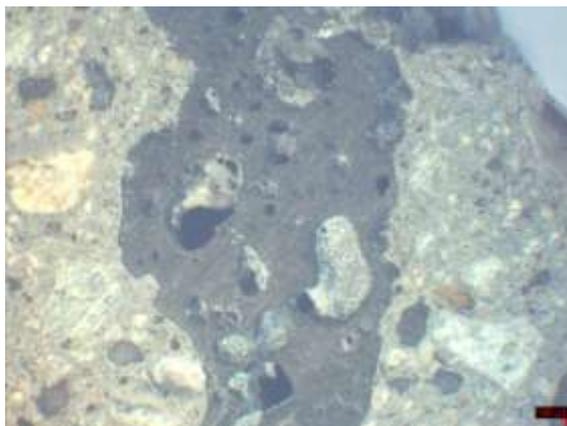
Πίνακας 3. Στερεοσκοπική παρατήρηση πυρήνων πιλοτικής εφαρμογής οδοστρώματος

Είδος δοκιμίων	Π-1	Π-2	Π-3
Λόγος κονιάς/αδρανών	Χαμηλός	Χαμηλός	Χαμηλός
Λεπτόκοκκα αδρανή	Σκωρία και φυσική άμμος	Σκωρία και λίγη φυσική άμμος	Ασβεστολιθικά
Χονδρόκοκκα αδρανή	Σκωρία	Σκωρία	Ασβεστολιθικά
Άνω επιφάνεια (στρώση κυκλοφορίας)	Φθαρμένη με λείους κόκκους και βαθουλώματα της τάξης των 5mm	Φθαρμένη από την κυκλοφορία με λειασμένα αδρανή	Φθαρμένη από την κυκλοφορία με λειασμένα αδρανή και αποκολλήσεις
Κάτω επιφάνεια (επαφή με βάση)	Χαλαρή δομή λόγω κακής συμπίκνωσης	Χαλαρή δομή λόγω κακής συμπίκνωσης	Χαλαρή δομή λόγω κακής συμπίκνωσης
Πορώδες (άνω μέρος)	7-9%	7-9%	9-10%
Πορώδες (κάτω μέρος)	6-8%	5-7%	6-8%
Μέγεθος πόρων στην πάστα	2000 μm	800-1000 μm	800-1000μm
Συνάφεια πάστας/αδρανών	Ισχυρή	Ισχυρή	Συνολικά ισχυρή, κάποιες επαφές είναι προβληματικές
Παρουσία αλάτων	Μόνο στους κόκκους σκωρίας	Στα αδρανή σκωρίας και σε μικρό βαθμό στην πάστα	Σε λίγες θέσεις συνολικά
Άλλες παρατηρήσεις	Εμφανίζεται ζώνη περιμετρικά των αδρανών σκωρίας και οξείδωση σε κάποιους κόκκους	Ζώνη πάχους 10-20μm περιμετρικά λίγων αδρανών σκωρίας και μη οξειδωμένα μεταλλικά στοιχεία	Εμφάνιση μικρορωγμών και αποκολλήσεων αδρανών κατά τόπους

Από τη συνολική εικόνα των δειγμάτων διαπιστώνεται η συνολικά καλή εικόνα των συνθέσεων με αδρανή σκωρίας, ειδικά όσον αφορά στη συνάφεια αδρανών-πάστας μετά και από την φθορά λόγω κυκλοφοριακού φόρτου (Εικόνα 7). Αντίθετα, η παρουσία αλάτων στους πόρους της σκωρίας είναι αρκετά συνηθισμένη (Εικόνα 8).



Εικόνα 7. Καλή συνάφεια πάστας – αδρανών σκωρίας (στερεοσκόπιο x8)



Εικόνα 8. Εμφάνιση αλάτων σε πόρους αδρανών σκωρίας (στερεοσκόπιο x8)

3.4 Υπολογισμός μηχανικών αντοχών πυρήνων

Οι πυρήνες υποβλήθηκαν σε έλεγχο αντοχής σε θλίψη και διάρρηξη. Για τη διενέργεια του ελέγχου αντοχής σε θλίψη τα δοκίμια κόπηκαν ώστε να προκύψει λόγος ύψους προς διάμετρο ίσος με 2 και στη συνέχεια επιπεδώθηκαν με μίγμα από θειάφι και πίσσα, σύμφωνα με τον ΚΤΣ-97. Στη συνέχεια, για την αντιστοίχιση των αντοχών των πυρήνων με αντοχές κυλινδρικών δοκιμίων χρησιμοποιήθηκαν οι συντελεστές της προδιαγραφής ΕΛΟΤ 344. Πιο συγκεκριμένα, προβλέπεται συντελεστής L_1 , που αναφέρεται στο λόγο ύψους προς διάμετρο (H/D) των δοκιμίων, συντελεστής L_2 , που αναφέρεται στη διάμετρο των δοκιμίων και συντελεστής L_4 , που αναφέρεται στη συντήρηση και την υγρασία του σκυροδέματος. Έτσι, με τη χρήση των συντελεστών L_1 , L_2 και L_4 η αντοχή των πυρήνων ανάγεται σε ισοδύναμη αντοχή κυλίνδρου 15x30 cm. Επίσης, με τη χρήση ενός ακόμα συντελεστή (L_3), η αντοχή ανάγεται σε ισοδύναμη αντοχή κύβου 15x15x15 cm (Πίνακας 4).

Πίνακας 4. Αντιστοίχιση αντοχής πυρήνων με ισοδύναμη αντοχή κύβου 15x15x15 cm

Τμήμα ελέγχου	D (cm)	H (cm)	H:D	Αντοχή πυρήνα (MPa)	L_1	L_2	L_4	Ισ.Αντοχή κυλίνδρου (MPa)	L_3	Ισ.Αντοχή κύβου (MPa)
Π-1.1	7,42	15,00	2,02	35,08	1,002	0,94	1,03	34,0	1,157	39,4
Π-1.2	7,42	14,71	1,98	25,74	0,998	0,94	1,03	24,9	1,182	29,4
Π-2.1	7,42	14,98	2,02	33,35	1,000	0,94	1,03	32,3	1,160	37,5
Π-2.2	7,42	14,44	1,95	34,99	0,996	0,94	1,03	33,7	1,158	39,1
Π-2.3	7,42	12,55	1,69	38,44	0,975	0,94	1,03	36,3	1,149	41,7
Π-3.1	7,42	15,00	2,02	27,80	1,002	0,94	1,03	27,0	1,176	31,7
Π-3.2	7,42	15,00	2,02	28,14	1,002	0,94	1,03	27,3	1,174	32,0

Οι τελικές αντοχές των συνθέσεων του οδοστρώματος συγκρίνονται με τις αρχικές αντοχές 28 ημερών του Πίνακα 2. Στους υπόλοιπους πυρήνες μετρήθηκε η φαινόμενη πυκνότητα και στη συνέχεια υποβλήθηκαν σε έλεγχο αντοχής σε διάρρηξη. Η διαδικασία αποκοπής των πυρήνων μπορεί να προκαλέσει διατάραξη του σκυροδέματος και να επηρεάσει τις μηχανικές του ιδιότητες. Επίσης, σύμφωνα με τον EN 12504-1, οι πυρήνες διαμέτρου 100 mm δίνουν 17% υψηλότερη αντοχή σε σχέση με τους πυρήνες διαμέτρου 50 mm, οπότε κάτι ανάλογο αναμένεται να συμβαίνει

και με τους πυρήνες διαμέτρου 74 mm, που χρησιμοποιήθηκαν στη δειγματοληψία του πιλοτικού οδοστρώματος. Λαμβάνοντας υπόψη τα παραπάνω, τα αποτελέσματα των ελέγχων των μηχανικών ιδιοτήτων των πυρήνων φαίνονται στον Πίνακα 5.

Πίνακας 5. Μηχανικές ιδιότητες πυρήνων σκυροδέματος οδοστρωσίας ηλικίας 7 ετών

Έλεγχος	Τμήμα ελέγχου Π-1 (1 ^η σύνθεση)	Τμήμα ελέγχου Π-2 (2 ^η σύνθεση)	Τμήμα ελέγχου Π-3 (Συμβατική σύνθεση)
Φαινόμενη πυκνότητα (kg/m ³)	2781	2665	2342
Θλιπτική αντοχή πυρήνων (MPa)	30,4	35,6	28,0
Ισοδύναμη θλιπτική αντοχή κύβου (MPa)	34,4	39,4	31,9
Αντοχή σε διάρρηξη πυρήνων (MPa)	2,21	3,02	1,44

3.5 Μέτρηση pH και χλωριόντων

Για την εκτίμηση της κατάστασης του οδοστρώματος ελέγχθηκαν η περιεκτικότητα σε χλωριόντα, θειικά, το pH στην επιφάνεια του σκυροδέματος και σε βάθος 10 cm από αυτήν. Επίσης, το βάθος της ενανθράκωσης μετρήθηκε με τη χρήση διαλύματος φαινολοφθαλεΐνης (Πίνακας 6).

Πίνακας 6. Έλεγχοι χημικών ιδιοτήτων οδοστρώματος

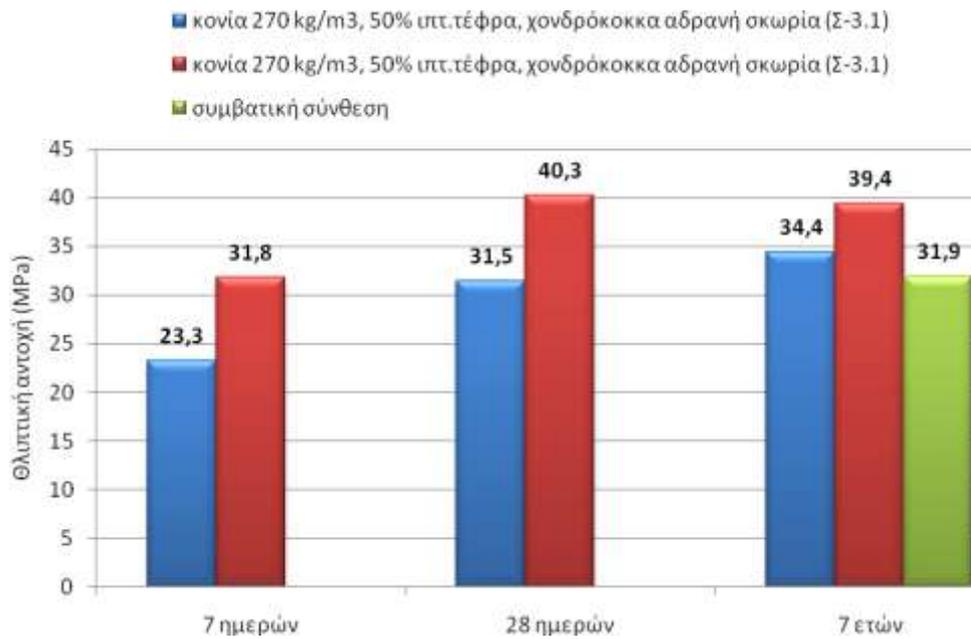
Έλεγχος	Τμήμα ελέγχου Π-1 (1 ^η σύνθεση)	Τμήμα ελέγχου Π-2 (2 ^η σύνθεση)	Τμήμα ελέγχου Π-3 (Συμβατική σύνθεση)
pH στην επιφάνεια	10,60	10,76	10,48
pH στο εσωτερικό	11,04	11,19	10,73
Cl ⁻ στην επιφάνεια (% κ.β.)	0,24	0,05	0,03
Cl ⁻ στο εσωτερικό (% κ.β.)	0,03	0,03	0,02
SO ₄ ⁻ στην επιφάνεια (% κ.β.)	0,34	0,48	0,38
SO ₄ ⁻ στο εσωτερικό (% κ.β.)	0,60	0,65	0,43
Βάθος ενανθράκωσης (cm)	0,50	0,50	0,50

Από τους ελέγχους ανθεκτικότητας φαίνεται μικρό βάθος ενανθράκωσης και ικανοποιητική προστασία του σκυροδέματος από διάβρωση.

4 ΑΞΙΟΛΟΓΗΣΗ – ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Σχετικά με τις συνθέσεις που εφαρμόστηκαν στο οδόστρωμα, μετρήθηκαν οι αντοχές σε θλίψη σε ηλικία 7 και 28 ημερών, ενώ μετά από 7 έτη υπολογίστηκε η ισοδύναμη θλιπτική αντοχή κύβου από τον έλεγχο αποκοπτόμενων πυρήνων, όπως και η αντίστοιχη αντοχή του συμβατικού οδοστρώματος που κατασκευάστηκε ταυτόχρονα.

Από το Διάγραμμα 1 φαίνεται ότι 7 χρόνια μετά την κατασκευή του το οδόστρωμα διατηρεί τα επίπεδα αντοχών του, τα οποία είναι υψηλότερα από τα αντίστοιχα του συμβατικού σκυροδέματος.



Διάγραμμα 1. Ανάπτυξη αντοχών συνθέσεων πιλοτικής εφαρμογής

Το σημαντικότερο, όμως, εύρημα που προέκυψε από τον έλεγχο του οδοστρώματος μετά από χρήση 7 ετών είναι ότι, παρόλη την κυκλοφορία βαρέων οχημάτων στην επιφάνειά του, διατηρήθηκε σε εξαιρετική κατάσταση και δεν παρατηρήθηκαν διογκώσεις, σε αντίθεση με το συμβατικό οδόστρωμα που εμφάνισε σημαντικές ρωγμές και αποκολλήσεις υλικών.

Μέσω της στερεοσκοπικής παρατήρησης που διενεργήθηκε σε πυρήνες από διάφορες θέσεις του οδοστρώματος διαπιστώθηκε μικρή επιφανειακή φθορά από την κυκλοφορία, πολύ μικρό βάθος ενανθράκωσης (0,5 cm), καλό πορώδες (5-7%) και ισχυρή συνάφεια πάστας/αδρανών. Επίσης, με τη μέτρηση του pH, των χλωριόντων και των θεικών, τόσο κοντά στην επιφάνεια, όσο και στο εσωτερικό του σκυροδέματος, διαπιστώνεται ότι το υπάρχει ικανοποιητική προστασία από την ενανθράκωση και άλλους διαβρωτικούς παράγοντες.

Διαπιστώνεται, λοιπόν, ότι το σκυρόδεμα με αδρανή σκωρίας και ιπτάμενη τέφρα, που αν εφαρμοστούν τα κριτήρια συμμόρφωσης του Κανονισμού Τεχνολογίας Σκυροδέματος (ΚΤΣ-97) για τις θλιπτικές αντοχές κύβου 28 ημερών, εμπίπτει στην κατηγορία C16/20 για την 1^η σύνθεση και στην κατηγορία C25/30 για τη 2^η σύνθεση, εμφανίζει πολύ καλή λειτουργικότητα και ανθεκτικότητα μετά από περίοδο χρήσης 7 ετών.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- Akinmusuru, J.O. (1991). Potential beneficial uses of steel slag wastes for civil engineering purposes. *Resources, Conservation and Recycling*, Vol. 5, pp 73-80.
- Bech, N. & Feuerborn, J. (2008). Coal ash utilization in Europe. *Proceedings of the International Conference EuroCoalAsh 2008*, 6th-8th October 2008, Warsaw, Poland, pp 9-25.
- Berry, E.E. & Malhotra, V.M. (1980). Fly ash for use in concrete – A critical review. *ACI Journal Proceedings*, Vol. 77, No. 2, pp 59-73.

Beshr, H., Almusallam, A.A. & Maslehuddin, M. (2003). Effect of coarse aggregate quality on the mechanical properties of high strength concrete. *Construction and Building Materials*, Vol. 17, pp 97-103.

Derucher, K.N., Korfiatis, G.P. & Ezeldin, A.S. (1998). *Materials for Civil & Highway Engineers*. (4th ed.) New Jersey, USA: Prentice-Hall.

Emery, J.J. (1982). Slag Utilization in Pavement Construction. In *Extending Aggregate Resources*, by Hotaling, W.W., ASTM STP 774, pp 95-118.

Malhotra, V., & Mehta, P.K. (2002). *High Performance, High Volume Fly Ash Concrete; Materials, Mixture Proportioning, Properties, Construction Practice, and Case Histories*. Ottawa: Marquardt Printing.

Mehta, P.K. & Monteiro, P.J. (2006). *Concrete; Microstructure, Properties, and Materials* (Third ed.). New York: Mc Graw Hill.

Papadakis, V.G. & Tsimas, S. (2005). Greek supplementary cementing materials and their incorporation in concrete. *Cement and Concrete Composites*, Vol. 27, No. 2, pp 223-230.

Papayianni, I. & Anastasiou, E. (2003). Concrete incorporating high volumes of industrial by-products. *Proceedings of the International Conference Celebrating Concrete: People and Practice*, 3rd-4th September 2003, Dundee, Scotland.

Papayianni, I. & Anastasiou, E. (2005). Heavyweight concrete with steel slag aggregates. *Proceedings of the International Conference Global Construction: Ultimate Concrete Opportunities*, 5th-7th July 2005, Dundee, Scotland.

Papayianni, I. (2001). High calcium fly ash applications in concrete construction. *Proceedings of the Seventh CANMET International Conference on fly ash, silica fume, slag, and natural pozzolans in concrete*. 22nd-27th July 2001, Chennai (Madras), India.

Sherwood, P. (2001). *Alternative materials in road construction*. (2nd ed.) London: Thomas Telford.

Αναστασίου, Ε. & Παπαγιάννη, Ι. (2005). Κανονιστικό πλαίσιο για τη χρήση σκωριών χαλυβουργίας ως αδρανών στην παραγωγή σκυροδέματος. *Πρακτικά 1ου Πανελληνίου Συνεδρίου για την Αξιοποίηση Βιομηχανικών Παραπροϊόντων στη Δόμηση*. Επιμέλεια έκδοσης Παπαγιάννη, Ι. & Τσίμας Σ., 24-26 Νοεμβρίου 2005, Θεσσαλονίκη: ΕΒΙΠΑΡ.

Αναστασίου, Ε. & Παπαδόπουλος, Α. (2000). *Έλεγχος καταλληλότητας των σκωριών (αποκαμινευμάτων χαλυβουργίας) για την παραγωγή σκυροδεμάτων (RCC) ειδικών εφαρμογών*. Διπλωματική Εργασία, Τμήμα Πολιτικών Μηχανικών Α.Π.Θ., Θεσσαλονίκη.

Παπαγιάννη, Ι., Βασιλόπουλος, Χ., Κουτσός, Γ. & Αναστασίου, Ε. (2005). Έλεγχος πιλοτικού οδοστρώματος με τσιμέντο-τεφροσκυρόδεμα 5 χρόνια μετά την κατασκευή του. *Πρακτικά 1^{ου} Πανελληνίου Συνεδρίου για την Αξιοποίηση Βιομηχανικών Παραπροϊόντων στη Δόμηση*. Επιμέλεια έκδοσης Παπαγιάννη, Ι. & Τσίμας Σ., 24-26 Νοεμβρίου 2005, Θεσσαλονίκη: ΕΒΙΠΑΡ, σελ 317-326.

UTILISATION OF STEELWORKS SLAGS, DUST AND SLUDGES

Michael Kühn

FEhS – Institut für Baustoff-Forschung e.V., Duisburg, Germany

Abstract

In a time, in which natural resources run short and prizes are increasing, the efficient use of resources is a prerequisite for sustainable steelmaking in the future.

As an example of selected by-products of iron and steelmaking, different means of efficient use of resources will be described.

Slags from metallurgical processes are used to a high amount on different fields of application. They are widely used on applications in the building industry as well as fertilisers, at least. However, also these by-products have to be improved to assure their sustainable use. The treatment of liquid slags, outside of the production process changing their composition, will lead to interesting new properties of the newly formed products and thus guarantee their use in the future.

Dust and sludges from offgas cleaning of metallurgical processes will become also an important resource for coating and alloying elements. The very important element Zn for surface coating is increasing in the dusts, due to the recycling of Zn coated scrap. On the other hand Zn is also an element running short in the future, so that recovering of Zn from dusts and sludges will be necessary in the future. To improve the efficiency of Zn recovery a dust recycling process has been developed for EAF steelmaking by FEhS-Institute. Some interesting side effects are supported by the dust recycling. It has been proved that the slag foaming can be enhanced by dust recycling, even for stainless steelmaking processes.

Finally it can be shown, that recovery of valuable elements from residues of iron and steelmaking is becoming more and more important. New developed processes are ready for their implementation into the daily steelmaking practise.

1 Introduction – The use of steelmaking by-products a forward looking concept

The recycling of by-products in the steel industry is not a fiction of the modern time. Early in the beginning of the production of metals, the use of slags as a source for earthworks has been reported. With the extension of the steel production the amount of slags and other residues increases and the forces to utilise the materials become more intense. In the recent past the shortening of raw materials exert additional pressure on a better utilisation of raw materials. Eventually, due to the specific high volume of residues arising during steel production, the need to utilise these materials more effectively becomes a prerequisite for sustainable steel production.

Today's practice in the steel industry world wide is to reduce the amount of residues generated and to use the remains a products on high quality levels.

In the following some examples on the efforts to reduce the amount of generated wastes and on the use of by-products in the German iron and steel industry will be given.

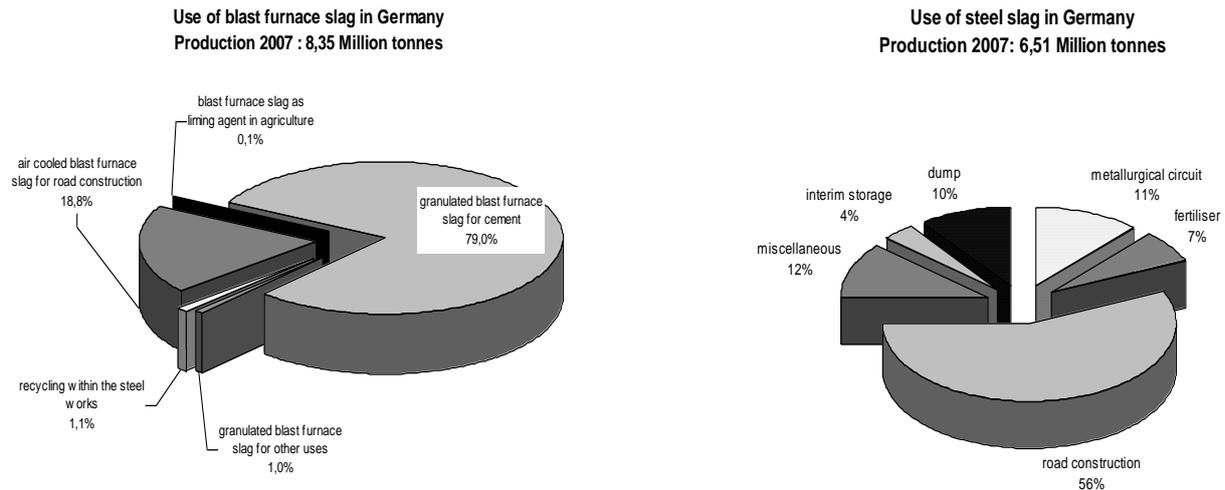


Figure 1: The use of iron and steel slags in Germany in 2007 [1]

2 Generation and use of iron and steelmaking slags in Germany

2.1 Generation of slags

In Germany the recycling of iron and steel slags is on a high level. The recycling rate of the slags is over 90 %. Figure 1 shows the utilisation rate for iron and steel slags in Germany [1].

In Germany 2007 about 14,8 Million tonnes of iron and steel slag have been produced. The production of hot metal has been increased in the recent years and thus the production of slag increases, too.

About 8,35 Million tonnes of blast furnace slag have been produced, 80% as granulated blast furnace mainly as main constituent in cement. It is expected that this fraction will be further increased in the future. It is to point out that all the produced blast furnace slag is used in Germany. No blast furnace slag is dumped.

The demand for granulated blast furnace slag for cement is higher than the production. The main reason are the energy savings, compare Figure 2, saving of natural resources and the costs for CO₂-certificates. The use of blast furnace slag in cement reduces the discharge of greenhouse gases like CO₂, Figure 3 [2]. Increasing use of the slags reduces the energy input necessary for the production of cement, since the energy intensive produced clinker in the cement mixture will be reduced. The savings of CO₂ are more distinctively. For the production of clinker burning heat is necessary provided by the firing of fossil fuel or by fuels prepared from residues. During limestone calcination, CO₂ is dissociated from the limestone and leave the furnace with the off gases. Thus using less clinker for cement production directly results in producing less CO₂-emissions.

On the other hand blast furnace slag cement offers some important properties which enhance the durability of concrete, such as resistance against sulphate attack, high density, just to name some. Today the average use of granulated blast furnace slag in cement is about 65 % to 75 % in Germany.

The increasing use of granulated blast furnace slag in cement is a result of the intensive research of the FEhS-Institute.

New European developments are targeted to use the ground granulated blast furnace slag directly as addition in concrete. FEhS-Institute is investigating the exchange factors for the use of ground granulated blast furnace slag according to the cement savings in concrete. Although this application is used also in some European countries, the result especially on the durability of such concrete is still not investigated, sufficiently.

Environmental Effects

CO₂ and other gases: Ecological advantages of GBS

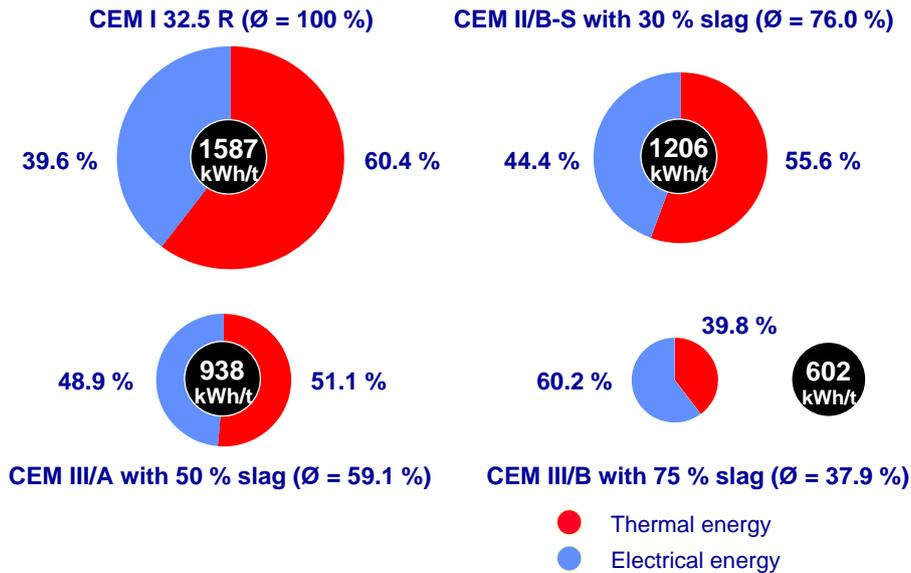


Figure 2: Effects of the use of granulated blast furnace slag as main constituent in cement on the energy demand for cement

The production of steel slags is high in 2007 due to the high steel production, Figure 1. Compared to the years before the demand on slags for building purposes is high, too. Therefore the amount that has to be dumped is lower as in the recent years. However, not

Environmental Effects

CO₂ and other gases: Ecological advantages of GBS

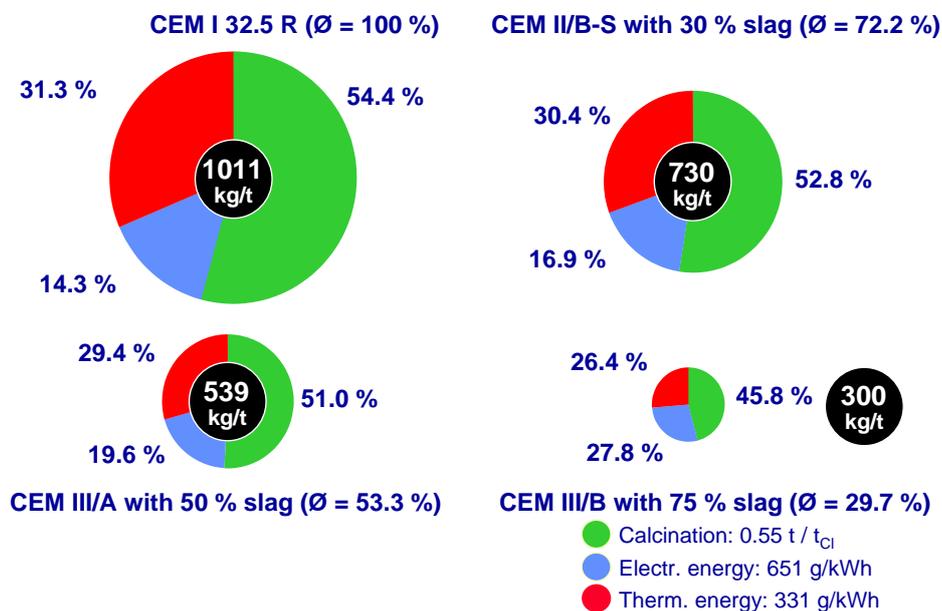


Figure 3: Effects of the use of granulated blast furnace slag as main constituent in cement on the CO₂-emissions during cement

only the high demand on building materials is reasonable for the good results concerning the use of slag. In the last years the producers as well as the processors of the slag have made considerable efforts to improve steel slag quality. The slag which cannot be used today, is the fine grained slag, which is difficult to use in the building industry as well as in metallurgy. Only a small amount is used as fertiliser or for special applications in earth work or as deposit capping. The amount of fertiliser sold in Germany has achieved a level which has not been reached since 15 years. Compared to the level 15 years ago where a broad variety of fertilisers had been offered, today it is only converter lime in a grain size of < 3 mm and with a humid content of about 10 % to 20 % water. It is expected that this market is developing further. Especially with the background of shortage of phosphate which can be used in agriculture. The phosphorous content in the slag fertiliser is only in a range of 1 % to 2 %, but it is suitable for plant to take up. Future research will be carried out with the target to increase the phosphorous content in the slag. This treatment has to be done in the slag pot to avoid contact of the steel with phosphorous.

2.2 Application of steelmaking slags

Approved and traditional fields of application for BOF and EAF slags are: road construction, waterway construction, fertiliser and if suitable to a small amount as aggregates for concrete. Each of the fields has special demands on the quality of the slags. The highest demands on mechanical properties as well as on the volume stability are required for the use in concrete structures. For the use as fertiliser, however, a low content of heavy metals is required.

The raw slags are processed to comply with the special demands of each field of application. However, increasing demands on environmental behaviour might restrict the use of by-products as construction materials.

Concerning to the good mechanical properties the use of steel slags as aggregates for road construction is possible. The limiting factor is the sometimes insufficient volume stability of the slag due to its free lime content. The reaction of free lime with humidity or water forms the hydroxide causing an increase in volume [3].

For further description the use of BOF slag as an example is chosen.

Limiting factors for using the BOF slag are:

- The recycling of slag into the metallurgical circuit is limited due to requirements on the phosphorous content of the steel;
- The amount of slags used as fertilisers in agriculture depends on the market situations. Since fertiliser have low market value, transportation over long distances is limited. Furthermore there is a strong competition to natural lime stone fertilisers (although the market for liming agents is expected to increase in the future);
- The utilisation on applications in road construction with less requirements on the quality of aggregates, i.e. for unbound layers in roads, ways and parking areas, will be in competition to other industrial residues which cannot fulfil higher quality demands;
- Increasing demands of environmental legislation might restrict the use of by-products as construction materials, additionally.

Recently on most of these fields competitive materials from wastes of other industrial origin infiltrate into the traditional markets for steel slags. That requires the development of new markets for the slag on fields of high quality demands, which cannot be fulfilled by the other industrial by-products to ensure the utilisation of the slag in the future. But, in contrast to this, the potential of iron and steel slags is not fully exploited, yet. Therefore new treatment processes to improve the quality of steel slags are required.

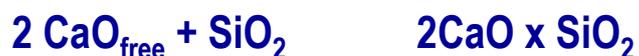
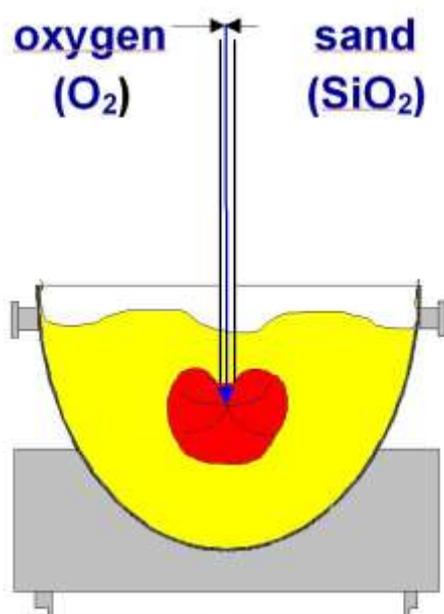
The target of the efforts of the steel industry has to be to improve the utilisation of slag by improving their properties. The amount of slag that has to be deposited, due to its small grain size, has to be minimised in the future.

3 New developments to increase the quality of BOF slags

Improving the volume stability of steel slag its use can be extended on fields of application with high demands on volume stability. The main reason for the insufficient volume stability is the free lime content in the slag, as already stated. To overcome this problem ThyssenKrupp Stahl AG and FEhS-Building Materials Institute have developed a treatment process for liquid BOF slags to bind the free lime content into stable slag phases [4].

The principle of this process is to bind the free lime and the free MgO into a stable matrix of calcium silicates and ferrites. This can be achieved by the addition of SiO₂ containing materials, such as quartz sand but also by glass cullets and spent foundry sands. The treatment with quartz sand is the most efficient, since the amount of SiO₂ is high and no other components will cause side reactions.

The amount of sand addition depends on the calculated free lime content of the slag, which is calculated by the process system computer, regularly. The chemical analysis of free lime would require too much time. The process is started manually. The treatment process itself works fully automatically. On average an addition of about 130 – 140 kg sand /t liquid slag together with an oxygen consumption of about 0,8 – 1 m³/t of slag is needed to reduce the slag basicity from 4.5 to less than 3 in order to produce a slag with less than



by injection of sand and oxygen:

→ additional heat is generated

- to keep slag liquid

- to heat up and dissolve the sand

→ CaO/SiO₂ is reduced

→ free lime is dissolved and chemically bound

Figure 4: Treatment of liquid BOF slag to bind free lime into stable slag compounds

2% of free lime in the solid slag.

The treatment starts with the blowing of oxygen to open the slag lid followed by co-injection of quartz sand plus oxygen.

In Figure 4 a schematic drawing of the process is shown. The quartz sand is injected pneumatically into the slag pot. The sand is transported by N₂. The necessary oxygen is added in the cone of the dispenser. Oxygen is required for the treatment process in order to supply additional heat by chemical reaction to solve the added sand, totally and to keep the slag liquid.

3.1 Properties of treated slag

3.1.1 Mechanical properties

Characteristics:		Un-treated BOF-slag	Treated BOF-slag	
			sand treated	treated with glass cullets
Basicity CaO/SiO ₂		3,5 - 6	2,26	2,22
Free lime	wt.-%	7 - 20	< 2	< 1,5
Raw density	Size: g/cm ³	3,470	3,547	3,498
Polished Stone Value (PSV)		50 - 53	53-54	58
Impact test SZ8/12	wt.-%	15,9	15,9	11,3
Impact test SZ8/12,H (after heating)	wt.-%	18	16,7	13,8
SZ8/12 - SZ8/12,H	wt.-%	2,10	0,8	0,5
Water absorption	wt.-%	> 1	1,72	0,423
Freeze-thaw-change: chipping < 5 mm	wt.-%	0,9	0,9	0,2
Bulk density	g/cm ³	1,6	1,62	1,57
Expansion test (168 h)	vol.-%	> 5 - 20	1.5	1.5

Figure 5: Properties of BOF slag – untreated slag compared with slags treated in the process according

The treatment of the liquid BOF slag with sand or other SiO₂ materials is successful. The free lime and as far as it can be observed from the treated slag also the free MgO are fixed into stable slag phases after solidification. Microscopic investigations confirm these results. The free lime content is less than 2% for the treated slags, Figure 5. The volume stability of the slag is improved.

Treated BOF-slag has nearly no volume increase in the steam test described in EN 1744 [5]. The treated slag has excellent properties and can be used on fields of application with high quality demands.

Different tests have been performed to show the good properties under practical conditions. Aggregates have been used as chippings for asphalt, where the material itself shows the same performance like materials from high quality natural stone.

Even the use of the treated slag as aggregates in concrete paving stones has been successful.

Stones for the applications in waterway construction must fulfil requirements like high specific weight, resistance against braking of waves and of course high volume stability. These demands are fulfilled by the treated slags. Tests fields show that the treated slags are comparable or even better than the highly valuable natural aggregates of basalt and diabase.

3.1.2 Environmental behaviour

Also the environmental compatibility has to be determined by testing relevant parameters as shown in Figure 6. Long term experiences confirmed that only a reduced number of parameter must be determined to control the environmental compatibility. The given values are for the slag used in the application with highest quality demands. After having made an initial investigation on the leaching behaviour of the BOF slag further investigations has to be carried out regularly only on such parameters relevant to the environment

Parameters		BOF slag
Eluate analysis	pH-value ¹	10 – 13
	Electric conductivity	mS/m 150 ²
	Cr _{ges.}	mg/l 0,03
	V	mg/l 0,05
	F ³	mg/l 0,75

¹ No limiting value, typical material range; if exceeded the reason is to investigate

² exceeding alone is no exclusion criterion

³ only necessary if F is used in the process

Figure 6: Leaching parameters for BOF slag class 1 to be used in road construction

for this material, Figure 6. Of course, the number of parameter to be investigated is reduced, the lower the requirements on ground water protection. By this the necessary chemical analysis is limited in daily operation.

The example shows the values only for an application in areas with high demands on the leaching behaviour of products. The values of Cr, V and F can be higher in areas with less requirements [3].

3.2 Application of treated slags to the wear course of a road

In laboratory investigations the treated slags have shown high resistance against abrasion. It is of importance, however, to examine this behaviour of the slag mixtures in the road, too. Besides a good abrasion resistance the skid resistance is important for the safety of

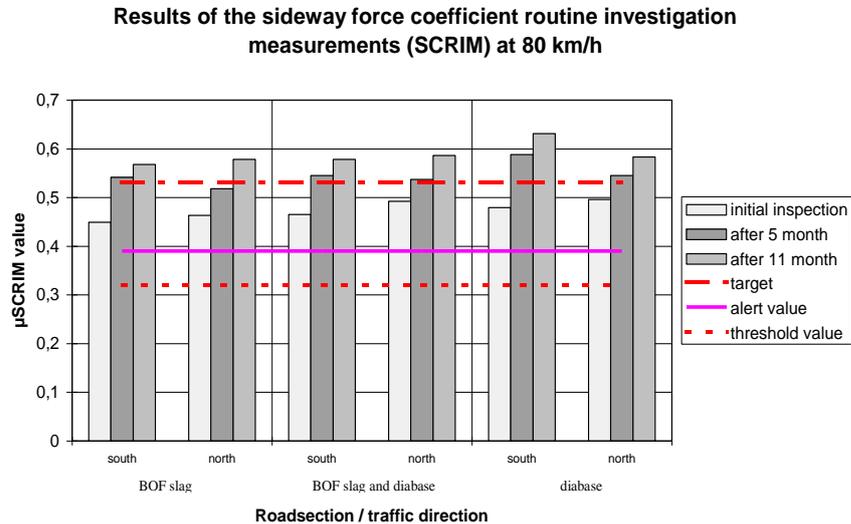


Figure 7: Skid resistance of test fields in a road with treated steel slags as mineral aggregat

the traffic on the road.

This is measured by the so called sideways force coefficient routine investigation measurements (SCRIM). After six months the targeted value of the SCRIM value has reached the expected values, Figure 6 [3]. The increase of skid resistance by the time is due to abrasion of the films of the binder from the surface of the aggregates. This is an example for increasing the safety of traffic on roads, since high skid resistance results in short braking distance.

Besides our own experiences in using steel slags in road construction, same experiences are reported from other countries. The use of steel slag in the wear court in a road extends the life time of the roads. It is reported that the life time of road build totally with steel slags is extended by about 2 to 5 years, depending on the traffic load of the road. Several countries make use of these experiences, already.

4 Slag from secondary metallurgy

Slags from secondary steel metallurgy are often composed of calcium-aluminates with partly high CaO and MgO contents. Due to the disintegration of the slags owing to the change of modification of dicalcium silicate, the handling and processing generate distinct dust problems. For the fine grained material, however, the use in the building industry is limited.

One possible solution is the stabilisation of the slag by adding stabilisation elements, such as boron. Disadvantageous are the costs for boron oxide and the required handling for the homogenous addition into the slag. Finally, owing to the high MgO this material may contain some problems, due to volume stability, From this point of view such material is not usable as building material.

The recycling of secondary slags into primary steelmaking or into the blast furnace is a second chance to use these materials. Within a project supported by ECSC different recycling routes have been investigated, mainly for EAF steelmaking.

The recycling of liquid slag is possible if the logistical prerequisites are given in the steel shop. But mostly it is not possible to transfer the casting ladle with liquid slag back into the BOF shop's charging area. Therefore FEhS has investigated the recycling of the solid slag into the metallurgical cycle of the steel shop. In the early state of the recycling project it has become clear, that the recycling of the material into the BOF converter is not advantageous. Secondary steel slags contain considerable amounts of sulphur. Although the sulphur capacity of the slag is not fully exploited, steel workers refused to take this slag into the converter as flux. Thus FEhS investigated the use of this slag in the blast furnace. The

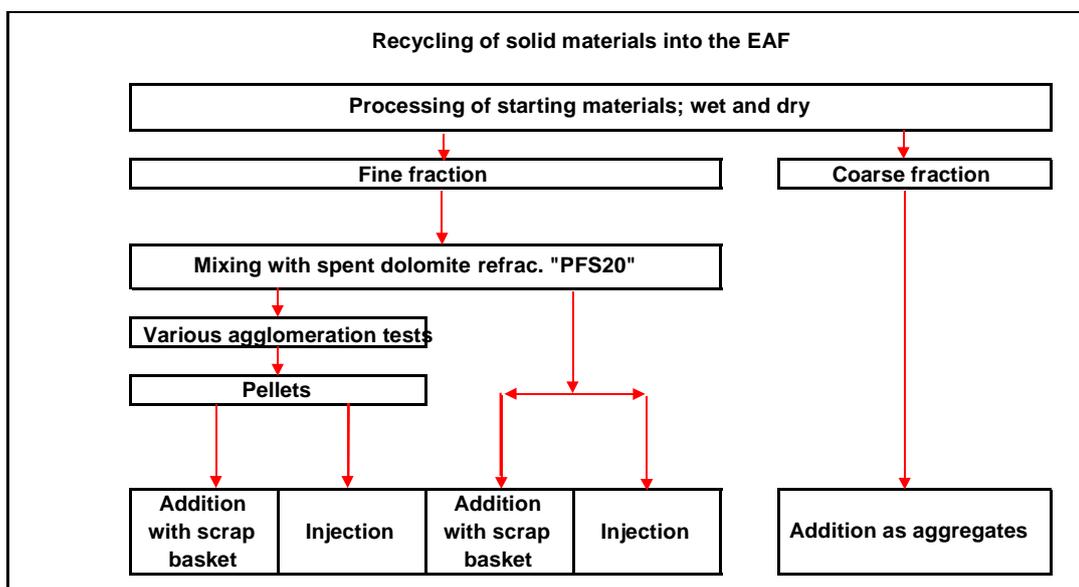


Figure 8: Recycling procedures for slags from secondary steel metallurgy tested in EAF steel shops

coarse material has been brought to the blast furnace burden without any problems. But most of the material has been fine disintegrated powder. One possibility will be taken into account to improve the liquid blast furnace slag as already presented in the beginning of the report.

The recycling of secondary metallurgy steel slags in EAF steel works has been examined, too [6]. In the research different ways to recycle liquid slag as well as the solid slag have been studied. In Figure 8 the different routes to recycle solid slag are shown.

The aim of a recently finished ECSC project has been, to use the secondary steel slag, totally. Each of the presented routes in Figure 8 is possible, but not always also economically. The recycling of coarse particle result in the highest benefits. After screening, the material is charged with the scrap basket into the EAF. Under the consideration of an exchange of lime it is necessary to replace one part of lime by two parts of slag. There has been no negative effects on the sulphur content, neither on the energy consumption. On the contrary it has been observed that melting behaviour and the foaming of the slag has been enhanced, especially when mixing the slag with spent refractories.

With the protection of the described advantages it is possible to recycle about 45 % of the generated secondary steel slag before reaching the break even point between the costs for slag processing and lime. The benefits are on the one hand the reimbursement for the lime and the reduction of CO₂-emissions on the other hand. Furthermore the natural resource limestone is exploited more intensive and space for dump side is saved. This is a contribution to sustainable steelmaking in the future.

5 Treatment of EAF slag from stainless steel production

In stainless steel production, raw material costs dominate the total production cost for the primary product [7]. Since chromium is one of the major constituents of stainless steel, it also represents a large portion of the raw material costs. Consequently, a high chromium recovery is essential for overall process economy [8].

During melting of scrap in the Electric-Arc-Furnace (EAF) chrome is oxidised into the slag to a great extent. Therefore a reduction step is necessary for both the recovery of the chrome and to improve the environmental behaviour of the slag. Therefore, the reduction step in EAF stainless steel production has two important effects on its economy. Reduction of chrome in slags from stainless steelmaking is a presumption for further utilisation of the slag.

Nevertheless, it is not possible to reduce all the chrome from the slag, economically. Therefore it is necessary to bind the remaining chrome content in the EAF-slag into stable mineral phases to suppress the leaching of chrome from the slag. This target can be realised by modification of the liquid EAF-slag. Fluxes forming mineral phases of the spinel type are most suitable [9].

5.1 Laboratory tests

In laboratory tests to reduce chrome from EAF slag, no significant dependency between

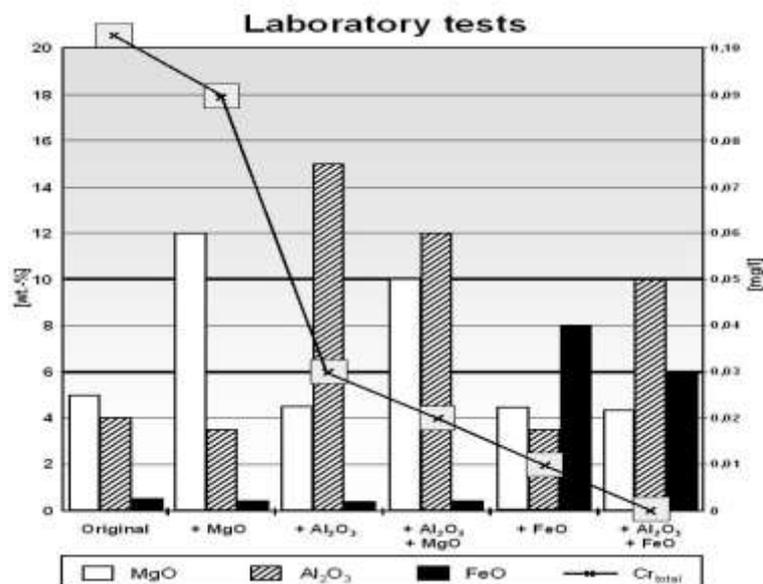


Figure 9: Results of laboratory tests on adding MgO, Al₂O₃ and FeO to liquid slags on the leaching of chrome

chrome content in slag and leaching behaviour of the slag had been determined. This is the reason why FEhS-Institute decided to make further investigations to stabilise chrome in the slag. Evaluating several slags from stainless steelmaking from different steel works,

which use different process performances, different slag reduction practices, and different slag formers, there has to be a hint, that some of these influencing factors will have consequences on the leaching behaviour of slag.

Therefore, the further research was targeted on fixing the remaining chrome content in the EAF-slugs into stable mineral phases. The results of the following laboratory investigations to fix the chrome into stable slag phases have shown a relationship between the MgO-, Al₂O₃-, FeO_n- and Cr₂O₃-content in the (reduced) EAF-slugs from stainless steelmaking and the leaching behaviour of chrome from these slugs (Figure 9).

Systematically investigations on the slug's mineral composition have shown an increase of spinels in the slag matrix. Chrome is bound into these spinel phases, which are stable compounds in the slag. The formation of spinel types Me^IO*Me^{II}O₃ (where Me^I is Mg²⁺, Fe²⁺ and Me^{II} is Fe³⁺, Al³⁺, Cr³⁺) will result in strong binding of chrome and the Cr-leaching will be decreased to very low values. Thus, the research has been targeted on finding additions to the liquid slag, which will induce the formation of spinel type phases in the solidifying slag.

Especially for EAF-slugs from stainless steelmaking a proportional factor has been introduced to describe the influence of the different compounds in the slag on the binding efficiency of chrome into stable slag phases and so on the leaching behaviour of chrome, respectively. The so called "factor sp" summarised the influence of the most important spinel forming compounds in the reduced EAF-slugs:

$$\text{factor sp} = 0.2 \cdot \text{MgO} + 1.0 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 + n \cdot \text{FeO}_n - 0.5 \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3 \text{ [\% -wt.]} \quad (1)$$

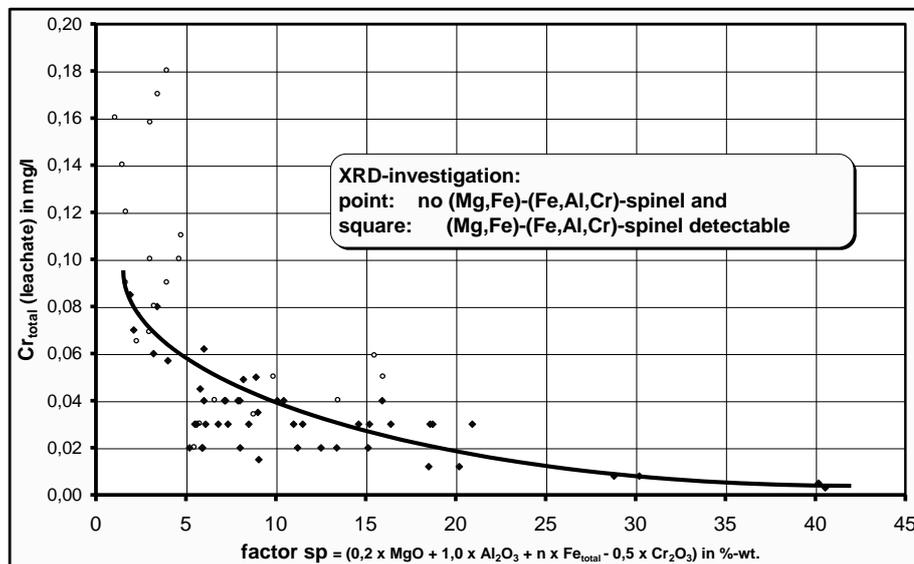


Figure 10: Chrome leaching from reduced EAF-slugs from high alloy steelmaking versus „factor sp“

(where n depends on the oxidation state of the slag).

Figure 10 summarises the dependency of the leachability of chrome from reduced EAF-slugs from stainless steelmaking on the "factor sp". By this factor it is possible to estimate the leaching behaviour of a slag from stainless steelmaking by knowing its composition. On the other hand it is possible to estimate the effects of adding spinel forming agents to the liquid slag on the leaching of chrome [10].

5.2 Tests in a steel shop at the EAF

With the knowledge from lab tests operational tests started at a stainless steel producer's. In lab the influence of iron(II) and alumina- has been most successful. Therefore the tests started by the addition of bauxite during tapping of steel and slag into the transfer ladle which is practice by this steel works. Slag samples from the slag yard show, that due to the homogeneous distribution of Al_2O_3 and FeO_n in the slag the solving of bauxite into the slag had been complete. Owing to the resulting contents of Al_2O_3 and FeO_n in the slag the "factor sp" has been increased up to more than 15 %-wt.. Consequently, the examination of the leaching behaviour of the slag according to the German leaching standard DIN 38414-4 S4 showed, that the leaching of chrome is decreased to the detection limit. Thus this first in-plant tests confirm the relationship expressed by the developed "factor sp".

The first treatment of liquid slag in the transfer ladle by addition of bauxite has been exhibited the feasibility to optimise the EAF-slugs from high alloy steelmaking with respect to their environmental behaviour. The good technical properties of the slags are not changed. The aim to bind the remaining chrome in the slag into stable spinel phases has been reached.

But some new discoveries have been gained concerning to the addition practise. The point of time of adding the treatment agent is important for the effort. The most suitable point of time is when the transfer ladle is filled to one third. This guaranties a good mixing in the

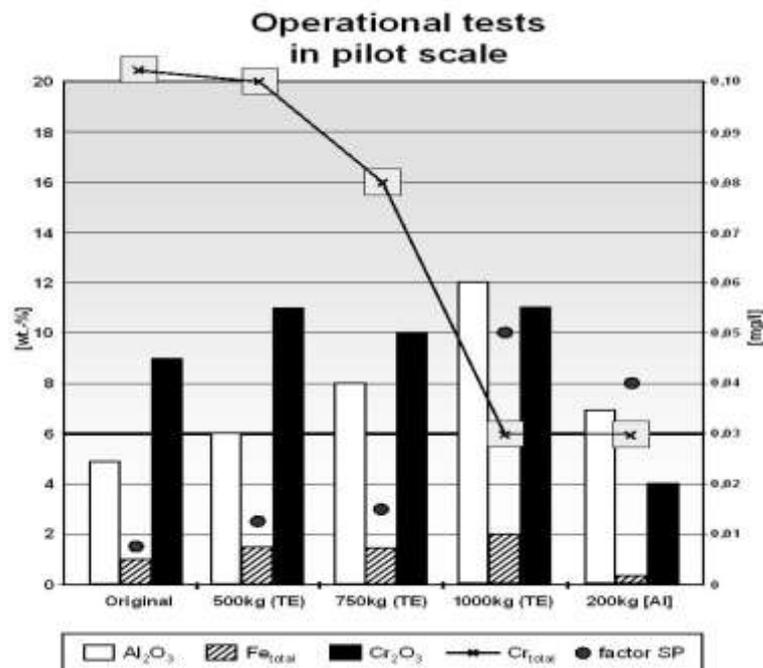


Figure 11: Results of the pilot operational tests at a steelwork: Relationship between different compounds in the slag, "factor sp" and the chrome

leaching rate. Also very important is the grain size of the material to be added. Best results will be achieved with materials with a small range of grain size, e.g. 3 – 8 mm.

The achieved effort allowed to plan additional tests in a pilot scale at a steel shop of a stainless steel producer. Since the addition of bauxite to a low value product "slag" seems to be too expensive, other suitable materials has to be used. Due to the experiences in laboratory and the good results from the first tests at the steel shop, residues with high alumina content have been chosen for further tests.

Different mixtures of oxide material have been investigated, and finally a material called TE (75-85 %-wt. Al_2O_3 and 10-20 %-wt. SiO_2) has been selected, which seems to be suitable for the treatment of EAF slag. The grain size of the TE was 3 - 8 mm. This material has been tested at the EAF of a stainless steel producer. An installation to add alloying agents to the steel during tapping has been revised, in order to use it for the addition of spinel forming agents into the slag at tapping.

The first transfer ladle has been filled up nearly "slag-free", and during tapping steel and slag into the second transfer ladle the spinel forming agent has been added. The small amount of untreated slag in the first transfer ladle has been sampled as reference. Additionally, the treated slag in the second transfer ladle and in the slag pot have been sampled to determine the effects of the addition. The amount of the addition has been calculated according to the "factor sp" and the actual EAF-slag composition.

According to the treatment the Al_2O_3 -content and therefore the "factor sp" is increased in the slag (Figure 11). Due to the added SiO_2 in the mixture, the basicity CaO/SiO_2 in the slag is decreased to about 1, which is corresponding with better technological properties, as shown later. The most important effect, however, is the leaching of chrome. In accordance with the earlier investigations it can be shown that a high "factor sp" will result in low chrome leaching (Figure 11).

At the end of five test campaigns with the oxide mixture TE (Al_2O_3 -containing material) to treat the EAF-slugs 10.000 tons of optimised EAF-slugs with sufficient environmental and technological properties have been produced.

The treated slag is volume stable. A disintegration due to the dicalcium-silicate transformation ($\alpha \Rightarrow \gamma\text{-C}_2\text{S}$) must not be taken in account, since these treated slags have basicities

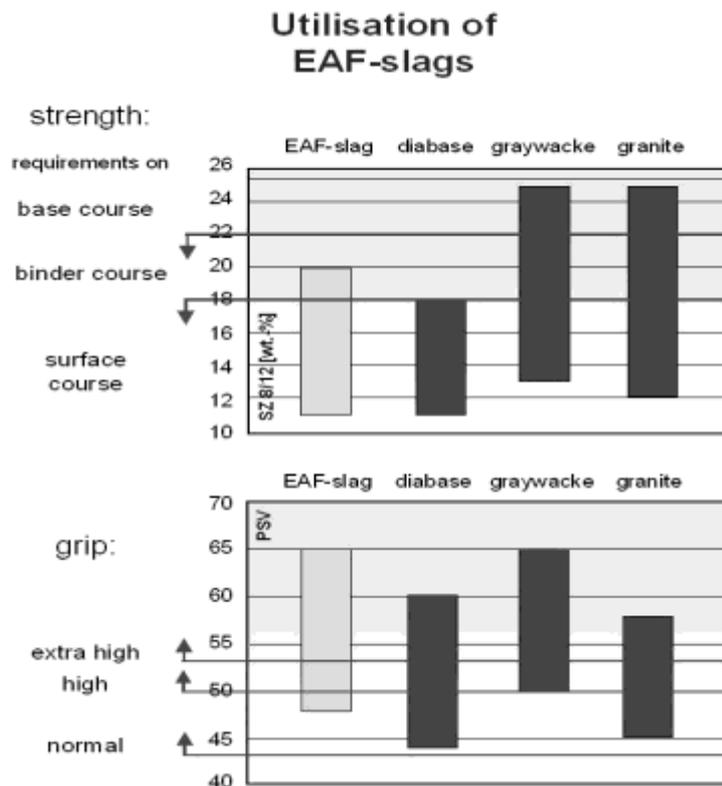


Figure 12: Some results of testing the mechanical properties of treated slag compared to some natural aggregates

CaO/SiO₂ less than 1,5. The free lime content in the treated EAF-slags is negligible, so that no volume increase due to Ca(OH)₂ can occur.

The strength of the treated EAF-slag from stainless steelmaking is similar to that of EAF-slag from carbon steelmaking. In Figure 12 the mechanical properties of the slag concerning to strength and abrasion are presented. A low value for the impact test describes a slag with high strength. A high PSV-value describes a high abrasion resistance. Additionally the slag shows high “SCRIM-values” which stands for a good grip of tyres on the street. Taking all the results together shows that the treated material is a high valuable material.

5.3 Results in other EAF-steel shops

Recently results on the application of factor “sp” from Finnish stainless steel producers have been reported [11,12]. The calculation of the factor “sp” allows the steelworker to predict the environmental behaviour of the slag. Thus he is able to manipulate the composition of his liquid slag in order to produce slags with low chrome leaching. The found relationship of factor “sp” and chrome leaching from stainless steel EAF slags has been confirmed.

6 Dust generation and the use of dust

In figure 13 the dust generation in Germany of the different production units is shown. The differentiation is important, since the use of the dusts from the units vary. Although the utilisation rate of the dust is 83% overall the ratio vary from unit to unit, distinctively. The dust generation in Germany in the year 2004 has been 1,8 Million tonnes.

In Figure 14 the production and the use of the dusts for the different production unit is shown. Most of the dust is used nearly totally in the steel industry, itself. However, as expected dust from blast furnaces and LD-converter are the main dusts which are use only

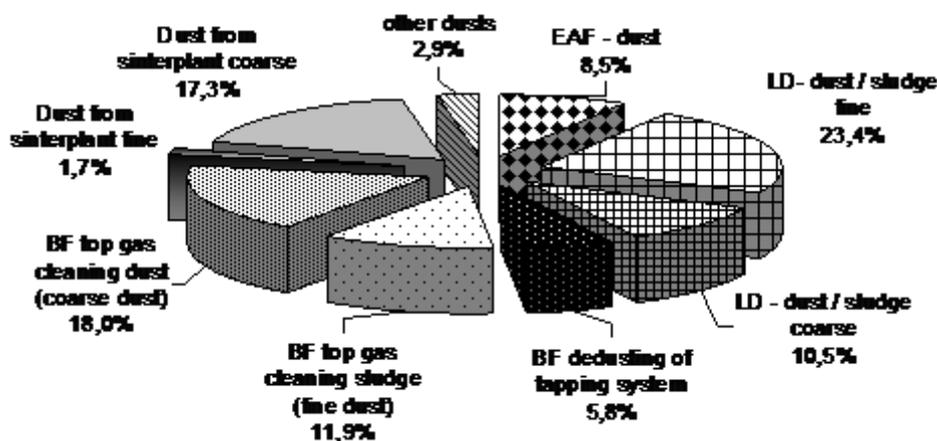


Figure 13: Dust generation in Germany 2004, 1.8 Million tonnes

party. Mainly the fine parts of the dusts are difficult to utilise. But it is not only the grain size, it is also the composition. In these fine dusts the concentration of elements with low boiling point are condensed (mostly on iron particles) in the dusts. The concentration of

valuable elements in the dusts, worth to be recovered, is in these dusts to low for economical recovery operations. In contrary these contents are too high to be able to recycle the dust into the metallurgical circuit. Therefore some investigations have been made to recycle the dust together with other residues in special furnace like the Oxy-Cup® or other special reduction furnaces.

Due to Figure 14, the research work on dusts has to be concentrated mainly on dust from BF furnace and LD-converter in the future.

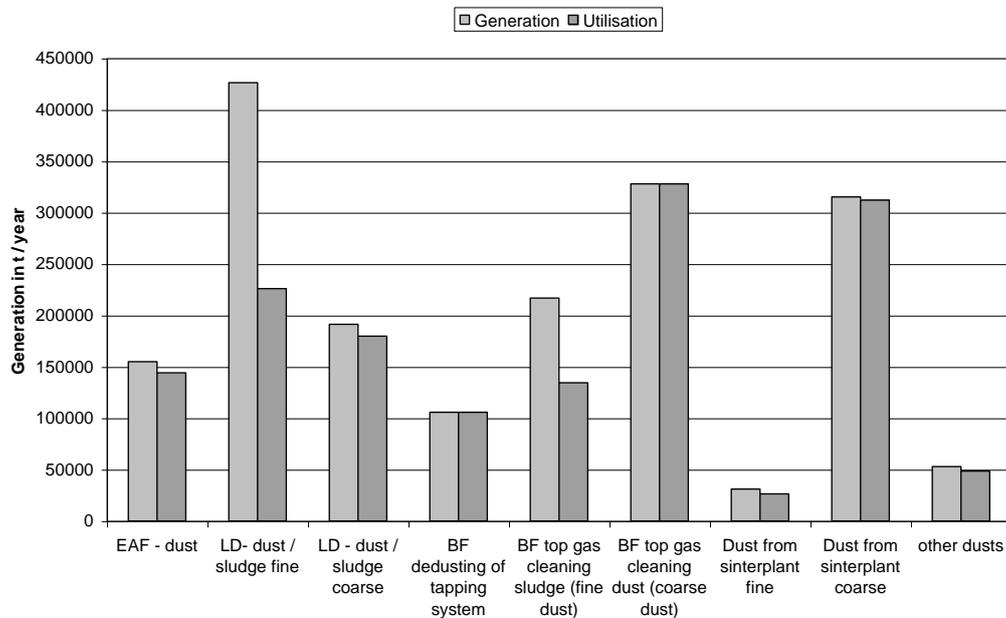


Figure 14: Generation and use of dust and sludge from iron and steelmaking in Germany (2004)

6.1 Dust recycling in EAF steel shops

In Europe about 600.000 tonnes of dusts are generated during EAF-steel production in the electric arc furnace. Valuable metals like zinc and lead from the production of carbon steels as well as chromium and nickel, respectively, from the production of high-alloy steels are recovered from these dusts by external processors, usually.

The recovery of the valuable metals, however, is expensive and is a financial burden on the steel. Therefore a process is developed to reduce the costs for zinc recovery and to improve the reimbursement for zinc. The main target is the recycling of dust back into the EAF. The schematically drawing of this injection unit is shown in Figure 15 [13]. The dust is transported pneumatically to the injection lance which is mounted on a BSE manipulator. The lance is put into the melt preferably to the boundary of slag and steel.

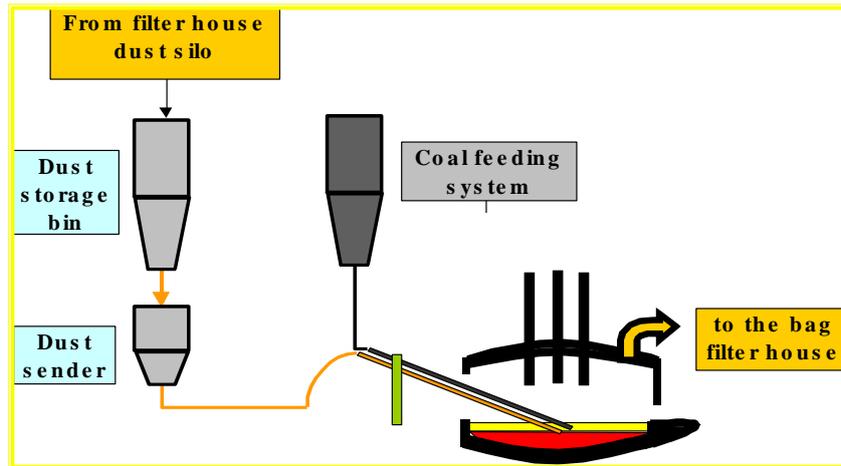


Figure 15: Scheme of dust recycling into EAF

By the injection of the dust the contents of Zn and Pb are increased in the newly generated

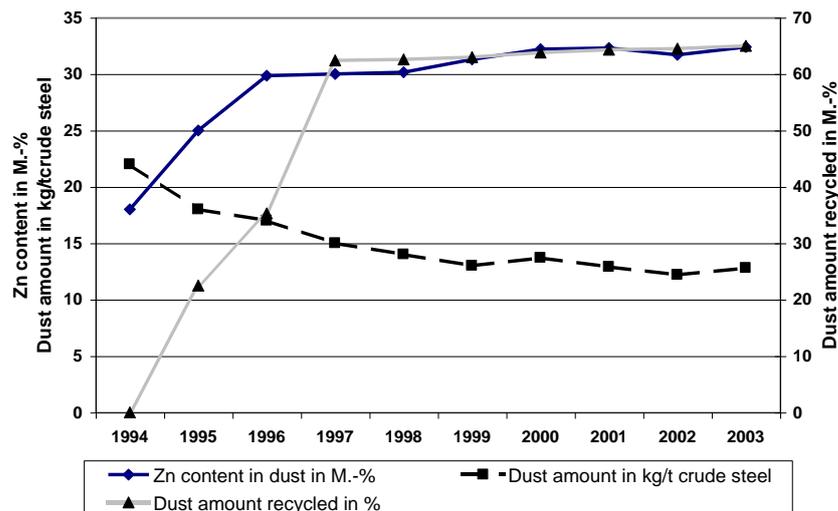


Figure 16: Results of dust recycling in EAF

dust, as expected, which leads to a more economical recovery of these metals. A distinct reduction of the amount of dust which has to be shipped for recovery of Zn and Pb by external processors is another economical and ecological effect, Figure 16. This reduction of the amount of dust is the main economical benefit.

The total amount of generated dust of up to 2 t per heat is recycled, starting just after having the first melt in the furnace. After one recycling circuit the dust is sold to a non ferrous smelter for zinc recovery. Zn is enriched in the newly formed dust up to 35 %-wt. The amount of dust to shipped has been reduced to about 50% of the amount having been shipped before recycling.

6.2 Dust recycling in EAF of stainless steelmaking

The recycling of dust from stainless steelmaking aims at the recovering of Cr and Ni into the steel melt. This is achieved by the reduction of the slag at the same time as dust is injected. Additionally a stable foaming slag practice shall be realised.

Due to the different secondary metallurgical treatment lines of for steel works, it is necessary to define the ways and means of the dust recycling for each steel work, separately [14].

At Deutsche Edelstahlwerke GmbH in Siegen GmbH the reduction of the slag with carbon is limited, since carbon reduction in a VOD vessel is nearly not possible. Therefore the reduction of chrome from the slag is carried out mainly by FeSi. A special pipe for the injection of fine grained FeSi is installed on the manipulator to inject the FeSi during melting in the EAF. Thus very low Cr-contents in the slag are achievable.

Ugine-Savoie Imphy testing the injection of a mixture of coal and dust into the EAF is practised. About 800 kg/heat of the carbon / dust blend is injected containing about 70% of dust.

By the injection of dust no modification on the basicity index of the slag is found. The chrome content in the slag is decreased by 13%, relatively. A stable foaming slag practice has been realised due to dust injection.

Since the dust of the two EAF's is collected in one system there is always a mixture of the dust of both furnaces. The injection of dust let to a distinct increase of the Zn-content in the newly generated dust from 15% - 32% without dust injection up to 30% - 45% with dust injection.

Quality controls confirmed that dust injection has no negative influence on the steel quality.

7 Conclusions

According to the principle "The use of by-products – a step towards waste-free sustainable steelmaking" FEhS-Institute has performed investigations to find solutions towards the target of waste free steel production. Steel production without any co-products is not possible, therefore it is necessary to develop new products of high quality level from the co-products.

In the report three of the most recent developed measures towards a waste free steel shop are represented. All three measures are used in the steel shops and further development takes place.

The treatment of liquid BOF slag is a method to produce high valuable aggregates from this kind of slag. The treated slag is volume stable and has properties comparable to the best available natural product. Therefore new applications for these slags have been developed, especially in waterway construction and the wear course of roads.

Steel slags from EAF stainless steelmaking often do not fulfil environmental requirements. Therefore a method to bind the chrome into stable spinel like slag phases has been developed. Thus the operator can decide whether a slag will have environmental problems and by addition of spinel forming agents the slag can be adjusted to stable chrome binding. At the same time the mechanical properties of the slag will be improved.

Finally a method of dust recycling in the EAF steel shop is presented. This method has two advantages for the steel shops. By recycling of the dust, Zn will be enriched in the newly formed dust. At the same time iron and non volatile particles are solved in the slag. By this

the dust amount to be shipped to a non ferrous smelter is reduced. Thus the liquid slag in the furnace act like a selecting filter medium. The costs for the necessary equipment will be reimbursed after less than one year.

These example cast a light on the work done by FEhS-Institute. The treatment of liquid slag has been also used to improve blast furnace slag's quality. New cooling methods to improve slag quality, the working environment etc. as well as the development of new separation techniques to separate slag and metal from stainless steel slags are additional fields of activity at FEhS-Institute.

The work of FEhS-Institute is aiming at the support of the steel industry to create new products or improve the quality of products from residues from iron and steel production to achieve a sustainable steel production for the future.

8 References

- 1 Fachverband Eisenhüttenschlacken e.V., Duisburg 2008
- 2 Ehrenberg,A., J. Geiseler: "Ökologische Eigenschaften von Hochofenzement. Lebenswegphase – Produktion: Energiebedarf, CO₂-Emission und Treibhauseffekt, Beton-Informationen 37 (1997) 4, S. 51/63
- 3 Motz, H. , Geiseler, J.
The Steel Slags – Characteristics, Properties and Quality Assurance
in: Schriftenreihe der FEhS, Heft 8, Iron and Steel Slags – Properties and Utilisation, S. 149/168
- 4 Kuehn, M., Drissen, P., Geiseler, J., Schrey, H.:
Improving of steel slag's quality by injection treatment,
La Revue de Métallurgie – ATS – JSI 2001, p. 151/152
- 5 EN 1744: Tests for chemical properties of aggregates – Part 3: Preparation of eluates by leaching of aggregates, DIN Deutsches Institut für Normung e.V., Berlin (2002)
- 6 Kühn, M. et al.
Efficient utilisation of raw materials used in secondary metallurgy as flux in steelmaking furnaces
ECSC research project N° 7210 – PR – 203, Final report, to be published
- 7 H. Widmark: "Stainless Steelmaking" , Proc. Conf. "25th MEFOS Anniversary", Luleå, Sweden (1980), 23/29.
- 8 M. Görnerup, and A.K. Lahiri: "Reduction of electric arc furnace slags in stainless steelmaking-Part 1", Ironmaking and Steelmaking, 25 (1998), No. 4, 317-322.
- 9 M. Kühn, D. Mudersbach: Scanmet II – 2nd Int. Conf. On Process Development in Iron and Steelmaking, Luleå, Sweden, 6.-9. June 2004, 369
- 10 D. Mudersbach: Verbesserung der Eigenschaften von Elektroofenschlacken aus der Herstellung von nichtrostenden Stählen zur Nutzung dieser Schlacken im Verkehrsbau, Schriftenreihe des FEhS-Instituts für Baustoff-Forschung e.V., Heft 11, Duisburg , 2004
- 11 P. Niemelä, M. Kauppi: Proc. 4th European Slag Conf., Oulu, Finland, 20-21 June 2005, to be published
- 12 J. Roininen, N. Vaara, J. Ylimaunu: Proc. 4th European Slag Conf., Oulu, Finland, 20-21 June 2005, to be published
- 13 P. Drissen, M. Kühn, H.P. Jung, H. Tavernier: La Revue de Métallurgie – ATS – JSI 2001, Paris, 12 – 13. Decembre 2001, 96
- 14 P. Drissen, M. Kühn, H.P. Jung, H. Tavernier, C. Grisvard: La Revue de Métallurgie-CIT, Avril 2002 , 341

Αξιοποίηση Σιδηραλούμινας στην παραγωγή μπελιτικού τύπου «πράσινων» τσιμέντων

Ι. Βαγγελάτος¹, Ι. Ποντίκης¹, Δ. Μπουφούνος² και Γ. Ν. Αγγελόπουλος^{1,*}

¹ Εργαστήριο Υλικών και Μεταλλουργίας, Τμήμα Χημικών Μηχανικών Παν/μιο Πατρών, 26500 Ρίο, *angel@upatras.gr

² «Αλουμίνιο της Ελλάδος», 32003, Άγιος Νικόλαος Βοιωτία

ΠΕΡΙΛΗΨΗ: Η Σιδηραλούμινα (ΣΑ) είναι το προϊόν της φιλτρόπρεσσας που έχει εγκατασταθεί στο εργοστάσιο του Αλουμινίου της Ελλάδος για την απομάκρυνση του νερού από την «ερυθρά ιλύ». Στην παρούσα εργασία μελετάται η δυνατότητα αξιοποίησης της ΣΑ ως Α΄ ύλης στην παραγωγή μπελιτικού τύπου τσιμέντων. Άλλες Α΄ ύλες που χρησιμοποιήθηκαν στην παρασκευή των μιγμάτων ήταν ασβεστόλιθος, ψαμμίτης, βωξίτης και γύψος. Παρασκευάστηκαν τρεις τύποι τσιμέντων, ένα αμιγώς μπελιτικό (BC), και δύο θειικό-φερριτικά μπελιτικά τσιμέντα (BSFC1 και BSFC2) με προσθήκη ΣΑ 4.2, 2.0 και 8.0%κβ αντίστοιχα. Ο σχεδιασμός των μιγμάτων βασίστηκε στις σχέσεις του Bogue τροποποιημένες κατάλληλα έτσι ώστε να ληφθούν υπόψη οι αντίστοιχες θερμοδυναμικά σταθερές ορυκτολογικά φάσεις που σχηματίζονται για καθένα από τα συστήματα που μελετήθηκαν. Για την παραγωγή των κλίνκερ οι διαμορφωμένες σε σφαιρίδια διαμέτρου περίπου 20-30 mm κόνεις των μιγμάτων θερμάνθηκαν σε θερμοκρασίες 1330, 1280 και 1300 °C για τα BC, BSFC1 και BSFC2 αντίστοιχα. Στην συνέχεια υπέστησαν ταχεία απόψυξη έτσι ώστε να αποφευχθεί η δημιουργία της ευσταθούς γ- φάσης του C₂S που δεν παρουσιάζει υδραυλικές ιδιότητες και να διατηρηθούν οι μετασταθείς πολυμορφικές φάσεις α- και β- C₂S. Ο χαρακτηρισμός των τσιμέντων έδειξε ότι για το BC με ειδική επιφάνεια 4100 cm²/g οι χρόνοι έναρξης και τέλους της πήξης ήταν 140 και 200 min αντίστοιχα και η απαίτηση σε νερό 21.5%κβ ενώ ανέπτυξε αντοχή 28 ημερών 53.7 MPa. Τα άλλα δύο τσιμέντα χαρακτηρίζονται ως ταχείας πήξης με το BSFC1 να παρουσιάζει χρόνους έναρξης και τέλους πήξης 25 και 35 min αντίστοιχα, και το BSFC2 να πήζει σε λιγότερο από 1 min. Η συμπεριφορά των τσιμέντων αυτών αποδίδεται στην ταχεία αντίδραση ενυδάτωσης της φάσης C₄A₃S γνωστής και ως συστατικού Klein που ανιχνεύτηκε στις αναλύσεις XRD, με αποτέλεσμα την δημιουργία ετριγγίτη. Οι αντοχές 28 ημερών που αναπτύχθηκαν ήταν 43.7 και 34.2 MPa αντίστοιχα. Σύμφωνα με το EN 197, τα τσιμέντα BC και BSFC2 λόγω των χαμηλών πρώιμων αλλά και ύστερων αντοχών που αναπτύσσουν εμπίπτουν στην κατηγορία CEM I 32.5N ενώ το BSFC1 στην κατηγορία CEM I 42.5N, δηλαδή την ίδια με τα τσιμέντα τύπου Portland. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα, η ΣΑ μπορεί να αξιοποιηθεί σαν Α΄ ύλη στην παραγωγή μπελιτικών «πράσινων» τσιμέντων τα οποία χαρακτηρίζονται έτσι λόγω του μικρότερου ποσοστού εκπεμπόμενου CO₂ και της χαμηλής κατανάλωσης ενέργειας που απαιτούν κατά την παραγωγή τους.

Λέξεις κλειδιά: Αξιοποίηση Σιδηραλούμινας, τσιμέντα μπελιτικού τύπου.

Ferroalumina as a raw material for the production of “green” belite type cements

I. Vangelatos¹, Y. Pontikes¹, D. Boufounos² and G.N. Angelopoulos^{1,*}

¹ *Laboratory of Materials and Metallurgy, Department of Chemical Engineering, University of Patras, 26500 Rio, *angel@upatras.gr*

² *“Aluminium of Greece”, 32003, St. Nicolas, Viotia*

ABSTRACT: Ferroalumina (FA) is the product of the dewatering of Bayer’s process red mud by means of a high pressure filter press, as practiced nowadays in “Aluminum of Greece”. FA was tested as potential raw material for the production of “belite-type” cements. Other materials used for the preparation of the raw meals were limestone, sandstone, bauxite and gypsum. Three different types of cements were prepared, one belite active (BC) and two belite-sulfoferrite activated cements (BSFC1 and BSFC2) with FA additions 4.2, 2.0 and 8.0 wpc respectively. For the design of the mixtures Bogues’ equations were used in a modified form, taking into consideration the thermodynamically stable mineralogical phases formed in each individual system. The clinkers, fired at 1330, 1280 and 1300 °C respectively, were fast cooled at room temperature by hammer crushing on a steel plate in order to maintain the alpha- and beta-metastable polymorphic forms of belite and to avoid the gamma- stable form which does not present hydraulic properties. The characterisation of the produced cements shows that BC cement for a specific surface of 4100 cm²/g presented initial and final setting time of 140 and 200 min respectively for 21.6 wtpc water demand. The compressive strength after 28 days of curing was 53.7 MPa. The other two cements were characterised as fast setting ones with BSFC1 presenting initial and final setting time of 25 and 35 min respectively, whereas the BSFC2 presented setting time less than 1min. This setting behaviour is attributed to the formation of the C₄A₃Ŝ phase during firing as XRD analysis has shown. The hydration reaction of this compound is fast resulting to the formation of ettringite. Compressive strengths were 43.7 and 34.2 MPa after 28 days of curing for BSFC1 and BSFC2 respectively. BC and BSFC2 cements can be ranked in CEM I 32.5N category due to the relatively low early strengths whereas BSFC1 falls in CEM I 42.5N one according to EN 197. The present results indicate that FA can be valorised as a raw material in the production of belite cements which are characterised as low energy requiring and low CO₂ emitting “green cements”.

Key words: Ferroalumina valorization, belite type cements.

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Οι βιομηχανίες τσιμέντου συμμετέχουν σε ποσοστό 5% στις συνολικές ανθρωπογενείς εκπομπές CO₂ στο περιβάλλον (Worrell, *et al.*, 2001). Αυτό οφείλεται τόσο στη χρήση καυσίμων για παραγωγή ενέργειας, όσο και στη βασική αντίδραση που λαμβάνει χώρα κατά την παραγωγή τσιμέντου, δηλαδή την διάσπαση του ανθρακικού ασβεστίου σε οξείδιο του ασβεστίου και CO₂.

Πιο συγκεκριμένα, μια τυπική ενεργειακή απαίτηση προκειμένου να παραχθεί 1kg τσιμέντου τύπου Portland είναι περίπου 3000kJ. Από το παραπάνω ποσό, τα 2000kJ χρησιμοποιούνται κατά τη διεργασία παραγωγής, ενώ τα υπόλοιπα 1000kJ είναι θερμικές κυρίως απώλειες (Barrett, 1995, Lawrence, 1998). Επίσης απαιτούνται περίπου 1.2Kg ασβεστόλιθου. Το CO₂ που απελευθερώνεται από την διάσπαση του ασβεστόλιθου είναι 0.53Kg. Αν σαν καύσιμο χρησιμοποιηθεί καθαρός άνθρακας, παράγονται αντίστοιχα άλλα 0.32Kg CO₂. Η τιμή αυτή μπορεί να μειωθεί σχετικά αν χρησιμοποιηθούν εναλλακτικές πηγές καυσίμων όπως φυσικό αέριο ή οργανικά απόβλητα (Livesey, 1996).

Μια κατηγορία τσιμέντων για την οποία υπάρχει ενδιαφέρον τα τελευταία 20 χρόνια είναι τα μπελιτικά τσιμέντα (Young and Khan Afridi, 2004). Τα τσιμέντα αυτά σε αντίθεση με τα τσιμέντα Portland παρουσιάζουν υψηλότερο ποσοστό πυριτικού διασβεστίου (C₂S) και μικρότερο ποσοστό πυριτικού τριασβεστίου (C₃S). Προκειμένου να επιτευχθούν τα επιθυμητά ποσοστά C₂S και C₃S τα μίγματα των μπελιτικών τσιμέντων σχεδιάζονται με βασικό γνώμονα τη διατήρηση του δείκτη LSF σε ποσοστά έως 75%, όπου θεωρητικά σχηματίζεται ένα κλίνκερ ελεύθερο πυριτικού τριασβεστίου (Stark, *et al.*, 1981). Δεδομένου ότι το C₃S σχηματίζεται σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες των 1300 °C ενώ η αντίστοιχη θερμοκρασία σχηματισμού του C₂S είναι 1000 °C, τα τσιμέντα αυτού του τύπου θεωρούνται φιλικά προς το περιβάλλον (Lawrence, 1998). Τα περιβαλλοντικά οφέλη από την παραγωγή τους είναι εξοικονόμηση ενέργειας κατά 12% (Lawrence, 1998) λόγω της μείωσης της θερμοκρασίας έψησης κατά τουλάχιστον 150 °C και 6-10% μείωση των εκπομπών CO₂ λόγω της μείωσης του ποσοστού του ασβεστολιθού (Popescu, *et al.*, 2003, Quillin, 2001). Παρά τα περιβαλλοντικά πλεονεκτήματα που προσφέρουν αυτού του τύπου τα τσιμέντα, ένα βασικό τους μειονέκτημα είναι οι χαμηλές πρώιμες αντοχές (έως 7 ημέρες) λόγω της χαμηλότερης υδραυλικότητας του C₂S σε σχέση με το C₃S.

Το παραπάνω μειονέκτημα αντιμετωπίζεται με δύο τρόπους. Ο πρώτος περιλαμβάνει την πολύ γρήγορη ψύξη του κλίνκερ (ρυθμός ψύξης >500 °C/min) στη θερμοκρασιακή περιοχή των 1300-700 °C προκειμένου να ληφθεί C₂S με υδραυλικές ιδιότητες (α- ή β- πολυμορφισμός) ενώ ο δεύτερος προϋποθέτει την ύπαρξη μιας άλλης υδραυλικής ένωσης στο σύστημα η οποία θα δώσει τις απαιτούμενες πρώιμες αντοχές (Popescu, *et al.*, 2003). Μια τέτοια ένωση είναι το θειικό ασβεσταργίλιο ή συστατικό Klein C₄A₃S̄ (4CaO.3Al₂O₃.SO₃). Προκειμένου να δημιουργηθεί το συστατικό Klein θα πρέπει στο αρχικό μίγμα των πρώτων υλών να εισαχθεί μια Α' ύλη που περιέχει SO₃ όπως είναι ο γύψος ή ο ανυδρίτης. Στην περίπτωση αυτή το αρχικό τριμερές σύστημα CaO-SiO₂-Al₂O₃ που περιγράφει τα μπελιτικά τσιμέντα μετασχηματίζεται σε CaO-SiO₂-Al₂O₃-SO₃ το οποίο αποτελείται από τα επιμέρους τριμερή CaO-SiO₂-Al₂O₃ και CaO-SiO₂-SO₃ και περιγράφει τα ειδικού τύπου μπελιτικά τσιμέντα.

Η θερμοδυναμική ανάλυση του παραπάνω συστήματος προβλέπει τη δημιουργία των ενώσεων C₂S, C₄A₃S̄ και C₅S̄ για θερμοκρασίες έως 1350 °C (Ali, *et al.*, 1994, Beretka, *et al.*, 1993) σε αντίθεση με τις C₂S, C₃S, C₃A που δημιουργούνται στο CaO-SiO₂-Al₂O₃ σύστημα. Στην περίπτωση που στο αρχικό σύστημα οξειδίων εισαχθεί μια επιπλέον Α' ύλη που περιέχει Fe₂O₃ η

ένωση C_4AF προστίθεται στις θερμοδυναμικά σταθερές ενώσεις στην παραπάνω θερμοκρασιακή περιοχή (Sahu and Majling, 1993). Τα τσιμέντα μπελιτικού τύπου που ενσωματώνουν στην ορυκτολογική τους σύσταση το συστατικό Klein είναι γνωστότερα ως μπελιτικά θεικό-αργιλικά ή θεικό-φερριτικά τσιμέντα ανάλογα με τα επίπεδα Al_2O_3 και Fe_2O_3 που περιέχουν. Σήμερα παράγονται κυρίως την Κίνα και χαρακτηρίζονται σαν “third series cements” (Sharp, *et al.*, 1999, Zhang, *et al.*, 1999).

Στην παρούσα εργασία, η ΣΑ χρησιμοποιήθηκε ως φορέας σιδήρου μαζί με ασβεστόλιθο και φλύσχη για την παραγωγή ενός μπελιτικού τσιμέντου. Οι χαμηλές τιμές αντοχών που παρουσίαζε το παραπάνω τσιμέντο κατά τις πρώτες ημέρες παρά την ταχεία ψύξη του οδήγησαν στο σχεδιασμό δύο νέων μιγμάτων που εμπίπτουν στην κατηγορία των μπελιτικών, θεικό-φερριτικών τσιμέντων. Για το σκοπό αυτό χρησιμοποιήθηκαν επιπλέον Α΄ ύλες όπως βωξίτης καθώς και γύψος προκειμένου να δημιουργηθεί η φάση $C_4A_3\hat{S}$. Τα παραγόμενα τσιμέντα αξιολογήθηκαν ως προς τις φυσικές και μηχανικές ιδιότητές τους σε σχέση με το αμιγώς μπελιτικό τσιμέντο.

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ

A. Σχεδιασμός των μιγμάτων

Οι Α΄ ύλες που χρησιμοποιήθηκαν για την προετοιμασία των μιγμάτων ήταν ασβεστόλιθος, ασβεστόλιθος υψηλής καθαρότητας (ΑΥΚ), σιδηραλούμινα (ΣΑ), φλύσχης, βωξίτης και γύψος. Όλα τα υλικά εκτός της ΣΑ θραύτηκαν σε πλανητικό μύλο σε κοκκομετρία <90μm. Η χημική ανάλυση τους παρατίθεται στον Πίνακα 1.

Πίνακας 1. Χημική ανάλυση των Α΄ υλών

	Ασβ/θος	ΑΥΚ	ΣΑ	Φλύσχης	Βωξίτης	Γύψος
SiO ₂	7.14	0.20	7.37	70.85	14.30	12.76
Al ₂ O ₃	1.26	0.10	18.12	18.03	49.20	0.18
Fe ₂ O ₃	0.93	0.07	41.35	3.70	23.00	0.04
CaO	50.86	53.00	15.80	1.59	3.62	24.73
MgO	0.79	1.30	0.62	0.57	Δ.Π.	1.85
K ₂ O	0.16	0.05	0.57	1.72	Δ.Π.	Δ.Π.
Na ₂ O	0.15	Δ.Π.	3.81	0.41	Δ.Π.	Δ.Π.
TiO ₂	Δ.Π.	Δ.Π.	3.51	Δ.Π.	Δ.Π.	Δ.Π.
SO ₃	Δ.Π.	Δ.Π.	Δ.Π.	Δ.Π.	Δ.Π.	39.30
Α.Π.	39.00	45.20	9.05	4.18	10.00	23.14
Σύνολο	100.29	99.92	100.2	101.05	100.12	101.00

Α.Π.: Απώλειες Πύρωσης, Δ.Π.: Δεν προσδιορίστηκε

Ο σχεδιασμός των μιγμάτων των Α΄ υλών για παραγωγή τσιμέντου τύπου Portland βασίζεται στα όρια που θέτουν οι παραγωγικοί δείκτες LSF, AM και SM. Στην παρούσα περίπτωση για τον σχεδιασμό ακολουθήθηκε διαφορετική μεθοδολογία. Προσδιορίστηκαν αρχικά οι φάσεις που σχηματίζονται για κάθε ένα από τα δύο συστήματα που μελετήθηκαν. Για το αμιγώς μπελιτικό τσιμέντο (σύστημα C-S-F-A) οι φάσεις που σχηματίζονται στη θερμοκρασιακή περιοχή έως 1350 °C είναι οι C_2S , C_3A και C_4AF . Για την περίπτωση των θεικό-φερριτικών μπελιτικών τσιμέντων (σύστημα C-S-F-A- \hat{S}) οι σχηματιζόμενες φάσεις στο αντίστοιχο θερμοκρασιακό εύρος είναι οι C_4AF , $C_4A_3\hat{S}$, $C\hat{S}$ και C_2S . Στη συνέχεια ορίστηκαν τα επιθυμητά επίπεδα κάθε ορυκτολογικής φάσης στο τελικό προϊόν, από όπου και υπολογίστηκαν τα ποσοστά των κυρίων οξειδίων που

απαιτούνται για να σχηματιστούν αυτές. Για τον υπολογισμό τους χρησιμοποιήθηκαν οι σχέσεις του Bogue τροποποιημένες κατάλληλα έτσι ώστε να ληφθούν υπόψη οι αντίστοιχες θερμοδυναμικά σταθερές ορυκτολογικά φάσεις που σχηματίζονται για καθένα από τα συστήματα που μελετήθηκαν.

Το πρώτο μίγμα σχεδιάστηκε με στόχο το υψηλό ποσοστό μπελίτη >70%κβ αλλά και τη σιδηραργλική φάση σε ποσοστό >12%κβ (όριο για τσιμέντο τύπου Portland) προκειμένου να αξιοποιηθεί η ΣΑ σε μεγαλύτερα ποσοστά από ότι στα τσιμέντα Portland όπου η αξιοποίηση κυμαίνεται στο 2-3%κβ (Vangelatos, *et al.*, 2009). Τα άλλα δύο μίγματα στόχευαν στην δημιουργία της φάσης C₄AF με παράλληλη προσθήκη θεικών φάσεων για την δημιουργία της φάσης C₄A₃S̄ προκειμένου να αξιολογηθεί ο ρόλος τους στην ανάπτυξη πρώιμων αντοχών. Τα παραπάνω είχαν σαν αποτέλεσμα την μείωση του ποσοστού της φάσης C₂S στο 40-50%κβ. Οι στόχοι για το κάθε μίγμα και τα απαιτούμενα ποσοστά των κυρίων οξειδίων που προκύπτουν από τις τροποποιημένες εξισώσεις του Bogue παρατίθεται στον Πίνακα 2.

Πίνακας 2. Σχεδιασμός μιγμάτων, %κβ.

Στόχοι	BC	BSFC1	BSFC2
C ₃ S	-	-	-
C ₂ S	73	49	42
C ₃ A	9	-	-
C ₄ AF	18	23	37
C ₄ A ₃ S̄	-	14	18
C ₂ S̄	-	14	3
Απαιτούμενα οξείδια			
SiO ₂	26.17	17.15	14.71
Al ₂ O ₃	7.22	11.71	16.65
Fe ₂ O ₃	5.90	7.63	12.25
CaO	60.71	54.18	44.78
SO ₃	-	9.33	11.62
Σύνολο	100.00	100.00	100.00

Με δεδομένο τα παραπάνω ποσοστά οξειδίων, προσδιορίστηκαν στην συνέχεια τα ποσοστά των Α' υλών προκειμένου να δημιουργηθούν μίγματα που μετά την έψηση θα οδηγούσαν στις παραπάνω συστάσεις. Τα ποσοστά για κάθε μίγμα προσδιορίστηκαν μέσω ενός προγράμματος που δημιουργήθηκε στο Excel. Το πρόγραμμα ενσωμάτωσε μια εντολή τερματισμού των δοκιμαστικών συστάσεων μόλις τα επίπεδα όλων των κυρίων οξειδίων για μια σύσταση απέκλιναν λιγότερο από 0.5% από την επιθυμητή σύσταση. Η αναλογία των Α' υλών που προέκυψε για κάθε μίγμα φαίνεται στον Πίνακα 3.

Πίνακας 3. Αναλογία Α' υλών, %κβ.

	BC	BSFC1	BSFC2
Ασβεστόλιθος	82.80	70.00	38.00
ΑΥΚ	-	-	14.20
ΣΑ	4.20	2.00	8.00
Φλύσσης	13.00	-	-
Βωξίτης	-	12.00	19.00
Γύψος	-	16.00	20.80

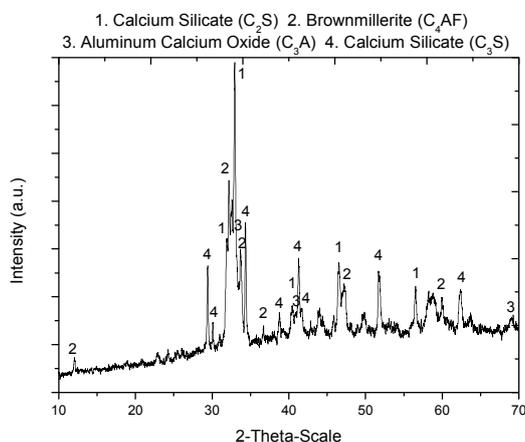
B. Παραγωγή κλίνκερ και τσιμέντου

Για την παραγωγή των κλίνκερ οι διαμορφωμένες σε σφαιρίδια διαμέτρου περίπου 20-30 mm κόνεις των μιγμάτων θερμάνθηκαν σε θερμοκρασίες 1330, 1280 και 1300 °C για τα BC, BSFC1 και BSFC2 αντίστοιχα για 30min. Στην συνέχεια υπέστησαν ταχεία απόψυξη έτσι ώστε να αποφευχθεί η δημιουργία της ευσταθούς γ- φάσης του C_2S που δεν παρουσιάζει υδραυλικές ιδιότητες και να διατηρηθούν οι μετασταθείς πολυμορφικές φάσεις α- και β- C_2S .

Τα κλίνκερ στην συνέχεια αλέσθηκαν προς παραγωγή τσιμέντου. Το πρώτο κλίνκερ (BC) συναλέσθηκε με 5%κβ γύψο, ενώ στα άλλα δύο (BSFC1 και BSFC2) τα οποία περιείχαν γύψο σαν Α΄ ύλη, δεν έγινε προσθήκη γύψου. Για όλες τις περιπτώσεις η άλεση έγινε σε πλανητικό μύλο για 10min. Πραγματοποιήθηκαν ορυκτολογικές αναλύσεις με XRD, ενώ μετρήθηκαν οι φυσικές και μηχανικές τους ιδιότητες. Η ειδική επιφάνεια των τσιμέντων (Blaine) μετρήθηκε σύμφωνα με το EN 196-6, ενώ ο χρόνος πήξης και η απαίτηση σε νερό σύμφωνα με το πρότυπο EN 196-3. Οι αντοχές 2, 7 και 28 ημερών προσδιορίστηκαν με βάση το πρότυπο EN 196-1.

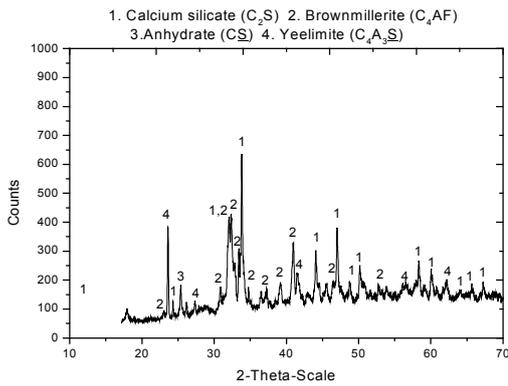
ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

Στις Εικόνες 1 έως 3 παρουσιάζονται τα ακτινογραφήματα των κλίνκερ που παρήχθησαν. Από το ακτινογράφημα του BC, Εικόνα 1, φαίνονται ως κυρίαρχες φάσεις η C_2S και η C_4AF ενώ ανιχνεύεται επίσης η φάση C_3A . Σημειώνεται η δημιουργία και της φάσης C_3S η οποία δεν προβλεπόταν από το σχεδιασμό αλλά ούτε και από την θερμοδυναμική του συστήματος, μιας και η θερμοκρασία έψησης του συγκεκριμένου μίγματος ήταν 1330 °C. Αυτό μπορεί να αποδοθεί στο γεγονός ότι η θερμοκρασία τοπικά μέσα στο φούρνο κατά τη διεργασία έψησης έφτασε σε υψηλότερα επίπεδα από τους 1330 °C.

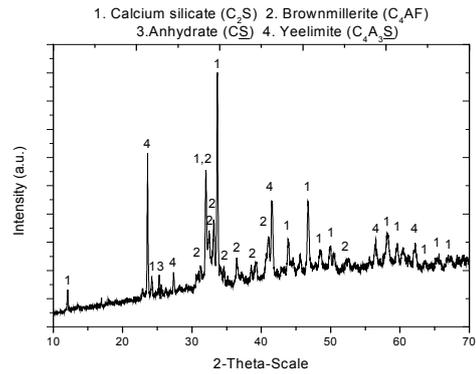


Εικόνα 1. Φάσμα XRD για το κλίνκερ BC.

Οι ορυκτολογικές φάσεις που ανιχνεύονται στα κλίνκερ των BSFC1 και BSFC2, Εικόνα 2 και 3 αντίστοιχα, είναι οι C_2S , C_4AF , C_3S , καθώς και η $C_4A_3\hat{S}$ (συστατικό Klein ή Yeelimite). Ο σχηματισμός των ανωτέρω φάσεων είναι σύμφωνος και με τον αρχικό σχεδιασμό των μιγμάτων όπως φαίνεται και στον Πίνακα 2.



Εικόνα 2. Φάσμα XRD για το τσιμέντο BSFC1.



Εικόνα 3. Φάσμα XRD για το τσιμέντο BSFC2.

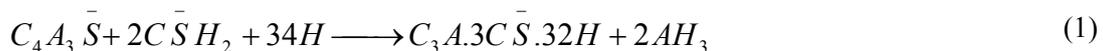
Στον Πίνακα 3 παρατίθενται οι φυσικές ιδιότητες των παραγόμενων τσιμέντων καθώς και οι τιμές των αντοχών που επιδεικνύουν τα τσιμέντα για 1, 2, 7 και 28 ημέρες.

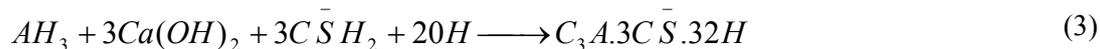
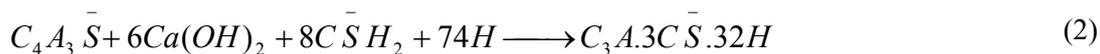
Πίνακας 3. Φυσικές και μηχανικές ιδιότητες των τσιμέντων.

	BC	BSFC1	BSFC2
Ειδική επιφάνεια (cm ² /g)	4100	4850	4430
Έναρξη πήξης (min)	140	25	<1
Τέλος πήξης (min)	200	35	
Απαίτηση σε νερό (%κβ)	21.5	28.7	Δ.Π.
Μηχανικές ιδιότητες	Αντοχές (MPa)		
1 Ημέρα	-	17.6	14.9
2 Ημέρες	5.0	25.8	23.5
7 Ημέρες	17.5	36.8	30.1
28 Ημέρες	53.7	43.7	34.2

Δ.Π.: Δεν προσδιορίστηκε.

Όπως φαίνεται, το αμιγώς μελιτικό τσιμέντο BC παρουσιάζει συμπεριφορά παρόμοια με τα τσιμέντα τύπου Portland όσον αφορά στις φυσικές του ιδιότητες. Όμως η προσθήκη γύψου στις Α' ύλες και ο ακόλουθος σχηματισμός του συστατικού Klein (C₄A₃S) έχει ως συνέπεια τη μείωση του χρόνου πήξης του τσιμέντου, οδηγώντας σε πάστα ταχείας πήξης. Έτσι το μίγμα BSFC1 αρχίζει να πήζει στα 25min με τη διαδικασία να ολοκληρώνεται σε 10min. Το μίγμα BSFC2 πήζει σε λιγότερο από 1min με αποτέλεσμα να μην είναι δυνατός ο προσδιορισμός αρχής και τέλους της διαδικασίας. Αυτό συμβαίνει πιθανότατα εξαιτίας της χαμηλής μοριακής αναλογίας μεταξύ του γύψου (CaSO₄) και του C₄A₃S που περιέχει το μίγμα BSFC2. Η μοριακή αναλογία βρίσκεται στην τιμή 1 ενώ η αντίδραση που λαμβάνει χώρα κατά την ανάμιξη αυτών των τσιμέντων με το νερό είναι η ακόλουθη:





Όπως φαίνεται από την παραπάνω αντίδραση, η κατανάλωση του γύψου από το συστατικό Klein έχει μοριακή αναλογία $CaSO_4/C_4A_3\bar{S} = 2$ (Kasselouri, *et al.*, 1995). Αυτό έχει ως αποτέλεσμα την ταχεία απορρόφηση του περιεχόμενου γύψου που όπως είναι γνωστό χρησιμοποιείται για επιβράδυνση της διεργασία της ενυδάτωσης. Αντίθετα, για την περίπτωση του μίγματος BSFC1 η αντίστοιχη μοριακή αναλογία βρίσκεται στο 4.5 με αποτέλεσμα την γρήγορη μεν αλλά όχι ταχεία πήξη της συγκεκριμένης πάστας.

Όσον αφορά τις αντοχές των παραγόμενων τσιμέντων, παρατηρείται ότι για την πρώτη ημέρα, τα τσιμέντα BSFC1 και BSFC2 εμφανίζουν αντοχές 17.6 και 15MPa αντίστοιχα, οι οποίες ανεβαίνουν στα 26MPa και 23.5MPa αντίστοιχα την επόμενη ημέρα. Αντίθετα το τσιμέντο BC μετά από 2 ημέρες διατήρησης παρουσιάζει χαμηλές αντοχές που φτάνουν τα 5MPa. Μετά από 7 ημέρες διατήρησης το αμιγώς μπελιτικό τσιμέντο παρουσιάζει αντοχές που φτάνουν στα επίπεδα των αντοχών που παρουσιάζουν τα τσιμέντα με το συστατικό Klein μετά την πρώτη ημέρα (17.5MPa). Τα εν λόγω τσιμέντα στον παραπάνω χρόνο παρουσιάζουν διπλάσιες τιμές αντοχών (36.8MPa για το BSFC1 και 30.1MPa για το BSFC2). Τα παραπάνω αποτελέσματα για το τσιμέντο BC αποδίδονται στην απουσία μιας ένωσης που να μπορεί να ενυδατωθεί γρήγορα, δίνοντας πρώιμες αντοχές. Η κύρια ένωση που περιέχει το εν λόγω τσιμέντο, το C_2S , αργεί να ενυδατωθεί και προσφέρει κυρίως στις μακροχρόνιες αντοχές. Το τελευταίο φαίνεται στις μετρήσεις των αντοχών μετά από 28 ημέρες διατήρησης, όπου το αμιγώς μπελιτικό τσιμέντο παρουσιάζει αντοχές που φτάνουν τα 53.7MPa σε αντίθεση με τα τσιμέντα BSFC1 και BSFC2 που εμφανίζουν αντοχές 10 και 20MPa χαμηλότερες αντίστοιχα.

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

- Η ΣΑ μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως Α΄ ύλη για την παραγωγή τσιμέντων μπελιτικού και ειδικού μπελιτικού τύπου. Τα εν λόγω τσιμέντα χαρακτηρίζονται φιλικά προς το περιβάλλον, “green cements”, λόγω της χαμηλότερης θερμοκρασίας έψησης (1250-1350 °C) και του χαμηλότερου ποσοστού ασβεστόλιθου (και άρα χαμηλότερων εκπομπών CO_2) που χρησιμοποιείται σε σχέση με τα τσιμέντα τύπου Portland.
- Σύμφωνα με το EN 197, τα τσιμέντα BC και BSFC2 λόγω των χαμηλών πρώιμων αλλά και ύστερων αντοχών που αναπτύσσουν εμπίπτουν στην κατηγορία CEM I 32.5N ενώ το BSFC1 στην κατηγορία CEM I 42.5N, δηλαδή την ίδια με τα τσιμέντα τύπου Portland.
- Τέλος, οι φυσικές ιδιότητες των παραγόμενων μπελιτικών τσιμέντων, όπως χρόνος πήξης και απαίτηση σε νερό, παρουσιάζονται ανάλογες της ορυκτολογικής τους σύστασης. Συγκεκριμένα το αμιγώς μπελιτικό τσιμέντο είναι βραδύπηκτο, ενώ τα τσιμέντα με τις θεικές ενώσεις εμφανίζονται ταχύπηκτα, αποτέλεσμα της αντίδρασης ενυδάτωσης του συστατικού Klein.

ΑΝΑΦΟΡΕΣ

Ali, M. M., Gopal, S. and Handoo, S. K., 1994. Studies on the formation kinetics of calcium sulphoaluminate. *Cem. Concr. Res.*, **24**(4), 715-720.

- Barrett, J., 1995. The roles of carbon dioxide and water vapour in warming and cooling the earth's troposphere. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy*, **51**(3), 415-417.
- Beretka, J., de Vito, B., Santoro, L., Sherman, N. and Valenti, G. L., 1993. Hydraulic behaviour of calcium sulfoaluminate-based cements derived from industrial process wastes. *Cem. Concr. Res.*, **23**(5), 1205-1214.
- Kasselouri, V., Tsakiridis, P., Malami, C., Georgali, B. and Alexandridou, C., 1995. A study on the hydration products of a non-expansive sulfoaluminate cement. *Cem. Concr. Res.*, **25**(8), 1726-1736.
- Lawrence, C. D., 1998. *Production of Low-Energy cements*. Lea's Chemistry of Cement and Concrete, Hewlett, P. C., Ed. Elsevier Butterworth-Heinemann: Oxford.
- Livesey, P., 1996. Alternative fuels for cement kilns. Society of Chemical Industry, London lecture.
- Popescu, C. D., Muntean, M. and Sharp, J. H., 2003. Industrial trial production of low energy belite cement. *Cem. Concr. Compos.*, **25**(7), 689-693.
- Quillin, K., 2001. Performance of belite-sulfoaluminate cements. *Cem. Concr. Res.*, **31**(9), 1341-1349.
- Sahu, S. and Majling, J., 1993. Phase compatibility in the system $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-SO}_3$ referred to sulphoaluminate belite cement clinker. *Cem. Concr. Res.*, **23**(6), 1331-1339.
- Sharp, J. H., Lawrence, C. D. and Yang, R., 1999. Calcium sulfoaluminate cements - Low-energy cements, special cements or what? *Adv. Cem. Res.*, **11**(1), 3-13.
- Stark, J., Müller, A., Schrader, R. and Rümpler, K., 1981. Existence conditions of hydraulically active belite cement. *Zement-Kalk-Gips*, **34**, 476-481.
- Vangelatos, I., Angelopoulos, G. N. and Boufounos, D., 2009. Utilization of ferroalumina as raw material in the production of Ordinary Portland Cement. *J. Hazard. Mater.*, (In Press).
- Worrell, E., Price, L., Martin, N., Hendriks, C. and Meida, L. O., 2001. Carbon dioxide emissions from the global cement industry. *Annual Review of Energy and the Environment*, **26**, 303-329.
- Young, J. F. and Khan Afridi, M. U., 2004. *Innovative Cements*. Innovations in Portland Cement Manufacturing, First ed.; Bhatti, J. I., Miller, F. M. and Kosmatka, S. H., Eds. Portland Cement Association: Skokie, Illinois, USA.
- Zhang, L., Su, M. and Wang, Y., 1999. Development of the use of sulfo- and ferroaluminate cements in China. *Adv. Cem. Res.*, **11**(1), 15-21.

ΑΕΙΦΟΡΟΣ Α.Ε. Η πρόοδος στην ανακύκλωση βιομηχανικών παραπροϊόντων

Ι. Λιάπης, Χ. Στρατής

ΑΕΙΦΟΡΟΣ Α.Ε., 12^ο χλμ Θεσσαλονίκης Βέροιας, 570 08 Ιωνία Θεσσαλονίκης, 2310790175

Λέξεις κλειδιά: Βιομηχανικά παραπροϊόντα, αδρανή οδοποιίας, σκωρία, αειφόρος ανάπτυξη

ΠΕΡΙΛΗΨΗ: Είναι κοινωνική ευθύνη της κάθε βιομηχανίας να φροντίσει για την ανακύκλωση και τη σωστή διάθεση των αποβλήτων της. Η ΑΕΙΦΟΡΟΣ Α.Ε., θυγατρική της βιομηχανίας κατεργασίας σιδήρου ΣΙΔΕΝΟΡ Α.Ε., εδώ και μία δεκαετία σχεδόν έχει ενστερνιστεί αυτό το πιστεύω και έχει ήδη ανακυκλώσει 1.500.000 τόνους βιομηχανικά μη επικίνδυνα απόβλητα, κυρίως σκωρίες χαλυβουργείων, με εφαρμογή σε ένα ευρύ φάσμα προϊόντων που απευθύνονται στην οδοποιία, στη βιομηχανία δομικών υλικών, κ.α.

Η ανακύκλωση βιομηχανικών υποπροϊόντων αντιμετωπίζει έναν αριθμό δυσκολιών, από τη διαχείριση των εισερχόμενων υλικών σύμφωνα με την κείμενη νομοθεσία, έως την κατάκτηση μιας αγοράς επιφυλακτικής προς τα εναλλακτικά υλικά. Η εμπειρία της ΑΕΙΦΟΡΟΣ Α.Ε. με μια επιτυχημένη παρουσία στον Ελλαδικό και Βουλγαρικό χώρο ως προμηθευτής σκληρών αδρανών υλικών για την κατασκευή εκατοντάδων χιλιομέτρων αυτοκινητόδρομων (ΠΑΘΕ, ΕΓΝΑΤΙΑ ΟΔΟΣ, ΑΤΤΙΚΗ ΟΔΟΣ) αποδεικνύει ότι η ανακύκλωση βιομηχανικών αποβλήτων δεν είναι βάρος για τη βιομηχανία, αλλά είναι ευκαιρία.

AEIFOROS S.A. The progress in the recycling of industrial by-products

I. Liapis, C. Stratis

AEIFOROS S.A., 12th km Thessaloniki Veria, 570 08 Ionia Thessaloniki, 2310790175

Key words: by-products, aggregates for road construction, EAF slag, sustainable development

ABSTRACT: Corporate Social Responsibility implies among others that each industry takes care of its waste, especially through recycling. AEIFOROS S.A. which belongs to SIDENOR group of companies, the largest industrial group for steel processing in Greece, has been established in that purpose and in ten years, has already recycled 1.500.000 tons of non hazardous industrial wastes, mainly Electric Arc Furnace (EAF) slag and steelmaking slag, processing them into valuable products with a wide range of applications, such as aggregates for road construction and building materials.

Although, big steps have been made in the last decade, the recycling of industrial by-products still faces obstacles, ranging from the waste handling framework, to the penetration of markets reluctant to adopt the use of recycled materials.

The long experience of AEIFOROS S.A. with a successful presence in Greece and Bulgaria as supplier of aggregates for road construction (highways PATHE, EGNATIA ROAD, ATTICA ROAD) proves that recycling industrial waste is indeed an opportunity for the industries.

1. Εισαγωγή

Η σκωρία ηλεκτρικού κλιβάνου είναι ένα παραπροϊόν της μεταλλουργικής βιομηχανίας. Προκύπτει από την τήξη σε ηλεκτρικό κλίβανο (Electric Arc Furnace - EAF) παλαιοσιδήρου (ferrous scrap), το οποίο αποτελεί την πρώτη ύλη για την παραγωγή οικοδομικού χάλυβα. Σύμφωνα με την American Society for Testing Materials (ASTM), η σκωρία ορίζεται ως ένα μη μεταλλικό προϊόν που αποτελείται κυρίως από πυριτικές ενώσεις του ασβεστίου ενωμένες με τηγμένα οξειδία σιδήρου, αλουμινίου, ασβεστίου και μαγνησίου και παράγεται ταυτόχρονα με τον χάλυβα μέσα σε κλίβανο.

Η ποσότητα που παράγεται στα χαλυβουργεία, ως παραπροϊόν της παραγωγικής διαδικασίας, αποτελεί ποσοστό περίπου 7% - 12% επί της συνολικής ποσότητας τροφοδοσίας του κλιβάνου με αποτέλεσμα οι μεταλλουργικές σκωρίες να είναι ένα από τα μεγαλύτερα σε ποσότητα βιομηχανικά παραπροϊόντα. Ενδεικτικά αναφέρεται ότι κατά το έτος 2000 η συνολική παραχθείσα ποσότητα σκωριών στην Γερμανία, συμπεριλαμβανομένων και των σκωριών υψικαμίνων, ήταν περίπου πέντε εκατομμύρια τόνοι, ενώ η υπολογίζεται ότι η συνολική ποσότητα στην Ελλάδα είναι περίπου 350.000 τόνοι.

2. Ιστορική αναφορά

Η χρήση της σκωρίας, ως υλικό παράγωγο της βιομηχανικής κατεργασίας του σιδήρου, χρονολογείται από τα τέλη του 19^{ου} αιώνα, μολονότι η πρώτη ιστορική αναφορά για σκωρίες ανάγεται στο 350 π.χ. όταν ο Αριστοτέλης αναφέρεται σε σκωρίες σιδήρου για θεραπευτικούς σκοπούς. Το 1862 ο Emil Langen ανακάλυψε τις υδραυλικές ιδιότητες των σκωριών ενώ από το 1880 οι σκωρίες χρησιμοποιούνται ως λίπασμα για την ενίσχυση των ιδιοτήτων των εδαφών. Το 1909 δημιουργήθηκαν οι πρώτες γερμανικές προδιαγραφές για τον ποιοτικό έλεγχο της χρήσης των σκωριών στην τσιμεντοβιομηχανία.

Από τις αρχές του 20^{ου} αιώνα, κυρίως λόγω της αφθονίας του υλικού σε απόθεση και της μηδενικής αξίας για τους παραγωγούς χάλυβα, η εκμετάλλευση των σκωριών από υψικαμίνους έγινε αντικείμενο πολλών ερευνών. Σύντομα άρχισε να γίνεται κατανοητό ότι το παραπροϊόν αυτό θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί στις κατασκευές και να μην είναι ένα «προς απόρριψη» υλικό. Αρχικά χρησιμοποιήθηκε σε ευρεία κλίμακα για την κατασκευή υδραυλικών έργων, κυρίως φραγμάτων. Από το 1960 έως και σήμερα γίνεται συστηματική επεξεργασία και η χρήση σκωριών λαμβάνει συνεχώς μεγαλύτερη έκταση με συνέπεια να θεωρείται ένα πολύτιμο υλικό ειδικότερα για τις κατασκευές και την οδοποιία. Σήμερα σε πολλές χώρες της ευρωπαϊκής ένωσης όπως Μ. Βρετανία, Γερμανία, Γαλλία, Δανία, Ολλανδία, Βέλγιο, η χρήση των σκωριών στην οδοποιία και στη βιομηχανία του τσιμέντου αποτελεί κοινή πρακτική.

3. Παραγωγή των σκωριών ηλεκτρικού κλιβάνου

Οι πρώτες ύλες που χρησιμοποιούνται για την παραγωγή του χάλυβα προέρχονται από την ανακύκλωση υλικών. Το υλικό αυτό ονομάζεται scrap ή παλαιοσίδηρος και προέρχεται τόσο από την εγχώρια αγορά όσο και από εισαγωγές από άλλα κράτη όπως η Ρωσία, η Κύπρος, ο Λίβανος κ.ά. Στη

συνέχεια, οδηγείται σε μονάδα άλεσης (shredder) όπου διαχωρίζεται σε σιδηρούχα και μη σιδηρούχα μέρη. Τα μη-σιδηρούχα μέρη οδηγούνται για περαιτέρω επεξεργασία και ανάκτηση πολύτιμων μετάλλων όπως ο χαλκός και το αλουμίνιο. Οι σιδηρούχες ύλες προωθούνται στον ηλεκτρικό κλίβανο για τήξη. Εκεί προστίθενται μικρές ποσότητες ασβέστου και σιδηροκραμάτων που βοηθούν στην ανάπτυξη υψηλότερων θερμοκρασιών, προκαλούν αφρισμό του σιδήρου και δημιουργείται σκωρία.

Στον κλίβανο τρία μεγάλα ηλεκτρόδια δημιουργούν βολταϊκό τόξο ανεβάζοντας τη θερμοκρασία στους 1640-1670 °C προκαλώντας την τήξη του παλαιοσιδήρου. Στη θερμοκρασία αυτή με τη βοήθεια των πρόσθετων και λόγω του ειδικού τους βάρους τα ανεπιθύμητα προϊόντα ανεβαίνουν στα υψηλότερα στρώματα του κλίβανου από όπου και απομακρύνονται. Για την επίτευξη του διαχωρισμού απαιτείται συνεχής ανάδευση του υλικού με την προσθήκη οξυγόνου από το κάτω μέρος του κλίβανου. Οι σκωρίες που παράγονται σε αυτή τη φάση ονομάζονται σκωρίες ηλεκτρικού κλίβανου και παράγονται σε ποσοστό 80-110 κιλά ανά τόνο χάλυβα. Μετά την απομάκρυνση των παραπροϊόντων του πρώτου σταδίου συνεχίζεται η επεξεργασία του περιεχομένου του κλίβανου για την παρασκευή χάλυβα. Κατά τα υπόλοιπα στάδια της επεξεργασίας παράγονται και άλλες σκωρίες (σκωρία κάδων, καλαμίνα, λάσπη αντλιοστασίου).

Η αργή ψύξη της λιωμένης σκωρίας έχει ως αποτέλεσμα τον σχηματισμό κρυσταλλικών ανόργανων μειγμάτων τα οποία την καθιστούν υλικό μικρής τιμμεντοειδούς αξίας. Αν όμως η ψύξη είναι ταχεία, όπως στις σκωρίες ηλεκτρικού κλίβανου, οι κοκκοποιημένες σκωρίες συγκρατούν την αποδιοργανωμένη τους άμορφη δομή και παραμένουν σε ένα χημικά σταθερό, άμορφο και υαλώδη στάδιο, έχοντας υπολανθάνουσες υδραυλικές ιδιότητες. Η απότομη ψύξη των σκωριών είναι επιβεβλημένη για να αποκτήσει η σκωρία την υαλοειδή δομή.

4. Επεξεργασία της σκωρίας ηλεκτρικού κλίβανου

Μετά την πρώτη φάση της ψύξης του υλικού η οποία λαμβάνει χώρα πλησίον του χαλυβουργείου, ακολουθεί φόρτωση και μεταφορά για περαιτέρω επεξεργασία. Σε αυτό το σημείο η σκωρία παύει να είναι παραπροϊόν και υλικό των χαλυβουργείων και αποτελεί πρώτη ύλη για την εταιρία ΑΕΙΦΟΡΟΣ Α.Ε.

Η παραγωγική διαδικασία αποτελείται από σειρά μηχανικών διεργασιών εν ξηρώ, όπως διαλογή για την απομάκρυνση μεγάλων τεμαχίων, αποσιδήρωση, πρωτογενή θραύση, δευτερογενή θραύση και τελικά παραγωγή των τελικών προϊόντων από διαδοχικές κοσκινίσεις. Τα αδρανή που παράγονται ταξινομούνται σε διάφορα κλάσματα και αποθηκεύονται σε σωρούς στις πλατείες τελικών προϊόντων. Σε αυτό το σημείο πρέπει να τονιστεί ότι για την διαχείριση και την συνολική επεξεργασία της σκωρίας ηλεκτρικού κλίβανου έχει υιοθετηθεί και εφαρμόζεται πλήρως η οδηγία της Ευρωπαϊκής Ένωσης που αφορά στις Βέλτιστες Διαθέσιμες Τεχνικές (BAT).

Αναλυτικά: Στο πρώτο στάδιο της επεξεργασίας της η σκωρία οδηγείται στο χώρο αποσιδήρωσης όπου αρχικά αφαιρούνται τα μεγάλα τεμάχια και στη συνέχεια με μαγνητικά μέσα γίνεται διαχωρισμός του περιεχόμενου σιδήρου. Η δεύτερη φάση επεξεργασίας περιλαμβάνει τις ακόλουθες μηχανικές διεργασίες:

- α) Πρωτογενή και δευτερογενή θραύση.
- β) Αποσιδήρωση.
- γ) Κοκκομετρική διαβάθμιση.

Κατά την πρωτογενή θραύση του υλικού επιτυγχάνεται η ομογενοποίηση του και επιπλέον απεγκλωβίζονται μεταλλικά μέρη τα οποία είχαν διαφύγει της αρχικής αποσιδήρωσης. Τα σιδηρούχα απομακρύνονται από την σκωρία με μαγνητικό διαχωρισμό και τροφοδοτούνται εκ νέου στον ηλεκτρικό κλιβάνο.

Ακολουθεί δευτερογενής θραύση και διαδοχικές ταξινομήσεις του υλικού σε κόσκινο συντονισμού όπου διαβαθμίζονται ανάλογα με την κοκκομετρία τους, για να παραχθούν έτσι τα επιθυμητά τελικά προϊόντα. Η συνολική παραγόμενη ποσότητα σκύρων οδοποιίας από σκωρία ηλεκτρικού κλιβάνου ανέρχεται σε 110.000 τόνους ετησίως ενώ η συνολική δυναμικότητα των γραμμών παραγωγής ξεπερνά τις 250.000 τόνους. Για την κάλυψη των αναγκών παραγωγής η εταιρία έχει προχωρήσει στην κατασκευή τριών σύγχρονων εγκαταστάσεων θραύσης, στη Θεσσαλονίκη και στον Αλμυρό Μαγνησίας, καθώς και στο Πέρνικ της Βουλγαρίας.

5. Ιδιότητες των αδρανών σκωρίας

i. Φυσικές ιδιότητες

Τα αδρανή σκωρίας είναι αρκετά γωνιώδη και έχουν τραχεία επιφανειακή υφή. Επίσης διαθέτουν υψηλή πυκνότητα μονάδας όγκου και παρουσιάζουν περιορισμένη απορροφητικότητα.

Φυσικές Ιδιότητες Σκωρίας Ηλεκτρικού Κλιβάνου	
Ιδιότητα	Τιμή
Ειδικό βάρος	3,2 - 3,6
Μονάδα βάρους	1600 - 1920 kg/m ³
Απορροφητικότητα	3%

Πίνακας 1: Φυσικές Ιδιότητες Σκωρίας Ηλεκτρικού Κλιβάνου

ii. Χημικές ιδιότητες

Από χημικής άποψης η σκωρία είναι ένα μίγμα άσβεστου, πυριτίου και αλουμίνας, δηλαδή τα ίδια οξειδία που αποτελούν το τσιμέντο Πόρτλαντ, αλλά με διαφορετικές αναλογίες. Όπως αναφέρθηκε οι σκωρίες διαφέρουν σημαντικά μεταξύ τους ανάλογα με τη διαδικασία παραγωγής και τη μέθοδο ψύξης τους.

Χημική Σύσταση Σκωρίας Ηλεκτρικού Κλιβάνου	
Στοιχείο	Σύσταση (%)
CaO	40 - 52
SiO ₂	10 - 19
FeO	10 - 40
MgO	5 - 10
Al ₂ O ₃	1 - 3
S	0,5 - 1
Metallic Fe	0,5 - 10

Πίνακας 2: Χημική Σύσταση Σκωρίας Ηλεκτρικού Κλιβάνου

iii. Μηχανικές ιδιότητες

Στατικά, δυναμικά φορτία και περιβαλλοντικές επιδράσεις όπως βροχή, ζέστη και συστολοδιαστολές απαιτούν μακρόχρονη ανθεκτικότητα από τις σύγχρονες κατασκευές. Γι' αυτό το λόγο τα μηχανικά χαρακτηριστικά των αδρανών που χρησιμοποιούνται για τις κατασκευές αυτές είναι εξαιρετικής σημασίας. Η επεξεργασμένη σκωρία έχει ευνοϊκές μηχανικές ιδιότητες για χρήση ως αδρανές όπως καλή αντοχή σε τριβή και κρούση, σταθερότητα, καλά ακουστικά χαρακτηριστικά, υψηλή αντοχή και ανθεκτικότητα.

Προδιαγραφές Σκωρίας Ηλεκτρικού Κλιβάνου	
Ιδιότητα	Τιμή
Δείκτης Στίλβωσης	PSV = 64
Συντελεστής Los Angeles	LA = 15
Δείκτης Απότριψης	AAV = 3
Δείκτης Υγείας	SD = 6
Αντοχή σε θραύση	ACV = 9
Αντοχή σε συντριβή	AIV = 4
Δείκτης Σχήματος	SI = 5
Δείκτης Πλακοειδών	FI = 5
Δείκτης Επιμηκών	EI = 10

Πίνακας 3: Προδιαγραφές Σκωρίας Ηλεκτρικού Κλιβάνου

iv. Θερμικές ιδιότητες

Τα αδρανή σκωρίας είναι καλοί αγωγοί της θερμότητας και διατηρούν την θερμότητα για σημαντικά μεγαλύτερο χρονικό διάστημα σε σύγκριση με τα συμβατικά φυσικά αδρανή. Η ιδιότητα τους αυτή τα καθιστά καταλληλότερα για επισκευή ασφαλτικών μιγμάτων θερμής ανάμιξης σε χαμηλή θερμοκρασία περιβάλλοντος.

v. Περιβαλλοντικοί έλεγχοι

Στα πλαίσια της εφαρμογής της νέας ευρωπαϊκής νομοθεσίας REACH για την καταχώρηση και τον έλεγχο όλων των χημικών ουσιών, πραγματοποιήθηκαν όλοι οι απαραίτητοι έλεγχοι που ενισχύουν την περιβαλλοντική καταλληλότητα της σκωρίας ηλεκτρικού κλιβάνου.

Το 2006 αναγνωρίστηκε η συμβολή των αδρανών από σκωρία στην αειφόρο ανάπτυξη και απονεμήθηκε στην εταιρεία το πρώτο βραβείο οικολογικού προϊόντος στα πλαίσια των ευρωπαϊκών βραβείων επιχειρήσεων για το περιβάλλον.

6. Χρήσεις σκωριών

Στο χώρο των έργων και των κατασκευών, οι σκωρίες χρησιμοποιούνται υπό δυο διαφορετικές και διακριτές ιδιότητες που καθορίζουν αντίστοιχα και τον ρόλο τους, ως υλικών, στη δομική βιομηχανία και επακόλουθα σε εφαρμογές δομικών έργων.

Ορισμένα είδη σκωριών συνήθως υπό μορφή λεπτόκοκκου κλάσματος χρησιμοποιούνται ως πρόσθετα υλικά στο τσιμέντο, στο σκυρόδεμα καθώς και σε μίγματα με αργιλικά και πηλώδη υλικά με στόχο τη βελτίωση των χαρακτηριστικών του πρωτογενούς υλικού. Παράλληλα, στην οδοποιία χονδρόκοκκα αδρανή σκωρίας είναι δυνατό να χρησιμοποιηθούν λόγω της σκληρότητάς τους και της σημαντικής αντοχής τους σε φθορά έναντι τριβής και κρούσης. Για τον ίδιο λόγο, αδρανή σκωρίας χρησιμοποιούνται για την παρασκευή σκυροδέματος υψηλής αντοχής.

Σε χώρες με γενικευμένη έλλειψη αδρανών, όπως το Βέλγιο, η Ολλανδία αλλά και σε περιοχές της Γερμανίας, της Γαλλίας, της Δανίας η χρήση αδρανών σκωρίας αποτελεί μια ικανοποιητική λύση για πολλές εφαρμογές. Ακόμη σε χώρες όπου τα φυσικά σκληρά αδρανή είναι σπάνια (Η.Π.Α.), οι σκωρίες χρησιμοποιούνται σε αντιολισθηρούς τάπητες. Εντυπωσιακό είναι το παράδειγμα της Μεγάλης Βρετανίας, μιας χώρας με αφθονία σκληρών αδρανών, όπου η χρήση των αδρανών σκωρίας σε αντιολισθηρούς τάπητες αποτελεί κοινή πρακτική.

Στην Ελλάδα τεχνικοί, οικονομικοί και οικολογικοί λόγοι έχουν προκαλέσει ένα αυξημένο ενδιαφέρον για εφαρμογή των σκωριών σε διάφορα έργα. Το ζήτημα της χρήσης των αδρανών σκωρίας σε αντιολισθηρούς τάπητες, που είναι μια από τις συνηθέστερες εφαρμογές, συνιστά ένα θέμα ξεχωριστής σημασίας για την Ελλάδα, όπου βρίσκεται σε εξέλιξη το πρόγραμμα υλοποίησης οδικών αξόνων.

Ένας άλλος τομέας στον οποίο η εταιρία έχει δραστηριοποιηθεί είναι η παραγωγή άμμου αμμοβολής για την προετοιμασία μεταλλικών επιφανειών και εφαρμογές σε τοιχοποιίες για αναπαλαιώσεις κτιρίων. Για την χρήση αυτή έχουν πραγματοποιηθεί οι απαραίτητες δοκιμές και προχωρούν οι διαδικασίες πιστοποίησης. Εκτιμάται ότι σε ετήσια βάση θα διατίθενται περίπου 15.000 - 25.000 τόνοι άμμου αμμοβολής. Τα πλεονεκτήματα που προκύπτουν χρησιμοποιώντας σκωρία ηλεκτρικού κλιβάνου συγκριτικά με άλλα υλικά, οφείλονται κυρίως στην σκληρότητα αλλά και στη γωνιώδη φύση του υλικού σε κοκκομετρίες κάτω των 1,5 mm.

Στο πεδίο των υδραυλικών κατασκευών τα αδρανή σκωρίας χρησιμοποιούνται κυρίως λόγω της αδιαπερατότητας τους από το νερό σε :

Φράγματα και αναχώματα

Σταθεροποίηση κοίτης ποταμών

Σταθεροποίηση όχθης ποταμών

Πλήρωση διαβρωμένων τμημάτων σε κοίτες ποταμών

7. Περιβαλλοντικά και οικονομικά οφέλη

Οι θετικές περιβαλλοντικές επιπτώσεις από τη χρήση αδρανών οδοποιίας από σκωρίες ηλεκτρικού κλιβάνου είναι:

Η εξοικονόμηση ενέργειας.

Η μη μορφολογική επιβάρυνση του φυσικού τοπίου από την εξόρυξη φυσικών αδρανών.

Η θετική επίπτωση λόγω εξουδετέρωσης της όξινης αντίδρασης σε αντιδιαστολή με τα φυσικά αδρανή.

Η εξοικονόμηση φυσικών πόρων μέσω της ανακύκλωσης των παραπροϊόντων των χαλυβουργείων.

Η κατασκευή ασφαλέστερου οδικού δικτύου.

Εξασφαλίζοντας χρήσεις για το σύνολο των παραγόμενων σκωριών, που μέχρι πρότινος θεωρούνταν παραπροϊόντα της χαλυβουργίας ελαττώνεται η ανάγκη για χρήση φυσικών πόρων. Επομένως δεν απαιτείται επιπρόσθετη κατανάλωση ενέργειας για την παραγωγή πρώτων υλών με εξόρυξη φυσικών πετρωμάτων. Όσον αφορά την παραγωγική διαδικασία για την μετατροπή της πρώτης ύλης σε τελικά προϊόντα, απαιτεί την ίδια κατανάλωση ενέργειας με την αντίστοιχη διαδικασία στα λατομεία.

Χαρακτηριστικό της παραγωγικής διαδικασίας αποτελεί το γεγονός ότι δεν παράγονται νέα απόβλητα, αφού γίνεται εκμετάλλευση του συνόλου της παραγόμενης ποσότητας. Επίσης, η επεξεργασία σε όλα τα στάδια γίνεται εν ξηρώ και οι εκπομπές στην ατμόσφαιρα είναι εντός των ορίων που έχει θέση η ευρωπαϊκή κοινότητα. Γενικά όλα τα στερεά προϊόντα της επεξεργασίας είναι εκμεταλλεύσιμα από την εταιρία, καθώς η επεξεργασία αποτελείται ουσιαστικά από θραύση και διαχωρισμό-διαβάθμιση των αδρανών.

Σχετικά με την κατανάλωση ενέργειας και υλικών δεν υπάρχουν επίσημα συγκριτικά ποσοτικά στοιχεία για την κατανάλωση ενέργειας από τη χρήση φυσικών ή τεχνητών αδρανών για την κατασκευή αντιολισθητικών οδοστρωμάτων. Επίσης, δεν έχει αναφερθεί διαφορά στον τρόπο χρήσης τους ενώ κατά τη διάρκεια της κατασκευής του ασφαλτομίγματος και της οδοστρώσεως, δεν δημιουργούνται πρόσθετα απόβλητα από την χρήση αδρανών από σκωρία.

Καθώς τα αδρανή οδοποιίας χρησιμοποιούνται σε έργα που άπτονται άμεσα της δημόσιας υγείας, έχουν γίνει όλοι οι απαραίτητοι έλεγχοι. Τα φυσικά χαρακτηριστικά των αδρανών προέρχονται από τα φυσικά χαρακτηριστικά της πρώτης ύλης, δηλαδή της σκωρίας ηλεκτρικού κλιβάνου, και δεν μεταβάλλονται κατά την παραγωγική διαδικασία ή μετά την ενσωμάτωσή τους στους αντιολισθητικούς τάπητες των δρόμων.

8. Εφαρμογή της σήμανσης CE

Τον Μάρτιο του 2007 ενσωματώθηκε στην ελληνική νομοθεσία η οδηγία της υποχρεωτικής σήμανσης όλων των δομικών υλικών. Σύμφωνα με την νομοθεσία τα αδρανή που κυκλοφορούν, πωλούνται και αναλώνονται για δομικά έργα στην Ελλάδα πρέπει να συμμορφώνονται είτε με τα ευρωπαϊκά πρότυπα είτε με Ευρωπαϊκή Τεχνική Έγκριση.

Παρά την θέσπιση της απαιτούμενης νομοθεσίας και της παρόδου της περιόδου ελαστικότητας της εφαρμογής της, η σήμανση των δομικών υλικών εξακολουθεί να είναι ελλιπής, αποσπασματική και ουσιαστικά μη εφαρμοστέα. Αυτό οφείλεται στην αδυναμία των τεχνικών υπηρεσιών να ελέγξουν την προέλευση των δομικών υλικών για λογαριασμό του κυρίου του έργου. Η πάροδος δύο και πλέον ετών από την ημερομηνία θέσπισης της προκειμένης νομοθεσίας δεν έχει επηρεάσει τον τρόπο προμήθειας των δομικών υλικών από πλευράς ελέγχου πιστοποίησης από τις τεχνικές εταιρείες, ούτε έχει καταστεί απαραίτητο κριτήριο για την ενσωμάτωσή τους από τα κλιμάκια επίβλεψης. Η έλλειψη ενημέρωσης για τη σημασία της πιστοποίησης αποτελεί την σημαντικότερη αιτία μη εφαρμογής της.

Η πιστοποίηση των δομικών υλικών προϋποθέτει συγκεκριμένες διαδικασίες ελέγχου, δοκιμές ποιότητας, εξειδικευμένο προσωπικό καθώς και τον ετήσιο έλεγχο από τον φορέα πιστοποίησης. Όλα τα παραπάνω επιβαρύνουν κοστολογικά τον παραγωγό ή τον νόμιμο αντιπρόσωπό του με συνεπακόλουθη επιβάρυνση της τιμής των προϊόντων. Σε αντιδιαστολή με τα μη πιστοποιημένα αδρανή υλικά των οποίων η εξόρυξη και παραγωγή γίνεται συνήθως με πρόχειρες, κοστολογικά και ποιοτικά φθηνές μεθόδους, η επιβάρυνση λόγω πιστοποίησης καθιστά οικονομικά ασύμφορα υλικά που όχι μόνο τηρούν όλες απαραίτητες προϋποθέσεις παραγωγής αλλά διατηρούν και αυστηρότατο σύστημα ποιότητας. Στη προκειμένη λοιπόν περίπτωση, μερικής ή ελλιπούς εφαρμογής και παντελούς

απουσίας ελέγχου της σήμανσης CE οι παραγωγοί που συμβαδίζουν με την νομοθεσία έχουν σαφές πλεονέκτημα.

9. Συμπεράσματα

Σε μια περίοδο όπου η εξοικονόμηση φυσικών πόρων γίνεται αναγκαία, η ανακύκλωση καθίσταται περιβαλλοντικά επιβεβλημένη. Επιπλέον, η βιομηχανοποιημένη παραγωγική διαδικασία της ΑΕΙΦΟΡΟΣ Α.Ε. σε συνδυασμό με τη συνεχή αναβάθμιση των γραμμών παραγωγής, των μηχανημάτων και τη στοχευμένη κατάρτιση του προσωπικού, διασφαλίζουν χαμηλότερη κατανάλωση ενέργειας, το μηδενισμό των αέριων ρύπων συμβάλλοντας έτσι δραστικά στην προστασία του περιβάλλοντος. Η σημασία της σήμανσης CE στα δομικά υλικά είναι μεγάλη πέρα από επιβεβλημένη καθώς διασφαλίζει την υψηλή ποιότητα προϊόντων και υπηρεσιών. Η έλλειψη ελέγχου για την εφαρμογή σήμανσης θέτει σε δοκιμασία την ορθότητα του συστήματος καθώς πριμοδοτεί τους παραγωγούς που δεν συμμορφώνονται με τη νομοθεσία.

BIBΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. Papayianni I., Anastasiou E. 3-4/9/2003. “Concrete Incorporating High Volume of Industrial By-products”, International Symposia: “Celebrating Concrete: People and Practice” proceedings, University of Dundee, Concrete Technology Unit, Dundee, Scotland, pp. 495-504
2. Κεχαγιά Φ. 13/5/2004. “Χρήση Σκωριών Χαλυβουργίας σε Κατασκευές Οδοστρωμάτων”, Ημερίδα για τη χρήση βιομηχανικών Παραπροϊόντων στην Οδοποιία, Θεσσαλονίκη, σελ.102
3. Τσώχος Γ., Μουρατίδης Α., Σκείρ Γιούσεφ Α., Κεχαγιά Φ., Παντελίδης Λ., Λοΐζου Λ., Χρηστέλη Σ. Οκτώβριος 2004. “Χρήση σκωριών χαλυβουργίας σε αντισιλοστηρούς τάπητες-Ενδιάμεση Έκθεση”, Εργαστήριο Οδοποιίας ΑΠΘ, Θεσσαλονίκη.
4. ΕΥΔΕ/ΠΑΘΕ Ιούλιος 1999, “Αντισιλοστηρές Στρώσεις Κυκλοφορίας. Σχέδιο Τεχνικών Οδηγιών” Αθήνα.
5. National Slag Association - General information on slag production and slag products
6. Ζωγράφος Κωνσταντίνος, Στρατής Γεώργιος. Απρίλιος 2009. “ Βελτιστοποίηση σύνθεσης σκυροδέματος για δύσκαμπτα οδοστρώματα και δάπεδα ”.

Πυροσυσσωμάτωση υαλοποιημένων αποβλήτων προς παραγωγή υαλοκεραμικών

E. Bernardo¹, L. Esposito², E. Rambaldi², A. Tucci², I. Ποντίκης³, Γ. Ν. Αγγελόπουλος³

¹ *Dipartimento di Ingegneria Meccanica - Settore Materiali, Università di Padova, Via Marzolo 9, 35131 Padova, Italy*

² *Centro Ceramico Bologna, Via Martelli 26, 40138 Bologna, Italy*

³ *Εργαστήριο Υλικών και Μεταλλουργίας, Τμ. Χημικών Μηχανικών, Πανεπιστήμιο Πατρών, 26500, Ρίο, Ελλάδα*

ΠΕΡΙΛΗΨΗ: Παρασκευάστηκαν χαμηλού πορώδους υαλοκεραμικά, με κύριες φάσεις τις εσσενεΐτη-βολαστονίτη-πλαγιόκλαστο, με πυροσυσσωμάτωση κόνεων προερχόμενων από ένα μίγμα υαλοποιημένων βιομηχανικών αποβλήτων (Σιδηραλουμίνα, ιπτάμενη τέφρα από τη καύση λιγνίτη και κατάλοιπα από τη λείανση πλακιδίων τύπου “porcelain stoneware”). Τα αυξημένα ενεργά κέντρα πυρηνοποίησης των λεπτο-αλεσμένων κόνεων ύαλου, οδηγούν σε σημαντικού βαθμού κρυστάλλωση, η οποία ευνοήθηκε από τις οξειδωτικές συνθήκες κατά την όπτηση, ακόμα και για την περίπτωση πολύ γρήγορων κύκλων όπτησης στους 900 °C. Αυτό συνεισέφερε σε αξιοσημείωτες μηχανικές ιδιότητες (αντοχή σε κάμψη και μικροσκληρότητα κατά Vickers, υψηλότερες των 130 MPa και 7 GPa, αντίστοιχα).

Λέξεις κλειδιά: πυροσυσσωμάτωση, μηχανικές ιδιότητες, υαλοκεραμικά, διεργασία Bayer, Σιδηραλουμίνα, κατάλοιπα βωξίτη, «ερυθρά ιλύς», ιπτάμενη τέφρα.

Sintered glass-ceramics from vitrified waste

E. Bernardo¹, L. Esposito², E. Rambaldi², A. Tucci², Y. Pontikes³, G. N. Angelopoulos³

¹ *Dipartimento di Ingegneria Meccanica - Settore Materiali, Università di Padova, Via Marzolo 9, 35131 Padova, Italy*

² *Centro Ceramico Bologna, Via Martelli 26, 40138 Bologna, Italy*

³ *Laboratory of Materials and Metallurgy, Department of Chemical Engineering, University of Patras, 26500 Rio, Greece*

ABSTRACT: Dense sintered esseneite-wollastonite-plagioclase glass-ceramics have been successfully prepared from a vitrified mixture of important inorganic waste (Ferroalumina, fly ash from lignite combustion and residues from the polishing of porcelain stoneware tiles). The enhanced nucleation activity of fine glass powders, favoured by particular oxidation conditions, caused a substantial crystallisation, even in the case of very rapid thermal treatments at 900 °C, which led to remarkable mechanical properties (bending strength and Vickers micro-hardness exceeding 130 MPa and 7 GPa, respectively).

Key words: sintering, mechanical properties, glass-ceramics, Bayer process, Ferroalumina, bauxite residue, red mud, fly ash.

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η παραγωγή υαλοκεραμικών θεωρείται μια ιδιαίτερα αποτελεσματική μέθοδος για την αξιοποίηση διαφόρων βιομηχανικών αποβλήτων, ήδη από τις αρχές του 1960 (Colombo, *et al.*, 2003). Τεχνολογικά, το σημείο κλειδί είναι η τήξη των αποβλήτων προς παραγωγή γυαλιών, διεργασία που επιτυγχάνει παράλληλα την σταθεροποίησή τους. Οι κύριες εφαρμογές των υλικών αυτών είναι στη βιομηχανία δομικών υλικών (ως πλακίδια δαπέδου, οροφής ή υλικά οδοποιίας). Οι πρώτες εφαρμογές αυτής της προσέγγισης αφορούν στα υαλοκεραμικά πλακίδια του συστήματος $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, τα οποία παράγονται από μεταλλουργικές σκωρίες, τέφρες και απόβλητα από διεργασίες εξορύξεως και χημικές βιομηχανίες (Holand and Beall, 2002) γνωστές στη βιβλιογραφία με τα ονόματα “Slagsitall” (Sarkisov, 1989) και “Slagceram” (Davies, *et al.*, 1970).

Παρά το γεγονός ότι η παραγωγή υαλοκεραμικών από ανόργανα απόβλητα έχει μελετηθεί σε υψηλό βαθμό, υπάρχει ακόμα η δυνατότητα ανάπτυξης επιμέρους τομέων της διεργασίας παραγωγής τους. Πιο συγκεκριμένα, η συμβατική διεργασία παραγωγής υαλοκεραμικών βασίζεται στα χρονοβόρα στάδια της πυρηνοποίησης και κρυσταλλικής ανάπτυξης, τα οποία λαμβάνουν χώρα κατά την επακόλουθη θέρμανση του γυαλιού. Μια εναλλακτική προσέγγιση εισήχθη στην Ιαπωνία το 1970 για την παραγωγή των υαλοκεραμικών “Neoparies” που προσομοιάζουν σε μάρμαρο (Tashiro, 1985). Η διεργασία βασίζεται στην πυροσυσσωμάτωση λόγω ιξώδους ροής (viscous flow sintering) κονιορτοποιημένου γυαλιού με ταυτόχρονη κρυστάλλωση, διεργασία γνωστή και με το όνομα “sinter-crystallisation” (Clark and Reed, 1986).

Στην παρούσα εργασία παρασκευάστηκαν υαλοκεραμικά μετά από τήξη βιομηχανικών αποβλήτων (Σιδηραλουμίνα, δηλ. κατάλοιπα βωξίτη από τη διεργασία Bayer, ιπτάμενη τέφρα από την καύση λιγνίτη και κατάλοιπα από την λείανση πλακιδίων τύπου “porcelain stoneware”), τα οποία υποβλήθηκαν σε «αργό» αλλά και σε «ταχύ» κύκλο θέρμανσης.

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ

Οι Α΄ ύλες που χρησιμοποιήθηκαν είναι Σιδηραλουμίνα (κατάλοιπα βωξίτη από τη διεργασία Bayer) από τη βιομηχανία Αλουμίνιον της Ελλάδος, RM, ιπτάμενη τέφρα από την καύση λιγνιτών από τη Δ.Ε.Η. Μεγαλόπολης, FA, και κατάλοιπα από τη βιομηχανική λείανση πλακιδίων τύπου “porcelain stoneware”, PR, τα οποία προέρχονται από ένα χώρο απόθεσης στην επαρχία Emilia-Romagna της Ιταλίας. Τα βιομηχανικά απόβλητα αναμίχθηκαν με αναλυτικής καθαρότητας CaCO_3 , Sigma Aldrich, στην αναλογία κατά βάρος $\text{RM/FA/PR/CaCO}_3=10/29/40/21$. Η τήξη του μίγματος έγινε σε χωνευτήριο πλατίνας στους $1400\text{ }^\circ\text{C}$ για 2 h. Η ψύξη πραγματοποιήθηκε με χύτευση σε ψυχρή πλάκα από χάλυβα. Τα θραύσματα γυαλιού που προέκυψαν λειοτριβήθηκαν σε σφαιρόμυλο σε ξηρή κατάσταση και προέκυψαν δυο ποιότητες με μέγιστη διάσταση κόκκων 37 μm και 75 μm αντίστοιχα. Η χημική σύσταση του γυαλιού, προσδιορίστηκε με φασματοσκοπία ατομικής εκπομπής, ICP - OES Optima 3200 XL, Perkin Elmer. Τα αποτελέσματα σε %κβ, έχουν: SiO_2 : 46.06, Al_2O_3 : 15.29, TiO_2 : 1.32, Fe_2O_3 : 8.61, CaO : 22.72, MgO : 2.13, K_2O : 1.08, Na_2O : 2.53, ZrO_2 : 0.02, Λοιπά: 0.24. Η διασταλομετρία, 402E Netzsch, πραγματοποιήθηκε σε ράβδο γυαλιού ενώ η διαφορική θερμική ανάλυση, STA409, Netzsch, πραγματοποιήθηκε στο χονδρόκοκκο (<75 μm) και λεπτόκοκκο γυαλί (<37 μm) με ρυθμό θέρμανσης $10^\circ\text{C}/\text{min}$.

Για την παρασκευή των κεραμικών, το λεπτόκοκκο γυαλί συμπίεστηκε μονο-αξονικά στα 40MPa (χωρίς binder) σε χαλύβδινο καλούπι, και προέκυψαν δισκία, με διάμετρο 31 mm περίπου, και παραλληλεπίπεδα πλακίδια (σε mm), $40 \times 30 \times 3$. Βάση των αποτελεσμάτων, η όπτηση των

δοκιμίων έγινε με δυο διαφορετικούς κύκλους θέρμανσης. Ο «αργός» κύκλος όπτησης ήταν με 10°C/min μέχρι τους 900 °C (η θερμοκρασία κρυστάλλωσης, Εικόνα 1), με χρόνο παραμονής στη ζώνη όπτησης 0-3 h. Ο «ταχύς» κύκλος περιελάμβανε εισαγωγή των δισκίων στον προθερμασμένο φούρνο στους 900 °C με χρόνο όπτησης 0.5-1 h. Και οι δύο κύκλοι οδήγησαν σε καφέ χρώματος συμπαγή δοκίμια. Η ψύξη πραγματοποιήθηκε εντός του φούρνου σε όλες τις περιπτώσεις.

Για τη μέτρηση των μηχανικών ιδιοτήτων, αποκόπηκαν δοκίμια (σε mm) 3 × 2 × 30 περίπου από τα παραλληλεπίπεδα δείγματα και λειάνθηκε η επιφάνειά τους και οι ακμές με SiC χαρτιά και διαμαντόπαστα, μέχρι τα 6 μm. Το μέτρο ελαστικότητας μετρήθηκε μέσω μη καταστροφικής τεχνικής βασισμένη στη συχνότητα συντονισμού, GrindoSonic Mk5. Η αντοχή σε κάμψη μετρήθηκε σε διάταξη τεσσάρων σημείων (24 mm εξωτερικό άνοιγμα, 8 mm εσωτερικό άνοιγμα) με μηχανή Instron 1121 UTS και ταχύτητα μετατόπισης της κεφαλής 0.5mm/min. Κάθε σημείο αντιπροσωπεύει το μέσο όρο τουλάχιστον 10 μετρήσεων. Επιλεγμένα λειασμένα δείγματα χρησιμοποιήθηκαν για τη μικροσκληρομετρία, HV, κατά Vickers, με φορτίο 5N. Η φαινόμενη πυκνότητα των πυροσυσσωματωμένων υαλοκεραμικών μετρήθηκε βάση της αρχής του Αρχιμήδη. Τουλάχιστον δέκα δείγματα χρησιμοποιήθηκαν σε κάθε περίπτωση. Η (πραγματική) πυκνότητα των υαλοκεραμικών μετρήθηκε μέσω πυκνομετρίας αερίου, Micromeritics, AccuPyc 1330, σε κονιορτοποιημένο δείγμα. Η μικροδομή μελετήθηκε με ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης, Philips XL 30 ESEM, σε λειασμένα δείγματα. Οι κρυσταλλικές φάσεις προσδιορίστηκαν σε κονιορτοποιημένα υαλοκεραμικά με περίθλαση ακτινών X, Philips PW 3710, ακτινοβολία CuKα, ενώ τα φάσματα αναλύθηκαν με το πρόγραμμα “Match!” το οποίο βασίζεται στην βάση δεδομένων PDF-2. Η ημιποσοτική ανάλυση των φάσεων πραγματοποιήθηκε με το πρόγραμμα “MAUD” το οποίο βασίζεται σε κρυσταλλογραφικά δεδομένα της βάσης δεδομένων ICSD.

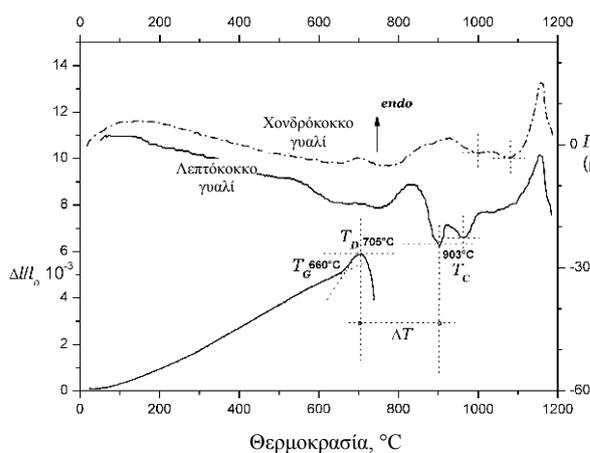
ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

Από την Εικόνα 1 προκύπτει ότι το γυαλί έχει τάση για επιφανειακή κρυστάλλωση: το χονδρόκοκκο γυαλί εμφανίζει δυο μικρές έντασης κορυφές στους 1000 και 1080 °C, σε αντίθεση με το λεπτόκοκκο το οποίο παρουσιάζει δυο έντονες εξώθερμες κορυφές στους 900 και 960 °C περίπου. Η θερμοκρασία εμφάνισης της πρώτης εξώθερμης αντίδρασης για το λεπτόκοκκο γυαλί έχει χρησιμοποιηθεί ως αναφορά για τη μετέπειτα διεργασία “sinter-crystallisation”. Η θερμοκρασία αυτή είναι σημαντικά υψηλότερη από το σημείο μαλάκυνσης όπως προκύπτει από τη διασταλομετρία, περίπου 700 °C, Εικόνα 1. Η διαφορά μεταξύ των δυο αυτών θερμοκρασιών (ΔT), περίπου 200 °C, είναι ενθαρρυντική για την πυροσυσσωμάτωση του λεπτόκοκκου γυαλιού. Σύμφωνα και με άλλους ερευνητές (Bernardo, *et al.*, 2005, Bernardo, *et al.*, 2004) πυροσυσσωμάτωση λόγω ιξώδους ροής συμβαίνει ικανοποιητικά για 50-100 °C υψηλότερα από το σημείο μαλάκυνσης, όπως προκύπτει από τη διασταλομετρία. Με δεδομένο ότι το σημείο αυτό είναι στους 700 °C για το παρών γυαλί, αναμένεται ότι πυροσυσσωμάτωση στους 900 °C θα οδηγήσει σε ικανοποιητικά αποτελέσματα.

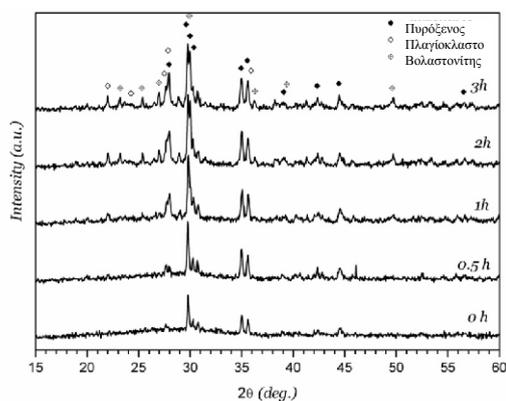
Από την Εικόνα 2 προκύπτει ότι η διεργασία sinter-crystallisation οδήγησε σε έντονη κρυστάλλωση, ακόμα για σχετικά μικρούς χρόνους παραμονής στη μέγιστη θερμοκρασία (ως και για 0 h). Οι κρυσταλλικές φάσεις που αναγνωρίστηκαν είναι πυρόξενοι, όπως εσσενεΐτης ($\text{CaFe}^{3+}\text{AlSiO}_6$) και αυγίτης ($(\text{Mg}_{0.6}\text{Fe}^{3+}_{0.2}\text{Al}_{0.2})\text{Ca}(\text{Si}_{1.5}\text{Al}_{0.5})\text{O}_6$), πλαγιόκλαστα, όπως Ca-Na άστριοι (λαβραδορίτης, $\text{Na}_{0.4}\text{Ca}_{0.6}\text{Al}_{1.6}\text{Si}_{2.4}\text{O}_8$, και αλβίτης, $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$), και βολαστονίτης ($\beta\text{-CaSiO}_3$). Ο μαγνητίτης ($\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}_2\text{O}_4$) είναι επίσης πιθανό να είναι παρών αλλά υπάρχει αλληλοεπικάλυψη των ανακλάσεων του με αυτές των πυρόξενων.

Η σειρά κρυστάλλωσης πιθανότατα ξεκινάει με πρώτες φάσεις τους πυρόξενους, οι οποίοι είναι παρόντες ακόμα και για 0 h παραμονή στη ζώνη όπτησης, και τελειώνει με τον βολαστονίτη, ο

οποίος είναι παρών σε υψηλότερο ποσοστό για 2 h παραμονή. Μεγαλύτερος χρόνος όπτησης δεν επηρεάζει αισθητά την κρυστάλλωση καθώς δεν προκύπτουν νέες ανακλάσεις ή μεταβολή στις εντάσεις των ήδη υπαρχουσών στο φάσμα XRD. Η ημιποσοτική ανάλυση, Εικόνα 2, για το δείγμα μετά από όπτηση 2 h με «αργό» κύκλο, φανερώνει αρκετά υψηλή κρυσταλλικότητα της τάξης του 80%κ.ό. Ο εσσενεΐτης και ο λαβραδορίτης αντιστοιχούν στο 30%κ.ό. περίπου του συνόλου των κρυσταλλικών φάσεων. Ο βολαστονίτης αντιστοιχεί περίπου στο 19%κ.ό. ενώ ο αυγίτης και ο αλβίτης είναι περίπου 10%κ.ό. Ο εσσενεΐτης απαντάται σπάνια και χαρακτηρίζεται από υψηλό ποσοστό Al^{3+} στην τετραεδρική θέση αντισταθμίζοντας το έλλειμμα Si^{4+} και εκτεταμένη αντικατάσταση Mg από Fe^{3+} (Cosca and Peacor, 1987). Η κρυστάλλωση των άστριων είναι επίσης αξιοσημείωτη καθώς στα βασαλτικά υαλοκεραμικά οι άστριοι τυπικά συμμετέχουν στην υαλώδη φάση (Holand and Beall, 2002). Δεδομένου του υψηλού ποσοστού τόσο του εσσενεΐτη όσο και των αλουμινοπυριτικών, τα παρόντα υαλοκεραμικά είναι συγκρίσιμα μόνο με αυτά που παρασκευάστηκαν από τους Leroy, *et al.*, 2001, από γυαλιά τα οποία προήλθαν μετά από τήξη ιπτάμενων τεφρών άνθρακα, και τα οποία είχαν εσσενεΐτη σε συνδυασμό με νεφελίνη.



Εικόνα 1. Καμπύλη διασταλομετρίας και DTA για το χονδρόκοκκο και λεπτόκοκκο γυαλί.



Εικόνα 2. Φάσματα XRD των υαλοκεραμικών για αυξανόμενο χρόνο όπτησης.

Η οξειδωτική στάθμη του Fe είναι σημείο κλειδί για την εξέλιξη της κρυστάλλωσης. Τα οξείδια του σιδήρου σε γυαλιά προερχόμενα από τήξη βασαλτών είναι γνωστό ότι ενισχύουν την πυρηνοποίηση με συσσωμάτωση ιόντων Fe^{3+} και προκύπτει μαγνητίτης, τυπικά μεταξύ 650 και 800°C, ο οποίος είτε παραμένει στην τελική μικροδομή είτε συμμετέχει στο στερεό διάλυμα των πυροξένων (Holand and Beall, 2002). Στα παρόντα υαλοκεραμικά, βάση της ανάλυσης Rietveld, προκύπτει ότι τα ιόντα Fe^{3+} συμμετέχουν στους κρυστάλλους του εσσενεΐτη και αυγίτη. Η συμμετοχή του Fe στη φάση του μαγνητίτη είναι επίσης πιθανή αλλά το ποσοστό που υπολογίζεται από την ανάλυση Rietveld είναι μόλις 1% το οποίο εμπίπτει στα όρια του σφάλματος.

Η επιφάνεια των γυαλιών έπαιξε πιθανότατα ένα επιπρόσθετο ρόλο στην κρυστάλλωσή τους. Από την Εικόνα 3 προκύπτει ότι το λεπτόκοκκο γυαλί εμφανίζει αύξηση του βάρους του στην θερμοκρασιακή περιοχή 650-800 °C. Αυτό αποδίδεται πιθανότατα σε αύξηση της οξείδωσης (λόγω μεγαλύτερης ειδικής επιφάνειας) προς σχηματισμό Fe^{3+} . Για το χονδρόκοκκο γυαλί, παρατηρείται αντίστοιχη αύξηση βάρους αλλά σε υψηλότερη θερμοκρασία και για μεγαλύτερο εύρος. Αυτή η υστέρηση μπορεί να είναι ο λόγος για την μικρότερη κρυστάλλωση που παρατηρήθηκε για το χονδρόκοκκο γυαλί στους 1000 °C.

Η μεγάλη ανάπτυξη κρυστάλλων είχε πολύ θετική επίδραση στις μηχανικές ιδιότητες, όπως προκύπτει από τον Πίνακα 1. Οι τιμές για το μέτρο ελαστικότητας, αντοχή σε κάμψη και

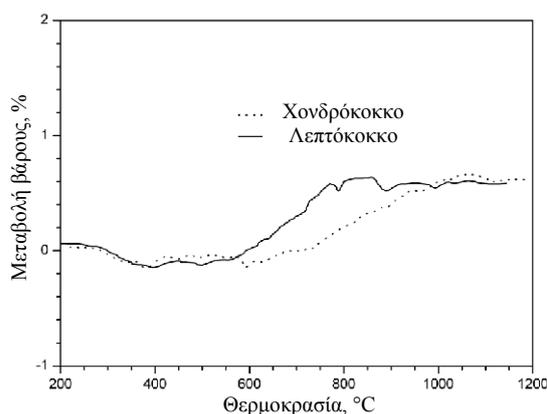
μικροσκληρότητα κατά Vickers είναι σημαντικά υψηλότερες συγκρινόμενες με τα κοινά κεραμικά και με τα υαλοκεραμικά τύπου εσσενεΐτη-νεφελίνη που προαναφέρθηκαν (Leroy, *et al.*, 2001). Αντιθέτως, η αντοχή σε κάμψη (>100 MPa) και η μικροσκληρότητα (>7 GPa) είναι συγκρίσιμες με τα αντίστοιχα μεγέθη των υαλοκεραμικών από τα ιζήματα της λιμνοθάλασσας της Βενετίας (Brusatin, *et al.*, 2005).

Πίνακας. 1. Φυσικές και μηχανικές ιδιότητες των υαλοκεραμικών.

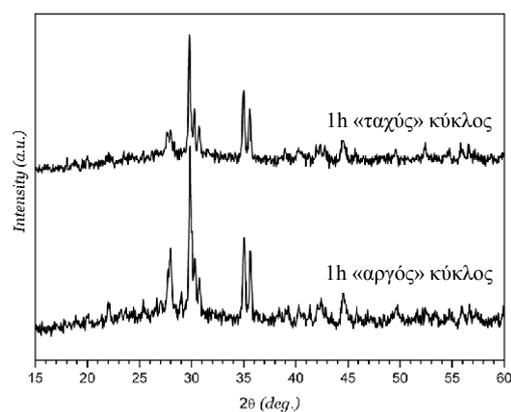
Θερμοκρασία όπτησης (°C)	Χρόνος στη ζώνη όπτησης (h)	Τύπος όπτησης	Φαινόμενη πυκνότητα (g/cm ³)	Κλειστό πορώδες (vol. %)	Μέτρο ελαστικότητας (GPa)	Αντοχή σε κάμψη (MPa)	Μικρο-σκληρότητα κατά Vickers (GPa)
900	0.5	«αργός»	2.82 ± 0.01	4.2	99.4 ± 1.2	89.6 ± 22.6	
900	1	«αργός»	2.84 ± 0.02	4.9	99.9 ± 0.7	100.9 ± 14.4	
900	2	«αργός»	2.84 ± 0.01	4.4	125.8 ± 4.6	132.6 ± 16.5	7.3 ± 0.3
900	0.5	«ταχύς»	2.80 ± 0.02	5.6	97.2 ± 7.0	96.5 ± 15.7	
900	1	«ταχύς»	2.82 ± 0.01	3.8	103.2 ± 6.9	102.9 ± 20.5	7.0 ± 0.3

Η παρατηρούμενη ταχεία κρυστάλλωση αποτέλεσε το ερέθισμα για επιπρόσθετα πειράματα, όπου τα συμπιεσμένα γυαλιά εισάγονται κατευθείαν στο φούρνο στη θερμοκρασία κρυστάλλωσης για μικρό σχετικά χρόνο 0.5 and 1 h, σε αντιστοιχία με το γρήγορο κύκλο όπτησης που εφαρμόζεται στη βιομηχανία πλακιδίων (Bernardo, 2008, Bernardo and Scarinci, 2008).

Η σύγκριση των φασμάτων XRD, μεταξύ των δειγμάτων που έχουν υποβληθεί σε «αργό» και σε «ταχύ» κύκλο για τον ίδιο χρόνο παραμονής στη ζώνη όπτησης, Εικόνα 4, δείχνει ότι η ταχεία όπτηση δεν διαφοροποιεί έντονα τον βαθμό κρυστάλλωσης. Γενικά, όλες οι ανακλάσεις εμφανίζουν λίγο μικρότερη ένταση στο υαλοκεραμικό που έχει υποβληθεί σε ταχύ κύκλο, με πιο έντονη διαφοροποίηση για 2θ (°) = 28 που αντιστοιχεί στον λαβραδορίτη και αλβίτη.



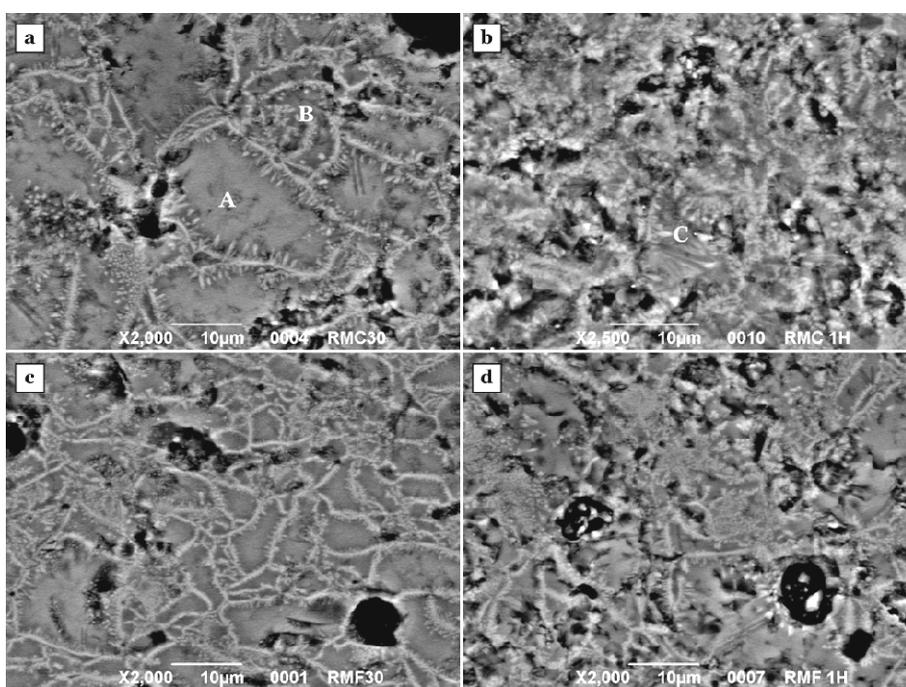
Εικόνα 3. Θερμοβαρυσμετρική ανάλυση για το λεπτόκοκκο και χονδρόκοκκο γυαλί



Εικόνα 4. Σύγκριση των φασμάτων XRD για τους διαφορετικούς κύκλους όπτησης (1 h παραμονή στους 900 °C).

Τα υψηλά ποσοστά κρυσταλλικότητας επιβεβαιώθηκαν και από την ανάλυση SEM, Εικόνα 5. Η έντονη εμφάνιση κρυστάλλων είναι ορατή και για τους δύο κύκλους όπτησης. Για μικρό χρόνο στη

ζώνη όπτησης, 30 min, Εικόνα 5a και 5c, παρουσιάζεται μια σύνθετη μικροδομή, τύπου “coast and island” («ακτή και νησί»), με αρκετές περιοχές («νησί») να περιβάλλονται από κρυστάλλους («ακτή»). Οι ανοιχτόχρωμοι κρύσταλλοι αντιστοιχούν στους πυρόξενους και εμφανίζονται στην επιφάνεια των, πριν την πυροσυσσωμάτωση, κόκκων γυαλιού. Η κρυσταλλική ανάπτυξη λαμβάνει χώρα προς το εσωτερικό, ζώνη «Α» στην Εικόνα 5a, ενώ υπάρχουν και κρύσταλλοι που εμφανίζουν δενδριτική ανάπτυξη, ζώνη «Β» στην Εικόνα 5a. Η δενδριτική ανάπτυξη είναι συνήθης για τους πυρόξενους (Holand and Beall, 2002) και συμβατή με τη σύσταση του υαλοκεραμικού. Τα «νησιά» διαφέρουν ως προς την πυκνότητα των κρυστάλλων και το εύρος των διαστάσεών τους για τους δυο διαφορετικούς κύκλους όπτησης. Εν γένει, ο «αργός» κύκλος οδήγησε σε αυξημένη κρυσταλλική ανάπτυξη, Εικόνα 5a, συγκριτικά με τον «ταχύ» κύκλο, Εικόνα 5c. Αυτή η δομή είναι σε συμφωνία με την κρυστάλλωση των αστρίων (Bernardo, *et al.*, 2007) και τις διαφοροποιήσεις στα XRD φάσματα, Εικόνα 4. Αύξηση του χρόνου όπτησης σε 1 h, οδηγεί σε περαιτέρω ενίσχυση της κρυστάλλωσης, Εικόνα 5b και 5d. Για «αργό» κύκλο εμφανίζονται επίσης επιμήκεις, ινώδεις κρύσταλλοι οι οποίοι αποδίδονται στον βολαστονίτη, την τελευταία φάση που κρυσταλλώνεται.



Εικόνα 5. Εικόνες SEM (οπισθοσκοπεδαζόντων ηλεκτρονίων) των υαλοκεραμικών μετά από όπτηση στους 900 °C, για: a) «αργό» κύκλο, 0.5 h παραμονή, b) «αργό» κύκλο, 1 h παραμονή; c) «ταχύ» κύκλο, 0.5 h παραμονή, d) «ταχύ» κύκλο, 1 h παραμονή.

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

- Βιομηχανικά απόβλητα, όπως Σιδηραλουμίνα (κατάλοιπα βωξίτη από τη διεργασία Bayer), ιτάμενη τέφρα από την καύση λιγνιτών και κατάλοιπα από τη βιομηχανική λείανση πλακιδίων, μπορούν να συνδυαστούν κατάλληλα και μετά από τήξη να σχηματιστεί ένα γυαλί με τάση για επιφανειακή κρυστάλλωση το οποίο μπορεί μετέπειτα να μετασηματιστεί σε πολυφασικό υαλοκεραμικό.
- Η ταχεία επιφανειακή κρυστάλλωση αποδίδεται στην οξειδωτική στάθμη του Fe, ο οποίος

επιπρόσθετα ενισχύει την ανάπτυξη του εσσενεΐτη ως μια από τις κύριες φάσεις.

- Τα αυξημένα ενεργά κέντρα πυρηνοποίησης του λεπτόκοκκου γυαλιού επιτρέπουν «ταχύ» θερμικό κύκλο με πολύ ικανοποιητικά αποτελέσματα για τις φυσικομηχανικές ιδιότητες των τελικών προϊόντων. Αυτό είναι υποσχόμενο για την παραγωγή υαλοκεραμικών με την καθιερωμένη, απλή και οικονομική διεργασία παραγωγής των κεραμικών πλακιδίων.
- Η σημαντικά υψηλή κρυστάλλωση των υαλοκεραμικών οδήγησε σε αξιοσημείωτες μηχανικές ιδιότητες, με την αντοχή σε κάμψη και την μικροσκληρότητα κατά Vickers να υπερβαίνουν τα 100 MPa και 7 GPa αντίστοιχα.

ΑΝΑΦΟΡΕΣ

- Bernardo, E., 2008. Fast sinter-crystallization of a glass from waste materials. *J. Non-Cryst. Solids*, **354**(29), 3486-3490.
- Bernardo, E., Castellan, R. and Hreglich, S., 2007. Sintered glass-ceramics from mixtures of wastes. *Ceram. Int.*, **33**(1), 27-33.
- Bernardo, E. and Scarinci, G., 2008. Fast sinter crystallisation of waste glasses. *Adv. Appl. Ceram.*, **107**(6), 344-349.
- Bernardo, E., Scarinci, G. and Hreglich, S., 2005. Development and mechanical characterization of Al₂O₃ platelet-reinforced glass matrix composites obtained from glasses coming from dismantled cathode ray tubes. *J. Eur. Ceram. Soc.*, **25**(9), 1541-1550.
- Bernardo, E., Scarinci, G., Maddalena, A. and Hreglich, S., 2004. Development and mechanical properties of metal-particulate glass matrix composites from recycled glasses. *Composites Part A*, **35**(1), 17-22.
- Brusatin, G., Bernardo, E., Andreola, F., Barbieri, L., Lancellotti, I. and Hreglich, S., 2005. Reutilization of waste inert glass from the disposal of polluted dredging spoils by the obtainment of ceramic products for tiles applications. *J. Mater. Sci.*, **40**(19), 5259-5264.
- Clark, T. J. and Reed, J. S., 1986. Kinetic processes involved in the sintering and crystallization of glass powders. *J. Am. Ceram. Soc.*, **69**(11), 837-846.
- Colombo, P., Brusatin, G., Bernardo, E. and Scarinci, G., 2003. Inertization and reuse of waste materials by vitrification and fabrication of glass-based products. *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.*, **7**(3), 225-239.
- Cosca, M. A. and Peacor, D. R., 1987. Chemistry and structure of esseneite (CaFe³⁺AlSiO₆), a new pyroxene produced by pyrometamorphism. *Am. Mineral.*, **72**(1-2), 148-156.
- Davies, M. W., Kerrison, B., Gross, W. E., Robson, M. J. and Wichall, D. F., 1970. Slagceram. A glass ceramic from blast-furnace slag. *J. Iron Steel Inst (London)*, **208**(pt 4), 348-370.
- Holand, W. and Beall, G., 2002. *Glass-Ceramics Technology*. The American Ceramics Society, Westerville, I. Volume, [p Number of Pages].
- Leroy, C., Ferro, M. C., Monteiro, R. C. C. and Fernandes, M. H. V., 2001. Production of glass-ceramics from coal ashes. *J. Eur. Ceram. Soc.*, **21**(2), 195-202.
- Sarkisov, P. D., 1989. The modern state of technology and application of glass-ceramics. *Glass '89 Survey Papers of the XVth International Congress on Glass*, 411-441.
- Tashiro, M., 1985. Crystallization of glasses: Science and technology. *J. Non-Cryst. Solids*, **73**(1-3), 575-584.

Μικροδομή πυροσυσσωματωμένων τέφρων καύσης λιγνίτη

A. Μουτσάτσου¹, Β. Καραγιάννης², Ε. Κατσικά¹

¹Εργαστήριο Ανόργανης και Αναλυτικής Χημείας, Σχολή Χημικών Μηχανικών Ε.Μ.Π., Ηρώων Πολυτεχνείου 9, 15773 Ζωγράφου, Αθήνα.

²Τμήμα Τεχνολογιών Αντιρρύπανσης, Τ.Ε.Ι. Δυτικής Μακεδονίας, 50100 Κοίλα, Κοζάνη.

Λέξεις κλειδιά: Ιπτάμενη τέφρα, τέφρα πυθμένα, καύση λιγνίτη, πυροσυσσωμάτωση, κεραμικά

ΠΕΡΙΛΗΨΗ: Η ερευνητική αυτή εργασία εστιάζεται στη διερεύνηση των δυνατοτήτων πυροσυσσωμάτωσης ιπτάμενης τέφρας και υγρής τέφρας (τέφρας πυθμένα), υψηλής % περιεκτικότητας σε Ca, παραπροϊόντων καύσης λιγνίτη ατμοηλεκτρικού σταθμού της Δυτικής Μακεδονίας, προκειμένου να παρασκευασθούν κεραμικά. Για το σκοπό αυτό, έγινε προετοιμασία ευρείας σειράς μειγμάτων ιπτάμενης/υγρής τέφρας, εφαρμόστηκαν απλές και οικονομικές τεχνικές επεξεργασίας κόνεων για την παρασκευή δοκιμίων και βελτιστοποιήθηκαν οι παράμετροί της. Διερευνήθηκε επίσης η χρήση H₂O και CaO ως βελτιωτικών προσθέτων. Μετά την πυροσυσσωμάτωση των αρχικών μορφωμάτων στους 1100°C, η μικροδομή που προέκυψε εξετάστηκε με περίθλαση ακτίνων X (XRD) καθώς και ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM) σε συνδυασμό με φασματοσκοπία διαχεόμενης ενέργειας (EDX). Σύμφωνα με τα αποτελέσματα των αναλύσεων, τα υλικά που ελήφθησαν διαθέτουν αποδεκτή μικροδομή κεραμικού. Το πορώδες ποικίλει ανάλογα με τη σχετική σύνθεση ιπτάμενης/υγρής τέφρας, καθώς και με την % περιεκτικότητα σε H₂O και επιπρόσθετο CaO, και επομένως είναι δυνατόν να ρυθμιστεί καταλλήλως.

Microstructure of sintered lignite combustion ashes

A. Moutsatsou¹, V. Karayannis², E. Katsika¹

¹Laboratory of Inorganic and Analytical Chemistry, School of Chemical Engineering, N.T.U.A., 9 Iroon Polytechniou str., 15773 Zografou Campus, Athens, Greece.

²Department of Pollution Control Technologies, Technological Educational Institute of West Macedonia, 50100 Kila, Kozani, Greece.

Key words: Fly ash, bottom ash, lignite combustion, sintering, ceramics

ABSTRACT: The current study focuses on the investigation of sintering of rich-in-Ca fly ash and bottom ash, originated from a lignite combustion power plant in West Macedonia - Greece, for ceramics fabrication, an alternative application in order to recycle the high ash output in the country. For that purpose, various fly/bottom ash mixtures were prepared and simple powder processing techniques were applied. The incorporation of H₂O and CaO as fabrication additives was tested. After sintering at 1100°C, the microstructure obtained was investigated by XRD and SEM-EDX analyses. The materials developed showed acceptable microstructure. Porosity varies with the relative FA/BA composition and with the % content of fabrication additives, and therefore it can be tailored accordingly.

1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η διαχείριση των τεραστίων ποσοτήτων τέφρας που παράγονται ετησίως παραμένει ένα σημαντικό πρόβλημα σε πολλά μέρη του κόσμου, δεδομένου μάλιστα ότι η μεγάλη ειδική επιφάνεια των σωματιδίων ιπτάμενης τέφρας (IT) οδηγεί σε εμπλουτισμό τους με δυνητικά επικίνδυνες στοιχειακές προσμείξεις οι οποίες συμπυκνώνονται κυρίως στην επιφάνεια κατά τη διάρκεια ψύξης των καυσαερίων [Polic κ.α. 2005]. Ωστόσο, μόνον ένα μικρό ποσοστό ποσοτήτων IT οδηγείται σήμερα για ανακύκλωση στην τσιμεντοβιομηχανία, ενώ οι μεγαλύτερες ποσότητες καταλήγουν σε κάποια μορφή εναπόθεσης. Καθίσταται επομένως αναγκαία η ανάπτυξη εναλλακτικών εφαρμογών στην κατεύθυνση ανακύκλωσης των παραγομένων μεγάλων ποσοτήτων τέφρας ως χρήσιμου βιομηχανικού παραπροϊόντος και μη απόρριψης της ως αποβλήτου.

Πολλοί ερευνητές έχουν προσπαθήσει να αναπτύξουν ενδιαφέρουσες εφαρμογές σχετικά. Συγκεκριμένα, IT έχει υποστεί επεξεργασία για να δράσει ως συνθετικός ζεόλιθος για την αποκατάσταση εδαφών που έχουν ρυπανθεί με βαρέα μέταλλα [Moutsatsou κ.α. 2006]. IT σε μορφή συμπυκνωμάτων (pellets) έχει ήδη εξεταστεί με επιτυχία ως προσροφητικό μέσο χαμηλού κόστους για την απομάκρυνση ιόντων Cu και Cd από υδατικά διαλύματα [Papandreou κ.α. 2007]. Ακόμη, τα σωματίδια IT και υγρής τέφρας (YT) διαθέτουν ενδιαφέροντα τριβολογικά χαρακτηριστικά, και ως εκ τούτου έχει διερευνηθεί και η επίδρασή τους στην τριβολογική συμπεριφορά συνθέτων υλικών [Malhotra κ.α. 2002].

Η συμπύκνωση IT (pelletization) προς σχηματισμό ελαφροβαρών συσσωματωμάτων για ποικίλες χρήσεις, συμπεριλαμβανομένης της παραγωγής σκυροδέματος και γεωτεχνικών εφαρμογών, θα μπορούσε να αποτελέσει μια ακόμη διέξοδο στο πρόβλημα διαχείρισης της τέφρας [Arslan κ.α. 2006, Vlahovic κ.α. 2007, Baykal κ.α. 2000]. Γενικότερα, η χρησιμοποίηση της IT στον κατασκευαστικό τομέα αναμένεται να αυξηθεί. Μάλιστα, αρκετές ερευνητικές εργασίες εστιάζουν το ενδιαφέρον τους στην προσθήκη IT σε μείγματα πηλοχωμάτων, σε διάφορους συνδυασμούς και αναλογίες, για την παρασκευή παραδοσιακών οικοδομικών τούβλων και πλακιδίων, με ανεκτές αποκλίσεις από τις προδιαγραφές ή ακόμη και με βελτίωση των χαρακτηριστικών των τελικών προϊόντων, σε συνάρτηση με την εκάστοτε χρησιμοποιούμενη βασική πρώτη ύλη καθώς και το είδος της προστιθέμενης τέφρας [Spiliotis κ.α. 2007, Zimmer κ.α. 2007, Mishulovich κ.α. 2003, DCCA 2002, Fatih κ.α. 2001, Queralt κ.α. 1997, Berto 2007]. Άλλωστε, όλο και περισσότερα κεραμικά υλικά παρουσιάζονται στις μέρες μας στην αγορά από ποικίλες πρώτες ύλες και με χαρακτηριστικά και απόδοση που ξεπερνούν αρκετά τις συμβατικές χρήσεις. Η IT μπορεί να θεωρηθεί ελκυστική πρώτη ύλη για την κεραμική βιομηχανία, δεδομένου ότι η πυριτία και η αλουμίνα συμπεριλαμβάνονται μεταξύ των κυριοτέρων συστατικών της. Επίσης τα σφαιρικά σωματίδια και οι κρύσταλλοι μουλλίτη που περιέχει είναι ιδεώδη για τη δημιουργία κάποιας «διαπερατότητας» του κεραμικού ώστε να προωθείται η πληρέστερη όπτηση μέσα στον όγκο του. Ακόμη, IT μπορεί να επιλεγεί για να προσδώσει στο προϊόν ειδικά χρώματα ή άλλες ιδιότητες που δεν είναι δυνατόν να επιτευχθούν με τα κοινά πηλοχώματα [Hughes 1995]. Επιπροσθέτως, η IT είναι συνήθως λεπτομερής και ευκόλως διαθέσιμη, και κατά συνέπεια η χρήση της μειώνει τις απαιτήσεις των πρώτων σταδίων παραγωγής τούβλων από χώματα και επομένως και το κόστος παραγωγής. Ωστόσο, η ενσωμάτωση IT στο μείγμα των πρώτων υλών για την παραγωγή τούβλων σπάνια έχει υπερβεί ένα 30% του μείγματος [Lingling κ.α. 2005], κυρίως εξαιτίας ασυμβατότητας της τέφρας με τα χώματα κατά τα στάδια παραγωγής, ιδιαίτερα δε αναφορικά με μια μειωμένη πλαστικότητα μειγμάτων με υψηλά ποσοστά τέφρας, που οδηγεί σε δυσκολίες εξώθησης της πλαστικής μάζας για μορφοποίηση. Τα τελευταία χρόνια, διεξάγεται έρευνα για την ανάπτυξη κεραμικών χρησιμοποιώντας 100% ως πρώτη ύλη διάφορες τέφρες καύσης κάποιας μορφής άνθρακα, με ή χωρίς την ενσωμάτωση προσθέτων, τέτοιων όπως νερό, ενώσεις βόρακα, τάλκης, τσιμέντο, πυροφυλλίτης, άσβεστος, ίνες, και ακόμη και άλλες ανόργανες, οργανικές ή σύνθετες ύλες, και με διερεύνηση βελτιστοποίησης των παραμέτρων της παραγωγικής διαδικασίας [Adell κ.α.

2008, Erol κ.α. 2008, Kim κ.α. 2008, Zabielska-Adamska 2008, Chandra κ.α. 2008, Uwe κ.α. 2007, Chandra κ.α. 2005, Sear 2005, Liu κ.α. 2005, Kayali 2005, Ilıc κ.α. 2003, Benavidez κ.α. 2003, Yoo κ.α. 2003].

Η παρούσα ερευνητική εργασία εστιάζεται στην ανάπτυξη κεραμικών με χρήση ως πρώτης ύλης αποκλειστικά και μόνον IT και YT υψηλής % περιεκτικότητας σε Ca, παραπροϊόντων καύσης λιγνίτη ατμοηλεκτρικού σταθμού της Δυτικής Μακεδονίας. Τέτοιες IT υψηλού Ca, περιέχουσες κατ' ελάχιστο 50% από $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$, κατηγοριοποιούνται κατά ASTM ως IT κατηγορίας-C. Σημειωτέον ότι παρουσιάζουν ποζολανικές και υδραυλικές ιδιότητες χάρη στο υψηλό ποσοστό CaO το οποίο μπορεί να συνεισφέρει ως φυσικό συνδετικό και κατά την παρασκευή κεραμικών. Επισημαίνεται ότι, αν και ποσότητες IT της τάξης των 11,5 εκ. τόνων παράγονται ετησίως κατά την καύση λιγνίτη για ηλεκτροπαραγωγή στη χώρα, εκ των οποίων το 80% στις μονάδες της Δυτικής Μακεδονίας, μόνον ένα μικρό ποσοστό αξιοποιείται σε κάποιες χρήσεις [Tsimas κ.α. 2005, Papadakis 2000, Ftikos κ.α. 1985]. Πέραν της περιβαλλοντικής διάστασης, θα πρέπει να επισημανθούν και τα οικονομικά πλεονεκτήματα από το χαμηλό κόστος των εν λόγω βιομηχανικών παραπροϊόντων, ακόμη δε και κάποια πιθανή εξοικονόμηση ενέργειας κατά την όπτηση των μειγμάτων χάρη στην αξιοσημείωτη % περιεκτικότητα σε άκανστο άνθρακα. Στο πλαίσιο αυτό, εφαρμόστηκαν απλές τεχνικές επεξεργασίας κόνεων για την παρασκευή δοκιμών από ποικίλα μείγματα IT/YT, κατεβλήθη προσπάθεια βελτιστοποίησης των παραμέτρων της διαδικασίας και εξετάστηκε η μικροδομή των δοκιμών. Παράλληλα, διερευνήθηκε ο ρόλος της χρησιμοποίησης H_2O καθώς και επιπροσθέτου CaO στο τελικό αποτέλεσμα.

2 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ

2.1 Πρώτες ύλες

Η χημική ανάλυση των δειγμάτων IT και YT του λιγνιτικού ατμοηλεκτρικού σταθμού που χρησιμοποιήθηκαν ως πρώτες ύλες δίνεται στον ακόλουθο Πίνακα 1.

Πίνακας 1. Χημική ανάλυση των δειγμάτων ιπτάμενης τέφρας (IT) και υγρής τέφρας (YT)

Σύσταση (%)	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	SO_3	Na_2O	K_2O	Απώλεια Πύρωσης (%)
IT	30,16	14,93	5,10	34,99	2,69	6,28	1,01	0,40	3,95
YT	27,12	9,40	5,65	26,56*	2,68	3,13	0,89	2,97	19,45

* Ελεύθερο CaO: 5,87%

Αναφορικά με τη μορφολογία των σωματιδίων ιπτάμενης τέφρας, σημειώνεται ότι μερικά σωματίδια τέφρας λαμβάνουν μορφή κενόσφαιρας, που αποκτείται κατά τη στιγμιαία ψύξη των καυσαερίων κατά την επαφή τους με τον αέρα, και οφείλεται σε δυνάμεις επιφανειακής τάσης που ενεργούν στο τήγμα κατά την ψύξη για ελαχιστοποίηση της ελεύθερης επιφανειακής ενέργειας [Mollah κ.α. 1999]. Πάντως, ανευρίσκονται επίσης σωματίδια με πιο ακανόνιστο σχήμα. Γενικά, σύμφωνα με τα προαναφερθέντα χαρακτηριστικά, οι Ελληνικές τέφρες κρίνονται κατάλληλες ως πρώτες ύλες για την παρασκευή κεραμικών.

2.2 Παρασκευή δοκιμών τέφρας

Τα δείγματα τέφρας που ελήφθησαν αλέστηκαν και ετοιμάστηκε ευρείας συστάσεως σειρά μειγμάτων IT/YT, όπως φαίνεται και στον Πίνακα 2.

Πίνακας 2. Μείγματα ΙΤ/ΥΤ και συνδετικών υλικών

ΑΡΙΘΜΟΣ ΔΟΚΙΜΙΟΥ	ΣΥΣΤΑΣΗ
1-1	100% Ιπτάμενη τέφρα
1-2	100% Ιπτάμενη τέφρα που έχει υποστεί ξήρανση στους 105 °C
1-3	Ιπτάμενη τέφρα και νερό
1-4	Ιπτάμενη τέφρα με 3% CaO και 1% νερό
2-1	100% Υγρή τέφρα
2-2	100% Υγρή τέφρα που έχει υποστεί ξήρανση στους 105 °C
2-3	Ιπτάμενη τέφρα και 5% νερό
2-4	Υγρή τέφρα με 3% CaO και 1% νερό
3-1	Ιπτάμενη και υγρή τέφρα σε αναλογία 1/1
3-2	Ιπτάμενη και υγρή τέφρα σε αναλογία 1/1 που έχει υποστεί ξήρανση στους 105 °C
3-3	Ιπτάμενη τέφρα με 10% νερό
3-4	Ιπτάμενη και υγρή τέφρα σε αναλογία 1/1 με 3% CaO και 1% νερό
4-1	Ιπτάμενη και υγρή τέφρα σε αναλογία 1/2
4-2	Ιπτάμενη και υγρή τέφρα σε αναλογία 1/2 που έχει υποστεί ξήρανση στους 105 °C
4-3	Ιπτάμενη τέφρα με 30% νερό
4-4	Ιπτάμενη και υγρή τέφρα σε αναλογία 1/2 με 3% CaO και 1% νερό
5-1	Ιπτάμενη και υγρή τέφρα σε αναλογία 1/3
5-2	Ιπτάμενη και υγρή τέφρα σε αναλογία 1/3 που έχει υποστεί ξήρανση στους 105 °C
5-4	Ιπτάμενη και υγρή τέφρα σε αναλογία 1/3 με 3% CaO και 1% νερό
6-1	Ιπτάμενη και υγρή τέφρα σε αναλογία 2/1
6-2	Ιπτάμενη και υγρή τέφρα σε αναλογία 2/1 που έχει υποστεί ξήρανση στους 105 °C
6-3	Ιπτάμενη και υγρή τέφρα σε αναλογία 2/1 και νερό
6-4	Ιπτάμενη και υγρή τέφρα σε αναλογία 2/1 με 3% CaO και 1% νερό
7-1	Ιπτάμενη και υγρή τέφρα σε αναλογία 3/1
7-2	Ιπτάμενη και υγρή τέφρα σε αναλογία 3/1 που έχει υποστεί ξήρανση στους 105 °C
7-3	Ιπτάμενη και υγρή τέφρα σε αναλογία 3/1 και νερό
7-4	Ιπτάμενη και υγρή τέφρα σε αναλογία 3/1 με 3% CaO και 1% νερό
8-4	Ιπτάμενη τέφρα με 3% CaO και 10% νερό
9-4	Ιπτάμενη τέφρα με 5% CaO και 1,5% νερό
10-4	Ιπτάμενη τέφρα με 10% CaO και 3% νερό

Για την παρασκευή δοκιμών εφαρμόστηκαν απλές και οικονομικές τεχνικές επεξεργασίας κόνεων. Συγκεκριμένα, τα μείγματα συμπίεστηκαν εν ψυχρώ σε ανοξειδωτή μήτρα για σχηματισμό αρχικών κυλινδρικών δοκιμών διαμέτρου 1,3 cm μορφής δισκίου. Η πυκνότητα και η αντοχή των μορφωμάτων που ελήφθησαν αξιολογήθηκε και έγινε βελτιστοποίηση του εφαρμοζόμενου φορτίου συμπίεσης, δεδομένου ότι η μικροδομή του τελικού προϊόντος μετά την πυροσυσσωμάτωση επηρεάζεται έντονα από την ποιότητα του αρχικού συμπίεστου μορφώματος, και επομένως και από το εφαρμοζόμενο φορτίο [Panelli κ.α. 2001]. Σε σειρά μειγμάτων, διερευνήθηκε επίσης η χρήση H₂O και CaO ως προσθέτων για διερεύνηση κυρίως των δυνατοτήτων βελτίωσης του αποτελέσματος της συμπίεσης. Όλα τα αρχικά μορφώματα υποβλήθηκαν σε όπτηση στους 1100°C για 2h σε εργαστηριακό φούρνο για πυροσυσσωμάτωση, και τελικά σε βαθμιαία ψύξη έως τη θερμοκρασία δωματίου. Οι συνθήκες πυροσυσσωμάτωσης βελτιστοποιήθηκαν βάσει προκαταρκτικών πειραματικών δοκιμών.

Η μικροδομή που προέκυψε εξετάστηκε με περίθλαση ακτίνων X (XRD) (Siemens Diffractometer D-5000) καθώς και ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM) σε συνδυασμό με φασματοσκοπία διαχεόμενης ενέργειας (EDX) (Jeol JSM-6400). Εκτίμηση της αρχικής φαινόμενης πυκνότητας έγινε από τη μάζα και τον όγκο των μορφωμάτων, ενώ η φαινόμενη πυκνότητα μετά την πυροσυσσωμάτωση μετρήθηκε με τη μέθοδο του Αρχιμήδη. Η συρρίκνωση υπολογίστηκε από τη διαφορά που επήλθε στον όγκο των δοκιμών κατά την όπτηση.

3 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

Τα συμπιεστά μορφώματα που ελήφθησαν από αλεσμένη τέφρα διέθεταν επαρκή γενικά συμπύκνωση και αρχική αντοχή για τη διασφάλιση του ασφαλούς χειρισμού και της υποβολής τους στη συνέχεια σε όπτηση. Αντίθετα, σε προκαταρκτικές δοκιμές συμπίεσης μη αλεσμένων μειγμάτων ΙΤ/ΥΤ χωρίς χρήση προσθέτων βελτιωτικών της συμπίεσης, είχε διαπιστωθεί ένας μειωμένος βαθμός συμπύκνωσης, που πρέπει να συνδεθεί με τη μικρότερη ειδική επιφάνεια των τεφρών πριν την άλεση. Γενικότερα, η ενσωμάτωση H_2O και επιπροσθέτου CaO στα μείγματα τέφρας αποδείχτηκε θετική για μια αποτελεσματικότερη συμπίεση των σωματιδίων. Μετά την πυροσυσσωμάτωση, ελήφθησαν δοκίμια με αποδεκτή στις περισσότερες των περιπτώσεων σχετική πυκνότητα (Εικόνα 1).



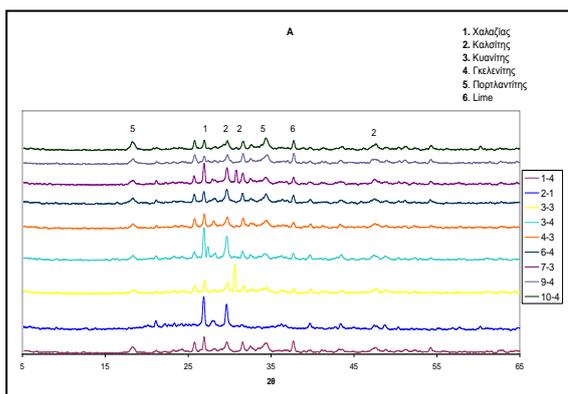
(α)



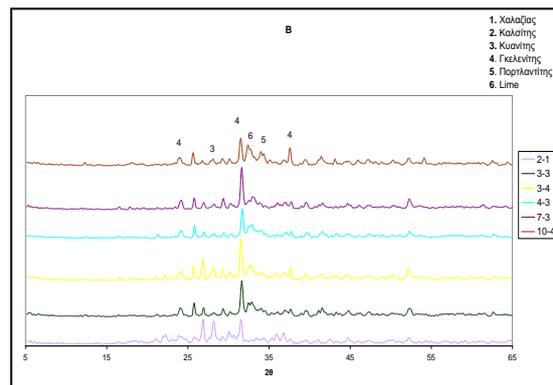
(β)

Εικόνα 1. Μακροφωτογραφίες πυροσυσσωματωμένων δοκιμίων τέφρας (διάμετρος=1,3 cm): (α) ΙΤ και (β) ΙΤ+3%κ.β.СаО+1%κ.β.Н₂О

Ο χαρακτηρισμός των φάσεων δοκιμίων αναφοράς (πριν την πυροσυσσωμάτωση) και αντιπροσωπευτικών πυροσυσσωματωμένων, καθώς και φωτογραφίες της μικροδομής τους παρουσιάζονται στις Εικόνες 2 και 3 αντίστοιχα. Στην Εικόνα 2, πυροσυσσωματωμένα δοκίμια ΙΤ/ΥΤ επιδεικνύουν μεγαλύτερη κρυσταλλικότητα, αλλά και δημιουργία σημαντικής ποσότητας γκελενίτη, η παρουσία του οποίου είναι γενικά ανεπιθύμητη καθόσον έχει μεγάλο συντελεστή θερμικής διαστολής και μπορεί να οδηγήσει σε ρωγμές. Σημειωτέον ότι γκελενίτης προκύπτει από αντιδράσεις ανθρακικών-πυριτικών-σπινελίων [Spiliotis κ.α. 2007].

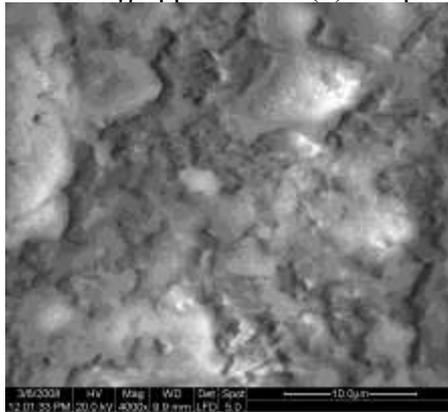


(α)

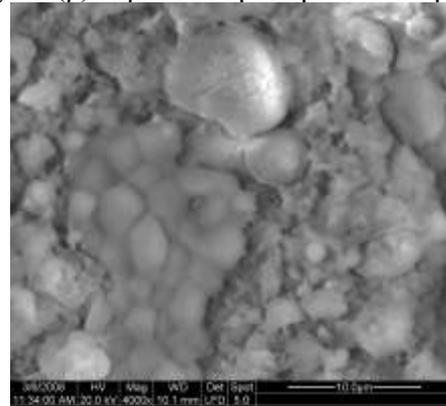


(β)

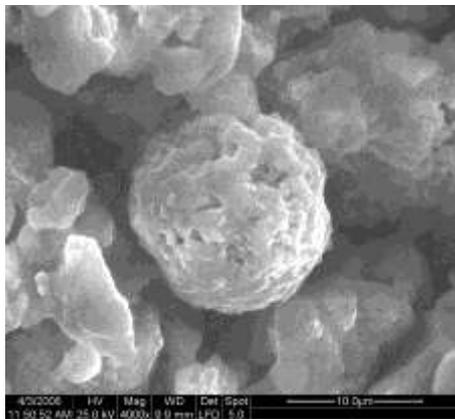
Εικόνα 2. Διαγράμματα XRD (α) δοκιμίων αναφοράς και (β) πυροσυσσωματωμένων δοκιμίων



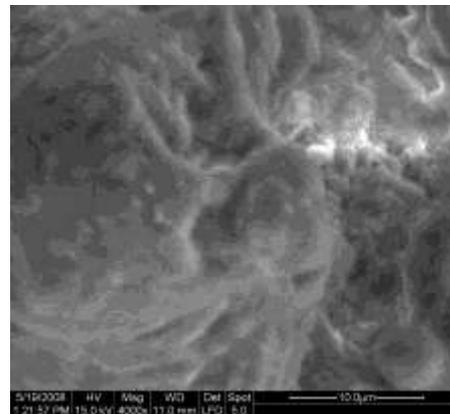
(α)



(β)



(γ)



(δ)

Εικόνα 3. Μικρογραφίες SEM πυροσυσσωματωμένων δοκιμίων: (α) IT/YT:1/1 + 3% H_2O + 1% CaO , (β) YT 100%, (γ) IT + 10% CaO + 3% H_2O και (δ) IT/YT:3/1 + 3% H_2O + 1% CaO

Στην Εικόνα 3, φαίνεται ο σχηματισμός χαρακτηριστικών «λαιμών» πυροσυσσωμάτωσης, η αντίδραση των κενοσφαιρών (άμορφο SiO_2) με $Ca(OH)_2$ (δοκίμια γ,δ), και ακόμη η ανάπτυξη κάποιας υαλώδους φάσης. Πράγματι, σε ετερογενή συστήματα όπως αυτά των τεφρών που εξετάστηκαν και περιέχουν μείγμα κρυσταλλικών και αμόρφων συστατικών, υπάρχουν σωματίδια με υψηλές και σωματίδια με χαμηλότερες θερμοκρασίες τήξης, που επομένως συμπεριφέρονται διαφορετικά κατά τη διάρκεια της πυροσυσσωμάτωσης. Κατά συνέπεια, στις θερμοκρασιακές συνθήκες που εφαρμόστηκαν, θα πρέπει να ληφθούν υπ' όψιν φαινόμενα τόσο κυρίως διάχυσης όσο και περιορισμένης έστω ιξώδους ροής λεπτής υγρής στοιβάδας, που λαμβάνουν χώρα μεταξύ σωματιδίων των τεφρών και τείνουν να τα διασυνδέσουν [Nowok κ.α. 1990]. Σημειώτεον ότι έμφαση στο ρόλο φαινομένων μεταφοράς εντός της διασωματιδιακής λεπτής υγρής φάσης επί της συμπεριφοράς της τέφρας κατά την πυροσυσσωμάτωση έχει ήδη δοθεί από άλλους ερευνητές [Mollah κ.α. 1999, Nowok κ.α. 1998].

Οι μικροφωτογραφίες SEM αποκαλύπτουν επίσης ένα διασυνδεδεμένο πορώδες στα πυροσυσσωματωμένα δοκίμια, το οποίο δεν έχει κάποιο ιδιαίτερο προσανατολισμό ή σχήμα και μεταβάλλεται με τη σχετική σύνθεση IT/YT, όπως επαληθεύτηκε και από τις μετρήσεις πυκνότητας που επέτρεψαν περαιτέρω εμβάθυνση στις διεργασίες συμπύκνωσης του υλικού. Το

πορώδες μπορεί, σε κάποιο βαθμό, να αποδοθεί στην απομάκρυνση του υπολειμματικού άνθρακα που κανονικά λαμβάνει χώρα στη θερμοκρασιακή περιοχή των 700-750°C σε κεραμικά από τέφρα [Mishulovich κ.α. 2003]. Παρόμοιος ή και καλύτερος ακόμη βαθμός συμπίκνωσης για δεδομένη σύνθεση ΙΤ/ΥΤ παρατηρήθηκε όταν 3%κ.β. CaO με την αντίστοιχη στοιχειομετρική ποσότητα H₂O (1%κ.β.) προστέθηκαν στα μείγματα τέφρας. Γενικά, τα πυροσυσσωματωμένα δοκίμια εμφανίζουν μια αποδεκτή μικροδομή κεραμικού. Επειδή δε το πορώδες μεταβάλλεται με τη σχετική σύνθεση ΙΤ/ΥΤ, όπως προαναφέρθηκε, είναι δυνατόν να προδιαγραφεί σε επιθυμητά επίπεδα, γεγονός το οποίο θα μπορούσε να έχει ενδιαφέρον για ειδικές εφαρμογές, καθότι οι πορώδεις μικροδομές παρέχουν πλεονεκτήματα αναφορικά με τη θερμομονωτική συμπεριφορά τους ως εναλλακτική λύση για την ελάττωση της ενεργειακής κατανάλωσης κτηρίων [Ren κ.α. 2007, Yildirim κ.α. 1996], καθώς και την αντοχή σε θερμική προσβολή χάρη σε μια βελτιωμένη ανοχή διαστολής και κάποια μείωση του μέτρου ελαστικότητας [Karayannis κ.α. 2007].

4 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Τα χημικά, κρυσταλλογραφικά, και μορφολογικά χαρακτηριστικά τεφρών υψηλού Ca από λιγνιτικές μονάδες ηλεκτροπαραγωγής της Δυτικής Μακεδονίας καθιστούν δυνατή τη χρήση τους ως πρώτων υλών στην ανάπτυξη κεραμικών. Πράγματι, με την εφαρμογή απλών και οικονομικών μεθόδων επεξεργασίας κόνεων παρασκευάστηκαν με επιτυχία από μείγματα ΙΤ και ΥΤ κεραμικά υλικά με αποδεκτή μικροδομή. Γενικά, η συμπίεση και η συμπίκνωση διευκολύνονται σε κάποιο βαθμό από την προσθήκη CaO and H₂O. Κατά την πυροσυσσωμάτωση, προωθείται ο σχηματισμός γκελενίτη και άλλων κρυσταλλικών φάσεων. Το πορώδες ποικίλει ανάλογα με τη σχετική σύνθεση ΙΤ/ΥΤ καθώς και με την % περιεκτικότητα σε H₂O και επιπρόσθετο CaO, και επομένως είναι δυνατόν να ρυθμιστεί καταλλήλως, το οποίο θα μπορούσε να είναι ενδιαφέρον για την ανάπτυξη θερμομονωτικής συμπεριφοράς και άλλες εφαρμογές πορωδών δομών.

5 ΑΝΑΦΟΡΕΣ

- Adell, V., Cheeseman, C.R., Doel, A., Beattie, A. & Boccaccini, A.R. 2008. Comparison of rapid and slow sintered pulverised fuel ash, *Fuel*, 87 (2): 187-195
- Arslan, H. & Baykal, G. 2006. Utilization of fly ash as engineering pellet aggregates, *Environ Geol*, 50: 761-770
- Baykal, G. & Döven, A.G. 2000. Utilization of fly ash by pelletization process; theory, application areas and research results, *Resources, Conservation and Recycling*, 30 (1): 59-77
- Benavidez, E., Grasselli, C. & Quaranta, N. 2003. Densification of ashes from a thermal power plant, *Ceram Int*, 29: 61-68
- Berto, Arnaldo Moreno, 2007. Ceramic tiles: Above and beyond traditional applications, *J Euro Ceram Soc*, 27 (2-3): 1607-1613
- Chandra, N., Sharma, P., Pashkov, G.L., Voskresenskaya, E.N., Amritphale, S.S. & Baghel, N.S. 2008. Coal fly ash utilization: Low temperature sintering of wall tiles, *Waste Management*, 28 (10): 1993-2002
- Chandra, N., Agnihotri, N., Bhasin, S. & Khan, A.F. 2005. Effect of addition of talc on the sintering characteristics of fly ash based ceramic tiles, *J Euro Ceram Soc*, 25: 81-88
- Erol, M., Küçükbayrak, S. & Ersoy-Meriçboyu, A. 2008. Characterization of sintered coal fly ashes, *Fuel*, 87 (7): 1334-134
- Fatih, T. & Umit, A. 2001. Utilization of fly ash in manufacturing of building bricks, *Proc. Int. Ash Utilization Symp.*, Lexington, Kentucky, USA
- Fired bricks from fly ash, 2002. Illinois State Geological Survey, DCCA
- Ftikos, C. & Tsimas, S. 1985. Investigation of the possible utilization of Greek fly ash, Technical Chamber of Greece, Athens
- Hughes, R.E., DeMaris, P.J., Dreher, G.B., Moore, D.M. & Rostam-Abadi, M. 1995-1996. Brick

manufacture with fly ash from Illinois coals, *ICCI Project: 95-1/3.1A-14*, Final technical report

Ilic, M., Cheeseman, C., Sollars, C. & Knight, J. 2003. Mineralogy and microstructure of sintered lignite coal fly ash, *Fuel*, 82: 331–336

Karayannis, V.G. & Moutsatsou, A.K. 2007. The contribution of waste in the construction of composite materials. *J Eur Ceram Soc* 27 (2-3): 843-849

Kayali, O. 2005. High performance bricks from fly ash, www.flyash.info

Kim, B. & Prezzi, M. 2008. Compaction characteristics and corrosivity of Indiana class-F fly and bottom ash mixtures, *Constr. Build. Mater.*, 22: 694-702

Lingling, X., Wei, G., Tao, W. & Nanru, Y. 2005. Study on fired bricks with replacing clay by fly ash in high volume ratio, *Constr Build Mater*, 19: 243–247

Liu, H. Burkett, W.J. & Haynes, K. 2005. Improving freezing and thawing properties of fly ash bricks, *Proc. World of Coal Ash (WOCA) Conf.*, Lexington, Kentucky, USA

Malhotra, V.M., Valimbe, P.S. & Wright, M.A. 2002. Effects of fly ash and bottom ash on the frictional behavior of composites, *Fuel*, 81 (2): 235-244

Mishulovich, A. & Evanko, J.L. 2003. Ceramic tiles from high-carbon fly ash, *Proc. Int. Ash Utilization Symp.*, Lexington, Kentucky, USA

Moutsatsou, A. & Protonotarios, V. 2006. Remediation of polluted soils by utilizing hydrothermally treated calcareous fly ashes, *China Particuology*, 4 (2): 65-69

Nowok, J.W., Hurley, J.P. & Benson, S.A. 1998. The role of physical factors in mass transport during sintering of coal ashes and deposit deformation near the temperature of glass transformation, *Fuel Processing Technology*, 56: 89-101

Nowok, J.W., Benson, S.A., Jones, M.L. & Kalmanovitch, D.P. 1990. Sintering behaviour and strength development in various coal ashes, 69: 1020-1028

Panelli, R. & Filho, F.A. 2001. A study of a new phenomenological compacting equation, *Powder Technology*, 114 (1-3): 255-261

Papadakis, V.G. 2000. Effect of fly ash on Portland cement systems - Part II. High-Calcium fly ash, *Cement and Concrete Research*, 30 (10): 1647-1654

Papandreou, A., Stournaras, C.J. & Pantias, D. 2007. Copper and cadmium adsorption on pellets made from fired coal fly ash, *J Hazard Mater*, 148: 538-547

Polic, P.S., Ilic, M.R. & Popovic, A.R. 2005. Environmental impact assessment of lignite fly ash and its utilization products as recycled hazardous wastes on surface and ground water quality, *Handb. Environ. Chem.*, Vol. 5, Part F, Vol. 2 : 61-110

Queralt, I., Querol, X., Lopez-Soler, A. & Plana, F. 1997. Use of coal fly ash for ceramics: a case study for a large Spanish power station, *Fuel*, 76: 787–791

Ren, X.-J., Zhang, X.-B., Meng, G.Y. & Liu, X.Q. 2007. Preparation and characterization of the porous ceramics from fly ash, *Journal of Coal Science and Engineering*, 13 (1): 95-98

Sear, L. 2005. Blocks made in UK - 100% utilization of bottom ash, *Proc. COBA Conf.*, UK Quality Ash Association

Spiliotis, X., Karayannis, V., Koukouzas, N., Kassidakis, D., Papanikolaou, D., Riga, A. & Papapolymerou, G. 2007. Physico-mechanical properties of clay bricks containing recycled lignite fly ash, *Proc. 10th Int. Conf. of the European Ceramic Society*, Berlin, Germany

Tsimas, S. & Moutsatsou-Tsima, A. 2005. High-Ca fly ash as the fourth constituent in concrete: problems, solutions and perspectives, *Cement and Concrete Composites*, 27 (2): 231-237

Τσίμας, Σ & Μουτσάτσου, Α. 2005. Διαχείριση ιπτάμενης τέφρας ΔΕΗ: Ουτοπία ή πραγματικότητα; Πρακτικά 1^{ου} Πανελληνίου Συνεδρίου ΕΒΠΠΑΡ για την Αξιοποίηση Βιομηχανικών Παραπροϊόντων στη Δόμηση, Θεσσαλονίκη

Uwe, E.A., Boccaccini, A.R., Cook, S.G. & Cheeseman, C.R. 2007. Effect of borate addition on the sintered properties of pulverised fuel ash, *Ceram Int*, 33: 993-999

Vlahovic, M., Martinovic, S, Boljanac, T. & Vidojkovic, V. 2007. Valorization of combustion ash for preparation of lightweight aggregate, *Proc. XII Balkan Mineral Processing Cong.*, Greece

Yildirim, M.S., Bicer, Y. & Yildiz, C. 1996. Utilization of fly ash and polypropylene wastes in the production of a new porous composite material, *Journal of Porous Materials*, 3: 189-191

Yoo, J.G. & Jo, Y.M. 2003. Finding the optimum binder for fly ash pelletization, *Fuel Processing Technology*, 81 (3): 173-186

Zabielska-Adamska, K. 2008. Laboratory compaction of fly ash and fly ash with cement additions, *J Hazard Mater*, 151 (2-3): 481-489

Zimmer, A. & Bergmann, C.P. 2007. Fly ash of mineral coal as ceramic tiles raw material, *Waste*

Management, 27 (1): 59-68

Η χρήση αγροτικών πλαστικών αποβλήτων (APW) ως εναλλακτικό καύσιμο στην τσιμεντοβιομηχανία

Σ.Κ. Αντίοχος¹, Δ. Μπριασούλης², Μ. Χισκάκης², Φ. Θεολόγος¹, Κ. Παπάδη³

¹TITAN A.E., Διεύθυνση Έρευνας και Ποιότητας, Καμάρι Βοιωτίας, 19200 Ελευσίνα, Ελλάδα

²Γεωπονικό Πανεπιστήμιο Αθηνών, Τμήμα Φυσικών Πόρων και Γεωργικής Μηχανικής, Ιερά Οδός 75, Τ.Κ. 11855, Αθήνα, Ελλάδα.

³Polyeco A.E., 16 χλμ ΕΟ Αθηνών-Κορίνθου, Ασπρόπυργος 19 300.

Λέξεις κλειδιά: Αγροτικά πλαστικά απόβλητα, Εναλλακτικά καύσιμα, Κλίβανος, Τσιμέντο, Προδιαγραφές.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ: Κάθε χρόνο μεγάλες ποσότητες αγροτικών πλαστικών που έχουν εξαντλήσει τον χρόνο ζωής τους απορρίπτονται, καίγονται ή θάβονται ανεξέλεγκτα στο περιβάλλον. Στα πλαίσια του Ευρωπαϊκού προγράμματος *LabelAgriWaste* έλαβε χώρα η πρώτη – μεγάλης κλίμακας – δοκιμή καύσης των APW ως εναλλακτικού καυσίμου στις εγκαταστάσεις της τσιμεντοβιομηχανίας TITAN στο Καμάρι. Μολονότι, το ποσοστό χρήσης APW στο μίγμα καυσίμου παρέμεινε σχετικά μικρό (5-15% επί του ASF), τα συμπεράσματα που προέκυψαν και σχετίζονται με (α) τις εγγενείς ιδιότητες του υλικού, (β) την επιρροή του στο παραγόμενο κλίνκερ και (γ) την γενικότερη δυνατότητα αξιοποίησης του στην βιομηχανία τσιμέντου αναλύονται στην εργασία. Επιπλέον, λίστα τεχνικών προδιαγραφών για την ελεγχόμενη χρήση των APW στην τσιμεντοβιομηχανία καθώς και η μεθοδολογία που χρησιμοποιήθηκε για την – κατά το δυνατόν – απλοποίηση τους αποτελούν βασικό κομμάτι της εργασίας.

Agricultural plastic waste (APW) as an alternative fuel for the cement industry

Σ.Κ. Antiohos¹, D. Briassoulis², M. Hiskakis², F. Theologos¹, C. Papadi³

¹Titan Cement SA, R&D and Quality Department, Kamari Viotia, 19200 Elefsina, Greece

²Department of Natural Resources and Agricultural Engineering, Agricultural University of Athens, Iera Odos 75, 11855, Athens, Greece

³Polyeco AE, 16th Km Athens-Corinth Nat. Road, Aspropyrgos, 19300, Greece

Keywords: *Agricultural plastic waste, Alternative fuel, Cement kiln, Cement, Specifications.*

ABSTRACT: Every year tons of end-of-life agricultural plastic waste (APW) are burnt or uncontrollably disposed to the environment. This paper presents the results of the first full scale pilot test - in the frame of *Labelagriwaste* project - for the energy recovery from APW in TITAN plant in Kamari. Although APW inclusion in the fuel mix was relatively small (5-15% of the ASF), the major findings that were derived and relate to the inherent properties of APW as well as its influence in the final product and the utilization potential in the cement industry are considerable. Further, a detailed list of technical specifications for the controlled use of APW in the cement industry along with the methodology adopted for simplifying them are also a critical part of this work.

1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Μολονότι η χρήση πλαστικών στην γεωργία δεν ξεπερνάει το 4% του συνόλου των πλαστικών που καταναλώνονται (EUPC, 2008), έχει διαπιστωθεί πως η χρήση αυτή είναι συγκεντρωμένη σε αγροτικές περιοχές. Το γεγονός αυτό ευνοεί και την συλλογή τους, αλλά επιπλέον – δεδομένου πως οι καλλιέργειες είναι σχετικά ομοιογενείς σε τοπικό επίπεδο – και την ομοιογένεια κάθε είδους πλαστικών αποβλήτων, είτε πρόκειται για φύλλα θερμοκηπίου και χαμηλών τούνελ είτε για φύλλα εδαφοκάλυψης. Δυστυχώς, η μόλυνση τους από χώμα, πέτρες, βλάστηση, παρασιτοκτόνα και άλλα οργανικά δυσχεραίνει την εφαρμογή ενός συστήματος διαχείρισης.

Τόσο σε Ευρωπαϊκό όσο και Εθνικό επίπεδο, δεν υπάρχει συγκεκριμένη νομοθεσία για τα APW, ενώ πρακτικές που εφαρμόζονται σε τοπικό επίπεδο δεν μπορούν να θεωρηθούν ομοιόμορφες για τις ευρύτερες περιοχές (Liantzas et al., 2007). Σε κάθε περίπτωση τα APW έχοντας χαρακτηριστεί στερεά απόβλητα δεν θα πρέπει να καίγονται ή θάβονται ανεξέλεγκτα. Στην πραγματικότητα ωστόσο, μεγάλες ποσότητες αγροτικών πλαστικών που έχουν εξαντλήσει τον χρόνο ζωής τους ακολουθούν ακριβώς αυτούς του δύο δρόμους. Το πρόγραμμα *LabelAgriWaste*¹ αποβλέπει στη δημιουργία ενός βιώσιμου σχεδίου για την περισυλλογή και αξιοποίηση των γεωργικών πλαστικών αποβλήτων, η οποία μπορεί να είναι είτε η ανακύκλωση είτε η καύση μετά από κατάλληλη επεξεργασία σε συγκεκριμένες μονάδες για παραγωγή ενέργειας. Στην εργασία παρουσιάζονται οι προδιαγραφές (specs) που πρέπει να τηρούν τα APW για ανάκτηση ενέργειας στην τσιμεντοβιομηχανία ως εναλλακτικό καύσιμο, όπως αυτές καθορίστηκαν από την ισχύουσα κατάσταση στον Ευρωπαϊκό χώρο, τις εγγενείς ιδιότητες των υλικών και τα αποτελέσματα πιλοτικής δοκιμής που αφορούσε στην μερική υποκατάσταση του βασικού καυσίμου από APW. Η τελευταία διεξήχθη στις εγκαταστάσεις της βιομηχανίας TITAN στο Καμάρι και είναι η πρώτη φορά που δοκιμή τέτοιας κλίμακας για ανάκτηση ενέργειας από το συγκεκριμένο ρεύμα αποβλήτων διεξάγεται στην Ελλάδα.

2 ΤΕΧΝΙΚΕΣ ΑΠΑΙΤΗΣΕΙΣ ΓΙΑ ΤΗΝ ΑΝΑΚΤΗΣΗ ΕΝΕΡΓΕΙΑΣ ΑΠΟ APW ΣΤΗΝ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΑ ΤΣΙΜΕΝΤΟΥ

2.1 Γενικές απαιτήσεις για χρήση εναλλακτικών καυσίμων στην τσιμεντοβιομηχανία

Μολονότι ο ρυθμός αξιοποίησης εναλλακτικών καυσίμων στην Ελληνική τσιμεντοβιομηχανία είναι ακόμη περιορισμένος (~5-10% επί του βασικού καυσίμου), οι απαιτήσεις που πρέπει να καλύπτονται – εν γένει – από αυτά καθορίζονται από τα ακόλουθα:

- Να παράγονται επαρκείς θερμίδες για την καύση
- Να είναι ομοιογενή προκειμένου να αποφευχθούν ενοχλήσεις στην λειτουργία του κλιβάνου
- Να είναι ασφαλή ως προς τον εξοπλισμό του κλιβάνου (να μην αφήνουν ανεπιθύμητες επικαθίσεις στον κλιβάνο)
- Να συντελούν στην δημιουργία φλόγας με χαρακτηριστικά ανάλογα με αυτά που δημιουργούνται από την χρήση συμβατικών καυσίμων (για αποφυγή φθορών στην θερμοδομή του κλιβάνου)
- Να μην οδηγούν στην παραγωγή επιζήμιων αέριων εκπομπών
- Να μην οδηγούν στην παραγωγή τέφρας με επιζήμια χαρακτηριστικά για το κλίνκερ (δεδομένου πως η τέφρα ενσωματώνεται στο κλίνκερ)

¹ Acknowledgement: The present work has been supported by the European ‘Labelling agricultural plastic waste for valorising the waste stream’, Collective research, LABELAGRIWASTE, Contract no. 516256-2.

- Να μην συνδυάζονται με προβλήματα τροφοδοσίας

Προκειμένου να εξασφαλιστεί η ικανοποίηση των παραπάνω συνθηκών, μια σειρά τεχνικών προδιαγραφών έχουν διαμορφωθεί ώστε ρεύματα αποβλήτων να μπορούν να θεωρηθούν κατάλληλα για χρήση ως εναλλακτικά καύσιμα. Ο Πίνακας 1 περιλαμβάνει τέτοιες προδιαγραφές από διαφορετικές βιομηχανίες τσιμέντου, όπου γίνεται σαφές πως οι προδιαγραφές ποικίλουν τόσο μεταξύ βιομηχανιών αλλά και χωρών προέλευσης.

Πίνακας 1. Προδιαγραφές εναλλακτικών καυσίμων που επηρεάζουν την παραγωγικότητα

	TITAN	Teutonia [3]	Italy [4]	Sweden*[4]	EURITS [4]
Θερμογόνος δύναμη (MJ/kg)	> 14	> 17 - 25	> 15	> 23.9-31.4	> 15
Υγρασία (wtg %)	< 15	<20	<25	<30/ <10	

* Για την Σουηδία υπάρχουν δύο ποιότητες αποβλήτων και δύο ομάδες προδιαγραφών

Ο Πίνακας 2 περιλαμβάνει αντίστοιχες προδιαγραφές θείου και χλωρίου, δεδομένου ότι αυτά είναι από τα κρίσιμα στοιχεία που μπορούν να απειλήσουν την εύρυθμη λειτουργία του κλιβάνου (δια της δημιουργίας αλάτων με αλκάλια που στερεοποιούνται στα τοιχώματα και αυξάνουν τα σταματήματα του κλιβάνου και το κόστος συντήρησης).

Πίνακας 2. Προδιαγραφές εναλλακτικών καυσίμων που επηρεάζουν την ακεραιότητα του κλιβάνου

	TITAN	Teutonia [3]	Italy [4]	Sweden [4]	EURITS [4]
S wgt% dry	< 3	< 1	< 0.6	< 0.5	< 0.4
Cl wgt% dry	< 0.5	< 0.8	< 0.9	< 1	< 0.5

Στον Πίνακα 3 συνοψίζονται οι προδιαγραφές των εναλλακτικών καυσίμων όσον αφορά τα ιδιαίτερος πτητικά βαρέα μέταλλα. Τα συγκεκριμένα επηρεάζουν τις εκπομπές, ενώ τα υπόλοιπα βαρέα μέταλλα πρωτίστως την ποιότητα του κλίνκερ δεδομένου πως είναι μέρος της τέφρας του καυσίμου και συνεπώς ενσωματώνονται σε αυτό.

Πίνακας 3. Προδιαγραφές πτητικών βαρέων μετάλλων σε εναλλακτικά καύσιμα

	TITAN	Teutonia [3]	German [3]		Italy [4]	Sweden [4]	EURITS[4]
			median	80%			
Hg (ppm)	< 2	< 1.2	< 0.6	< 1.2	< 7	<5	
Th (ppm)			< 1	< 2			
Cd (ppm)	< 30	< 9	< 4	< 9	< 7	<10 / <5	< 10

Προδιαγραφές που να σχετίζονται με το μέγεθος και σχήμα των σωματιδίων εξαρτώνται από την κατεργασία του κάθε είδους απόβλητου που προορίζεται ως εναλλακτικό καύσιμο. Τυπικά, κάθε ρεύμα κόβεται και αναμιγνύεται και σε περιπτώσεις που το απόβλητο δεν ικανοποιεί τις παραπάνω προδιαγραφές από μόνο του, θα πρέπει – όταν αναμιγνύεται – να τις ικανοποιεί προκειμένου να χρησιμοποιηθεί.

2.2 Γενικές απαιτήσεις για χρήση APW στην τσιμεντοβιομηχανία

Είναι προφανές πως οι προδιαγραφές που παρουσιάστηκαν είναι γενικές επειδή περιλαμβάνουν όλα τα είδη αποβλήτων που μπορούν να αποτελέσουν εναλλακτικό καύσιμο για την τσιμεντοβιομηχανία. Στην περίπτωση προδιαγραφών για τα APW θα πρέπει να ληφθούν εξαρχής υπόψη τα εγγενή τους χαρακτηριστικά, ώστε αν είναι εφικτό οι προδιαγραφές να καταστούν

απλούστερες στην χρήση τους. Για τον σκοπό αυτό δείγματα από αγροτικά πλαστικά απόβλητα που προέρχονται από θερμοκήπια, χαμηλά και μεσαία τούνελ, φύλλα εδαφοκάλυψης, φύλλα απολύμανσης εδάφους και ηλιοαπολύμανσης όπως επίσης και από σωλήνες άρδευσης συλλέχθηκαν από διάφορα μέρη της Ελλάδας και της Ευρώπης με σκοπό τον εργαστηριακό έλεγχο των ιδιοτήτων τους (βλέπε Πίνακα 4).

Πίνακας 4. Ανάλυση χρησιμοποιημένων APW ανά ποιότητα αποβλήτου

	Φύλλα Χαμηλών τούνελ	Φύλλα Θερμοκηπίου	Φύλλα εδαφοκάλυψης
ΘΔ (MJ/Kg)	42.08	42.73	33.29
Πτητικά wgt %	98	96	97
Τέφρα wgt %	2	0.45	3
Cl wgt %	0.24	0.011	0.026
S wgt %	---	-	0.01
Ti, ppm	<5	<10	<10
Cr, ppm	32	<5	<6
Ni, ppm	<15	<5	<6
Mn, ppm	80	<2	21
Cu, ppm	<20	7	12
Zn, ppm	34	57	15
Pb ppm	170	<10	<10
Cd ppm	<6	<7	<7
Hg ppb	7	23	21
V ppm	<150	-	-

Τα αποτελέσματα της έρευνας έδειξαν πως τα APW που συλλέχθηκαν σε διάφορες χώρες- μέλη της κοινοπραξίας, φαίνεται να ικανοποιούν τις προδιαγραφές που προαναφέρθηκαν. Συγκεκριμένα:

- Όλα τα APW εμφάνισαν ΘΔ σημαντικά μεγαλύτερη των προδιαγραφών για τα εναλλακτικά καύσιμα, με τιμές μεγαλύτερες των 8000 kcal/kg, ακόμη και στους τύπους με υψηλή μόλυνση από χώμα. Γενικά, η ΘΔ των APW θεωρείται μεγάλη αφού είναι παρόμοια του πετρελαίου και σχεδόν διπλάσια του άνθρακα που είναι από τα συνήθη συμβατικά καύσιμα.
- Τόσο το χλώριο όσο και το θείο των APW βρέθηκε κάτω από τα αντίστοιχα όρια των εναλλακτικών καυσίμων. Αμφότερα στοιχεία προέρχονται από την χρήση αγροχημικών που απορροφούνται στην μάζα του πλαστικού και λιγότερο από το ίδιο το πλαστικό.
- Τα APW – όπως όλα τα πλαστικά – διαθέτουν αρκετά πτητικά. Τα πτητικά αυτά είναι πιθανόν να προκαλέσουν προβλήματα στην τροφοδοσία του πλαστικού (από πιθανό λιώσιμο κατά την επαφή με τον καυστήρα) και την αποσταθεροποίηση της φλόγας (που θα επηρεάσει την συντήρηση του κλιβάνου). Ατυχώς αυτό είναι εγγενές χαρακτηριστικό του συγκεκριμένου ρεύματος.
- Τα βαρέα μέταλλα των δειγμάτων επίσης δεν δημιουργούν ανησυχία ως προς την ενδεχόμενη χρήση των APW. Αυτά μπορεί να είναι είτε εγγενή χαρακτηριστικά του πλαστικού, είτε να οφείλονται σε μόλυνση κατά την χρήση του.

Συμπερασματικά, η μόλυνση των APW, όχι μόνο υποβαθμίζει την ΘΔ αυτών (λόγω υγρασίας και χώματος), αλλά επιπλέον μπορεί να ευθύνεται και για την σημαντική παρουσία βαρέων μετάλλων (προερχόμενων από το χώμα). Στα πλαίσια του προγράμματος δεν αναπτύχθηκε ξεκάθαρη συσχέτιση μεταξύ χώματος και βαρέων μετάλλων, πιθανά λόγω της διαφορετικής σύστασης του

πρώτου, ωστόσο γίνεται εμφανές πως η βέλτιστη τακτική κατά την συλλογή και χειρισμό των APW θα πρέπει να αποσκοπεί στην απομάκρυνση του χώματος, αφού το τελευταίο μπορεί (εκτός από επιρροή των χαρακτηριστικών του καυσίμου) να προκαλέσει προβλήματα και σε μηχανικά μέρη της εγκατάστασης.

3 ΠΙΛΟΤΙΚΗ ΔΟΚΙΜΗ APW ΓΙΑ ΑΝΑΚΤΗΣΗ ΕΝΕΡΓΕΙΑΣ

Η πιλοτική δοκιμή πραγματοποιήθηκε με APW που συλλέχθηκαν στην περιοχή της Ηλείας, δεδομένου πως είναι η περιοχή με την πλειοψηφία χαμηλού πάχους φύλλων (εδαφοκάλυψης και χαμηλών τούνελ) που θεωρείται δύσκολο να ανακυκλωθούν. Το APW που συλλέχθηκε (~164 τον.) μεταφέρθηκε στις εγκαταστάσεις της Polyeco όπου και κατεργάστηκε με μηχανικό διαχωριστή (granulator) ο οποίος απαιτήθηκε να έχει ενσωματωμένο σύστημα ψύξης των λεπίδων προς αποφυγή λιωσίματος του πλαστικού κατά το κόψιμο. Κατά την διαδικασία αυτή, το APW απώλεσε μέρος της υγρασίας και του χώματος του. Στην συνέχεια το APW αναμίχθηκε με άλλο εναλλακτικό καύσιμο (σε ποσοστά 10% και 15% κ.β.) προκειμένου αν προκύψει το τελικό εναλλακτικό καύσιμο που θα αποτελούσε το αντικείμενο της πιλοτικής δοκιμής. Η τυπική ανάλυση του ASF με το APW (15%) παρουσιάζεται στον Πίνακα 5.

Πίνακας 5. Ανάλυση ASF που περιέχει 10% APW

		ASF με 10% APW
Υγρασία	%	13.55
Τέφρα, dry	%	17.65
Πτητικά, dry	%	67.64
GCV, dry	Kcal/Kg	4352
S, dry	%	0.87
Cl, dry	mg/Kg	1766
C, dry	%	45.75
H, dry	%	6.11
N, dry	%	2.13
Ποσοστό βιομάζας, dry	%	76.63

Η δοκιμή διεξήχθη σε διάστημα 26 ημερών στο εργοστάσιο Καμαρίου. Τις πρώτες 13 ημέρες, ASF με 10% APW τροφοδοτήθηκε, ενώ τις επόμενες 13, η ποσότητα του APW αυξήθηκε στο 15%. Η μέση τροφοδοσία ήταν 2 τον/ώρα. Δεν σημειώθηκε στάσεις λόγω τροφοδοσίας ή προβλήματα στον κλίβανο. Όπως διαπιστώνεται και από τα δεδομένα του Πίνακα 6, το κλίνκερ που παράχθηκε δεν εμφάνισε αλλαγές στην χημεία του, ενώ θα πρέπει να τονιστεί πως η ενσωμάτωση του APW στο καύσιμο δεν συνοδεύτηκε από μεταβολή στο σχήμα της φλόγας.

Πίνακας 6. Ανάλυση κλίνκερ με και χωρίς παρουσία APW

		Με 10% APW	Χωρίς APW
SiO₂	%	21.46	21.43
Al₂O₃	%	4.80	4.92
Fe₂O₃	%	4.14	4.01
CaO	%	64.74	64.72
MgO	%	3.76	3.81
Na₂O	%	0.54	0.54
SO₃	%	0.80	0.84
C₃S	%	59.91	59.33
C₂S	%	16.00	16.35
C₃A	%	5.73	6.26
C₄AF	%	12.59	12.20

Στο ίδιο διάστημα οι εκπομπές των αέριων ρύπων παρέμεινε σε φυσιολογικά επίπεδα. Σε μια συνολική προσέγγιση, το γεγονός πως κατά την διάρκεια της δοκιμής με APW, το θερμοκρασιακό προφίλ του κλιβάνου δεν άλλαξε, η ποιότητα του κλίνκερ παρέμεινε αναλλοίωτη και οι εκπομπές δεν αλλοιώθηκαν, πιστοποιούν την επιτυχία της δοκιμής των APW ως εναλλακτικό καύσιμο. Το γεγονός ωστόσο πως η συμμετοχή του APW στο μίγμα καυσίμων ήταν πολύ μικρή (~15%) την στιγμή που το ASF συμμετέχει κατά 8% περίπου στην συνολική θερμιδική συνεισφορά δεν επιτρέπει την εξαγωγή ασφαλών συμπερασμάτων για μια ενδεχόμενη αύξηση ενσωμάτωση APW στο μίγμα καυσίμων. Την στιγμή που γράφεται το παρόν, γίνονται προσπάθειες για μεγαλύτερη συλλογή APW και αυξημένη ένταξη τους (σε ποσοστά μεγαλύτερα του 25% του ASF) στο μίγμα καυσίμων ώστε να συλλεχθούν πιο χρήσιμα συμπεράσματα για την επιρροή του APW σε βασικές λειτουργικές και ποιοτικές παραμέτρους της παραγωγής.

4 ΠΡΟΤΕΙΝΟΜΕΝΕΣ ΠΡΟΔΙΑΓΡΑΦΕΣ ΓΙΑ APW ΠΟΥ ΠΡΟΟΡΙΖΟΝΤΑΙ ΓΙΑ ΑΝΑΚΤΗΣΗ ΕΝΕΡΓΕΙΑΣ ΣΤΗΝ ΤΣΙΜΕΝΤΟΒΙΟΜΗΧΑΝΙΑ

Με βάση τις υπάρχουσες προδιαγραφές που σχετίζονται με την αποδοχή και χρήση εναλλακτικών καυσίμων στην τσιμεντοβιομηχανία, τα εγγενή και μη χαρακτηριστικά των APW και τα αποτελέσματα της πιλοτικής δοκιμής που παρουσιάστηκε στη προηγούμενη ενότητα, αναπτύχθηκαν προδιαγραφές για την χρήση APW στην τσιμεντοβιομηχανία ως μέσο ανάκτησης ενέργειας. Επιλέχθηκε ο διαχωρισμός σε δύο κλάσεις APW (A, B²) προκειμένου να δημιουργηθούν κίνητρα για πιο αποτελεσματικό έλεγχο της ποιότητας των APW σε όλα τα στάδια δημιουργίας, συλλογής και μεταφοράς, αλλά επιπλέον και ελαχιστοποιηθεί η ποσότητα που παραμένει ανεκμετάλλευτη λόγω χαμηλής ποιότητας.

Σκοπός της εργασίας δεν είναι να παραθέσει λεπτομέρειες σε σχέση με την επιρροή του κάθε παράγοντα ξεχωριστά. Ενδεικτικά, οι βασικοί παράγοντες που διαμόρφωσαν τις προδιαγραφές του Πίνακα 7 είναι πως:

- Η ΘΔ του καυσίμου επηρεάζει σημαντικά την παραγωγή του κλιβάνου. Το χρώμα και η υγρασία επηρεάζουν την ΘΔ του εναλλακτικού καυσίμου.
- Το Cl και S συμμετέχουν στον σχηματισμό αλάτων με Na και K, τα οποία στερεοποιούνται στα τοιχώματα του κλιβάνου και προκαλούν καθυστερήσεις στην παραγωγή αυξάνοντας την συχνότητα της συντήρησης (Kaante et al. 2000, Lea 1998)
- Στην περίπτωση που η συγκέντρωση του S είναι μεγαλύτερη αυτής των Na και K, CaSO₄ σχηματίζεται που επηρεάζει σημαντικά την ποιότητα του κλίνκερ και του παραγόμενου τσιμέντου
- Ιδιαίτερος πτητικά μέταλλα (Ni, Hg, Th) μπορούν να επιβαρύνουν τις αέριες εκπομπές
- Μη πτητικά μέταλλα ενσωματώνονται σχεδόν εξ' ολοκλήρου στο κλίνκερ και επηρεάζουν την ποιότητα του τελευταίου (Lea 1998, Tokheim et al. 2001)

² Κλάση A, είναι η καλύτερης ποιότητας APW που μπορεί να εισαχθεί ολικά (χωρίς να προηγηθεί μερική ενσωμάτωση σε άλλο ASF) ως καύσιμο, χωρίς να επηρεάσει αρνητικά την λειτουργία του κλιβάνου, τις εκπομπές ή την παραγωγικότητα.

Κλάση B, είναι χαμηλότερης ποιότητας APW που μπορούν να προορίζονται για ανάκτηση ενέργειας στην τσιμεντοβιομηχανία, αφού όμως συγκεκριμένες απαιτήσεις – ανάλογα με τις ιδιαιτερότητες του κάθε εργοστασίου - ικανοποιούνται.

Πίνακας 7. Προδιαγραφές καταλληλότητας χρήσης APW που προορίζονται για ανάκτηση ενέργειας στην τσιμεντοβιομηχανία

Παράμετρος	Κλάση A (NP), Ενδεικτική Τιμή, mg/kg ³	Κλάση B (LP), Ενδεικτική Τιμή, mg/kg
Υγρασία, % b.w. dry	<15	15-25
Χώμα, % b.w. dry	<15	15-40
S%, b.w. dry	<0.3	0.3-3.0
Cl%, b.w. dry	<0.2	0.2-0.5
Sb	300	300
Ba	2000	2000
Cu	150	150
Sn	10(50) ⁴	10(50)
Zn	1500	1500
As	15	15
Be	5	5
Pb	200	200
Cr	100	100
Co	20	20
Ni	100	100
Se	5	5
Ag	5	5
V	100	100
Hg	0.3	0.3-1.0
Cd	2	2-10
Th	3	3-10

5 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Παρά το γεγονός πως η πρώτη επιλογή για την διάθεση των αγροτικών πλαστικών αποβλήτων παραμένει η ανακύκλωση, κάποια από τα χαρακτηριστικά τους (πάχος, βαθμός μόλυνσης, κτλ.) καθιστούν την ανάκτηση ενέργειας ως μια ελκυστική – και πιθανά οικονομικότερη – λύση αξιοποίησης. Προκειμένου να δημιουργηθεί ένα επιχειρηματικό σχέδιο γύρω από την εκμετάλλευση των APW, το έργο Labelagriwaste με την συμμετοχή Ευρωπαϊκών φορέων διερεύνησε ανάμεσα στα άλλα την δυνατότητα χρήσης τους στην τσιμεντοβιομηχανία προς ανάκτηση ενέργειας. Η εξέταση των κανονιστικών κειμένων σε Ευρωπαϊκό επίπεδο, των ποιοτικών χαρακτηριστικών των APW καθώς και τα αποτελέσματα πιλοτικής δοκιμής στο εργοστάσιο του TITAN στο Καμάρι, οδήγησαν στην ανάπτυξη συγκεκριμένων προδιαγραφών αποδοχής και χρήσης των εν λόγω αποβλήτων. Βασικοί παράγοντες που καθόρισαν τις τελευταίες ήταν: η ΘΔ, ο βαθμός μόλυνσης και η υγρασία των APW, η περιεκτικότητα τους σε Cl και S καθώς και σε πτητικά βαρέα μέταλλα.

Προέκυψαν δύο κλάσεις APW; η κλάση A, είναι η καλύτερης ποιότητας APW που μπορεί να εισαχθεί ολικά (χωρίς να προηγηθεί μερική ενσωμάτωση σε άλλο ASF) ως καύσιμο, χωρίς να επηρεάσει αρνητικά την λειτουργία του κλιβάνου, τις εκπομπές ή την παραγωγικότητα.

³ Οι τιμές ισχύουν για ΘΔ μεγαλύτερη των 25MJ/Kg

⁴ The value of 50 mg/Kg remains valid until an analytical method which reliably detects a threshold value of 10 mg/Kg becomes available

Αντίστοιχα, η κλάση Β, είναι χαμηλότερης ποιότητας APW που μπορούν να προορίζονται για ανάκτηση ενέργειας στην τσιμεντοβιομηχανία, αφού όμως συγκεκριμένες απαιτήσεις – ανάλογα με τις ιδιαιτερότητες του κάθε εργοστασίου - ικανοποιούνται. Άλλες παράμετροι, όπως το μέγεθος και η περιεκτικότητα τους σε τέφρα είναι σημαντικά μεγέθη, αλλά δεδομένου πως το εναλλακτικό καύσιμο συνήθως προ-κατεργάζεται (τεμαχισμός, ομογενοποίηση, κτλ.) και η τέφρα τους είναι ελάχιστη, θεωρείται βατό να ληφθούν οι διορθωτικές ενέργειες – αν χρειαστεί - προκειμένου να αποφευχθούν προβλήματα που σχετίζονται με την παραγωγή και ποιότητα του τσιμέντου. Σε κάθε περίπτωση εκτιμάται πως με τις προτεινόμενες προδιαγραφές, προκύπτει μια δεύτερη δυνατότητα ασφαλούς διάθεσης των APW και παράλληλα δημιουργείται έδαφος για την ανάπτυξη νέας αγοράς που θα προσδώσει επιπλέον αξία στο συγκεκριμένο ρεύμα αποβλήτου.

ΑΝΑΦΟΡΕΣ

1. EUPC, PLASTICS FOR AGRICULTURE, //www.plasticsconverters.eu/markets/agriculture
2. Liantzas K., Briassoulis D., Hiskakis M., ‘Comparative analysis of the European and Greek legislative framework for Agricultural Plastic Wastes (APW) and its implementation in Greece’, Proceedings of the First Conference on Environmental Management, Engineering, Planning and Economics (CEMEPE 2007), Skiathos island, Greece, June 24 to 28, 2007.
3. Teutonia, Hannover Deutschland, www.teutonia-zement.de
4. European Commission- Directorate General of Environment, refuse derived fuel, current practice and perspectives (B4-3040/2000/306517/MAR/E3) Final report, July 2003
5. Kääntee, U., Zevenhoven, R., Backman, R., Hupa, M. “The impact of alternative fuels on the cement manufacturing process” Proceedings of R'2000 Recovery-recycling-reintegration, Toronto, Canada, June 2000, pp. 1070-1075 (CD-ROM)
6. Hewlett, P. C. “Lea’s Chemistry of Cement and Concrete” Arnold, London, Great Britain, 1998, pp. 78-80
7. Lars-André Tokheim and Tor Gautestad, Ernst Petter Axelsen, Dag Bjerketvedt, ‘Energy recovery from wastes: Experience with solid alternative fuels combustion in a precalciner cement kiln’, 2001.

Εξέταση της δυνατότητας αξιοποίησης των αποβλήτων κοιτάσματος πορφυρίτη Χαλκιδικής στην τσιμεντοβιομηχανία

Γ. Μπατής, Π. Πανταζοπούλου

Τομέας Επιστήμης και Τεχνικής των Υλικών, Σχολή Χημικών Μηχανικών Ε.Μ.Π., Ηρώων Πολυτεχνείου 9, 157 73 Ζωγράφου Αθήνα

Λέξεις κλειδιά: πορφυριτικό κοίτασμα Χαλκιδικής, ποζολανικά τσιμέντα, θλιπτική αντοχή, διάβρωση σιδηροπλισμού, χλωριόντα

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η παρούσα εργασία ερευνά τη χρησιμοποίηση πορφυρίτη, παραπροϊόντος των μεταλλείων εξόρυξης χρυσού της τοποθεσίας «Σκουριές» στη Β.Α. Χαλκιδική, ως πρόσθετο για την παραγωγή σύνθετων τσιμέντων. Οπλισμένα κυλινδρικά δοκίμια με κονιάματα πορφυρίτη σε ποσοστά 10 - 25% κ.β. είτε εκτέθηκαν στον ατμοσφαιρικό αέρα είτε εμβαπτίστηκαν σε διάλυμα 3.5% κ.β. χλωριούχου νατρίου ή σε θαλασσινό νερό. Μετρήθηκαν η μεταβολή της θλιπτικής αντοχής και το βάθος ενανθράκωσης των κονιαμάτων, το δυναμικό διάβρωσης, η ταχύτητα διάβρωσης και η απώλεια μάζας των οπλισμών. Από τα μέχρι τώρα αποτελέσματα φαίνεται ότι ο πορφυρίτης είναι υλικό κατάλληλο για την παραγωγή ποζολανικών τσιμέντων, με ευεργετική επίδραση στη διάβρωση του οπλισμού στα προαναφερθέντα διαβρωτικά περιβάλλοντα.

Investigation of the possible exploitation of porfiritis waste in cement industry

G. Batis, P. Pantazopoulou

Department of Materials Science and Engineering, School of Chemical Engineering N.T.U.A., 9 Iroon Polytechniou str. 157 73 Athens

Keywords: Porfiritis, pozzolanic cements, compressive strength, corrosion, chlorides.

ABSTRACT

The possible exploitation of porfiritis, a natural waste product from the gold mines located in N.E. Chalkidiki Greece, as a supplementary cementing material, is investigated in the present work. Reinforced mortar specimens, where porfiritis replaced PC by 10-25% w/w were either exposed to atmospheric conditions or partially immersed in 3.5% w/w NaCl solution or in sea water. The experimental methods used were: measurements of the compressive strength and the carbonation depth of mortars, as well as corrosion potential, corrosion rate and mass loss of reinforcement. Based on the up-to-now results of this study, it is concluded that porfiritis is material suitable for the production of pozzolanic cements, having beneficial effect on reinforcement corrosion in the above corrosive environments.

1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Τα σύνθετα τσιμέντα είναι πλέον ευρύτερα διαδεδομένα, αφενός μεν χάρη στη θετική συμβολή τους σε πολλές από τις ιδιότητες του σκυροδέματος, αφετέρου δε εξαιτίας του γεγονότος ότι πολλά από τα χρησιμοποιούμενα υλικά αποτελούν προϊόντα άλλων βιομηχανικών διαδικασιών, τα οποία αλλιώς θα δημιουργούσαν περιβαλλοντικά προβλήματα με την απόρριψή τους (Manso & Συνεργάτες 2006, Fajardo και Συνεργάτες 2009). Με τη χρήση σύνθετων τσιμέντων καλύπτονται ανάγκες όπως χαρακτηριστικά η οικονομία υλικού και η αξιοποίηση πρόσθετων υλικών, η εξοικονόμηση ενέργειας, η μείωση των περιβαλλοντικών επιπτώσεων και η αύξηση της δυναμικότητας της τσιμεντοβιομηχανίας (Basheer & Συνεργάτες 2002, Mehta & Monteiro 2005). Τα σύνθετα τσιμέντα εμφανίζουν επιπλέον σημαντικά τεχνικά πλεονεκτήματα συγκρινόμενα με το αμιγές τσιμέντο Portland, όσον αναφορά στην ανθεκτικότητα τους σε ποικίλα διαβρωτικά περιβάλλοντα (Kouloumbi & Batis 1992).

Σε προηγούμενες εργασίες (Πανταζοπούλου και Συνεργάτες 2006, Μπατής και Συνεργάτες 2008) μελετήθηκε η δυνατότητα χρησιμοποίησης πορφυρίτη, προερχόμενου από τα μεταλλεία εξόρυξης χρυσού της τοποθεσίας «Σκουριές» στη Β.Α. Χαλκιδική, ως πρόσθετο στο τσιμέντο. Ο λειοτριβημένος πορφυρίτης, περιέχει οξείδια του ασβεστίου, πυριτίου, σιδήρου και αργιλίου. Αρχικά διενεργήθηκε ο απαραίτητος βάσει του EN 450-1 έλεγχος για την ενεργότητα του πορφυρίτη (προσδιορισμός ενεργού πυριτίου), και η τιμή της ενεργότητας βρέθηκε 25.5, γεγονός που επέτρεπε την περαιτέρω συνέχιση της μελέτης.

Στην παρούσα εργασία συνεχίζεται η έρευνα και εξετάζεται η δυνατότητα προσδιορισμού βέλτιστου εύρους αναλογιών πορφυρίτη ως πρόσθετο στο τσιμέντο. Παρασκευάστηκαν τσιμεντοκονιάματα όπου ο πορφυρίτης αντικαθιστούσε 10 - 25% κ.β. του τσιμέντου. Οπλισμένα κυλινδρικά δοκίμια με τα σύνθετα τσιμέντα καθώς και με τσιμέντο αναφοράς εκτέθηκαν σε: περιβάλλον ατμοσφαιρικού αέρα, περιβάλλον μερικής εμβάπτισης σε διάλυμα 3.5% κ.β. NaCl και θαλάσσιο περιβάλλον. Σε αυτά τα δοκίμια μετρήθηκαν η μεταβολή της θλιπτικής αντοχής, το βάθος ενανθράκωσης, το δυναμικό διάβρωσης, η ταχύτητα διάβρωσης μέσω γραμμικής πόλωσης και η απώλεια μάζας των σιδηροπλισμών.

2 ΥΛΙΚΑ – ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ

Ο προσδιορισμός της θλιπτικής αντοχής έγινε σε κυβικά δοκίμια σκυροδέματος ακμής 15cm (βάσει του EN 196-1) σε ηλικίες 7 και 28 ημερών. Για την κατασκευή όλων των δοκιμίων χρησιμοποιήθηκαν τσιμέντο Portland (OPC) τύπου CEM I 42.5N, άμμος περιοχής Ξάνθης και νερό δικτύου ΕΜΠ με αναλογίες 1:3:0.5 σύμφωνα με τον κανονισμό DIN 1164. Στα σύνθετα δοκίμια το CEM I αντικαταστάθηκε από πορφυρίτη σε ποσοστό 10, 20 και 25% κ.β. τσιμέντου (τύπος τσιμεντοκονιάματος CEM II/A-S κατά EN 197-1). Η χημική σύσταση του τσιμέντου Portland και του πορφυρίτη Χαλκιδικής δίνεται στον Πίνακα 1. Η λεπτότητα του πορφυρίτη ήταν της τάξης του τσιμέντου Portland.

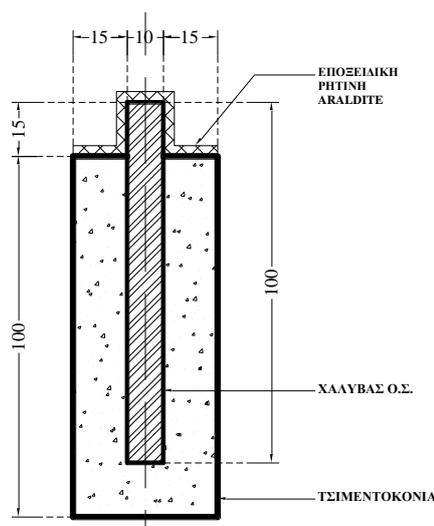
Πίνακας 1. Χημική σύσταση τσιμέντου Portland και πορφυρίτη Χαλκιδικής

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	SO ₃	CaO _(f)	LOI
CEM I	20.67	4.99	3.18	63.60	2.73	0.37	0.29	2.41	2.41	2.52
ΠΟΡΦΥΡΙΤΗΣ	34.34	10.37	2.44	41.30	6.90	0.32	0.38	0.12	-	0.09

Στα κυλινδρικά δοκίμια τσιμεντοκονιάματος τοποθετήθηκε αξονικά χαλύβδινη ράβδος (Σχ. 1) τύπου Tempcore S500s, διαμέτρου 10mm και ύψους 10cm, με την ακόλουθη χημική σύσταση (C:0.18%, Mn:0.99%, S:0.047%, P:0.023%, Si:0.15%, Ni:0.09%, Cr:0.09%, Cu:0.21%, V:0.02%, Mo:0.021%). Η μορφή και οι διαστάσεις των δοκιμίων δίνονται στο Σχήμα 1. Οι κατηγορίες δοκιμίων και η σύστασή τους κ.β. δίνονται στον Πίνακα 2.

Πίνακας 2. Κατηγορίες δοκιμίων – Σύσταση (κ.β.)

Κατηγορία	OPC	Πορφυρίτης	Άμμος	Νερό
PX0	1.00	-	3.00	0.50
PX10	0.90	0.10	3.00	0.50
PX20	0.80	0.20	3.00	0.50
PX25	0.75	0.25	3.00	0.50



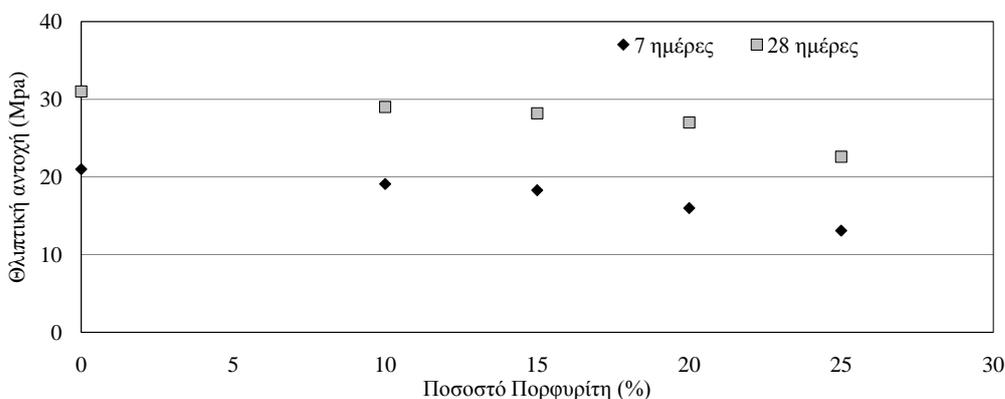
Σχήμα 1. Μορφή και διαστάσεις (σε mm) κυλινδρικών δοκιμίων

Τα κυλινδρικά δοκίμια οπλισμένου τσιμεντοκονιάματος μετά την παρασκευή τους εκτέθηκαν σε: περιβάλλον ατμοσφαιρικού αέρα (Πολυτεχνειούπολη Ζωγράφου), περιβάλλον μερικής εμβάπτισης σε διάλυμα 3.5% κ.β. NaCl (2 cm από τη βάση των δοκιμίων) για 6 μήνες και 3) θαλάσσιο περιβάλλον για 9 μήνες. Η θέση εμβάπτισης των δοκιμίων είναι η ευρύτερη περιοχή της ναυπηγοεπισκευαστικής ζώνης Σκαρामαγκά Αττικής, περιοχή με ιδιαίτερα μολυσμένη θάλασσα με (κυρίως) πετρελαιώδη κατάλοιπα). Το βάθος είναι περίπου 1.5 m στο σημείο αυτό που είναι λιμενοβραχίονας, είναι καλά φυλασσόμενος από ανέμους και ο πυθμένας είναι λασπώδης. Παρά την μόλυνση του θαλασσινού νερού, στην επιφάνεια των δοκιμίων αναπτύσσονται μικροοργανισμοί.

Η εκτίμηση της ανθεκτικότητας των δοκιμίων έναντι της διάβρωσης πραγματοποιήθηκε με μετρήσεις του βάθους ενανθράκωσης (κατά RILEM CPC-18) για τον προσδιορισμό της ανθεκτικότητας των υπό εξέταση τσιμεντοκονιαμάτων σε διοξείδιο του άνθρακα και με μετρήσεις απώλειας μάζας του σιδηροπλισμού (κατά ISO/DIS 8407.3) προκειμένου να εκτιμηθεί ο ρυθμός διάβρωσης του οπλισμού στο σκυρόδεμα. Στην περίπτωση των δοκιμίων που εκτέθηκαν σε περιβάλλον χλωριόντων χρησιμοποιήθηκαν περαιτέρω ηλεκτροχημικές μετρήσεις του δυναμικού διάβρωσης ως προς ηλεκτρόδιο αναφοράς κορεσμένου καλομέλανα SCE (κατά ASTM C876-87), καθώς και μετρήσεις γραμμικής πόλωσης (Linear Polarization) μέσω της χάραξης ποτενσιοδυναμικών καμπυλών πόλωσης (Kouloumbi & Batis 1992).

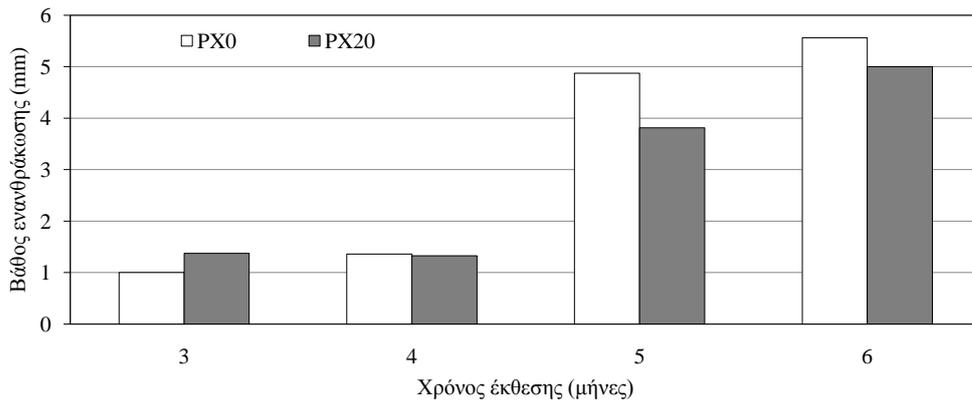
3 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ - ΣΥΖΗΤΗΣΗ

Η θλιπτική αντοχή δοκιμίων αναφοράς και δοκιμίων με προσθήκη πορφυρίτη ελέγχθηκε για ποσοστά από 10 έως 25% κ.β. σε ηλικίες 7 και 28 ημερών. Από τη μελέτη του σχήματος 2 προκύπτει ότι η θλιπτική αντοχή των δοκιμίων πορφυρίτη είναι μικρότερη από αυτή των δοκιμίων αναφοράς και μάλιστα αύξηση του ποσοστού του προσθέτου προκαλεί αντίστοιχα μείωση των αντοχών. Από τη σύγκριση των τιμών της θλιπτικής αντοχής στις δύο ηλικίες προκύπτει για όλα τα δοκίμια αύξηση της αντοχής από τις 7 στις 28 ημέρες κατά περίπου 30%. Η προσθήκη πορφυρίτη σε όλες τις αναλογίες οδηγεί σε ανεκτή μείωση της θλιπτικής αντοχής των 28 ημερών σε ποσοστό από 6% έως 27%. Το γεγονός αυτό ήταν σε μεγάλο βαθμό αναμενόμενο, τόσο για το συγκεκριμένο πορφυρίτη, όσο και τα περισσότερα από τα ποζολανικά υλικά που χρησιμοποιούνται ως πρόσθετα στην παραγωγή σύνθετων τσιμέντων. Για τα σκυροδέματα με σύνθετα τσιμέντα παρατηρείται εντούτοις αυξημένη αντοχή σε μεγαλύτερες ηλικίες. Οι λόγοι καθυστέρησης της ανάπτυξης αντοχών στα σύνθετα τσιμέντα με σκωρίες έχουν εκτενώς περιγραφεί στη βιβλιογραφία (Neville 1996, Μπατής 1997). Η διαφορά όμως που παρατηρείται στη θλιπτική αντοχή μεταξύ δοκιμίων με τσιμέντο Portland και ποζολανικών τσιμέντων μειώνεται μετά τους 3 πρώτους μήνες και εξαλείφεται πλήρως σε ηλικία 12 περίπου μηνών.



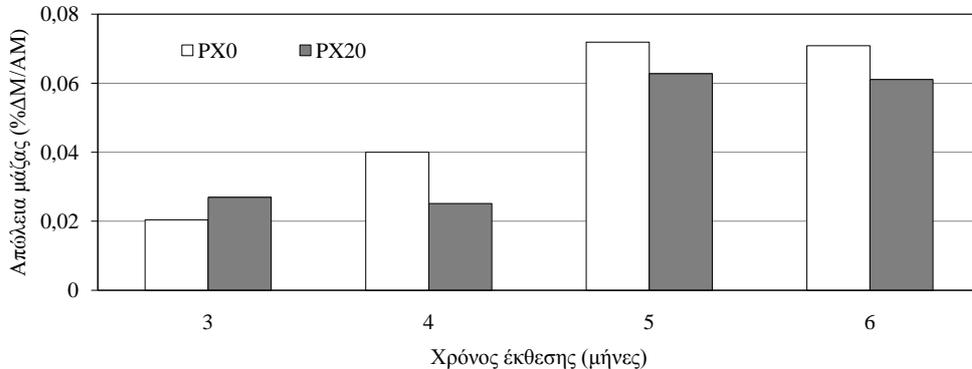
Σχήμα 2. Θλιπτική αντοχή δοκιμίων αναφοράς και πορφυρίτη στις 7 και 28 ημέρες

Η ανθεκτικότητα των δοκιμίων σε περιβάλλον έκθεσης ατμοσφαιρικού αέρα ελέγχθηκε με τον προσδιορισμό του βάθους ενανθράκωσης των δοκιμίων και με μετρήσεις της απώλειας μάζας των οπλισμών. Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν σε δοκίμια αναφοράς και δοκίμια πορφυρίτη 20% κ.β. για περίοδο έκθεσης 3, 4, 5 και 6 μηνών. Οι μέσοι όροι των αποτελεσμάτων του μέσου βάθους ενανθράκωσης ανά κατηγορία δοκιμίων δίνονται υπό μορφή διαγράμματος στο Σχήμα 3. Παρατηρείται ότι το βάθος ενανθράκωσης των δοκιμίων αναφοράς ήταν αισθητά μεγαλύτερο για διάρκεια παραμονής 5 και 6 μηνών σε ατμοσφαιρικές συνθήκες, σε όλες τις περιπτώσεις όμως το μέτωπο της ενανθράκωσης δεν έχει εισχωρήσει ως τον οπλισμό. Επομένως, ο οπλισμός των δοκιμίων βρισκόμενος ακόμα σε αλκαλικό περιβάλλον δεν έχει αποπαθητικοποιηθεί. Εξαιτίας της μικρής ταχύτητας της ποζολανικής αντίδρασης η μείωση των πόρων του κονιάματος δεν είναι μεγάλη σε μικρούς χρόνους έκθεσης. Επομένως το μετρούμενο βάθος ενανθράκωσης σε πρώιμες ηλικίες είναι αυξημένο σε σχέση με το αμιγές τσιμέντο Portland. Αφ' ετέρου η χαμηλή διαπερατότητα ενός καλά συντηρημένου σκυροδέματος με πορφυρίτη αποτρέπει την περαιτέρω αύξηση του βάθους ενανθράκωσης. Συμπερασματικά, η προσθήκη πορφυρίτη σε ποσοστό 20% ευνοεί την ανθεκτικότητα έναντι ενανθράκωσης μέσω της μείωσης του πορώδους.



Σχήμα 3. Μέσο βάθος ενανθράκωσης των δοκιμίων αναφοράς και πορφυρίτη συναρτήσει του χρόνου έκθεσης στον ατμοσφαιρικό αέρα.

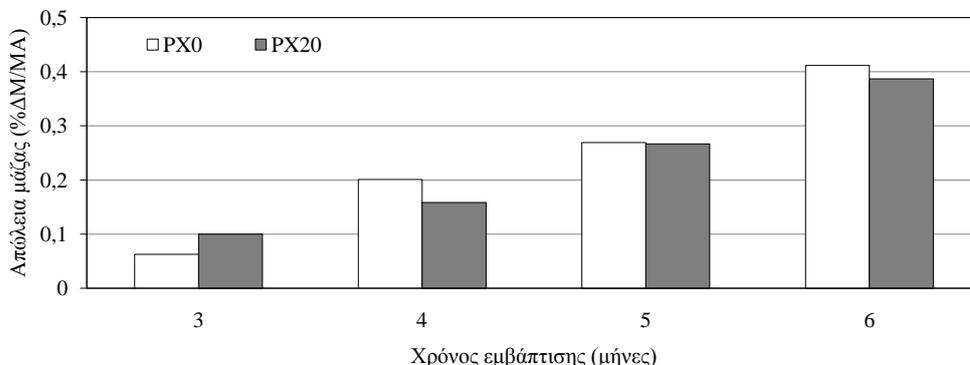
Στο σχήμα 4 παρουσιάζεται η απώλεια μάζας των οπλισμών μετά από 6 μήνες έκθεση στον ατμοσφαιρικό αέρα, εκφρασμένη ως ποσοστό % της διαφοράς μάζας ως προς την αρχική μάζα. Από το σχήμα αυτό προκύπτει ότι η διάβρωση των σιδηροπλισμών των δοκιμίων αναφοράς είναι μεγαλύτερη για περίοδο έκθεσης 4, 5 και 6 μηνών. Για περίοδο παραμονής 3 μηνών εντούτοις οι οπλισμοί των δοκιμίων πορφυρίτη εμφανίζονται πιο διαβρωμένοι. Το γεγονός αυτό μπορεί να αποδοθεί στην αυξημένη αρχικά διαπερατότητα των δοκιμίων πορφυρίτη, η οποία μειώνεται όσο ο χρόνος έκθεσης αυξάνει με την εξέλιξη της ποζολανικής αντίδρασης (Neville 1996, Bakharev και Συνεργάτες 2001).



Σχήμα 4. Απώλεια μάζας των δοκιμίων αναφοράς και πορφυρίτη συναρτήσει του χρόνου έκθεσης στον ατμοσφαιρικό αέρα.

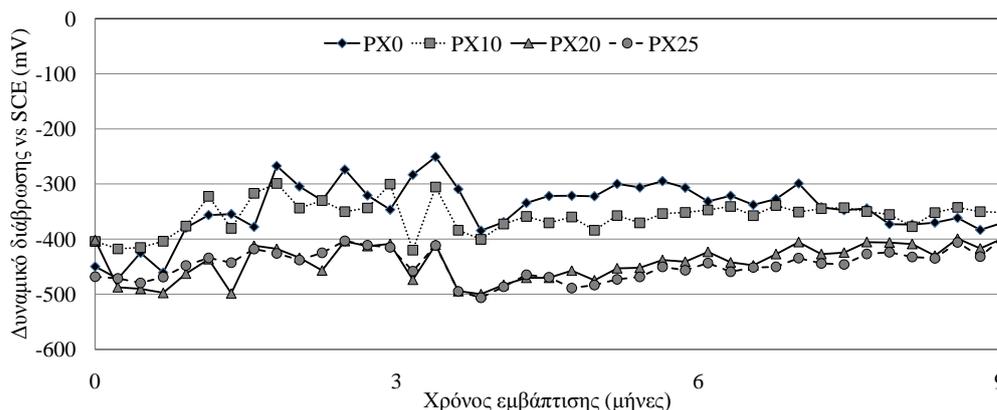
Στο επόμενο σχήμα 5 παρουσιάζονται οι μέσοι όροι των αποτελεσμάτων απώλειας μάζας των οπλισμών των δοκιμίων μερικής εμφάνισης στο διάλυμα NaCl 3.5% κ.β. για περίοδο έκθεσης 3, 4, 5 και 6 μηνών. Από το παραπάνω διάγραμμα παρατηρείται αύξηση της διάβρωσης των σιδηροπλισμών όσο αυξάνεται ο χρόνος παραμονής στο διαβρωτικό περιβάλλον. Η διάβρωση των σιδηροπλισμών (εντός των δοκιμίων) είναι μεγαλύτερη για την κατηγορία των δοκιμίων αναφοράς στις ηλικίες των 4, 5 και 6 μηνών. Το γεγονός αυτό μπορεί να αποδοθεί τόσο στο μικρότερο

πορώδες του ενυδατούμενου τσιμεντοπολτού (η ταχύτητα της ποζολανικής δράσης είναι μεγαλύτερη σε υγρό περιβάλλον), όσο και στην αυξημένη ικανότητα των σύνθετων τσιμέντων να δεσμεύουν τα χλωριόντα στα προϊόντα της ενυδάτωσής τους (Μπατής 1997, Neville 1996).



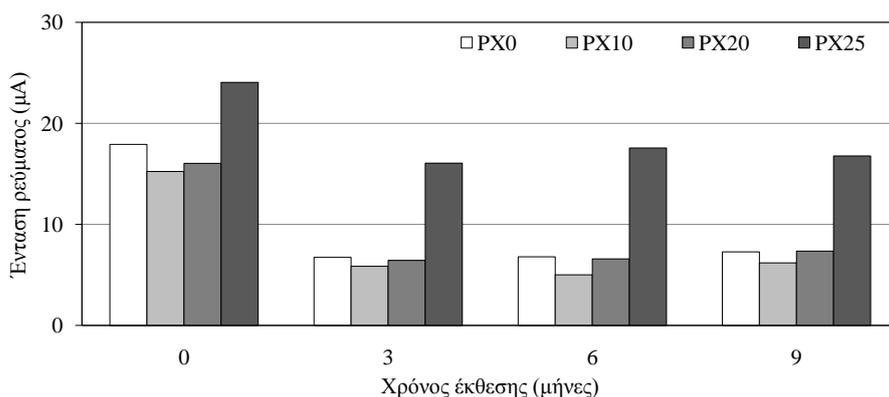
Σχήμα 5. Απώλεια μάζας των δοκιμίων αναφοράς και πορφυρίτη συναρτήσει του χρόνου μερικής εμφύπτισης στο διάλυμα NaCl 3.5% κ.β.

Στο Σχήμα 6 παρουσιάζονται τα δυναμικά διάβρωσης οπλισμένων δοκιμίων κονιαμάτων μετά από 9 μήνες εμφύπτισης στο θαλάσσιο διαβρωτικό περιβάλλον. Είναι φανερό ότι η διαφορά με το προηγούμενο περιβάλλον 3.5 % NaCl είναι η προκαλούμενη ρύπανση των δοκιμίων από τους οργανισμούς της θάλασσας. Η μέτρηση του δυναμικού διάβρωσης παρέχει ενδείξεις ως προς την θερμοδυναμική πορεία της διάβρωσης και όχι ως προς το ρυθμό διάβρωσης και έχει σκοπό να προσδιορίσει την κατάσταση των οπλισμών και την πιθανότητα διάβρωσης του χάλυβα στο δεδομένο διαβρωτικό περιβάλλον (Broomfield & Συνεργάτες 2002). Με βάση το σχήμα αυτό παρατηρείται προστατευτική επίδραση του πορφυρίτη έναντι της επίδρασης του θαλασσινού νερού σε ποσοστό 10% κ.β.. Τα ποσοστά 20 και 25% κ.β. δίνουν ηλεκτραρνητικότερες τιμές δυναμικών κατά περίπου 100 mV, χωρίς όμως αυτό να σημαίνει αναγκαστικά μεγαλύτερη διάβρωση.



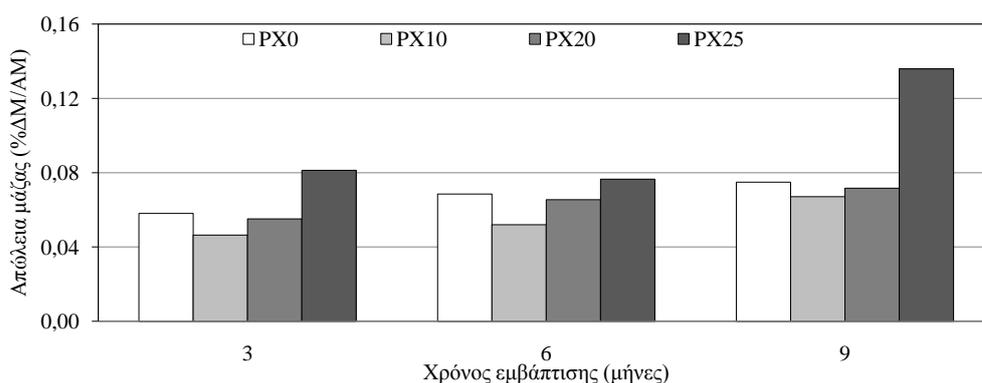
Σχήμα 6. Δυναμικά διάβρωσης ως προς χρόνο έκθεσης σε θαλασσινό νερό όλων των κατηγοριών οπλισμένων δοκιμίων

Η επίδραση του ποσοστού πορφυρίτη στην προστασία του οπλισμού των δοκιμών από τη διάβρωση εκτιμήθηκε και με προσδιορισμό της ταχύτητας διάβρωσης μέσω χάραξης των ποτενσιοδυναμικών καμπυλών πόλωσης (Σχ.7). Παρατηρείται ότι σε όλες τις περιπτώσεις το ρεύμα διάβρωσης είναι μικρότερο σε όλους τους χρόνους έκθεσης από αυτό στην έναρξη μέτρησης του χρόνου. Αυτό θα μπορούσε να οφείλεται στη μείωση των επιφανειακών πόρων του κονιάματος εξαιτίας της παρουσίας των θαλάσσιων μικροοργανισμών. Η προσθήκη πορφυρίτη σε ποσοστό 10% έχει προστατευτική επίδραση, σε αντίθεση με το ποσοστό 25% κ.β., όπου οι τιμές έντασης ρεύματος είναι μεγαλύτερες αυτών των δοκιμών αναφοράς. Η ποσότητα πορφυρίτη 20% δίνει τους ίδιους ρυθμούς διάβρωσης με το τσιμέντο πόρτλαντ.



Σχήμα 7. Ένταση ρεύματος διάβρωσης μετά από 9 μήνες έκθεσης σε θαλασσινό νερό για όλες τις κατηγορίες οπλισμένων δοκιμών.

Τέλος η απώλεια μάζας των οπλισμών μετά από 9 μήνες έκθεσης στο θαλασσινό νερό δίνεται στο σχήμα 8. Τα ποσοστά πορφυρίτη 10% και 20% παρέχουν προστατευτική επίδραση, αντίθετα με το ποσοστό 25% που δεν παρέχει προστασία. Το γεγονός αυτό οφείλεται στην μεγάλη ποσότητα πορφυρίτη που δεν μπορεί πλέον να αντιδράσει με τον πορτλαντίτη και να κλείσει τους πόρους.



Σχήμα 8. Απώλεια μάζας οπλισμών δοκιμών εμβαπτισμένων σε θαλασσινό νερό.

Κρίνοντας συνολικά την προσθήκη του πορφυρίτη είναι φανερό ότι η προσθήκη 10% παρέχει προστασία τόσο στην ενανθράκωση όσο και στην προσβολή από χλωριόντα. Η απώλεια θλιπτικής αντοχής στις 28 ημέρες είναι σχετικά μικρή. Η προσθήκη 20% σε πορφυρίτη δίνει αποτελέσματα διάβρωσης παρόμοια με αυτά του πόρτλαντ, αλλά η απώλεια θλιπτικής αντοχής είναι σχετικά μεγαλύτερη. Το ποσοστό 25% πορφυρίτη δεν δίνει προστατευτικά αποτελέσματα και η απώλεια θλιπτικής αντοχής είναι η μεγαλύτερη. Είναι φανερό ότι η προσθήκη του πορφυρίτη στο τσιμέντο από μόνη της δεν μπορεί να λύσει το πρόβλημα της απόθεσης του. Μπορεί όμως να το λύσει σε συνδυασμό με άλλες χρήσεις.

4 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Από τις μετρήσεις που πραγματοποιήθηκαν στα πλαίσια της παρούσας εργασίας προκύπτουν τα ακόλουθα γενικά συμπεράσματα:

- Η προσθήκη του πορφυρίτη σε ποσοστό 10 % δίνει γενικά προστασία από την διάβρωση και μικρή μείωση της θλιπτικής αντοχής.
- Σε ποσοστό 20 % η προσθήκη του πορφυρίτη δίνει από άποψη διάβρωσης των οπλισμών τα ίδια περίπου αποτελέσματα με το τσιμέντο πόρτλαντ. Η προκαλούμενη μείωση της θλιπτικής αντοχής είναι μεγαλύτερη.
- Εάν το ποσοστό του πορφυρίτη ανέλθει στο 25%, τότε η ταχύτητα διάβρωσης των οπλισμών είναι γενικά μεγαλύτερη από αυτήν του τσιμέντου πόρτλαντ και η μείωση της θλιπτικής αντοχής των 28 ημερών είναι μεγάλη.

5 ΑΝΑΦΟΡΕΣ

- Bakharev, T., Sanjayan, J., G. & Cheng, Y. 2001. Resistance of Alkali-Activated Slag Concrete to Carbonation. *Cement and Concrete Research*, vol.31:1277-1283.
- Basheer, P.A.M., Gilleece, P.R.V, Long, A.E. & McCarter, W.J. 2002. Monitoring electrical Resistance of Concretes containing Alternative Cementitious Materials to Assess their Resistance to Chloride Penetration. *Cement & Concrete Composites*, vol.24: 437-449.
- Broomfield, J.P., Davies, K., Hladky, K. 2002. The use of permanent corrosion monitoring in new and existing reinforced concrete structures. *Cement and Concrete Composites*, vol.24:27-34
- Fajardo, G., Valdez, P., Pacheco, J., 2009. Corrosion of steel rebar embedded in natural pozzolan based mortars exposed to chlorides. *Construction and Building Materials*, vol.23: 768-774.
- Kouloumbi, N. & Batis, G. 1992. Chloride Corrosion of Steel Rebars in Mortars with Fly Ash Admixtures. *Cement and Concrete Composites*, vol.14: 199-207.
- Manso, J.M., Polanco, J.A., Losanez, M. & Gonzalez, J.J., 2006. Durability of concrete made with EAF slag as aggregate. *Cement & Concrete Composites*, vol.28: 528-534.
- Mehta, P.K. & Monteiro, P., 2005. *Concrete Microstructure, Properties & Materials*, McGraw-Hill
- Μπατής, Γ. 1997. Διάβρωση Οπλισμένου Σκυροδέματος με Πρόσθετα Παραπροϊόντα Ελληνικών Βιομηχανιών. *Πρακτικά 1^{ου} Πανελληνίου Συνεδρίου Χημικής Μηχανικής*: 161-168.
- Μπατής, Γ., Πανταζοπούλου, Π., Καρατζούνης, Ν. 2008. Αξιοποίηση στερεών αποβλήτων κοιτάσματος σκωριών ως πρόσθετο στο τσιμέντο. *1^ο Πανελλήνιο Συνέδριο Δομικών Υλικών και Στοιχείων*, Αθήνα, Τόμος Β, 787-798.
- Neville, A.M. (4th and final edition) 1996. *Properties of Concrete*. England: Addison Wesley Longman Limited.
- Πανταζοπούλου, Π., Σταυροπούλου, Ο., Παπαθανασίου, Κ., Μπατής, Γ. 2006. Διερεύνηση δυνατότητας χρησιμοποίησης Πορφυρίτη κοιτάσματος «Σκουριές» Χαλκιδικής στη παραγωγή ποζολανικών τσιμέντων. *15ο Συνέδριο Σκυροδέματος*, Αλεξανδρούπολη, Τόμος Δ', 243-252

Εναλλακτικές πρώτες ύλες στη βιομηχανία τσιμέντου για την παραγωγή κλίνκερ

Χ.-Τ. Γκαλμπένης και Σ. Τσίμας

*Εργαστήριο Ανόργανης και Αναλυτικής Χημείας, Σχολή Χημικών Μηχανικών, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο,
Ηρώων Πολυτεχνείου 9, Πολυτεχνειούπολη Ζωγράφου, Τ.Κ. 15773*

Λέξεις Κλειδιά: Φαρίνα Τσιμέντου, Πρώτες Ύλες Τσιμέντου, Κλίνκερ

ΠΕΡΙΛΗΨΗ: Στην παρούσα εργασία επιχειρείται η καταγραφή των πρόσφατων τάσεων σε ερευνητικό και τεχνολογικό επίπεδο αναφορικά με την χρησιμοποίηση εναλλακτικών πρώτων υλών ως συστατικών του μίγματος των πρώτων υλών (φαρίνα τσιμέντου) για την παραγωγή του κλίνκερ. Οι εναλλακτικές πρώτες ύλες που παρουσιάζονται στα πλαίσια αυτής της εργασίας έχουν κατηγοριοποιηθεί ανάλογα με την σύσταση τους και τον φορέα ασβεστίου, πυριτίου, αργιλίου και σιδήρου που υποκαθιστούν στο μίγμα των πρώτων υλών του τσιμέντου. Από την βιβλιογραφική επισκόπηση προκύπτει ότι είναι δυνατή η αξιοποίηση διαφόρων βιομηχανικών και γεωργικών αποβλήτων και παραπροϊόντων καθώς και ανακυκλωμένων υλικών, ως πρώτων υλών για την παραγωγή κλίνκερ τσιμέντου. Το γεγονός αυτό υπαγορεύεται από α) την συμβατότητα της σύστασης τους με τη σύσταση των φυσικών πρώτων υλών του τσιμέντου, β) την διασφάλιση των ποιοτικών χαρακτηριστικών των τελικών προϊόντων (κλίνκερ, τσιμέντο) και γ) την εξασφάλιση της προστασίας του περιβάλλοντος και των όρων λειτουργίας και ασφάλειας των βιομηχανιών τσιμέντου.

Alternative raw materials in cement industry for the production of clinker cement

C.-T. Galbenis and S.Tsimas

Laboratory of Inorganic and Analytical Chemistry, School of Chemical Engineering, National Technical University of Athens, Heroon Polytechniou 9, Zografou Campus, GR-15773

Key Words: Cement Raw Meal, Cement Raw Materials, Clinker

ABSTRACT: In the present paper, the registration of the recent trends in terms of the utilization of alternative raw materials as substitutes of the cement raw meal mixture for the production of clinker cement is attempted. The alternative raw materials that are presented, in the frame of this paper, have been categorized relative to their composition and the carrier of calcium, silica, aluminum and iron that substitute into the cement raw materials mixture. From the literature review is resulted that the exploitation of several industrial and agricultural byproducts and wastes and recycled materials as raw materials for the production of clinker cement is possible. This fact is dictated by a) the compatibility of their composition with the composition of cement natural raw materials, b) the indemnity of the final products (clinker, cement) quality characteristics and c) the ensuring of the environment protection as well as the process and safety conditions of the cement industries.

1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η χρησιμοποίηση εναλλακτικών πρώτων υλών σε διάφορες φάσεις της παραγωγικής διαδικασίας του τσιμέντου αποτελεί μία πρακτική αρκετά διαδεδομένη στις περισσότερες βιομηχανίες τσιμέντου παγκοσμίως. Τα εναλλακτικά αυτά υλικά μπορεί να είναι βιομηχανικά απόβλητα, παραπροϊόντα διεργασιών και άλλα ακατάλληλα για περαιτέρω χρήση υλικά, που παράγονται από διάφορες παραγωγικές διαδικασίες. Η αξιοποίησή τους είναι δυνατό να συμβάλλει τόσο στην αντιμετώπιση της εξάντλησης των φυσικών πόρων όσο και στην προστασία του περιβάλλοντος. Στο βαθμό που τα υλικά αυτά συμμετέχουν επιπρόσθετα στη μείωση του κόστους παραγωγής και στη βελτίωση της ποιότητας των τελικών προϊόντων, τα οφέλη που αποκομίζουν οι τσιμεντοβιομηχανίες από τη χρήση τους μεγιστοποιούνται.

Τα τελευταία χρόνια, έντονο ερευνητικό ενδιαφέρον έχει υπάρξει αναφορικά με την αξιοποίηση διαφόρων βιομηχανικών και γεωργικών αποβλήτων και παραπροϊόντων καθώς και ανακυκλωμένων υλικών, ως πρώτων υλών για την παραγωγή κλίνκερ τσιμέντου. Η συγκεκριμένη μορφή αξιοποίησης των εν λόγω υλικών υπαγορεύεται από το γεγονός ότι σταδιακά εξαντλούνται οι φυσικές πρώτες ύλες των βιομηχανιών τσιμέντου ενώ ταυτόχρονα αναζητούνται τρόποι ορθολογικότερης διαχείρισής τους. Από την αξιολόγηση της διεθνούς βιβλιογραφίας προκύπτει ότι πρωταρχικό κριτήριο για την χρήση εναλλακτικών πρώτων υλών στη διαδικασία παραγωγής του κλίνκερ αποτελεί η συμβατότητα της σύστασης τους – χημική και ορυκτολογική – με τη σύσταση των φυσικών πρώτων υλών των τσιμεντοβιομηχανιών. Με βάση το κριτήριο αυτό, πολλές εναλλακτικές πρώτες ύλες έχουν αποτιμηθεί ως πιθανοί υποκατάστατες των φυσικών πρώτων υλών του τσιμέντου. Ανάλογα με τη σύστασή τους, τα εναλλακτικά αυτά υλικά μπορούν να χαρακτηριστούν ως υποκατάστατα των ασβεστούχων, πυριτιούχων, αργιούχων και σιδηρούχων πρώτων υλών που απαρτίζουν μία συνηθισμένη φαρίνα βιομηχανικής προέλευσης. Όπως θα φανεί, όμως, και στη συνέχεια, είναι δυνατόν η σύσταση μίας εναλλακτικής πρώτης ύλης να συνδυάζει χαρακτηριστικά από περισσότερες από μία από τις προαναφερόμενες κατηγορίες πρώτων υλών. Χαρακτηριστικό παράδειγμα μιας τέτοιας εναλλακτικής πρώτης ύλης είναι η περίπτωση της μεταλλουργικής σκωρίας, η οποία είναι πλούσια σε ασβέστιο, ωστόσο το περιεχόμενο σε αυτήν πυρίτιο και αργίλιο είναι εξίσου σημαντικό.

Η δυνατότητα χρησιμοποίησης των εναλλακτικών πρώτων υλών στη διαδικασία παραγωγής του κλίνκερ δεν προϋποθέτει μόνο τη συμβατότητα της σύστασης τους με τη σύσταση των φυσικών πρώτων υλών του τσιμέντου. Η χρήση των εναλλακτικών πρώτων υλών θα πρέπει να διασφαλίζει τα ποιοτικά χαρακτηριστικά των τελικών προϊόντων (κλίνκερ, τσιμέντο), τα οποία δεν θα πρέπει να διαφοροποιούνται με τα αντίστοιχα χαρακτηριστικά των κοινώς παραγόμενων τελικών προϊόντων. Επιπρόσθετα, οι προδιαγραφές των χρησιμοποιούμενων εναλλακτικών πρώτων υλών θα πρέπει να εξασφαλίζουν τόσο την προστασία του περιβάλλοντος (μειωμένες εκπομπές ανεπιθύμητων ρύπων, μειωμένη κατανάλωση ενέργειας) όσο και τους όρους λειτουργίας και ασφάλειας των βιομηχανικών μονάδων παραγωγής τσιμέντου.

Με βάση το πλαίσιο που περιγράφηκε ανωτέρω, αντικείμενο της παρούσας εργασίας είναι η παρουσίαση των πρόσφατων ερευνητικών τάσεων στον τομέα της αξιοποίησης εναλλακτικών πρώτων υλών ως συστατικών του μίγματος των πρώτων υλών (φαρίνα) για την παραγωγή του κλίνκερ [1]. Διευκρινίζεται ότι το ενδιαφέρον αυτής της εργασίας επικεντρώνεται αποκλειστικά στις εναλλακτικές πρώτες ύλες που έχουν διερευνηθεί για την μερική ή πλήρη υποκατάσταση των συμβατικών πρώτων υλών για την παραγωγή κλίνκερ και όχι για την υποκατάσταση μέρους του κλίνκερ για την παραγωγή των διαφόρων τύπων τσιμέντου. Οι εναλλακτικές πρώτες ύλες που παρουσιάζονται στην συνέχεια έχουν κατηγοριοποιηθεί ανάλογα με την σύστασή τους και τον φυσικό φορέα ασβεστίου, πυριτίου, αργιλίου και σιδήρου που υποκαθιστούν στο μίγμα των πρώτων υλών του τσιμέντου. Η

κατηγοριοποίηση που προτείνεται αφορά στις εναλλακτικές πρώτες ύλες που έχουν χρησιμοποιηθεί στο μίγμα των πρώτων υλών ως α) φορείς ασβεστίου, β) φορείς ασβεστίου και πυριτίου, γ) φορείς πυριτίου, δ) φορείς πυριτίου και αργιλίου και ε) φορείς σιδήρου.

2 ΦΥΣΙΚΕΣ ΠΡΩΤΕΣ ΥΛΕΣ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΑΣ ΤΣΙΜΕΝΤΟΥ

Αντικείμενο αυτής της ενότητας είναι η καταγραφή των κυριότερων φυσικών πρώτων υλών που χρησιμοποιούνται από τις βιομηχανίες τσιμέντου για την παραγωγή του κλίνκερ [2,3,4,5]. Δεδομένου ότι τα βασικά συστατικά του κλίνκερ συνίστανται κύρια από τις ασβεστοπυριτικές ενώσεις (C_3S , C_2S) και δευτερευόντως από το αργλικό τριασβέστιο (C_3A) και το σιδηραργλικό τετρασβέστιο (C_4AF), οι πρώτες ύλες για την παρασκευή του πρέπει να εξασφαλίζουν τα κύρια οξείδια CaO , Al_2O_3 , SiO_2 , και Fe_2O_3 στις κατάλληλες μορφές και αναλογίες. Το μίγμα των πρώτων υλών αποτελείται σε ποσοστό 90% από τα κύρια οξείδια, ενώ το υπόλοιπο 10% συνίσταται από δευτερεύοντα συστατικά (πηητικά και μη πηητικά συστατικά).

Η επιλογή του φορέα ασβεστίου είναι ιδιαίτερα καθοριστική στην διαδικασία παραγωγής του τσιμέντου καθώς αυτός συμμετέχει σε ποσοστό 75-80% στο μίγμα των πρώτων υλών. Ο φορέας ασβεστίου που έχει ευρύτετη χρήση από τη βιομηχανία τσιμέντου είναι ο ασβεστόλιθος (limestone). Δευτερευόντως έχει αναφερθεί η χρήση της κιμωλίας (chalk), διαφόρων τύπων μαργών (marl), του μαρμάρου (marble) κλπ. Το συγκριτικό πλεονέκτημα του ασβεστόλιθου έγκειται στο γεγονός ότι αποτελεί ένα ευρύτατο διαδεδομένο πέτρωμα στη φύση το οποίο καλύπτει τις προδιαγραφές που θέτει η βιομηχανία τσιμέντου για την παραγωγή του τσιμέντου. Το βασικότερο μειονέκτημα που εμφανίζουν οι συνηθέστερα χρησιμοποιούμενοι φορείς ασβεστίου (ασβεστόλιθος, κιμωλία κλπ.) είναι ότι περιέχουν το ασβέστιο στη μορφή του $CaCO_3$. Το γεγονός αυτό έχει άμεση επίπτωση στην παραγωγή αξιοσημείωτων ποσοτήτων CO_2 – για την παραγωγή ενός τόνου τσιμέντου εκλύονται 0.5 τόνοι CO_2 ενώ εκτιμάται ότι η βιομηχανία τσιμέντου αποδίδει το 7% της παγκόσμιας παραγωγής CO_2 – κατά την παραγωγική διαδικασία του τσιμέντου. Το CO_2 εκλύεται κατά τη διεργασία της έψησης όπου λαμβάνει χώρα η αντίδραση διάσπασης των ανθρακικών ορυκτών (~850-900°C). Προς αυτή τη κατεύθυνση διεξάγονται διαρκώς έρευνες προκειμένου να αναζητηθούν εναλλακτικοί φορείς ασβεστίου οι οποίοι να περιέχουν το περιεχόμενο ασβέστιο είτε με τη μορφή του $Ca(OH)_2$ είτε με τη μορφή του CaO .

Πέραν των φορέων ασβεστίου, πρωταρχικής σημασίας ζήτημα για την διαδικασία παραγωγής του τσιμέντου είναι η εξεύρεση κατάλληλων πρώτων υλών που να λειτουργούν κατά κύριο λόγο ως φορείς πυριτίου και δευτερευόντως ως φορείς αργιλίου και σιδήρου στο μίγμα των πρώτων υλών. Πρώτες ύλες που πληρούν τις προαναφερόμενες απαιτήσεις και έχουν ευρύτετη αποδοχή από τη βιομηχανία τσιμέντου απαντώνται στην περίπτωση της αργίλου (clay), του σχιστόλιθου (shale), του σχίστη (schist), του πηλίτη (mudstone) κλπ .

Όταν για τις δύο κύριες πρώτες ύλες της φαρίνας (βασικός φορέας ασβεστίου και πυριτίου) δεν είναι εφικτή η ικανοποίηση των στόχων που αφορούν στις τιμές των κύριων δεικτών, προστίθεται μία ή και περισσότερες πρώτες ύλες, οι οποίες καλούνται διορθωτικά υλικά. Τα διορθωτικά υλικά διακρίνονται σε πυριτικά, σιδηρούχα ή αργιλούχα και το χαρακτηριστικό γνώρισμά τους είναι ότι εΐθισται να περιέχουν περισσότερο από 70% SiO_2 , 40% Fe_2O_3 και 30% Al_2O_3 αντίστοιχα. Ως φορείς πυριτικών διορθωτικών υλικών έχουν αναφερθεί στη βιβλιογραφία η πυριτική χαλαζιακή άμμος, ο ψαμμίτης, ο διατομίτης και ο χαλαζίτης. Τα σιδηρούχα διορθωτικά υλικά προέρχονται κύρια από σιδηρομεταλλεύματα, μαγνητιτικής ή αιματιτικής προέλευσης. Τέλος, σε ότι αφορά τα αργιλούχα

διορθωτικά υλικά, συστηματική χρήση στη βιομηχανία τσιμέντου έχουν ο βωξίτης και οι λατερίτες αργλικής προέλευσης (aluminus laterite).

3 ΕΝΑΛΛΑΚΤΙΚΕΣ ΠΡΩΤΕΣ ΥΛΕΣ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΑΣ ΤΣΙΜΕΝΤΟΥ

3.1 *Εναλλακτικοί φορείς ασβεστίου στο μίγμα των πρώτων υλών*

Τα υλικά αυτής της κατηγορίας χαρακτηρίζονται από την μεγάλη περιεκτικότητά τους σε οξείδιο του ασβεστίου. Το περιεχόμενο σε αυτά ασβέστιο βρίσκεται με τη μορφή είτε ανθρακικού ασβεστίου - CaCO_3 , είτε υδροξειδίου του ασβεστίου - Ca(OH)_2 . Δεδομένης της χημικής σύστασης και συμβατότητάς τους με τα ασβεστούχα συστατικά του μίγματος των πρώτων υλών (π.χ. ασβεστόλιθος), χρησιμοποιούνται κυρίως για την μερική ή πλήρη υποκατάσταση των τελευταίων. Χαρακτηριστικά παραδείγματα τέτοιων υλικών είναι οι ασβεστόλιθοι χαμηλής ποιότητας (marginal limestones) και η σκόνη καμίνου των τσιμεντοβιομηχανιών (cement kiln dust), η οποία αποτελεί παραπροϊόν της διαδικασίας παραγωγής του τσιμέντου και δημιουργείται εντός της περιστροφικής καμίνου, σε μορφή λεπτών σωματιδίων και συλλέγεται σε ηλεκτροστατικό διαχωριστή. Αναφορικά με τους ασβεστόλιθους χαμηλής ποιότητας, ως σημαντικότερο μειονέκτημα τους αναφέρεται η επεξεργασία που απαιτείται προκειμένου να βελτιωθούν τα ποιοτικά χαρακτηριστικά τους [6], ενώ για την σκόνη καμίνου των τσιμεντοβιομηχανιών ιδιαίτερη σημασία πρέπει να δίνεται στο αυξημένο ποσοστό αλκαλίων, γεγονός που θα πρέπει να συνεκτιμάται κατά την επαναχρησιμοποίηση της στο μίγμα των πρώτων υλών ώστε να αποτραπεί η παραγωγή κλίνκερ και τσιμέντου με υψηλή συγκέντρωση σε αλκάλια [1,7]. Επίσης, διάφορα απόβλητα - απορρίμματα που προέρχονται από χημικές βιομηχανίες έχουν αποτιμηθεί σε ερευνητικό επίπεδο ως πιθανοί φορείς ασβεστίου στο μίγμα των πρώτων υλών του τσιμέντου. Ενδεικτικά αναφέρονται η λάσπη της βιομηχανίας λιπασμάτων (fertilizer sludge), η λάσπη προερχόμενη από την βιομηχανία χαρτιού (paper sludge) και τα απορρίμματα από την παραγωγή καρβιδίων (calcium carbide waste) που αποτελούν παραπροϊόντα κατά την παραγωγή αέριου ακετυλενίου [1,7].

Πέραν των προαναφερόμενων πρώτων υλών, στη διεθνή βιβλιογραφία έχουν υπάρξει αναφορές σχετικά με την αξιοποίηση και άλλων φορέων ασβεστίου ως εναλλακτικών πρώτων υλών στη βιομηχανία τσιμέντου [8,9]. Συγκεκριμένα, έχει αναφερθεί η δυνατότητα χρησιμοποίησης της βιομηχανικής ασβέστου (industrial lime) που προέρχεται από την παραγωγή του θεικού αμμωνίου. Κύριο γνώρισμα αυτού του παραπροϊόντος είναι η υψηλή καθαρότητα του γεγονός που επιτρέπει τη χρήση και σε άλλες εφαρμογές. Αναφορά έχει υπάρξει και για την περίπτωση της ασβεστούχας λάσπης (lime sludge) η οποία προέρχεται από τη βιομηχανία παραγωγής της πίσσας (tar production). Ωστόσο, η χρήση του συγκεκριμένου παραπροϊόντος είναι περιορισμένη εξαιτίας της αυξημένης περιεκτικότητάς του σε φαινόλες και οργανικά συστατικά. Άλλα ασβεστούχα υλικά, δυνητικά υποψήφια να συμμετάσχουν στο μίγμα των πρώτων υλών, είναι τα ασβεστούχα απορρίμματα που προκύπτουν από την επεξεργασία νερού (lime waste from water purification plants, lime sludge from drinking water processing) και οι ασβεστούχες λάσπες που προέρχονται από τη βιομηχανία τροφίμων (lime sludge obtained from foodstuffs industry). Ωστόσο, στην περίπτωση αυτών των παραπροϊόντων δεν έχει εκδηλωθεί, ακόμα, έντονο ενδιαφέρον από την βιομηχανία τσιμέντου εξαιτίας των μικρών ποσοτήτων που παράγονται από τις εν λόγω βιομηχανίες.

3.2 *Εναλλακτικοί φορείς ασβεστίου και πυριτίου στο μίγμα των πρώτων υλών*

Οι πρώτες ύλες αυτής της κατηγορίας έχουν ως χαρακτηριστικό γνώρισμα ότι συνίστανται κυρίως από οξειδία του ασβεστίου και πυριτίου ενώ δύνανται να περιλαμβάνουν υπολογίσιμη περιεκτικότητα σε οξείδιο του αργιλίου. Λόγω της χημικής τους σύστασης χρησιμοποιούνται για την μερική ή ολική υποκατάσταση των ασβεστούχων ή πυριτιούχων πρώτων υλών των τσιμεντοβιομηχανιών. Χαρακτηριστικά παραδείγματα υλικών αυτής της ομάδας είναι η σκωρία υψικαμίνου (blast furnace slag), μίγμα σκωρίας υψικαμίνου και σκωρίας μεταλλακτών (blast furnace slag and converter slag mixtures), μίγματα σκωρίας υψικαμίνου βορίου-μαγγανίου (blast furnace barium-manganese slag mixtures), η φωσφορούχα σκωρία καμίνου (phosphorus furnace slag), οι βιτουμενιούχοι σχιστόλιθοι (oil shale) και η τέφρα αστικών απορριμμάτων (municipal solid waste).

Η αξιοποίηση των σκωριών υψικαμίνων, προερχόμενων από τις βιομηχανίες παραγωγής σιδήρου και χάλυβα, στη βιομηχανία τσιμέντου έχει μελετηθεί εκτενώς στο παρελθόν. Η επαναχρησιμοποίησή τους είτε ως συστατικού του τσιμέντου (σκωριοτσιμέντα) είτε ως δευτερεύοντος υδραυλικού υλικού (supplementary cementitious material) αποτελεί συνήθη πρακτική για πολλές βιομηχανίες τσιμέντου. Ωστόσο, η χρησιμοποίησή τους ως συστατικού της φαρίνας είναι ένα πεδίο το οποίο δεν έχει αναπτυχθεί επαρκώς τόσο από τους ερευνητές όσο και από τις τσιμεντοβιομηχανίες. Σε έρευνες που ήδη έχουν πραγματοποιηθεί προς αυτή την κατεύθυνση [1,7] φαίνεται ότι το εν λόγω παραπροϊόν συνεισφέρει στην εψησιμότητα των φαρινών όπου εισήχθη, συμβάλλοντας σημαντικά στην εξοικονόμηση ποσών ενέργειας, δίχως να επηρεάζονται τα ποιοτικά χαρακτηριστικά των τελικών προϊόντων (κλίνκερ, τσιμέντο). Σε αντίστοιχα αποτελέσματα έχουν οδηγηθεί ερευνητές που αξιοποίησαν μίγμα σκωρίας υψικαμίνου και σκωρίας μεταλλακτών, μίγματα σκωρίας υψικαμίνου βορίου-μαγγανίου και την φωσφορούχα σκωρία καμίνου – παραπροϊόν διεργασιών φωσφορικών μεταλλευμάτων - ως συστατικά των πρώτων υλών του κλίνκερ [10,11,12].

Σε ότι αφορά την αξιοποίηση του βιτουμενιούχου σχιστόλιθου, ο οποίος θεωρείται ως μία από τις μεγαλύτερες πηγές ενέργειας σε παγκόσμια κλίμακα, στο μίγμα των πρώτων υλών για την παραγωγή κλίνκερ, ερευνητές έδειξαν ότι επιτυγχάνεται εξοικονόμηση σημαντικών ποσών ενέργειας.[13,14] Αυτό κατέστη δυνατό εξαιτίας του γεγονότος ότι το εν λόγω υλικό δρα και ως καύσιμο κατά την έψηση της φαρίνας ενώ επιπρόσθετα πραγματοποιείται σημαντική μείωση στη θερμοκρασία δημιουργίας της υγρής φάσης. Αναφορικά με την τέφρα αστικών απορριμμάτων, πολλοί ερευνητές έχουν διερευνήσει την δυνατότητα εισαγωγής της στη φαρίνα του τσιμέντου για την παραγωγή κλίνκερ σε αξιοσημείωτα ποσοστά [1,7]. Ωστόσο, εξαιτίας του υψηλού ποσοστού των εν λόγω τεφρών σε πτητικά και μη πτητικά συστατικά, τα τελικά προϊόντα (κλίνκερ, τσιμέντο) φαίνεται να υστερούν ποιοτικά σε σχέση με τα αντίστοιχα κοινώς παραγόμενα προϊόντα.

3.3 *Εναλλακτικοί φορείς πυριτίου στο μίγμα των πρώτων υλών*

Η ενότητα αυτή εστιάζει σε υλικά που περιέχουν υψηλό ποσοστό σε οξείδιο του πυριτίου [1,7]. Έχουν χρησιμοποιηθεί κυρίως για την αντικατάσταση των πυριτιούχων συστατικών του μίγματος των πρώτων υλών για την παραγωγή του τσιμέντου. Σύμφωνα με βιβλιογραφικά δεδομένα, παραδείγματα τέτοιων υλικών είναι η άμμος χυτηρίου (foundry sand), η τέφρα φλοιού ρυζιού (rice husk ash), ο φλοιός ρυζιού (paddy husk), τα απόβλητα ή στείρα μεταλλευτικών δραστηριοτήτων (ore rejects and mineral tailings) και η άμμος έκπλυσης (sand washings).

Η άμμος χυτηρίου είναι απόρριμμα των χυτηρίων μετάλλων και χρησιμοποιείται κυρίως στην κατασκευή καλουπιών όπου πρόκειται να χυθούν λιωμένα μέταλλα και κράματα. Πρόκειται για υλικό πλούσιο σε πυρίτιο, ενώ περιέχει μικρό ποσοστό αργίλου και μελάσας. Η τέφρα φλοιού ρυζιού είναι το στερεό υπόλοιπο της καύσης των φλοιών ρυζιού, διεργασία η οποία γίνεται από την γεωργική βιομηχανία για ενεργειακούς λόγους (παραγωγή θερμότητας, ατμού, ηλεκτρικής ενέργειας). Είναι

πλούσια σε πυρίτιο, ενώ περιέχει κάποια ποσότητα άκαυστου άνθρακα. Η αξιοποίηση της ως δευτερεύοντος υδραυλικού υλικού στο τσιμέντο και το σκυρόδεμα έχει αναλυθεί εκτενώς από πολλούς ερευνητές. Ωστόσο, ερευνητικές εργασίες [15,16,17] αναφέρουν τη χρησιμοποίηση της τέφρας στη βιομηχανία τσιμέντου τόσο ως εναλλακτικού καυσίμου όσο και ως εναλλακτικής πρώτης ύλης στο μίγμα των πρώτων υλών. Εκτός από την τέφρα φλοιού ρυζιού έχει διερευνηθεί και ο φλοιός του ρυζιού ως πιθανή πρώτη ύλη για την παραγωγή κλίνκερ τσιμέντου. Και σε αυτή την περίπτωση ο ο φλοιός του ρυζιού αξιοποιήθηκε τόσο ως φορέας πυριτίου στο μίγμα των πρώτων υλών όσο και ως καύσιμη πρώτη ύλη εξαιτίας του υψηλού ποσοστού πυριτίου αλλά και της μεγάλης θερμιδικής αξίας του υλικού αντίστοιχα. Επίσης, πολλά από τα απόβλητα και στείρα που προκύπτουν από την επεξεργασία ορυκτών και μεταλλευμάτων είναι πλούσια σε πυρίτιο. Έχει αναφερθεί η κοινή χρήση αποβλήτων από επεξεργασία χαλκού - νικελίου και τακονίτη (σιδηρούχο μέταλλωμα) μετά από εμπλουτισμό τους, για την αντικατάσταση του φορέα πυριτίου στο μίγμα πρώτων υλών του τσιμέντου. Πέραν του υψηλού ποσοστού τους σε SiO_2 , τα μεν απόβλητα από την επεξεργασία χαλκού – νικελίου εμφάνισαν υψηλό ποσοστό σε Al_2O_3 γεγονός που τα κατέταξε ως βασική πηγή αργιλίου στο μίγμα των πρώτων υλών, τα δε απόβλητα από την επεξεργασία τακονίτη αποτέλεσαν βασικό φορέα σιδήρου εξαιτίας της μεγάλης περιεκτικότητας τους σε Fe_2O_3 .

3.4 Εναλλακτικοί φορείς πυριτίου και αργιλίου στο μίγμα των πρώτων υλών

Η ενότητα αυτή περιλαμβάνει πρώτες ύλες με μεγάλη περιεκτικότητα σε οξειδία πυριτίου και αργιλίου. Οι πρώτες ύλες αυτής της κατηγορίας μπορούν είτε να υποκαταστήσουν πυριτιούχα και αργιλούχα συστατικά στο μίγμα των πρώτων υλών είτε να λειτουργήσουν ως διορθωτικά υλικά ρυθμίζοντας κατά αυτόν τον τρόπο τη σύσταση της φαρίνας. Πέραν της περιεκτικότητας τους σε πυρίτιο και αργίλιο, είναι δυνατό υλικά αυτής της ομάδας να περιέχουν σημαντικό ποσοστό σε οξειδία ασβεστίου και σιδήρου. Στην κατηγορία αυτή περιλαμβάνονται η ιπτάμενη τέφρα (fly ash), η ιπτάμενη τέφρα υψηλής περιεκτικότητας σε άνθρακα (high – carbon fly ash), η τέφρα πυθμένα (bottom ash), η λιμνάζουσα τέφρα (ponded ash), τα λιγνιτικά απορρίμματα (coal processing waste), τα υπολείμματα καταλυτών (catalyst fines) και ο βασάλτης (basalt rock) [1,7].

Η ιπτάμενη τέφρα αποτελεί παραπροϊόν των μονάδων παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας, οι οποίες χρησιμοποιούν ως καύσιμη ύλη τον άνθρακα. Η αξιοποίηση της από τις βιομηχανίες τσιμέντου είναι μία πρακτική αρκετά διαδεδομένη. Πλούσιο ερευνητικό έργο έχει δημοσιευθεί για την χρησιμοποίηση της τέφρας ως συστατικό του τσιμέντου, ως δευτερεύοντος υδραυλικού υλικού και ως τέταρτου συστατικού στο σκυρόδεμα. Η αξιοποίηση της ιπτάμενης τέφρας στο μίγμα των πρώτων υλών για την παραγωγή κλίνκερ τσιμέντου αποτελεί ένα πεδίο το οποίο έχει διερευνηθεί σε μικρότερο βαθμό συγκριτικά με τις προηγούμενες εφαρμογές. Σχετικές έρευνες αναφέρουν ότι από τη χρήση της ιπτάμενης τέφρας ως συστατικό της φαρίνας του τσιμέντου, προκύπτουν τα ακόλουθα τεχνολογικά, λειτουργικά και παραγωγικά οφέλη: α) βελτιωμένη εψησιμότητα που συνεπάγεται χαμηλότερες θερμοκρασίες έψησης και εξοικονόμηση καυσίμου, β) αυξημένη παραγωγή κλίνκερ, γ) μη ανιχνεύσιμη υποβάθμιση της ποιότητας του κλίνκερ, δ) ελαττωμένες εκπομπές SO_2 , υδρογονανθράκων, και εκπομπές NO_x (στην υγρή μέθοδο) για ορισμένες μονάδες και ιπτάμενες τέφρες και ε) μειωμένη δημιουργία σκόνης καμίνου. Επίσης προκύπτουν επιπλέον οφέλη λόγω της φύσης της τέφρας, καθώς πρόκειται για ομοιογενές και λεπτόκοκκο υλικό, ελεύθερης ροής, τα οποία περιλαμβάνουν α) μειωμένο κόστος υλικών διεργασίας της τέφρας και β) μείωση της ποσότητας της εκπεμπόμενης σκόνης λόγω της χαμηλότερης απαίτησης για προπαρασκευή (άλεση) των πρώτων υλών. Ωστόσο, έχουν επισημανθεί και ορισμένα μειονεκτήματα της χρήσης ιπτάμενης τέφρας, όπως η πρόκληση μειωμένης πλαστικότητας του μίγματος τροφοδοσίας στην υγρή μέθοδο, ενώ σε μια μονάδα

παραγωγής με την ξηρή μέθοδο η ιπτάμενη τέφρα προκάλεσε αυξημένη εκπομπή αλκαλίων, γεγονός που μπορεί να δημιουργήσει εμπόδια στη λειτουργία των προθερμαντήρων [7, 18,19,20].

Πέραν της ιπτάμενης τέφρας και άλλα παραπροϊόντα των μονάδων παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας που χρησιμοποιούν ως καύσιμη ύλη τον άνθρακα έχουν αξιολογηθεί ως εναλλακτικές πρώτες ύλες για την παραγωγή του κλίνκερ. Έχει αναφερθεί [21] η χρήση της ιπτάμενης τέφρας υψηλής περιεκτικότητας σε άνθρακα, η οποία έδρασε τόσο ως υποκατάστατο των πυριτιούχων συστατικών του μίγματος των πρώτων υλών όσο και ως καύσιμο κατά την έψηση της φαρίνας. Επίσης έχει διερευνηθεί η τέφρα πυθμένα, η οποία έδειξε ότι είναι κατάλληλη για την υποκατάσταση των πυριτιούχων συστατικών της φαρίνας ενώ αντίστοιχη συμπεριφορά επέδειξε η λιμνάζουσα τέφρα, η οποία αποτελεί μίγμα ιπτάμενης τέφρας και τέφρας πυθμένα που συλλέγεται και οδηγείται σε ειδικά διαμορφωμένες λίμνες όπου και αποθηκεύεται [1,7]. Σε ότι αφορά τα απορρίμματα διεργασιών παραγωγή λιγνίτη, σχετική έρευνα έδειξε ότι το πλεονέκτημα των υλικών αυτών έγκειται στο γεγονός ότι μπορούν να συμπεριφερθούν τόσο ως υποκατάστατα φυσικών πρώτων υλών όπως η άργιλος και ο σχιστόλιθος όσο και ως καύσιμη ύλη εξαιτίας της υψηλής περιεκτικότητας τους σε άκαυστο άνθρακα (περίπου 25%)[1,7].

Τέλος, θετικά έχει αξιολογηθεί από ερευνητές η εισαγωγή τόσο του βασάλτη όσο και των υπολειμμάτων καταλυτών στο μίγμα των πρώτων υλών του τσιμέντου [1,7].

3.5 Εναλλακτικοί φορείς σιδήρου στο μίγμα των πρώτων υλών

Κύριο γνώρισμα αυτής της κατηγορίας υλικών είναι ότι περιέχουν υψηλό ποσοστό σε οξείδιο του σιδήρου ενώ δευτερευόντως περιλαμβάνουν οξείδια αργιλίου και πυριτίου. Χρησιμοποιούνται είτε για την υποκατάσταση σιδηρούχων υλικών είτε για να λειτουργήσουν ως διορθωτικά υλικά της φαρίνας. Αντιπροσωπευτικό παραπροϊόν αυτής της κατηγορίας αποτελεί η ερυθρά ιλύς. Η ερυθρά ιλύς είναι απόβλητο που δημιουργείται κατά την ανάκτηση της αλούμινας από βωξίτη με τη μέθοδο Bayer. Είναι ιδιαίτερα πλούσια σε Fe_2O_3 και Al_2O_3 , ενώ περιέχει σημαντικό ποσοστό σε SiO_2 . Έχει ονομασθεί έτσι λόγω του χρώματός της που οφείλεται στη μεγάλη ποσότητα σιδήρου που περιέχει. Η αξιοποίηση της ως συστατικό της φαρίνας του τσιμέντου έχει απασχολήσει πολλούς ερευνητές [7,22,23,24,25], οι οποίοι στην πλειοψηφία τους σημειώνουν ότι η υψηλή περιεκτικότητα σε τιτάνιο μπορεί να έχει αντίθετο αποτέλεσμα στο σχηματισμό της υγρής φάσης και μπορεί να περιορίσει την προσθήκη του εν λόγω παραπροϊόντος στο μίγμα των πρώτων υλών.

Πέραν της ερυθράς ιλύος, έχει καταγραφεί στη βιβλιογραφία [8,9] και η χρησιμοποίηση άλλων εναλλακτικών φορέων σιδήρου στο μίγμα των πρώτων υλών των τσιμεντοβιομηχανιών για την παραγωγή του κλίνκερ όπως είναι τα αποφρύγματα σιδηροπυρίτη (roasted pyrites), ο συνθετικός αιματίτης (synthetic hematite), τα ρινίσματα σιδήρου (mill scale), η σκόνη μεταλλακτών (converter dust) και η σκωρία κασσιτέρου (tin slag). Τα αποφρύγματα σιδηροπυρίτη αποτελούν παραπροϊόντα που προκύπτουν από την εκμετάλλευση του σιδηροπυρίτη (μετάλλευμα) και η περιεκτικότητά τους σε Fe_2O_3 κυμαίνεται στη περιοχή από 70% έως 90%. Αντίστοιχο ποσοστό σε Fe_2O_3 παρουσιάζει και ο συνθετικός αιματίτης, ο οποίος αποτελεί παραπροϊόν της υδρομεταλλουργικής κατεργασίας ανάκτησης του ψευδάργυρου. Σε σχέση με τη σκωρία κασσιτέρου, το ποσοστό της σε Fe_2O_3 βρίσκεται στη περιοχή 40-60%, ωστόσο το συγκεκριμένο παραπροϊόν αποτελεί σημαντικό φορέα SiO_2 , Al_2O_3 και αλκαλίων. Αναφορικά με τη σκόνη μεταλλακτών και τα ρινίσματα σιδήρου, έχει αναφερθεί η χρήση τους στη βιομηχανία τσιμέντου ως σιδηρούχων – διορθωτικών υλικών, ωστόσο θα πρέπει να λαμβάνεται υπόψη και η περιεκτικότητά του σε άλλα οξείδια όπως το SiO_2 , το Al_2O_3 , τα αλκάλια και το SO_3 .

4 ΣΥΝΟΨΗ ΕΡΓΑΣΙΑΣ

Στην παρούσα εργασία καταγράφηκε ένας μεγάλος αριθμός αποβλήτων και παραπροϊόντων τα οποία έχουν διερευνηθεί, τόσο σε ερευνητικό όσο και σε βιομηχανικό επίπεδο, ως προς την καταλληλότητα εισαγωγής τους στο μίγμα των πρώτων υλών (φαρίνα) του τσιμέντου για την παραγωγή του κλίνκερ. Τα αποτελέσματα της βιβλιογραφικής επισκόπησης κατέδειξαν, για το σύνολο των εναλλακτικών πρώτων υλών, την συμβατότητα της σύστασής τους με τη σύσταση των φυσικών πρώτων υλών που χρησιμοποιούνται στις τσιμεντοβιομηχανίες. Επιπρόσθετα διαφάνηκε, για την πλειοψηφία των εν λόγω υλικών, ότι η εισαγωγή τους στη φαρίνα δεν φαίνεται να επηρεάζει καθοριστικά τα ποιοτικά χαρακτηριστικά τόσο των παραγόμενων κλίνκερ όσο και των προκυπτόντων τσιμέντων.

Επίσης, πραγματοποιήθηκε και μία κατηγοριοποίηση των εναλλακτικών πρώτων υλών ως προς τη σύστασή τους. Η συγκεκριμένη κατηγοριοποίηση στόχο είχε την κατάταξη κάθε εναλλακτικής πρώτης ύλης σε σχέση με τον φυσικό φορέα ασβεστίου, πυριτίου, αργιλίου και σιδήρου που υποκαθιστά στο μίγμα των πρώτων υλών του τσιμέντου. Σε αρκετές περιπτώσεις, μάλιστα, διαπιστώθηκε ότι μία εναλλακτική πρώτη ύλη δύναται να υποκαταστήσει περισσότερες από μία φυσικές πρώτες ύλες της φαρίνας του τσιμέντου. Σύμφωνα με αυτή την κατηγοριοποίηση, οι εναλλακτικές πρώτες ύλες διακρίνονται στους α) εναλλακτικούς φορείς ασβεστίου, β) εναλλακτικούς φορείς ασβεστίου και πυριτίου, γ) εναλλακτικούς φορείς πυριτίου, δ) εναλλακτικούς φορείς πυριτίου και αργιλίου και ε) εναλλακτικούς φορείς σιδήρου, του μίγματος των πρώτων υλών (φαρίνα). Στον πίνακα 1 που ακολουθεί παρουσιάζεται το σύνολο των εναλλακτικών πρώτων υλών που αναλύθηκε στα πλαίσια αυτής της εργασίας, καθώς και η κατηγοριοποίησή τους με βάση τη σύστασή τους και τον φορέα που υποκαθιστούν στο μίγμα των πρώτων υλών.

Πίνακας 1. Κατηγοριοποίηση εναλλακτικών πρώτων υλών που έχουν χρησιμοποιηθεί στο μίγμα των πρώτων υλών (φαρίνα) για την παραγωγή κλίνκερ τσιμέντου σε σχέση με τη σύστασή τους και τον φορέα που υποκαθιστούν

Κατηγοριοποίηση εναλλακτικών πρώτων υλών παραγωγής κλίνκερ τσιμέντου σε σχέση με τη σύστασή τους και τον φορέα που υποκαθιστούν	
Εναλλακτικοί φορείς ασβεστίου	Ασβεστόλιθοι Χαμηλής Ποιότητας (Marginal Limestones) Σκόνη Καμίνου Τσιμεντοβιομηχανιών (Cement Kiln Dust) Λάσπη Βιομηχανίας Λιπασμάτων (Fertilizer Sludge) Λάσπη Βιομηχανίας Χαρτιού (Paper Sludge) Απορρίμματα Παραγωγής Καρβιδίων (Calcium Carbide Waste) Βιομηχανική Άσβεστος (Industrial Lime) Άσβεστούχα Λάσπη Παραγωγής Πίσσας (Lime Sludge Obtained from Tar Production) Άσβεστούχα Απορρίμματα Επεξεργασία Νερού (Lime Waste from Water Purification Plants, Lime Sludge from Drinking Water Processing) Άσβεστούχα Λάσπη Βιομηχανίας Τροφίμων (Lime Sludge obtained from Foodstuffs Industry)
Εναλλακτικοί φορείς ασβεστίου και πυριτίου	Σκωρία Υψικαμίνου (Blast Furnace Slag) Μίγμα Σκωρίας Υψικαμίνου και Σκωρίας Μεταλλακτών (Blast Furnace Slag and Converter Slag Mixtures) Μίγματα Σκωρίας Υψικαμίνου Βαρίου-Μαγγανίου (Blast Furnace Barium-Manganese Slag Mixtures) Φωσφορούχα Σκωρία Καμίνου (Phosphorus Furnace Slag)

	Βιτουμενιούχος Σχιστόλιθος (Oil Shale) Τέφρα Αστικών Απορριμμάτων (Municipal Solid Waste)
Εναλλακτικοί φορείς πυριτίου	Άμμος Χυτηρίου (Foundry Sand) Τέφρα Φλοιού Ρυζιού (Rice Husk Ash) Φλοιός Ρυζιού (Paddy Husk) Απόβλητα και Στείρα Προερχόμενα από την Εκμετάλλευση και Επεξεργασία Ορυκτών και Μεταλλευμάτων (Ore Rejects and Mineral Tailings) Άμμος Έκπλυσης (Sand Washings)
Εναλλακτικοί φορείς πυριτίου και αργιλίου	Υπολείμματα Καταλυτών (Catalyst Fines) Ιπτάμενη Τέφρα (Fly Ash) Ιπτάμενη Τέφρα Υψηλής Περιεκτικότητας σε Άνθρακα (High-Carbon Fly Ash) Τέφρα Πυθμένα (Bottom Ash) Λιμνάζουσα Τέφρα (Ponded Ash) Απορρίμματα Διεργασιών Παραγωγής Λιγνίτη (Coal Processing Wastes) Βασάλτης (Basalt Rock)
Εναλλακτικοί φορείς σιδήρου	Ερυθρά Ιλύς (Red Mud) Αποφρύγματα Σιδηροπυρίτη (Roasted Pyrites) Συνθετικός Αιματίτης (Synthetic Hematite) Ρινίσματα Σιδήρου (Mill Scale) Σκόνη Μεταλλακτών (Converter Dust) Σκωρία Κασσιτέρου (Tin Slag)

5 ΑΝΑΦΟΡΕΣ

1. Γκαλμπένης Ν. Χρίστος - Τριαντάφυλλος (2008), “Διερεύνηση της δυνατότητας αξιοποίησης οικοδομικών απορριμμάτων στην παραγωγή κλίνκερ τσιμέντου”, Διδακτορική Διατριβή, Σχολή Χημικών Μηχανικών ΕΜΠ.
2. Τσίμας, Σ. και Τσιβίλης Σ. (2004), “Επιστήμη και τεχνολογία τσιμέντου”, 4^η έκδοση, Ε.Μ.Π., Αθήνα.
3. Bye G.C. (1999), “Portland Cement”, 2nd edition.
4. Taylor H.F.W. (1997), “Cement Chemistry”, 2nd ed., Thomas Telford Publishing, London.
5. Gosh S.N. (1991), “Cement and Concrete Science and Technology”, Vol. 1Part I, ABI Books Pvt., New Delhi, India.
6. Ahluwalia S. C., and Page C. H. (1992), “Effect of Low Grade Fuels, Combustibles, and Non-Traditional Raw Materials”, 9th International Congress on Chemistry of Cement, New Delhi, India, Vol. II, pages 83-122.
7. J.I. Bhatti, F. MacGrecor Miller, S.H. Kosmatka (2005), “Innovations in Portland Cement Manufacturing”, Portland Cement Association, USA.
8. Sprung S. (1993), “Reducing environmental pollution by using secondary raw materials”, Zement – Kalk – Gips, No. 12, pp.327-332.
9. Liebl P. and Gerger W. (1992), “Benefits and limitations when using secondary materials”, Zement – Kalk – Gips, Vol. 45, pp.167-174.
10. Monshi A., and Asgarani M.K., “Producing Portland Cement from Iron and Steel Slags and Limestone”, Cement and Concrete Research, Elmsford, New York, U.S.A., Vol. 29, No. 9, 1999, pages 1373-1377.

11. Valkova I.S., and Dogandzhieva R.G. (1980), "Producing Portland Cement Clinker Using Blast Furnace Barric - Manganese Slag", 7th International Congress on Chemistry of Cement, Paris, Vol. II, pages 79-83.
12. Singh N.B., Bhattacharjee K.N (1996), "Phosphorous Furnace Slag - A Potential Waste Material for the Manufacture of Cements", Indian Journal of Engineering and Material Science, Vol. 3, pages 41-44.
13. Al-Otoom A.Y. (2006), "Utilization of Oil Shale in the Production of Portland Clinker", Cement & Concrete Composites, Vol. 28, pp. 3-11.
14. Freiman L. S., and Kougija M. W. (1997), "Residues from Oil Shale Processing Used as Cement Material", Zement-Kalk-Gips, Bauverlg GMBH/Maclean Hunter, Wiesbaden, Germany, Vol. 50, pages 44-49.
15. Ghosh S.P., Mohan K., and Gandhi R.K. (1992), "Effect of Using Rice Husk and Its Ash as Fuel and Raw Material Component Respectively in Cement Manufacture", 9th International Congress on Chemistry of Cement, New Delhi, India, Vol. II, pages 224-231.
16. Singh N.B., Bhattacharjee K.N., and Shukla A.K. (1997), "Rational Utilization of Rice Husk Ash in Mini-Cement Plants", Zement-Kalk-Gips, Bauverlg GMBH/Maclean Hunter, Wiesbaden, Germany, Vol. 86, No. 10, pages 594-600.
17. Ajiwe V.I E., Okeke C.A., and Akigwe (2000), "A Preliminary Study of Manufacture of Cement from Rice Hush Ash", Biresource Technology, Vol. 73, pages 37-39.
18. Bhatta J.I., Gajda J., and Miller F.M. (1999), "Use of Illinois Coal Fly Ash in Portland Cement Manufacturing", Report 98-1/3.1C-2, ICCI, Caterville, IL.
19. Miller F.M. (1980), "Effect on Clinker Quality of the Fly Ash Insufflation, Kiln No. 86", Report No.3: Evaluation of New Fly Ash Feeder, Low Slurry Moisture Level, and Reduced Kiln Feed Rate. Evaluation of Two Belgian Clinker's Produced with High-Ash Fuel, FI. Smidth, Róderal, Denmark.
20. Everett D. (1995), "Raw Materials are the Key to CKD Reduction", Rock Products, Cement Edition, pages 16-21.
21. Bhatta J.I., Gajda J., and Miller F. M. (2003), "Commercial Demonstration of High-Carbon Fly Ash Technology in Cement Manufacturing", International Ash Utilization Symposium, Center for Applied Energy Research, University of Kentucky, Paper 38.
22. Laxmi S., and Parashar A.K. (1985), "Potentials of Utilisation of Wastes from Fertilizer and Aluminum Industries for Building Materials: An Overview", National Seminar on Role of Building Materials Industries in Conversion of Waste into Wealth, Vol. II, March, pages 101-111.
23. Tsakiridis P.E., Agatzini-Leonardou S., and Oustadakis P. (2004), "Red mud addition in the raw meal for the production Portland cement clinker", Journal of Hazardous Materials, Volume 116, pp.103-110.
24. Βαγγελάτος Ι., Ποντίκης Ι., και Αγγελόπουλος Γ.Ν. (2005), "Αξιοποίηση της Σιδηραλούμινας στη Βιομηχανία Παραγωγής Τσιμέντου", Πρακτικά 1^{ου} Πανελληνίου Συνεδρίου για την Αξιοποίηση Βιομηχανικών Παραπροϊόντων στη Δόμηση, ΕΒΙΠΙΑΡ, σελ. 243-249, Θεσσαλονίκη..
25. Singh M., Upadhayay S.N. and Prasad P.M. (1997), "Preparation of Iron Rich Cements Using Red Mud", Cement and Concrete Research, Vol. 27, No. 7, pp. 1037-1046.

Συνδυαστική χρήση αποβλήτων για την παραγωγή πλακιδίων επίστρωσης

Ι. Ποντίκης¹, R. Iacobescu², Χ. Ραθώση³, Α. Χριστογέρου¹, Γ. Ν. Αγγελόπουλος¹

¹ Εργαστήριο Υλικών και Μεταλλουργίας, Τμ. Χημικών Μηχανικών, Πανεπιστήμιο Πατρών, 26500, Ρίο, Ελλάδα

² Politehnica University of Bucharest, Bucharest, Romania

³ Τομέας Υλικών της Γης, Τμ. Γεωλογίας, Πανεπιστήμιο Πατρών, 26500, Ρίο, Ελλάδα

ΠΕΡΙΛΗΨΗ: Παρασκευάστηκαν κεραμικά χρησιμοποιώντας 90%κβ Σιδηραλουμίνα (κατάλοιπα βωξίτη της διεργασίας Bayer) και διάφορα υλικά όπως υαλόθραυσμα soda-lime-silica, ένα αργιλούχο μίγμα με ιλλίτη/χλωρίτη και κατάλοιπα βορίου. Η προσπάθεια εστιάζεται στη μεγιστοποίηση της χρήσης των αποβλήτων και στην ενίσχυση της δημιουργίας ρευστής φάσης κατά την όπτηση. Η μορφοποίηση πραγματοποιήθηκε σε αντιστοιχία με την τεχνολογία τύπου “soft mud”, που αφορά στην παραγωγή τούβλων/πλακιδίων πεζοδρομίων. Η όπτηση πραγματοποιήθηκε σε φούρνο προπανίου στους 950–1100 °C, προκειμένου να προσομοιάσει πιθανή βιομηχανική παραγωγή. Τα αποτελέσματα των φυσικοχημικών ιδιοτήτων καθώς και της μικροδομής των τελικών προϊόντων αναλύονται. Τέλος, προτείνεται η βέλτιστη διαθέσιμη διεργασία για την βιομηχανική παραγωγή πλακιδίων επίστρωσης με την αξιοποίηση μεγάλου ποσοστού καταλοίπων βωξίτη.

Λέξεις κλειδιά: διεργασία Bayer, Σιδηραλουμίνα, κατάλοιπα βωξίτη, ερυθρά ιλύς, αργιλούχα κεραμικά, τούβλα, πλακίδια.

Waste synergy for the production of pavement tiles

Y. Pontikes¹, R. Iacobescu², C. Rathossi³, A. Christogerou¹, G. N. Angelopoulos¹

¹*Laboratory of Materials and Metallurgy, Dept. of Chemical Engineering, University of Patras, 26500, Rio, Greece*

²*Politehnica University of Bucharest, Bucharest, Romania*

³*Section of Earth Materials, Dept. of Geology, University of Patras, 26500, Rio, Greece*

ABSTRACT: Ceramics were developed using 90wt% of Ferroalumina, (Bayer's process bauxite residue) and a range of raw materials such as soda-lime-silica glass cullet, an illite/chlorite clay mixture and boron wastes. The effort was to maximize the use of wastes and enhance the development of the viscous phase during firing. Shaping was performed in accordance to a "soft mud" brick/pavement tiles production and firing was performed in a propane firing kiln at 950–1100 °C, in order to resemble a potential pilot plan production. The results on the physico-chemical properties as well as on the microstructure of the end-products are discussed. A best available process for the industrial production of pavement tiles with the incorporation of a high volume of "red mud" is proposed.

Key words: Bayer process, Ferroalumina, bauxite residue, red mud, clay ceramics, brick, tiles

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Τα κατάλοιπα βωξίτη, ή «ερυθρά ύλη», αποτελεί το παραπροϊόν της διεργασίας Bayer κατά την παραγωγή της αλουμίνας, με ετήσια παραγόμενη ποσότητα περίπου 70Mt (The Aluminum Association, 2000). Η αξιοποίηση του υλικού αυτού παραμένει ένα θέμα με έντονο ακαδημαϊκό και βιομηχανικό ενδιαφέρον (Paramguru, *et al.*, 2005), αφενός λόγω του μεγάλου παραγόμενου όγκου, αφετέρου λόγω της καλής δυνατότητας για επαναχρησιμοποίηση (Leahy, 2000).

Στην Ελλάδα, η χρήση βιομηχανικών φιλτροπρεσών υψηλής πίεσης οδήγησε στην παραγωγή ενός νέου υλικού με το όνομα “Σιδηραλουμίνα”, ΣΑ, το οποίο θα μπορούσε να βρει χρήση στην παραγωγή κεραμικών, τσιμέντου καθώς και σε άλλες εφαρμογές (Μπουφούνος, 2005). Ο στόχος για την αξιοποίηση του υλικού στη βιομηχανία κεραμικών είναι να επηρεαστεί ελάχιστα η υπάρχουσα παραγωγική διαδικασία (Pontikes, *et al.*, 2006a, Pontikes, *et al.*, 2007b), το κόστος παραγωγής να μειωθεί ή να παραμείνει το ίδιο και τέλος τα χαρακτηριστικά του προϊόντος να είναι ικανοποιητικά, όντας ασφαλή για τους ανθρώπους και το περιβάλλον (Pontikes, *et al.*, 2006b). Πιλοτικές δοκιμές έχουν ήδη πραγματοποιηθεί σε πέντε βιομηχανίες δομικών παραδοσιακών κεραμικών.

Μια εναλλακτική προσέγγιση αποτελεί η παραγωγή κεραμικών υλικών από τη ΣΑ εντός του εργοστασίου παραγωγής της αλουμίνας, όπως έχει προταθεί ήδη από το 1976 (Parekh and Goldberger, 1976). Σε αυτή την κατεύθυνση είναι απαραίτητο να διασφαλιστεί υψηλό ποσοστό χρήσης της ΣΑ, προκειμένου να ελαχιστοποιηθεί η εξάρτηση από τρίτους αλλά και το κόστος μεταφοράς. Προσπάθειες για παραγωγή κεραμικών από 100% ΣΑ, έχουν ήδη πραγματοποιηθεί σε εργαστηριακή κλίμακα (Pontikes, 2007, Pontikes, *et al.*, 2009) εκμεταλλευόμενοι την αναγωγική όπτηση και τη λειτουργία των βουστίτη ως συλλίπασμα (flux). Εντούτοις, απαιτείται αυστηρός έλεγχος των παραμέτρων όπτησης και το scale-up φαίνεται μη ρεαλιστικό. Για το λόγο αυτό, άλλες Α' ύλες πρέπει να αναμιχθούν με την ΣΑ, στο πλαίσιο των τριμερών συνθέσεων “plastic-flux-filler”, προκειμένου να επιτευχθεί το επιθυμητό αποτέλεσμα.

Στην παρούσα εργασία, προστέθηκαν σε μικρό ποσοστό στην ΣΑ συμπληρωματικές Α' ύλες, κάποιες εκ των οποίων θεωρούνται απόβλητα, για να ενισχυθεί η δημιουργία της ρευστής φάσης κατά την όπτηση (Kavas, 2006, Pontikes, *et al.*, 2005). Χρησιμοποιήθηκε υαλόθραυσμα, το οποίο ανακυκλώνεται στην Ελλάδα μόνο κατά 25% περίπου, χλωριτικά/ιλλιτικά ιζήματα, τα οποία υπάρχουν ακόμα σε σχετική αφθονία, καθώς και κατάλοιπα βορίου, τα οποία αποτίθενται με ρυθμό περίπου 400.000t/y στην γειτονική Τουρκία. Συνεπώς, όλες οι πιο πάνω Α' ύλες θα μπορούσαν να αποτελέσουν δυναμικές λύσεις για τη βιομηχανία της αλουμίνας.

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ

Ως Α' ύλες χρησιμοποιήθηκαν 90%κβ ΣΑ από τη βιομηχανία Αλουμίνιον της Ελλάδος και α) 10%κβ υαλόθραυσμα τύπου soda-lime-silica, κεραμικά “SLS”, ή β) 10%κβ αργιλούχο μίγμα με ιλλίτη/χλωρίτη από βιομηχανία κεραμικών της Δυτικής Ελλάδας, κεραμικά “Clay” ή γ) 10% κατάλοιπα βορίου από τη βιομηχανία Kirka Borax, Etibor Co., Τουρκία, κεραμικά “BW”. Η χημική ανάλυση των Α' υλών φαίνεται στον Πίνακα 1.

Για την παρασκευή των δειγμάτων, οι Α' ύλες ξηράθηκαν και λειοτριβήθηκαν <125μm (εκτός της ΣΑ), και κατόπιν αναμίχθηκαν και προστέθηκε νερό, αρχικά σε αναμικτήρα και μετέπειτα σε κοχλιωτό εξωθητή, προκειμένου να επιτευχθούν υψηλές διατμητικές τάσεις και να μειωθούν τα συσσωματώματα επιτυγχάνοντας παράλληλα καλή ομογενοποίηση. Το νερό που

προστέθηκε ήταν το απαιτούμενο για να επιτευχθεί αντίστοιχη πλαστικότητα για όλες τις συνθέσεις. Η πλαστικότητα μετρήθηκε με την τεχνική βύθισης κώνου. Η πλαστική μάζα μορφοποιήθηκε σε ανοξείδωτα καλούπια διαστάσεων (mm) 75.5 x 36 x 33 και η ελεύθερη επιφάνεια έγινε επίπεδη με τη βοήθεια σπάτουλας. Για τη μείωση του παγιδευμένου αέρα δοκιμάστηκε η μηχανική δόνηση των πλαστικών μαζών, ενώ βρισκόντουσαν εντός του καλουπιού τους. Τα αποτελέσματα εντούτοις δεν ήταν ικανοποιητικά καθώς υπήρχε διαχωρισμός της υδατικής φάσης (“bleeding”), οπότε και δεν εφαρμόστηκε τελικά.

Πίνακας 1. Χημική σύσταση των Α' υλών, n.d.: δεν μετρήθηκε, Α.Π. απώλειες πύρωσης

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	Fe ₂ O ₃	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	TiO ₂	B ₂ O ₃	Α.Π.
ΣΑ	7.79	17.04	11.64	44.34	0.57	0.07	3.17	5.12	n.d.	9.77
SLS	72.60	0.97	10.33	0.28	1.84	0.25	13.00	n.d.	n.d.	-
Clay	46.29	13.11	12.33	5.79	3.01	2.29	0.58	n.d.	n.d.	12.87
BW	19.79	0.47	12.32	0.23	5.95	0.61	11.66	n.d.	16.14	32.42

Η ξήρανση έγινε σε συνθήκες δωματίου για 72h και κατόπιν στους 110 °C, μέχρι σταθερού βάρους. Τα δοκίμια ακολούθως μετρήθηκαν ως προς τη συρρίκνωση και το βάρος τους. Η όπτηση πραγματοποιήθηκε σε φούρνο προπανίου με ρυθμό θέρμανσης 3°C/min και χρόνο παραμονής στην ισοθερμοκρασιακή ζώνη 2h. Η ψύξη των κεραμικών έγινε με ρυθμό 3°C/min έως τους 800 °C και μετά εντός του φούρνου (μεταφορά με αγωγή). Προκαταρκτικά πειράματα και παλαιότερες μελέτες (Pontikes, 2007, Pontikes and Angelopoulos, 2009) έχουν καταδείξει ότι ισχυρά αναγωγικές συνθήκες μπορεί να οδηγήσουν σε ρωγμάτωση ή έντονη κύρτωση των κεραμικών. Ως εκ τούτου, η ατμόσφαιρα όπτησης ήταν οξειδωτική με περιορισμένη όμως την έξοδο των απαερίων. Τα δοκίμια για να μην είναι εκτεθειμένα στην ακτινοβολία εντός του φούρνου, βρισκόνταν εντός πυρίμαχης δομής από τούβλα chamotte. Το θερμοκρασιακό εύρος όπτησης είναι 1000 με 1100 °C για τα SLS και Clay κεραμικά και 950 με 1050 °C για τα BW κεραμικά.

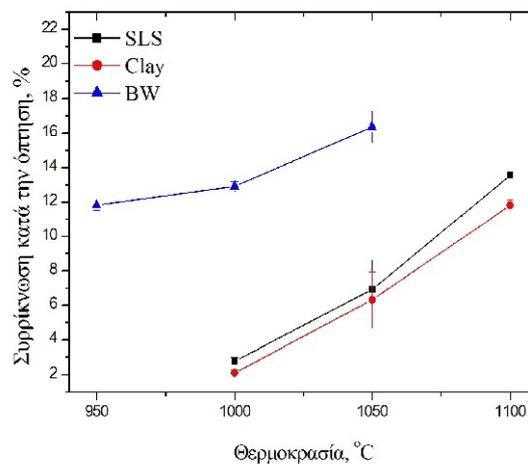
Τα δοκίμια μετά την όπτηση μετρήθηκαν ως προς την απορρόφηση νερού, το ανοιχτό πορώδες, τη φαινόμενη πυκνότητα και το φαινόμενο ειδικό βάρος, σύμφωνα με το πρότυπο ISO 10545-3:1995, ενώ μετρήθηκε επιπρόσθετα η απώλεια βάρους κατά την όπτηση αλλά και η συρρίκνωση (ως προς το μήκος του ξηρού σώματος). Η μικροδομή των κεραμικών μετά την όπτηση παρατηρήθηκε με ηλεκτρονική μικροσκοπία, SEM, 6300, Jeol, σε δείγματα μετά από επικάλυψη με χρυσό.

ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

Το νερό μορφοποίησης ήταν (%κβ): 23.9±0.2, 24.2±0.3 και 24.4±0.2 για τα κεραμικά SLS, Clay και BW αντίστοιχα. Η συρρίκνωση μετά την ξήρανση είναι (%κβ): 2.6±0.1, 3.4±0.2 και 2.8±0.2 για τα κεραμικά SLS, Clay και BW αντίστοιχα. Το γεγονός αυτό είναι ενδιαφέρον, καθώς η συρρίκνωση σε περιπτώσεις αργιλούχων κεραμικών που έχουν μορφοποιηθεί πλαστικά (με εξώθηση, ποσοστό νερό >20%κβ) είναι >5% (Pontikes, 2007). Συνεπώς, στην συγκεκριμένη περίπτωση, οι κόκκοι του κεραμικού δεν επαναδιευθετούνται καθώς το νερό απομακρύνεται και η πλαστική μάζα μετατρέπεται σε ξηρό κεραμικό με υψηλό πορώδες. Αντίστοιχα συμπεράσματα είχαν προκύψει για αργιλούχα μίγματα με ΣΑ, όπου η αύξηση της ΣΑ οδηγούσε σε μείωση της πυκνότητας του ξηρού σώματος (Pontikes, 2007). Το πιο πάνω οφείλεται αφενός στην κοκκομετρική κατανομή της ΣΑ αφετέρου στο μεγάλο ποσοστό κόκκων με μέγεθος <1μm με επακόλουθη ανάπτυξη δυνάμεων Van der Waals και σημαντικού βαθμού συσσωμάτωση. Με

τροποποίηση της κοκκομετρικής κατανομής υπάρχει δυνατότητα επίτευξης μικρότερου αρχικού πορώδους (Ρηγάλος, *et al.*, 2007).

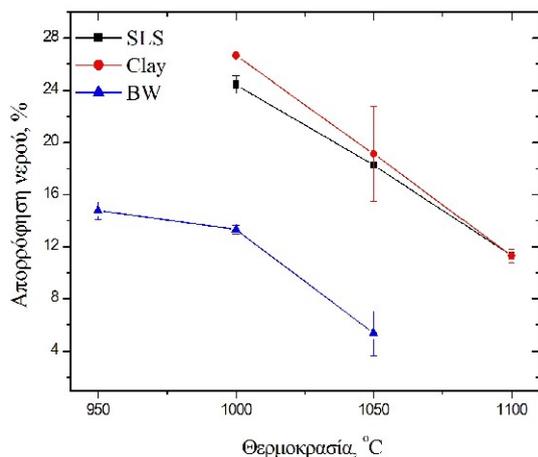
Η απώλεια βάρους κατά την όπτηση είναι 11.0%κβ περίπου για τα κεραμικά SLS, 12.7%κβ για τα Clay και περίπου 14.5%κβ για τα κεραμικά BW. Η συρρίκνωση κατά την όπτηση, Εικόνα 1, για τα κεραμικά SLS και Clay είναι αντίστοιχη και κυμαίνεται από 2% περίπου για τους 1000 °C, μέχρι 13.5% περίπου και 12% περίπου για τα SLS και Clay κεραμικά αντίστοιχα στους 1100 °C. Αντίθετα, τα κεραμικά BW έχουν ήδη από τους 950 °C 12% περίπου συρρίκνωση, αντίστοιχη δηλαδή με αυτή των άλλων κεραμικών στους 1100 °C. Η μέγιστη συρρίκνωση για τα BW είναι 16% περίπου στους 1050 °C. Εν γένει, η συρρίκνωση για τις περισσότερες των περιπτώσεων είναι ιδιαίτερα υψηλή, ένδειξη ότι το αρχικό ξηρό σώμα είναι με υψηλό πορώδες.



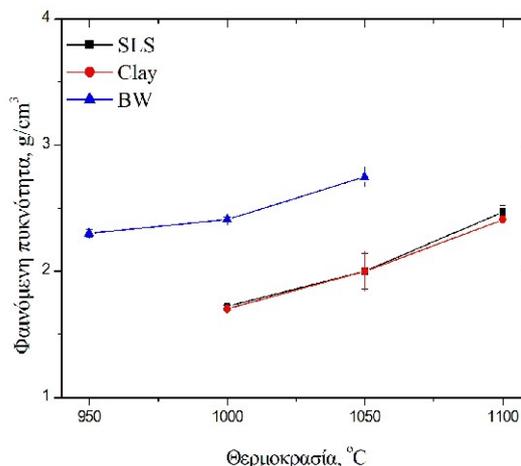
Εικόνα 1. Συρρίκνωση κατά την όπτηση συναρτήσει της θερμοκρασίας όπτησης.

Η απορρόφηση νερού για τα κεραμικά SLS και Clay είναι παραπλήσια, Εικόνα 2, σε συμφωνία με τα αποτελέσματα της συρρίκνωσης. Αν και οι αρχικές τιμές είναι αρκετά υψηλές (>24%), στους 1100 °C τα αποτελέσματα είναι ικανοποιητικά, 12% περίπου. Εντούτοις, το γυαλί (κεραμικά SLS) είναι πιο ικανοποιητικό συλλίπασμα σε χαμηλότερη θερμοκρασία έναντι του αργιλούχου μίγματος (κεραμικά Clay). Σύμφωνα με προηγούμενη εργασία (Pontikes, *et al.*, 2007a), το σημείο υαλώδους μετάπτωσης του soda-lime-silica γυαλιού εμφανίζεται στους 540 °C, και κατ' επέκταση, περαιτέρω άνοδο της θερμοκρασίας επιφέρει αισθητή μείωση του ιξώδους των σωματιδίων γυαλιού προκαλώντας τον σχηματισμό μικροπεριοχών ρευστής φάσης οι οποίες ενισχύουν την πυροσυσσωμάτωση λόγω ιξώδους ροής. Σε αντίθεση, στα κεραμικά Clay, απαιτείται θερμοκρασία >900 °C περίπου, όπου διασπάται ο ιλλίτης προς ρευστή φάση, για να γίνει το σύστημα πιο δραστικό. Επιπρόσθετα, το αργιλούχο μίγμα έχει 40-45%κβ περίπου χαλαζία και 23%κβ CaCO₃ περίπου. Ο χαλαζίας αντιδρά σε μικρό σχετικά βαθμό για θερμοκρασία <1000 °C και ο CaCO₃ προωθεί τη δημιουργία κρυσταλλικών φάσεων περιορίζοντας την ανάπτυξη της υαλώδους φάσης στους 900–1000 °C (Cultrone, *et al.*, 2004). Τα κεραμικά BW, εμφανίζουν 15% απορρόφηση νερού στους 950 °C και φτάνουν το 5.3% περίπου στους 1050 °C. Δεδομένης της υψηλής απώλειας βάρους του BW (32.42%κβ), συμπεραίνεται ότι το BW είναι πολύ ισχυρό συλλίπασμα, σε συμφωνία και με τα αποτελέσματα άλλων εργασιών (Christogerou, *et al.*, 2009, Kavas, 2006).

Η φαινόμενη πυκνότητα, Εικόνα 3, ποικίλει από 1.7 μέχρι 2.4g/cm³ περίπου, για τα SLS και Clay κεραμικά και από 2.3 μέχρι 2.8g/cm³ περίπου, για τα κεραμικά BW.

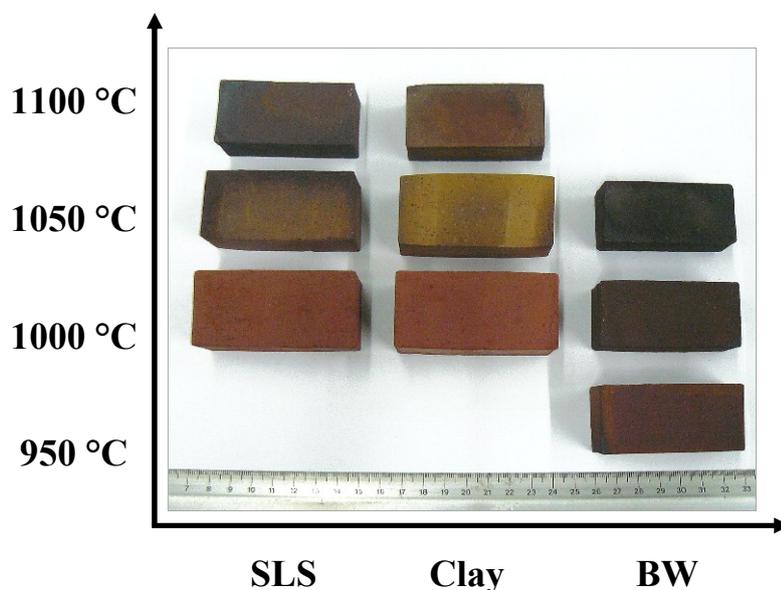


Εικόνα 2. Απορρόφηση νερού συναρτήσει της θερμοκρασίας όπτησης.



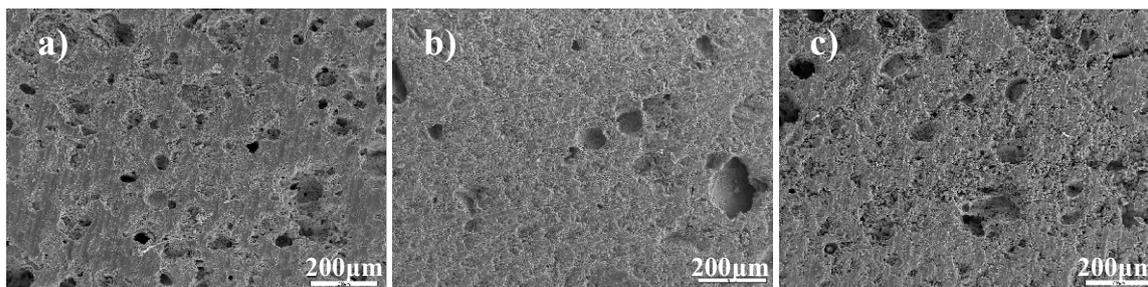
Εικόνα 3. Φαινόμενη πυκνότητα συναρτήσει της θερμοκρασίας όπτησης.

Στην Εικόνα 4 φαίνονται τα κεραμικά μετά την όπτηση σε διαφορετικές θερμοκρασίες. Παρατηρείται ευρεία διακύμανση, τόσο του χρώματος των κεραμικών όσο και του μεγέθους τους. Το διαφορετικό χρώμα οφείλεται στις διαφορετικές κρυσταλλικές φάσεις που αναπτύσσονται και στον τρόπο συμμετοχής σε αυτές του Fe. Ποικίλει από κόκκινο για το SLS1000 και Clay1000, σε καφέ/μπεζ για υψηλότερες θερμοκρασίες, μέχρι και μαύρο για το BW1050. Επίσης, πρέπει να αναφερθεί ότι το χρώμα ποικίλει ακόμα και για το ίδιο το κεραμικό, παρά την προσπάθεια για επίτευξη ομοιομορφων συνθηκών κατά την όπτηση. Αυτό οφείλεται σε τοπικά διαφορετικές συνθήκες (λόγω ατμόσφαιρας, ακτινοβολίας κτλ) οι οποίες επιδρούν κύρια στα οξείδια του Fe, οδηγώντας προς αναγωγή με επακόλουθη υαλοποίηση (Pontikes and Angelopoulos, 2009, Pontikes, *et al.*, 2009). Αυτό επηρεάζει προφανώς και τη συρρίκνωση των κεραμικών και παρατηρείται ενίοτε ανομοιομορφο αποτέλεσμα.



Εικόνα 4. Φωτογραφία των κεραμικών μετά από την όπτηση σε διάφορες θερμοκρασίες.

Η μικροδομή των κεραμικών με αντίστοιχη συρρίκνωση/απορρόφηση νερού, φαίνεται στην Εικόνα 5. Χαρακτηριστική είναι σε όλες τις περιπτώσεις η ύπαρξη μεγάλων πόρων σφαιρικού σχήματος, το οποίο οφείλεται κύρια στον παγιδευμένο αέρα κατά τη μορφοποίηση. Το SLS1100, Εικόνα 5(a), είναι πυκνό, με σχετικά μεγάλους κλειστούς πόρους (πέρα από τους αρχικούς πόρους λόγω μορφοποίησης) και συμπαγείς μικροπεριοχές χωρίς καθόλου πορώδες (πρώην κόκκοι γυαλιού). Το Clay1100, Εικόνα 5(b) εμφανίζει πορώδες μικρότερου μέσου μεγέθους συγκριτικά με το SLS1100, το οποίο είναι συνήθως διασυνδεδεμένο. Τέλος, το BW 1000, Εικόνα 5(c) εμφανίζει τόσο συμπαγείς μικροπεριοχές χωρίς πορώδες, όπου πιθανότατα υπήρχαν ορυκτά βορίου και τα οποία έχουν συμμετάσχει σε υαλοποίηση, όσο και περιοχές με ανοικτούς πόρους μικρού μεγέθους.



Εικόνα 5. Εικόνες από SEM, α) SLS1100, β) Clay1100, γ) BW1000.

ΠΡΟΤΑΣΗ ΔΙΕΡΓΑΣΙΑΣ

Συνυπολογίζοντας τις νέες δυνατότητες που διανοίγονται με τη βιομηχανική φιλτρόπρεσσα και λαμβάνοντας υπόψη τα ερευνητικά αποτελέσματα των τελευταίων ετών έχει κατοχυρωθεί δίπλωμα ευρεσιτεχνίας (Angelopoulos, *et al.*, 2007). Δυο είναι τα κύρια σημεία: α) ο σχεδιασμός του μίγματος με τη ΣΑ και β) η όπτηση του ξηρού κεραμικού που προκύπτει.

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

- Παρασκευάστηκαν με επιτυχία κεραμικά από 90%κβ Σιδηραλουμίνα (ΣΑ) και 10%κβ προσθήκη υλικών που προωθούν τη δημιουργία ρευστής φάσης, όπως υαλόθραυσμα soda-lime-silica, αργιλούχο μίγμα πλούσιο σε ιλλίτη/γλωρίτη, και κατάλοιπα βορίου.
- Η διεργασία παραγωγής των κεραμικών θα μπορούσε να υλοποιηθεί στο εργοστάσιο παραγωγής αλουμίνας (και κατάλοιπων βωξίτη) και με αυτό τον τρόπο αποφεύγεται το κόστος μεταφοράς του υλικού.
- Τα πρώτα αποτελέσματα είναι ενθαρρυντικά αλλά απαιτείται ολοκλήρωση των μετρήσεων (περιθλασιμετρία ακτινών X, αντοχή σε θλίψη, έκλυση, εμφάνιση δευτερογενούς ασβεστίτη) για να υπάρχει πιο ολοκληρωμένη εικόνα.

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Οι συγγραφείς ευχαριστούν τον καθ. Τ. Kavas, Afyon Kocatepe University, Ceramic Engineering Department, Τουρκία, για το δείγμα BW και τον Δ. Μπουφούνου, Αλουμίνιον της Ελλάδος.

ΑΝΑΦΟΡΕΣ

- Angelopoulos, G. N., Pontikis, I. and Boufonos, D., 2007. *Process for the production of structural ceramics from Bayer's process bauxite residue*. GR 2007-100393/19.06.2007.
- Christogerou, A., Kavas, T., Pontikes, Y., Koyas, S., Tabak, Y. and Angelopoulos, G. N., 2009. Use of boron wastes in the production of heavy clay ceramics. *Ceram. Int.*, **35**(1), 447-452.
- Cultrone, G., Sebastián, E., Elert, K., de la Torre, M. J., Cazalla, O. and Rodríguez-Navarro, C., 2004. Influence of mineralogy and firing temperature on the porosity of bricks. *J. Eur. Ceram. Soc.*, **24**, 547-564.
- Kavas, T., 2006. Use of boron waste as a fluxing agent in production of red mud brick. *Build. Environ.*, **41**(12), 1779-1783.
- Leahy, B., 2000. *A visionary mission: towards zero waste*. Rive, M., CSIRO Minerals publication.
- Paramguru, R. K., Rath, P. C. and Misra, V. N., 2005. Trends in red mud utilization-A review. *Miner. Process. Extr. M.*, **26**, 1-29.
- Parekh, B. K. and Goldberger, W. M., 1976. *An Assessment of Technology for Possible Utilization of Bayer Process Muds*. 600/2-76-301, EPA, Washington D. C.
- Pontikes, Y., 2007. Utilisation of Red Mud in the heavy clay industry. PhD, University of Patras, Patras.
- Pontikes, Y. and Angelopoulos, G. N., 2009. Effect of firing atmosphere and soaking time on heavy clay ceramics with addition of Bayer's process bauxite residue. *Adv. Appl. Ceram.*, **108**(1), 50-56.
- Pontikes, Y., Angelopoulos, G. N., Kim, U., Lee, H. and Carty, W., 2006a. On the plasticity of clay mixtures with Bauxite Residue of the Bayer process. *Adv. Sci. Technol.*, **45**, 2240-2245.
- Pontikes, Y., Christogerou, A., Angelopoulos, G. N., Rambaldi, E., Esposito, L. and Tucci, A., 2005. Use of scrap soda-lime-silica glass in traditional ceramics. *Glass Technol.*, **46**(2), 200-206.
- Pontikes, Y., Esposito, L., Tucci, A. and Angelopoulos, G. N., 2007a. Thermal behaviour of clays for traditional ceramics with soda-lime-silica waste glass admixture. *J. Eur. Ceram. Soc.*, **27**(2-3), 1657-1663.
- Pontikes, Y., Nikolopoulos, P. and Angelopoulos, G. N., 2007b. Thermal behaviour of clay mixtures with bauxite residue for the production of heavy-clay ceramics. *J. Eur. Ceram. Soc.*, **27**(2-3), 1645-1649.
- Pontikes, Y., Rathossi, C., Nikolopoulos, P., Angelopoulos, G. N., Jayaseelan, D. D. and Lee, W. E., 2009. Effect of firing temperature and atmosphere on sintering of ceramics made from Bayer process bauxite residue. *Ceram. Int.*, **35**(1), 401-407.
- Pontikes, Y., Vangelatos, I., Boufonos, D., Fafoutis, D. and Angelopoulos, G. N., 2006b. Environmental aspects on the use of Bayer's process Bauxite Residue in the production of ceramics. *Adv. Sci. Technol.*, **45**, 2176-2181.
- The Aluminum Association, 2000. *Technology Roadmap for Bauxite Residue Treatment and Utilization*. The Aluminum Association.
- Μπουφόνος, Δ., 2005. Άλλες αξιοποιήσεις των καταλοίπων βωξίτη Πρακτικά του 1^{ου} Πανελληνίου Συνέδριου για την Αξιοποίηση Βιομηχανικών Παραπροϊόντων στη Δόμηση, Θεσσαλονίκη, pp. 183-190.
- Ρηγάλος, Χ. Ν., Χριστογέρου, Α., Ποντίκης, Ι. Θ., Βαγγελάτος, Ι. and Αγγελόπουλος, Γ. Ν., 2007. Επίδραση της κοκκομετρίας των Α' υλών στις ιδιότητες δομικών κεραμικών από αργιλούχο μίγμα και σιδηραλουμίνα. Πρακτικά του 6^{ου} Πανελληνίου Επιστημονικού Συνέδριου Χημικής Μηχανικής, Αθήνα, pp. 69-72.

Μελέτη της διαστολής τσιμέντων με αυξημένο ποσοστό ιπταμένης τέφρας

Π. Πιπλικάκη

A.E Τσιμέντων TITAN., Διεύθυνση Έρευνας και Ποιότητας, Τ.Θ. 18-19200, Ελευσίνα

Μ.Χανιωτάκης

A.E Τσιμέντων TITAN., Διεύθυνση Έρευνας και Ποιότητας, Τ.Θ. 18-19200, Ελευσίνα

Λέξεις κλειδιά: ιπτάμενη τέφρα, διαστολή, ζεόλιθοι, λωμοντίτης, λεονχαρντίτης

ΠΕΡΙΛΗΨΗ: Στην παρούσα εργασία διερευνήθηκαν τα αιτία που προκάλεσαν αυξημένη διαστολή σε τσιμέντο με υψηλό ποσοστό ιπτάμενης τέφρας. Έτσι, παρασκευάστηκαν δείγματα πάστας τσιμέντου, στα οποία έγινε υδροθερμική κατεργασία στους 20, 40, 60, 80 και 100 °C για 3 ώρες. Επιπλέον, αντίστοιχα δείγματα τοποθετήθηκαν σε διαφορετικά ως προς την υγρασία περιβάλλοντα-υδατόλουτρο, ατιμόλουτρο και πυριαντήριο και σε θερμοκρασία 100 °C. Στα δείγματα μετρήθηκε η διαστολή και ακολούθως αυτά εξετάστηκαν με περίθλαση ακτινών X, SEM και EDAX. Συμπερασματικά, η πέρα από τα όρια διαστολή δεν προκλήθηκε από την ελευθέρα άσβεστο της ιπτάμενης τέφρας αλλά από τον σχηματισμό ζεόλιθων και συγκεκριμένα των λωμοντίτη και λεονχαρντίτη, ο μετασχηματισμός αυτών από την μια μορφή στην άλλη συνδέεται με φαινόμενα διαστολής. Αποδείχθηκε ότι τόσο η θερμοκρασία όσο και η υγρασία είναι καθοριστικοί παράγοντες αφού κάτω από τους 60°C και χωρίς εμβάπτιση σε υδατικό διάλυμα δεν εμφανίζεται ζεόλιθος και άρα διαστολή.

Study of expansion of cements with high amount of fly ash

P. Pipilikaki

TITAN S.A, RD&Q Department, PO Box 18-19200, Elefsina

M. Chaniotakis

TITAN S.A, RD&Q Department, PO Box 18-19200, Elefsina

ABSTRACT: This study examines the reasons that caused expansion of cement with high amount of fly ash. Thus samples of cement pastes were prepared and treated hydrothermally at 20, 40, 60, 80 and 100 °C for 3 hours. Furthermore, samples were heated (100 °C) in different moisture environments. The expansion was measured and the samples were examined by means of x-ray diffraction, ESEM and EDAX. Conclusively, the reported expansion was not due to fly ashes free lime but due to formation of the zeolites laumontite and leonhardite whose transformations from one form to the other is related with expansion phenomena. It was also proved that temperature and moisture are decisive factors for this process as under 60°C and without water solution there is no zeolite formation and therefore no expansion.

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Από γεωλογικής πλευράς ο σχηματισμός ζεόλιθων από ηφαιστειογενή πετρώματα είναι πολύ γνωστός. Πειράματα σε εργαστηριακό επίπεδο έχουν δείξει ότι είναι σχετικά εύκολος ο σχηματισμός ζεόλιθων από υλικά εμπλουτισμένα σε αργιλοπυριτικά υλικά. [Ghosh 1993]

Η ιπτάμενη τέφρα μοιάζει μορφολογικά με κάποια ηφαιστειογενή πετρώματα πρόδρομα των ζεόλιθων. Αυτός είναι ο λόγος για τον οποίο είναι εφικτή η σύνθεση διαφόρων ειδών ζεόλιθων με

κατάλληλη επεξεργασία της ιπτάμενης τέφρας. [Ghosh 1993, Querol 1999, Ojha 2004] Επίσης, αναφέρεται [Ghosh 1993] ότι τσιμέντα με ιπτάμενη τέφρα σε μεγάλο ποσοστό μπορούν να δημιουργήσουν ζεόλιθους όταν κατεργαστούν υδροθεμικά σε αλκαλικό περιβάλλον. Ο σχηματισμός αυτός μπορεί να αποφευχθεί αυξάνοντας την ποσότητα του κλίνκερ στο τσιμέντο.

Ο λωμοντίτης σχηματίζεται υδροθεμικά, με βέλτιστη θερμοκρασία σχηματισμού τους 100°C, σε αλκαλικό περιβάλλον.

Οι αντιστρεπτοί μετασχηματισμοί του λωμοντίτη και της μερικώς άνυδρης μορφής του, του λεονχαρτίτη αναφέρονται στο πρότυπο ASTM C 294 ως υπεύθυνοι για αποσάθρωση λόγω της μεταβολής όγκου κατά την ξήρανση-ύγρανση. Ως λεονχαρτίτης περιγράφεται μια ομάδα από αφυδατωμένες μορφές του λωμοντίτη οι οποίες παράγονται μέσω ξήρανσης. Ο γενικός τύπος του λωμοντίτη είναι $\text{Ca}_4[(\text{AlO}_2)_8(\text{SiO}_2)_{16-18} \text{H}_2\text{O}]$ ενώ ο λεονχαρτίτης μπορεί να έχει 12 ως 14 κρυσταλλικά νερά. Η διαφορά στον όγκο των διαφορετικών προϊόντων ενυδάτωσης είναι δύσκολο να προσδιοριστεί λόγω έλλειψης δεδομένων πυκνότητας για αρκετές μορφές λεονχαρτίτη. Παρόλα αυτά βασιζόμενοι σε υπολογισμούς χρησιμοποιώντας τις διαστάσεις των κυψελίδων, η μεταβολή του όγκου είναι περίπου 3 έως 6 %. Αυτή η μεταβολή μπορεί να επιφέρει αποσάθρωση του σκυροδέματος. [Jana 2007]

Η παρούσα εργασία έχει ως σκοπό την διερεύνηση της διαστολής που παρουσιάστηκε σε τσιμέντο με 45% ιπτάμενη τέφρα στο οποίο διαπιστώθηκε ο σχηματισμός του ζεόλιθου λωμοντίτη. Στα πλαίσια της διερεύνησης αυτής έγινε έλεγχος των συνθηκών σχηματισμού λωμοντίτη και της σύνδεσης του σχηματισμού αυτού με την εμφάνιση διόγκωσης.

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Παρασκευάστηκαν δείγματα πάστας τσιμέντου σύμφωνα με το πρότυπο 196-3, στα οποία έγινε υδροθεμική κατεργασία στους 20, 40, 60, 80 και 100 °C για 3 ώρες. Επιπλέον, αντίστοιχα δείγματα τοποθετήθηκαν σε διαφορετικά ως προς την υγρασία περιβάλλοντα-υδατόλουτρο, ατμόλουτρο και πυριαντήριο και σε θερμοκρασία 100 °C. Στα δείγματα μετρήθηκε η διαστολή και ακολούθως αυτά εξετάστηκαν με περίθλαση ακτινών X, SEM και EDAX.

ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ

1. Επίδραση της θερμοκρασίας

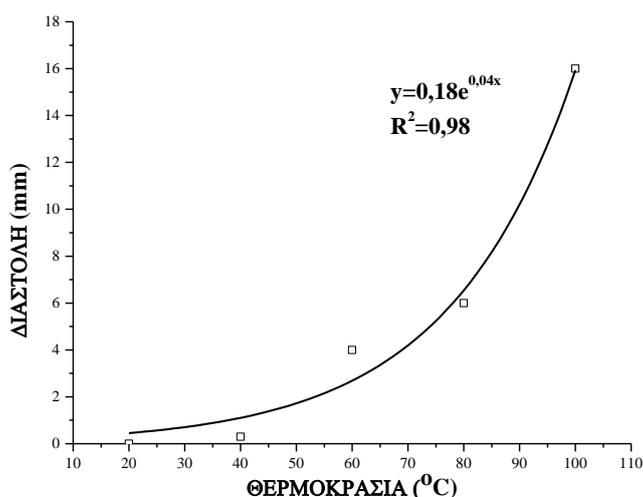
Όπως αναφέρθηκε παραπάνω κύρια παράμετρος για το σχηματισμό λωμοντίτη αποτελεί η υψηλή θερμοκρασία, έτσι έγινε έλεγχος της επίδρασης διαφορετικών θερμοκρασιών στην δημιουργία λωμοντίτη.

Από τις μετρήσεις των διαστολών που παρουσιάζονται στον Πίνακα 1 είναι εμφανές ότι η διαστολή των δειγμάτων αυξάνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας. Συγκεκριμένα, σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες από 60°C εμφανίζεται αυξημένη διαστολή.

Πίνακας 1: Μετρήσεις διαστολή σε διαφορετικές θερμοκρασίες

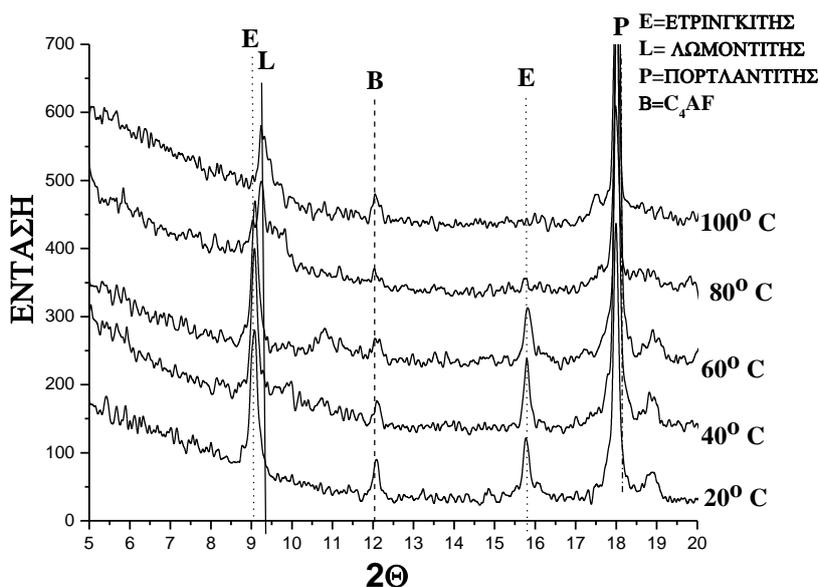
Θερμοκρασία (°C)	20	40	60	80	100
Διαστολή (mm)	0	0,3	13	17	29

Από την προσαρμογή καμπύλης στα πειραματικά δεδομένα προκύπτει ότι η διαστολή αυξάνεται εκθετικά από τη θερμοκρασία έκθεσης του δοκιμίου. Αυτό σημαίνει ότι για χαμηλές θερμοκρασίες η διαστολή είναι σχεδόν μηδενική ενώ αυξάνεται πολύ για μεγαλύτερες θερμοκρασίες. Η διαφορετική αυτή συμπεριφορά σε χαμηλές και υψηλές θερμοκρασίες αποδεικνύει ότι η αιτία της διαστολής εμφανίζεται σε θερμοκρασίες από περίπου 60°C και πάνω.



Εικόνα 1: Διάγραμμα διαστολής ως προς τη θερμοκρασία κατεργασίας

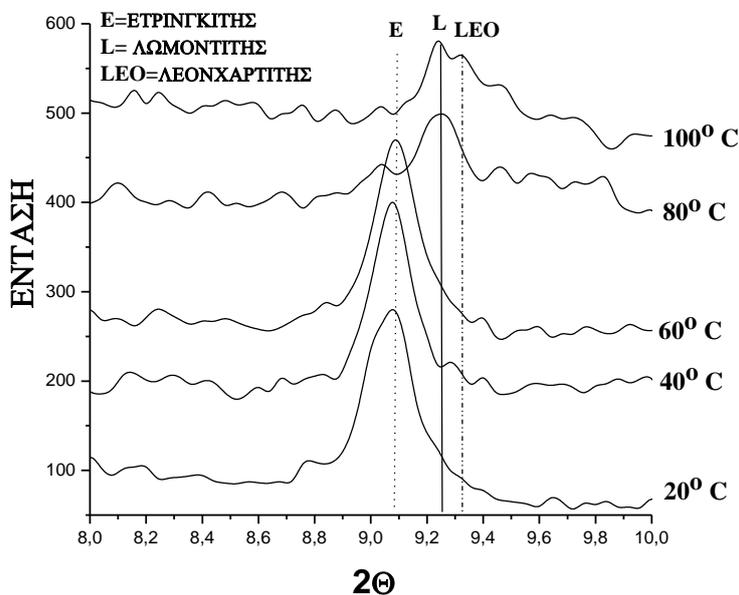
Προκειμένου να εξακριβωθεί η αιτία της διόγκωσης έγινε αξιολόγηση των δειγμάτων με ακτίνες X. Τα διαγράμματα παρουσιάζονται στην Εικόνα 2.



Εικόνα 2: Ακτινοδιαγράμματα παστών τσιμέντου που υπέστησαν υδροθερμική κατεργασία σε διαφορετικές θερμοκρασίες

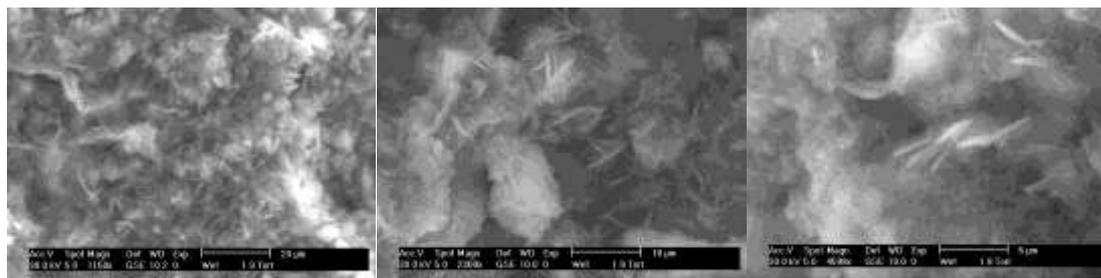
Από το παραπάνω διάγραμμα φαίνεται ότι ενώ στα δείγματα που δεν παρουσίασαν μικρή διαστολή εμφανίζονται οι κορυφές του ετρινγκίτη, στην πάστα που παρουσίασε διαστολή οι κορυφές του απουσιάζουν ενώ εμφανίζεται μια διπλή κορυφή σε $2\theta \sim 9,5$ η οποία αποδίδεται στο σύστημα ζεόλιθων λωμοντίτη – λεονχαρτίτη.

Μια πιο λεπτομερειακή εξέταση των ακτινοδιαγραμμάτων παρουσιάζεται στην Εικόνα 3 από όπου είναι σαφές ότι σε υψηλές θερμοκρασίες εμφανίζεται η κορυφή του λωμοντίτη καθώς και του λεονχαρτίτη. Έτσι, εξάγεται το συμπέρασμα ότι η διόγκωση που εμφανίζεται είναι αποτέλεσμα του μετασχηματισμού του λωμοντίτη σε λεονχαρτίτη λόγω της ξήρανσης του δείγματος μετά την έξοδο του από το υδατόλουτρο.



Εικόνα 3: Λεπτομέρεια ακτινοδιαγραμμάτων παστών τσιμέντου που υπέστησαν υδροθερμική κατεργασία σε διαφορετικές θερμοκρασίες

Τα δείγματα με και χωρίς διαστολή αξιολογήθηκαν με ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (ESEM) και ενδεικτικές φωτογραφίες παρουσιάζονται παρακάτω.



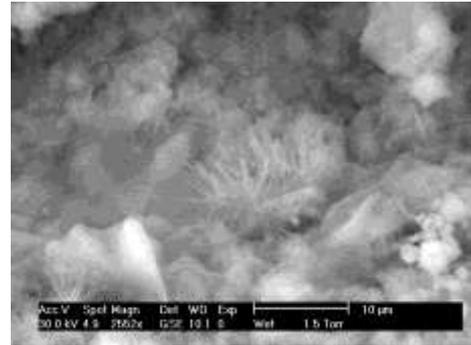
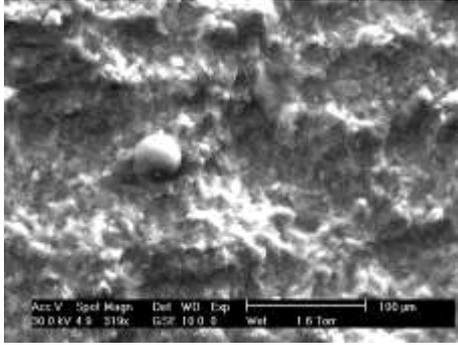
Εικόνα 4: Ενδεικτικές μικροφωτογραφίες κρυστ

άλλων που σχηματίστηκαν στην πάστα τσιμέντου με διαστολή

Η μελέτη των δειγμάτων με ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης έδειξε ότι, όπως είναι εμφανές στις μικροφωτογραφίες της Εικόνας 3, στο δείγμα που υπέστη διαστολή εμφανίστηκαν κρύσταλλοι μεγέθους ~2 μm διασπαρμένοι σε όλη τη μάζα του εξεταζόμενου δείγματος. Οι κρύσταλλοι αναλύθηκαν με ακτίνες X (EDAX) και είχαν σταθερή σύσταση με μέσο όρο $Al_2O_3/SiO_2=0,5$, ενώ η θεωρητική τιμή του λόγου σύμφωνα με τη χημική σύσταση του λωμοντίτη είναι ~0,42. Επίσης, θα πρέπει να σημειωθεί ότι η ιπτάμενη τέφρα είχε προφανώς αντιδράσει καθώς οι κόκκοι τέφρας, συγκεκριμένα η υαλώδης φάση, δεν ήταν εμφανείς σε όλη τη μάζα του εξεταζόμενου δείγματος. Αυτό

οδηγεί στο συμπέρασμα ότι η ιπτάμενη τέφρα αντέδρασε προς σχηματισμό των εμφανιζόμενων κρυστάλλων.

Στην Εικόνα 5 παρουσιάζονται μικροφωτογραφίες του δείγματος που δεν υπέστη διαστολή.

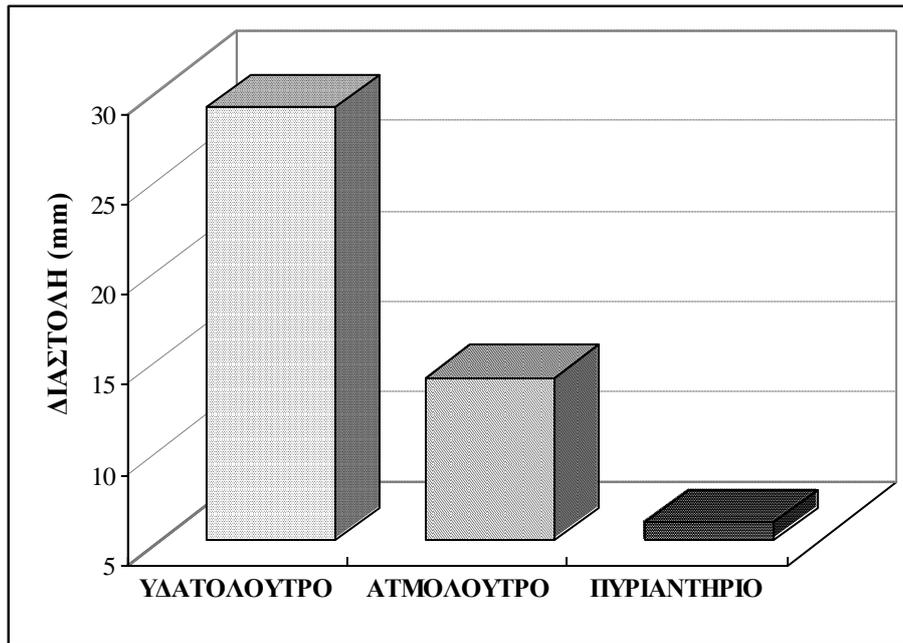


Εικόνα 5: Ενδεικτικές μικροφωτογραφίες πάστας τσιμέντου χωρίς διαστολή

Το δείγμα πάστας τσιμέντου που εξετάστηκε είχε την κανονική μορφολογία του ενυδατωμένου τσιμέντου, επίσης ήταν εμφανής η παρουσία κόκκων τέφρας (Εικόνα 5 αριστερά) ενώ παρατηρήθηκε και η ανάπτυξη κρυστάλλων ετρινγκίτη των πόρων (Εικόνα 5 δεξιά) ο οποίος εξάλλου ανιχνεύτηκε και με την ανάλυση με ακτίνες Χ.

2. Επίδραση της υγρασίας

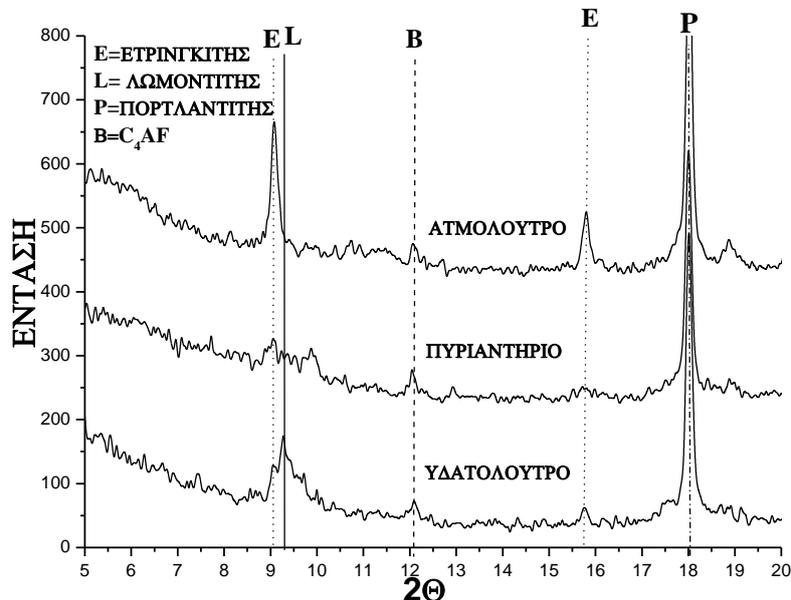
Ένας δεύτερος σημαντικός παράγοντας για το σχηματισμό του ζεόλιθου είναι η υγρασία. Συγκεκριμένα, αναφέρεται ότι απουσία υδατικού περιβάλλοντος δεν σχηματίζεται ζεόλιθος. Έτσι, έγιναν δοκιμές θέρμανσης σε διαφορετικά περιβάλλοντα υγρασίας: α) υδατόλουτρου όπου υπάρχει πλήρης εμβάπτιση του δοκιμίου σε νερό, β) ατμόλουτρου όπου υπήρχε έκθεση σε θερμούς υδρατμούς και γ) πυριαντηρίου όπου υπήρχε πλήρης απουσία νερού.



Εικόνα 6: Διαστολή δειγμάτων σε διαφορετικά περιβάλλοντα υγρασίας

Τα αποτελέσματα των μετρήσεων διαστολής έδειξαν ότι η μεγαλύτερη διαστολή παρουσιάζεται στην περίπτωση που τα δοκίμια βυθίστηκαν πλήρως εντός θερμού υδατικού διαλύματος. Ακολουθεί η διαστολή των δοκιμίων που εκτέθηκαν σε υδρατμούς ενώ απουσία υγρασίας δεν υπήρξε πέρα από τα επιτρεπτά όρια διαστολή.

Ακολουθώντας των δοκιμών αυτών τα δείγματα ελέγχθηκαν με ακτίνες Χ. Τα ακτινοδιαγράμματα παρουσιάζονται στην Εικόνα 7.



Εικόνα 7: Διαστολή δειγμάτων σε διαφορετικά περιβάλλοντα υγρασίας

Από τα παραπάνω είναι προφανές ότι μόνο στην περίπτωση που το δείγμα ήταν βυθισμένο εντός υδατικού διαλύματος και με θέρμανση στους 100°C υπήρξε σχηματισμός των ζεόλιθων λωμοντίτη και λεονχαρντίτη. Αντίθετα στην περίπτωση ατμοθέρμανσης (steam curing) η διόγκωση οφείλεται στον σχηματισμό ετρινγκίτη, ο οποίος παραδοσιακά σχηματίζεται σε τέτοιες συνθήκες.[Skalny 2002] Τέλος, φαίνεται ότι με θέρμανση απουσία υγρασίας δεν υπάρχει σχηματισμός καμιάς από τις παραπάνω ενώσεων.

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Από την παραπάνω πειραματική διερεύνηση προκύπτουν τα ακόλουθα συμπεράσματα:

- Είναι εφικτό να σχηματιστεί ζεόλιθος από τον μετασχηματισμό των αργιλοπυριτικών συστατικών της ιπτάμενης τέφρας που περιέχει το τσιμέντο με υδροθερμική κατεργασία.
- Εάν ο ζεόλιθος που σχηματίστηκε είναι ο λωμοντίτης τότε κατά την δοκιμή Le Chatelier σύμφωνα με το EN 196-3 μπορεί να εμφανιστεί πέρα από τα φυσιολογικά όρια διαστολή στο τσιμέντο.
- Η δημιουργία του ζεολίθου από την ιπταμένη τέφρα μπορεί να ανασταλεί αν δεν υπάρχει η απαιτούμενη θερμοκρασία ή υγρασία για τον σχηματισμό του.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

ASTM C294. Standard descriptive nomenclature for constituents of concrete aggregates.

Ghosh S. and Sarkar S.,1993. Mineral admixtures in cement and concrete, Vol.4, ed. ABI Books Private Limited, 372-395

Jana D., 2007. Concrete scaling – a critical review. Proceedings of the twenty-ninth conference on cement microscopy Quebec City, Canada may 20 -24, 2007

Ojha K., Pradhan N. Samanta A.N., 2004. Zeolite from fly ash: synthesis and characterization. Bull. Mater. Sci., Vol 27, No., 555-564

Querol X., Umana J., Plana F., Alastuey A., Lopez-Soler A., Medinaceli A., Valero A., Domingo M., Garcia-Rojo E. 1999. Synthesis of zeolites from fly ash in a pilot plant scale. Examples of potential environmental applications. International Ash Utilization Symposium, Center for Applied Research, University of Kentucky, paper 12.

Skalny J., Marchand J., Odler I., 2002. Sulfate attack on concrete. New York, Spon Press

Properties and microstructure of lightweight aggregate produced from lignite coal fly ash and recycled glass

Ioanna Kourti and C.R.Cheeseman

*Department of Civil and Environmental Engineering, Skempton Building, Imperial College
London, London SW7 2AZ, UK*

Keywords: Lightweight aggregate, Fly ash, Sintering, Glass, Coal combustion products, Lignite

ABSTRACT: The effect of glass addition on the processing, physical properties and microstructure of pelletised lignite coal fly ash from the Megalopolis power station in Greece has been investigated. Fly ash/glass mixes have been rapidly fired at temperatures between 1040 °C and 1120 °C in a rotary furnace, and the density, water absorption and pellet strength determined. Sintering 60:40 FA: waste glass blends at 1120 °C produced lightweight aggregate pellets with a mean density of 1.35g/cm³, water absorption of ~16% and crushing strength of 7.36 MPa. The work indicates that Megalopolis FA combined with recycled glass can be used to manufacture lightweight aggregate with properties comparable to commercially available products.

1 INTRODUCTION

Coal fired power stations in Greece produce approximately 10,000 kilo tonnes of fly ash per year (Skodras et al. 2007). The highest level of production is in West Macedonia in northern Greece, where approximately 7,600 kilo tonnes is produced each year. In the southern part of Greece in Peloponissos, about 2,400 kilo tonnes/year is produced. Only a relatively small amount of this fly ash is currently beneficially reused. The cement industry uses between 7 and 15% of total fly ash production, but fly ash reuse in Greece is generally low compared to much of Europe, where reuse is typically about 48% (Quina et al. 2003). Greek fly ashes have been characterized (Filippidis and Georgakopoulos 1992; Sakorafa et al. 1996; Koukouzas et al. 2006; Skodras et al. 2007) and potential applications have been assessed, including use in cement and concrete (Papadakis and Tsimas 2005; Papayianni 2005; Papayianni and Milud 2005; Skodras et al. 2007) and road construction (Mouratidis 2001; Kehagia and Tsoxos 2005). The potential for using fly ash in cement production, brick manufacture and construction of road embankments in Greece has recently been investigated (Skodras et al. 2007). It was concluded that total fly ash utilisation in these three applications would be less than 40% of the total even assuming optimistic reuse levels.

A major component in municipal solid waste (MSW) is container glass, even though it is relatively easy to separate (Karamberi and Moutsatsou 2005). Glass is included in the EU Packaging Directive and specific recycling rates have been set for Member States. By 31 December 2008, 60% by weight of glass must be recycled, although Greece, Ireland and Portugal are not bound by this target until 2011. Waste glass recycling rates in Greece between 2000 and 2005 have been at about 26% (EUROPA 2007). There is a limit to the amount of cullet that can be re-used in glass production and therefore there is an increasing surplus of green cullet in Greece (Papadopoulos 2003; Enviro 2004). Alternative uses are required to reduce the amount currently landfilled. Glass cullet has been successfully used as fluxing agent in ceramics and bricks, as it lowers the softening temperature, firing time and energy consumption (Barbieri et al. 1997; Ducman et al. 2002).

There is increasing demand for lightweight construction products for use in pre-cast, structural panels. A range of different materials have been used to produce lightweight aggregates including incinerator bottom ash (IBA) (Bethanis and Cheeseman 2004; Quina et al. 2006), fly ash (Swan et al. 2001; Huang et al. 2007) and glass (Ducman et al. 2002). The objective of this research was to characterise the properties and microstructure of lightweight aggregate produced by pelletising and sintering fly ash/recycled glass mixes. The effect of sintering temperature on physical and microstructural characteristics relevant to use as lightweight aggregate are reported and compared to commercial lightweight aggregates.

2 EXPERIMENTAL PROCEDURE

Class C fly ash (FA) was obtained from the Megalopolis power station (Public Power Corporation ΔEH). This burns lignite coal with low calorific value, high ash and high moisture content. A representative batch of FA was collected and an indicative chemical composition of Megalopolis FA and waste glass are presented in Table 1 (TEE 2000; British_Glass 2007).

Table 1. Chemical composition range of Megalopolis fly ash and waste glass

CHEMICAL COMPOSITION	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	Fe ₂ O ₃	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	SO ₃
MEGALOPOLIS FA	47-52	12-22	5-15	5-10	1.5-3.0	1.5-3.0	0.3-0.7	3-5
WASTE GLASS	70-74	1-3	5-11	-	1-3	-	12-16	-

Major crystalline phases present in < 150 μm sieved Megalopolis FA were determined by x-ray diffraction (XRD, Philips P1830 diffractometer system using Cu K_α radiation). The main crystalline phases identified were quartz (SiO₂), gehlenite (Ca₂Al₂SiO₇), anorthite (Ca₂Al₂SiO₈), anhydrite (CaSO₄), hematite (Fe₂O₃) and calcite (CaCO₃). These minerals have previously been reported as major constituents in Megalopolis FA (Sakorafa et al. 1996). SEM analysis (JEOL JSM-5610LV) of < 150μm particles of Megalopolis FA showed that it consists of irregularly shaped, roughly spherical particles of various sizes. Spherical particles are in the form of plerospheres (hollow particles filled with smaller particles or microspheres), cenospheres (hollow particles) and fine spherical particles of < 5μm also exist. Individual particles are often agglomerates of smaller particles and irregular shaped particles appear to be incompletely combusted carbonaceous material.

Glass cullet was milled for 20 seconds in 100g batches to produce a fine powder in a Gy-Ro Mill[®] (Glen Creston Limited). Batches were thoroughly mixed to form a homogenous sample that was used in all experiments.

Less than 150 μm FA was thoroughly mixed with different amounts (0-40 wt%) of glass powder. An organic binder (1 wt% of Alcotac CB6, Ciba Speciality Chemicals) and 30% w/v water were added to produce a mix consistency that could be readily formed into roughly spherical 8 to 10mm diameter pellets. These were dried overnight at room temperature and sintered by rapidly passing them through an electric rotary tube furnace (Carbolite).

The dry density, water absorption and porosity of the sintered aggregate pellets was determined by Archimedes principle. The compressive strength of individual pellets was determined by loading individual pellets between two parallel plates and loading to fracture at P_c . The tensile strength (S) was calculate by Hiramatsu's formula (Hiramatsu 1965). Five pellets were tested for each test condition to minimise statistical error. Crushed samples were ground to < 150 μm and the

crystalline phases determined by XRD and fracture surfaces of samples were examined by scanning electron microscopy (JEOL JSM-5610LV). Moreover, commercial lightweight aggregates (Lytag, Optiroc and Aardelite) were also tested for the same properties.

3 RESULTS

3.1 Sintered pellets physical properties

The effect of glass addition on fired density, water absorption and pellet strength is shown in Figures 1a and b, for samples sintered at 1100 and 1120 °C. Comparative data for commercial lightweight aggregates are also presented in Table 2. Glass provides soda (Na_2O), lime (CaO) and silica (SiO_2) to the mix composition and lowers the sintering temperature, resulting in increased density, reduced water absorption and increased compressive strength.

Table 2. Density, water absorption and porosity values for commercial LWA

COMMERCIAL PRODUCTS	DENSITY (g/cm^3)	WATER ABSORPTION (%)	STRENGTH (MPa)
Lytag	1.34	17.55	6.33
Aardelite	<1	32.93	0.85
Optiroc	<1	6.97	0.62

Figure 1a. Effect of glass content on the density and water adsorption of FA pellets sintered at 1100 and 1120°C

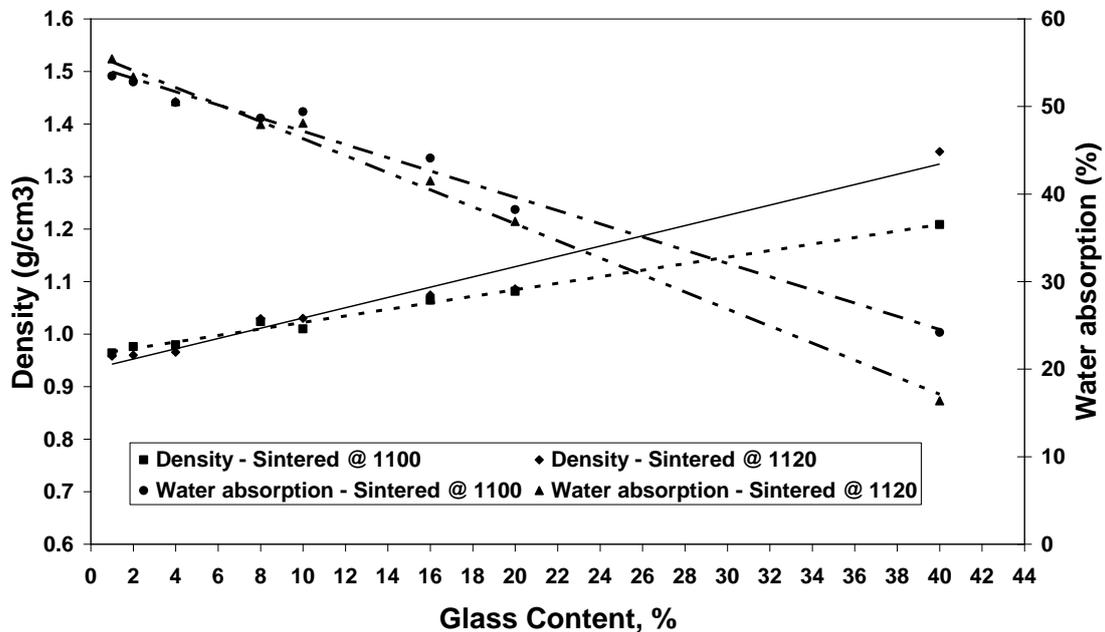
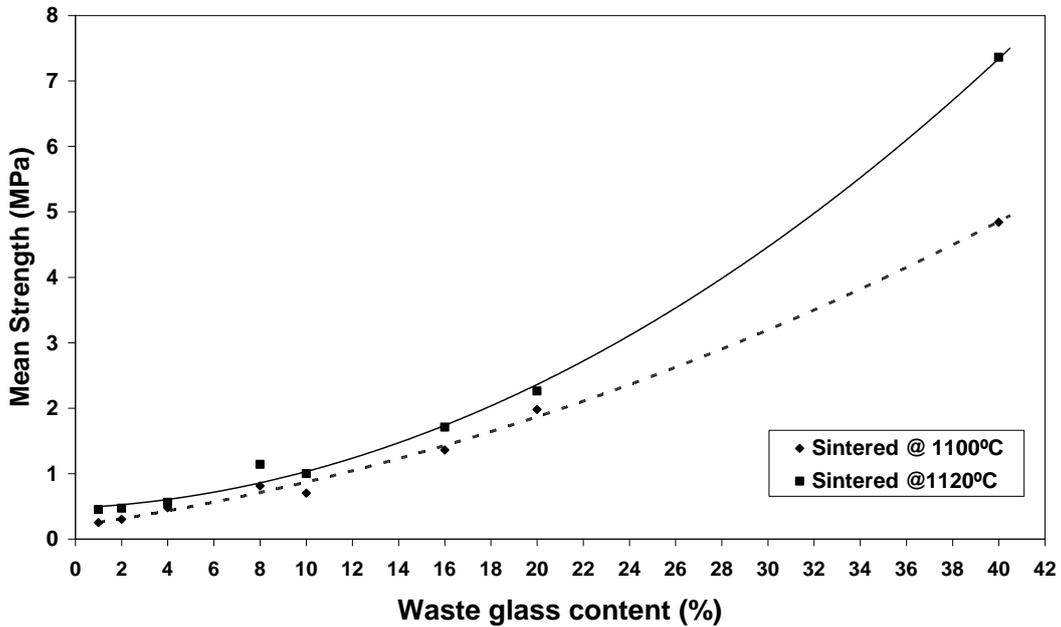


Figure 1b. Effect of glass content on the strength of FA pellets sintered at 1100 and 1120°C



Figures 2a and b, show the effect of sintering temperature on fired density, water absorption and strength for FA with 20% and 40% glass additions. The densities are fairly constant at approximately 1.07 g/cm³ for both sets of samples. This is lower than the density of Lytag but higher than other commercial lightweight aggregates such as Aardelite and Optiroc.

Figure 2a. Effect of sintering temperature on the density and water adsorption of 80/20 and 60/40 FA/glass mixes.

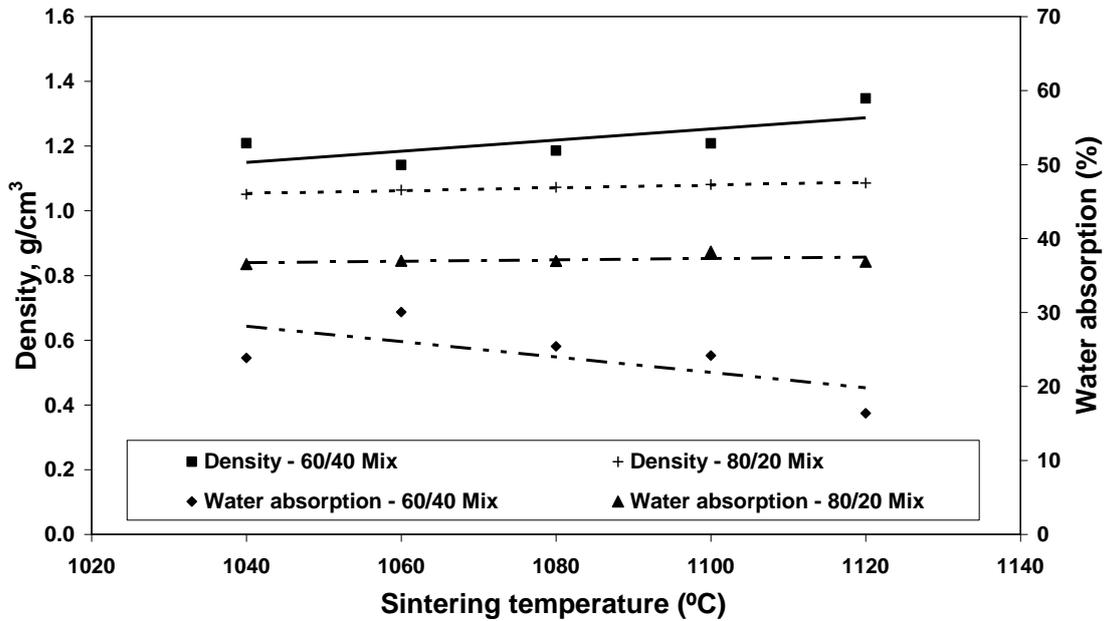
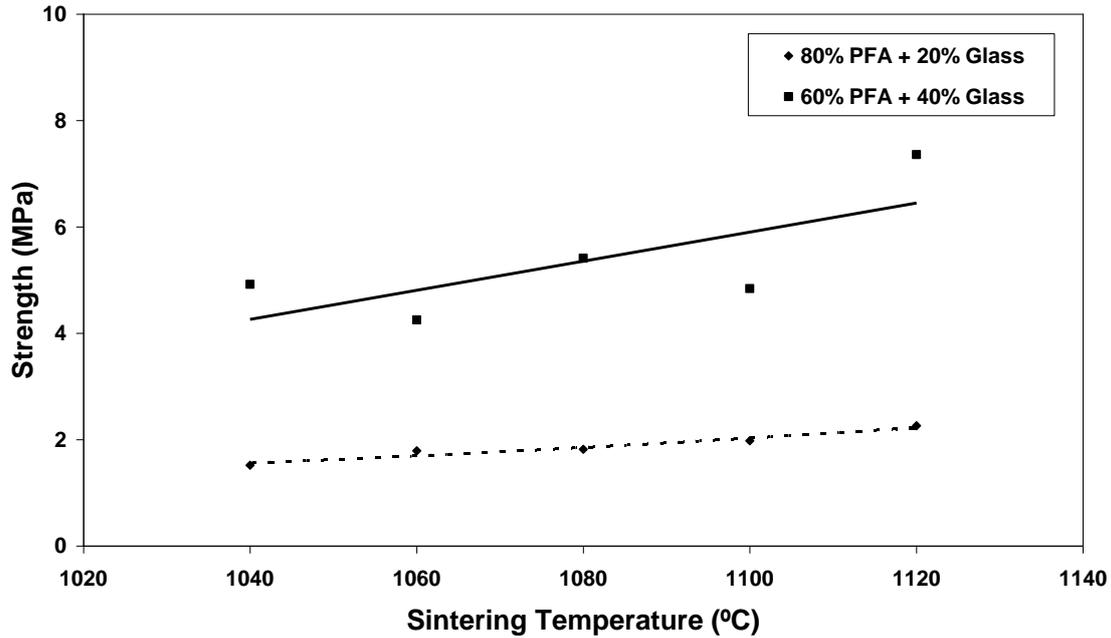


Figure 2b. Effect of sintering temperature on the strength of 80/20 and 60/40 FA/glass mixes.



Samples containing 80% FA and 20% waste glass have high water absorption compared to the commercial products that were tested, with water absorption values between 34.4 and 38.2%. Samples, containing 60% FA and 40% glass, sintered at 1120 °C have lower water absorption values (16.4%). This value is lower than Lytag and Aardelite lightweight aggregates (LWA). The strength obtained for sintered aggregate (60% FA and 40% waste glass, fired at 1120°C) is comparable (~7MPa) with Lytag aggregate strength and higher than Aardelite and Optiroc. Strength of FA/glass LWA aggregates increased with increasing sintering temperature.

3.2 Mineralogy and microstructure of sintered fly ash/glass

XRD data obtained from the outer part of the 60% FA and 40% waste glass sample fired at 1120 °C (Fig. 3 (a)), revealed that the material consists of a complex composition with albite, hematite, moissanite-3H, dolomite, ferroan and calcium as the major crystalline phases including minor phases such as quartz, rutile and graphite. A marked reduction in the quartz peak and the complete disappearance of calcite and plagioclase minerals that are present in the as-received FA occurs on sintering at 1120 °C. The centre of the same sample, displayed a black coring effect and the major crystalline phases identified were diopside, wollastonite-1A, augite, cristoballite and albite, calcian. Moreover, the data shows the presence of significant amorphous glass as indicated by a hump around 30°.

Figure 4 shows SEM micrographs of material containing 40% waste glass sintered at 1120 °C. The fracture surface of the sintered material shows a dense matrix containing some isolated, approximately spherical pores that are typically 10 to 50 µm in diameter. The formation of closed pores occurs when the gases from the inorganic decomposition are trapped in the viscous glass.

Figure 3. XRD analysis of samples containing 60% FA and 40% glass sintered at 1120°C: (a) edge of sample, (b) centre of sample

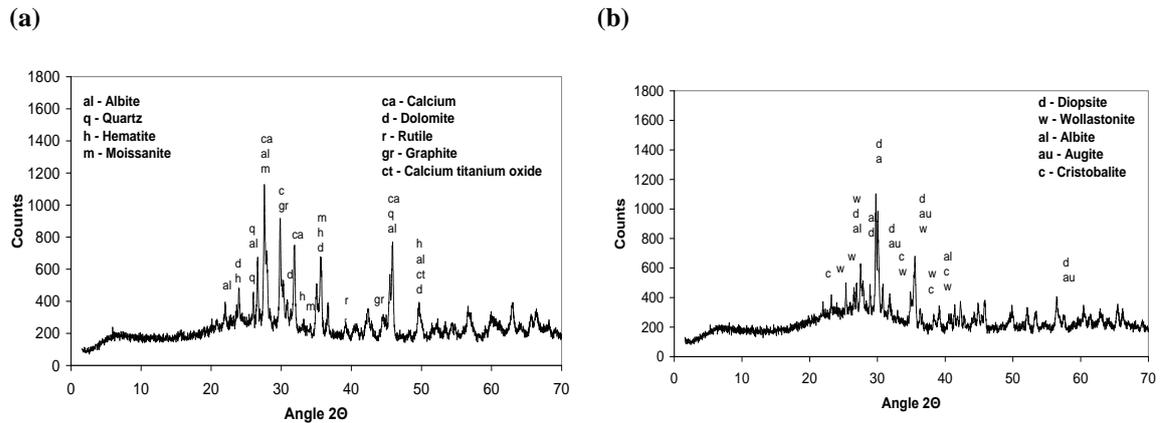
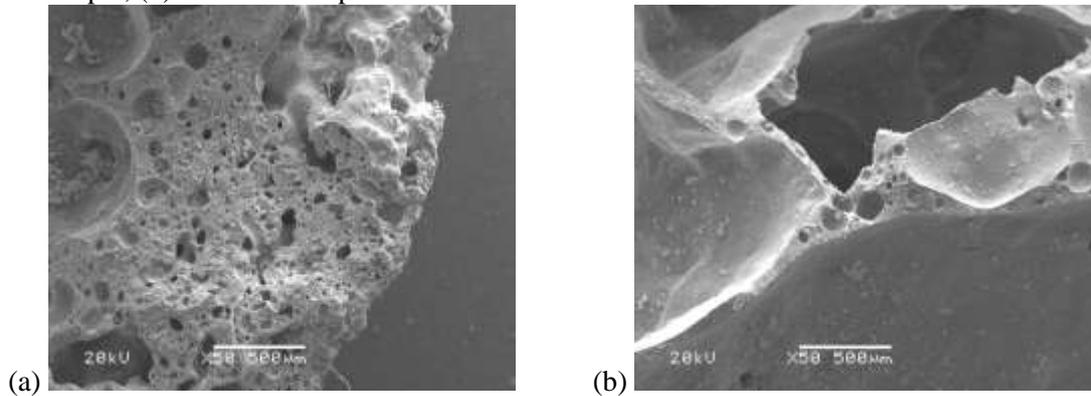


Figure 4. SEM images of samples containing 60% FA and 40% glass sintered at 1120°C: (a) edge of sample, (b) centre of sample



4 DISCUSSION

Individual lightweight aggregate pellets should ideally have a strong but low density, porous, sintered ceramic core, a dense continuous surface layer to inhibit ingress of water that should be pozzolanic to produce a strong aggregate-cement bond in concrete, a near-spherical shape to improve fresh concrete properties (Cheeseman and Viridi 2005). The results obtained from this study are promising, as sintered FA/waste glass pellets can be produced with key properties such as density, water absorption and compressive strength similar or greater than those of commercially available lightweight aggregate products such as Lytag, Aardelite and Optiroc. The properties depend on the sintering temperature, waste glass content and processing conditions. The production of low density, low water absorption and high strength sintered pellets is feasible using simple processing methods involving pelletising and low temperature sintering. In particular, 60% FA and 40% waste glass could be sintered to give pellets with appropriate properties for use as lightweight aggregate over a relatively wide range of temperatures. The microstructure of optimum 60% FA and 40% waste glass lightweight aggregates contains isolated spherical voids formed by the evolution of gas at temperatures where the glassy phase has low viscosity. The sintering temperature required to produce lightweight aggregates from FA and waste glass between 1080 and 1120°C.

Further work is required to fully characterise sintered FA and waste glass aggregates and further reduce the sintering temperature. The effect of variations in the chemical composition of FA on sintered properties also needs investigating. The overall economic viability of lightweight aggregate production from FA depends on many factors. The experimental results reported combined with the amounts of FA and glass available, changes in legislation and increasing costs of landfill, suggest that the manufacture of high quality lightweight aggregates from FA and collected recycled glass represents a viable beneficial reuse application for these two problematic waste materials.

5 CONCLUSIONS

Lightweight aggregates can be produced at relatively low firing temperature by blending and pelletising FA and waste glass. The glass lowers the firing temperature and improves the physical and mechanical properties of the sintered lightweight aggregate product. Sintering 60% FA -40% waste glass blends at 1120 °C produced pellets with a mean density of 1.35g/cm³, water absorption of ~16% and crushing strength of 7.36 MPa. The center and the edge of sintered pellets had different micro-structures with different crystalline phases present. The major crystalline phases in the centre were wollastonite and diopside whereas at the edge the major crystalline phases were moissanite, albite and hematite. There is significant potential to manufacture high quality lightweight aggregate from Megalopolis FA and glass that are currently disposed of either to landfill or old mines.

ACKNOWLEDGEMENTS

Public Power Corporation of Greece (DEH) is highly acknowledged for providing fly ash from the Megalopolis Power Station in Greece, for use in this research programme. Martin Gill (Natural History Museum, London) and Nick Royall (Materials Department, Imperial College London) are also thanked for assistance with XRD and SEM analysis.

REFERENCES

- Barbieri, L., Manfredini, T., Queralt, I., Rincon, J. M. and Romero, M. 1997. Vitrification of fly ash from thermal power stations. *Glass Technology* 38(5): 165-170.
- Bethanis, S. and Cheeseman, C. R. 2004. Production of lightweight aggregate from incinerator bottom ash and pulverised fuel ash. International conference on waste management and the environment, Rhodes, Greece, Southampton:.
- British_Glass. 2007. British Glass. 2007, from www.britglass.org.uk/.
- Cheeseman, C. R. and Viridi, G. S. 2005. Properties and microstructure of lightweight aggregate produced from sintered sewage sludge ash. *Resources, Conservation and Recycling* 45(1): 18-30.
- Ducman, V., Mladenovic, A. and Suput, J. S. 2002. Lightweight aggregate based on waste glass and its alkali-silica reactivity. *Cement and Concrete Research* 32(2): 223-226.
- Enviros 2004. Recycled Glass Market Study & Standards Review – 2004 Update, The Waste & Resources Action Programme (WRAP).
- EUROPA. 2007. Packaging and packaging waste. 2007, from <http://ec.europa.eu/environment/waste/packaging/data.htm>.
- Filippidis, A. and Georgakopoulos, A. 1992. Mineralogical and chemical investigation of fly ash from the Main and Northern lignite fields in Ptolemais, Greece. *Fuel* 71(4): 373-376.

- Hiramatsu, Y., Oka, Y. and Kiyama, H. 1965. Rapid determination of the tensile strength of rocks with irregular test pieces. *Mining and Metallurgical Institute of Japan* 81(932): 1024–1030.
- Huang, S.-C., Chang, F.-C., Lo, S.-L., Lee, M.-Y., Wang, C.-F. and Lin, J.-D. 2007. Production of lightweight aggregates from mining residues, heavy metal sludge, and incinerator fly ash. *Journal of Hazardous Materials* 144(1-2): 52-58.
- Karamberi, A. and Moutsatsou, A. 2005. Participation of coloured glass cullet in cementitious materials. *Cement and Concrete Composites* 27(2): 319-327.
- Kehagia, F. and Tsoxos, G. 2005. Η χρήση των βιομηχανικών παραπροϊόντων στην κατασκευή οδικών έργων: Ένα βήμα προς την αειφόρο ανάπτυξη (Utilization of industrial by-products in road construction: A step towards sustainable development). HELECO '05 - 5th International Exhibition and Conference on Environmental Technology Athens, Greece.
- Koukouzas, N. K., Zeng, R., Perdikatsis, V., Xu, W. and Kakaras, E. K. 2006. Mineralogy and geochemistry of Greek and Chinese coal fly ash. *Fuel* 85(16 SPEC ISS): 2301-2309.
- Mouratidis, A. 2001. Χρήση στερεών αποβλήτων σε έργα πολιτικού μηχανικού και σε κατασκευές οδοποιίας (Utilization of solid waste in civil engineering applications and road construction). Workshop of Technical Chamber of Greece, Greece.
- Papadakis, V. G. and Tsimas, S. 2005. Greek supplementary cementing materials and their incorporation in concrete. *Cement and Concrete Composites* 27(2): 223-230.
- Papadopoulos, N. N. S. 2003. Influence of coloured cullet during production of amber glass. Part 1. Obtaining the appropriate colour and physicochemical characteristics. *Glass technology* 44(3): 123-127.
- Papayianni, I. 2005. Η σκοπιμότητα του σχεδίου για την αξιοποίηση της Ελληνικής Ιπτάμενης τέφρας (Feasibility of the National Plan of Specifications for use of Fly Ash). Σχέδιο Εθνικών Προδιαγραφών για την Αξιοποίηση Τέφρας υψηλής περιεκτικότητας σε Ασβέστιο (National Plan of Specifications for the use of Fly Ash). Kozani, Greece.
- Papayianni, I. and Milud, I. A. 2005. Production of foamed concrete with high calcium fly ash. International Conference on the Use of Foamed Concrete in Construction, Dundee, Scotland, United Kingdom, Thomas Telford Services Ltd, London, E14 4JD, United Kingdom.
- Quina, M. J., Almeida, M. A., Santos, R. C., Bordado, J. C. M. and Quinta-Ferreira, R. M. 2006. Prediction of Solid Waste Incineration Residues Quantity for Valorization in Lightweight Aggregates. *Materials Science Forum* 514/516(2): 1731-1735.
- Quina, M. J., Almeida, M. A., Santos, R. C., Bordado, J. M. and Quinta-Ferreira, R. M. 2003. Utilisation of a Waste for Producing Lightweight Aggregates. International conference on the environmental and technical implications of construction with alternative materials; WASCON 2003. G. Ortiz de Urbina and J. J. J. M. Goumans. San Sebastian, Spain: 925-928.
- Sakorafa, V., Michailidis, K. and Burragato, F. 1996. Mineralogy, geochemistry and physical properties of fly ash from the Megalopolis lignite fields, Peloponnese, Southern Greece. *Fuel* 75(4): 419-423.
- Skodras, G., Grammelis, P., Kakaras, E., Karangelos, D., Anagnostakis, M. and Hinis, E. 2007. Quality characteristics of Greek fly ashes and potential uses. *Fuel Processing Technology* 88(1): 77-85.
- Swan, C. W., Kashi, M., Malloy, R. A. and Jansen, D. C. 2001. Synthetic Lightweight Aggregate from Fly Ash and Waste Plastics. Beneficial Use of Recycled Materials in Transportation Applications, Arlington, Va, Durham N.H.:
- TEE 2000. Τσιμεντοβιομηχανία και διαχείριση ειδικών αποβλήτων (Cement industry and special waste management). Τσιμεντοβιομηχανία και διαχείριση ειδικών αποβλήτων (Cement industry and special waste management), Greece, Τεχνικό Επιμελητήριο (Technical Chamber of Greece)

Ελληνικές υγρές τέφρες: παρούσα κατάσταση και προοπτικές αξιοποίησης

Μαρία Μυρτώ Δαρδαβίλα, Μόνικα Ζερβάκη, Σταμάτης Τσίμας

*Εργαστήριο Ανόργανης και Αναλυτικής Χημείας, Σχολή Χημικών Μηχανικών, ΕΜΠ, Ηρώων
Πολυτεχνείου 9, Πολυτεχνειούπολη Ζωγράφου, Τ.Κ. 157 73, Αθήνα*

Λέξεις κλειδιά: Υγρή Τέφρα, Δομικά Υλικά, Φαρίνα Τσιμέντου, Ποζολανικό Υλικό.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ: Στην παρούσα εργασία μελετάται η αξιοποίηση της υγρής τέφρας που προέρχεται από τον πυθμένα των λεβήτων καύσης λιγνίτη των ΑΗΣ. Μέχρι στιγμής το μεγαλύτερο ποσοστό της υγρής τέφρας (ΥΤ) δεν αξιοποιείται σε κάποια βιομηχανική εφαρμογή στην χώρα μας. Αντιθέτως, παγκοσμίως η ΥΤ βρίσκει αρκετές εφαρμογές με ενδεικτικά πεδία αξιοποίησης αυτά της οδοποιίας, της αντιρρυπαντικής τεχνολογίας υδάτων και της παραγωγής σκυροδέματος. Η παρούσα μελέτη ασχολείται, σε προκαταρκτικό στάδιο, με τη δυνατότητα χρήσης των ελληνικών υγρών τεφρών ως: i) συστατικό φαρίνας για παραγωγή κλίνκερ τσιμέντου και ii) ποζολανικό υλικό για την παραγωγή σύνθετων συστημάτων τσιμέντου. Προκύπτει ότι οι ΥΤ και ιδίως αυτές της Μεγαλόπολης αφενός μεν έχουν ποζολανική συμπεριφορά και μπορούν να προστεθούν έως κάποιο ποσοστό στα σύνθετα τσιμέντα, αφετέρου μπορούν επίσης έως ένα οριακό ποσοστό να αντικαταστήσουν τις πρώτες ύλες και να δώσουν κλίνκερ αποδεκτής ποιότητας.

Hellenic bottom ash: the present status and utilization perspectives

Maria Myrto Dardavila, Monika Zervaki, Stamatis Tsimas

*Laboratory of Inorganic and Analytical Chemistry, School of Chemical Engineers NTUA, 9 Iroon
Polytechniou str, Zografou Campus, 157 73, Athens*

Keywords: Bottom ashes, construction materials, cement raw meal, pozzolanic material.

ABSTRACT: In this study, the utilization of bottom ash (BA) from lignite-fired power plants is studied. So far in Greece most of the amount produced is used for filling worked-out opencast lignite mines since there is no industrial application for BAs. Nevertheless, it is concluded that various different utilities of bottom ash worldwide are met. Some fields of its utilization are referred, such as road construction, antipollution technology of water, and concrete fabrication. This study deals, in a preliminary stage, with the possibility of utilization of Greek BAs as i) raw materials in the cement raw meal for clinker production and ii) pozzolanic materials for the production of blended cement. The first conclusion of the study is that BAs, and especially those from Megalopoli, have pozzolanic behavior and can be used as supplementary cementing materials, as well as raw materials giving clinker of acceptable quality.

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η υγρή τέφρα (YT) είναι το βιομηχανικό παραπροϊόν των ΑΗΣ που προκύπτει κατά την καύση όταν κάποια ανόργανα ορυκτά συστατικά του καυσίμου τήκονται, συσσωματώνονται και μέσω της βαρύτητας καταλήγουν στον πυθμένα του λέβητα. Από εκεί συλλέγεται η υγρή τέφρα ή τέφρα πυθμένα η οποία έχει παρόμοια χημική σύσταση με την ιπτάμενη τέφρα, δηλαδή περιέχει κυρίως οξειδία του πυριτίου, του σιδήρου, του αργιλίου και του ασβεστίου. Οι YT διαφοροποιούνται έντονα μεταξύ τους όσον αφορά στη χημική και ορυκτολογική τους σύσταση και ο κύριος παράγοντας που επηρεάζει τα χαρακτηριστικά τους είναι το καύσιμο από το οποίο προέρχονται. Στην Ελλάδα παράγονται λιγνιτικές YT, το κύριο χαρακτηριστικό των οποίων είναι το υψηλό ποσοστό σε CaO.

Στη χώρα μας εκτιμάται ότι ετησίως παράγονται περίπου 700.000 τόνοι YT οι οποίοι στο σύνολό τους απορροφώνται από την ΔΕΗ είτε για επιχωματώσεις και αποκαταστάσεις παλαιών ορυχείων της ΔΕΗ (70%) είτε για γενικά μηχανικά γεμίσματα και ως υλικό πλήρωσης σε δομικές εφαρμογές (25%), (Ecoba Working Group, 2007). Προκύπτει επομένως το συμπέρασμα ότι το μεγαλύτερο ποσοστό της ποσότητας YT που παράγεται επιστρέφει στο περιβάλλον χωρίς καμία κατεργασία και ότι δεν υπάρχει αξιοποίηση της YT είτε στον τομέα των δομικών υλικών ή σε κάποια άλλη βιομηχανική εφαρμογή. Στη συνέχεια παρουσιάζονται με μορφή σύντομης βιβλιογραφικής ανασκόπησης ενδεικτικές χρήσεις των YT στο εξωτερικό.

1.1. Βιβλιογραφική ανασκόπηση των χρήσεων της YT

Ο βασικότερος τομέας αξιοποίησης υγρών τεφρών, στον οποίο βρίσκουν εφαρμογή στις ΗΠΑ αλλά και σε διάφορες ευρωπαϊκές χώρες (Ολλανδία, Δανία) είναι ο τομέας της οδοποιίας. Οι YT έχουν χρησιμοποιηθεί επιτυχώς ως συστατικά της οδοποιίας δίνοντας καλά αποτελέσματα, (<http://www.tfhrc.gov>).

Συγκεκριμένα έχουν χρησιμοποιηθεί:

- Ως αδρανή στο σκυρόδεμα ασφάλτου σε συνδυασμό με άλλα αδρανή. Για τη χρήση αυτή η YT μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως έχει, χωρίς καμία διαδικασία ελάττωσης μεγέθους, με μόνη προϋπόθεση να μην περιέχει ενώσεις του σιδήρου.
- Ως λεπτόκοκκα αδρανή στη βάση οδοστρώματος. Για τη χρήση αυτή απαιτείται άλεση και κοσκίνισμα της τέφρας για απομάκρυνση των χονδρόκοκκων.
- Σε μίγμα με τσιμεντοειδή υλικά (τσιμέντο Πόρτλαντ, σκωρία καμίνου, ποζολάνες με ενεργοποιητές) ως σταθεροποιητές βάσης. Για τη χρήση αυτή απαιτείται άλεση καθώς και ένα βέλτιστο ποσοστό υγρασίας (12-24%).
- Ως αδρανή στα ρευστά γεμίσματα.

Ακόμη έχουν χρησιμοποιηθεί και σε άλλες εφαρμογές στον τομέα των δομικών υλικών, όπως:

- Ως αδρανές σε κυβόλιθους σκυροδέματος, σε μεγάλα ποσοστά. Δεν χρειάζονται διαδικασίες ελάττωσης μεγέθους για αυτήν την εφαρμογή, ενώ το σκυρόδεμα που προκύπτει έχει βελτιωμένες αντοχές λόγω των υδραυλικών ιδιοτήτων της τέφρας (Aggarwal et al., 2007).
- Ως ποζολανικά υλικά που αντικαθιστούν μέρος του κλίνκερ στην τελική άλεση του τσιμέντου. Οι YT πρέπει να στερεοποιηθούν για αυτήν τη χρήση (Demirda et al., 1999).
- Ως αδρανή σε αερακτικό σκυρόδεμα, όπου γίνεται χρήση των ιδιαίτερων χαρακτηριστικών της τέφρας (μικρό ειδικό βάρος, μεγάλο πορώδες). Και σε αυτήν την εφαρμογή οι YT αντικαθιστούν μεγάλο μέρος της άμμου, (Torcu et al., 2007).

Επιπροσθέτως οι ολοένα αυστηρότεροι περιβαλλοντικοί κανονισμοί, έχουν αποτελέσει έναυσμα για τη μελέτη της χρήσης της λιγνιτικής YT στον τομέα της αντιρρυπαντικής τεχνολογίας. Σε αυτή την κατεύθυνση οι λιγνιτικές YT συχνά χρησιμοποιούνται ως απορροφητικά υλικά διαφόρων ειδών ρυπαντών, οργανικών και ανόργανων, ειδικά στην αντιρρυπαντική τεχνολογία του νερού. Πιο συγκεκριμένα:

- Έχει μελετηθεί η δυνατότητα κατακράτησης φωσφορικών ιόντων από υδατικά διαλύματα εκ μέρους των λιγνιτικών YT, καθώς και συσχέτιση αυτής της δυνατότητας με τις φυσικές και χημικές ιδιότητές τους. Ιδιαίτερη σημασία έχει η διερεύνηση του μηχανισμού που διέπει τη διεργασία απορρόφησης των φωσφορικών ιόντων (Yan et al., 2007).
- Έχουν χρησιμοποιηθεί εκτεταμένα για την απομάκρυνση διαφορετικών ειδών βαφών από υδατικά διαλύματα. Η δυνατότητα προσρόφησης των βαφών αυτών από τις YT δεν εξαρτάται μόνο από την πορώδη επιφανειακή τους δομή, αλλά και από τη χημική τους δομή (Dincer et al., 2007a). Παράμετροι που επηρεάζουν είναι: ο χρόνος επαφής των YT με τις βαφές, το pH του διαλύματος, και η αρχική συγκέντρωση των βαφών στο υδατικό διάλυμα (Dincer et al., 2007b).
- Έχει μελετηθεί η δυνατότητα που έχουν οι YT να προσροφούν οργανικούς ρυπαντές από υδατικά λύματα, όπως από λύματα που προκύπτουν από διεργασίες παραγωγής χαρτιού και κοκ. Η ελάττωση του μεγέθους των σωματιδίων της YT οδηγεί σε αποτελεσματικότερη προσρόφηση των εν λόγω οργανικών ρυπαντών (Sun et al., 2008).

Μία ακόμα ενδιαφέρουσα χρήση των λιγνιτικών YT είναι στον τομέα των λιπασμάτων. Λόγω της πορώδους δομής τους και της σημαντικής διαπερατότητάς τους, μπορούν δυνητικά να μεταφέρουν θρεπτικά συστατικά στα φυτά, και με αυτό τον τρόπο να βελτιώσουν την ποιότητα του εδάφους στο οποίο προσθέτονται. Ως εκ τούτου, έχουν χρησιμοποιηθεί ως φορείς φωσφόρου σε καλλιέργειες φυτών αφού προηγουμένως έχουν υποστεί την κατάλληλη κατεργασία ώστε να απορροφήσουν τον εν λόγω φώσφορο (Junfeng et al., 2008).

Στην παρούσα μελέτη διερευνάται η προσθήκη της YT σε δύο διαφορετικά στάδια της παραγωγικής διαδικασίας του τσιμέντου, όπως είναι ι) η σύνθεση της φαρίνας τσιμέντου και ιι) η τελική άλεση του τσιμέντου. Μελετάται δηλαδή, σε προκαταρκτικό στάδιο, η δυνατότητα χρήσης YT στη βιομηχανία τσιμέντου είτε ως πρώτη ύλη για παρασκευή κλίνκερ είτε ως ποζολανικού υλικού για παρασκευή τσιμέντων τύπου CEM II.

2. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Λήφθηκαν YT από τρεις ΑΗΣ (Μεγαλόπολης, Μελίτης και Πτολεμαΐδας), με επιδίωξη την κατά το δυνατόν διαφοροποίηση τους στα κύρια χαρακτηριστικά τους.

Στη συνέχεια η σειρά των πειραμάτων χωρίστηκε σε δύο μέρη. Για την διερεύνηση της δυνατότητας χρήσης YT ως πρώτων υλών έγινε η σύνθεση των φαρινών (με YT Μεγαλόπολης και Μελίτης) και η έψηση των φαρινών που συμπληρώνεται από την αντίστοιχη μελέτη εψησιμότητας. Αξίζει εδώ να σημειωθεί ότι σε αυτήν την σειρά πειραμάτων δεν χρησιμοποιήθηκε η YT Πτολεμαΐδας καθόσον εμφάνισε πολύ υψηλές τιμές LOI και σε προκαταρκτικές εψήσεις έδειξε αποσάθρωση των προκυπτόντων κλίνκερ. Για την μελέτη της ποζολανικής δράσης των YT έγινε η σύνθεση των σύνθετων συστημάτων τσιμέντου με τσιμέντο CEM I 42,5N και YT σε διάφορα ποσοστά υποκατάστασης και στη συνέχεια πραγματοποιήθηκε προσδιορισμός των θλιπτικών αντοχών και μελέτη ενυδάτωσης.

2.1. Χαρακτηρισμός υγρών τεφρών

Χρησιμοποιήθηκαν YT και από τους τρεις ΑΗΣ, η χημική ανάλυση των οποίων φαίνεται στον πίνακα 1 που ακολουθεί. Φαίνεται αρχικά η διαφοροποίηση των τριών YT, ειδικά όσον αφορά στον λόγο CaO/SiO_2 , ο οποίος κυμαίνεται από 0,14 για την YT Μελίτης έως 0,85 για την YT Πτολεμαΐδας, ενώ για την YT Μεγαλόπολης ο λόγος είναι 0,59. Για τις YT δεν υπάρχει συγκεκριμένη κατηγοριοποίηση όπως ισχύει για τις ιπτάμενες τέφρες όπου είναι γνωστό ότι όταν $\text{CaO}/\text{SiO}_2 < 0,3$ ή $\text{CaO} < 10\%$ οι τέφρες χαρακτηρίζονται ως χαμηλού ασβεστίου ή αργιλοπυριτικές. Έτσι, εφαρμόζοντας το παραπάνω κριτήριο και για τις YT, προκύπτει το συμπέρασμα ότι οι YT Μεγαλόπολης και Πτολεμαΐδας μπορούν να χαρακτηριστούν, ως υψηλού ασβεστίου ή ασβεστούχες, ενώ η YT Μελίτης ως χαμηλού ασβεστίου ή αργιλοπυριτική.

Πίνακας 1. Χημική ανάλυση υγρών τεφρών

% Οξείδιο	YT Μεγαλόπολης	YT Μελίτης	YT Πτολεμαΐδας
SiO_2	41,69	48,63	19,52
Al_2O_3	14,07	21,62	11,30
Fe_2O_3	8,47	7,29	2,66
CaO	24,56	6,83	16,62
MgO	4,10	2,75	2,43
K_2O	1,79	2,97	0,53
SO_3	4,31	2,78	2,89
LOI	7,55	5,34	43,8

Ο χαρακτηρισμός των YT ολοκληρώθηκε με ορυκτολογική ανάλυση με την μέθοδο περίθλασης ακτίνων X (XRD) και με θερμική βαρυτομετρική ανάλυση με θερμοζυγό (TG-DTG). Όσον αφορά την ορυκτολογική σύσταση των YT, όλες περιέχουν χαλαζία (SiO_2), οι YT Μεγαλόπολης και Μελίτης περιέχουν αιματίτη (Fe_2O_3) και οξείδιο του αλουμινίου (Al_2O_3) ενώ στην περίπτωση του ασβεστίου υπάρχει διαφοροποίηση καθόσον η YT Μεγαλόπολης περιέχει οξείδιο του ασβεστίου

(CaO), η YT Μελίτης περιέχει αραγωνίτη (CaCO₃) και δολομίτη (CaMg(CO₃)₂) και η YT Πτολεμαΐδας περιέχει ασβεστίτη (CaCO₃). Με τις μετρήσεις στο θερμοζυγό επιβεβαιώθηκε η παρουσία CaCO₃ σε όλα τα δείγματα των τεφρών.

Ακολούθησε ξήρανση και άλεση στην επιθυμητή λεπτότητα (υπόλειμμα 15% στο κόσκινο των 90μm) και των τριών YT.

2.2. Σύνθεση φαρινών

Για την σύνθεση των φαρινών χρησιμοποιήθηκαν οι φυσικές πρώτες ύλες της τσιμεντοβιομηχανίας. Ο υπολογισμός της σύνθεσης των δύο φαρινών που περιέχουν YT καθώς και μίας φαρίνας αναφοράς έγινε με βάση τους δείκτες που υπολογίζονται από τις σχέσεις 1-4.

$$LSF = C / (2,8S + 1,18A + 0,65F) = 0,96 \quad (1)$$

$$Sm = S / (A + F) = 2,3 \quad (2)$$

$$Am = A / F = 1,7 \quad (3)$$

$$Hm = C / (S + A + F) = 2,16 \quad (4)$$

όπου *C*, *S*, *A* και *F* οι % περιεκτικότητες των CaO, SiO₂, Al₂O₃ και Fe₂O₃ αντίστοιχα στη φαρίνα.

Με την προϋπόθεση να έχουν οι δείκτες τις συγκεκριμένες τιμές που φαίνονται στις εξισώσεις, 1-4 παράχθηκαν οι συνθέσεις φαρινών με το μέγιστο δυνατό ποσοστό υποκατάστασης από YT. Οι συνθέσεις που προέκυψαν φαίνονται στον πίνακα 2.

Πίνακας 2. Συνθέσεις φαρινών (%κ.β. των επιμέρους πρώτων υλών)

Πρώτη ύλη	Φαρίνα αναφοράς	Φαρίνα με YT Μεγαλόπολης	Φαρίνα με YT Μελίτης
Ασβεστόλιθος	70,6	68,9	75,0
Σχίστης	25,6	0,2	-
Ερυθρά Ιλύς	0,6	-	-
Βωξίτης	3,2	0,4	-
Πυριτική Άμμος	-	3,5	6,0
Καλαμίνα	-	-	0,9
Υγρή Τέφρα	-	27,0	18,1

2.3. Έψηση φαρινών – Μελέτη εμψιμότητας

Οι τρεις φαρίνες που παράχθηκαν ψήθηκαν σε ένα εύρος θερμοκρασιών από τους 1000 °C έως τους 1450 °C και ακολούθησε ο προσδιορισμός της περιεκτικότητας των προϊόντων έψησης σε ελευθέρω ασβεστο (fCaO). Τα αποτελέσματα φαίνονται στον πίνακα 3.

Πίνακας 3. Περιεκτικότητα % κ.β. των προϊόντων έψησης fCaO

Συνθέσεις Φαρίνας	Θερμοκρασία (°C)						
	1450	1400	1350	1300	1200	1100	1000
Φαρίνα αναφοράς	1,13	1,72	4,88	10,05	31,34	39,25	41,77
Φαρίνα με YT Μεγαλόπολης	0,93	1,69	6,52	10,23	20,57	38,92	36,88
Φαρίνα με YT Μελίτης	1,19	1,97	6,87	12,61	27,08	41,79	34,92

Με βάση τα παραπάνω αποτελέσματα έγινε η εξαγωγή των δεικτών εψησιμότητας BC₁ και BC₂. Η μελέτη εψησιμότητας ολοκληρώθηκε με θερμική βαρυτομετρική ανάλυση σε θερμοζυγό (TG-sDTA) που έγινε για κάθε φαρίνα με σκοπό να προσδιοριστεί το ποσοστό του αποδεσμευόμενου CO₂ κατά την έψηση της κάθε φαρίνας καθώς και η % κ.β. περιεκτικότητα των φαρινών σε CaCO₃. Τα αποτελέσματα που προέκυψαν εμφανίζονται στον πίνακα 4.

Πίνακας 4. Δείκτες εψησιμότητας των φαρινών, ποσοστό CaCO₃ και CO₂ στις φαρίνες και θερμοκρασιακό peak της διάσπασης του CaCO₃

Συνθέσεις Φαρίνας	Τιμές δεικτών εψησιμότητας		%κ.β.	%κ.β.	Θερμοκρασιακό peak(°C)
	BC ₁	BC ₂	CO ₂	CaCO ₃	
Φαρίνα αναφοράς	2,48	22,35	33,25	75,57	829,26
Φαρίνα Μεγαλόπολης	2,71	23,63	31,81	72,30	817,66
Φαρίνα Μελίτης	2,42	25,99	33,71	76,62	824,07

Σε γενικές γραμμές προκύπτει ως συμπέρασμα ότι κατά κύριο λόγο η φαρίνα με YT Μεγαλόπολης εμφανίζει καλύτερη συμπεριφορά εψησιμότητας από την φαρίνα αναφοράς, ενώ τα ίδια συμπεράσματα δεν μπορούν να εξαχθούν για την φαρίνα με YT Μελίτης. Συγκεκριμένα, όσον αφορά το μεγαλύτερο μέρος του εύρους των θερμοκρασιών, η φαρίνα με YT Μεγαλόπολης περιέχει μικρότερα ποσοστά ελευθέρως ασβέστου από την φαρίνα αναφοράς, ενώ η φαρίνα με YT Μελίτης μεγαλύτερα. Έτσι, λογικά προκύπτει ο δείκτης BC₁ μεγαλύτερος για την φαρίνα Μεγαλόπολης και μικρότερος για την φαρίνα Μελίτης. Τα ίδια συμπεράσματα προκύπτουν και από την θερμική βαρυτομετρική ανάλυση στο θερμοζυγό, όπου η φαρίνα Μεγαλόπολης εμφανίζει μικρότερα ποσοστά περιεκτικότητας σε CO₂ και CaCO₃ και χαμηλότερο θερμοκρασιακό peak από την φαρίνα αναφοράς και την φαρίνα Μελίτης.

Τα παραπάνω συμπεράσματα προκύπτουν και λογικά από το γεγονός ότι στις συνθέσεις φαρίνας που προέκυψαν (κεφ.2.2) η YT Μεγαλόπολης αντικαθιστά ένα ποσοστό του ασβεστόλιθου (σε σχέση με τη φαρίνα αναφοράς), ενώ για να επιτευχθεί το μέγιστο ποσοστό υποκατάστασης των πρώτων υλών από YT Μελίτης στην αντίστοιχη φαρίνα, έπρεπε το ποσοστό ασβεστόλιθου να αυξηθεί από 70% σε 75%.

Συνοψίζοντας, μπορεί να εξαχθεί το γενικό συμπέρασμα ότι η ασβεστούχος YT (Μεγαλόπολης) έδωσε καλύτερα αποτελέσματα ως συστατικό της φαρίνας σε σχέση με την αργιλοπυριτική YT (Μελίτης).

2.4. Σύνθεση μιγμάτων τσιμέντου και προσδιορισμός θλιπτικών αντοχών και μελέτη ενυδάτωσης

Για την διερεύνηση της ποζολανικής δράσης των ΥΤ που μελετώνται στην παρούσα εργασία συντέθηκαν εννέα (9) μίγματα σύνθετων τσιμέντων. Τα μίγματα αυτά ήταν τρία για κάθε τέφρα (Μεγαλόπολης, Μελίτης και Πτολεμαΐδα) σε διαφορετικά ποσοστά υποκατάστασης (10%, 20% και 30%) στο τσιμέντο Portland CEMI 42,5N καθώς και ένα τσιμέντο αναφοράς το οποίο ήταν επίσης Portland CEMI 42,5N.

Για τα 10 τσιμέντα πραγματοποιήθηκε προσδιορισμός θλιπτικών αντοχών και τα αποτελέσματα (τόσο σε απόλυτες, όσο και σε σχετικές τιμές, με βάση το δείγμα αναφοράς) φαίνονται στον πίνακα 5. Στο Σχήμα 1, τέλος, προκειμένου να ερμηνευθούν τα αποτελέσματα, παρουσιάζονται ενδεικτικά τα ακτινοδιαγράμματα των παστών τσιμέντου αναφοράς, Μεγαλόπολης και Πτολεμαΐδας μετά την διακοπή της ενυδάτωσης τους στις 28 ημέρες.

Πίνακας 5. Έλεγχος αντοχών σύνθετων συστημάτων τσιμέντου σε απόλυτες τιμές (MPa) και σε σχέση με το τσιμέντο αναφοράς (100)

Σύνθετο μίγμα τσιμέντου	Ηλικία				
	1ημέρα	2 ημέρες	7 ημέρες	28 ημέρες	90 ημέρες
Αναφορά	13,0 (100)	22,5 (100)	37,5 (100)	53,0 (100)	63,0 (100)
10% Μεγαλόπολη	7,9 (61)	16,5 (73)	29,9 (80)	49,4 (93)	58,2 (92,4)
20% Μεγαλόπολη	7,6 (58)	15,4 (68)	27,9 (74)	45,1 (85)	55,1 (87,5)
30% Μεγαλόπολη	6,9 (53)	14,3 (64)	25,2 (67)	42,1 (79)	52,5 (83,3)
10% Μελίτη	7,4 (57)	15,9 (71)	30,0 (80)	48,7 (92)	56,2 (89,2)
20% Μελίτη	7,4 (57)	14,6 (65)	29,3 (88)	48,3 (91)	56,9 (90,3)
30% Μελίτη	7,4 (57)	14,1 (63)	27,0 (72)	44,4 (84)	57,8 (91,7)
10% Πτολεμαΐδα	9,0 (69)	18,8 (84)	33,9 (90)	51,4 (97)	56,0 (88,9)
20% Πτολεμαΐδα	8,1 (62)	16,7 (74)	32,5 (87)	48,7 (92)	57,3 (90,1)
30% Πτολεμαΐδα	7,4 (57)	15,1 (67)	28,2 (75)	44,8 (85)	53,3 (84,6)

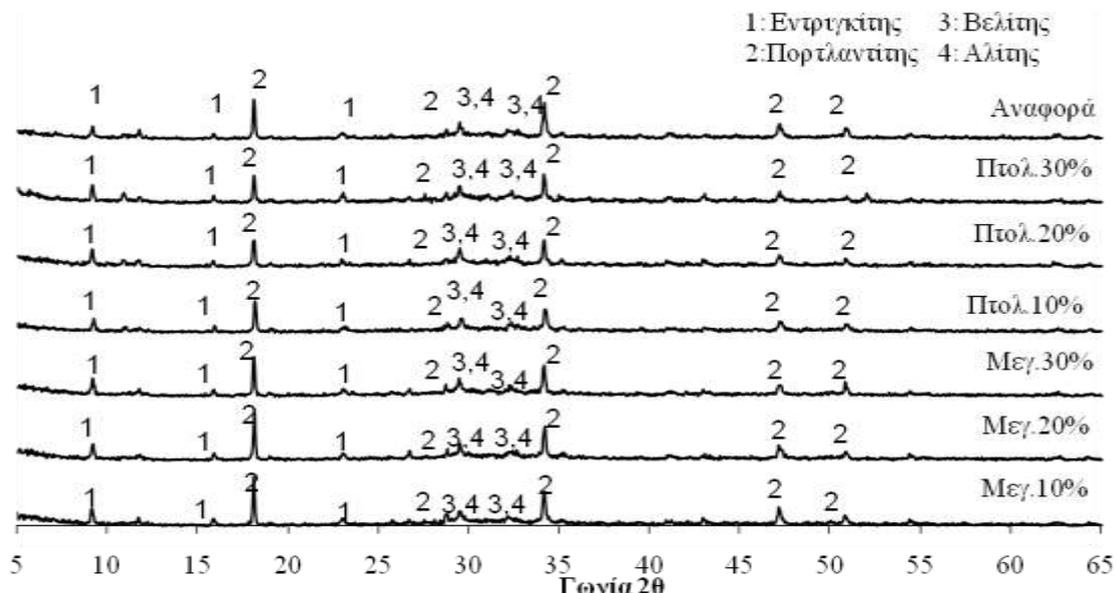
Αρχικώς από το σχήμα 1, όπου παρουσιάζονται τα ακτινοδιαγράμματα των παστών τσιμέντου των οποίων έχει διακοπεί η ενυδάτωση στις 28 ημέρες, πιστοποιείται ο σχηματισμός όλων των προβλεπόμενων φάσεων και μία σχεδόν ταύτιση των διαγραμμάτων των παστών με ΥΤ σε σχέση με αυτή του τσιμέντου αναφοράς.

Από την μελέτη των αποτελεσμάτων (πίνακας 5) προκύπτουν χρήσιμα συμπεράσματα τόσο ως προς τις απόλυτες τιμές των αντοχών (και ιδίως στις ποσοστιαίες μονάδες που αυτές υπολειπόντουσαν των τσιμέντων αναφοράς) όσο και ως προς τον ρυθμό μεταβολής τους με τον χρόνο. Αναλυτικότερα προκύπτει ότι:

- Παρόλες τις μειωμένες τιμές αντοχών σε σχέση με το τσιμέντο αναφοράς, η αντικατάσταση (ακόμα και σε 30%) σχεδόν σε όλες τις ΥΤ οδήγησε σε τιμές αντοχών, στην ηλικία των 28 ημερών, μεγαλύτερες των 42,5N/mm² που είναι η ονομαστική αντοχή του τσιμέντου αναφοράς. Η παρατήρηση αυτή οδηγεί στο ενθαρρυντικό συμπέρασμα ότι θα πρέπει να διερευνηθεί

περαιτέρω η δυνατότητα χρήσης YT για τσιμέντα κατηγορίας 32,5 και σε ειδικές περιπτώσεις εφαρμογής μειωμένων απαιτήσεων

- Η σταδιακή αύξηση του ποσοστού αντικατάστασης του τσιμέντου με YT οδηγεί σε αναμενόμενη μείωση των αντοχών σε σχέση με το δείγμα αναφοράς στις μικρές ηλικίες (μέχρι και 28 ημέρες).
- Ως προς τον ρυθμό ανάπτυξης των αντοχών ενώ μέχρι την ηλικία των 28 ημερών παρατηρείται μία σχετική ποσοστιαία αύξηση σε όλα τα ποσοστά αντικατάστασης όλων των τεφρών, για το διάστημα 28-90 ημέρες παρατηρείται μία ανασχεση της αύξησης που συνεχίζεται μόνο για τα μεγαλύτερα ποσοστά αντικατάστασης. Η παρατήρηση αυτή ερμηνεύεται σε συνδυασμό με το γεγονός ότι την καλύτερη συμπεριφορά στο διάστημα 28-90 ημερών δίνει η YT Μεγαλόπολης και θα πρέπει να αποδοθεί στο αναμενόμενο μεγαλύτερο ενεργό πυρίτιο της τέφρας αυτής στο οποίο αποδίδεται η βραδεία, ποζολανική αντίδραση.
- Έως τις 28 ημέρες παρατηρείται μία ελαφρά υπεροχή της τέφρας Πτολεμαΐδας και στα τρία ποσοστά αντικατάστασης χωρίς να υστερούν αισθητά και οι άλλες YT. Η εικόνα αυτή φαίνεται να αλλάζει σε μεγαλύτερες ηλικίες όπου με βάση τα μέχρι στιγμής αποτελέσματα αναμένεται σταδιακή υπεροχή της YT Μεγαλόπολης



Σχήμα 1. Ακτινοδιαγράμματα παστών τσιμέντου των οποίων έχει διακοπεί η ενυδάτωση στις 28 ημέρες

3. ΑΝΑΦΟΡΕΣ

Aggarwal P., Aggarwal Y., Gupta S.M., 2007, "Effect of bottom ash as replacement of fine aggregates in concrete", Asian Journal of Civil Engineering (Building and Housing), Vol. 8, No. 1, pp.49-62

Demirda A., Aslan A., 1999, "Evaluation of lignite combustion residues as cement additives", Cement and Concrete Research 29, pp.983-987

- Dincer A.R., Gunes Y., Karakaya N., Gunes E., 2007a, "Comparison of activated carbon and bottom ash for removal of reactive dye from aqueous solution", *Bioresource Technology* 98, pp.834-839
- Dincer A.R., Gunes Y., Karakaya N., 2007b, "Coal-based bottom ash (CBBA) waste material as adsorbent for removal of textile dyestuffs from aqueous solution", *Journal of Hazardous Materials* 141, pp.529-535
- Ecoba Working Group, 2007, Draft Report for High Calcium Ashes
- Junfeng S., Powell M. A., Hayden D. B., 2008, "Phosphorus Treated Coal Combustion Products (CCP-bottom ash) as an Agricultural Source of Phosphorus", *Earth Science Frontiers* 15(6), pp.112-117
- Sun W., Qu Y., Yu Q., Ni J., 2008, "Adsorption of organic pollutants from coking and papermaking wastewaters by bottom ash", *Journal of Hazardous Materials* 154, pp.595-601
- Topcu I.B., Kurama H., Karakurt C., 2007, "Utilization of Bottom Ash in Aerated Concrete Production", *Cement and Concrete World*, Vol. 12, No. 68, pp.56-65
- Yan J., Kirk D.W., Jia C.Q., Liu X., 2007, "Sorption of aqueous phosphorus onto bituminous and lignituous coal ashes", *Journal of Hazardous Materials* 148, pp.395-401
- www.tfhrc.gov/hnr20/recycle/waste/cbabs1.htm

Μελέτη ιδιοτήτων συνθέτων υλικών μεταλλικής μήτρας αλουμινίου με υλικό πλήρωσης ιπτάμενη τέφρα λιγνίτη

Α. Μουτσάτσου¹, Γ.Σ. Ίτσκος^{1,2}, Ν. Κούκουζας² και Π. Βουνάτσος¹

¹Εργαστήριο Ανόργανης και Αναλυτικής Χημείας, Σχολή Χημικών Μηχανικών ΕΜΠ, Ηρώων Πολυτεχνείου 9, 15773, Ζωγράφου, Αθήνα

²Εθνικό Κέντρο Έρευνας και Τεχνολογικής Ανάπτυξης / Ινστιτούτο Τεχνολογίας και Εφαρμογών Στερεών Καυσίμων (ΕΚΕΤΑ/ΙΤΕΣΚ), 4^ο χλμ Πτολεμαΐδας-Μποδοσακείου Νοσοκομείου, 50200 Πτολεμαΐδα

Λέξεις κλειδιά: MMCs, σκληρότητα, ιπτάμενη τέφρα λιγνίτη, αλουμίνιο

ΠΕΡΙΛΗΨΗ: Οι σύγχρονες τάσεις στον τομέα της ανάπτυξης των συνθέτων υλικών, επιβάλλουν την οικονομική βελτιστοποίηση των ιδιοτήτων τους και τον προσανατολισμό της παραγωγικής διαδικασίας τους σε διεργασίες με θετικό περιβαλλοντικό αντίκτυπο. Στο πλαίσιο αυτών των επιδιώξεων αποφασίστηκε η διερεύνηση της δυνατότητας αξιοποίησης της ιπτάμενης τέφρας των σταθμών παραγωγής ενέργειας ως υλικού πλήρωσης στην παραγωγική διαδικασία των συνθέτων υλικών μεταλλικής μήτρας καθαρού αλουμινίου και κραμάτων αυτού. Στην παρούσα μελέτη παρασκευάστηκαν δοκίμια συνθέτων υλικών (Metal Matrix Composites, MMCs) μήτρας αλουμινίου και κράματος αλουμινίου-πυριτίου (Al-12%Si) με χρήση, ως υλικού πλήρωσης, ιπτάμενων τεφρών από τις περιοχές της Καρδιάς (ΙΤΚ) και της Μεγαλόπολης (ΙΤΜ). Τα τελικά δοκίμια παρασκευάστηκαν με τη μέθοδο της κονιομεταλλουργίας και οι ιπτάμενες τέφρες συμμετείχαν σε αυτά σε ποσοστά: 5%, 10% και 15%. Κατόπιν, και αφού προηγουμένως είχε ερευνηθεί η θερμική τους συμπεριφορά με διαφορική θερμιδομετρική ανίχνευση (DSC), τα σύνθετα προϊόντα ψήθηκαν στους 600°C για 2 και 6 ώρες. Η πυκνότητα των υλικών και η σκληρότητά τους (Vickers) μελετήθηκαν σε συνάρτηση με το ποσοστό της συμμετοχής της ιπτάμενης τέφρας σε αυτά. Επίσης, προσδιορίστηκαν η χημική και ορυκτολογική σύσταση των συνθέτων υλικών, με τη χρήση της μεθόδου φθορισμού ακτινών-X (XRF) και της μεθόδου περίθλασης ακτινών-X (XRD) αντίστοιχα ενώ μελετήθηκε η μικροδομή τους με ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM). Τα σύνθετα υλικά του αλουμινίου γνωρίζουν ποικίλες εφαρμογές, παρόμοιες με αυτές του καθαρού αλουμινίου, όσον αφορά τις δομικές κατασκευές.

Investigation of the properties of aluminum-based MMCs with lignite fly ash as a filler material

Moutsatsou A., Itskos G.S., Koukouzas N. and Vounatsos P.

¹Laboratory of Inorganic and Analytical Chemistry, School of Chemical Engineers NTUA, 9 Iron Polytechniou str. 157 73 Athens

²Centre for Research and Technology Hellas / Institute for Solid Fuels Technology and Applications (CERTH/ISFTA), 4th klm of Ptolemais-Bodosakion Hospital Road, GR-50200, Ptolemais, Greece

ABSTRACT

Current trends towards the research field of composite materials necessitate their economical advancement as well as the development of their manufacturing in a more environmental-friendly

way. In that frame, we decided to investigate the potential utilization of lignite fly ash as a reinforcement material in the production process of pure aluminum (Al) and aluminum alloy-based metal matrix composites (MMCs). In the present paper, two different lignite fly ashes (FAs) originated from Kardias, Northern Greece (KFA, Class C) and from Megalopolis, Southern Greece (MFA, Class F) were utilized for the fabrication of Al/fly ash Metal Matrix Composites. Aluminum-fly ash and aluminum/silicon alloy (Al-12% Si)-fly ash mixtures containing 5%, 10% and 15% w/w fly ash were prepared and compacted. The products were tested for their thermal behavior by the use of Differential Scanning Calorimetry (DSC) and sintered at 600°C for two (2h) and six hours (6h). Density, hardness of the sintered compacts were determined as a function of weight per cent of fly ash particles. The sintered compacts composites were evaluated in terms of their chemical composition and structure by X-Ray Fluorescence (XRF), X-Ray Diffraction (XRD) and Scanning Electron Microscopy (SEM). Aluminum-based composite materials have potential applications similar to those of pure aluminum in the field of constructions.

Key words: MMCs, hardness, lignite fly ash, aluminum

1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η ιπτάμενη τέφρα είναι το αναπόφευκτο παραπροϊόν της ελληνικής λιγνιτικής ηλεκτροπαραγωγής (Τσικός 2006) με την ετήσια παραγωγή τους να φθάνει τα 13 εκατομμύρια τόνους και τη μετέπειτα αξιοποίησή τους να μην ξεπερνά τα επίπεδα του 15% και να αφορά αποκλειστικά τη τσιμεντοβιομηχανία. Στις ελληνικές τέφρες, ειδικά στις έντονα ασβεστούχες της Πτολεμαΐδας και της Καρδιάς (Class C κατά ASTM C 618) κυριαρχούν ενώσεις όπως: $\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$, $4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2$ (Τσίμας 2005).

Σύνθετα υλικά μεταλλικής μήτρας (Metal Matrix Composites, MMCs) ονομάζονται τα μηχανικά παρασκευασμένα υλικά τα οποία προέρχονται από το συνδυασμό δύο ή περισσότερων υλικών, ένα εκ των οποίων είναι μέταλλο. Ως αποτέλεσμα του συνδυασμού αυτού τα σύνθετα υλικά αποκτούν ενισχυμένες ιδιότητες σε σχέση με τα καθαρά μέταλλα. Παραδείγματος χάριν, εμφανίζουν μεγαλύτερες αντοχές και δυσκαμψία (ως συνάρτηση της πυκνότητάς τους), υψηλότερη αντίσταση σε φθορά κοπώσεως και λειτουργικότερη συμπεριφορά σε περιοχές υψηλών θερμοκρασιών (χαμηλότερος λόγος ερπυσμού και συντελεστής θερμικής διαστολής). Μάλιστα, όπως έχει προκύψει από πληθώρα μελετών, η πλήρωση μεταλλικής μήτρας αλουμινίου με λεπτόκοκκο κεραμικό υλικό (π.χ. ιπτάμενη τέφρα), οδηγεί σε ισχυρή αύξηση της αντίστασης των υλικών στη διάβρωση, καθιστώντας τα κατάλληλα για χρήση τους σε μεγάλες δομικές κατασκευές (Καραγιάννης 2006, Rajan 2007, Sudarshan 2008). Παρόλα τα συγκριτικά πλεονεκτήματά τους σε σχέση με τα καθαρά μέταλλα, η χρήση των συνθέτων υλικών μεταλλικής μήτρας περιορίζεται, εν μέρει, από το υψηλό κόστος κατασκευής τους. Ανάμεσα, όμως, στα διάφορα υλικά πλήρωσης της μήτρας τα οποία έχουν, κατά καιρούς, χρησιμοποιηθεί, μακράν το φθηνότερο είναι η ιπτάμενη τέφρα των σταθμών παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας (Sudarshan 2008). Εκτός από τα μεγάλα δομικά έργα, τα σύνθετα υλικά του αλουμινίου παρουσιάζουν εκτεταμένη αξιοποίηση τόσο στην αυτοκινητοβιομηχανία όσο και στον ευρύτερο ηλεκτρο-μηχανολογικό βιομηχανικό τομέα ως: περιβλήματα (κιβωτίου, διαφορικού, δρομέα στροβίλου), πτυχωτά καλύμματα αρμών, υλικά στροφείων μηχανής, κορμών κινητήρα εσωτερικής καύσης, «πολλαπλών» εισαγωγής-εξαγωγής βενζίνης, τροχαλιών κ.α. (Rohatgi 1998, Matsunaga 2002, Wu 2006, Ammar 2008, Feng 2008)

2 ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ

2.1 *Ιπτάμενες Τέφρες*

Οι ιπτάμενες τέφρες συλλέχθηκαν από τα Ηλεκτροστατικά Φίλτρα των ΑΗΣ Καρδιάς και Μεγαλόπολης προκειμένου να διερευνηθεί η επίδραση των διαφορετικών συστατικών τους στις διαδικασίες της πυροσυσσωμάτωσης και της ανάπτυξης των μηχανικών ιδιοτήτων των συνθέτων υλικών Al/ και Al/Si/ιπτάμενων τεφρών. Η χημική σύσταση των τεφρών προσδιορίστηκε με τη χρήση της μεθόδου Φθορισμού Ακτινών-X (XRF), η ορυκτολογική τους σύσταση με τη χρήση της μεθόδου Περίθλασης Ακτινών-X (XRD) και η κατανομή του μεγέθους των σωματιδίων τους με χρήση αναλυτή μεγέθους σωματιδίων (Malvern).

2.2 *Παραγωγή και χαρακτηρισμός των συνθέτων υλικών*

Ως υλικά μήτρας επιλέχθηκαν: Al 99.5% και Al/Si (88%/12%) σε μορφή σκόνης. Προετοιμάστηκαν μίγματα Al- και Al/Si-ιπτάμενων τεφρών και μορφοποιήθηκαν με τη μέθοδο της Κρύας Μονοαξονικής Συμπίεσης (CMP) (συνδετικό υλικό: λάδι). Βασικά, για κάθε είδος μεταλλικής μήτρας και τέφρας παρασκευάστηκαν δύο διαφορετικές σειρές συνθέτων υλικών: μία με ιπτάμενη τέφρα "ως έχει" και μία με ιπτάμενη τέφρα αλεσμένη σε κόκκους διαμέτρου <56μm. Για κάθε ξεχωριστό συνδυασμό μήτρας- είδος τέφρας - κοκκομετρίας παρασκευάστηκαν 6 δοκίμια, συνεπώς κατασκευάστηκαν συνολικά 144 δοκίμια συνθέτων υλικών. Στη συνέχεια, τα υλικά εξετάστηκαν σε σχέση με τη θερμική τους συμπεριφορά με τη χρήση της μεθόδου Διαφορικής Θερμιδομετρικής Ανίχνευσης (DSC) σε ατμόσφαιρα αζώτου στο εύρος θερμοκρασιών 0-700°C. Ο ρυθμός ανόδου της θερμοκρασίας ορίστηκε σε 10°C/λεπτό. Κατόπιν, τα υλικά υπέστησαν έψηση (για 2 και 6 ώρες) στους 600°C (μήτρα Al) και 520°C (μήτρα Al/Si) σε αδρανή ατμόσφαιρα, υπό σταθερή ροή αζώτου. Οι θερμοκρασίες επιλέχθηκαν από τα νομογραφήματα της DSC. Μετά την πυροσυσσωμάτωση τα υλικά χαρακτηρίστηκαν σε σχέση τη χημική (XRF) και ορυκτολογική τους σύσταση (XRD). Επίσης, η δομή τους μελετήθηκε με Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης (EDAX/SEM). Στη συνέχεια τα δοκίμια υπέστησαν δοκιμές για τον προσδιορισμό της σκληρότητάς τους με τη μέθοδο Vickers (VHN). Έλαβαν χώρα πέντε (5) διαφορετικές μετρήσεις για κάθε δοκίμιο και το τελικό αποτέλεσμα συνιστά το μέσο όρο τους. Οι αλλαγές στην πυκνότητα των υλικών που προέκυψαν κατά την πυροσυσσωμάτωση προσδιορίστηκαν με θεωρητικό υπολογισμό της πυκνότητας κατόπιν μετρήσεων των διαστάσεών τους.

ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

2.3 *Ιπτάμενες Τέφρες*

Ο Πίνακας 1 παρουσιάζει τη χημική σύσταση των ιπτάμενων τεφρών που χρησιμοποιήθηκαν ως υλικά πλήρωσης. Όπως αναμένονταν, οι διαφορές στα σημαντικά χημικά χαρακτηριστικά μεταξύ των δύο τεφρών είναι προφανείς. Στην ΙΤΚ το οξείδιο του ασβεστίου κυριαρχεί καθώς καλύπτει περίπου το 35% της χημικής σύστασης του υλικού. Αντιθέτως, η ΙΤΜ είναι έντονα πυριτική καθώς σχεδόν κατά το ήμισυ αποτελείται από διοξείδιο του πυριτίου. Ο Πίνακας 2 περιλαμβάνει τις κύριες ορυκτολογικές φάσεις που ανιχνεύθηκαν στις δύο ιπτάμενες τέφρες. Όσον αφορά την κατανομή του μεγέθους των σωματιδίων των ιπτάμενων τεφρών, αυτή προσδιορίστηκε για τις τέφρες τόσο «ως έχουν» όσο και αλεσμένες. Για την «ως έχει» ΙΤΜ τα αποτελέσματα δείχνουν ότι τα μισά σωματίδια της είναι <23.5μm ενώ το 90% αυτών έχει διάμετρο μικρότερη των 100μm. Τα μισά σωματίδια της αλεσμένης ΙΤΜ έχουν διάμετρο μικρότερη από 19.8μm και το 90% από αυτά μικρότερη από 50μm. Αναφορικά με την «ως έχει» ΙΤΚ το 50% των σωματιδίων της βρίσκεται

κάτω από 13.9 μm και το 90% κάτω από 110 μm . Μετά την άλεση το 90% των σωματιδίων απέκτησε διάμετρο μικρότερη από 47 μm .

Πίνακας 1. Χημική Σύσταση (%) των ιπτάμενων τεφρών Καρδιάς και Μεγαλόπολης

Ένωση	ITK	ITM
SiO ₂	30.1	49.5
Al ₂ O ₃	14.9	19.2
Fe ₂ O ₃	5.10	8.44
CaO	34.5	11.8
Na ₂ O	1.01	0.53
K ₂ O	0.40	1.81
MgO	2.69	2.27
P ₂ O ₅	0.34	0.37
TiO ₂	0.60	1.35
SO ₃	6.28	2.91
MnO	0.07	0.14
LOI	3.95	1.67

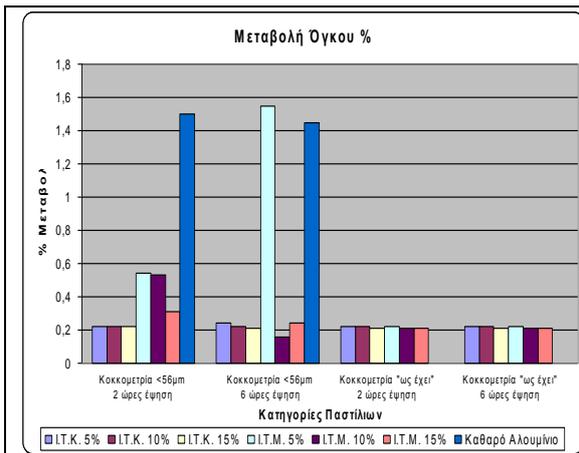
Πίνακας 2. Ορυκτολογική Σύσταση (%) των ιπτάμενων τεφρών Καρδιάς και Μεγαλόπολης

Ορυκτολογική Φάση	ITK	ITM
Ασβεστίτης	++	+
Ανυδρίτης	+	-
Χαλαζίας	+	++
Άστριοι	+	+
Γελενίτης	+	+
Άσβεστος	++	-
Θειικό		+
Ασβέστιο	-	

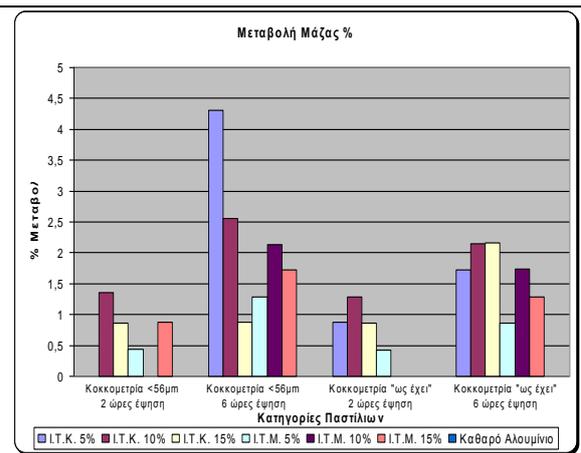
* ++ : έντονη παρουσία, + : παρουσία, - : απουσία

2.4 Παραγωγή των συνθέτων υλικών

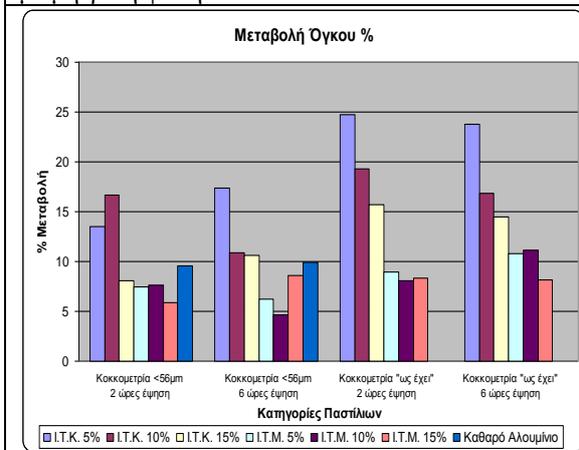
Οι εξωτερικές διαφορές μεταξύ των υλικών ήταν εμφανείς και αφορούσαν στην ομαλότητα της επιφάνειας και στη διασπορά της τέφρας στο «σώμα» του υλικού που ήταν καλύτερες στα δοκίμια αλεσμένης τέφρας. Κατά τη μέτρηση της μάζας και των διαστάσεων των 2- και 6-ωρων ψημένων δοκιμίων με μητρική φάση αλουμίνιο δεν παρατηρήθηκαν σημαντικές αλλαγές. Συμπεραίνεται συνεπώς ότι δεν υπήρξε ρόφηση ή αντίδραση οξυγόνου με τα δείγματα. Όσον αφορά τη μεταβολή των διαστάσεών τους, η αύξηση του όγκου οφείλεται στην επιφανειακή οξείδωση των κόκκων κατά την ανταλλαγή οξυγόνου μεταξύ των οξειδίων της τέφρας και του αλουμινίου υπό το σχηματισμό αλούμινας, καθώς αυτή καταλαμβάνει μεγαλύτερο όγκο από τα προηγούμενα δύο υλικά. Αναφορικά με τα υλικά μητρικής φάσης Al/Si, συγκρίνοντας τη μάζα τους πριν και μετά την έψηση, παρατηρήθηκε μεγαλύτερη αύξηση στα δοκίμια τα οποία περιείχαν ITM. Επίσης, η αύξηση της διαμέτρου και του ύψους των δοκιμίων είναι αρκετά μεγάλη συγκριτικά με την αντίστοιχη των δοκιμίων του αλουμινίου. Το γεγονός αυτό οφείλεται στη καύση του συνδετικού υλικού και την περαιτέρω διόγκωση. Παράλληλα, ανοίγονται διάδρομοι εξόδου των ατμών αυξάνοντας το πορώδες των δοκιμίων, γεγονός ζημιογόνο για την αντοχή των συνθέτων υλικών. Εκτός αυτού, στην επιφάνεια όλων των δοκιμίων τα οποία περιείχαν ITK παρατηρήθηκαν σφαιρικά συσσωματώματα τα οποία αποκολλούνταν με την εφαρμογή μικρής επιφανειακής δύναμης. Η πιθανότερη εξήγηση του γεγονότος αυτού αφορά στην έντονα ασβεστούχο φύση της ιπτάμενης τέφρας της Καρδιάς η οποία χαμηλώνει το σημείο τήξης των συνθέτων. Τα Διαγράμματα 1-4 απεικονίζουν την ποσοστιαία μεταβολή μάζας και όγκου των παρασκευασθέντων υλικών ως συνάρτηση του είδους του υλικού πλήρωσης και των ωρών της πυρσοσσωμάτωσης.



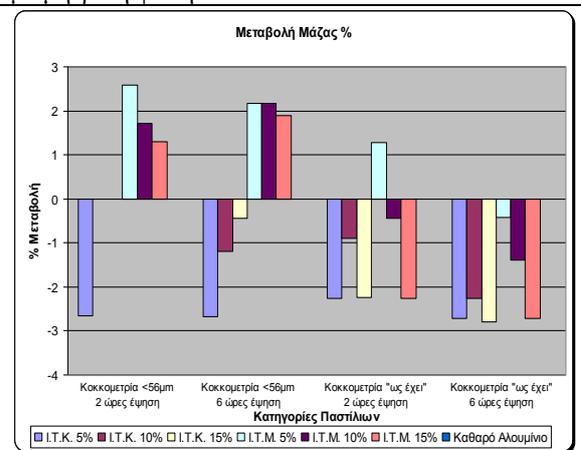
Διάγραμμα 1. Μεταβολή Όγκου (%) των συνθέτων με μητρική φάση Al



Διάγραμμα 2. Μεταβολή Μάζας (%) των συνθέτων με μητρική φάση Al



Διάγραμμα 3. Μεταβολή Όγκου (%) των συνθέτων με μητρική φάση Al/Si

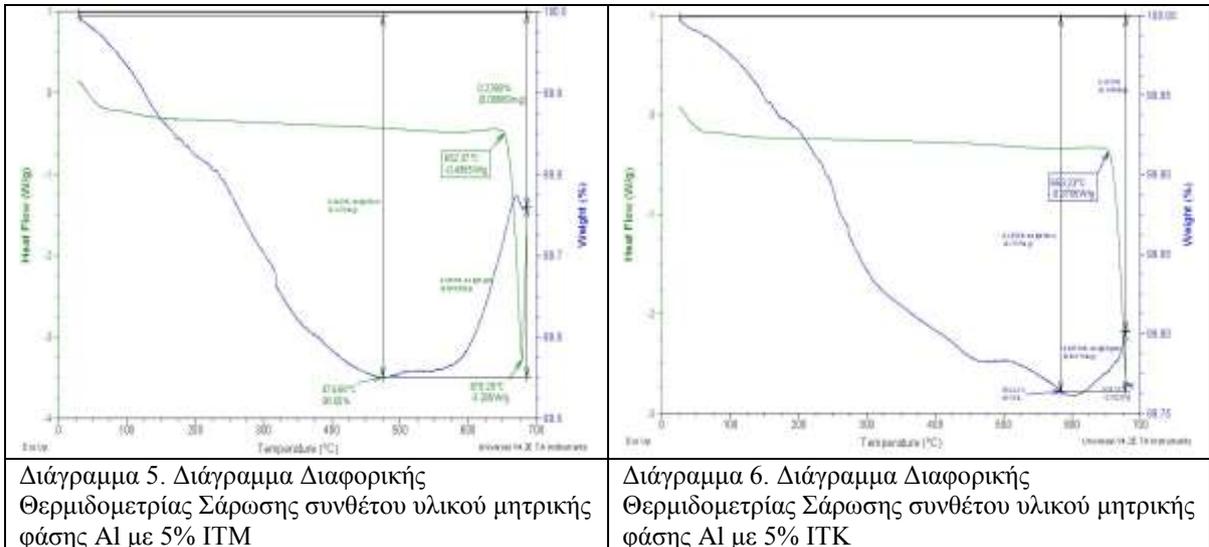


Διάγραμμα 4. Μεταβολή Μάζας (%) των συνθέτων με μητρική φάση Al/Si

2.5 Χαρακτηρισμός των συνθέτων υλικών

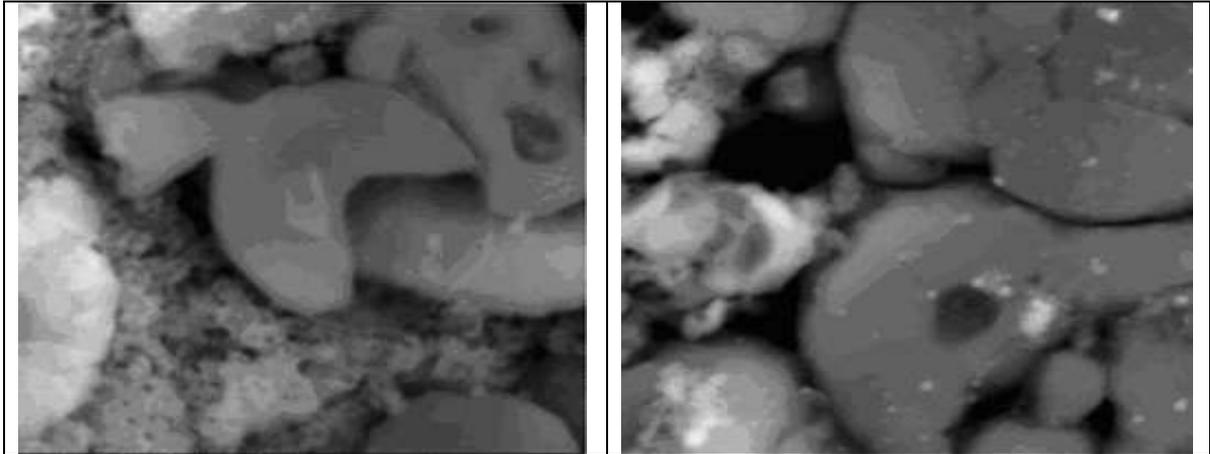
Τα Διαγράμματα 5 και 6 περιγράφουν τη θερμική συμπεριφορά των συνθέτων υλικών μητρικής φάσης αλουμινίου και υλικού πλήρωσης ΙΤΚ και ΙΤΜ, όπως αυτή προσδιορίστηκε με τη Διαφορική Θερμιδομετρική Ανίχνευση. Η καμπύλη πράσινου χρώματος συμβολίζει τη ροή θερμότητας δια μέσου του δείγματος. Στο Διάγραμμα 5, στους 652.37°C παρατηρείται απότομη πτώση της καμπύλης και αποδίδεται στην αλλαγή φάσης του δείγματος. Το σημείο τήξης, δηλαδή, του συνθέτου υλικού είναι κατά περίπου 8°C χαμηλότερο σε σχέση με αυτό του καθαρού αλουμινίου. Η καμπύλη αυτή παρουσιάζει ελάχιστο στους 678°C . Η μπλε καμπύλη απεικονίζει τη μεταβολή της μάζας του δείγματος. Παρατηρούμε ότι υπάρχει μια μικρή μείωση βάρους μέχρι τους 475°C όπου λαμβάνει χώρα η καύση του άκαυστου άνθρακα της τέφρας. Από το θερμοκρασιακό αυτό σημείο και έπειτα η μάζα αυξάνεται, γεγονός που υποδεικνύει την περαιτέρω αλλαγή φάσεων. Στο Διάγραμμα 6, παρατηρώντας την πορεία της πράσινης καμπύλης, συμπεραίνεται ότι το σημείο τήξης του υλικού βρίσκεται στους 653°C , ήτοι 7°C κάτω από αυτό του καθαρού αλουμινίου. Επίσης, η καμπύλη αυτή ελαχιστοποιείται στους 678°C , ομοίως με την περίπτωση του συνθέτου υλικού Al/ITK. Εξάγεται, συνεπώς, το συμπέρασμα ότι το είδος της ιπτάμενης τέφρας (όταν αυτή παρενρίζεται σε χαμηλά ποσοστά στα υλικά) δεν επηρεάζει τη θερμική αγωγιμότητα των συνθέτων. Αντιθέτως, η απώλεια βάρους στα σύνθετα Al/ITM είναι σημαντικά μικρότερη από ότι στα σύνθετα Al/ITK. Σε θερμοκρασίες υψηλότερες των 450°C λαμβάνει χώρα η διάσπαση των

ανθρακικών της ιπτάμενης τέφρας της Καρδιάς, ενώ άνω των 600°C η μάζα του δείγματος αυξάνεται σημαντικά, γεγονός που αποδίδεται στις αλλαγές φάσεων που συντελούνται στην ιπτάμενη τέφρα της περιοχής της Καρδιάς.



Οι Πίνακες 3 και 4 παρουσιάζουν τις κύριες ορυκτολογικές φάσεις που ανιχνεύτηκαν στα σύνθετα υλικά AI-ITK και AI-ITM. Το μεταλλικό αλουμίνιο κυριαρχεί στα υλικά ανεξαρτήτου είδους τέφρας, ενώ και ο χαλαζίας ανιχνεύεται και στα δύο είδη των υλικών. Οι υπόλοιπες κρυσταλλικές φάσεις ποικίλουν, εξαρτώμενες κυρίως από τη χημική και ορυκτολογική σύσταση των ιπτάμενων τεφρών καθώς και από τις πειραματικές συνθήκες κάτω από τις οποίες παρασκευάστηκαν τα υλικά. Στην Εικόνα 1 παρατίθενται επιλεγμένες φωτογραφίες από τα σύνθετα υλικά AI /ITK. Οι φάσεις που ξεχωρίζουν και στις δύο φωτογραφίες είναι προφανώς οι νέες κρυσταλλικές φάσεις οι οποίες ανιχνεύτηκαν με τη μέθοδο της Περίθλασης Ακτινών-X και αναπτύσσονται γύρω από ένα σωματίδιο τέφρας ως λεπτά υμένια. Οι φωτογραφίες απεικονίζουν επίσης τα όρια των κόκκων της τέφρας και ελήφθησαν προκειμένου να ελεγχθεί η προσκόλλησή τους στα σωματίδια του αλουμινίου. Εκτός αυτού, οι φωτογραφίες SEM και ο έλεγχος SEM/EDAX κατέδειξαν ότι, ειδικά στην περίπτωση της ιπτάμενης τέφρας της Μεγαλόπολης, η διαδικασία της πυροσυσσωμάτωσης έλαβε χώρα χωρίς παρεμπόδιση.

Τα Διαγράμματα 7 και 8 παρουσιάζουν τη διαφοροποίηση της επιφανειακής σκληρότητας των παρασκευασθέντων υλικών ως συνάρτηση του είδους της ιπτάμενης τέφρας και των ωρών της πυροσυσσωμάτωσης. Καταρχάς πρέπει να τονισθεί ότι τα δοκίμια εμφάνισαν υψηλότερες τιμές σκληρότητας από αυτές του καθαρού αλουμινίου. Γενικά, τα σύνθετα με υλικό πλήρωσης ITK ανέπτυξαν μεγαλύτερες τιμές σκληρότητας, γεγονός που μπορεί να αποδοθεί στις πυριτικές και άσβεστο-πυριτικές φάσεις που ανιχνεύτηκαν σε αυτά τα υλικά. Η παρουσία των ενώσεων αυτών, σε συνδυασμό με την ταπείνωση του σημείου τήξεως των υλικών, έχει ασφαλώς θετική επίδραση στις τιμές των μηχανικών ιδιοτήτων τους. Αξίζει, τέλος, να αναφερθεί ότι όσο μεγαλύτερο ήταν το ποσοστό συμμετοχής των ιπτάμενων τεφρών, τόσο σκληρότερη ήταν και η επιφάνεια των υλικών.



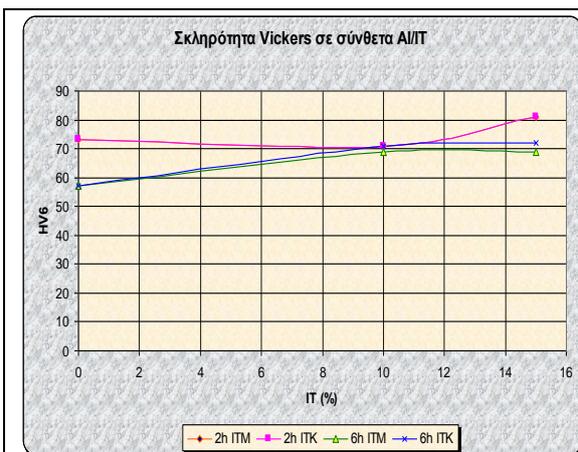
Εικόνα 1. Φωτογραφίες SEM συνθέτου υλικού μεταλλικής μήτρας Al με αλεσμένη ΙΤΚ

Πίνακας 3. Ορυκτολογικές φάσεις συνθέτων υλικών Al-ιπτάμενης τέφρας Μεγαλόπολης

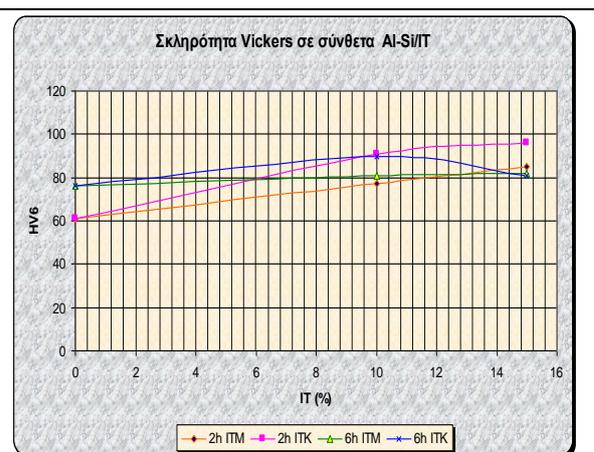
Ωρες έψησης	2	6	2	2
Ορυκτ. φάση	Al-5% ITM	Al-5% ITM	Al-10% ITM	Al-15% ITM
Al	++	++	++	++
SiO ₂	+	+	+	+
Si ₆₄ O ₁₂₈	-	-	-	-

Πίνακας 4. Ορυκτολογικές φάσεις συνθέτων υλικών Al-ιπτάμενης τέφρας Καρδιάς

Ωρες έψησης	2	6	2	2
Ορυκτ. φάση	Al-5% ITK	Al-5% ITK	Al-10% ITK	Al-15% ITK
Al	+	+	+	+
SiO ₂	+	+	+	+
CaO	+	+	+	+
Ca ₄₆ (Al ₉₂ Si ₁₀₀ O ₃₈₄)	-	-	+	+
Ca _{23.20} Mg _{22.4} (Al ₉₂ Si ₁₀₀ O ₃₈₄)	-	-	-	+
Al _{1.31} (Al _{1.87} Si _{9.61} O ₂₄) _{0.93}	-	-	-	+



Διάγραμμα 7. Σκληρότητα (Vickers) των συνθέτων μητρικής φάσης αλουμινίου - τέφρας



Διάγραμμα 8. Σκληρότητα (Vickers) των συνθέτων μητρικής φάσης αλουμινίου/πυριτίου - τέφρας

3 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Τα συμπεράσματα της διενεργηθείσας έρευνας συνοψίζονται ως εξής:

- Τα δοκίμια με αλεσμένη τέφρα παρουσίασαν καλύτερη συμπεριφορά τόσο κατά την συμπίεση όσο και κατά την έψηση, όσον αφορά τις τελικές τους διαστάσεις, τον όγκο και συνεπώς το πορώδες τους
- Χρειάζεται να βρεθεί αποτελεσματικότερο συνδετικό υλικό για τα δοκίμια μήτρας Al/Si
- Αναφορικά με τα υλικά μήτρας καθαρού αλουμινίου, τα δείγματα που έδειξαν τόσο την καλύτερη συμπεριφορά κατεργασίας όσο και τις πιο ελκυστικές ιδιότητες, είναι αυτά με ποσοστιαία συμμετοχή ιπτάμενης τέφρας Καρδιάς 15%
- Τα σύνθετα υλικά Al- και Al/Si-τέφρας που υπέστησαν δίωρη πυροσυσσωμάτωση τείνουν να εμφανίσουν καλύτερες αντοχές από τα αντίστοιχα εξάωρα

4 ΑΝΑΦΟΡΕΣ

Ammar, H.R. Samuel, A.M. Samuel, F.H. 2008. Porosity and the fatigue behavior of hypoeutectic and hypereutectic aluminum–silicon casting alloys. *International Journal of Fatigue*, 30: 1024–1035

Annual Book of ASTM Standards, C618-03

Feng, Y.C., Geng, L., Zheng, P.Q., Zheng, Z.Z., Wang, G.S. 2008. Fabrication and characteristic of Al- based hybrid composite reinforced with tungsten oxide particle and aluminum borate whisker by squeeze casting, *Materials and Design*, 29: 2023–2026

Ίτσκος Σ, Ίτσκος Γ.Σ. 2006. Εξοικονόμηση ενέργειας και ορυκτών πόρων από τον εξορθολογισμό της προμήθειας λιγνίτη και τη διερεύνηση αξιοποίησης της τέφρας του. *Πρακτικά Ημερίδας Εξοικονόμησης Ενέργειας, Ακαδημία Αθηνών, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο*, Νοέμβριος 2006, Αθήνα, Ελλάδα.

Karayiannis, V.G. and Moutsatsou, A.K. 2006. Fabrication of MMCs from metal and alloy powders produced from scrap. *Journal of Materials Processing Technology*, 171, 2: 295-300

Matsunaga, T, Kim, J.K., Hardcastle, S. Rohatgi, P.K. 2002. Crystallinity and selected properties of fly ash particles, *Materials Science and Engineering A*, 325: 333-343

Rajan, T.P.D., Pillai, R.M., Pai, B.C., Satyanarayana, K.G. Rohatgi, P.K. 2007. Fabrication and characterization of Al–7Si–0.35Mg/fly ash metal matrix composites processed by different stir casting routes. *Composites Science and Technology*, 67: 3369–3377

Rohatgi, P.K., Guo, R.Q., Iksan,H., Borchelt, E.J., Asthana, R. 1998. Pressure infiltration technique for synthesis of aluminum-fly ash particulate composite. *Materials Science and Engineering A*, 244: 22-30

Sudarshan, Surappa, M.K. 2008a. Dry sliding wear of fly ash particle reinforced A356 Al composites, *Wear*, 265: 349-360

Sudarshan, Surappa, M.K. 2008b. Synthesis of fly ash particle reinforced A356 Al composites and their characterization, *Materials Science and Engineering A*, 480: 117-124

Tsimas, S., Moutsatsou-Tsima, A. 2005. High-calcium fly ash as the fourth constituent in concrete: problems, solutions and perspectives, *Cement & Concrete Composites*, 27: 231–237

Wu, G.H., Dou, Z.Y., Jiang, L.T., Cao, J.H. 2006. Damping properties of aluminum matrix–fly ash composites. *Materials Letters*, 2945–2948