

Αξιοποίηση της σκωρίας ηλεκτροκαμίνων της Γ.Μ.Ε.Ε. ΛΑΡΚΟ ως υλικό παθητικής πυροπροστασίας σε σήραγγες

Κ. Μ. Σακκάς¹, Π. Νομικός¹, Α. Σοφιανός¹, Δ. Πάνιας²

¹Εργαστήριο Τεχνολογίας Διάνοιξης Σηράγγων, Σχολή Μηχανικών Μεταλλείων Μεταλλουργών, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο

²Εργαστήριο Μεταλλουργίας, Σχολή Μηχανικών Μεταλλείων Μεταλλουργών, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο

Περίληψη

Απαραίτητο στοιχείο κατά το σχεδιασμό σηράγγων είναι η εξασφάλιση της τελικής επένδυσης έναντι αστοχίας από υψηλές θερμοκρασίες, που μπορεί να αναπτυχθούν κατά τη διάρκεια μιας πυρκαγιάς. Αν και τα φέροντα στοιχεία της επένδυσης μιας σήραγγας είναι άκαυστα, σε μία πραγματική κατάσταση πυρκαγιάς το σκυρόδεμα της επένδυσης μπορεί να καταστραφεί σε μεγάλο βαθμό, κάποιες φορές ίσως και ολοσχερώς, με πολύ σοβαρές συνέπειες τόσο σε θέματα κόστους όσο και ασφάλειας των ανθρώπων. Για το συγκεκριμένο πρόβλημα έχουν αναπτυχθεί διάφορες μέθοδοι αντιμετώπισης, υπάρχει πάντα όμως η ανάγκη για την ανάπτυξη ενός νέου υλικού με βελτιωμένες θερμοφυσικές ιδιότητες και με χαμηλό κόστος. Τα ανόργανα πολυμερή – γεωπολυμερή είναι μία λύση που ανταποκρίνεται στις παραπάνω απαιτήσεις. Τα ανόργανα πολυμερή – γεωπολυμερή πλεονεκτούν στο συγκεκριμένο ζήτημα αφού είναι άκαυστα συνδυάζοντας τις πολύ καλές φυσικές, χημικές, μηχανικές, θερμικές ιδιότητες με πολύ χαμηλό κόστος παραγωγής αλλά και μεγάλο περιβαλλοντικό όφελος. Για το συγκεκριμένο γεωπολυμερές χρησιμοποιείται ως πρώτη ύλη η σκωρία από τις ηλεκτροκαμίνους της Γ.Μ.Ε.Ε Λάρκο. Τα αποτελέσματα των εργαστηριακών δοκιμών αποδεικνύουν την πολύ καλή απόδοση του υλικού σε συνθήκες πυρκαγιάς.

Utilization of the slag produced in electric arc furnaces of G.M.M.S.A LARCO as a material for passive fire protection in tunnels

Abstract

An essential element in the design of tunnels is to ensure that the final lining will not fail against high temperatures, which may be developed during a fire. Although the structural elements of a tunnel lining are inflamed, in a real fire situation the concrete lining can be spalled largely, sometimes perhaps entirely, with very serious consequences on cost and safety of people. For this problem, various methods have been developed, but there is always a need for developing a new material with improved thermophysical properties and low cost. The inorganic polymers - geopolymers are a solution that meets the above requirements, since they are inflamed and they combine excellent physical, chemical, mechanical, thermal properties with very low production costs and great environmental benefit. In this study, a geopolymer is developed by using as a raw material the slag produced in the electric arc furnaces of G.M.S.A Larco. The results of the tests performed, demonstrate the good performance of the material in actual fire conditions.

Konstantinos Sakkas¹, Pavlos Nomikos¹, Alexandros Sofianos¹, Dimitrios Panias²,

¹Laboratory of Tunnelling, School of Mining and Metallurgical Engineering, National Technical University of Athens, Athens, Greece

²Laboratory of Metallurgy, School of Mining and Metallurgical Engineering, National Technical University of Athens, Greece

1. Το πρόβλημα της πυρκαγιάς

Μια πυρκαγιά σε μία σήραγγα μπορεί να έχει τραγικές επιπτώσεις όπως ανθρώπινες απώλειες αλλά και μεγάλο οικονομικό και κοινωνικό κόστος. Παραδείγματα τέτοιων ατυχημάτων διεθνώς αποτελούν οι πυρκαγιές στις σήραγγες της Μάγχης στην Αγγλία, του Mont-Blanc στη Γαλλία, του Tauern στην Αυστρία και του Gotthard στην Ελβετία (Beard & Carvel, 2005). Σε όλες τις περιπτώσεις οι ανθρώπινες απώλειες ήταν μεγάλες, το κόστος αποκατάστασης μερικές δεκάδες έως εκατοντάδες εκατομμύρια ευρώ ενώ ο χρόνος που απαιτήθηκε μέχρι την επαναλειτουργία της σήραγγας από μήνες μέχρι και χρόνια (Πίνακας 1). Στα παραπάνω προστίθεται και η αμφιβολία που δημιουργείται στους χρήστες για την ασφάλεια των σηράγγων, ιδιαίτερα εκείνων με μεγάλο μήκος.

Πίνακας 1.

Σήραγγα	Θύματα/ Τραυμ.	Οικον. απώλ. (εκ. €)	Χρόνος επισκ. (έτη)	Καταστρ. Σκυροδ. (cm)
Μάγχης (Αγγλία)	30 τραυμ.	250	>1	35
Mont Blanc (Γαλλία/Ιταλία)	39 νεκροί 34 τραυμ.	450	3	40
Tauern (Αυστρία)	12 νεκροί 49 τραυμ.	30		35
Gotthard (Ελβετία)	11 νεκροί	-	2 μήνες	35

Αναγνωρίζοντας τα παραπάνω, η ΕΕ εξέδωσε το 2004 την οδηγία 2004/54/ΕΚ σχετικά με τις ελάχιστες απαιτήσεις ασφαλείας στις ευρωπαϊκές οδικές σήραγγες. Για την προστασία των ανθρώπων και της σήραγγας από πυρκαγιά προβλέπονται, μεταξύ άλλων, υποχρεωτικές έξοδοι κινδύνου, σχεδιασμός του συστήματος αερισμού για τον έλεγχο της θερμοκρασίας και του καπνού, και επαρκής αντοχή των κατασκευών της σήραγγας στη φωτιά. Η Ελλάδα ανταποκρίθηκε στην ανωτέρω οδηγία με το ΠΔ 320/2007, που δημοσιεύθηκε στο ΦΕΚ 264Α/2007.

Σύμφωνα, εξάλλου, με τη ΙΤΑ (International Tunnelling Association) ο δομικός σχεδιασμός σηράγγων ανθεκτικών σε φωτιά αποτελεί σημαντική παράμετρο σχεδιασμού των νέων σηράγγων και αποκατάστασης των υπαρχουσών (ΙΤΑ, 2004). Στόχοι της πυρανθεκτικότητας των σηράγγων είναι να επιτραπεί η δυνατότητα εκκένωσης της σήραγγας από τους χρήστες και η εξασφάλιση ασφαλών συνθηκών για τις ενέργειες διάσωσης.

Μία πυρκαγιά μέσα σε σήραγγα μπορεί να καταστρέψει την επένδυση της, λόγω της απότομης απελευθέρωσης θερμότητας και αερίων που προκαλούν την αποφλοίωση (spalling) του σκυροδέματος. Η αποφλοίωση αυτή οφείλεται στους παρακάτω μηχανισμούς: α) στην πίεση των πόρων λόγω του εξατμιζόμενου νερού, β) στην εσωτερική ρωγμάτωση λόγω της διαφορετικής θερμικής διαστολής μεταξύ αδρανών και τσιμέντου γ), στην ρωγμάτωση λόγω διαφοράς στη θερμική διαστολή/παραμόρφωση μεταξύ σκυροδέματος και οπλισμού, και δ) στην απώλεια της αντοχής λόγω χημικών μετασχηματισμών. Ανάλογα με το συνδυασμό των μηχανισμών που μπορεί να συμβεί η αποφλοίωση χαρακτηρίζεται ως βίαιη, σταδιακή, γωνιακή, εκρηκτική και την αποφλοίωση μετά την ψύξη του. Τα φαινόμενα αποφλοίωσης εμφανίζονται σε θερμοκρασίες άνω των 200°C[1]. Επίσης το σκυρόδεμα της επένδυσης σε θερμοκρασίες άνω των 300°C χάνει το μεγαλύτερο μέρος της αντοχής του[2] και απαιτείται αντικατάσταση του[2,3]. Ο οπλισμός του σκυροδέματος χάνει την μηχανική του αντοχή σε θερμοκρασίες μεταξύ 550 – 600 °C[4,5]. Συνεπώς τόσο το σκυρόδεμα της επένδυσης όσο και ο οπλισμός του σκυροδέματος απαιτούν εξωτερική θερμομόνωση που θα αποτρέπει τη θερμοκρασία να ξεπεράσει τους 300°C στα δομικά στοιχεία, για την αποφυγή της καταστροφής τους σε περίπτωση πυρκαγιάς.

Η προστασία των σηράγγων από πυρκαγιές συνδυάζει την εφαρμογή ενεργητικών και παθητικών συστημάτων. Τα συστήματα ενεργητικής πυροπροστασίας απαιτείται να τίθενται σε

λειτουργία, είτε με χειροκίνητο είτε με αυτόματο τρόπο για να είναι αποτελεσματικά. Οι δύο πιο κοινές μορφές των ενεργών μορφών προστασίας που χρησιμοποιούνται σε σήραγγες είναι τα συστήματα εξαερισμού και τα συστήματα ψεκασμού του νερού[6-8]. Από την άλλη τα συστήματα παθητικής πυροπροστασίας είναι εκείνα που σχετίζονται με τα χαρακτηριστικά της δομής της ίδιας της σήραγγας. Αποτελούν αναπόσπαστο μέρος της κατασκευής της σήραγγας, που παραμένουν εκεί για όλη τη διάρκεια της ζωής της. Επίσης χρησιμεύουν ως ένα εμπόδιο εξάπλωσης πυρκαγιάς καθώς και φράγμα θερμικής ενέργειας εμποδίζοντας την αστοχία των δομικών στοιχείων της σήραγγας (σκυρόδεμα και χάλυβα οπλισμού). Υπάρχουν βασικά δύο μέθοδοι παθητικής προστασίας [9]: εξωτερική (μόνωση) και εσωτερική (σχεδιασμός σκυροδέματος). Τα εξωτερικά συστήματα πυροπροστασίας περιλαμβάνουν εφαρμογή ειδικών κονιαμάτων ή πλακών, σε όλη την περίμετρο της σήραγγας. Τα εσωτερικά συστήματα περιλαμβάνουν εφαρμογή ειδικών συνθέσεων σκυροδέματος, πρόσθετα σκυροδέματος, κατάλληλο τύπο αδρανών, ίνες πολυπροπυλενίου και χαλύβδινες ίνες.

Τα κονιάματα που χρησιμοποιούνται για την εξωτερική προστασία εκτοξεύονται στην επιφάνεια της επένδυσης της σήραγγας. Ως εκ τούτου, μπορούν να εφαρμοστούν σε υφιστάμενες σήραγγες. Έχουν ως βάση το τσιμέντο και αποτελούνται από αδρανή υλικά, νερό, πρόσμικτα και επιταχυντή. Αποτρέπουν την εκρηκτική αποφλοίωση του σκυροδέματος και εμποδίζουν την μηχανική φθορά του. Μειονέκτημα αποτελεί το υψηλό τους κόστος. Οι πλάκες που χρησιμοποιούνται για την εξωτερική παθητική πυροπροστασία είναι άκαυστες, κατασκευασμένες από γύψο ή πυριτικό ασβέστιο οι οποίες ενισχύονται από ίνες για την αποφυγή της αποσύνθεσης τους. Μπορούν να εφαρμοστούν σε υφιστάμενες σήραγγες, αλλά έχουν επίσης υψηλό κόστος και απαιτούν μεγάλο χρόνο εγκατάστασης. Επιπλέον, δεν θεωρούνται αποτελεσματικές για πυρκαγιές υψηλών θερμοκρασιών και μακράς διάρκειας. Η εσωτερική παθητική προστασία επιτυγχάνεται κυρίως με την προσθήκη ινών πολυπροπυλενίου στο σκυρόδεμα κατά την Παρασκευή του. Κατά τη διάρκεια της πυρκαγιάς, οι ίνες πολυπροπυλενίου λιώνουν δημιουργώντας κενά, δια μέσω των οποίων οι υδρατμοί μπορούν να διαφύγουν χωρίς να προκαλέσουν φαινόμενα αποφλοίωσης στο σκυρόδεμα. Ωστόσο, η μέθοδος δεν μπορεί να εφαρμοσθεί σε υπάρχουσες σήραγγες, δεν μπορεί να εμποδίσει την αποφλοίωση σε υψηλής αντοχής σκυρόδεμα και δεν βελτιώνει τη βάρθρωση της θερμοκρασίας, αλλά μόνο τις πιέσεις των πόρων [3].

Σύμφωνα με τα παραπάνω, υπάρχει η ανάγκη για την ανάπτυξη νέων πυράντοχων υλικών με δυνατότητα εφαρμογής για την παθητική πυροπροστασία των σήραγγων που να συνδυάζει το χαμηλό κόστος με την αποτελεσματικότητα. Η τεχνολογία του γεωπολυμερισμού [10] φαίνεται να είναι πολύ ελκυστική στην ανάπτυξη τέτοιων νέων πυράντοχων υλικών[11,12]. Ο γεωπολυμερισμός είναι μια ταχέως αναπτυσσόμενη τεχνολογία που περιλαμβάνει την ετερογενή χημική αντίδραση που λαμβάνει χώρα μεταξύ διάφορων στερεών υλικών πλούσιων σε πυρίτιο και αργίλιο και ισχυρών αλκαλικών πυριτικών διαλυμάτων σε ιδιαίτερα αλκαλικές συνθήκες και ήπιες θερμοκρασίες. Δημιουργούνται έτσι άμορφες μέχρι ημι-κρυσταλλικές πολυμερείς δομές, που αποτελούν τη βάση μιας νέας οικογένειας καινοτόμων υλικών με την ονομασία γεωπολυμερή ή ανόργανα πολυμερή [13-18]. Τα γεωπολυμερή υλικά έχουν άριστες φυσικές, χημικές, μηχανικές και θερμικές ιδιότητες, υψηλή επιφανειακή σκληρότητα, χαμηλή υδροαπορροφητικότητα, αμελητέα συρρίκνωση, θερμική σταθερότητα σε πυρκαγιά που τα καθιστούν πολύ ελπιδοφόρα υλικά για τον τομέα των κατασκευών. Η συγκεκριμένη εργασία στοχεύει στην μελέτη των θερμοφυσικών ιδιοτήτων των ανόργανων πολυμερών υλικών που κατασκευάζονται με βάση τη σκωρία που δημιουργείται από την παραγωγή σιδηρονικελίου καθώς και την αξιολόγηση των δυνατοτήτων τους για την εφαρμογή σαν θερμική παθητική προστασία των υπόγειων κατασκευών.

2. Το υλικό – πειραματική διαδικασία

Η σκωρία που χρησιμοποιείται στη συγκεκριμένη εργασία παρέχεται από την εταιρία Γ.Μ.Ε.Ε Λάρκο που ειδικεύεται στην παραγωγή σιδηρονικελίου από λατερίτες. Το μέσο μέγεθος κόκκου είναι (d_{50}) 15,05 μm . Η χημική ανάλυση (Πίνακας 2) που έγινε με τη μέθοδο της σύντηξης έδωσε τα παρακάτω στοιχεία :

Πίνακας 2.

Στοιχεία	% w/w
SiO ₂	41.14
Al ₂ O ₃	13.79
FeO	34.74
Cr ₂ O ₃	5.41
MgO	3.59
CaO	0.71
Ni	0.14

Η πειραματική διαδικασία που ακολουθείται για την παρασκευή των γεωπολυμερών περιλαμβάνει την ανάμειξη του στερεού (σκωρία στην προκειμένη περίπτωση) με το αλκαλικό διάλυμα NaOH 7M. Ο λόγος στερεών προς υγρών είναι ίσος με 4 g/ml. Μετά την ανάμειξη δημιουργείται ένας ομογενής πολτός ο οποίος τοποθετείται σε κατάλληλα καλούπια και παραμένει εκεί 96 h οπότε και ξεκαλουπώνεται και είναι έτοιμο για την πραγματοποίηση δοκιμής.

Οι ιδιότητες των γεωπολυμερών που εξετάστηκαν στη συγκεκριμένη εργασία ήταν :

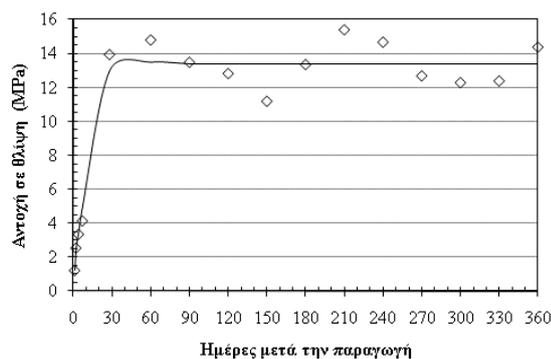
- α) δοκιμές μονοαξονικής θλίψης (δοκίμια διαστάσεων 50 x 50 x 50 mm)
- β) δοκιμές κάμψης (δοκίμια διαστάσεων 40 x 40 x 160 mm)
- γ) δοκιμές υδροαπορροφητικότητας σύμφωνα πρότυπο EN 771-1: 2003,
- δ) μέτρηση χρόνου στερεοποίησης, σύμφωνα με το πρότυπο EN 196-3:2005
- ε) μέτρηση θερμικής αγωγιμότητας

στ) Δοκιμή έκθεσης σε φλόγα. Για την αξιολόγηση των θερμικών ιδιοτήτων του υλικού παρασκευάζονται πλάκες διαστάσεων 300 x 150 x 10 mm οι οποίες τοποθετούνται οριζόντια πάνω σε ένα μεταλλικό τρίποδο και η κάτω πλευρά εκτίθεται σε φλόγα προπανίου. Οι δύο πλευρές της πλάκας θερμομετρούνται με τη χρήση οπτικού πυρομέτρου κάθε 5 min.

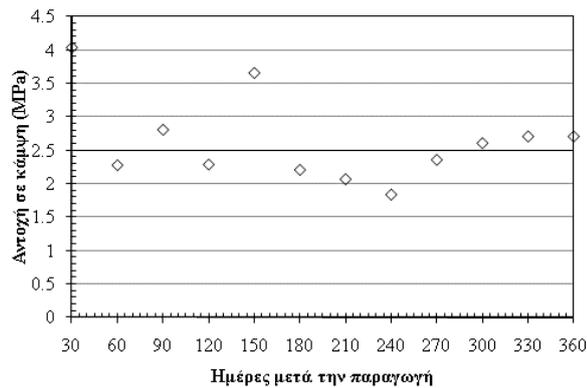
3. Αποτελέσματα

Μηχανικές ιδιότητες

Το ανόργανο πολυμερές έχει πολύ καλές μηχανικές ιδιότητες, όπως φαίνεται στο Σχήμα 9. Η αντοχή σε θλίψη αυξάνεται γραμμικά κατά τη διάρκεια των πρώτων 30 ημερών μετά την παραγωγή του υλικού φθάνοντας στην τιμή των 12 με 14 MPa. Έκτοτε, η αντοχή σε θλίψη παραμένει σχεδόν σταθερή, κυμαινόμενη μεταξύ 11 - 15 MPa. Η ίδια συμπεριφορά ακολουθείται και στην αντοχή σε κάμψη που μετά τις πρώτες 30 ημέρες είναι σχεδόν σταθερή περίπου στα 2,6 MPa, κυμαινόμενη μεταξύ από 2 - 4 MPa(σχ.2).



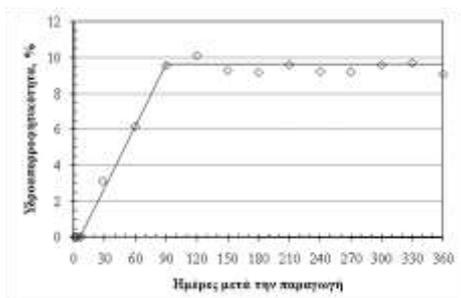
Σχ. 1. Αντοχή σε θλίψη.



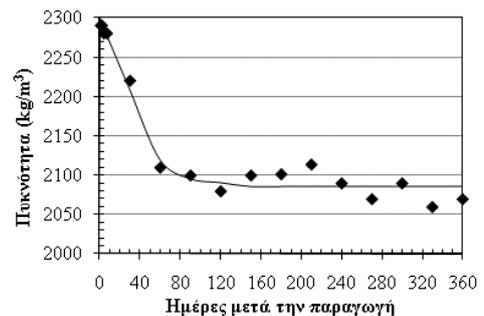
Σχ.2 Αντοχή σε κάμψη

Φυσικές ιδιότητες

Η υδροαπορροφητικότητα του υλικού αυξάνεται από 0 - 10%, όπως φαίνεται στο σχήμα 3α. Η υδροαπορροφητικότητα κατά τη διάρκεια της πρώτης εβδομάδας μετά την παραγωγή του υλικού είναι αμελητέα. Εν συνεχεία, αυξάνει γραμμικά φθάνοντας σχεδόν στο 10% μετά από 90 ημέρες και στη συνέχεια, παραμένει σταθερή. Αυτή η συμπεριφορά οφείλεται στις διεργασίες που λαμβάνουν χώρα κατά τη διάρκεια του γεωπολυμερισμού.



(α)



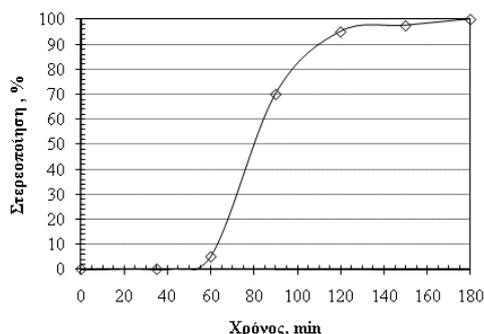
(β)

Σχ. 3. Φυσικές ιδιότητες γεωπολυμερούς: (α) η υδροαπορροφητικότητα (β) Πυκνότητα.

Δεδομένου ότι το υλικό ωριμάζει σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, ο ρυθμός της εξάτμισης του νερού είναι πολύ χαμηλός και έτσι τα μόρια του νερού παγιδεύονται μέσα στους μικροπόρους που διαμορφώνονται μέσα στο ανόργανο πολυμερές. Ως εκ τούτου, η απορρόφηση του νερού είναι αρχικά αμελητέα (σχ. 3α), επειδή τα μόρια του νερού δεν μπορεί να διαχυθούν μέσα στους πόρους. Με την πάροδο του χρόνου, το νερό που είναι μέσα στους πόρους σταδιακά εξατμίζεται με αποτέλεσμα τη μείωση της πυκνότητας του υλικού από το 2290 kg/m^3 σε 2090 kg/m^3 , όπως φαίνεται στο Σχήμα 3β. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα, να αυξάνεται η υδροαπορροφητικότητα του και να φθάνει στην τιμή του 10% στις 90 ημέρες χρόνου ωρίμανσης. Εν συνεχεία, η πυκνότητα παραμένει σταθερή (σχ. 3β) όπως και η υδροαπορροφητικότητα (σχ. 3α).

Η επιτυχής εφαρμογή του υλικού απαιτεί ικανοποιητικές φυσικομηχανικές ιδιότητες. Μία από τις πιο σημαντικές ιδιότητες των ανόργανων πολυμερών που επηρεάζει την εφαρμογή τους είναι ο χρόνος στερεοποίησης. Ο χρόνος στερεοποίησης του ανόργανου πολυμερούς σε θερμοκρασία περιβάλλοντος φαίνεται στο Σχήμα 4. Ο γεωπολυμερισμός σε θερμοκρασία περιβάλλοντος προχωρά με πολύ γρήγορο ρυθμό, όπως φαίνεται στο Σχήμα 4. Η στερεοποίηση αρχίζει 55 λεπτά μετά την ανάμιξη της σκωρίας με το διάλυμα υδροξειδίου του νατρίου 7M σε ένα λόγο στερεών προς υγρών ίσο με 4 g / ml . Η διαδικασία της σκλήρυνσης έχει ολοκληρωθεί σχεδόν 120 λεπτά μετά την ανάμιξη των πρώτων υλών, ενώ το ανόργανο πολυμερές έχει στερεοποιηθεί 100% μετά από 180 λεπτά. Μέσα στα πρώτα 55 λεπτά, ο πολτός συμπεριφέρεται ως ένα παχύρρευστο υγρό και μπορεί να διαμορφωθεί από τη χύτευση σε καλούπια ή εκτόξευση σε επιφάνεια από σκυρόδεμα. Μετά την έναρξη της στερεοποίησης (> 55 λεπτά), το υλικό μπορεί να μορφοποιηθεί με χύτευση,

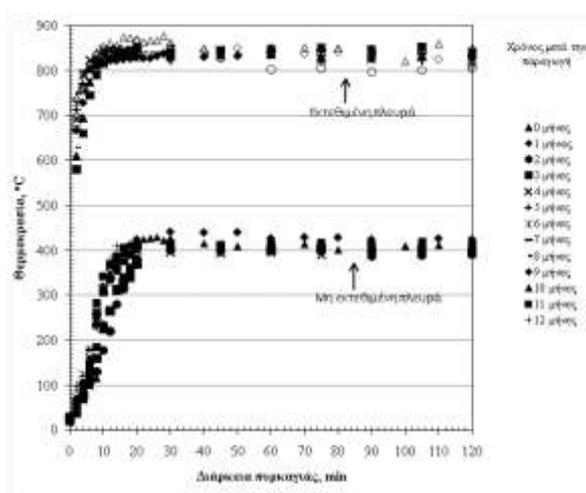
προκειμένου να αποφευχθεί ο σχηματισμός ρωγμών κατά τη διάρκεια της περιόδου ωρίμανσης. Μετά από 120 λεπτά, το υλικό συμπεριφέρεται ουσιαστικά ως στερεό και κατά συνέπεια δεν μπορεί να διαμορφωθεί μέσω οποιασδήποτε διαδικασίας χύτευσης.



Σχ. 4. Στερεοποίηση του υλικού σε σχέση με το χρόνο.

Θερμικές Ιδιότητες

Η συμπεριφορά του υλικού σε δοκιμές έκθεσης σε φλόγα φαίνεται στο Σχήμα 2 μέσω των καμπυλών θερμοκρασίας-χρόνου για τις εκτεθειμένες και μη εκτεθειμένες επιφάνειες του υλικού.



Σχ. 5. Καμπύλες θερμοκρασίας - χρόνου έκθεσης σε φλόγα για διάφορους χρόνους μετά την παρασκευή των υλικών.

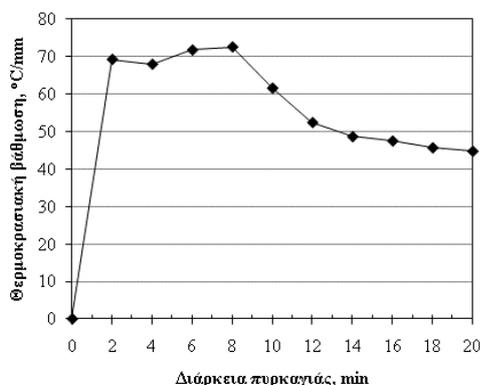
Είναι προφανές ότι υπό θερμικά σταθερές συνθήκες το υλικό μπορεί να επιτύχει μια μεγάλη θερμοκρασιακή βάρθρωση $41 \text{ }^{\circ}\text{C} / \text{mm}$ που είναι σταθερή σχεδόν καθ' όλη τη διάρκεια της δοκιμής εκτός από μια αρχική περίοδο 20 λεπτών, όπου το σύστημα είναι θερμικά ασταθές. Αυτό οφείλεται στη χαμηλή τιμή της θερμικής αγωγιμότητας $0,135 \text{ W} / \text{mK}$ (μετρούμενη σε 300 K). Αυτή η τιμή είναι σημαντικά χαμηλότερη από τις αντίστοιχες τιμές των συνηθισμένων δομικών υλικών για οικοδομές [19], όπως τούβλα ($0,7 - 1,3 \text{ W} / \text{mK}$), πήλινα πλακίδια ($0,5 - 0,7 \text{ W} / \text{mK}$), τσιμεντόλιθοι ($0,5 - 0,6 \text{ W} / \text{mK}$) και τσιμέντο ή γυψοκονιάματα ($0,2 - 0,8 \text{ W} / \text{mK}$), ενώ είναι 2-4 φορές μεγαλύτερη από εκείνη των συνήθως χρησιμοποιούμενων μονωτικών υλικών ($0,03 - 0,07 \text{ W} / \text{mK}$).

Εκτός από τα παραπάνω, το γεωπολυμερές της σκωρίας μπορεί να λειτουργήσει αποτελεσματικά ως εμπόδιο στη φλόγα εξαλείφοντας την πιθανότητα εξάπλωσης της πυρκαγιάς. Το υλικό χαρακτηρίζεται ως μη αναφλέξιμο και άφλεκτο λόγω του 100% ανόργανου χαρακτήρα του. Επιπλέον, το υλικό κατά τη διάρκεια της δοκιμής έκθεσης σε φλόγα αποτρέπει το σχηματισμό ρωγμών, όπως φαίνεται στο Σχήμα 6.



Σχ. 6. Εκτεθειμένη όψη μετά τη δοκιμή σε φλόγα

Κατά τη διάρκεια της δοκιμής το υλικό απαιτεί περίπου 20 λεπτά, προκειμένου να επιτύχει θερμική κατάσταση ισορροπίας (σχ. 5). Κατά τη διάρκεια της θερμικής ασταθούς κατάστασης, η βάρθρωση της θερμοκρασίας μπορεί να χωριστεί σε δύο διακριτές περιοχές, όπως φαίνεται στο Σχήμα 7. Αρχικά, το υλικό επιτυγχάνει πολύ υψηλή βάρθρωση της θερμοκρασίας της τάξης των 70 °C / mm που παραμένει σχεδόν σταθερή για τα πρώτα 8 λεπτά της δοκιμής. Στη συνέχεια, η βάρθρωση της θερμοκρασίας μειώνεται εκθετικά μέχρι τη θερμική ισορροπία της τιμής των 41 °C / mm (Περιοχή II). Η θερμοκρασία της μη εκτεθειμένης πλευράς υλικού στην περιοχή I είναι χαμηλότερη και γύρω στους 100 °C (σχ. 5). Σε αυτή την περιοχή το μεγαλύτερο μέρος του φυσικά προσροφημένου νερού στο υλικό έχει αφαιρεθεί [20]. Η απομάκρυνση του νερού είναι μια ενδόθερμη διαδικασία που καταναλώνει μεγάλη ποσότητα της εισερχόμενης θερμότητας λόγω της μεγάλης λανθάνουσα θερμότητας εξάτμισης του νερού. Λόγω αυτού, η θερμοκρασία της μη εκτεθειμένης πλευράς υλικού στην περιοχή I παραμένει κάτω και γύρω στους 100 °C και το ποσοστό της αύξησης της θερμοκρασίας είναι σημαντικά χαμηλότερο από εκείνο της περιοχής II (σχ. 5). Στην περιοχή II, συμβαίνει η απότομη άνοδος της θερμοκρασίας (σχ. 5) φτάνοντας την τιμή ισορροπίας των 420 °C. Στην περιοχή αυτή τα ανόργανα πολυμερή συνεχίζουν να χάνουν βάρος το οποίο αποδίδεται στην αφυδροξυλίωση της επιφάνειας των ομάδων Silanol (>Si-OH) και Aluminol (>Al-OH).



Σχ. 7. Βάρθρωση θερμοκρασίας κατά τη διάρκεια της θερμικά ασταθούς κατάστασης

4. Συμπεράσματα

Τα μικρής κλίμακας πειράματα στο εργαστήριο έδειξαν ότι το ανόργανο πολυμερές με βάση τη σκωρία μπορεί αποτελεσματικά να τεθεί εμπόδιο σε φλόγα δημιουργώντας ένα φράγμα θερμοκρασίας. Η ιδιότητα του αυτή αποδίδεται στον 100% ανόργανο χαρακτήρα του που το χαρακτηρίζει ως μη ανάφλεξιμο και άκαυστο, κυρίως λόγω της χαμηλής τιμής της θερμικής αγωγιμότητας του (0.135 W / mK μετρούμενη στους 300 K). Η στερεοποίηση του γεωπολυμερούς αρχίζει 55 λεπτά μετά την ανάμειξη της σκωρίας με τον αλκαλικό ενεργοποιητή και τελειώνει 65 λεπτά αργότερα με το σχηματισμό του στερεοποιημένου ανόργανου πολυμερούς. Μέσα στα πρώτα 55 λεπτά, ο πολτός συμπεριφέρεται ως ένα παχύρρευστο υγρό και μπορεί να διαμορφωθεί με την έκχυση σε καλούπια ή εκτόξευση σε σκυρόδεμα.

Τα νέα ανόργανα πολυμερή υλικά έχουν πολύ καλές μηχανικές ιδιότητες. Η αντοχή τους σε 28 ημερών δοκίμια είναι της τάξης των 12 έως 14 MPa, ενώ αντοχή τους στην κάμψη είναι της τάξης των 2,6 MPa. Η υδροαπορροφητικότητα ξεκινά από το μηδέν και φτάνει στην τιμή της ισορροπίας στο 10% σχεδόν 90 ημέρες μετά την παραγωγή των υλικών. Η πυκνότητα του υλικού ποικίλλει μεταξύ 2290 kg/m³ και 2090 kg/m³ με την τελευταία τιμή να εκπροσωπεί την τιμή ισορροπίας που επιτυγχάνεται σχεδόν 90 ημέρες μετά την παραγωγή των υλικών. Τα αποτελέσματα των δοκιμών σε εργαστηριακή κλίμακα απέδειξαν ότι το ανόργανο πολυμερές με βάση τη σκωρία έχει μια καλή θερμομονωτική ικανότητα που μπορεί να το καταστήσει ένα πολλά υποσχόμενο υλικό για την παθητική πυροπροστασία των υπόγειων κατασκευών. Αν και τα αποτελέσματα είναι ενδεικτικά της συμπεριφοράς σε πειράματα μεγάλης κλίμακας, η αντοχή στη φωτιά αυτού του εξωτερικού συστήματος πυροπροστασίας καθώς και ο τρόπος εφαρμογής του, πρέπει να αποδειχθεί σε μεγάλης κλίμακας δοκιμές σε υψηλότερες θερμοκρασίες, συμπεριλαμβανομένων όλων των ειδών της μηχανικής φόρτισης πριν καταλήξουμε για την αποτελεσματικότητά του και την καταλληλότητα του για την παθητική πυροπροστασία των υπόγειων κατασκευών.

Αναγνώριση



Η παρούσα έρευνα έχει συγχρηματοδοτηθεί από την Ευρωπαϊκή Ένωση (Ευρωπαϊκό Κοινωνικό Ταμείο - ΕΚΤ) και από εθνικούς πόρους μέσω του Επιχειρησιακού Προγράμματος «Εκπαίδευση και Δια Βίου Μάθηση» του Εθνικού Στρατηγικού Πλαισίου Αναφοράς (ΕΣΠΑ) – Ερευνητικό Χρηματοδοτούμενο Έργο: Ηράκλειτος II . Επένδυση στην κοινωνία της γνώσης μέσω του Ευρωπαϊκού Κοινωνικού Ταμείου.

Βιβλιογραφία

- [1] Both, P.W. van de Haar, G.L. Tan, G.M. Wolsink, Evaluation of passive fire protection measures for concrete tunnel linings. International Conference & 1 Day Seminar 'Tunnel Fires and Escape from Tunnels', Lyon, France, 5-7 May; 1999; p. 10.
- [2] Khoury G. A., Passive fire protection in tunnels, Concrete. 2003;37(2):31-36.
- [3] Khoury G.A., Effect of fire on concrete and concrete structures, Progress in Structural Engineering and Materials 2000;2:49-447.
- [4] Felicetti R., Gambarova P.G., Meda A., Residual behaviour of steel rebars and R/C sections after a fire, Construction and Building Materials. 2009;23:3546-3555.
- [5] Topcu I.B., Karakurt C., Properties of reinforced concrete steel rebars exposed to high temperatures, Research Letters in Materials Science 2008;41: doi:10.1155/2008/814137
- [6] Beard A., Carvel R., The Handbook of Tunnel Fire Safety, Thomas Telford Publishing, London ;2005.p. 110-126.
- [7] Brinson A., Active Fire Protection in Tunnels: in Proceedings of the Fourth International Symposium on Tunnel Safety and Security, Frankfurt, Germany, ;2010. p. 47-58.
- [8] Mawhinney J.R., Trelles J., Performance testing of fire protection systems in tunnels - Integrating test data with CFD simulations: in Proceedings of the Fourth International Symposium on Tunnel Safety and Security, Frankfurt, Germany ;2010 .p. 297-309.
- [9] Breunese A.J., Both C., Wolsink G.M., Fire testing procedure for concrete tunnel linings. Efectis Nederland Report (2008-Efectis-R0695)

- [10] Davidovits J., Geopolymer chemistry and sustainable development: in Proceedings of the world congress Geopolymer 2005, Saint-Quentin, France ;2005 .p. 9-15.
- [11] Cheng TW., Chiu JP., Fire resistant geopolymer produced by granulated blast furnace slag, *Mineral Engineering*. 2003;16: 205-210.
- [12] Giannopoulou I., Panias D., Fire resistant geopolymers synthesized from industrial wastes, *World Journal of Engineering*. 2008; 5(3): 130-131.
- [13] Panias D., Giannopoulou I., Perraki T., Effect of synthesis parameters on the mechanical properties of fly ash-based geopolymers, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical Engineering Aspects*. 2007;301:246–254.
- [14] Maragos I., Giannopoulou I., Panias D., Synthesis of ferronickel slag-based geopolymers, *Minerals Engineering*. 2008; 22:196-203.
- [15] Dimas D., Giannopoulou I., Panias D., Utilization of alumina red mud for synthesis of inorganic polymeric materials, *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review* . 2009;30(3): 211-239.
- [16] Palomo A., Grutzeck MW., Blanco MT., Alkali activated fly ashes-A cement for the future, *Cement and Concrete Research*. 1999; 29:1323-1329.
- [17] Komnitsas K., Zaharaki D., Perdikatsis V., Effect of synthesis parameters on the compressive strength of low-calcium ferronickel slag inorganic polymers, *Journal of Hazardous Materials*. 2009;161:760-768.
- [18] Xu H., van Deventer JSJ., The geopolymerization of alumino-silicate minerals, *International Journal of Mineral Processing*. 2000; 59:247-266.
- [19] Hagen K.D, Heat transfer with applications, Prentice Hall, London ;2000 .p. 629-636.
- [20] Dimas D., Giannopoulou I., Panias D., Polymerization in sodium silicate solutions: a fundamental process in geopolymerization technology, *Journal of Materials Science* . 2009;44:3719-3730.

“Αξιοποίηση σκωρίας ηλεκτροκαμίνων σιδηρονικελίου ως συστατικού στην παραγωγή τσιμέντου”

Μ. Μπεάζη-Κατσιώτη¹, Ν. Κατσιώτης¹, Χ. Ρισκάκης², Μ. Σ. Κατσιώτης³

1 Σχολή Χημικών Μηχανικών Ε.Μ.Π., Ηρώων Πολυτεχνείου 9, 157 73 Ζωγράφου, Αθήνα

2 ΛΑΡΚΟΔΟΜΗ Α.Ε., Διαχείριση & Εμπορία Αδρανών Υλικών, Α. Κηφισίας 81-83, 15124 Μαρούσι

3 Chemical Engineering Department, The Petroleum Institute, Abu Dhabi, UAE

Λέξεις κλειδιά: σκωρία ηλεκτροκαμίνων, τσιμέντο, αξιοποίηση, μεταλλουργία σιδηρονικελίου

ΠΕΡΙΛΗΨΗ: Στην παρούσα εργασία μελετήθηκαν μείγματα τσιμέντου CEM I 52,5 με ποσοστά υποκατάστασης 5%, 10% και 15% τσιμέντου με σκωρία ηλεκτροκαμίνων (H/K) της ΛΑΡΚΟ ΓΜΜΑΕ. Η σκωρία H/K εκ της παραγωγής της και λόγω της απότομης ψύξης σε νερό είναι άμορφο υλικό με υψηλή περιεκτικότητα σε SiO₂. Έχει ποζολανικές ιδιότητες και χρησιμοποιήθηκε την 20ετία 1980-2000 ως κύριο συστατικό του τσιμέντου βάσει του Π.Δ. 244/80.

Στην σκωρία H/K έγινε χημική, ορυκτολογική και κοκκομετρική ανάλυση, μέτρηση του ενεργού SiO₂ και της ποζολανικότητας. Στα εξετασθέντα δείγματα τσιμέντου/σκωρίας έγιναν χημικές αναλύσεις, νερό κανονικής πλαστικότητας, χρόνος πήξης, μέτρηση διόγκωσης, βελτιστοποίηση του ποσοστού θειικών, μετρήσεις αντοχών θλίψης σε 28 και 90 ημέρες. Ειδικότερα στο δείγμα με 10% υποκατάσταση, έλαβαν χώρα οι κάτωθι μετρήσεις σε κονιάματα: διείσδυση χλωριόντων, πορώδες. Για την μελέτη της ενυδάτωσης και της μικροδομής στις 180 ημέρες, έγιναν μετρήσεις περίθλασης ακτίνων X, θερμικής ανάλυσης, μικροσκοπίας σάρωσης ηλεκτρονίων (SEM).

Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι σε ποσοστό υποκατάστασης 10%, η σκωρία συμβάλλει στην μείωση της απαίτησης σε νερό, δεν έχει επίπτωση στην πήξη και σταθερότητα όγκου του τσιμέντου ενώ παρουσιάζει καλύτερη ανθεκτικότητα. Αξίζει να σημειωθεί ότι η σκωρία ως βιομηχανική ποζολάνη συμβάλλει με την χρήση της ως συστατικό του τσιμέντου στην μείωση χρήσης φυσικών πόρων, στην μείωση εκπομπών του διοξειδίου του άνθρακα καθώς η αξιοποίηση της θα έχει περιβαλλοντικά οφέλη λόγω της μη-απόρριψής της στο περιβάλλον.

“Utilization Of Ferro-Nickel Electric Arc Furnace Slag As A Constituent In The Cement Production”

M. Beazi-katsioti¹, N. Katsiotis¹, H. Riskakis², M. S. Katsiotis³

1 School of Chemical Engineering, NTUA, 9 Heroon Polytechniou, 15773 Zografou, Athens

2 LARCODOMI S.A., Management & Distribution of Aggregate Materials, 81-83 Kifissias Avenue, 15124 Marousi, Athens

3 Chemical Engineering Department, The Petroleum Institute, Abu Dhabi, UAE

Keywords: electric arc furnace slag, cement, utilization, ferrous-nickel metallurgy

ABSTRACT: In the current work, mixtures of cement CEM I 52,5 with 5%, 10% and 15% substitution percentages of ferro-nickel Electric Arc Furnace Slag (E.A.F.S.), produced by G.M.M. S.A. LARCO. The slag (E.A.F.S.), due to both it's production process as well as due to sudden cooling into water, is classified as a amorphous material with a high SiO₂ percentage. It possesses pozzolanic properties and it had been already used from 1980 until 2000 as a constituent of cement, based on Presidential Decree 244/80.

The Electric Arc Furnace Slag (E.A.F.S.) used in this manuscript was examined through chemical analysis, mineralogical analysis, granulometric analysis, measurement of active SiO₂ and pozzolanic activity. The examined samples of cement/slag were studied via chemical analyses, water of plasticity, setting time, expansion measurement, optimum sulphate resistance and compressive strength measurements at 28 and 90 days. More specifically, the sample with 10% substitution of cement with slag (E.A.F.S.) was further studied via the following techniques applied to mortars: chloride penetration, porosity. For the study of hydration and microstructure at 180 days, measurements via x-ray diffraction analysis, thermal analysis and scanning electron microscopy were conducted.

The results showed that up until a 10% substitution level, the slag (E.A.F.S.) contributes to the reduction of water demand, has no effect on cement setting and volume stability while it displays better durability. It is worth noticing that slag, as an industrial pozzolan, aids via its usage as a constituent of cement, towards the reduction of natural resources consumption, the reduction of CO₂ emissions as well as providing environmental advantages through its utilization due to non-disposal to the environment.

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Κατά την διαδικασία της πυρομεταλλουργικής επεξεργασίας του σιδηρονικελιούχου μεταλλεύματος στο Εργοστάσιο της ΛΑΡΚΟ Γ.Μ.Μ. Α.Ε. στην Λάρυμνα, προκύπτει ως παραπροϊόν η σκωρία ηλεκτροκαμίνων (H/K), με παραγωγή περίπου 2.000.000 τόνων ετησίως.

Βάσει της εφαρμοζόμενης παραγωγικής διαδικασίας νικελίου, η σκωρία ηλεκτροκαμίνων κοκκοποιείται με απότομη ψύξη σε νερό και είναι άμορφο υλικό. Η σύστασή της, πλούσια σε οξειδίο του πυριτίου, της επιτρέπει να αντιδρά με το υδροξείδιο του ασβεστίου, καθιστώντας αυτή ένα ποζολανικό υλικό ικανό να χρησιμοποιηθεί ως συστατικό του τσιμέντου.

Η σκωρία ηλεκτροκαμίνων έχει χρησιμοποιηθεί στο παρελθόν από την Ελληνική Τσιμεντοβιομηχανία ως συστατικό για την παραγωγή τσιμέντου, όπου τα έτη 1987 έως 2000 χρησιμοποιήθηκαν παραπάνω από 4.500.000 τόνοι της εν λόγω σκωρίας [1]. Η χρήση της σκωρίας ηλεκτροκαμίνων ήταν σύμφωνη με τον ισχύοντα Ελληνικό Κανονισμό Τσιμέντου Π.Δ. 244/80 [2].

Από την χρήση της σκωρίας ηλεκτροκαμίνων ως συστατικού τσιμέντου θα προκύψουν σαφή περιβαλλοντικά οφέλη όπως:

- ~ Μείωση χρήσης φυσικών πόρων με την μείωση του ποσοστού κλίνκερ ή και με την αντικατάσταση φυσικών ποζολανών. Εκτιμώμενη χρήση φυσικών ποζολανών από την Ελληνική Τσιμεντοβιομηχανία άνω των 500.000 τόνων.
- ~ Μείωση εκπομπών CO₂.
- ~ Ασφαλής διάθεση παραπροϊόντος της βιομηχανίας παραγωγής σιδηρονικελίου και αποφυγή αντίστοιχης περιβαλλοντικής επιβάρυνσης.

Στην παρούσα εργασία μελετήθηκε η δυνατότητα αξιοποίησης και ένταξης της σκωρίας ηλεκτροκαμίνων ως κύριο συστατικό στο τσιμέντο, βάσει του Προτύπου 197-1 [3]. Για τον σκοπό αυτό, παρείχθησαν μείγματα τσιμέντου/σκωρίας με ποσοστά υποκατάστασης 5%, 10% και 15% για την παραγωγή τσιμέντου, ως συστατικού αυτού και μελετήθηκε η ανθεκτικότητα επιλεγμένου κονιαμάτος με υποκατάσταση τσιμέντου με 10% σκωρία ηλεκτροκαμίνων σε χρονική διάρκεια 180 ημερών.

2. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

2.1. Υλικά και παρασκευή δοκιμίων

Σε δείγμα σκωρίας ηλεκτροκαμίνων από την ΛΑΡΚΟ Γ.Μ.Μ. Α.Ε. πραγματοποιήθηκε χημική, κοκκομετρική και ορυκτολογική ανάλυση, προσδιορισμός ενεργού SiO₂ [4] καθώς και μέτρηση ποζολανικότητας [2].

Δημιουργήθηκαν τρία μείγματα τσιμέντου/σκωρίας ηλεκτροκαμίνων με ποσοστά υποκατάστασης 5%, 10% και 15% του τσιμέντου CEM I 52.5 με αλεσμένη σκωρία ηλεκτροκαμίνων και ως δείγμα αναφοράς είναι το δείγμα 100% τσιμέντο CEM I 52.5.

Παρασκευάστηκαν δοκίμια κονιαμάτων 4*4*16cm κατά ΕΛΟΤ EN 196-1 [5] και μετρήθηκαν οι αντοχές σε θλίψη σε 2, 7, 28 και 90 ημέρες. Μετρήθηκε το νερό κανονικής πλαστικότητας και ο χρόνος πήξης [6].

Ακολούθως, με κριτήριο την ίδια κατηγορία αντοχών, επιλέχθηκε για μελέτη ανθεκτικότητας το δείγμα με 10% υποκατάσταση τσιμέντου με αλεσμένη σκωρία (blaine

4.130 cm²/gr) και 90% τσιμέντο CEM I 52.5 (blaine 4.179 cm²/gr). Ως δείγμα αναφοράς ήταν το τσιμέντο CEM I 52.5.

Σε αυτά τα δύο δείγματα, μετά από συντήρηση σε υγρό θάλαμο για 180 ημέρες, έλαβαν χώρα οι κάτωθι αναλύσεις: α) ορυκτολογική ανάλυση β) διείδυση χλωριόντων κατά ASTM C1202-97, γ) ποροσιμετρία υδραργύρου και αζώτου, δ) μικροσκοπία σάρωσης ηλεκτρονίων (SEM), ε) θερμική ανάλυση (TG-DTG). Τέλος, έγινε προσδιορισμός optimum SO₃ και προσδιορισμός εξασθενούς χρωμίου.

3. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

3.1. Χαρακτηρισμός σκωρίας ηλεκτροκαμίνων

3.1.1. Χημική ανάλυση

Για την χημική ανάλυση δείγματος σκωρίας ηλεκτροκαμίνων έγινε διαλυτοποίηση της σκωρίας με βασιλικό νερό και τα αποτελέσματα δίνονται στους Πίνακες 1, 2.

Πίνακας 1. Αποτελέσματα χημικής ανάλυσης σκωρίας Η/Κ

Κύρια Συστατικά:	Περιεκτικότητα (%):
Al ₂ O ₃	7,78
CaO	1,98
Cr ₂ O ₃	3,68
FeO	32,65
MgO	6,72
MnO	0,46
SiO ₂	42,59
NiO	0,18

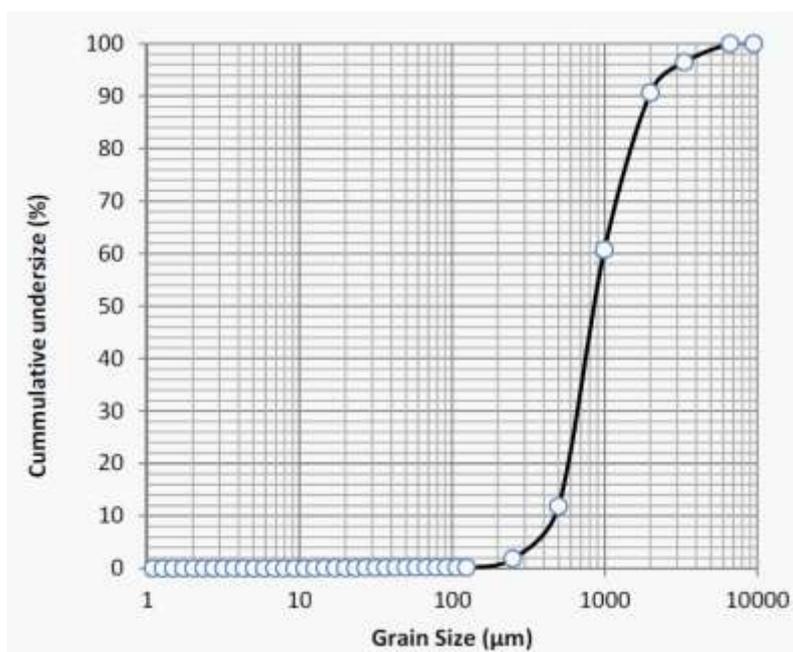
Πίνακας 2. Αποτελέσματα χημικής ανάλυσης σκωρίας Η/Κ

Δευτερεύοντα Συστατικά:	mg/Kg:
As	3.5
Cd	<0,2
Co	139
Cu	41
Hg	<0,1
Mo	<1
Pb	43
Sb	<1
Zn	173

Η σκωρία Η/Κ αποτελείται κυρίως από τα οξείδια του Si και Fe. Σε λιγότερα ποσοστά είναι τα οξείδια του Al, Mg, Cr, Ca και Mn. Το NiO είναι μικρότερο από 0,18% και τα υπόλοιπα βαρέα μέταλλα είναι As, Cd, Co, Cu, Sb, Zn.

3.1.2. Κοκκομετρική ανάλυση

Η κοκκομετρική ανάλυση έγινε βάσει του ASTM E276 με ξηρή κοσκίνηση και η καμπύλη της κοκκομετρικής ανάλυσης σκωρίας Η/Κ παρατίθεται στο Διάγραμμα 1.



Διάγραμμα 1. Κοκκομετρική ανάλυση σκωρίας Η/Κ

Βάσει των παραπάνω, το 90% κ.β. της σκωρίας Η/Κ είχε μέγεθος κόκκου μικρότερου των 2 mm. Αντίστοιχα, στο κόσκινο των 900 μm διέρχεται το 50% και στο κόσκινο των 500 μm διέρχεται το 10%.

3.1.3. Υπολογισμός ενεργού πυριτίου και ποζολανικότητας σκωρίας Η/Κ

Ο προσδιορισμός του ενεργού SiO₂ και ποζολανικότητας δίδεται στον Πίνακα 3.

Πίνακας 3. Αποτελέσματα ενεργού SiO₂ και ποζολανικότητας

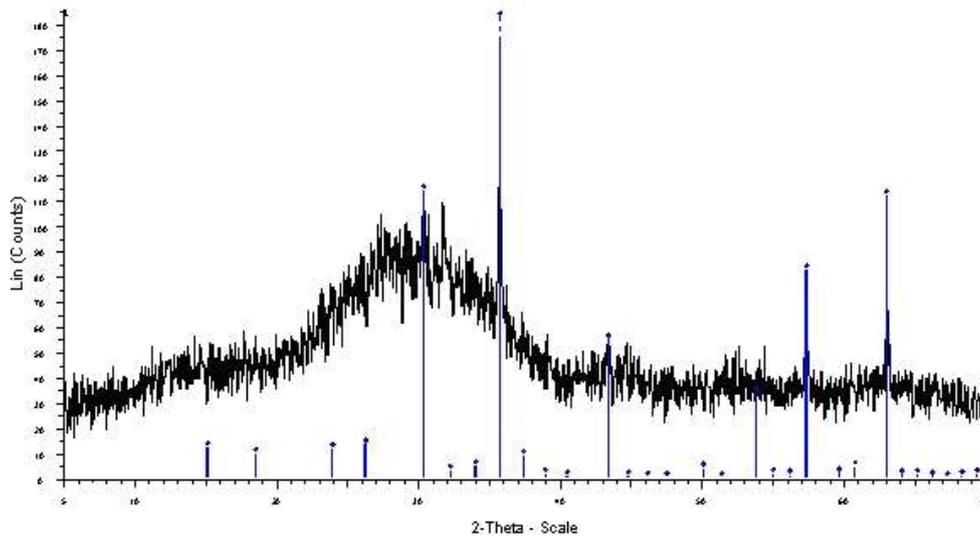
Ενεργό SiO ₂ (%)	40,7
Ποζολανικότητα (MPa)	5,9

3.1.4. Ορυκτολογική ανάλυση

Πραγματοποιήθηκε ορυκτολογική ανάλυση με το όργανο Siemens D500, μέσω λογισμικού “DIFRAAC AT. Search Program Software” και εφαρμόστηκε η Μέθοδος Reitveld για την ημιποσοτική ανάλυση.

Τα αποτελέσματα της ορυκτολογικής ανάλυσης δείγματος σκωρίας Η/Κ δίνονται στο κάτωθι Διάγραμμα 2 και με την μέθοδο Rietveld έγινε ημιποσοτικός προσδιορισμός, ο οποίος δίδεται παρακάτω:

γ -Fe₂O₃ (μαγκεμίτης): 2%
Αμορφη φάση: 98%



Διάγραμμα 2. Ορυκτολογική ανάλυση της σκωρίας ηλεκτροκαμίνων

Η ορυκτολογική ανάλυση δείχνει ότι η σκωρία ηλεκτροκαμίνων είναι άμορφο υλικό κατά ποσοστό 98%.

3.2. Αποτελέσματα τριών μειγμάτων σκωρίας ηλεκτροκαμίνων και τσιμέντου

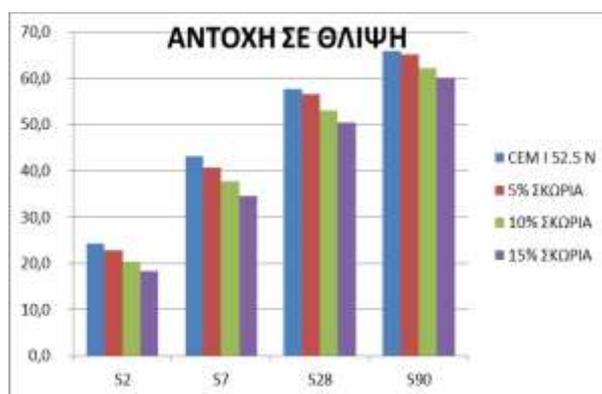
3.2.1. Μετρήσεις αντοχών

Τα αποτελέσματα των αντοχών σε θλίψη για τα τρία μελετηθέντα δείγματα δίνονται στον Πίνακα 4.

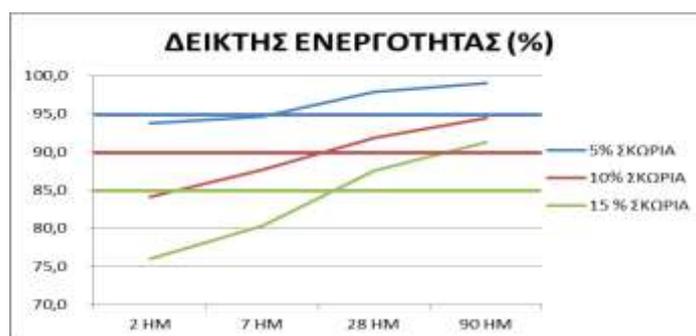
Πίνακας 4. Αποτελέσματα μετρήσεων μειγμάτων σκωρίας Η/Κ & τσιμέντου

	Σκωρία Η/Κ:	CEM I 52,5N	95% CEM I 5% Σκωρία	90% CEM I 10% Σκωρία	85% CEM I 15% Σκωρία
Πυκνότητα (g/cm ³)	3.32				
Στροφές μύλου	7000				
Blaine/SB (cm ² /g)	2650	4000	3930	3870	3800
Υπόλειμμα στα 45μm (%)	10.1				
Εξάπλωση (%)		96.7	99.0	101.7	103.0
Αντοχές θλίψης 2 ημερών (MPa)		24.2	22.7	20.4	18.4
Αντοχές θλίψης 7 ημερών (MPa)		43.1	40.8	37.8	34.6
Αντοχές θλίψης 28 ημερών (MPa)		57.7	56.5	53.0	50.5
Αντοχές θλίψης 90ημερών (MPa)		65.9	65.2	62.2	60.1
Index ₂ (%)			93.8	84.2	76.0
Index ₇ (%)			94.6	87.6	80.3
Index ₂₈ (%)			97.9	91.9	87.5
Index ₉₀ (%)			99.1	94.4	91.3

Από τα αποτελέσματα του Πίνακα 4 προκύπτει στο Διάγραμμα 3 των αντοχών και στο Διάγραμμα 4 παρουσιάζεται ο δείκτης ενεργότητας της σκωρίας Η/Κ ως προς το τσιμέντο CEM I 52.5 (λόγος αντοχής μείγματος προς την αντίστοιχη αντοχή του τσιμέντου CEM I 52.5), ο οποίος καταδεικνύει ότι στις 28 και 90 ημέρες η σκωρία συμβάλει θετικά στην αντοχή σε θλίψη, με δυνατότητα υποκατάστασης κλίνκερ σε ποσοστό 10% χωρίς να μεταβληθεί η κατηγορία αντοχών.



Διάγραμμα 3. Αποτελέσματα αντοχών (MPa) σε 2, 7, 28, 90 ημέρες



Διάγραμμα 4. Δείκτης ενεργότητας μειγμάτων 5%, 10%, 15% υποκατάστασης σκωρίας Η/Κ και τσιμέντου

3.2.2. Νερό κανονικής πλαστικότητας, χρόνος πήξης, σταθερότητα όγκου

Τα αποτελέσματα των μετρήσεων νερού κανονικής πλαστικότητας, χρόνου πήξης και σταθερότητας όγκου παρουσιάζονται στον κάτωθι Πίνακα 5.

Πίνακας 5. Αποτελέσματα μετρήσεων νερού κανονικής πλαστικότητας, χρόνου πήξης & σταθερότητας όγκου των μειγμάτων σκωρίας Η/Κ- τσιμέντου

	CEM I 52,5N	95% CEM I 5% σκωρία	90% CEM I 10% σκωρία	85% CEM I 15% σκωρία	Τιμές Ορίων:
Νερό κανονικής πλαστικότητας (%)	28.6	28.6	28.2	27.9	
Αρχικός χρόνος πήξης (min)	115	125	120	120	>60
Διόγκωση (mm)	0.5	0.8	0.8	1.3	<10

3.3. Μελέτη ανθεκτικότητας μείγματος τσιμέντου με 10% σκωρία ηλεκτροκαμίνων

Από τα μελετηθέντα ανωτέρω τρία δείγματα επιλέχθηκε για την μελέτη ανθεκτικότητας το δείγμα με 10% αλεσμένη σκωρία ηλεκτροκαμίνων (με ειδική επιφάνεια blaine 4.130 cm²/gr) και 90% τσιμέντο CEM I 52.5 (με ειδική επιφάνεια 4.179 cm²/gr). Η επιλογή έγινε με κριτήριο την κατηγορία αντοχών, όπου η υποκατάσταση κατά 10% τσιμέντου με σκωρία ηλεκτροκαμίνων δεν αλλάζει την κατηγορία αντοχών.

Στο δείγμα αυτό μετρήθηκε η εξάπλωση του (η οποία είναι ίδια με τα προηγούμενα δείγματα, βλέπε Πίνακα 4) και βρέθηκε ίση με 102%.

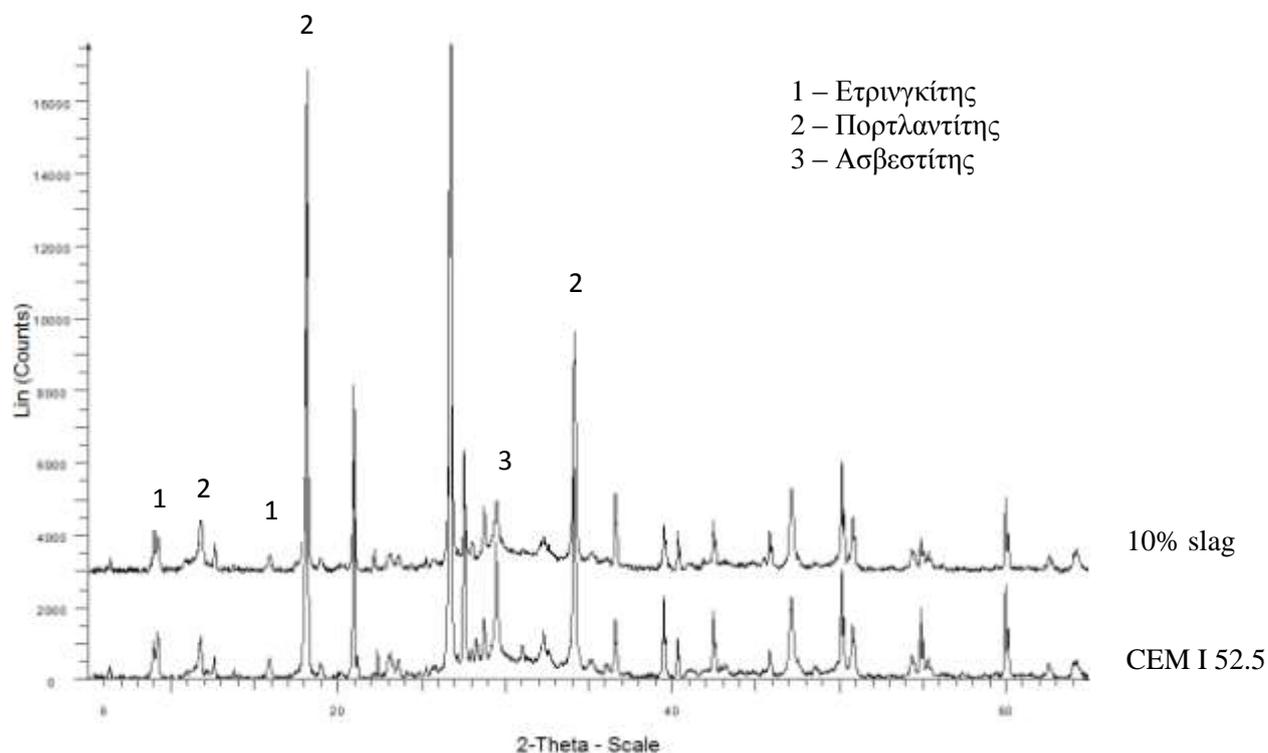
Μετά από συντήρηση σε κορεσμένο διάλυμα υδρασβέστου διάρκειας 180 ημερών, μελετήθηκαν τα προϊόντα ενυδάτωσης με περίθλαση ακτίνων X, ποροσιμετρία υδραργύρου και αζώτου και θερμική ανάλυση. Επίσης, μελετήθηκε η διείδυση χλωριόντων και τέλος, έγινε προσδιορισμός optimum θεικών και προσδιορισμός εξασθενούς χρωμίου.

3.3.1. Περίθλαση με ακτίνες X (X-Ray Diffraction)

Χρησιμοποιήθηκαν περιθλασίμετρα ακτίνων X της Rigaku D/Max III-VC Geigerflex καθώς και D8 Advance της Bruker AXS και τα αποτελέσματα της περίθλασης ακτίνων X

παρουσιάζονται στο Διάγραμμα 5 για ηλικία 180 ημερών. Η ποσοτικοποίηση των κορυφών έλαβε χώρα μέσω της μεθόδου Rietveld και τα αποτελέσματα δίνονται στον Πίνακα 6.

Τα προϊόντα της ενυδάτωσης για το δείγμα με σκωρία 10% περιέχουν κυρίως πορτλαντίτη, ασβεστίτη και ετρινγκίτη και άμορφη ενυδατωμένη φάση, όπως και στο δείγμα αναφοράς. Από το ποσοστό της άμορφης φάσης προκύπτει ότι έχει αρκετά αντιδράσει και η σκωρία ηλεκτροκαμίνων.



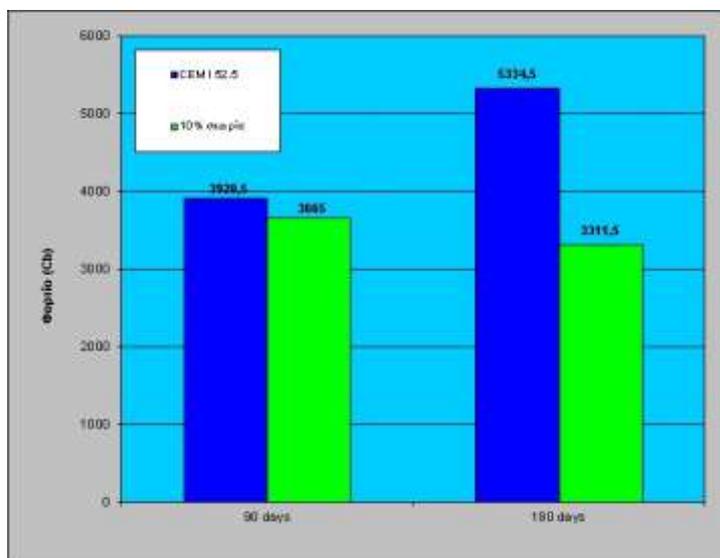
Διάγραμμα 5. Αποτελέσματα ορυκτολογικής ανάλυσης τσιμέντου CEM I 52.5 και τσιμέντου με 10% υποκατάσταση τσιμέντου με σκωρία ηλεκτροκαμίνων για 180 ημέρες

Πίνακας 6. Αποτελέσματα μεθόδου Reitveld

	CEM I 52.5	10% slag
Phase Name		
C ₃ S monoclinic	3.0	3.6
C ₂ S beta	1.6	0.9
C ₃ A cubic	0.0	0.0
C ₃ A Na orthorhombic	0.4	0.2
C ₂ Fe _{2-x} Al _x O ₅	5.5	6.4
Lime	0.0	0.0
Periclase	1.0	0.6
Gypsum	0.0	0.1
Calcite	6.6	4.7
Portlandite	14.0	15.6
Ca-Langbeinite	0.7	1.5
Thenardite	3.0	0.6
Ettringite	7.0	4.5
Amorphous	57.3	61.2
Total	100.0	100.0

3.3.2. Μέτρηση διείσδυσης χλωριόντων

Για την μελέτη της διείσδυσης χλωριόντων παρασκευάστηκαν κυλινδρικά δοκίμια Φ95 x 150 mm και η μέτρηση έγινε βάσει του προτύπου ASTM C1202-97. Τα αποτελέσματα ελήφθησαν στις 90 και στις 180 ημέρες και παρουσιάζονται στο Διάγραμμα 6 [7].



Διάγραμμα 6. Αποτελέσματα διείσδυσης χλωριόντων

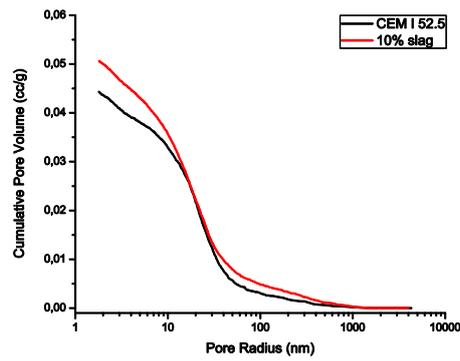
Η διείσδυση των δειγμάτων στις 90 ημέρες, όπως φαίνεται και από το Διάγραμμα 6, βρίσκεται μέσα στο εύρος το οποίο το Πρότυπο χαρακτηρίζει ως "Μέτρια", ενώ είναι εμφανές ποσοτικά ότι το δείγμα με 10% υποκατάσταση τσιμέντου με σκωρία ηλεκτροκαμίνων είναι περισσότερο ανθεκτικό στη διαπερατότητα χλωριόντων σε σχέση με το δείγμα αναφοράς CEM I 52.5. Ειδικότερα, στις 180 ημέρες παρατηρείται αύξηση της διαπερατότητας των χλωριόντων στο δείγμα χωρίς υποκατάσταση με σκωρία (όπου το Πρότυπο πλέον το κατατάσσει στην κατηγορία «Υψηλής Διαπερατότητας») ενώ στο δείγμα με 10% σκωρία ηλεκτροκαμίνων παρατηρήθηκε μείωση της διαπερατότητας των χλωριόντων σε σχέση με αυτήν των 90 ημερών, το οποίο σημαίνει ότι έχει καλύτερη συμπεριφορά στην διείσδυση των χλωριόντων.

3.3.3. Ποροσιμετρία υδραργύρου και αζώτου

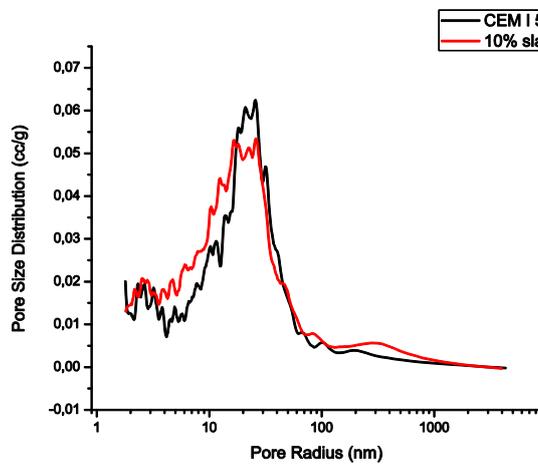
Στα δείγματα έγινε ποροσιμετρία υδραργύρου (Quantachrome Autoscan 60 Mercury Porosimeter) και ποροσιμετρία αζώτου (Quantachrome Autosorb Automated Gas Sorption System) και μελετήθηκε η κατανομή μεγέθους πόρων.

Τα αποτελέσματα από την ποροσιμετρία υδραργύρου της αθροιστικής κατανομής μεγέθους πόρων παρουσιάζονται στο Διάγραμμα 7, ενώ τα αποτελέσματα διαφορικής κατανομής των πόρων παρουσιάζονται στο Διάγραμμα 8. Τα αντίστοιχα αποτελέσματα της ποροσιμετρίας αζώτου παρουσιάζονται στα Διαγράμματα 9, 10.

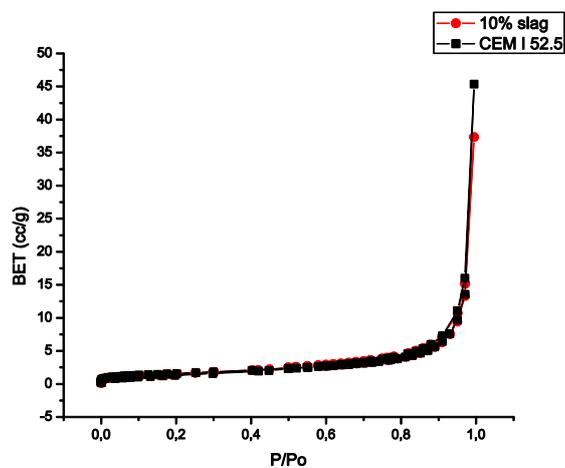
Συμπερασματικά, τα δύο δείγματα έχουν συναφή κατανομή μεγέθους πόρων, γεγονός που υποδεικνύει ότι η προσθήκη της σκωρίας υψικαμίνων έως και ποσοστού 10% δεν επηρεάζει αισθητά την εσωτερική μικροδομή του ενυδατωμένου τσιμέντου.



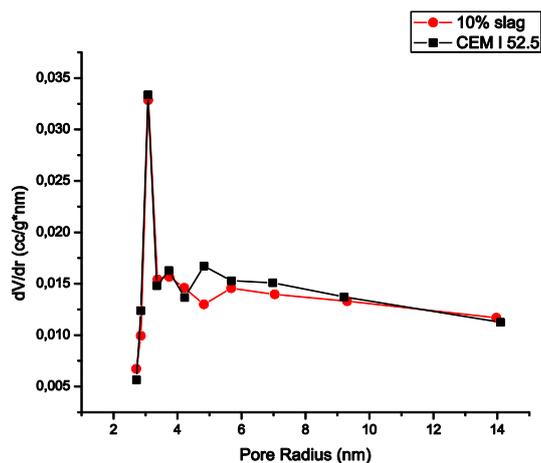
Διάγραμμα 7. Αποτελέσματα ποροσιμετρίας Hg – αθροιστική κατανομή μεγέθους πόρων στις 180 ημέρες



Διάγραμμα 8. Αποτελέσματα Ποροσιμετρίας Hg – διαφορική κατανομή μεγέθους πόρων στις 180 ημέρες



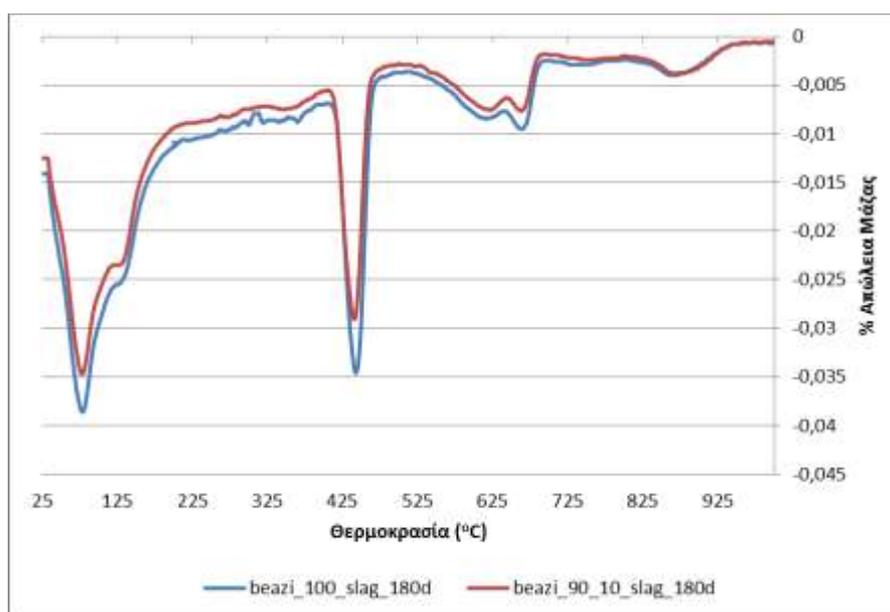
Διάγραμμα 9. Αποτελέσματα Ποροσιμετρίας N₂ (BET) για 180 ημέρες



Διάγραμμα 10. Αποτελέσματα Ποροσιμετρίας N₂ για 180 ημέρες

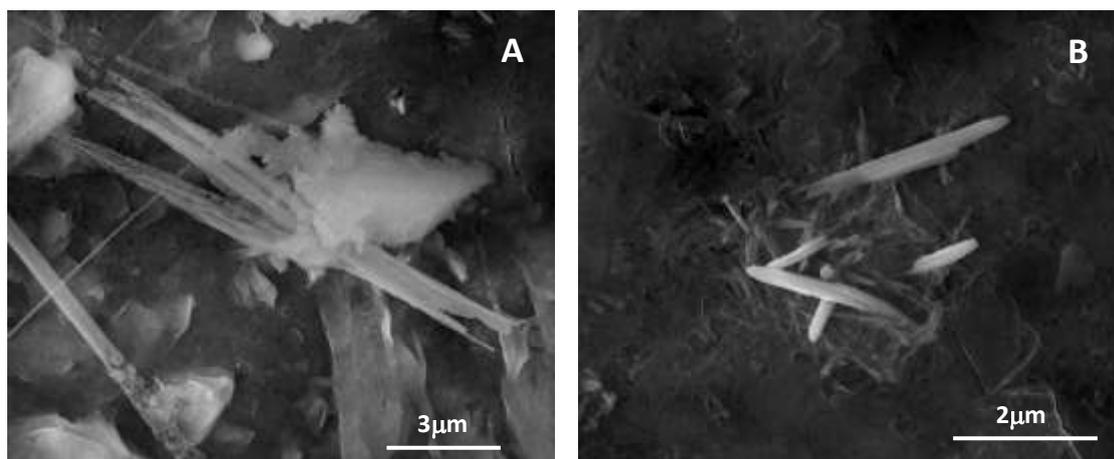
3.3.4. Θερμική ανάλυση

Για την ταυτοποίηση των προϊόντων ενυδάτωσης έλαβε χώρα Διαφορική Θερμοβαρυσμική Ανάλυση (Derivative Thermogravimetry-DTG) χρησιμοποιώντας όργανο Mettler Toledo TGA/SDTA 851 module και λογισμικό επεξεργασίας Mettler Star-e. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στο Διάγραμμα 11 και συγκλίνουν με αυτά της ορυκτολογικής ανάλυσης. Η κορυφή στους 130°C αποδίδεται στην απώλεια νερού του ετρινγκίτη, η κορυφή στους 450°C στην διάσπαση του πορτλαντίτη και η κορυφή στους 700°C οφείλεται στην διάσπαση του ασβεστίτη. Επίσης, παρουσιάζει ιδιαίτερο ενδιαφέρον η μείωση του πορτλαντίτη στο δείγμα με σκωρίας καθότι, μέσω αυτής επιβεβαιώνεται η ποζολανική δράση της σκωρίας.



Διάγραμμα 11. Αποτελέσματα θερμικής ανάλυσης

3.3.5. Μικροσκοπία Σάρωσης Ηλεκτρονίων (Scanning Electron Microscopy)



Διάγραμμα 12 – Εικόνες Μικροσκοπίας Σάρωσης Ηλεκτρονίων για τα δείγματα CEM I 52.5 (A) και 10% slag (B) για 180 ημέρες

Πραγματοποιήθηκαν μελέτες με Μικροσκοπία Σάρωσης Ηλεκτρονίων για το δείγμα CEM I 52.5 και 10% υποκατάσταση τσιμέντου με σκωρία ηλεκτροκαμίνων. Μελετήθηκε η εσωτερική δομή των δειγμάτων έπειτα από 180 ημέρες συντήρησης. Παρατηρήθηκε ο σχηματισμός των προϊόντων προχωρημένης ενυδάτωσης, όπως οι μικρού μεγέθους κρύσταλλοι ετρινγκίτη (Διάγραμμα 12). Συνολικά, η δομή και των δύο δειγμάτων υπήρξε πλήρης, χωρίς της παρουσία ρωγμών ή αστοχιών.

Τα αποτελέσματα της ποροσιμετρίας υδραργύρου και αζώτου είναι σε συμφωνία με τα ευρήματα από την μικροσκοπία σάρωσης ηλεκτρονίων.

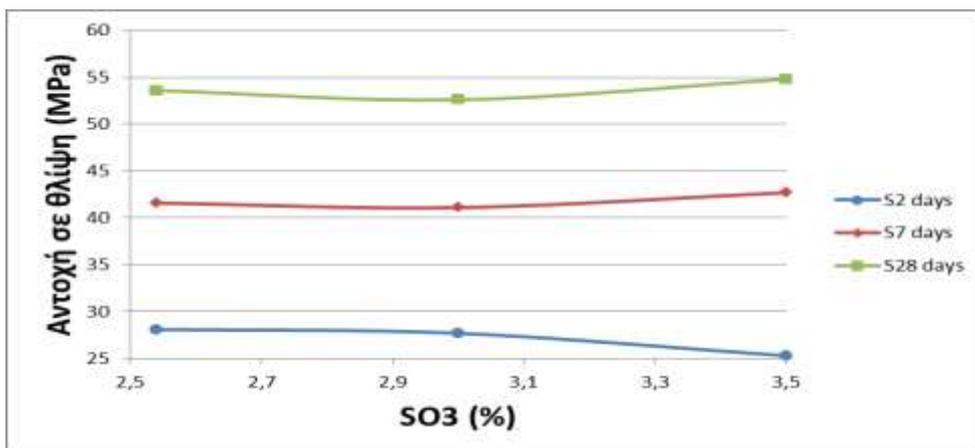
3.3.6. Προσδιορισμός optimum θεικών

Το optimum SO_3 προσδιορίστηκε με την προσθήκη διάφορων ποσοστών γύψου στο μίγμα CEM I 52.5 / Σκωρία LARCO 90/10 και τον έλεγχο μηχανικών αντοχών στις ηλικίες των 2, 7, 28 ημερών κατά EN 196-1. Τα αποτελέσματα φαίνονται στον Πίνακα 6 και στο Διάγραμμα 13.

Το optimum SO_3 για τις ηλικίες 7 και 28 ημερών είναι στο 3.5% και δεν παρατηρείται διαφοροποίηση με την χρήση της σκωρίας.

Πίνακας 7. Προσδιορισμός optimum SO_3 σε μείγμα CEM I 52.5/σκωρία ηλεκτροκαμίνων σε αναλογία 90/10

CEM I 52.5 / Σκωρία LARCO 90/10	%	100,00	98,91	97,73
Γύψος	%		1,09	2,27
SO_3 μείγματος	%	2,54	3,00	3,50
Ειδική Επιφάνεια Blaine Sb	cm ² /g	4300		
Αντοχή, S ₂ days	MPa	28,1	27,7	25,3
Αντοχή, S ₇ days	MPa	41,6	41,1	42,7
Αντοχή, S ₂₈ days	MPa	53,6	52,6	54,8



Διάγραμμα 13. Διάγραμμα προσδιορισμού optimum SO₃ σε μείγμα CEM I 52.5/σκωρία ηλεκτροκαμίνων σε αναλογία 90/10

3.3.7. Προσδιορισμός εξασθενούς χρωμίου

Για τον έλεγχο της επίδρασης του εξασθενούς χρωμίου, ακολουθήθηκε η διαδικασία βάσει του EN 196-10 [8]. Τα αποτελέσματα δείχνουν ότι η υποκατάσταση με σκωρία κατά 10% δεν επηρεάζει την περιεκτικότητα του τσιμέντου σε Cr⁶⁺: μετρήθηκε 12,8 ppm στο CEM I 52.5 και 12,4 ppm στο μείγμα τσιμέντου με υποκατάσταση 10% σκωρίας ηλεκτροκαμίνων.

4. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

1. Η σκωρία ηλεκτροκαμίνων από την παραγωγή σιδηρονικελίου, λόγω της παραγωγικής διαδικασίας αυτής και της απότομης ψύξης της σε νερό, είναι άμορφο υλικό με υψηλό ποσοστό ενεργού πυριτίου (SiO₂) ίσο με 40,7%. Έχει ποζολανικές ιδιότητες, ικανοποιώντας την απαίτηση του EN 197-1 περί ελαχίστης περιεκτικότητας σε SiO₂ ίσης με 25%. Η ποζολανικότητα της σκωρίας ηλεκτροκαμίνων κατά τον παλαιό κανονισμό (Π.Δ. 244/80) είναι 5,9 N/mm² έναντι 5 N/mm² ως ελαχίστης απαίτησης.
2. Η ενεργότητα της αλεσμένης σκωρίας (Sb=2.650 cm²/gr) από άποψη αντοχών στα τρία ποσοστά υποκατάστασης (5%, 10%, 15%) για ηλικίες 28 και 90 ημερών είναι αντίστοιχη της ενεργότητας του Portland τσιμέντου.
3. Η σκωρία συμβάλλει στην μείωση της απαίτησης σε νερό, πράγμα που σημαίνει ότι με την ίδια εργασιμότητα, θα λάβει χώρα περαιτέρω αύξηση των αντοχών του σκυροδέματος. Δεν υπάρχει επίπτωση στην πήξη ή στην σταθερότητα όγκου του τσιμέντου κατά EN 196-3.
4. Η μελέτη ανθεκτικότητας, χρονικής διάρκειας 180 ημερών, δείγματος τσιμέντου CEM I 52.5 (Sb=4.179 cm²/gr) με υποκατάσταση 10% αλεσμένης σκωρίας ηλεκτροκαμίνων (Sb=4.130 cm²/gr) έδειξε ότι τα προϊόντα της ενυδάτωσης ήταν ίδια με του τσιμέντου. Ταυτοποιήθηκαν τα προϊόντα ενυδάτωσης μέσω θερμικής ανάλυσης, περίθλασης ακτίνων X και είναι ασβεστίτης, πορτλαντίτης και ετρινγκίτης. Ειδικότερα δε, η θερμική ανάλυση έδειξε ότι στο δείγμα με 10% σκωρία παρατηρήθηκε μείωση του πορτλαντίτη, η οποία επιβεβαιώνει την ποζολανική δράση της σκωρίας.
5. Βάσει της ποροσιμετρίας αζώτου και υδραργύρου φαίνεται ότι το δείγμα με 10% υποκατάσταση με σκωρία και το δείγμα αναφοράς (CEM I 52.5) έχουν συναφή κατανομή μεγέθους πόρων, δηλαδή ότι η σκωρία ηλεκτροκαμίνων δεν αλλάζει την

μικροδομή του τσιμέντου. Επιβεβαιώθηκαν τα αποτελέσματα αυτά και μέσω ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης.

6. Το δείγμα με 10% υποκατάσταση σκωρίας ηλεκτροκαμίνων είναι περισσότερο ανθεκτικό στην διείσδυση χλωριόντων σε σχέση με το δείγμα αναφοράς CEM I 52.5.

Βάσει των ανωτέρω συμπερασμάτων, φαίνεται ότι υπάρχει δυνατότητα ένταξης της σκωρίας, σαν βιομηχανική ποζολάνη, ως συστατικό του τσιμέντου (κύριο ή δευτερεύον) βάσει του EN 197-1.

Η εκμετάλλευση της σκωρίας καταπολεμά την κλιματική αλλαγή μέσω της μείωσης των εκπομπών του διοξειδίου του άνθρακα (καθότι απαιτείται μικρότερη ποσότητα τσιμέντου) όσο και προσφέρει βιώσιμες λύσεις σε θέματα κόστους, κατανάλωσης και εξόρυξης φυσικών πόρων, σε θέματα αξιοποίησης βιομηχανικών παραπροϊόντων όπως καθώς και ανταπεξέρχεται στις μοντέρνες προκλήσεις και ανάγκες των συγχρόνων υποδομών και δομημάτων.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] Τελική Έκθεση “Τυποποιητική Ένταξη της Σκωρίας Ηλεκτροκαμίνων της παραγωγής Νικελίου στο Πρότυπο EN 197-1: “Κοινά τσιμέντα”, ως συστατικού των κοινών τσιμέντων”, Επιστημονική Υπεύθυνος: Μαργαρίτα Μπεάζη-Κατσιώτη, Νοέμβριος 2011
- [2] ΠΔ 244/80: “Περί κανονισμού Τσιμέντων για έργα από Σκυρόδεμα (Προεντεταμένο, Οπλισμένο και Άοπλο)”
- [3] ΕΛΟΤ EN 197-1: “Τσιμέντο - Μέρος 1: Σύνθεση, προδιαγραφές και κριτήρια συμμόρφωσης για κοινά τσιμέντα”
- [4] ΕΛΟΤ EN 196-2: “Μέθοδοι Δοκιμών Τσιμέντου - Μέρος 2: Χημική ανάλυση τσιμέντου”
- [5] ΕΛΟΤ EN 196-1: “Μέθοδοι δοκιμών τσιμέντου - Μέρος 1 : Προσδιορισμός αντοχών”
- [6] ΕΛΟΤ EN 196-3: “Μέθοδοι Δοκιμών Τσιμέντου - Μέρος 3: Προσδιορισμός χρόνου πήξης και σταθερότητας όγκου”
- [7] ASTM C1202-97: “Standard Test Method for Electrical Indication of Concrete's Ability to Resist Chloride Ion Penetration”
- [8] EN 196-10: “Μέθοδοι δοκιμής κονιάς — Μέρος 10: Προσδιορισμός του υδατοδιαλυτού χρωμίου (VI) που περιέχεται στην κονιά”

Εισαγωγή σκωριών EAFS στο μίγμα A! υλών για την παραγωγή τσιμεντών μπελιτικού τύπου

Δ. Κουμπούρη, Α. Χριστογέρου, Γ. Ν. Αγγελόπουλος*

*Εργαστήριο Υλικών και Μεταλλουργίας, Τμήμα Χημικών Μηχανικών, Πολυτεχνική Σχολή Πανεπιστημίου Πατρών, 26500 Ρίο, *angel@chemeng.upatras.gr*

Λέξεις κλειδιά: Αξιοποίηση μεταλλουργικών σκωριών, μπελιτικά τσιμέντα, τσιμέντα blended

ΠΕΡΙΛΗΨΗ: Στόχος της παρούσας εργασίας είναι η αξιοποίηση σκωρίας κλιβάνου ηλεκτρικού τόξου (Electric Arc Furnace Slag, EAFS), στην παραγωγική διαδικασία τσιμέντου μπελιτικού τύπου. Για το σκοπό αυτό παρασκευάστηκαν και μελετήθηκαν τέσσερα μίγματα τσιμέντου BC, BC5, BC10 και BC20 (0, 5, 10 και 20% κ.β προσθήκη EAFS). Η εκτίμηση των μιγμάτων έγινε βάση των σχέσεων του Bogue. Ως κατάλληλη θερμοκρασία έψησης επιλέχθηκαν οι 1380°C. Τα τελικά προϊόντα χαρακτηρίστηκαν με αναλύσεις XRD και SEM, μετρήθηκαν οι φυσικές τους ιδιότητες, όπως η ειδική επιφάνεια, η απαίτηση σε νερό, ο χρόνος πήξης και οι αναπτυσσόμενες αντοχές, σύμφωνα με το EN-196. Τα αποτελέσματα δείχνουν ότι η αύξηση της EAFS στο μείγμα των A! υλών μειώνει τις αντοχές και τον χρόνο πήξης. Τέλος παρασκευάστηκαν έξι “blended” τσιμέντα με ανάμειξη τσιμέντου τύπου Portland και BC, BC5 και BC10 σε διάφορα ποσοστά. Αυτά παρουσίασαν τιμές αντοχών συγκρίσιμες με αυτές του τσιμέντου αναφοράς τύπου Portland.

Introduction of EAF slag in the raw material mill for the production of belite cement

D. Koumpouri, A. Christogerou, GN Angelopoulos*

*Laboratory of Materials and Metallurgy, Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering University of Patras, 26500 Rio, *angel@chemeng.upatras.gr*

Keywords: Valorization of metallurgical slags, belite cements, blended cements

ABSTRACT: The aim of this study is the valorization of electric arc furnace slag (Electric Arc Furnace Slag, EAFS) as a raw material for the production of belite cement. Four cement mixtures were prepared and studied BC, BC5, BC10 and BC20 (0, 5, 10 and 20 wt% EAFS addition). The cement mixtures were estimated by the Bogue equations. The appropriate firing temperature was chosen to be 1380°C. The final products were characterized by means of XRD and SEM analysis and their physical properties such as Blaine, water demand, setting time and compressive strength were determined according to EN-196. The results indicate that increasing the amount of EAFS's in the raw materials mix leads to reduced compressive strength and setting time values of the cement. Finally, six blended cements were prepared by replacing typical Portland cement (OPC_42.5N) with different amounts of BC, BC5 and BC10. The so-obtained blended cements presented compressive strength values comparable to the reference one.

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η παγκόσμια παραγωγή σε σκωρία χάλυβα ανέρχεται στους 50 Mt ετησίως ενώ στην Ευρώπη η ετήσια παραγωγή είναι 12 Mt (I. Akln Altun, κ.α, 2002). Σήμερα περισσότερο από το 40% της παγκόσμιας παραγωγής χάλυβα πραγματοποιείται σε κλιβάνους ηλεκτρικού τόξου (ISI Steel Statistical Yearbook, 2004) η ετήσια παραγωγή των οποίων είναι 20 Mt ενώ στην Ελλάδα η ετήσια παραγωγή σκωρίας EAF (Electric Arc Furnace Slag) κυμαίνεται από 0.3 Mt έως 0.4 Mt. Τα κύρια περιβαλλοντικά προβλήματα, που σχετίζονται με την απόθεση και τη διάθεση των σκωριών, είναι η κονιοποίηση (dusting) τους καθώς και η απελευθέρωση εκλουσμάτων.

Επιπλέον οι βιομηχανίες τσιμέντου παγκοσμίως παρήγαγαν 3.3 Gt τσιμέντου το 2010. Στην Ελλάδα λειτουργούν 8 εργοστάσια παραγωγής τσιμέντου η συνολική παραγωγή των οποίων το 2008 ανήλθε στους 14.6 Mt από περίπου 21Mt A! υλών. Παγκοσμίως οι βιομηχανίες τσιμέντου συμμετέχουν σε ποσοστό 5% στις συνολικές ανθρωπογενείς εκπομπές CO₂ στο περιβάλλον (E. Worrell, κ.α, 2001.). Αυτό οφείλεται τόσο στη χρήση καυσίμων για την παραγωγή της απαιτούμενης ενέργειας, όσο και στη βασική αντίδραση που λαμβάνει χώρα κατά την παραγωγή τσιμέντου, δηλαδή την διάσπαση του ανθρακικού ασβεστίου.

Στην παρούσα εργασία εξετάζεται η αξιοποίηση σκωρίας κλιβάνου ηλεκτρικού τόξου της χαλυβουργίας «SOVEL» (θυγατρική της «ΣΙΔΕΝΟΡ»), της οποίας η ετήσια παραγωγή σε EAFS ανήλθε στους 97.5 kt, για την παραγωγή τσιμέντων μπελιτικού τύπου. Τα μπελιτικά τσιμέντα είναι ένας τύπος τσιμέντου, στο οποίο έχει στραφεί το επιστημονικό ενδιαφέρον τα τελευταία 20 χρόνια (J.H Sharp, κ.α,1999/ J.F Young, κ.α, 2004). Τα τσιμέντα αυτά χαρακτηρίζονται σαν φιλικά προς το περιβάλλον λόγω της μειωμένης ενέργειας που απαιτείται για την παραγωγή τους και της ελάττωσης του παραγόμενου CO₂ σε σχέση με τα συμβατικά τσιμέντα Portland αλιτικού τύπου (J. Stark, κ.α, 1981/ J. Barrett, κ.α, 1995/ P.C. Hewlett, 1998). Σήμερα στην βιομηχανία τσιμέντου απορροφάται λιγότερο από το 1% των παραγόμενων σκωριών, συνεπώς η αξιοποίηση τους θα έχει θετικό αντίκτυπο στη ζήτηση A! υλών από την τσιμεντοβιομηχανία. Οι απορριπτόμενες ποσότητες σκωρίας καθώς και οι περιβαλλοντικές επιπτώσεις που προκύπτουν από αυτές αναμένεται να μειωθούν. Επιπλέον, θα επιτευχθεί ελάττωση του εκπεμπόμενου CO₂ λόγω της μείωσης της ενεργειακής κατανάλωσης των κλιβάνων και της διάσπαση του ανθρακικού ασβεστίου καθώς στη σκωρία EAFS δεν παρουσιάζονται ανθρακικές ενώσεις.

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ

Για την προετοιμασία των μιγμάτων χρησιμοποιήθηκαν σκωρία κλιβάνου ηλεκτρικού τόξου της χαλυβουργίας «SOVEL» καθώς και ασβεστόλιθος και αργιλικός σχιστόλιθος ως φορείς ασβεστίου και πυριτίου αντίστοιχα. Παρασκευάστηκαν, ένα μίγμα αναφοράς με 0% κ.β σε σκωρία (BC) και τρία μίγματα με 5, 10 και 20% κ.β σε σκωρία (BC5, BC10 και BC20 αντίστοιχα). Πραγματοποιήθηκαν δοκιμές εψησιμότητας στους 1280°C, 1300°C, 1320°C, 1350°C, 1380°C και 1400°C, με χρόνο παραμονής 40min και ακολούθησε ταχεία ψύξη με θραύση σε ρεύμα πεπιεσμένου αέρα. Από την αξιολόγηση των αποτελεσμάτων επιλέχθηκε ως κατάλληλη θερμοκρασία έψησης οι 1380°C. Το παραγόμενο κλίνκερ συναλέστηκε με 5% γύψο προκειμένου να παραχθεί το τελικό τσιμέντο. Τα ποσοστά των ορυκτολογικών φάσεων εκτιμήθηκαν από τις σχέσεις του Bogue, ενώ η ορυκτολογική σύσταση και μικροδομή τους αναλύθηκαν με περιθλασιμετρία ακτίνων-X (XRD), οπτική μικροσκοπία, ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης και μικροανάλυση (SEM/EDS) αντίστοιχα. Η ειδική επιφάνεια των παραγόμενων τσιμέντων (Blaine) μετρήθηκε σύμφωνα με το EN 196-6. Ο χρόνος πήξης και η απαίτηση σε νερό υπολογίστηκε

σύμφωνα με το πρότυπο EN 196-3. Οι αντοχές προσδιορίστηκαν σύμφωνα με το πρότυπο EN 196-1. Τέλος παρασκευάστηκαν “blended” τσιμέντα με ανάμειξη τσιμέντου τύπου Portland και BC, BC5 και BC10 σε ποσοστό από 20 έως 80%.

ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

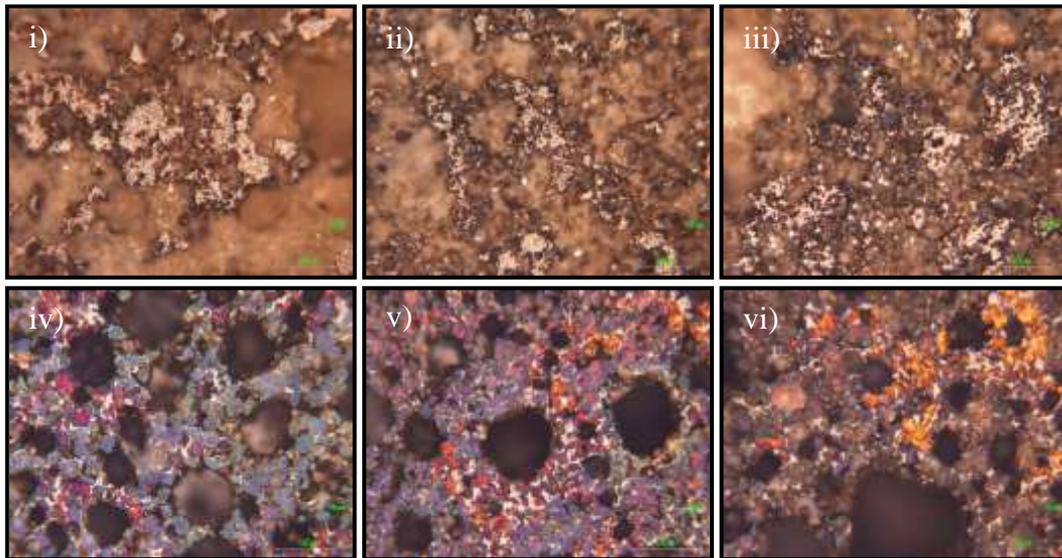
Για την εκτίμηση των ποσοστών των ορυκτολογικών φάσεων στα παραγόμενα κλίνκερ BC, BC5, BC10 και BC20 (0, 5, 10 και 20% κ.β. προσθήκη σε EAFS) χρησιμοποιήθηκαν οι σχέσεις του Bogue. Ο παραγωγικός δείκτης LSF διατηρήθηκε μεταξύ 78-80%, ώστε το ποσοστό του μπελίτη των παραγόμενων κλίνκερ να διατηρηθεί σε υψηλά ποσοστά ($C_2S > 40\%$).

Πίνακας 1. Ορυκτολογικές φάσεις και δείκτες των παραγόμενων κλίνκερ.

	BC	BC5	BC10	BC20
% C₃S*	27.37	22.50	17.50	27.10
% C₂S*	55.04	56.00	57.50	41.73
% C₃A*	9.12	7.50	6.00	2.41
% C₄AF*	8.47	14.00	19.00	28.76
Παραγωγικοί Δείκτες				
LSF	80.00	79.00	78.00	82.50
SM	1.87	2.47	1.96	0.73
AM	3.29	1.26	1.00	1.32

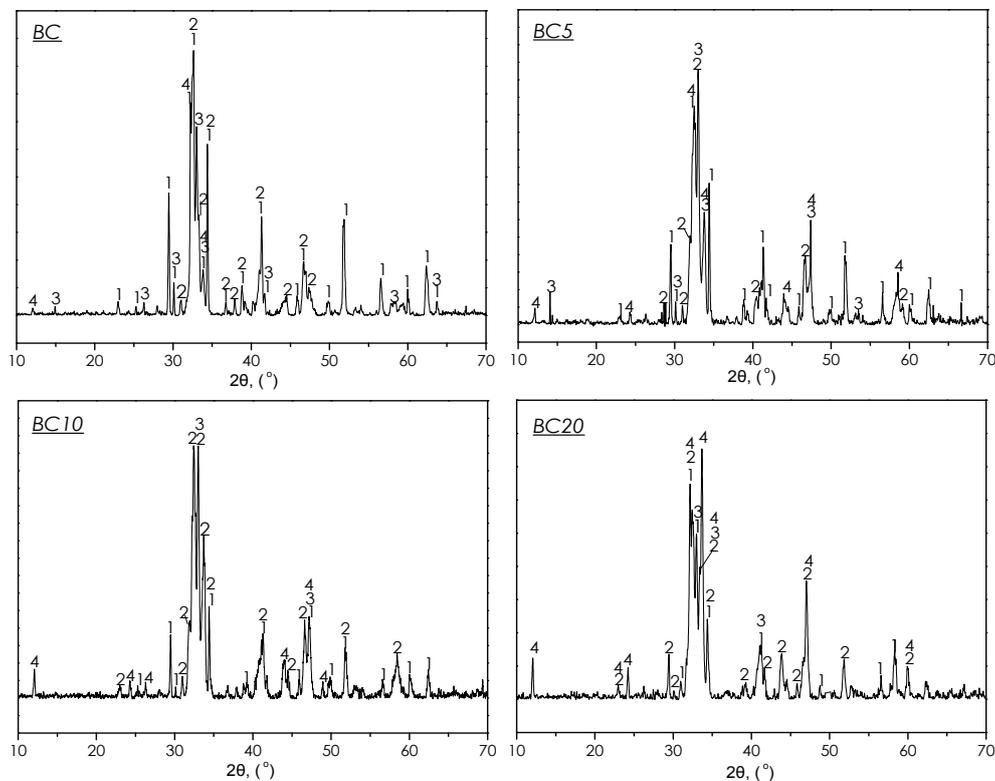
* υπολογισμός από τις σχέσεις του Bogue

Στην εικόνα 1 παρατίθενται εικόνες από οπτικό μικροσκόπιο του BC10 για έξι διαφορετικές θερμοκρασίες δοκιμών ενησιμότητας (δείγματα μετά από λείανση και χημική προσβολή με nital 1%). Παρατηρείται ότι στη θερμοκρασία 1280°C δεν υπάρχει σχηματισμός κόκκων C₂S ή C₃S αλλά μόνο άμορφης φάσης. Αυξανόμενης της θερμοκρασίας (1300°C και 1320°C) αρχίζει ο σχηματισμός του μπελίτη, που εμφανίζεται σε σφαιρική μορφή και με μπλε απόχρωση. Από τους 1350°C και μετά ο μπελίτης παρουσιάζεται πιο καλά σχηματισμένος με μεγαλύτερες διαστάσεις, με φυλλοειδή (lamellas) μορφή, σε μπλε και χρυσό/καφέ αποχρώσεις. Ο σχηματισμός του αλίτη είναι πιο ξεκάθαρος στις θερμοκρασίες 1380°C και 1400°C σε γωνιώδεις κρυστάλλους μπλε και χρυσής απόχρωσης. Τέλος η αργλική και φερριτική φάση παρουσιάζεται ως μήτρα (γκρι απόχρωσης) γύρω από τους κρυστάλλους του μπελίτη και του αλίτη. Παρόμοιες εικόνες παρουσιάζουν και τα δείγματα BC, BC5, και BC20. Ως συνέπεια των παραπάνω επιλέχθηκε ως θερμοκρασία ένησης για όλους τους τύπους κλίνκερ οι 1380°C. Το ποσοστό ελευθέρως ασβέστου μετρήθηκαν με τη μέθοδο της αιθυλενογλυκόλης (ASTM C 114-03) και σε όλες τις περιπτώσεις βρέθηκε <1%.



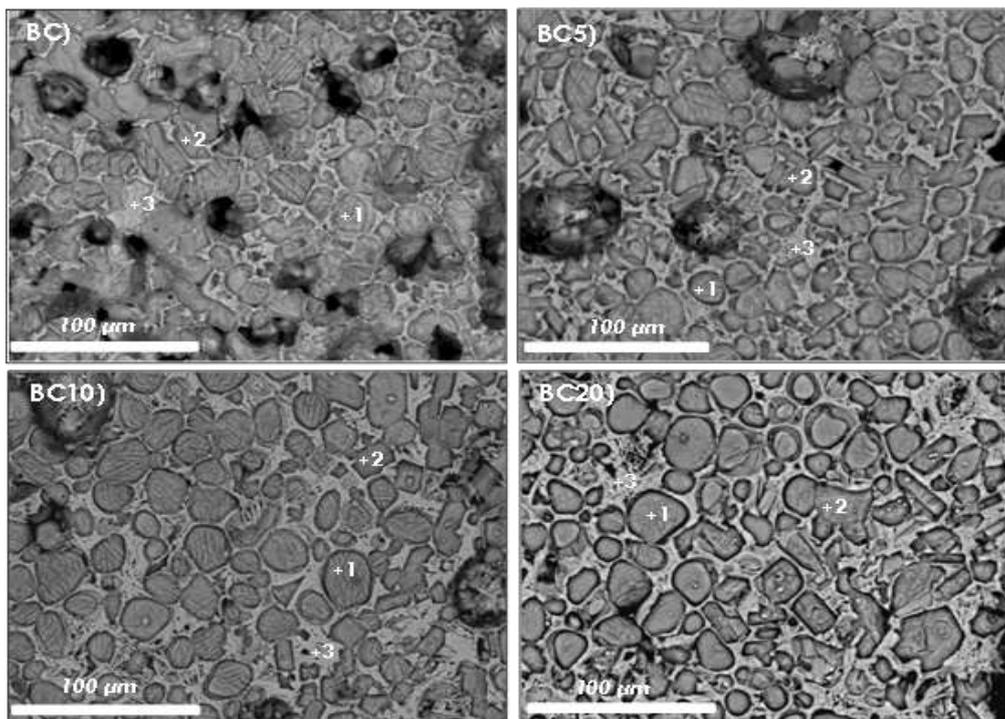
Εικόνα 1. Μικροδομή παραγόμενων κλίνκερ BC10 σε θερμοκρασίες μετά από λείανση και χημική προσβολή με nital 1% ($\times 200$): i)1280°C, ii)1300°C, iii)1320°C, iv)1350°C, v)1380°C και vi)1400°C.

Στη συνέχεια πραγματοποιήθηκε ανάλυση της ορυκτολογικής σύστασης των κλίνκερ BC, BC5, BC10 και BC20 με θερμοκρασία έψησης 1380°C (εικόνα 2). Οι κρυσταλλικές φάσεις που αναγνωρίστηκαν είναι ο αλίτης (C_3S), ο μπελίτης (C_2S), το αργιλικό τριασβέστιο (C_3A) και σιδηραργιλικό τετρασβέστιο (C_4AF). Τα αποτελέσματα έρχονται σε αρκετή συμφωνία με τις προβλεπόμενες φάσεις από τις εξισώσεις του Bogue.



Εικόνα 2. Ακτινογράμματα XRD των παραγόμενων κλίνκερ (1. C_3S 2. C_2S 3. C_3A 4. C_4AF).

Στην εικόνα 3 παρουσιάζονται εικόνες από την ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM) για τους τέσσερις τύπους κλίνκερ BC, BC5, BC10 και BC20. Και στις δυο περιπτώσεις είναι εμφανής ο καλά σφαιρικά σχηματισμένος κρύσταλλος του μπελίτη (σημείο1) καθώς και ο γωνιώδης κρύσταλλος του αλίτη (σημείο2). Επίσης φαίνεται καθαρά η αργιλοφερριτική φάση, η οποία παρουσιάζει μικροκρυσταλλική δομή (σημείο3). Πραγματοποιήθηκε μικροανάλυση στους σφαιρικούς και γωνιώδεις κρυστάλλους καθώς και στη μήτρα που τους περιβάλλει. Τα αποτελέσματα της μικροανάλυσης έδειξαν ότι η αναλογία Ca/Si είναι 2/1 και 3/1 στους σφαιρικούς και γωνιώδεις κρυστάλλους αντίστοιχα, ενώ στη μήτρα γύρω από αυτούς η περιεκτικότητα σε Al και Fe πιστοποιεί τον αργιλοφερριτικό της χαρακτήρα.



Εικόνα 3. Εικόνες ηλεκτρονικής μικροσκοπίας ($\times 500$)

Η ειδική επιφάνεια (Blaine) των παραγόμενων τσιμέντων που παρασκευάστηκαν με συνάλεση 95% κλίνκερ με 5% βιομηχανικό γύψο που πραγματοποιήθηκε σε πλανητικό σπαστήρα για χρόνο $< 2\text{min}$ και στις δυο περιπτώσεις. Τα αποτελέσματα του Blaine παρατίθεται στον πίνακα 2, μαζί με την απαίτηση σε νερό, το χρόνο πήξης και τη σταθερότητα. Η απαίτηση σε νερό ήταν η ίδια αλλά παρατηρήθηκε διαφορά στον χρόνο έναρξης πήξης. Το BC5 παρουσίασε χρόνο έναρξης πήξης μεγαλύτερο από 2h. Αντίθετα το BC20 μπορεί να χαρακτηριστεί ταχύπηκτο καθώς η έναρξη πήξης πραγματοποιήθηκε στα 20min και το τέλος πήξης πραγματοποιήθηκε πολύ γρήγορα και δεν ήταν δυνατόν να προσδιοριστεί.

Πίνακας 2. Φυσικές ιδιότητες παραγόμενων τσιμέντων.

	BC	BC5	BC10	BC20
Ειδική επιφάνεια (cm²/g)	4000	4080	4057	4052
Έναρξη πήξης (min)	240	170	20	<1
Απαίτηση σε νερό (%)	27.6	27,6	27,6	δ.π.*
Σταθερότητα (mm)	1	1	1	1

*δ.π.: δεν προσδιορίστηκε

Στη συνέχεια εξετάστηκαν οι αντοχές (πίνακας 3) των τσιμέντων BC, BC5, BC10 και BC20 στο χρονικό διάστημα των 28 ημερών. Όπως ήταν αναμενόμενο για τσιμέντα μπελιτικού τύπου οι πρώιμες αντοχές είναι αρκετά μειωμένες σε σχέση με αυτές του OPC. Για το BC, οι αντοχές στις 2 ημέρες ήταν 6.5 MPa ενώ τα BC5, BC10 και BC20 παρουσίασαν ακόμη πιο μειωμένες τιμές αντοχών ίσες με 2.5 MPa, 1.6 MPa και 1.7 MPa αντίστοιχα. Για τις 28 ημέρες τα αποτελέσματα για τα BC, BC5, BC10 και BC20 ήταν 47.5 MPa, 46.6 MPa, 42.8 MPa και 35.5 MPa αντίστοιχα, που είναι συγκρίσιμα με το OPC CEM I 32.5N (32.5 MPa έως 52.5 MPa) σύμφωνα με το EN 197-1. Οι μειωμένες πρώιμες αντοχές όπως και στην περίπτωση της ταχείας πήξης αποδίδεται στον εκτεταμένο σχηματισμό φερριτικής φάσης αλλά και της μειωμένης περιεκτικότητας σε αλίτη. Το BC παρουσιάζει υψηλότερες τιμές πρώιμων αντοχών λόγω του υψηλότερου ποσοστού σε C₃S και C₃A, σε σύγκριση τα υπόλοιπα τσιμέντα.

Πίνακας 3. Ανάπτυξη αντοχών παραγόμενων τσιμέντων μπελιτικού τύπου

Τύπος τσιμέντου	Αντοχή (MPa)		
	2 ημέρες	7 ημέρες	28 ημέρες
BC	6.6	19.0	47.5
BC5	2.5	8.3	46.6
BC10	1.6	5.0	42.8
BC20	1.7	4.1	35.5

Τέλος παρασκευάστηκαν 6 blended τσιμέντα, δυο με ανάμιξη 80% OPC_42.5N και 20% BC και BC5, και τέσσερα με ανάμιξη 20%, 40%, 60% και 80% BC10 με OPC_42.5N σε κατάλληλο ποσοστό. Στη συνέχεια προσδιορίστηκαν οι αντοχές τους για 2, 7 και 28 ημέρες με βάση το πρότυπο EN 196-1, τα αποτελέσματα παρατίθενται στον πίνακα 4.

Πίνακας 4. Ανάπτυξη αντοχών παραγόμενων μπελιτικού τύπου

Ποσοστό ανάμιξης	Αντοχή (MPa)		
	2 ημέρες	7 ημέρες	28 ημέρες
100OPC	21.0-25.0	36.0-40.0	47.0-53.0
80OPC/20BC	18.0	26.2	47.3
80OPC/20BC5	17.8	27.8	48.0
80OPC/20BC10	18.0	28.3	48.8
60OPC/40BC10	16.0	35.0	57.0
40OPC/60BC10	9.3	25.1	54.1
20OPC/80BC10	4.2	15.1	53.4

Τα τσιμέντα με 20% BC, BC5 και BC10 παρουσιάζουν ίδια συμπεριφορά στην ανάπτυξη των αντοχών. Οι μειωμένες πρώιμες αντοχές οφείλονται στο μειωμένο ποσοστό αλίτη σε σχέση με το OPC. Αυξάνοντας την περιεκτικότητα σε BC10 παρατηρείται περαιτέρω μείωση των αντοχών στις 2 ημέρες. Για το τσιμέντο με 40% διαπιστώθηκε αύξηση των αντοχών στις 7 (35 MPa) και 28 (57 MPa) ημέρες, οι οποίες βρίσκονται εντός ή υπερβαίνουν τα όρια αντοχών του OPC, αντίστοιχα. Με την αύξηση της περιεκτικότητας σε BC10 παρατηρείται μείωση των αντοχών ιδιαίτερα για τις 7 ημέρες, όπου οι τιμές βρίσκονται εκτός του κατώτατου ορίου σε σύγκριση με το OPC. Για τις 28 μέρες οι αντοχές μειώθηκαν αλλά παραμένουν σε επιθυμητά επίπεδα.

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Όπως φαίνεται από τα αποτελέσματα, η σκωρία EAF μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως A! ύλη για την παραγωγή τσιμέντων μπελιτικού τύπου.

Τα εν λόγω τσιμέντα χαρακτηρίζονται φιλικά προς το περιβάλλον ("Green cements") λόγω της χαμηλότερης θερμοκρασίας έψησης (1380°C) και του χαμηλότερου ποσοστού ασβεστολίθου (χαμηλότερες εκπομπές CO₂) που χρησιμοποιείται σε σχέση με τα τσιμέντα τύπου Portland. Επίσης με τη χρήση της σκωρίας ως A! ύλης περιορίζεται η ζήτηση και λατόμηση φυσικών πρώτων υλών.

Αυξάνοντας την ποσότητα της σκωρίας EAF στο μίγμα A! υλών, ευνοείται ο σχηματισμός C₂S (μπελίτη) και C₄AF σε αντίθεση με το σχηματισμό του C₃S (αλίτη).

Τα παραγόμενα μπελιτικά τσιμέντα υστερούν σε πρώιμες αντοχές όπως ήταν αναμενόμενο. Εντούτοις, τα αποτελέσματα των αντοχών για τις 28 ημέρες που για τα BC, BC5, BC10 και BC20 είναι 47.5 MPa, 46.6 MPa, 42.8 MPa και 35.5 MPa αντίστοιχα πληρούν τις προϋποθέσεις για ένταξή τους στην κατηγορία OPC CEM I 32.5N.

Η ταχεία πήξη που παρατηρήθηκε με την προσθήκη της σκωρίας είναι αποτέλεσμα της εκτεταμένης δημιουργίας φερριτικής φάσης και της άμεσης κατανάλωσης του προστιθέμενου γύψου από αυτήν.

Τα blended τσιμέντα έδωσαν βελτιωμένες συνολικά αντοχές, αν και σε αυτή την περίπτωση οι πρώιμες αντοχές υστερούσαν σε σχέση με το τσιμέντο ανάμιξης (OPC_42.5N).

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Η έρευνα αυτή υποστηρίζεται από το πρόγραμμα Καραθεοδωρής 2010 του Παν/μιου Πατρών "Μελέτη παραγωγής «Πράσινων Τσιμέντων» από Ελληνικά Βιομηχανικά Απόβλητα".

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

I. Akln Altun, Y. Ismail (2002). "Study on steel furnace slags with high MgO as additive in Portland cement", Cem. Concr. Res. 32 1247-1249.).

IISI Steel Statistical Yearbook (2004). Brussel, Belgium: International Iron and Steel Institute. <http://www.worldsteel.org/>

E. Worrell, L. Price, C. Hendricks and L. Ozawa Meida (2001). Annual Review of Energy and Environment, Vol 26.

J.H Sharp, C.D Lawrence and R. Yang (1999). Calcium sulfoaluminate cements-low energy cements, special cements or what?, Advances in Cement Research 11 3-13.

J.F Young M.U Khan Afridi (2004). Innovative Cements, in: J.I. Bhatti, F.M. Miller, S.H. Kosmatka, Innovations in Portland Cement Manufacturing, first ed., Portland Cement Association, Skokie, Illinois, USA.

J. Stark, A. Müller, R. Schrader, K. Rümpler (1981). *Zement-Kalk-Gips* 34, 476-481.

J. Barrett (1995). *Spectrochimica Acta*, A 51, 415-417.

P.C. Hewlett (1998). *LEA'S Chemistry of Cement and Concrete*, Fourth Edition, Elsevier Science & Technology Books.

Ανάπτυξη και έλεγχος κονιαμάτων με αυξημένα πυράντοχα και θερμομονωτικά χαρακτηριστικά

Σ. Μουσιάδης, Μ. Παπαχριστοφόρου

Εργαστήριο Δομικών Υλικών, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης

Λέξεις κλειδιά: αξιοποίηση βιομηχανικών παραπροϊόντων, κονιάματα, ξυλάνθρακας, πυροπροστασία.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ: Καταστροφικές πυρκαγιές και ανθρώπινα θύματα έθεσαν στο προσκήνιο την ανάγκη δημιουργίας προδιαγραφών πυροπροστασίας. Στη φύση υπάρχουν πολλά ορυκτά που ύστερα από επεξεργασία μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως μονωτικά υλικά πυροπροστασίας στις κατασκευές. Ωστόσο, η επεξεργασία τους απαιτεί σημαντικά ποσά ενέργειας και ενέχουν περιβαλλοντικές επιβαρύνσεις. Στην παρούσα εργασία ελέγχεται η χρήση κονιορτοποιημένου ξυλάνθρακα ως πρόσθετο για την παραγωγή κονιαμάτων επιχρίσματος με αυξημένα πυράντοχα και θερμομονωτικά χαρακτηριστικά. Προϊόντα απόσταξης λιθανθράκων (οπτάνθρακες) έχουν χρησιμοποιηθεί για τη θωράκιση των διαστημοπλοίων ενάντια στην ανάπτυξη υψηλών θερμοκρασιών κατά την είσοδο τους στην ατμόσφαιρα. Κατ' αναλογία εξετάζεται η χρησιμοποίηση του ξυλάνθρακα, ο οποίος προέρχεται από την ξηρή απόσταξη των ξύλων και τη θέρμανση χωρίς αέρα ως βιοτεχνικό παραπροϊόν, για την πυροπροστασία κονιαμάτων και σκυροδεμάτων.

Development and testing of mortars with increased thermal insulation and fire resistant characteristics

Moysiadis S., M. Papachristoforou

Laboratory of Building Materials, Aristotle University of Thessaloniki

Keywords: using industrial by-products, mortar, charcoal, fire protection.

ABSTRACT: Catastrophic fires and casualties have put forth the need for fire protection standards. In nature there are many minerals which, after processing can be used as fire insulating materials. However, their processing requires substantial amounts of energy and have a serious environmental impact. In this study, the use of powdered charcoal as an additive to produce mortar coating with increased thermal insulation and fire resistant characteristics is tested. Distillates of coal (coke) are used for shielding spacecraft against the development of high temperature on entering the atmosphere. Analogously it is examined the use of charcoal, which comes from the dry distillation of wood and heating air without an industrial by-product, to fire protective mortars and concretes.

1 ΤΟ ΠΡΟΒΛΗΜΑ

Οι δυσοίωνες προβλέψεις για τη ζωή μας στο μέλλον, ως συνέπεια της υποβάθμισης του περιβάλλοντος και της πρόχειρης εκμετάλλευσης του, ωχριούν ως εντύπωση μπροστά σε δραματικά γεγονότα καταστροφής, όπου σε μικρή χρονική κλίμακα μπορεί να χαθούν πολλές ανθρώπινες ψυχές. Το τελικό αποτέλεσμα όμως είναι το ίδιο, το διακύβευμα της ζωής.

Οι συνεχώς αυξανόμενες ανάγκες των σύγχρονων ανθρώπων οδηγούν στη κατασκευή υποδομών με προκλητικές απαιτήσεις. Η έκθεση αυτών των κατασκευών σε ακραίες καταστροφικές συνθήκες δοκιμάζει τα όρια αντοχής τους και επαναπροσδιορίζει τις προδιαγραφές. Θα μπορούσαν να αναφερθούν πολλά παραδείγματα καταστροφής που έγιναν εφιαλτήριο για τη θέσπιση νέων προδιαγραφών. Ωστόσο, θα αναφερθούμε σε δυο γεγονότα που άλλαξαν γενικότερα τον τρόπο σκέψης των μηχανικών και των ανθρώπων.

Η πυρκαγιά στο τούνελ του Mont Blanc και η κατάρρευση των πύργων του Παγκόσμιου Κέντρου Εμπορίου στο Manhattan της Νέας Υόρκης. Και στις δύο περιπτώσεις η φωτιά και η ανάπτυξη υψηλών θερμοκρασιών ήταν τα αίτια της καταστροφής.

Τα γεγονότα αυτά, τα οποία συνέβησαν την ίδια περίπου χρονική περίοδο, αποτέλεσαν αφορμή για τον επαναπροσδιορισμό των προδιαγραφών και του σχεδιασμού της παθητικής πυροπροστασίας.

Τα μέσα παθητικής πυροπροστασίας που χρησιμοποιούνται σήμερα είναι συνήθως προϊόντα επεξεργασίας εξορυγμένων υλικών με μεγάλες απαιτήσεις σε ενέργεια, η εξόρυξη των οποίων υποβαθμίζει το οικοσύστημα και το περιβάλλον. Επιπροσθέτως, πολλές φορές τα προϊόντα αυτά, όπως θα αναφερθεί παρακάτω, αποτελούν και κίνδυνο για την υγεία.

Συνεπώς, το πρόβλημα επικεντρώνεται στο τρόπο προστασίας των κατασκευών από τη φωτιά και στην υποβάθμιση του περιβάλλοντος και της διαβίωσης που προέρχεται από την εξόρυξη, τη παραγωγή και τη χρήση των υφιστάμενων υλικών πυροπροστασίας.

Η έρευνα εστιάζεται στη χρήση παραπροϊόντων από τη παραγωγή ξυλάνθρακα με σκοπό την ενθάρρυνση της μελέτης για την εξεύρεση λύσεων στα αναφερθέντα ζητήματα.

2 Ο ΚΑΤΑΣΤΡΟΦΙΚΟΣ ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΣ ΤΗΣ ΦΩΤΙΑΣ ΣΕ ΚΑΤΑΣΚΕΥΑΣΤΙΚΑ ΥΛΙΚΑ

Οι θερμοκρασίες που αναπτύσσονται σε πυρκαγιές κτιρίων κατοικίας κυμαίνεται μεταξύ των 500°C και 650°C [1]. Οι θερμοκρασίες που αναπτύχθηκαν στην καταστροφή του Παγκόσμιου Κέντρου Εμπορίου και στο τούνελ του Mont Blanc πιστεύεται ότι έφτασαν τους

900-1000°C [2]. Ο χάλυβας χάνει το 20% της αντοχής του στους 250°C. Το Σημείο Τήξης του Χάλυβα είναι 1500 °C.

Η συμπεριφορά του σκυροδέματος στη φωτιά είναι αντικείμενο έρευνας και αρκετά περίπλοκη. Ένας από τους σημαντικότερους λόγους που το σκυρόδεμα είναι τόσο διαδεδομένο υλικό στον κατασκευαστικό τομέα είναι ότι μπορεί να διασφαλίσει τη δημόσια ασφάλεια και να αντιμετωπίσει τους κινδύνους της φωτιάς καλύτερα από οποιοδήποτε άλλα ανταγωνιστικά κατασκευαστικά υλικά [3]. Το σκυρόδεμα είναι άκαυστο και με λογικά θερμομονωτικά χαρακτηριστικά. Αν και κατά τη διάρκεια πυρκαγιάς η επιφάνεια του μπορεί να αποφλοιωθεί ή να θρυμματιστεί, τα σημαντικά του μηχανικά χαρακτηριστικά παραμένουν συνήθως άθικτα. Ωστόσο, ο κύριος ρόλος του σκυροδέματος σε περίπτωση πυρκαγιάς είναι να προστατέψει το ενσωματωμένο σίδηρο από τη θερμότητα για όσο το δυνατό περισσότερο χρόνο, έως ότου η αύξηση της θερμοκρασίας του σιδήρου προκαλέσει μείωση της αντοχής του, η οποία μπορεί να οδηγήσει σε κατάρρευση της κατασκευής.

Μία από τις σημαντικότερες ιδιότητες του σκυροδέματος είναι η αντοχή του σε θλίψη. Ο τρόπος που η φωτιά επηρεάζει αυτή την ιδιότητα είναι δύσκολο να προβλεφθεί και γενικά αποδεκτά συμπεράσματα είναι δύσκολο να εξαχθούν. Οι αιτίες είναι ότι η συμπεριφορά του σκυροδέματος σε τέτοιες συνθήκες επηρεάζεται από τα φορτία που ενεργούν σε αυτό, από την περιεχόμενη υγρασία του, κατά τη διάρκεια της θέρμανσης, καθώς και από το χρόνο έκθεσης του στη φωτιά όπως επίσης και από το είδος των αδρανών, τη σύνθεση του και τον όγκο του. Ωστόσο κατά γενική ομολογία η αντοχή του σκυροδέματος σε θλίψη και σε εφελκυσμό-κάμψη μειώνεται σημαντικά σε περίπτωση πυρκαγιάς. Γενικά φαίνεται ότι μίγματα σκυροδέματος με μεγαλύτερο λόγο νερού τσιμέντου επιδέχονται μικρότερη μείωση της θλιπτικής αντοχής τους όταν εκτεθούν στη φωτιά. Η περιεχόμενη υγρασία είναι ο σημαντικότερος παράγοντας που καθορίζει τη αντοχή και τη συμπεριφορά του σκυροδέματος σε υψηλές θερμοκρασίες [4]. Κατά την αύξηση της θερμοκρασίας συμβαίνουν διάφορες αλλαγές στη δομή της τσιμεντόπαστας και των αδρανών. Η επίδραση της αύξησης της θερμοκρασίας στην ενυδατωμένη τσιμεντόπαστα εξαρτάται από το βαθμό ενυδάτωσης του τσιμέντου και την κατάσταση της υγρασίας. Μία κορεσμένη τσιμεντόπαστα περιέχει ποσότητες ελεύθερου, τριχοειδούς και προσροφημένου νερού. Κατά την αύξηση της θερμοκρασίας αυτές οι ποσότητες νερού αρχίζουν να εξατμίζονται. Αν η διαπερατότητα της τσιμεντόπαστας, η οποία εξαρτάται από το λόγο νερού προς τσιμέντο, είναι χαμηλή και η θερμότητα υψηλή μπορεί να προκληθεί βλάβη στο σκυρόδεμα υπό τη μορφή επιφανειακού θρυμματισμού (spalling). Ο επιφανειακός θρυμματισμός (spalling) εμφανίζεται όταν η πίεση του ατμού μέσα στο υλικό αυξηθεί με ένα ρυθμό μεγαλύτερο από τον ρυθμό εκτόνωσης του ατμού στην ατμόσφαιρα. Ωστόσο, σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες των 900°C επέρχεται πλήρης αποσύνθεση των ένυδρων άσβεστο πυριτικών ενώσεων (C-S-H) [5]. Επίσης, σε θερμοκρασίες άνω των 400 °C επέρχεται αποσύνθεση του υδροξειδίου του ασβεστίου σε ασβέστη. Έτσι, μετά την πτώση της θερμοκρασίας, αν το σκυρόδεμα εκτεθεί σε υγρασία η επανενυδάτωση του ασβέστη προκαλεί αύξηση του όγκου και θρυμματισμό της πάστας [4].

Ένας επίσης σημαντικός παράγοντας που καθορίζει τη συμπεριφορά του σκυροδέματος στη φωτιά είναι τα αδρανή. Η ορυκτολογική σύνθεση των αδρανών καθορίζει τους μετασχηματισμούς των ορυκτολογικών φάσεων και τη θερμική αποσύνθεση του αδρανούς με την αύξηση της θερμοκρασίας. Επίσης, η ορυκτολογία του αδρανούς καθορίζει τις διαφορικές θερμικές διαστολές μεταξύ αδρανούς και τσιμεντόπαστας και τη τελική αντοχή της ενδοεπιφανειακής ζώνης. Η μείωση της αντοχής, κατά τη καύση, των αδρανών που δεν περιέχουν Πυρίτιο, είναι σημαντικά μικρότερη σε σχέση με αυτά που περιέχουν [4]. Τα πυριτικά αδρανή που περιέχουν Χαλαζία (π.χ. Ψαμμίτης και Γρανίτης), μπορούν να προκαλέσουν ένταση στο σκυρόδεμα σε θερμοκρασίες περίπου 573°C, επειδή στη θερμοκρασία αυτή ο μετασχηματισμός του Χαλαζία από τη μορφή α στη μορφή β συνδέεται με μια ξαφνική διαστολή της τάξης 0,85%. Στην περίπτωση των ανθρακικών πετρωμάτων μία παρόμοια ένταση μπορεί να αρχίσει πάνω από 700 °C, ως αποτέλεσμα της διάσπασης του ανθρακικού ασβεστίου. Αξίζει να σημειώσουμε ότι η χρήση αδρανών δολομίτη μπορεί να παράγει σκυρόδεμα με πολύ καλή αντοχή στη καύση. Ο λόγος είναι ότι, η ασβέστωση των ανθρακικών αδρανών είναι ενδόθερμη αντίδραση [6].

Πολλές φορές για τη παρασκευή πυράντοχων σκυροδεμάτων και κονιών χρησιμοποιούνται ελαφρά αδρανή όπως για παράδειγμα ο Βερμικουλίτης και ο Περλίτης. Τα αδρανή αυτά παρουσιάζουν μεγάλη φυσική και χημική σταθερότητα ακόμη και σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες των 800 °C, αφού κατά την επεξεργασία τους εκτίθενται σε θερμοκρασίες άνω των 850 °C. Οι ιδιότητες αυτές αν συνδυαστούν με τον χαμηλό συντελεστή θερμικής διαστολής τους και τη μικρή τους θερμική αγωγιμότητα τα καθιστούν πολύ αποτελεσματικά υλικά για τη Παρασκευή πυράντοχων σκυροδεμάτων και κονιαμάτων. Ωστόσο, εξαιτίας του υψηλού τους πορώδους (50-60%) απορροφούν υγρασία, κυρίως σε περιβάλλοντα με υψηλή υγρασία (π.χ. τούνελ), με αποτέλεσμα σε περίπτωση πυρκαγιάς να υπάρχει ο κίνδυνος εκρηκτικού θρυμματισμού του σκυροδέματος. Το αντίθετο βέβαια συμβαίνει σε ξηρά περιβάλλοντα όπου ο χαμηλός συντελεστής θερμικής διαστολής προφυλάσσει το σκυρόδεμα από θρυμματισμό.

3 ΤΟ ΠΛΕΟΝΕΚΤΗΜΑ ΚΑΙ ΤΟ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΟ ΠΛΕΟΝΕΚΤΗΜΑ

Το όφελος που θα προκύψει από την επιτυχή εξέλιξη της παρούσας έρευνας, εκτός από οικονομικό, είναι και περιβαλλοντικό και θα προέλθει από τη μείωση της εξόρυξης πρώτων υλών για τη σύνθεση υλικών πυροπροστασίας, τη απορρέουσα μείωση των εκπομπών CO₂ και σε μικρότερο βαθμό από την εξοικονόμηση ενέργειας, λόγω της μείωσης των επισκευαστικών και των εργασιών ανακατασκευής, καθώς και της μείωσης της χρήσης υλικών επισκευής/ανακατασκευής. Επίσης, δευτερεύουσας ίσως σημασίας όφελος προέρχεται από τη μείωση των αποθέσεων των υπολειμμάτων του ξυλάνθρακα στο έδαφος.

3.1 Διατήρηση των φυσικών πόρων και προστασία του περιβάλλοντος.

Τα περισσότερα υλικά παθητικής πυροπροστασίας που χρησιμοποιούνται σήμερα, προέρχονται από την εξόρυξη βιομηχανικών ορυκτών και πετρωμάτων (ΒΟΠ). Μολονότι η εξόρυξη και επεξεργασία των ΒΟΠ δημιουργεί μικρότερης έντασης περιβαλλοντικά προβλήματα, σε σύγκριση με τα μεταλλεύματα και τις ενεργειακές πρώτες ύλες, ωστόσο είναι γνωστά τα προβλήματα αισθητικής του τοπίου, της καταστροφή της Χλωρίδας, της δημιουργίας θορύβου ή σκόνης, της απόθεσης στερεών αποβλήτων και της δημιουργίας υγρών αποβλήτων [7].

Σε περιπτώσεις καταστροφής και ανακατασκευής κτιρίων, που καταστράφηκαν από ελλιπή μέτρα πυροπροστασίας, η περιβαλλοντική επιβάρυνση είναι προφανής και σημαντική. Κατά την κατάρρευση των πύργων του Παγκόσμιου Κέντρου Εμπορίου δημιουργήθηκαν 1.000.000 τόνοι μπάζα, τα οποία χρειάστηκαν περίπου 30.000 μετακινήσεις φορτηγών για να απομακρυνθούν. Επίσης, Ο χάλυβας που ανασύρθηκε αντιπροσώπευε την ημερήσια παραγωγή χάλυβα των ΗΠΑ [8]. Οι επιστήμονες θεωρούν ότι οι επιπτώσεις της κατάρρευσης αποτέλεσαν τη σημαντικότερη περιβαλλοντική καταστροφή στην ιστορία της Νέας Υόρκης [9]. Η χρήση του τσιμέντου στις κατασκευές είναι καθολική και για τη παραγωγή του εκλύονται μεγάλες ποσότητες CO₂. Η βιομηχανία παραγωγής τσιμέντου ευθύνεται περίπου για το 7% των συνολικών παγκόσμιων εκπομπών CO₂. Επίσης, απαιτεί τη κατανάλωση σημαντικών ποσοτήτων φυσικών πετρωμάτων, καυσίμων και ηλεκτρικής ενέργειας. Κατά τον ίδιο τρόπο το σκυρόδεμα απαιτεί τη χρήση σημαντικών ποσοτήτων πρώτων υλών (πετρωμάτων, νερού) καθώς και μεγάλων ποσοτήτων ενέργειας.

Εδώ μπορεί να αναφερθεί η μερική κατάρρευση του κτιρίου Windsor Tower στη Μαδρίτη το 2005, κατά τη διάρκεια πυρκαγιάς. Το κτίριο θεωρήθηκε ως κατεδαφιστέο λόγω της μερικής του κατάρρευσης και συγκεκριμένα της κατάρρευσης των ορόφων στους οποίους δεν είχαν ληφθεί μέτρα παθητικής πυροπροστασίας. Το 32 ορόφων κτίριο ήταν κατασκευασμένο σχεδόν εξολοκλήρου από σκυρόδεμα. Το κατεστραμμένο κτίριο κατεδαφίστηκε και στη θέση του κτίστηκε ο πύργος Torre Titania ύψους 104 μέτρων.

3.2 Η απόθεση ξυλάνθρακα στο έδαφος

Υστερα από βιβλιογραφική έρευνα δεν βρέθηκε κάποιο αξιόπιστο στοιχείο για τις ποσότητες της σκόνης ξυλάνθρακα που διασκορπίζεται στο περιβάλλον της χώρας μας. Ωστόσο, σε διάφορες χώρες του τρίτου κόσμου, όπως για παράδειγμα η Αιτή, η παραγωγή ξυλάνθρακα αποτελεί το κύριο βιοποριστικό μέσο για πολλές οικογένειες. Στοιχεία της Unesco αναφέρουν ότι στην Αιτή κάθε χρόνο πωλούνται περίπου 300.000 τόνοι ξυλάνθρακα. Σε κάθε σακί υπάρχει 5 – 10 % σκόνη ξυλάνθρακα και υπολογίζεται ότι 12.000 – 20.000 τόνοι ξυλάνθρακα, σε μορφή σκόνης διασκορπίζεται στον αέρα και καταλήγουν στο έδαφος [9].

Αν και υπάρχουν ενδείξεις ότι η ενσωμάτωση σκόνης ξυλάνθρακα στο έδαφος μπορεί, σε ορισμένες μόνο περιπτώσεις, να ωφελήσει τη γονιμότητα του εδάφους, ωστόσο δεν υπάρχουν επαρκείς μελέτες [10].

Τεκμηριωμένος όμως είναι ο ρόλος της αναλογίας άνθρακα προς άζωτο στο έδαφος και συγκεκριμένα ο λόγος C/N. Η αναλογία αυτή χαρακτηρίζει τη γονιμότητα των εδαφών και συγκεκριμένα την ευκολία ή δυσκολία με την οποία μπορούν να αποσυντεθούν οργανικά υπολείμματα, αλλά και τη δραστηριότητα των μικροοργανισμών. Τιμές του λόγου C/N μεγαλύτερες του 25 δείχνουν περιορισμένη ικανότητα αποσύνθεσης και έλλειψη αζώτου για τα φυτά. Αντίθετα τιμές μικρότερες του 18-20 δείχνουν ότι υπάρχει αρκετό άζωτο ώστε να απομείνει και ποσότητα Αζώτου για τη διατροφή των φυτών [11]

4 ΥΛΙΚΑ ΠΥΡΟΠΡΟΣΤΑΣΙΑΣ

Στη σκιά των δραματικών γεγονότων της κατάρρευσης των δίδυμων πύργων του Παγκόσμιου κέντρου Εμπορίου στο Manhattan της Νέας Υόρκης, πολλές έρευνες προσπάθησαν να ρίξουν φως στα αίτια της καταστροφής. Ωστόσο, αναφορές πριν τη τρομοκρατική ενέργεια κατέδειξαν σημαντικά προβλήματα στην εφαρμογή της παθητικής πυροπροστασίας που ίσως ήταν και μια από τις αιτίες της καταστροφής. Η δομική αρτιότητα των πύργων στηρίζονταν σε ένα σύστημα κατασκευής από κολώνες και δικτυώματα από χάλυβα. Ο χάλυβας είναι γνωστό ότι αρχίζει να μαλακώνει σε θερμοκρασίες άνω των 425°C ενώ λιώνει σε θερμοκρασίες άνω των 1500°C. Για τη προστασία από τη φωτιά, εκτός από τα μέσα ενεργητικής προστασίας χρησιμοποιήθηκαν και 4 υλικά επικάλυψης παθητικής πυροπροστασίας, τα οποία ψεκάστηκαν πάνω στα δομικά στοιχεία από χάλυβα. Το αρχικό υλικό επικάλυψης περιείχε 20 % αμιάντο (χρυσοτίλη), 60-65% ορυκτές ίνες, γύψο και τσιμέντο. Η επικάλυψη αυτή αργότερα αντικαταστάθηκε, επειδή περιείχε αμιάντο, με επικαλύψεις χωρίς αμιάντο, που προσέφεραν ωστόσο λιγότερη προστασία. Τα άλλα είδη επικαλύψεων αποτελούνταν από συνθέσεις όπως η προηγούμενη χωρίς αμιάντο, από γύψο με αδρανή βερμικουλίτη και από μια ειδική σύνθεση για σημεία ισχυρής καταπόνησης η οποία περιείχε 80% αμιάντο (χρυσοτίλη) και περίπου 20% τσιμέντο και ψεκάζονταν πάνω σε στρώμα από ορυκτές ίνες [12] Η τεχνική του ψεκασμού του χάλυβα με υλικά επικαλύψεων πυροπροστασίας εμφανίστηκε μετά τον δεύτερο παγκόσμιο πόλεμο. Έως τότε τα δομικά στοιχεία από χάλυβα προστατεύονταν από τη φωτιά με περιβλήματα από σκυρόδεμα. Οι πύργοι του κέντρου του παγκόσμιου εμπορίου κατασκευάστηκαν στα τέλη της δεκαετίας του 60. Κατασκευάστηκαν σε μια μεταβατική εποχή όπου τα υλικά παθητικής πυροπροστασίας άρχισαν να αντικαθίστανται με υλικά τα οποία δεν περιείχαν αμιάντο. Όπως αναφέρθηκε προηγουμένως, τα υλικά αυτά θεωρούνται λιγότερο αποτελεσματικά γιατί είναι λιγότερο συνεκτικά έχουν μεγαλύτερη θερμοαγωγιμότητα και μικρότερη πρόσφυση. Σε πολλές περιπτώσεις, ύστερα από την κατανόηση της επικινδυνότητας του αμιάντου, τα υλικά που περιείχαν αμιάντο αντικαταστάθηκαν από άλλα, με επείγουσες διαδικασίες χωρίς πολλές φορές να γίνουν δοκιμές πλήρους κλίμακας για τα νέα υλικά. Επίσης, έως το 1977 δεν υπήρχε κανένα κριτήριο εφαρμογής. [12].

Τα μέσα που χρησιμοποιούνται σήμερα για τη παθητική πυροπροστασία αποτελούν προϊόντα εξόρυξης και επεξεργασίας ορυκτών όπως ο βερμικουλίτης, ο περλίτης, η γύψος, οι ίνες πολυπροπυλενίου και σπανιότερα ο αμιάντος. Τα υλικά αυτά όπως για παράδειγμα ο Βερμικουλίτης και ο Περλίτης απαιτούν πολύ υψηλές θερμοκρασίες επεξεργασίας και συνεπώς απαιτούν κατανάλωση μεγάλων ποσοτήτων ενέργειας. Στη συνέχεια

παρουσιάζονται οι ιδιότητες των πιο συνηθισμένων σύγχρονων υλικών πυροπροστασίας για να μπορέσουν να συγκριθούν με τον ξυλάνθρακα.

4.1 Υλικά πυροπροστασίας που περιέχουν Βερμικουλίτη

Ο Βερμικουλίτης είναι συνήθως προϊόν μερικής αποσάθρωσης των μαρμαρυγιακών ορυκτών. Η κρυσταλλική του δομή αποτελείται από δύο φύλλα τετραέδρων πυριτίου και οκταέδρων αργιλίου ή μαγνησίου. Η μέγιστη ποσότητα νερού που μπορεί να απορροφηθεί από τον δομή του ορυκτού είναι δύο μόνο μόρια νερού. Όταν ο βερμικουλίτης θερμανθεί το απορροφημένο νερό μετατρέπεται σε ατμό, τα φύλλα των τετραέδρων απομακρύνονται λόγω των πιέσεων και το ορυκτό διογκώνεται μέχρι 30 φορές του αρχικού του όγκου. Ο Βερμικουλίτης σε εκτεταμένη μορφή, αποτελεί πολύ διαδεδομένο μέσο πυροπροστασίας, αναμεμιγμένος με συγκολλητικά μέσα. Ενδεικτικές τιμές της πυκνότητας και της θερμικής αγωγιμότητας του εκτεταμένου Βερμικουλίτη είναι $56 - 192 \text{ kg/m}^3$ και $0,058 - 0,071 \text{ W/mk}$ αντίστοιχα. Οι αποθέσεις του βερμικουλίτη στη χώρα μας περιορίζονται στη Μακεδονία και υπολογίζονται 500.000 τόνοι. (Νταμπίτζιας & Περδικάτσης 1991, Zhelyaskova-Panayotova et al. 1992, Διακάκης κ.ά. 1995). Αν και ο Βερμικουλίτης είναι ένα ασφαλές ορυκτό, υπήρξαν περιπτώσεις κυρίως στο παρελθόν, όπου εξορύχτηκαν και διακινήθηκαν ποσότητες Βερμικουλίτη που περιείχαν μικρές ποσότητες Αμιάντου. Ωστόσο, επειδή υπάρχουν διάφορες πηγές εμπορίας Βερμικουλίτη ο κίνδυνος είναι ακόμη υπαρκτός (The Vermiculite Association (TVA)).

4.2 Υλικά πυροπροστασίας που περιέχουν Περγλίτη.

Ο περγλίτης είναι άμορφο ηφαιστειακό γυαλί με σχετικά υψηλή περιεκτικότητα σε νερό. Βρίσκεται στη φύση και όπως και ο Βερμικουλίτης έχει την ιδιότητα να διογκώνεται όταν βρεθεί σε αρκετά υψηλή θερμοκρασία. Ενδεικτικές τιμές της πυκνότητας και της θερμικής αγωγιμότητας του διογκωμένου Περγλίτη είναι $30-150 \text{ kg/m}^3$ και 0.064 W/mk αντίστοιχα. Η χώρα μας αποτελεί έναν από τους σημαντικότερους παραγωγούς Περγλίτη παγκοσμίως. Ωστόσο, ούτε ο Περγλίτης είναι απαλλαγμένος από περιβαλλοντικά προβλήματα και προβλήματα που προκαλεί στην υγεία του πληθυσμού στους τόπους εξόρυξης. Σύμφωνα με το πόρισμα του σώματος των Επιθεωρητών Υπηρεσιών Υγείας και Πρόνοιας του υπουργείου Υγείας υπάρχει με βεβαιότητα οφθαλμολογικό πρόβλημα κυρίως εξ' ερεθισμού, καθώς και ισχυρές ενδείξεις περί συνδρομής σοβαρού προβλήματος χρόνιων πνευμονοπαθειών εξαιτίας της διάχυσης υπερλέπτου περγλίτη σε αέριο και υδάτινο περιβάλλον σε περιοχές εξόρυξης του Περγλίτη [13]

4.3 Υλικά πυροπροστασίας που περιέχουν γύψο

Η γύψος, είναι ορυκτό του ασβεστίου με χημικό τύπο $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (διένυδρο θειικό ασβέστιο). Η γύψος όταν ψηθεί και ανακατευτεί με το νερό γίνεται σκληρή και συμπαγής. Η γύψος περιέχει 20% κρυσταλλικό νερό, το οποίο στην περίπτωση πυρκαγιάς εξατμίζεται. Ο ατμός που δημιουργείται μεταξύ του δομικού στοιχείου από γύψο και της φωτιάς θεωρείται ότι καθυστερεί την πρόοδο της καύσης. Η εξόρυξη της γύψου ως ΒΟΠ, επιφέρει τις γνωστές περιβαλλοντικές επιβαρύνσεις οι οποίες αναφέρθηκαν προηγουμένως. Επίσης, έχει αναφερθεί ότι σε ορισμένες περιπτώσεις ανιχνεύθηκαν και ίχνη αμιάντου (The Vermiculite Association (TVA)).

4.4 Πυροπροστασία με τη χρήση ινών Πολυπροπυλενίου

Οι ίνες Πολυπροπυλενίου αναμιγνύονται κατά τη παραγωγή του σκυροδέματος. Σε περίπτωση έκθεσης του σκυροδέματος σε πυρκαγιά οι ίνες αυτές λιώνουν δημιουργώντας χώρο ώστε να εκτονωθεί ο παραγόμενος ατμός, μειώνοντας τις τάσεις και τις πιέσεις. Αν και το Πολυπροπυλένιο θεωρείται υλικό φιλικό προς το περιβάλλον δεν παύει να αποτελεί βιομηχανικό προϊόν επεξεργασίας εξορυγμένων πρώτων υλών.

4.5 Πυροπροστασία με τη χρήση Αμιάντου

Η χρήση του Αμιάντου ήταν γνωστή από αρχαιοτάτων χρόνων. Οι Αρχαίοι Έλληνες τον χρησιμοποιούσαν σαν φυτίλι στα λυχνάρια. Ο Αμιάντος είναι παγκοσμίως γνωστός με το όνομα Asbestos το οποίο προέρχεται από την Ελληνική λέξη άσβεστος επειδή δεν καιγόταν κατά τη χρήση τους στα λυχνάρια. Ο Αμιάντος υπάρχει σε αφθονία στα $\frac{3}{4}$ περίπου του στερεού φλοιού της γης. Το μεγαλύτερο κοίτασμα στην Ελλάδα βρίσκεται στο Ζιδάνι του νομού Κοζάνης. Ο Αμιάντος χρησιμοποιήθηκε ευρέως για θερμομόνωση και πυροπροστασία. Αμιάντος είναι ένας γενικός όρος, μια κοινή ονομασία για μια ομάδα ορυκτών, ινώδους μορφής, που ανήκουν στην κατηγορία των σερπεντινών και των αμιφίβλων και είναι γνωστά για τις σπουδαίες φυσικές και χημικές ιδιότητες τους: υψηλή μηχανική αντοχή, σταθερότητα (άφθαρτες ιδιότητες), αντοχή στις φλόγες, στη θερμότητα και στα διαβρωτικά χημικά (όξινα και αλκαλικά διαλύματα) [14]. Σήμερα ο αμιάντος θεωρείται ένας από τους σημαντικότερους παράγοντες καρκινογένεσης, στην περίπτωση που οι ίνες του εισχωρήσουν στον ανθρώπινο οργανισμό. Η διαπιστωμένη, πλέον, ενοχοποίηση του για καρκινογένεση έχει οδηγήσει πολλές χώρες στη λήψη αυστηρών μέτρων για τον περιορισμό της χρήσης του και τη σταδιακή πλήρη απαγόρευσή του. Στην Ελλάδα η νομοθεσία θέσπισε ένα αρκετά αυστηρό πλαίσιο για την χρήση του αμιάντου (ΠΔ 70α/1988, ΠΔ 175/97), ενώ πλέον σε εφαρμογή των ευρωπαϊκών οδηγιών 1999/77/EK και 2003/18/EK απαγορεύεται η εξόρυξη και χρήση του [15].

5 ΠΡΟΤΑΣΗ ΧΡΗΣΗΣ ΞΥΛΑΝΘΡΑΚΑ ΩΣ ΥΛΙΚΟ ΠΥΡΟΠΡΟΣΤΑΣΙΑΣ

Η πορώδης δομή του ξυλάνθρακα και η χαμηλή του πυκνότητα σε συνδυασμό με την έκθεσή του σε υψηλές θερμοκρασίες, κατά τη διαδικασία παραγωγής του, αποτελούν ενδιαφέροντα χαρακτηριστικά για την διερεύνηση της χρήσης του ως πρόσμικτο για τη παραγωγή πυράντοχων κονιαμάτων και σκυροδεμάτων. Το υλικό που προτείνεται είναι παραπροϊόν της διαδικασίας παραγωγής εμπορικά εκμεταλλεύσιμου ξυλάνθρακα σε μορφή σκόνης.

6 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ

Ο ξυλάνθρακας που χρησιμοποιήθηκε ήταν υπόλειμμα εμπορικής συσκευασίας ξυλάνθρακα σε μορφή σκόνης, η οποία κονιορτοποιήθηκε περαιτέρω σε λεπτόκοκκη παιπάλη με μέγιστο κόκκο 75μm. Αντικείμενο της έρευνας ήταν η μελέτη των ιδιοτήτων των κονιαμάτων που περιείχαν σκόνη ξυλάνθρακα ως πρόσθετο και η σύγκριση τους με το αντίστοιχο συμβατικό κονίαμα αναφοράς. Για το σκοπό αυτό, παρασκευάστηκαν στο εργαστήριο τρεις διαφορετικές συνθέσεις με περιεκτικότητα σκόνης ξυλάνθρακα 0% (M), 5% (C5) και 10% (C10) κ.β. τσιμέντου. Οι ιδιότητες των κονιαμάτων που μετρήθηκαν ήταν η εργασιμότητα, η θερμική αγωγιμότητα καθώς και η θλιπτική και καμπτική αντοχή σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και μετά από έκθεσή τους σε θερμοκρασίες 500°C και 800°C. Στον πίνακα 1 παρουσιάζονται οι συνθέσεις των κονιαμάτων.

Για κάθε σύνθεση παρασκευάστηκαν 6 πρισματικά δοκίμια 40×40×160 mm., και ένα κυλινδρικό διαμέτρου περίπου 50 mm για την μέτρηση της θερμικής αγωγιμότητας. Μετά τη παρασκευή τους τα δοκίμια μαζί με τα καλούπια τους σκεπάστηκαν με πολυαιθυλένιο για 24 ώρες και στη συνέχεια ξεκαλουπάθηκαν (εκτός από τα κυλινδρικά), και τοποθετήθηκαν σε θάλαμο συντήρησης με 60% σχετική υγρασία και 20°C για 28 μέρες. Στις 28 μέρες μετρήθηκε η αντοχή των δοκιμίων σε κάμψη και σε θλίψη, σύμφωνα με το πρότυπο EN 1015-11:1999. Τα 2 πρώτα δοκίμια από κάθε σύνθεση δοκιμάστηκαν σε κάμψη σε θερμοκρασία περιβάλλοντος ~20°C. Τα 2 κομμάτια, για κάθε δοκίμιο, που προέκυψαν από τη διαδικασία της δοκιμής κάμψης, ετέθησαν σε δοκιμή θλίψης. Κατά τον ίδιο ακριβώς τρόπο τα υπόλοιπα 4 δοκίμια από κάθε σύνθεση δοκιμάστηκαν σε κάμψη και σε θλίψη ύστερα από την έκθεσή τους σε θερμοκρασίες 500°C και 800°C και αφού προηγουμένως αφέθησαν 24 ώρες στον σβηστό φούρνο για να κρυώσουν. Για να υποβληθούν τα δοκίμια σε αυτές τις θερμοκρασίες, τοποθετήθηκαν σε ηλεκτρικό φούρνο χωρίς φλόγα του οποίου ο ρυθμός

αύξησης της θερμοκρασίας ήταν 4,5°C το λεπτό περίπου. Όταν η θερμοκρασία στο φούρνο έφτασε στους 500°C και 800°C αντίστοιχα ο φούρνος έσβησε και τα δοκίμια αφέθησαν μέσα σε αυτόν να κρυώσουν για 24 ώρες προτού δοκιμαστεί η αντοχή τους. Η εργασιμότητα των κονιαμάτων μετρήθηκε σύμφωνα με το πρότυπο EN 1015-3:1999. Η θερμική αγωγιμότητα μετρήθηκε σε εργαστήριο του Τμήματος Χημικών Μηχανικών του Α.Π.Θ. Για τον προσδιορισμό της θερμικής αγωγιμότητας των δοκιμίων, τα κυλινδρικά δοκίμια καταμήθηκαν σε «φέτες» πάχους από 5 – 15 mm και ετέθησαν σε διαδικασία μέτρησης, σύμφωνα με τις οδηγίες του εργαστηρίου. Επειδή ο χρόνος που μας διατέθηκε η συσκευή μέτρησης ήταν περιορισμένος, υπάρχουν δεδομένα μόνο για τα δοκίμια Μ και C5.

Πίνακας 1. Αναλογίες σύνθεσης και ιδιότητες νωπού κονιάματος

ΣΥΝΘΕΣΕΙΣ			
ΥΛΙΚΑ	Μ	C5	C10
Τσιμέντο	430 kg/m ³	430 kg/m ³	430 kg/m ³
Νερό	258 kg/m ³	258 kg/m ³	258 kg/m ³
Ασβεστολιθική άμμος	1673 kg/m ³	1673 kg/m ³	1673 kg/m ³
Υπερευστοποιητής Glenium 11	6,45 kg/m ³	6,45 kg/m ³	6,45 kg/m ³
Ανθρακας	-	21,43 kg/m ³	42,86 kg/m ³
ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΝΩΠΟΥ ΜΙΓΜΑΤΟΣ			
w/c	0,6	0,6	0,6
ΕΡΓΑΣΙΜΟΤΗΤΑ	23 cm	22 cm	21 cm
ΘΕΡΜΙΚΗ ΑΓΩΓΙΜΟΤΗΤΑ			
w/m²K	1,57	1,21	-

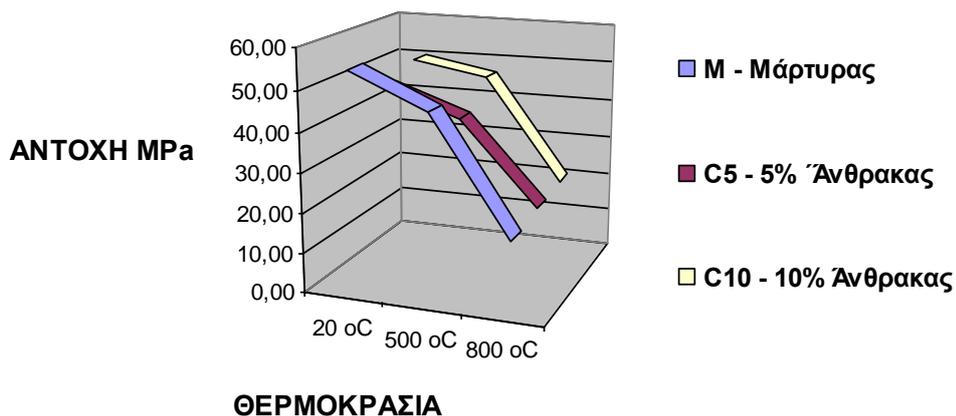
7 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

Στον Πίνακα 1 φαίνονται η εργασιμότητα και η θερμική αγωγιμότητα των δοκιμίων. Η μείωση της εργασιμότητας ήταν αναμενόμενη, γιατί ο ξυλάνθρακας με τη πορώδη υφή του

απορροφάει ποσότητες νερού. Η πορώδης αυτή υφή του ξυλάνθρακα φαίνεται ότι είναι υπεύθυνη και για τη μικρή του θερμική αγωγιμότητα.

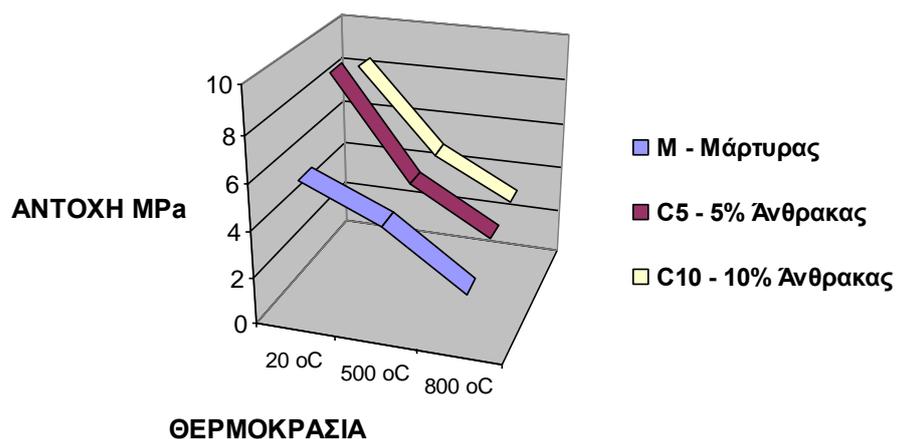
Ο μέσος όρος των αποτελεσμάτων ως απόλυτες τιμές θλιπτικής και της καμπτικής αντοχής και ως ποσοστά απομένουσας αντοχής των μιγμάτων στους 500°C και τους 800°C παρουσιάζονται στα Διαγράμματα 1,2,3,4,5,6.

ΑΝΤΟΧΗ ΣΕ ΘΛΙΨΗ

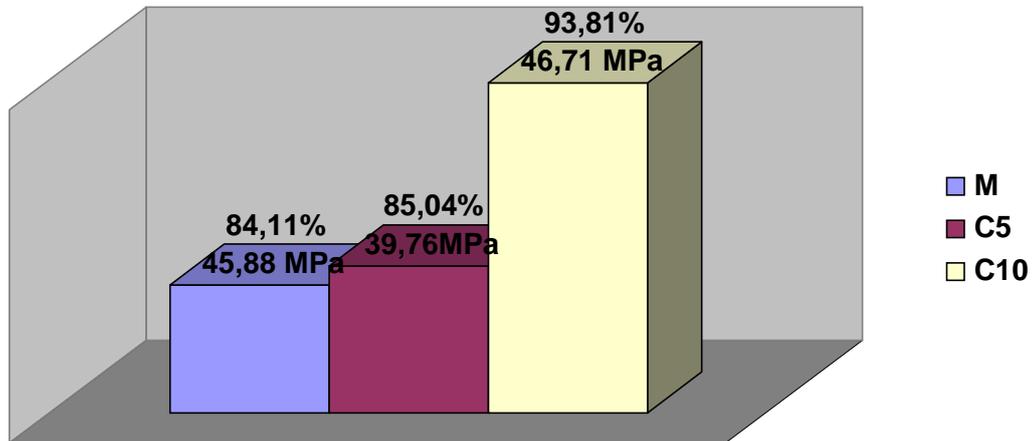


Διάγραμμα 1 Αντοχές των δοκιμίων M, C5, C10 σε θλίψη, στους 20°C, 500°C και 800°C

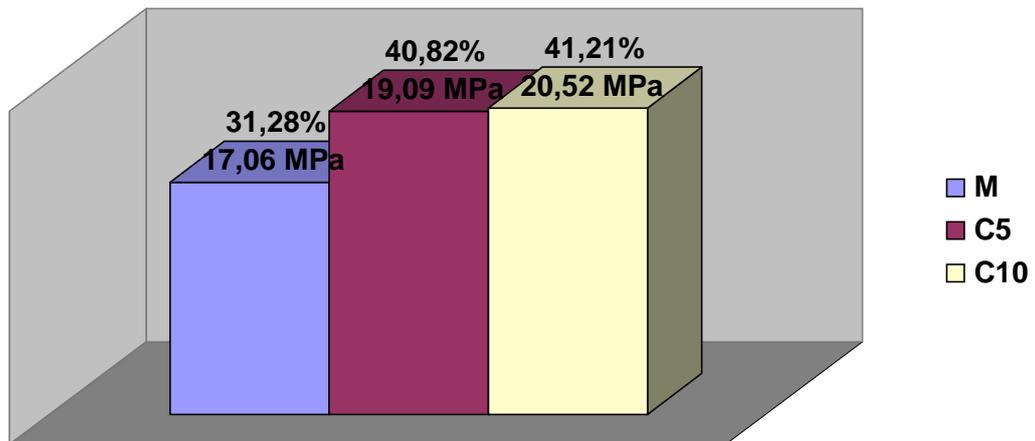
ΑΝΤΟΧΗ ΣΕ ΚΑΜΨΗ



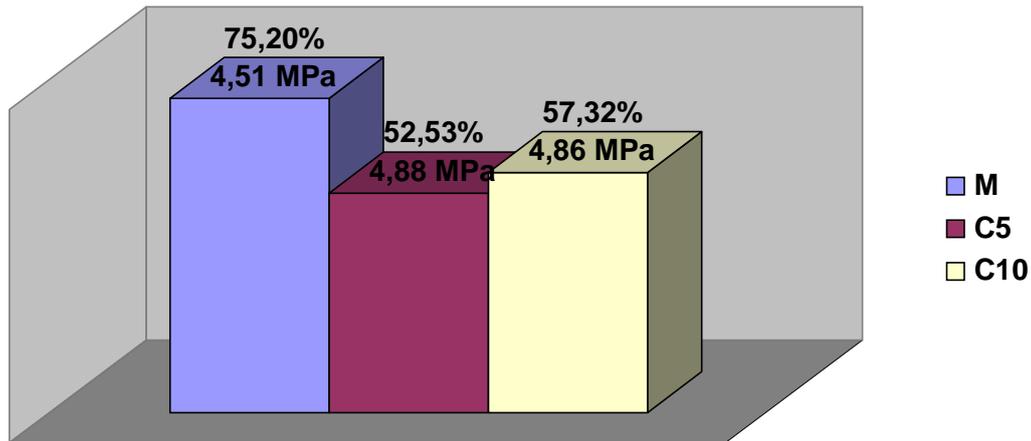
Διάγραμμα 2 Αντοχές των δοκιμίων M, C5, C10 σε κάμψη στους 20°C, 500°C και 800°C



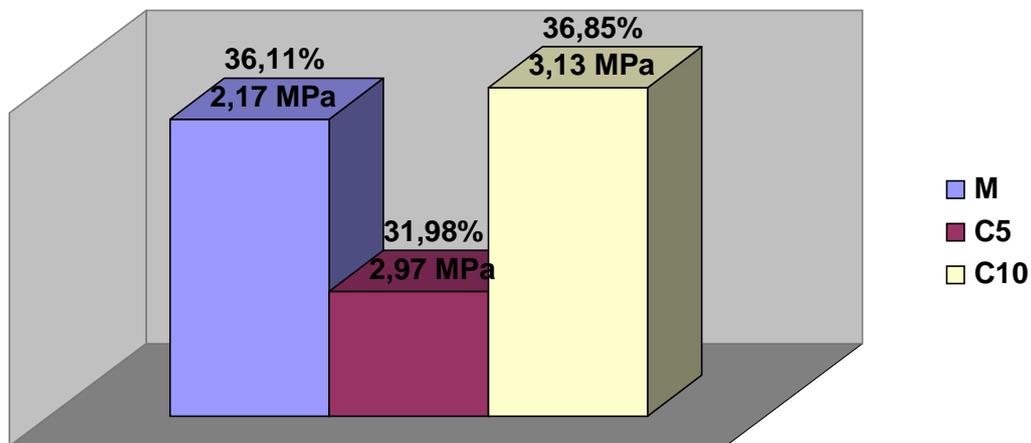
Διάγραμμα 3 Απομένουσα αντοχή % σε θλίψη στους 500°C. Σημειώνονται και οι απόλυτες τιμές σε MPa.



Διάγραμμα 4 Απομένουσα αντοχή % σε θλίψη στους 800°C. Σημειώνονται και οι απόλυτες τιμές σε MPa.



Διάγραμμα 5 Απομένουσα αντοχή % σε κάμψη στους 500°C. Σημειώνονται και οι απόλυτες τιμές σε MPa.



Διάγραμμα 6 Απομένουσα αντοχή % σε κάμψη στους 800°C. Σημειώνονται και οι απόλυτες τιμές σε MPa.

Από τα αποτελέσματα φαίνεται ότι υπάρχει μια μικρή μείωση της θλιπτικής αντοχής στις 28 μέρες στα κονιάματα που περιέχουν ξυλάνθρακα, σε φυσιολογικές συνθήκες περιβάλλοντος. Ωστόσο, φαίνεται ότι η παρουσία ξυλάνθρακα αυξάνει την αντοχή σε κάμψη σε όλο το εύρος των θερμοκρασιών. Αν και τα αποτελέσματα αυτά είναι παράδοξα, γιατί η σχέση της θλιπτικής και της καμπτικής αντοχής είναι ανάλογη, φαίνεται ότι η παρουσία του ξυλάνθρακα επηρεάζει θετικά την αντοχή σε κάμψη. Μία πιθανή εξήγηση είναι ίσως ότι επειδή η καμπτική αντοχή είναι πιο ευαίσθητη σε ανεπαρκή συντήρηση, σε σχέση με τη αντοχή σε θλίψη, ο ξυλάνθρακας με την ιδιότητα του να απορροφάει νερό, συντήρησε εσωτερικά τα δοκίμια [16]. Άλλη αιτία θα μπορούσε να θεωρηθεί η μείωση της κοκκομετρίας των αδρανών με τη προσθήκη του λεπτόκοκκου ξυλάνθρακα. Επίσης, έχει παρατηρηθεί ότι η αντικατάσταση τσιμέντου με τέφρα αυξάνει την εφελκυστική αντοχή [5].

Η επιτυχία της έρευνας αποτυπώνεται στα διαγράμματα 3 και 4. Στα διαγράμματα αυτά φαίνεται ξεκάθαρα ότι η απομένουσα αντοχή των δοκιμίων που περιέχουν ξυλάνθρακα σε θερμοκρασίες πυρκαγιάς (500°C και 800°C) είναι γενικά υψηλότερη από την αντοχή των μαρτύρων. Μία εξήγηση για το αποτέλεσμα αυτό φαίνεται ότι είναι οι αυξημένες θερμομονωτικές ιδιότητες που προσέδωσε ο ξυλάνθρακας στα δοκίμια. Επίσης, ο ξυλάνθρακας, ο οποίος κατά κύριο λόγο αποτελείται από άνθρακα, αρχίζει να καίγεται σε θερμοκρασίες άνω των 400°C, εφόσον υπάρχει επαρκής ποσότητα αέρα. Σε αυτή τη περίπτωση, ο ατμός ο οποίος έχει ήδη δημιουργηθεί στο κονίαμα αντιδρά με το πυρακτωμένο άνθρακα σε μία ενδόθερμη αντίδραση που παράγεται CO και υδρογόνο. Η ενδόθερμη αυτή

αντίδραση απορροφά μεγάλες ποσότητες θερμότητας που φαίνεται ότι μπορεί να προσδώσει στον ξυλάνθρακα ιδιότητες πυροπροστασίας [15].

Τέλος, η μείωση της αντοχής στα δοκίμια που περιείχαν ξυλάνθρακα, σε φυσιολογικές συνθήκες περιβάλλοντος, θα μπορούσε να ερμηνευθεί με την παραδοχή ότι η πρόσθεση του ξυλάνθρακα στο μίγμα αύξησε τον συνολικό παρασκευασμένο όγκο ή αλλιώς και εφ' όσον σε μεγαλύτερο όγκο είχαμε την ίδια ποσότητα τσιμέντου, στη μονάδα όγκου των δοκιμίων είχαμε λιγότερο τσιμέντο.

8 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

1. Σε απόλυτες τιμές τα δοκίμια που περιέχουν ξυλάνθρακα εμφανίζουν μεγαλύτερη αντοχή σε κάμψη.
2. Τα δοκίμια που περιέχουν 5% και 10% κ.β. τσιμέντου ξυλάνθρακα (C5) και (C10) παρουσιάζουν μεγαλύτερη απομένουσα αντοχή σε θλίψη στους 500°C σε σχέση με το μάρτυρα.
3. Στους 800°C η απομένουσα αντοχή σε θλίψη στα δοκίμια C5 και στα C10 είναι κατά 10% μεγαλύτερη σε σχέση με το μάρτυρα.
4. Στους 800°C η απομένουσα αντοχή σε κάμψη στα C5 είναι 5% μικρότερη σε σχέση με το μάρτυρα και στα C10 είναι σχεδόν όμοια με τον μάρτυρα.
5. Τα δοκίμια C5 παρουσιάζουν βελτιωμένες θερμομονωτικές ιδιότητες.
6. Τα θετικά αποτελέσματα των πειραμάτων, η ανάγκη για πυροπροστασία των κατασκευών καθώς και η ανάγκη προστασίας του περιβάλλοντος μπορούν να θεωρηθούν σημαντικοί λόγοι για την περεταίρω διερεύνηση της πρότασης.

Από τα αποτελέσματα και την ανάλυση τους φαίνεται ότι η έρευνα παρουσιάζει κάποιο σχετικό ενδιαφέρον. Η περεταίρω έρευνα του αντικειμένου, με σκοπό τη δημιουργία κάποιου βιομηχανικού προτύπου με αναβαθμισμένες ιδιότητες, θα μπορούσε να ωφελήσει το περιβάλλον την αντοχή των κατασκευών και την ασφάλεια των χρηστών.

Η βιόσφαιρα είναι το εξωτερικό περίβλημα του πλανήτη - περιλαμβάνει τον αέρα, το έδαφος, το οικολογικό σύστημα που ενσωματώνει όλους τους ζωντανούς οργανισμούς και τις μεταξύ τους σχέσεις, περιλαμβανόμενης της αλληλεπίδρασης τους με τα στοιχεία της λιθόσφαιρας (πετρώματα), της υδρόσφαιρας (νερό), και της ατμόσφαιρας (αέρας). Η βιόσφαιρα αποτελεί την αφετηρία και το τέρμα της ζωής στην οποία λαμβάνει χώρα μια νομοτελειακή και αέναη ανακυκλούμενη διαδικασία. Η βιόσφαιρα παρέχει τα απαραίτητα μέσα για την επιβίωση και οι έμβιοι οργανισμοί την ανατροφοδοτούν ακόμη και με το θάνατο τους. Ο τραυματισμός της βιόσφαιρας λειτουργεί ως αυτοάνοσο νόσημα. Ο άνθρωπος με την ιδιαίτερη ευφυΐα που τον διακρίνει από τους υπόλοιπους οργανισμούς της βιόσφαιρας διατάραξε τις σοφές ισορροπίες της φύσης με αποτέλεσμα τον τραυματισμό της. Ο περιορισμός της τραυματικής κατάχρησης της φύσης με πολιτικές αειφόρου ανάπτυξης κρίνεται απαραίτητος για την επιβίωση μας.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] D. Drysdale. An Introduction to Fire Dynamics New York: *Wiley Interscience*, 1985, pp. 134–140, A.E. Cote, ed.. Fire Protection Handbook 17th Edition. Quincy, MA: *National Fire Protection Association*, 1992. pp. 10–67.
- [2] University of Manchester.
<http://www.mace.manchester.ac.uk/project/research/structures/strucfire/CaseStudy/HistoricFires/BuildingFires/worldTradeCenter.htm>.
- [3] Paul Klieger and Joseph F. Lamond. Significance of Tests and Properties of Concrete and Concrete-Making Materials. *ASTM*, p.p. 282.
- [4] A.M. Neville. Properties of Concrete Fourth and Final Edition, Logman, pp.385-390.
- [5] P. Kumar Mehta, Paulo J. M. Monteiro. Σκυρόδεμα, μικροδομή ιδιότητες και υλικά. Εκδόσεις ΚΛΕΙΔΑΡΙΘΜΟΣ, σελ. 104, 179-180.
- [6] M.S. Abrams and A.H. Gustaferrero. Fire endurance of concrete slabs as influenced by thickness, aggregate type and moisture. *J. Portl. Cem. Assoc. Research and Development Laboratories* 10, No. 2, pp. 9-24 (May 1968).
- [7] Ανέστης Α. Φιλιππίδης. ΕΦΑΡΜΟΣΜΕΝΗ ΚΑΙ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΗ ΓΕΩΧΗΜΕΙΑ. ΑΡΙΣΤΟΤΕΛΕΙΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗΣ, ΤΜΗΜΑ ΓΕΩΛΟΓΙΑΣ - Τομέας Ορυκτολογίας – Πετρολογίας – Κοιτασματολογίας.
- [8] Thomas W. Eagar and Christopher Musso. *JOM*, 53 (12) (2001), pp. 8-11.
- [9] The New York Times. Tuesday, June 12, 2012.
- [9] http://www.unevoc.unesco.org/fileadmin/user_upload/docs/10CharcoalDust.pdf
- [10] K Y Chan¹, L Van Zwieten², A Downie^{3,4} and S Joseph⁴. Nitrogen in slow pyrolysis biochars.
(1) NSW Department of Primary Industries, Richmond, NSW 2753, Australia
(2) NSW Department of Primary Industries, Wollongbar, NSW 2477, Australia
(3,4) BEST Energies, Somersby, NSW 2250, Australia
(4) University of New South Wales, NSW 2052, Australia.
- [11] Σπύρος Δ. Σακελλαριάδης. ΠΑΡΑΔΟΣΕΙΣ ΤΟΥ ΜΑΘΗΜΑΤΟΣ ΤΗΣ ΕΔΑΦΟΛΟΓΙΑΣ. ΑΡΙΣΤΟΤΕΛΕΙΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗΣ, ΤΜΗΜΑ ΓΕΩΠΟΝΙΑΣ - ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΕΛΑΦΟΛΟΓΙΑΣ.
- [12] John T. O'Hagan. HighRise/Fire & Life Safety. *Fire Engineering*, 1977, pp. 23-28.
- [13] Εφημερίδα Το ΕΘΝΟΣ Τρίτη, 12/6/2012.
- [14] ΥΠΟΥΡΓΕΙΟ ΕΡΓΑΣΙΑΣ ΚΑΙ ΚΟΙΝΩΝΙΚΩΝ ΑΣΦΑΛΙΣΕΩΝ ΓΕΝΙΚΗ ΔΙΕΥΘΥΝΣΗ ΣΥΝΘΗΚΩΝ ΚΑΙ ΥΓΙΕΙΝΗΣ ΤΗΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ.
- [15] www.wikipedia.org.
- [16] B.W. Shacklock and P.W. Keene. Comparison of the compressive and flexural strengths of concrete with and without entrained air. *Civil Engineering (London)*, 54, pp. 77-80 (Jan. 1959).

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑΤΑ

Πίνακας 2. Αντοχή των δοκιμίων Μ (Μάρτυρες), σε κάμψη και σε θλίψη στους 20°C

Αντοχή των δοκιμίων M στους 20°C			
Κάμψη			Θλίψη
	KN	MPa	MPa
1	2,56	6,00	52,33
2			56,75
M.O.	2,56	6,00	54,54

Πίνακας 3. Αντοχή των δοκιμίων C5 (μίγμα με 5% κ.β. τσιμέντου ξυλάνθρακα), σε κάμψη και σε θλίψη στους 20°C

Αντοχή των δοκιμίων C5 στους 20°C			
Κάμψη			Θλίψη
	KN	MPa	MPa
1	3,96	9,28	46,75
2			
M.O.	3,96	9,28	46,75

Πίνακας 4. Αντοχή των δοκιμίων C10 (μίγμα με 10% κ.β. τσιμέντου ξυλάνθρακα), σε κάμψη και σε θλίψη στους 20°C

Αντοχή των δοκιμίων C10 στους 20°C			
Κάμψη			Θλίψη
	KN	MPa	MPa
1	3,62	8,48	49,79
2			
M.O.	3,62	8,48	49,79

Πίνακας 5. Αντοχή των δοκιμίων Μ (Μάρτυρες), σε κάμψη και σε θλίψη στους 500°C

Αντοχή των δοκιμίων M (Μάρτυρες) στους 500°C					
Κάμψη		Απομένουσα		Θλίψη	Απομένουσα
	KN	MPa	%	MPa	%
1	1,96	4,59		46,04	
2	1,89	4,43		45,71	
M.O.	1,93	4,51	75,20	45,88	84,11

Πίνακας 6. Αντοχή δοκιμίων C5 (μίγμα με 5% κ.β. τσιμέντου ξυλάνθρακα), σε κάμψη και σε θλίψη στους 500°C

Αντοχή των δοκιμίων C5 στους 500°C					
Κάμψη				Θλίψη	
	KN	MPa		MPa	
1	1,96	4,59		39,13	
2	2,20	5,16		40,38	
M.O.	2,08	4,88	52,53	39,76	85,04

Πίνακας 7. Αντοχή δοκιμίων C10 (μίγμα με 10% κ.β. τσιμέντου ξυλάνθρακα), σε κάμψη και σε θλίψη στους 500°C

Αντοχή των δοκιμίων C10 στους 500°C					
Κάμψη				Θλίψη	
	KN	MPa		MPa	
1	2,05	4,80		46,67	
2	2,10	4,92		46,75	
M.O.	2,08	4,86	57,32	46,71	93,81

Πίνακας 8. Αντοχή των δοκιμίων M (Μάρτυρες), σε κάμψη και σε θλίψη στους 800°C

Αντοχή των δοκιμίων M (Μάρτυρες) στους 800°C					
Κάμψη			Απομένουσα	Θλίψη	Απομένουσα
	KN	MPa	%	MPa	%
1	0,99	2,31		18,33	
2	0,86	2,02		15,79	
M.O.	0,92	2,17	36,11	17,06	31,28

Πίνακας 9. Αντοχή δοκιμίων C5 (μίγμα με 5% κ.β. τσιμέντου ξυλάνθρακα), σε κάμψη και σε θλίψη στους 800°C

Αντοχή των δοκιμίων C5 στους 800°C					
Κάμψη				Θλίψη	
	KN	MPa		MPa	
1	1,33	3,12		19,29	
2	1,20	2,81		18,88	
M.O.	1,27	2,97	31,98	19,09	40,82

Πίνακας 10. Αντοχή δοκιμίων C10 (μίγμα με 10% κ.β. τσιμέντου ξυλάνθρακα), σε κάμψη και σε θλίψη στους 800°C

Αντοχή των δοκιμίων C10 στους 800°C					
Κάμψη				Θλίψη	
	KN	MPa		MPa	
1	1,35	3,17		21,08	
2	1,32	3,09		19,96	
M.O.	1,33	3,13	36,85	20,52	41,21

Μέθοδοι εκτίμησης των Περιβαλλοντικών επιπτώσεων που μπορεί να προκύψουν από τη διάθεση και αξιοποίηση βιομηχανικών παραπροϊόντων

Β. Τσιρίδης¹, Ε. Νταρακάς¹, Μ. Πεταλά¹ και Α. Κούγκολος²

¹Τομέας Υδραυλικής και Τεχνικής Περιβάλλοντος, Τμήμα Πολιτικών Μηχανικών, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, 54124 Θεσσαλονίκη

²Τμήμα Μηχανικών Χωροταξίας, Πολεοδομίας και Περιφερειακής Ανάπτυξης, Πανεπιστήμιο Θεσσαλίας, Πεδίον Άρεως, 38334 Βόλος

Λέξεις κλειδιά: δοκιμές έκπλυσης, ιπτάμενη τέφρα, οικοτοξικότητα, REACH.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ: Το σημαντικότερο περιβαλλοντικό πρόβλημα που μπορεί να προκύψει από τη διάθεση και αξιοποίηση των στερεών βιομηχανικών παραπροϊόντων (ιπτάμενη τέφρα, σκωρία, ιλύς κλπ.) είναι η αποδέσμευση διαφόρων συστατικών κατά την επαφή τους με το νερό. Έτσι, οι τεχνικές που χρησιμοποιούνται συνήθως για την εκτίμηση των περιβαλλοντικών επιπτώσεων περιλαμβάνουν την εφαρμογή δοκιμών έκπλυσης. Στην παρούσα εργασία παρουσιάζονται οι τεχνικές που εφαρμόζονται για τη διερεύνηση των περιβαλλοντικών επιπτώσεων που μπορεί να προκύψουν από τη διάθεση και αξιοποίηση των στερεών βιομηχανικών παραπροϊόντων. Προτείνεται συνδυασμός τεχνικών στα πλαίσια των περιβαλλοντικών απαιτήσεων της Ευρωπαϊκής νομοθεσίας, καθώς και των απαιτήσεων του κανονισμού REACH.

Methods for estimation of the environmental impacts from disposal and utilization of industrial by-products

V. Tsiroidis¹, E. Darakas¹, M. Petala¹ and A. Kungolos²

¹Division of Hydraulics and Environmental Engineering, Department of Civil Engineering, Aristotle University of Thessaloniki, 54124 Thessaloniki, Greece

²Department of Planning and Regional Development, University of Thessaly, Pedion Areos, 38334 Volos, Greece

Key words: leaching tests; fly ash; ecotoxicity; REACH.

ABSTRACT: The release of various compounds from solid to liquid phase, when solid industrial by-products (such as fly ash, slag, sludge etc.) come into contact with water is of major environmental concern, arising during their disposal or utilization. Thus, the testing approaches for the evaluation of the environmental impact include the application of various leaching tests. The techniques that can be used for the evaluation of the environmental impacts resulting from disposal or utilization of industrial by-products are presented in this study. An application of various techniques is suggested under the framework of the environmental legislation of the European Union, as well as under the requirements of REACH regulation.

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η εκτίμηση των περιβαλλοντικών επιπτώσεων που μπορεί να προκύψουν από τη διάθεση και αξιοποίηση των στερεών αποβλήτων αποτελεί μια δύσκολη και πολύπλοκη διαδικασία (Twardowska and Szczepanska, 2002). Η βασικότερη δυσκολία στην προσέγγιση του συγκεκριμένου θέματος είναι το γεγονός ότι ο προσδιορισμός της σύστασης των στερεών αποβλήτων είναι συχνά δύσκολος και δεν επαρκεί για την εκτίμηση της επικινδυνότητάς της. Κατά την επαφή των στερεών αποβλήτων με το νερό μπορεί διάφορα συστατικά να μεταφερθούν στην υγρή φάση. Η μεταφορά των συστατικών περιλαμβάνει μια σειρά μηχανισμών, η δράση των οποίων εξαρτάται από διάφορους παράγοντες, όπως είναι το pH, η φάση στην οποία είναι δεσμευμένα τα συστατικά στην ιπτάμενη τέφρα, οι διεργασίες προσρόφησης/ εκρόφησης, η διαλυτότητα των συστατικών, καθώς και η παρουσία φυσικής οργανικής ύλης (Jegadeesan et al., 2008). Για το λόγο αυτό και η εκτίμηση των περιβαλλοντικών επιπτώσεων που μπορεί να προκύψουν από τη διάθεση και αξιοποίηση των στερεών αποβλήτων περιλαμβάνει την εφαρμογή διαφόρων δοκιμών έκπλυσης (van der Sloot et al., 1996). Οι δοκιμές έκπλυσης βρίσκουν όλο και περισσότερες εφαρμογές σε διάφορα πεδία, όπως η επεξεργασία και διάθεση των στερεών αποβλήτων, η καύση στερεών αποβλήτων και απορριμμάτων, η καύση στερεών καυσίμων, η αποκατάσταση ρυπασμένων εδαφών, η ανακύκλωση στερεών αποβλήτων κ.ά.. Διακρίνονται σε διάφορες κατηγορίες, οι οποίες περιλαμβάνουν στατικές και δυναμικές δοκιμές έκπλυσης, καθώς και δοκιμές έκπλυσης σε όξινες συνθήκες (Kosson et al., 2002). Στόχος των δοκιμών αυτών είναι η εκτίμηση της αποδέσμευσης των συστατικών από τα στερεά απόβλητα, προσομοιώνοντας διάφορες συνθήκες έκπλυσης.

Οι βασικές παράμετροι που εξετάζονται κατά τον προσδιορισμό της αποδέσμευσης των συστατικών από τα στερεά απόβλητα περιλαμβάνουν συνήθως το pH του υγρού μέσου έκπλυσης, την αναλογία υγρού/στερεού (L/S) και τη διαλυτότητα των συστατικών μέσω διαδοχικών σταδίων έκπλυσης. Επιπλέον, η μεταφορά των συστατικών στο περιβάλλον μελετάται με την εφαρμογή δοκιμών πεδίου ή την εφαρμογή διαφόρων μοντέλων που προσομοιώνουν συγκεκριμένες συνθήκες διαχείρισης ενός αποβλήτου (Kosson et al., 2002). Η εφαρμογή των δοκιμών πεδίου αποδίδει τη μεταφορά των ρύπων στο περιβάλλον κάτω από πραγματικές συνθήκες έκθεσης του αποβλήτου. Ωστόσο η μέθοδος είναι αρκετά πολύπλοκη και απαιτεί από μερικά χρόνια έως και μία δεκαετία για να προκύψουν σαφή συμπεράσματα σχετικά με την αποδέσμευση των ρύπων. Γι' αυτό και η μέθοδος της δοκιμής πεδίου εφαρμόζεται για την εκτίμηση του βαθμού στον οποίο τα αποτελέσματα της μεθόδου συμφωνούν με τις εργαστηριακές δοκιμές ή για την παρακολούθηση της ρύπανσης κατά τη διάθεση των στερεών αποβλήτων (Twardowska and Szczepanska, 2002).

Οι εργαστηριακές δοκιμές έκπλυσης ποικίλουν και εφαρμόζονται ανάλογα με το ισχύον νομικό πλαίσιο, τη φύση των στερεών δειγμάτων και το πεδίο έρευνας. Στην Ευρωπαϊκή Ένωση, για το χαρακτηρισμό των στερεών αποβλήτων, έχει εκδοθεί η απόφαση 2000/532/EK, με την οποία θεσπίζεται κατάλογος στερεών αποβλήτων, ενώ σαφή όρια χαρακτηρισμού των στερεών αποβλήτων καθορίζονται με την απόφαση 2003/33/EK. Σύμφωνα με την απόφαση 2003/33/EK, ο χαρακτηρισμός των στερεών αποβλήτων γίνεται με βάση τη διεξαγωγή συγκεκριμένων μεθόδων έκπλυσης. Τα υγρά έκπλυσης των στερεών αποβλήτων λαμβάνονται κατά την εφαρμογή της δοκιμής έκπλυσης ενός σταδίου EN 12457-2, για αναλογία υγρού στερεού L/S= 10 L/kg (CEN, 2002), της δοκιμής δύο σταδίων EN 12457-3, για αναλογία L/S= 2 και αθροιστική αναλογία L/S= 10 L/kg (CEN, 2002b), καθώς και της δοκιμής διήθησης EN 14405, η οποία βασίζεται στην Ολλανδική μέθοδο έκπλυσης NEN 7343 (NEN 7343, 1995, Hage and Mulder, 2004).

Οι περιβαλλοντικές επιπτώσεις από τη διάθεση των στερεών αποβλήτων εκτιμώνται επιπλέον με την ταυτόχρονη εφαρμογή δοκιμών τοξικότητας με οργανισμούς που ανήκουν σε διάφορα επίπεδα της τροφικής αλυσίδας, για παράδειγμα σε βακτήρια, μικροφύκη και καρκινοειδή

(Wilke et al., 2008). Τα υγρά έκπλυσης των στερεών αποβλήτων αποτελούν ένα πολύπλοκο μίγμα αναρίθμητων συστατικών. Η τοξικότητά τους εξαρτάται από τη βιοδιαθεσιμότητα των συστατικών και το είδος του ζωντανού οργανισμού που προσβάλλουν (Tsiridis et al., 2006). Έτσι, την τελευταία δεκαετία, το ενδιαφέρον των ερευνητών αλλά και των νομοθετών κατευθύνθηκε στην αναζήτηση και θέσπιση μιας πρότυπης μεθοδολογίας για τον προσδιορισμό της τοξικότητας των στερεών αποβλήτων με την εφαρμογή οικοτοξικολογικών αναλύσεων (CEN, 2005, Wilke et al., 2008).

Στην εργασία αυτή παρουσιάζονται τα βασικά χαρακτηριστικά των μεθόδων εκτίμησης των περιβαλλοντικών επιπτώσεων που μπορεί να προκύψουν από τη διάθεση και αξιοποίηση στερεών βιομηχανικών παραπροϊόντων, όπως σκωρίες, τέφρες, ιλύες, συμπαγή στερεά απόβλητα, κλπ. Επίσης, παρουσιάζονται οι πρακτικές χαρακτηρισμού των στερεών αποβλήτων, οι βασικές αρχές των δοκιμών έκπλυσης, η εκτίμηση της ποιότητας των υγρών έκπλυσης και οι στρατηγικές ελέγχου ποιότητας με βάση τις οικοτοξικολογικές αναλύσεις.

2. ΔΟΚΙΜΕΣ ΕΚΠΛΥΣΗΣ

Η έκπλυση των στερεών δειγμάτων, όπως ιπτάμενες τέφρες, σκωρίες, ιλύες, περιλαμβάνει την εφαρμογή των στατικών δοκιμών EN 12457-2 (CEN, 2002), EN 12457-3 (CEN, 2002b), TCLP (US EPA, 1992), τη δοκιμή διαθεσιμότητας NEN 7341 (NEN 7341, 1995) και την εφαρμογή της δυναμικής δοκιμής NEN 7343 (NEN 7343 1995). Στον Πίνακα 1 συνοψίζονται τα βασικά χαρακτηριστικά των δοκιμών έκπλυσης που συνήθως εφαρμόζονται σε δείγματα τέφρας, ιλύος και λεπτόκοκκων στερεών αποβλήτων.

Πίνακας 1. Βασικά χαρακτηριστικά των δοκιμών έκπλυσης που συνήθως εφαρμόζονται.

	Μέθοδος				
	EN 12457-2	EN 12457-3	TCLP	NEN 7341	NEN 7343
Μάζα δείγματος (g)	100	100	40	6	500
Υγρό μέσο έκπλυσης	Απιονισμένο νερό	Απιονισμένο νερό	Διάλυμα οξικού οξέος (pH 2.88)	Απιονισμένο νερό, συνεχείς ρύθμιση σε pH 7 και 4 με HNO ₃	Απιονισμένο νερό σε pH ~5 με HNO ₃
Αριθμός σταδίων	1	2	1	7	2
Αναλογία υγρού/στερεού ανά στάδιο (L/S, L/kg)	10	2 και 8	20	50	Μεταβαλλόμενη κατά τη διάρκεια της δοκιμής (0.1, 0.2, 0.5, 1, 2, 5 και 10)
Συνολική αναλογία υγρού/στερεού (L/S, L/kg)	10	10	20	100	10
Χρόνος επαφής ανά στάδιο	24 h	6 και 18 h	18 h	3 h	Μεταβαλλόμενος κατά τη διάρκεια της δοκιμής, συνολικά ~21 ημέρες
Ανανέωση του υγρού μέσου έκπλυσης	Όχι	Ναι	Όχι	Ναι	Ναι
Τρόπος ανάμιξης	Περιστροφική 10 rpm	Περιστροφική 10 rpm	Περιστροφική 30 rpm	Με μαγνητικό αναδευτήρα	Συνεχόμενη ανοδική ροή ~10 mL/h

Στις δοκιμές EN 12457 και στη δυναμική δοκιμή το pH του υγρού έκπλυσης ελέγχεται από το στερεό δείγμα, χωρίς την προσθήκη οξέος ή βάσεως κατά την διάρκεια της έκπλυσης. Στη δοκιμή TCLP χρησιμοποιείται ως υγρό μέσο έκπλυσης διάλυμα οξικού οξέος σε pH 2.88, ενώ στη δοκιμή διαθεσιμότητας το pH του υγρού έκπλυσης ρυθμίζεται κατά τη διάρκεια της δοκιμής στο 7 ± 0.5 (πρώτο στάδιο) και στο 4 ± 0.5 (δεύτερο στάδιο), με την προσθήκη διαλύματος νιτρικού οξέος.

Το βασικότερο κριτήριο για την επιλογή των δοκιμών είναι το γεγονός ότι οι στατικές δοκιμές EN 12457-2, EN 12457-3 και η δυναμική δοκιμή NEN 7343 (πρώτο κλάσμα έκπλυσης αναλογίας L/S= 0.1 L/kg) χρησιμοποιούνται στην απόφαση 2003/33/EK (ΕΚ, 2002) για το χαρακτηρισμό των στερεών αποβλήτων, ενώ η δοκιμή TCLP χρησιμοποιείται από την Υπηρεσία Προστασίας Περιβάλλοντος της Αμερικής για το χαρακτηρισμό των τοξικών αποβλήτων (US EPA, 2003). Επίσης, οι συγκεκριμένες δοκιμές, μαζί με τη δοκιμή NEN 7341 που χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό της μέγιστης διαθεσιμότητας για έκπλυση των συστατικών, αποτελούν τις πιο διαδεδομένες δοκιμές που εφαρμόζονται για τη μελέτη της αποδέσμευσης των συστατικών από τα στερεά απόβλητα.

Δοκιμή έκπλυσης για συμπαγή υλικά NEN 7345

Η δοκιμή έκπλυσης για συμπαγή υλικά NEN 7345 βρίσκει εφαρμογή στην περίπτωση αξιοποίησης των βιομηχανικών παραπροϊόντων στη δόμηση και στην κατασκευή δομικών υλικών (όπως πλακάκια, τούβλα), καθώς επίσης και στη μελέτη της συμπεριφοράς στερεών αποβλήτων που έχουν υποστεί σταθεροποίηση/στερεοποίηση (Kosson et al., 2002). Σκοπός της δοκιμής είναι να προσομοιώσει την έκπλυση συμπαγών υλικών σε αερόβιες συνθήκες, σε συνάρτηση με το χρόνο. Ως υγρό μέσο έκπλυσης χρησιμοποιείται απιονισμένο νερό το οποίο ανανεώνεται σε χρονικά διαστήματα 0.25, 1, 2.25, 4, 9, 16, 36 και 64 ημερών από την έναρξη της δοκιμής. Με τον τρόπο αυτό προκύπτουν 8 κλάσματα έκπλυσης για τα οποία προσδιορίζεται η αποδέσμευση των συστατικών σε mg/m^2 επιφάνειας υλικού (NEN 7345, 1995). Η δοκιμή είναι σχεδιασμένη για τον προσδιορισμό της αποδέσμευσης συστατικών από συμπαγή υλικά, όπου ο βασικότερος μηχανισμός ελέγχου της αποδέσμευσης είναι η διάχυση. Η διάκριση αυτή είναι πολύ σημαντική, καθώς η περιορισμένη μεταφορά των συστατικών από την κύρια μάζα ενός συμπαγούς υλικού στο υγρό έκπλυσης, δίνει πολύ χαμηλότερες τιμές αποδέσμευσης σε σχέση με την εφαρμογή μιας δοκιμής έκπλυσης του ίδιου υλικού μετά από τον τεμαχισμό του σε λεπτόκοκα σωματίδια. Βέβαια, τα παραπάνω ισχύουν για όσο διάστημα το υλικό παραμένει στη συμπαγή του κατάσταση (van der Sloot et al., 2001). Έτσι, για έναν πιο ολοκληρωμένο έλεγχο των περιβαλλοντικών επιπτώσεων που μπορεί να προκύψουν από την επαναχρησιμοποίηση ή την απόθεση των βιομηχανικών παραπροϊόντων (με τη μορφή συμπαγών υλικών) η συγκεκριμένη δοκιμή θα πρέπει να συνοδεύεται κι από δοκιμές για κοκκώδη στερεά, όπως για παράδειγμα τη δοκιμή δύο σταδίων EN 12357-3 και τη δοκιμή διαθεσιμότητας NEN 7341.

3. ΟΙΚΟΤΟΞΙΚΟΤΗΤΑ ΣΤΕΡΕΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ

Παρά το γεγονός ότι σύμφωνα με την κατευθυντήρια οδηγία της Ευρωπαϊκής Ένωσης 1991/689/EK και την οδηγία πλαίσιο 2008/98/EC (EEC, 2008) θα πρέπει να γίνεται ο προσδιορισμός των οικοτοξικολογικών ιδιοτήτων των στερεών αποβλήτων (ιδιότητα H14), δεν υπάρχουν σαφείς οδηγίες για τις βιοδοκιμές που θα πρέπει να χρησιμοποιηθούν (Rombke et al., 2009). Στο πρότυπο EN 14735 (CEN, 2005) όπου περιγράφεται η διαδικασία προετοιμασίας των στερεών αποβλήτων για τη μέτρηση των οικοτοξικολογικών ιδιοτήτων, προτείνονται διάφοροι οργανισμοί για τις οικοτοξικολογικές αναλύσεις. Με βάση το συγκεκριμένο πρότυπο, η Υπηρεσία Περιβάλλοντος της Γερμανίας διοργάνωσε μια διεργαστηριακή δοκιμή με τη συμμετοχή 16 εργαστηρίων. Οι βασικότερες δοκιμές τοξικότητας που χρησιμοποιήθηκαν περιελάμβαναν τρεις κατηγορίες υδρόβιων οργανισμών (μικροφύκη, *D. magna* και *V. fischeri*) και δύο κατηγορίες οργανισμών του εδάφους (σκουλήκια και τα φυτά βρώμη και ελαιοκράμβη).

Γενικά, οι οργανισμοί που έχουν χρησιμοποιηθεί για τη μέτρηση της τοξικότητας των στερεών αποβλήτων περιλαμβάνουν τα βακτήρια *V. fischeri* τα μικροφύκη *P. subcapitata* και το καρκινοειδές *D. magna* (Lara et al., 2007, Quilici et al., 2004, Rombke et al., 2009b, Stiernstrom et al., 2010). Επίσης, οι Wilke et al. (2008) επισημαίνουν ότι η μελέτη της τοξικότητας των στερεών αποβλήτων θα πρέπει να επικεντρώνεται σε δοκιμές στερεής φάσης (π.χ. φυτά, μικροοργανισμούς του εδάφους, σκουλήκια). Οι δοκιμές τοξικότητας στερεής φάσης έχουν χρησιμοποιηθεί σε αρκετές μελέτες οι οποίες επικεντρώθηκαν στον προσδιορισμό της ιδιότητας H14 που αναφέρεται στην οδηγία 1991/689/EK (Ferrari et al., 1999; Pandard et al., 2006; Rombke et al., 2009b).

Οι Ferard and Ferrari (2005) προτείνουν τα παρακάτω κριτήρια επιλογής των βέλτιστων βιοδοκιμών για τη μέτρηση της τοξικότητας των στερεών αποβλήτων:

- Χαμηλό κόστος.
- Οι οργανισμοί που θα χρησιμοποιηθούν να μην ανήκουν σε ίδια επίπεδα της τροφικής αλυσίδας.
- Να καλύπτουν κατά το δυνατό περισσότερα επίπεδα της τροφικής αλυσίδας, καθώς και να μελετούν διάφορες επιδράσεις (π.χ. θνησιμότητα, αναστολή ανάπτυξης και αναπνοής).
- Να έχουν υψηλή ευαισθησία.
- Να έχουν πρότυπη μέθοδο μέτρησης.
- Να είναι σχετικά γρήγορες, απλές και να δίνουν αξιόπιστα αποτελέσματα.
- Να έχουν οικολογική σπουδαιότητα (π.χ. να σχετίζονται με τις πραγματικές συνθήκες έκθεσης).
- Να μην περιλαμβάνουν σπονδυλωτούς οργανισμούς.

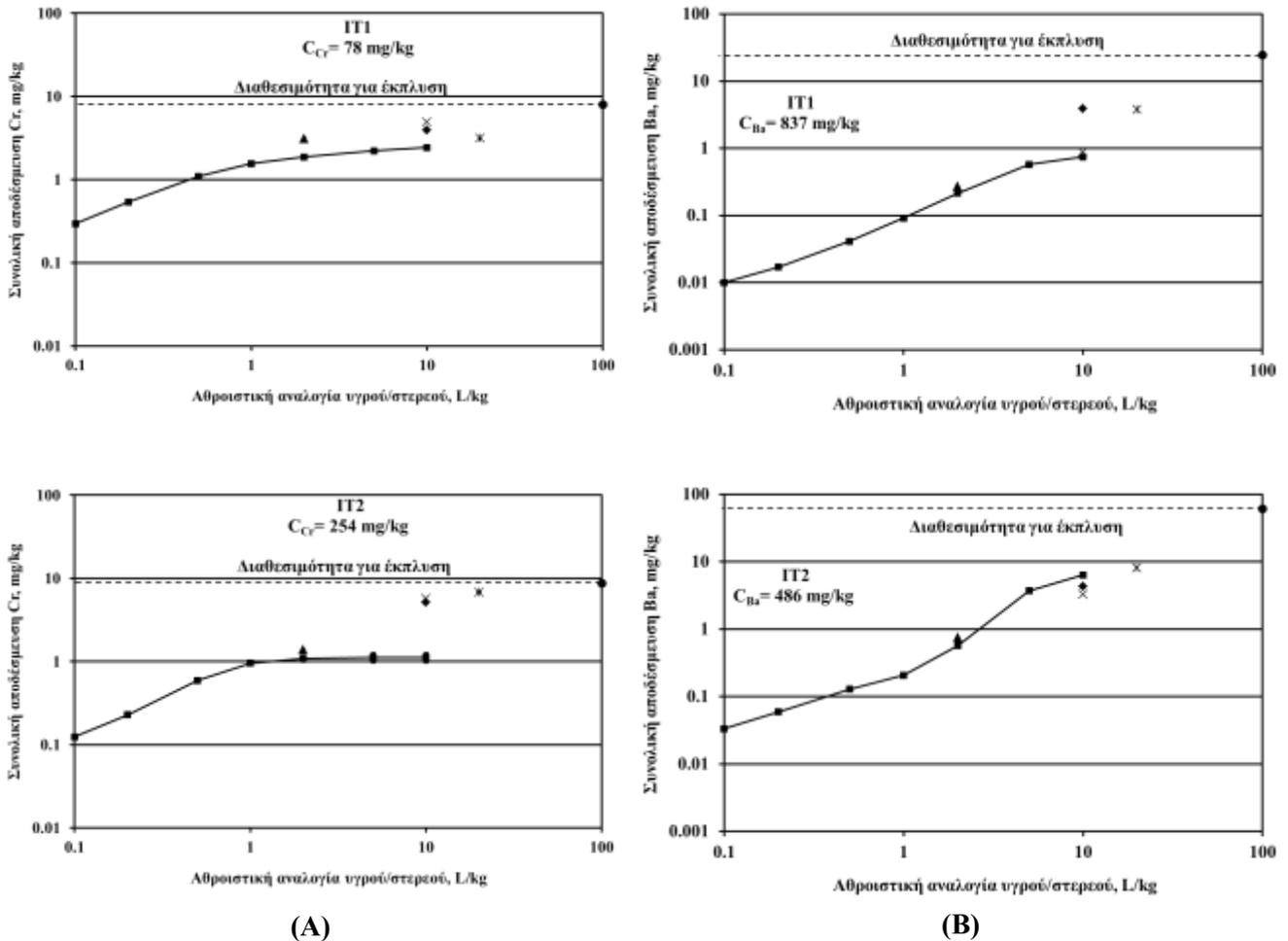
4. ΕΦΑΡΜΟΓΗ ΤΩΝ ΔΟΚΙΜΩΝ ΕΚΠΛΥΣΗΣ ΚΑΙ ΟΙΚΟΤΟΞΙΚΟΤΗΤΑΣ – ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΤΩΝ ΔΟΚΙΜΩΝ

Βασικός σκοπός της σύγκρισης των διάφορων δοκιμών έκπλυσης είναι η διερεύνηση του βαθμού στον οποίο παράγοντες όπως το pH, η αναλογία υγρού στερεού L/S, καθώς και τα στάδια έκπλυσης επηρεάζουν την αποδέσμευση των συστατικών από τα στερεά δείγματα. Τα αποτελέσματα που προκύπτουν από την εφαρμογή των δοκιμών έκπλυσης μπορούν να εκφραστούν ως συγκέντρωση ενός συστατικού στο υγρό έκπλυσης, σε mg/L ή ως αποδέσμευση του συστατικού, σε mg/kg. Για τη σύγκριση των διαφορετικών δοκιμών έκπλυσης όπου χρησιμοποιούνται διαφορετικές αναλογίες L/S (για τις στατικές δοκιμές έκπλυσης συνήθως κυμαίνονται από 2 έως 100 L/kg), οι συγκεντρώσεις των συστατικών που ανιχνεύονται στα υγρά έκπλυσης εκφράζονται ως μάζα συστατικού ανά μονάδα μάζας στερεού δείγματος (mg/kg). Στο Σχήμα 1 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των διαφόρων δοκιμών έκπλυσης που εφαρμόστηκαν σε δύο δείγματα ιπτάμενης τέφρας που προέκυψαν από την καύση υπο-βιτουμινικού άνθρακα (IT1) και λιγνίτη (IT2). Η αποδέσμευση Cr στις δοκιμές EN 12457-2 και 12457-3 για αθροιστική αναλογία L/S= 10 L/kg παρουσιάζει σχετικά μικρές διαφορές, ενώ στη δοκιμή διήθησης NEN 7343 η αποδέσμευση του Cr είναι μικρότερη για τα δύο δείγματα. Επίσης, η δοκιμή διήθησης δείχνει ότι το μεγαλύτερο μέρος του χρωμίου που είναι διαθέσιμο για έκπλυση αποδεσμεύεται στα αρχικά στάδια της δοκιμής, για αθροιστική αναλογία L/S έως 1 L/kg. Αντίθετα, το Ba φαίνεται να αποδεσμεύεται καθ' όλα τα στάδια της δοκιμής διήθησης, γεγονός που οδηγεί στο συμπέρασμα ότι η αποδέσμευση του Ba από τα δείγματα ελέγχεται από μηχανισμούς διαλυτότητας.

Η αποδέσμευση του Ba από τα δείγματα IT1 και IT2 για αναλογία L/S= 2 L/kg της δοκιμής EN 12457-3 ήταν παρόμοια με την αποδέσμευση που προέκυψε κατά την εφαρμογή της δοκιμής NEN 7343 για την ίδια αθροιστική αναλογία L/S= 2 L/kg. Μικρή διαφορά στην αποδέσμευση Ba μεταξύ της δοκιμής EN 12457-3 και της δοκιμής NEN 7343 παρατηρήθηκε και για αθροιστική αναλογία L/S= 10 L/kg. Επίσης, η αποδέσμευση του Ba από τα δύο δείγματα IT1 και IT2 κατά την εφαρμογή της δοκιμής TCLP παρουσίασε σχετικά μικρές διαφορές από την αποδέσμευση που παρατηρήθηκε στη δοκιμή EN 12457-2. Το γεγονός αυτό οδηγεί στο συμπέρασμα ότι μέρος του Ba περιέχεται στην ιπτάμενη τέφρα σε φάση που

είναι άμεσα διαλυτή, ανεξάρτητα από το pH του υγρού που έρχεται σε επαφή με το στερεό δείγμα.

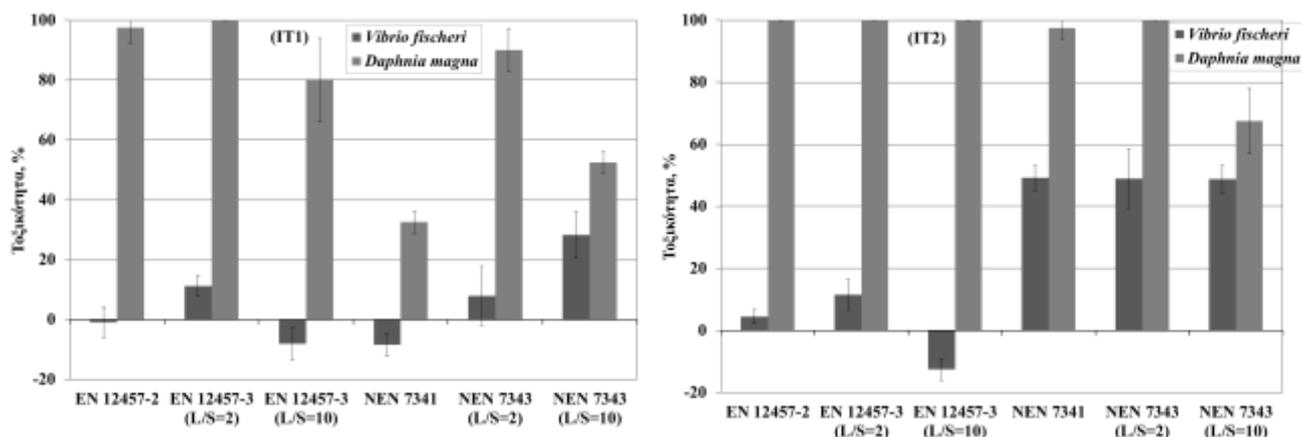
■ NEN 7343 ◆EN 12457-2 ▲EN 12457-3 (L/S= 2 L/kg)
 ×EN12457-3 (L/S= 10 L/kg) ✕TCLP ●NEN 7341



Σχήμα 1. Αποδέσμευση Cr (A) και Ba (B) από δύο δείγματα (IT1 και IT2) ιπτάμενης τέφρας ανάλογα με τη δοκιμή έκπλυσης που εφαρμόστηκε ($C_{Cr, Ba}$: η συγκέντρωση Cr και Ba στα στερεά δείγματα).

Στο Σχήμα 2 παρουσιάζεται η τοξικότητα των υγρών έκπλυσης των δύο δειγμάτων ιπτάμενης τέφρας στο φωτοβακτήριο *V. fischeri* και στο καρκινοειδές *D. magna*. Όπως αναφέρθηκε παραπάνω, με την αναγωγή της συγκέντρωσης ενός συστατικού από mg/L σε mg/kg, είναι δυνατή η σύγκριση της αποδέσμευσης του συστατικού που προκύπτει από την εφαρμογή διαφόρων δοκιμών έκπλυσης όπου χρησιμοποιούνται διαφορετικές αναλογίες υγρού/στερεού (L/S). Ωστόσο, μια αντίστοιχη αναγωγή για την τοξικότητα των δειγμάτων, έτσι ώστε να είναι δυνατή η σύγκριση της τοξικότητας μεταξύ διαφορετικών δοκιμών έκπλυσης, έχει σημαντικούς περιορισμούς. Η τοξικότητα του υγρού έκπλυσης που προκύπτει από την εφαρμογή μιας δοκιμής έκπλυσης εξαρτάται κυρίως από τη συγκέντρωση των ρύπων. Έτσι, όταν εφαρμόζονται χαμηλές αναλογίες υγρού/στερεού (L/S) συνήθως παρατηρούνται υψηλές τιμές τοξικότητας. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι η συγκέντρωση των ρύπων στο υγρό έκπλυσης είναι σχετικά υψηλές, κυρίως όταν δεν υπάρχει σημαντικός περιορισμός στη διαλυτότητά τους. Επίσης, όταν εφαρμόζονται διαδοχικά στάδια έκπλυσης η αποδέσμευση των συστατικών (mg συστατικού/kg στερεού δείγματος) υπολογίζεται αθροιστικά για κάθε στάδιο. Αυτό δεν μπορεί να εφαρμοσθεί για την τοξικότητα των υγρών έκπλυσης του κάθε σταδίου, καθώς η τοξικότητα εξαρτάται από τη συγκέντρωση των συστατικών και όχι από τη

συνολική αποδέσμευσή τους. Έτσι, η επιλογή της μεθόδου έκπλυσης καθορίζει ως έναν μεγάλο βαθμό και την τοξικότητα των υγρών έκπλυσης που θα προκύψουν.



Σχήμα 2. Τοξικότητα των υγρών έκπλυσης δύο δειγμάτων ιπτάμενης τέφρας στο φωτοβακτήριο *V. fischeri* και στο καρκινοειδές *D. magna*.

Έτσι, όπως φαίνεται και στο Σχήμα 2, η δοκιμή διαθεσιμότητας NEN 7341 παρουσιάζει σχετικά χαμηλές τιμές τοξικότητας (κυρίως στο δείγμα IT1), παρά το γεγονός ότι στις περισσότερες περιπτώσεις παρουσιάζει την υψηλότερη αποδέσμευση συστατικών (ως mg συστατικού/kg στερεού) συγκριτικά με άλλες δοκιμές έκπλυσης. Βέβαια, ανάλογα με τη δοκιμή (π.χ. έλεγχος του pH, αριθμός σταδίων έκπλυσης) μπορεί να υπάρξουν διαφορές στο είδος και στη συγκέντρωση των συστατικών που αποδεσμεύονται από το στερεό και κατά συνέπεια στην τοξικότητα των υγρών έκπλυσης που προκύπτουν. Επίσης, η επιλογή του είδους του ζωντανού οργανισμού που θα χρησιμοποιηθεί για το προσδιορισμό της τοξικότητας των υγρών έκπλυσης μπορεί να επηρεάσει σημαντικά τα συμπεράσματα που θα προκύψουν για την οικοτοξικότητα ενός δείγματος. Διαφορετικές κατηγορίες οργανισμών έχουν διαφορετική ευαισθησία στα συστατικά που μπορεί να περιέχονται σε ένα υγρό έκπλυσης. Για παράδειγμα, όπως φαίνεται στο Σχήμα 2, το καρκινοειδές *D. magna* φαίνεται να είναι πιο ευαίσθητο στη δράση των συστατικών που περιέχονται στα υγρά έκπλυσης σε σχέση με το φωτοβακτήριο *V. fischeri*.

Η επιλογή της μεθόδου που θα εφαρμοσθεί για τον προσδιορισμό της οικοτοξικότητας ενός βιομηχανικού παραπροϊόντος είναι ένα ζήτημα που απασχολεί και την προετοιμασία του φακέλου REACH για την καταγραφή και τον έλεγχο των χημικών που κυκλοφορούν στην αγορά. Η οδηγία αναφέρει με σαφήνεια τους ζωντανούς οργανισμούς για τους οποίους θα πρέπει να δίδονται στοιχεία για μια ουσία σχετικά με την οικοτοξικότητά της (ψάρια, καρκινοειδές *Daphnia* και φυτοπλαγκτόν). Ωστόσο, επικρατεί μια ασάφεια σχετικά με τον τρόπο προσδιορισμού των οικοτοξικολογικών ιδιοτήτων βιομηχανικών παραπροϊόντων όπως σκωρίες, ιπτάμενη τέφρα κλπ. Η ασάφεια έγκειται στο γεγονός ότι οι οδηγίες προετοιμασίας του φακέλου επικεντρώνονται σε χημικές ουσίες και σκευάσματα και όχι σε υλικά που μπορεί να προκύψουν ως παραπροϊόντα μιας παραγωγικής διαδικασίας. Έτσι, το πρόβλημα που προκύπτει είναι η επιλογή μιας αντιπροσωπευτικής διαδικασίας έκπλυσης, έτσι ώστε να προσδιοριστούν οι οικοτοξικές ιδιότητες των παραπροϊόντων που προωθούνται προς αξιοποίηση. Συνήθως, στην περίπτωση αυτή τα προϊόντα διαχειρίζονται ως υλικά περιορισμένης διαλυτότητας υιοθετώντας την οδηγία κατά OECD No 23 (OECD, 2000). Σύμφωνα με τη συγκεκριμένη οδηγία, η οικοτοξικότητα των στερεών υλικών προσδιορίζεται στο υγρό που προκύπτει από την ανάμιξη 100 mg υλικού σε 1 L νερό. Ωστόσο, η πρακτική αυτή έρχεται σε πλήρη αντίθεση με τις πρακτικές που εφαρμόζονται στις δοκιμές έκπλυσης, καθώς η αναλογία υγρού/στερεού είναι ιδιαίτερα υψηλή, με αποτέλεσμα ενδεχόμενη οικοτοξικότητα να είναι πρακτικά μη ανιχνεύσιμη.

Βιβλιογραφία

- CEN (2005) Characterization of waste – Preparation of waste samples for ecotoxicity tests. EN 14735, *European Committee for Standardization*.
- CEN (2002) Characterization of waste – Leaching – Compliance test for leaching of granular waste material and sludge – Part 2: one stage batch test at a liquid to solid ratio of 10 L/kg with article size below 4 mm (without or with size reduction). EN 12457-2, *European Committee for Standardization*.
- CEN (2002)b Characterisation of waste – Leaching – Compliance test for leaching of granular waste materials and sludges – Part 3: Two stage batch test at a liquid to solid ratio of 2 L/kg and 8 L/kg for materials with high solid content and with particle size below 4 mm (without or with size reduction). EN 12457-3, *European Committee for Standardization*.
- EEC (2008) Directive 2008/98/EC on waste and repealing certain Directives. European Parliament and of the Council of 19 November 2008, L312/3-30.
- EK (2002) Απόφαση 2003/33/EK για τον καθορισμό κριτηρίων και διαδικασιών αποδοχής των αποβλήτων στους χώρους υγειονομικής ταφής. *Επίσημη Εφημερίδα των Ευρωπαϊκών Κοινοτήτων*, L11/27-49.
- Ferrari, B., Radetski, C.M., Veber, A.M. and Ferard, J.F. (1999) Ecotoxicological assessment of solid wastes: A combined liquid and solid phase testing approach using a battery of bioassays and biomarkers. *Environmental Toxicology and Chemistry* 18, 1195-1202.
- Ferard J.-F. and Ferrari B. (2005) Wastoxhas: a bioanalytical strategy for solid wastes assessment. In Blaise C. and Ferard J.-F. editors, Chapter 11, *Small-scale Freshwater Toxicity Investigations Volume 2 - Hazard Assessment Schemes*, Springer, The Netherlands, 331-375.
- Hage J.L.T., Mulder E. (2004) Preliminary assessment of three new European leaching tests. *Waste Management* 24, 165-172.
- Jegadeesan G., Al-Abed S.R. and Pinto P. (2008) Influence of trace metal distribution on its leachability from coal fly ash. *Fuel* 87, 1887-1893.
- Kosson D.S., van der Sloot H.A., Sanchez F. and Garrabrants A.C. (2002) An integrated framework for evaluating leaching in waste management and utilization of secondary materials. *Environmental Engineering Science* 19, 159-204.
- Kosson D.S., van der Sloot H.A., Sanchez F. and Garrabrants A.C. (2002) An integrated framework for evaluating leaching in waste management and utilization of secondary materials. *Environmental Engineering Science* 19, 159-204.
- Lapa N., Barbosa R., Lopes M.H., Mendes B., Abelha P., Gulyurtlu I. and Oliveira J.S. (2007) Chemical and ecotoxicological characterization of ashes obtained from sewage sludge combustion in a fluidised-bed reactor. *Journal of Hazardous Materials* 147, 175-183.
- NEN 7345 (1995) Tank Leaching Test – Determination of Leaching From Monolithic Construction Materials and Waste Materials by Means of a Diffusion Test, *Nederlands Normalisatie Instituut*.
- NEN 7341 (1995) Leaching characteristics of solid earthy and stony building materials. Leaching tests. Determination of the availability of inorganic components for leaching. *Nederlands Normalisatie Instituut*.
- NEN 7343 (1995) Leaching characteristics of solid earthy and stony building and waste materials. Leaching tests. Determination of the leaching of inorganic components from granular materials with the column test. *Nederlands Normalisatie Instituut*.
- OECD (2000) Series on testing and assessment: Guidance Document on Aquatic Testing of Difficult Substances and mixtures, Paris, France, No 23, 1-53.
- Pandard P., Devillers J., Charissou A.M., Poulsen V., Jourdain M.-J., Ferard J.F., Grand C. and Bispo A. (2006). Selecting a battery of bioassays for ecotoxicological characterization of wastes. *Science of the Total Environment* 363, 114-125.
- Quilici L., Praud-Tabaries A., Tabaries F. and Siret B. (2004) Integration of ecotoxicity index and carboxylic of MSW incineration bottom ashes. *Ecotoxicology* 13, 503-509.

- Rombke J., Moser Th. and Moser H. (2009)b Ecotoxicological characterisation of 12 incineration ashes using 6 laboratory tests. *Waste Management* 29, 2475-2484.
- Rombke J., Moser H. and Moser T. (2009) Chapter 1: Overview on the results of the ring test. In: H. Moser and J. Rombke editors. *Ecotoxicological Characterization of Waste Results and Experiences of an International Ring Test*. Springer Science and Business Media, Inc., 3-25.
- Stiernstrom, S., Hemstrom, K., Wik, O., Carlsson, G., Bengtsson, B.-E., Breitholtz, M., 2011. An ecotoxicological approach for hazard identification of energy ash. *Waste Management* 31, 342-352.
- Tsiridis V., Petala M., Samaras P., Hadjispyrou S., Sakellaropoulos G.P. and Kungolos A. (2006) Interactive toxic effects of heavy metals and humic acids on *Vibrio fischeri*. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 63, 158-167.
- Twardowska I. and Szczepanska J. (2002) Solid waste: terminological and long-term environmental risk assessment problems exemplified in a power plant fly ash study. *The Science of the Total Environment* 285, 29-51.
- US EPA (1992) The Toxicity Characteristics Leaching Procedure-Method 1311. Washington, DC: *US Code of Federal Regulations*, 40th edition, Part 261, Appendix II.
- US EPA (2003) Toxicity Characteristic, Table 1-Maximum concentration of contaminants for the toxicity characteristic. *Title 40 Code of Federal Regulations*, Part 261.24, Edition 7-1-03, 59-60.
- van der Sloot H.A., Hoede D., Cresswell D.J.F. and Barton J.R. (2001) Leaching behaviour of synthetic aggregates. *Waste Management* 21, 221-228.
- van der Sloot H.A., Comans R.N.J., and Hjelmar O (1996) Similarities in the leaching behaviour of trace contaminants from waste, stabilized waste, construction materials and soils. *The Science of the Total Environment* 178, 111-126.
- Wilke B.-M., Riepert F., Koch C. and Kuhne T. (2008) Ecotoxicological characterization of hazardous wastes. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 70, 283-293.

Αξιοποίηση τέφρας φλοιού ρυζιού στη παραγωγή κονιαμάτων & σκυροδέματος υψηλής ανθεκτικότητας και χαμηλού περιβαλλοντικού κόστους

Λ. Λίτος¹, Α. Πιστιόλας¹, Κ. Πιστιόλας¹, J. Sousa-Coutinho², Τ.Γ. Τάπαλη³, Ε.Γ. Παπαδάκης³

¹ ΕΥ.ΓΕ. Πιστιόλας Α.Ε., Αγρίνιο

² Faculty of Engineering of the University of Porto (FEUP), Porto, Portugal

³ Τμήμα Διαχείρισης Περιβάλλοντος & Φυσικών Πόρων, Πανεπιστήμιο Δυτικής Ελλάδας, Γ. Σεφέρη 2, 30100 Αγρίνιο

Λέξεις κλειδιά: Τέφρα φλοιού ρυζιού, Σύνθετα τσιμέντα, Σκυρόδεμα, Ανθεκτικότητα, Βιωσιμότητα.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ: Στη παρούσα εργασία δίνονται αποτελέσματα χρήσης Ελληνικής τέφρας φλοιού ρυζιού (RHA) σε διάφορους τύπους κονιαμάτων και σκυροδέματος, κατόπιν αναβάθμισης της παραγωγής, και ελεγχόμενης άλεσης του υλικού. Μέσω κατάλληλων δοκιμών εξετάζεται η επίδραση της RHA στη μελέτη σύνθεσης, στη μηχανική συμπεριφορά και την ανθεκτικότητα έναντι δράσης χλωριόντων. Επιπλέον, υπολογίζονται οι συντελεστές αποδοτικότητας (k-values) για κάθε σύστημα που αξιολογήθηκε. Όπως προκύπτει η χρήση αναβαθμισμένης και αλεσμένης RHA οδηγεί σε συστήματα υψηλής αντοχής και ανθεκτικότητας. Τέλος, για την επίτευξη ισοδύναμης τεχνικής επάρκειας, προσεγγίζεται η μείωση του περιβαλλοντικού κόστους μέσω ανάλυσης ολικού κύκλου ζωής.

Exploitation of rice husk ash in the production of mortar & concrete of high durability and low environmental cost

L. Litos¹, A. Pistiolas¹, K. Pistiolas¹, J. Sousa-Coutinho², T.G. Tapali³, V.G. Papadakis³

¹ EV.GE. Pistiolas SA, Agrinio, Greece

² Faculty of Engineering of the University of Porto (FEUP), Porto, Portugal

³ Department of Environmental and Natural Resources Management, University of Western Greece, 2 Seferi str., 30100 Agrinio, Greece

Key words: Rice Husk Ash, Blended cements, Concrete, Durability, Sustainability.

ABSTRACT: In this study results from using Greek Rice Husk Ash (RHA) in various types of mortars and concrete are given, after production upgrading and controlled grinding of the material. The influence of RHA on compositional parameters, mechanical behavior and durability against chloride attack is examined with proper testing. Moreover, efficiency factors (k-values) are estimated for each system evaluated. As observed, the use of upgraded and milled RHA leads to systems of high strength and durability. Finally, for the achievement of equivalent technical behavior, the reduction of environmental cost is approached by a total life-cycle analysis.

1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Καθώς τα τελευταία χρόνια εντείνεται ολοένα και περισσότερο το ενδιαφέρον για τις περιβαλλοντικές επιδράσεις της κατασκευαστικής βιομηχανίας προκύπτει έντονα η ανάγκη για περαιτέρω διερεύνηση των θεμάτων που αφορούν στη βιώσιμη δόμηση. Τα κτίρια μέσω της κατασκευής, της χρήσης και της κατεδάφισής τους, καταναλώνουν περίπου το 50% της συνολικής κατανάλωσης ενέργειας στα κράτη μέλη της Ευρωπαϊκής Ένωσης και συμμετέχουν στις εκπομπές CO₂ που εκλύονται στην ατμόσφαιρα σε ποσοστό που αγγίζει επίσης το 50% (Dimoudi & Tombra, 2008). Η βιομηχανία σκυροδέματος έχει ένα τεράστιο ενεργειακό αποτύπωμα, γεγονός το οποίο επιβάλλει άμεσες αποφάσεις για τη βελτίωση της κατάστασης.

Ένα άλλο επίσης σημαντικό θέμα που αντιμετωπίζει η κατασκευαστική κοινότητα είναι τα έντονα προβλήματα ανθεκτικότητας των κατασκευών σε διάρκεια, θέμα με σημαντικές τεχνικές & περιβαλλοντικές διαστάσεις. Η πλειονότητα των περιπτώσεων φθοράς σκυροδέματος σχετίζεται με την διάβρωση του οπλισμού, η οποία κυρίως οφείλεται σε ενανθράκωση ή διείδυση χλωριόντων (Basheer et al., 1996, Thompson & Lankard, 1997). Από την άλλη πλευρά, είναι πλέον κοινός τόπος (Mehta, 1998, Berry & Malhotra, 1987) ότι η βιώσιμη ανάπτυξη των βιομηχανιών τσιμέντου και σκυροδέματος μπορεί να επιτευχθεί με μεγιστοποίηση της χρήσης ποζολανικών και υδραυλικών παραπροϊόντων (*supplementary cementing materials: SCM*), όπως τέφρα, σκωρία, κλπ., παραγόμενων σε ατμοηλεκτρικούς σταθμούς και μεταλλουργικές βιομηχανίες.

Η τέφρα φλοιών ρυζιού (ΤΦΡ ή rice husk ash: RHA) είναι το στερεό υπόλοιπο της καύσης των φλοιών ρυζιού, διεργασία η οποία γίνεται από τη γεωργική βιομηχανία για ενεργειακούς λόγους (παραγωγή θερμότητας, ατμού, ηλεκτρικής ενέργειας). Η RHA έχει ορισμένα βασικά χαρακτηριστικά τα οποία την καθιστούν πολύ ελκυστική για αξιοποίηση σε πολλούς βιομηχανικούς τομείς. Στα χαρακτηριστικά αυτά περιλαμβάνονται, μεταξύ άλλων, η λεπτότητά της και η περιεκτικότητά της σε άμορφο πυρίτιο. Βασικό της μειονέκτημα είναι η σχετικά υψηλή απώλεια πύρωσης, η οποία σε μεγάλο ποσοστό οφείλεται σε άκαυστο άνθρακα, που κυμαίνεται μεταξύ 6-20% (Papadakis, Antiohos & Tsimas, 2002).

2 ΔΙΕΡΕΥΝΗΣΗ ΤΗΣ ΔΥΝΑΤΟΤΗΤΑΣ ΑΞΙΟΠΟΙΗΣΗΣ ΤΗΣ RHA

2.1 Έρευνα ενσωμάτωσης της RHA σε μίγματα κονιαμάτων & σκυροδέματος

Στα πλαίσια ερευνητικού προγράμματος πραγματοποιήθηκαν δύο μελέτες προκειμένου να εξεταστεί η χρήση της τέφρας φλοιού ρυζιού στην παραγωγή κονιαμάτων (Sousa-Coutinho & Papadakis, 2011). Στην πρώτη μελέτη παρήχθησαν κονιάματα με αντικατάσταση του τσιμέντου (CEM I) σε ποσοστά 10% και 15% από δύο διαφορετικούς τύπους RHA προερχόμενους από Ευρωπαϊκή βιομηχανία, με τις ονομασίες Α και Θ, καθώς και ένα κονίαμα με 10% αντικατάσταση τσιμέντου από πυριτική παιπάλη του εμπορίου. Σε όλα τα κονιάματα με τον ίδιο λόγο νερού/συνδετικού υλικού προστέθηκε μια δόση υπερρευστοποιητή ώστε να παρουσιάσουν αντίστοιχη εργασιμότητα. Στην πρώτη μελέτη, η λεπτότητα της RHA παρουσίασε μια μέση διάμετρο σωματιδίου λίγο μεγαλύτερη από το τσιμέντο (65-70 μm για την RHA σε σύγκριση με 20 μm για το τσιμέντο). Σε μια δεύτερη μελέτη χρησιμοποιήθηκε RHA (τύπου Α) πολύ λεπτά αλεσμένη (με μέσο μέγεθος σωματιδίου 6 μm) όπου το ποσοστό αντικατάστασης του τσιμέντου ήταν 10% και 20%.

Πραγματοποιήθηκαν δοκιμές για την μέτρηση της αντοχής, της τριχοειδούς ρόφησης, της διείδυσης χλωριόντων, της επιταχυνόμενης ενανθράκωσης και της ηλεκτρικής αντίστασης. Τα υλικά που χρησιμοποιήθηκαν για την παραγωγή κονιαμάτων ήταν νερό βρύσης, τσιμέντο τύπου CEM I 42,5 R, πυριτική παιπάλη εμπορικά διαθέσιμη καθώς και δύο πειραματικοί τύποι τέφρας φλοιού ρυζιού Α και Θ, υπερρευστοποιητής και πρότυπη άμμος CEN. Οι χημικές αναλύσεις φαίνονται στον Πίνακα 1 με παράλληλη βιβλιογραφική σύγκριση.

Πίνακας 1. Χημική ανάλυση τσιμέντου RHA Α και RHA Θ και αποτελέσματα για RHA από άλλους συγγραφείς [Umamaheswaran & Batra 2008; Mehta 1994]

	cement	RHA Α	RHA Θ	RHA	RHA
		FEUP:	FEUP:	Umamaheswaran & Batra 2008	Mehta 1994
<i>LOI</i> [%]	2.85	6.34	6.30	0.80	3-18
<i>total SiO₂</i> [%]	20.41	89.05	86.50	93.52	80-95
<i>reactive SiO₂</i> [%]	-	81.43	78.64	-	-
<i>Al₂O₃</i> [%]	4.74	1.73	2.70	0.01	-
<i>Fe₂O₃</i> [%]	3.08	1.31	0.00	0.51	-
<i>CaO</i> [%]	62.28	3.05	4.40	0.68	-
<i>MgO</i> [%]	1.90	2.15	1.97	-	-
<i>free CaO</i> [%]	1.01	0.46	0.0	-	-
<i>K₂O</i> [%]	-	-	-	-	1-2

Reactive SiO₂ determined by EN -197-1

Παρήχθησαν δείγματα κονιαμάτων με τις αναλογίες μίγματος που φαίνονται στον Πίνακα 2, σύμφωνα με το EN 196-1 [1996], αφού αξιολογήθηκε η εργασιμότητα, η οποία μετρήθηκε σύμφωνα με την διαδικασία που περιγράφεται στο ASTM C230 [2003] και ASTM 1437 [2001]. Η εργασιμότητα του κονιάματος ελέγχου (CTL) χρησιμοποιήθηκε ως εργασιμότητα στόχου και επίσης προστέθηκε υπερρευστοποιητής ώστε να αποκτηθεί η αντίστοιχη εργασιμότητα ($\pm 10\text{mm}$) για όλους τους τύπους κονιάματος.

Πίνακας 2. Αναλογίες μίγματος και εργασιμότητα

	CTL	SF _{10%}	A _{10%}	A _{15%}	Θ _{10%}	Θ _{15%}
Άμμος (g)	1350	1350	1350	1350	1350	1350
Τσιμέντο (g)	450	405	405	382.5	405	382.5
Τέφρα (g)	0	45	45	67.5	45	67.5
Νερό (g)	225	225	225	225	225	225
Υπερρευστοποιητής(g)	0	3.4	1.2	2.2	1.2	2.2
Εργασιμότητα (mm)	210.2	210.1	204.4	209.6	203.3	206.1

Ο Πίνακας 3 παρουσιάζει τα αποτελέσματα σχετικά με την αντοχή σ, 7, 28 και 90 ημερών, τα αποτελέσματα απορροφητικότητας S, την αντίσταση σε διείσδυση χλωριόντων D, την αντίσταση σε 56 ημέρες και τα αποτελέσματα ενανθράκωσης για κάθε τύπο κονιάματος. Όλα αυτά τα αποτελέσματα αναφέρονται στην κανονική μορφή άλεσης της RHA. Και οι δύο τύποι κονιάματος που περιλαμβάνουν RHA με ποσοστό αντικατάστασης τσιμέντου 10% και 15% παρουσίασαν χειρότερη συμπεριφορά από το κονίαμα ελέγχου σχετικά με την αντοχή, την αντίσταση σε διείσδυση χλωριόντων και την αντίσταση σε ενανθράκωση. Παρά το γεγονός ότι όλα τα δείγματα κονιάματος με RHA παρουσίασαν μείωση της θλιπτικής αντοχής (10% και 9% αντίστοιχα), τα δείγματα με 15% RHA παρουσίασαν μεγαλύτερα βάρη ενανθράκωσης (89% αύξηση) από τα δείγματα με ποσοστό 10% (17% έως 33% αύξηση).

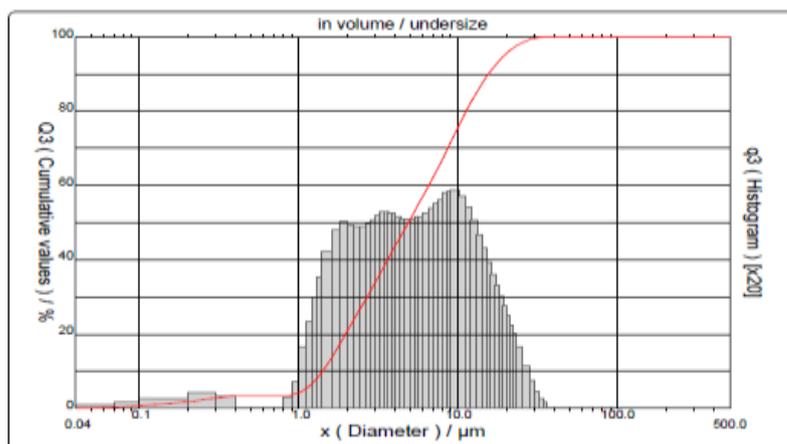
Σε ότι αφορά την αντίσταση τα δοκίμια με 15% RHA παρουσίασαν μια αύξηση σε σχέση με το δείγμα ελέγχου (9% και 15% για την RHA τύπου Α και Θ αντίστοιχα), ενώ τα δείγματα με 10% RHA παρουσίασαν μειωμένη αντίσταση (16% μέγιστη μείωση για την RHA τύπου Θ). Σχετικά με την απορροφητικότητα παρατηρήθηκε αύξηση της απόδοσης με την αντικατάσταση (65% αύξηση σημειώθηκε σε δείγματα με ενσωματωμένη RHA τύπου Θ σε ποσοστό 15%).

Πίνακας 3. Αποτελέσματα μηχανικών δοκιμών και δοκιμών ενανθράκωσης καθώς και ενίσχυση με χρήση της RHA (κανονική άλεση)

Αποτελέσματα και ενίσχυση	CTL	A _{10%}	A _{15%}	Θ _{10%}	Θ _{15%}	SF _{10%}	
σ_{7d} (Mpa)	Αποτ.	38.7	37.1	37.5	38.6	37.1	48.7
	Μετ.		-4%	-3%	0%	-4%	26%
σ_{28d} (Mpa)	Αποτ.	48.0	42.5	42.9	44.6	42.6	58.8
	Μετ.		-11%	-11%	-7%	-11%	22%
σ_{90d} (Mpa)	Αποτ.	53.3	48.4	49.0	49.1	47.7	58.0
	Μετ.		-9%	-8%	-8%	-11%	9%
S (mg/(mm ² .min ^{1/2}))	Αποτ.	0.1510	0.1233	0.0653	0.1023	0.0533	0.0883
	Μετ.		18%	57%	32%	65%	42%
D_{ns} ($\times 10^{-12}$ m ² /s)	Αποτ.	15.31	16.32	17.62	17.24	16.59	2.44
	Μετ.		-7%	-15%	-13%	-8%	84%
Ενανθράκωση (mm)	Αποτ.	3.0	3.5	5.7	4.0	5.7	4.8
	Μετ.		-17%	-89%	-33%	-89%	-61%
Αντίσταση (Ω.m)	Αποτ.	53.7	48.6	58.4	44.9	61.8	279.5
	Μετ.		-9%	9%	-16%	15%	420%

Μεταβολή: (Μετ.)=(Αποτ._{RHA}-Αποτ._{CTL})/Αποτ._{CTL}

Στον Πίνακα 4 φαίνονται τα αποτελέσματα για την αντοχή και τις δοκιμές χλωριόντων στο σκυρόδεμα στα πλαίσια της δεύτερης μελέτης, όπου χρησιμοποιήθηκε SRHA (Superfine RHA), δηλαδή RHA (τύπου Α) η οποία είχε αλεστεί προηγουμένως πολύ λεπτά (Σχήμα 1). Το ποσοστό αντικατάστασης του τσιμέντου στο σκυρόδεμα ήταν στην περίπτωση αυτή 10 και 20%.



d(0,1): 1.41 μm
d(0,5): 4.85 μm
d(0,9): 15.43 μm

Σχήμα 1. Καμπύλη κατανομής μεγέθους σωματιδίων για SRHA

Στις 7 ημέρες η θλιπτική αντοχή ήταν παρόμοια με αυτή των δειγμάτων ελέγχου (1% αύξηση για ποσοστό 10% και 20% RHA), ενώ στις 28 ημέρες η αντοχή αυξήθηκε ελαφρώς μέχρι και 7% για τα δείγματα με 10% RHA. Η πολύ λεπτά αλεσμένη RHA (Superfine RHA-SRHA) συμπεριφέρεται γενικά πολύ καλύτερα από το τσιμέντο ακόμα και για ποσοστό αντικατάστασης 20%. Επιπλέον, στα πλαίσια της δεύτερης μελέτης, αξιολογήθηκε η αντίσταση σε χλωριόντα του κονιάματος με ενσωματωμένη SRHA, σύμφωνα με τη μέθοδο δοκιμής ASTM επιταχυνόμενης διείσδυσης. Τα δείγματα πριν τη δοκιμή, βυθίστηκαν σε κορεσμένο διάλυμα $\text{Ca}(\text{OH})_2$ για μια περίοδο 55 ημερών. Αυτό το χρονικό διάστημα θεωρείται αρκετό προκειμένου να επιτευχθεί ένα ικανοποιητικό επίπεδο ενυδάτωσης του τσιμέντου καθώς και ποζολανικών αντιδράσεων της τέφρας που χρησιμοποιήθηκε. Η συνολική πολύ καλή συμπεριφορά των δειγμάτων που εξετάστηκαν (σε σχέση με το δείγμα ελέγχου) παρουσιάζεται στον Πίνακα 4, όπου δίνονται οι τιμές του φορτίου που πέρασε δια μέσου των δειγμάτων και για τα δυο επίπεδα SRHA που χρησιμοποιήθηκε.

Προφανώς, η μηχανική άλεση οδήγησε στον σχηματισμό μικρότερου μεγέθους κόκκων από του τσιμέντου. Η χρήση ποζολανικής τέφρας μειώνει το πορώδες και κατ' επέκταση την διαπερατότητα του τελικού προϊόντος Σύμφωνα με την επίσημη κατάταξη κατά ASTM C1202 (Πίνακας 4) το κονίαμα με SRHA παρουσιάζει χαμηλή διαπερατότητα στην διείσδυση χλωριόντων σε αντίθεση με το συμβατικό κονίαμα όπου η διαπερατότητα που παρατηρήθηκε είναι ενδιάμεσης τάξης μεγέθους.

Πίνακας 4. Αποτελέσματα μηχανικών δοκιμών και ηλεκτρικού φορτίου για σκυρόδεμα με εξαιρετικά λεπτή SRHA

	Σκυρόδεμα ελέγχου (control)	10% SRHA	20% SRHA
Θλιπτική αντοχή, 7 d	38.7	39.2	38.9
Θλιπτική αντοχή, 28 d	48.0	51.2	50.2
Φορτίο που πέρασε (Coulombs)	2719	2569	864
Κατηγορία διαπερατότητας (ASTM)	Μέτρια	Μέτρια	Πολύ χαμηλή

2.2 Αποτελέσματα αξιολόγησης της RHA με χρήση του λογισμικού EUCON

Προκειμένου να αξιολογηθεί περαιτέρω η χρήση της RHA στο σκυρόδεμα πραγματοποιήθηκε μελέτη κατά την οποία χρησιμοποιώντας κατάλληλο λογισμικό σχεδιασμού συνθέσεων σκυροδέματος και προβλέψεων ιδιοτήτων του, επιχειρήθηκε μια ποσοτική συγκριτική αξιολόγηση διαφόρων βιομηχανικών παραπροϊόντων σαν πρόσθετα σκυροδέματος ως προς:

- την αντοχή σκυροδέματος
- την ενανθράκωση σκυροδέματος και τη διάβρωση του οπλισμού
- την διείσδυση χλωριόντων και τη διάβρωση του οπλισμού
- το οικονομικό και περιβαλλοντικό κόστος της κατασκευής.

Με τη χρήση του λογισμικού EUCON [Papadakis & Efstathiou, 2012] διεξήχθη μια παραμετρική ανάλυση σχετικά με την επίδραση του είδους και της ποσότητας προσθήκης SCM σε σκυρόδεμα. Μία σταθερή μονάδα όγκου (1 m^3) σκυροδέματος επιλέχθηκε ως κοινή βάση σύγκρισης. Όταν ένα SCM προστίθεται σε αυτήν την μονάδα τότε ίσος όγκος από ένα άλλο υλικό, είτε τσιμέντο είτε αδρανή, αφαιρείται ώστε να διατηρείται σταθερός ο συνολικός

όγκος. Η περιεκτικότητα σε νερό, $W = 150 \text{ kg/m}^3$, έμεινε πάντα σταθερή σε όλες τις συνθέσεις. Ως βάση σύγκρισης (σκυρόδεμα αναφοράς) θεωρείται ένα σκυρόδεμα με περιεκτικότητα $C = 300 \text{ kg/m}^3$ σε τσιμέντο τύπου CEM I 42,5N, με περιεκτικότητα σε νερό $W = 150 \text{ kg/m}^3$, με θραυστά, ασβεστολιθικά αδρανή μέγιστου κόκκου 31.5 mm, χωρίς πρόσθετα, και με περιεκτικότητα σε παγιδευμένο αέρα 1.5%. Εξετάστηκαν διάφορα μίγματα σχεδιασμού όπου κάθε φορά έγινε προσθήκη ιπτάμενης τέφρας (FA – υψηλού ασβεστίου), τέφρας φλοιού ρυζιού (RHA) και ενός μίγματος με 50% FA και 50% RHA (ως πρόσθετα τύπου II κατά EN-206) προς αντικατάσταση τσιμέντου και αδρανών. Έγινε αντικατάσταση του τσιμέντου του δοκιμίου ελέγχου σε ποσοστό 10, 20 και 30% ενώ η περιεκτικότητα σε νερό παρέμεινε σταθερή για όλα τα δείγματα. Η διαμόρφωση των μιγμάτων σχεδιασμού και τα εκτιμώμενα αποτελέσματα αντοχής & ανθεκτικότητας δίνονται στον Πίνακα 5.

Με βάση τις αναλογίες των συστατικών του σκυροδέματος που χρησιμοποιήθηκαν και των περιβαλλοντικών επιπτώσεων, υπολογίστηκε το συνολικό περιβαλλοντικό κόστος κάθε σκυροδέματος (Πίνακας 6). Για λόγους σύγκρισης, ο Πίνακας 6 παρουσιάζει τους δείκτες ανθεκτικότητας (βάθος ενανθράκωσης “ x_c ” και απαιτούμενο πάχος επικάλυψης σκυροδέματος ικανό να αντέξει έκθεση σε χλωριόντα 50 χρόνια χωρίς διάβρωση οπλισμού “ c_{50} ”) καθώς και μια εκτίμηση του οικονομικού κόστους για κάθε μίγμα, βάσει των επιμέρους τιμών των πρώτων υλών.

Στο Σχήμα 2 δίνεται μια συγκριτική αξιολόγηση των δεικτών ανθεκτικότητας, των τεχνικών χαρακτηριστικών και του οικονομικού και περιβαλλοντικού κόστους, για κάθε τύπο SCM που χρησιμοποιήθηκε. Σε συνολική βάση προκύπτει ότι το μίγμα της RHA και FA παρουσίασε την πιο ισορροπημένη συμπεριφορά.

Συγκεκριμένα, με την προσθήκη RHA και FA σε ποσοστό 20% παρατηρήθηκε αύξηση της θλιπτικής αντοχής κατά 5.2% (ίδιο ποσοστό αύξησης όπως και στην περίπτωση προσθήκης FA) και μείωση του δείκτη “ c_{50} ” κατά 55.2% (σε σύγκριση με ποσοστό μείωσης 27.6% όταν χρησιμοποιήθηκε η FA), με αποτέλεσμα την μείωση των συσχετιζόμενων εκπομπών CO₂ συνολικά κατά 19.2%. Παρόλα αυτά για μεγαλύτερα ποσοστά αντικατάστασης του τσιμέντου (30%) η FA αποδείχτηκε περισσότερο αποτελεσματική καθότι οδήγησε σε αύξηση της θλιπτικής αντοχής σκυροδέματος κατά 7.6% και σε μείωση του πάχους επικάλυψης σκυροδέματος ικανό να αντέξει έκθεση σε χλωριόντα 50 χρόνια καθώς και του συσχετιζόμενου περιβαλλοντικού κόστους σε ποσοστό 20.7% και 28.7% αντίστοιχα. Συνεπώς, για ποσοστά αντικατάστασης τσιμέντου ανάλογης τάξεως η RHA και το μίγμα RHA/FA δεν παρουσιάζουν τόσο καλή συμπεριφορά όσο η FA.

Σε ότι αφορά την εκτίμηση της διάρκειας ζωής η FA, η RHA και ο συνδυασμός τους, μείωσαν σημαντικά τα βάθη ενανθράκωσης, σε σύγκριση με το μίγμα ελέγχου όταν χρησιμοποιήθηκαν προς αντικατάσταση αδρανών. Στο ίδιο συμπέρασμα άλλωστε έχουν καταλήξει και άλλοι ερευνητές. (Khunthingkeaw et al. 2006, Valcuende & Parra, 2010). Όταν όμως τα προαναφερθέντα υλικά χρησιμοποιήθηκαν ως αντικαταστάτες του τσιμέντου παρατηρήθηκαν μεγαλύτερα βάθη ενανθράκωσης συγκριτικά με το δείγμα ελέγχου.

Συνολικά λοιπόν λαμβάνοντας υπόψη το περιβαλλοντικό και οικονομικό κόστος, όπως εκτιμήθηκαν στην μελέτη αυτή (Πίνακας 6), σχηματίστηκε μια πιο ολοκληρωμένη εικόνα των ιδιοτήτων και των επιδράσεων για κάθε συγκεκριμένο μίγμα (Σχήμα 2). Συνεπώς, με ανάλογο τρόπο προσφέρεται η δυνατότητα στον εκάστοτε μελετητή να πετύχει την καλύτερη δυνατή λύση ανάλογα πάντα με τις απαιτήσεις της συγκεκριμένης περίπτωσης (Σχήμα 3).

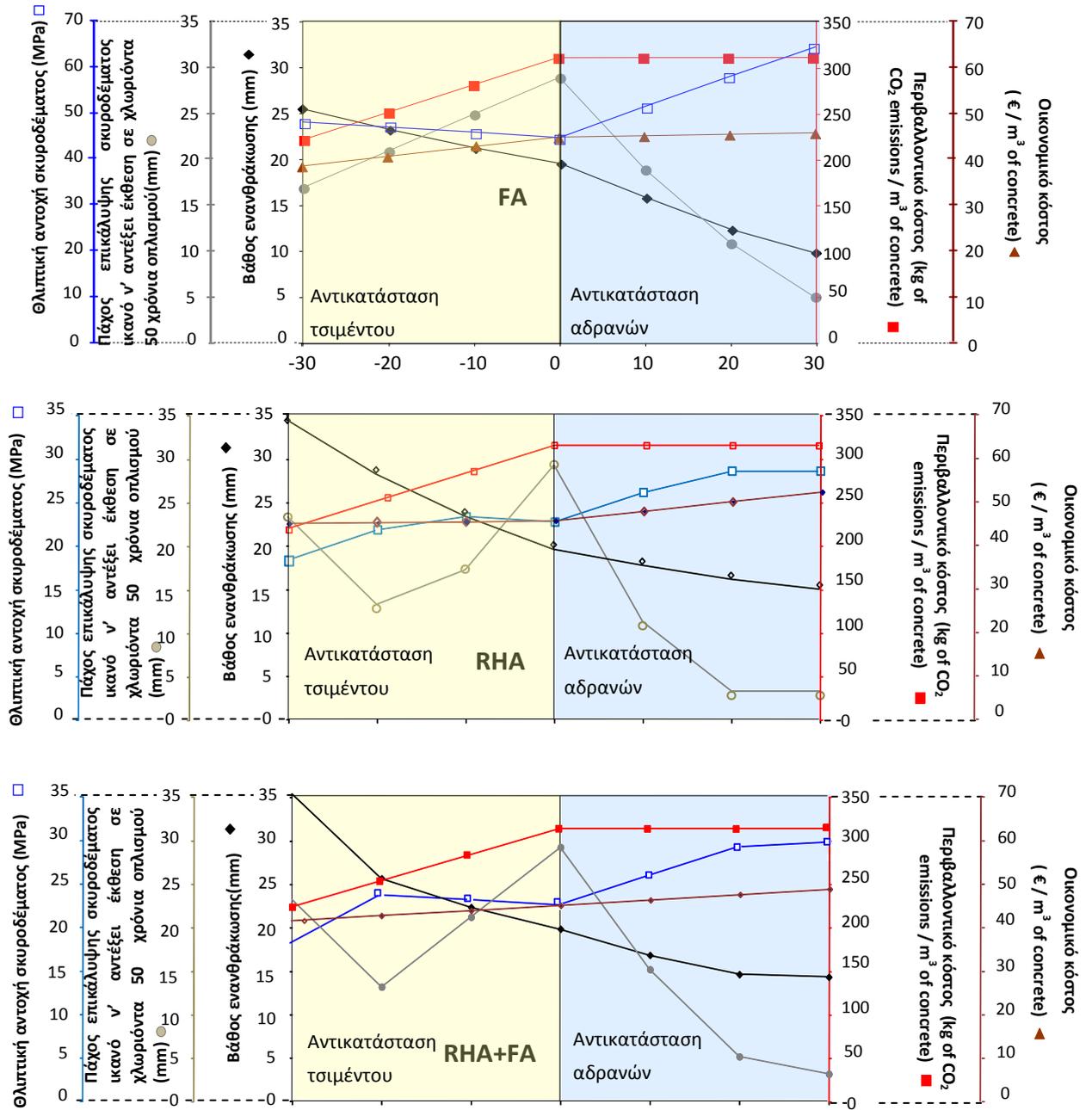
Πίνακας 5. Σχεδιασμός μίγματος και πρόβλεψη αντοχής και ανθεκτικότητας*

Τύπος SCM	SCM (%)	C	W	w/c	A	FA	RHA	f _c	Γ _{FA}	Γ _{RHA}	x _c	c ₅₀
	0	300	150	0.5	1925	-	-	44.6	-	-	19.6	29
FA	<i>Ως αντικαταστάτης αδρανών</i>											
	10	300	150	0.50	1896	30	-	51.4	1	-	15.9	19
	20	300	150	0.50	1866	60	-	58.0	1	-	12.4	11
	30	300	150	0.50	1837	90	-	64.4	1	-	9.8	5
	<i>Ως αντικαταστάτης τσιμέντου</i>											
	-10	270	150	0.56	1920	30	-	45.8	1	-	21.3	25
	-20	240	150	0.63	1916	60	-	46.9	1	-	23.3	21
	-30	210	150	0.71	1911	90	-	48.0	1	-	25.5	17
RHA	<i>Ως αντικαταστάτης αδρανών</i>											
	10	300	150	0.5	1890	-	30	51.4	-	1	17.7	11
	20	300	150	0.5	1856	-	60	56.3	-	0.87	16.1	3
	30	300	150	0.5	1821	-	90	56.3	-	0.58	15.0	3
	<i>Ως αντικαταστάτης τσιμέντου</i>											
	-10	270	150	0,556	1915	-	30	45.8	-	1	23.4	17
	-20	240	150	0,625	1905	-	60	42.8	-	0.7	28.2	13
	-30	210	150	0,714	1895	-	90	35.9	-	0.41	34.4	23
	<i>Ως αντικαταστάτης αδρανών</i>											
	10	300	150	0,5	1893	15	15	51.4	1	1	16.6	15
	20	300	150	0,5	1861	30	30	58.0	1	1	14.4	5
	30	300	150	0,5	1829	45	45	59.1	0,45	1	14.1	3
FA+RHA	<i>Ως αντικαταστάτης τσιμέντου</i>											
	-10	270	150	0,556	1918	15	15	45.8	1	1	22.1	21
	-20	240	150	0,625	1910	30	30	46.9	1	1	25.4	13
	-30	210	150	0,714	1903	45	45	35.9	0	0.82	35.1	23

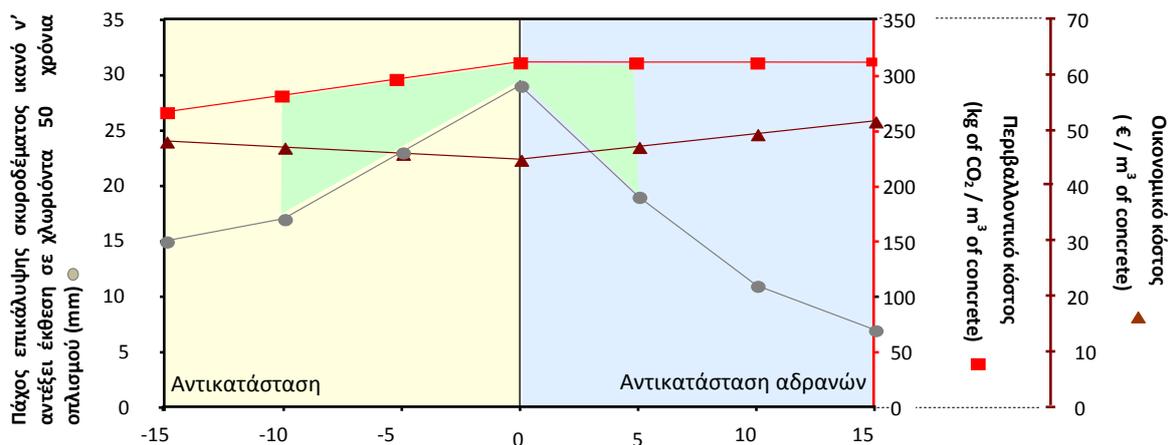
*C, W, A, περιεκτικότητα σε τσιμέντο, αδρανή και νερό (kg/m³), W/C λόγος νερού/τσιμέντου, FA περιεκτικότητα σε ιπτάμενη τέφρα υψηλού ασβεστίου (kg/m³), RHA περιεκτικότητα σε τέφρα φλοιού ρυζιού (kg/m³), f_c θλιπτική αντοχή σκυροδέματος (MPa), Γ_{FA}, Γ_{RHA} ο βαθμός αντίδρασης FA & RHA, x_c βάθος ενανθράκωσης (mm), c₅₀ πάχος επικάλυψης σκυροδέματος ικανό ν' αντέξει έκθεση σε χλωριόνια 50 χρόνια χωρίς διάβρωση οπλισμού (mm), E_c το περιβαλλοντικό κόστος (kg CO₂/m³) και P_c το οικονομικό κόστος (ευρώ/m³).

Πίνακας 6. Σχεδιασμός μίγματος και εκτίμηση οικονομικού και περιβαλλοντικού κόστους*

Τύπος SCM	SCM (%)	C	W	w/c	A	FA	RHA	x _c	c ₅₀	E _c	P _c
	0	300	150	0.5	1925	-	-	19.6	29	311.47	44.76
FA	<i>Ως αντικαταστάτης αδρανών</i>										
	10	300	150	0.50	1896	30	-	15.9	19	311.56	45.07
	20	300	150	0.50	1866	60	-	12.4	11	311.64	45.38
	30	300	150	0.50	1837	90	-	9.8	5	311.72	45.70
	<i>Ως αντικαταστάτης τσιμέντου</i>										
	-10	270	150	0.56	1920	30	-	21.3	25	281.70	42.66
	-20	240	150	0.63	1916	60	-	23.3	21	251.94	40.56
	-30	210	150	0.71	1911	90	-	25.5	17	222.16	38.47
RHA	<i>Ως αντικαταστάτης αδρανών</i>										
	10	300	150	0.5	1890	-	30	17.7	11	311.30	46.96
	20	300	150	0.5	1856	-	60	16.1	3	311.13	49.17
	30	300	150	0.5	1821	-	90	15.0	3	310.95	51.37
	<i>Ως αντικαταστάτης τσιμέντου</i>										
	-10	270	150	0,556	1915	-	30	23.4	17	281.45	44.55
	-20	240	150	0,625	1905	-	60	28.2	13	251.42	44.34
	-30	210	150	0,714	1895	-	90	34.4	23	221.39	44.14
FA + RHA	<i>Ως αντικαταστάτης αδρανών</i>										
	10	300	150	0,5	1893	15	15	16.6	15	311.43	46.02
	20	300	150	0,5	1861	30	30	14.4	5	311.38	47.28
	30	300	150	0,5	1829	45	45	14.1	3	311.34	48.54
	<i>Ως αντικαταστάτης τσιμέντου</i>										
	-10	270	150	0,556	1918	15	15	22.1	21	281.58	43.61
	-20	240	150	0,625	1910	30	30	25.4	13	251.67	42.45
	-30	210	150	0,714	1903	45	45	35.1	23	221.78	41.30



Σχημα 2. Δείκτες αντοχής, ανθεκτικότητας και κόστους για μίγματα SCM



Σχήμα 3. Περιοχή βιώσιμου και ανθεκτικού σχεδιασμού (βέλτιστης λύσης) με ενσωμάτωση υλικών SCM

2.3 Αξιολόγηση RHA μέσω k-value

Ο συντελεστής ενεργότητας k (k-value) (Papadakis & Tsimas, 2002, Papadakis et al., 2002) ορίζεται ως το μέρος της ποζολάνης που μπορεί να θεωρηθεί ως ισοδύναμο του τσιμέντου Portland παρέχοντας ίσες τιμές ιδιοτήτων με το σκυρόδεμα χωρίς ποζολάνη (προφανώς k=1 για τσιμέντο Portland). Ως τέτοια ιδιότητα σύγκρισης χρησιμοποιείται συχνά η θλιπτική αντοχή, παρά ταύτα και άλλες ιδιότητες μπορεί να χρησιμοποιηθούν όπως διαπερατότητα, ανθεκτικότητα, κλπ.

Στην περίπτωση ποζολανικού σκυροδέματος μπορεί να χρησιμοποιηθεί η ακόλουθη εξίσωση που περιλαμβάνει την έννοια του συντελεστή k:

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

όπου P είναι η περιεκτικότητα SCM στο σκυρόδεμα (kg/m³). Χρησιμοποιώντας τις μέσες μετρηθείσες τιμές αντοχής για το δοκίμιο αναφοράς, το a υπολογίστηκε ως 1.06, 0.8, 0.5 και 0.3, για 2, 7, 28, και 90 ημέρες, αντίστοιχα.

Κατά συνέπεια, ο υπολογισμός του συντελεστή ενεργότητας συνεισφέρει στο σχηματισμό μιας πιο ολοκληρωμένης εικόνας για τις δυνατότητες αξιοποίησης της RHA. Έχει ήδη πραγματοποιηθεί η εκτίμηση του συντελεστή αυτού βάσει αποτελεσμάτων δοκιμών στις οποίες χρησιμοποιήθηκαν δύο τύποι ελληνικής τέφρας φλοιού ρυζιού από τα εργοστάσια παραγωγής ρυζιού στη Θεσσαλονίκη και το Αγρίνιο (RHA8 και RHA12). Ο Πίνακας 7 παρουσιάζει τις βασικές φυσικοχημικές ιδιότητες των δειγμάτων αυτών. Δίνονται το SiO₂ (re) δηλαδή το ενεργό SiO₂ όπως αυτό προσδιορίστηκε κατά EN450-1, το IR: το αδιάλυτο υπόλειμμα (EN450-1), η GC: η περιεκτικότητα υαλώδους φάσης (κατά RILEM TC FAB67) και το SG: το ειδικό βάρος.

Χρησιμοποιώντας την εξίσωση (1) και τις πειραματικές τιμές αντοχής, οι συντελεστές ενεργότητας k για RHA8 και RHA12 υπολογίστηκαν και παρουσιάζονται στον Πίνακα 8. Επιπλέον, γίνεται η σύγκριση τους με τους αντίστοιχους συντελεστές αποδοτικότητας (k-values) της ιπτάμενης τέφρας και πυριτικής παιπάλης, όπως προέκυψαν από προηγούμενες μελέτες.

Πινάκας 7. Φυσικοχημικές ιδιότητες α' υλών

	C	RHA8	RHA12
SiO ₂	20.28	89.46	93.15
SiO ₂ (re)	-	52.40	59.15
CaO	65.01	1.18	0.82
Al ₂ O ₃	4.75	0.27	0.21
Fe ₂ O ₃	3.76	0.43	0.33
MgO	1.61	0.55	0.26
Na ₂ O	0.32	0.47	0.25
K ₂ O	0.20	1.62	0.82
ZnO	-	<0.001	<0.001
MnO	-	0.12	0.08
CuO	-	0.04	0.10
LOI	2.31	4.06	5.61
.....			
IR	0.18	41.33	36.29
GC	-	58.67	63.71
SG	3.13	2.16	2.18

Σύμφωνα λοιπόν με τον Πίνακα 8, σε γενικές γραμμές, η RHA αναπτύσσει ικανοποιητικές αντοχές που έχουν ως αποτέλεσμα μέτριες τιμές για το k, περίπου 0.8 στις 28 ημέρες (με μια μέση τιμή k=0.66 για RHA8 και k=0.74 για RHA12). Αυτή η συμπεριφορά είναι καλύτερη σε σχέση με την χαμηλής ασβεστίου ιπτάμενη τέφρα (FL όπου k=0.5) αλλά χειρότερη από την πυριτική παιπάλη (silica fume, SF, όπου k=2.5-3).

Πινάκας 8. Συντελεστές ενεργότητας (k-values) για διάφορα δευτερεύοντα υδραυλικά υλικά

	RHA8*	RHA12*	FL**	SF**
Αντοχή 2 ημερών	0.5	0.5	-	-
Αντοχή 7 ημερών	0.7	0.8	-	-
Αντοχή 28 ημερών	0.7	0.8	0.5	3
Αντοχή 90 ημερών	0.8	0.9	0.7	2.4

* αυτή η εργασία

** προηγούμενες εργασίες (Papadakis & Tsimas, 2002, Papadakis et. al., 2002): FL: ιπτάμενη τέφρα ανθρακίτη – χαμηλού ασβεστίου. SF: πυριτική παιπάλη -silica fume.

3 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Στα πλαίσια πειραματικών μελετών ερευνητικού προγράμματος επιχειρήθηκε η αξιολόγηση της δραστηριότητας της RHA ως συνάρτηση της άλεσης. Εξετάστηκαν δυο τύποι RHA με διαφορετικό ποσοστό ενεργού πυριτίου και λεπτότητας, ώστε να διερευνηθεί καλύτερα η φύση του υλικού αυτού. Στην περίπτωση χρήσης τέφρας κανονικής άλεσης τα αποτελέσματα

που προέκυψαν από τις δοκιμές δεν ήταν καθόλου ικανοποιητικά. Αντίθετα, τα δείγματα με ενσωματωμένη RHA πολύ λεπτά αλεσμένη (SRHA) παρουσίασαν εξαιρετικά καλή συμπεριφορά, οπότε προκύπτει το συμπέρασμα ότι η λεπτότητα αποτελεί θέμα υψηλής προτεραιότητας όταν η RHA χρησιμοποιείται ως υλικό αντικατάστασης του τσιμέντου.

Στην προσέγγιση που έγινε μέσω του λογισμικού EUCON το μίγμα RHA και FA αποδείχτηκε ως το πιο πολλά υποσχόμενο SCM υλικό για ποσοστό αντικατάστασης μέχρι και 20% ώστε να παρέχει μια περιβαλλοντικά φιλική και ταυτόχρονα ανθεκτική λύση. Παρόλα αυτά, για μεγαλύτερα ποσοστά αντικατάστασης του τσιμέντου (30%), η RHA δεν αποδείχτηκε τόσο αποτελεσματική συνολικά όσο η FA.

Επιπλέον, υπολογίστηκαν οι συντελεστές ενεργότητας k για την RHA προκειμένου να αξιολογηθεί καλύτερα η χρησιμότητα της, η τιμή των οποίων κυμαίνεται γύρω στο 0.8 στις 28 ημέρες

Η βιώσιμη κατασκευή με νέο οικολογικό χαρακτήρα είναι δυνατόν να προσφέρει υψηλότερη ανθεκτικότητα, αλλά και χαμηλότερο οικονομικό κόστος. Φυσικά, οι κυβερνήσεις θα πρέπει να αναλάβουν το δικό τους μερίδιο ευθύνης, παρέχοντας κατάλληλα νομοθετικά και οικονομικά κίνητρα στους κατασκευαστές και χρήστες αλλά και ενθαρρύνοντας τους να εφαρμόσουν νέες και περισσότερο «πράσινες» τεχνολογίες. Είναι πλέον επιτακτική η ανάγκη για μείωση του περιβαλλοντικού αποτυπώματος των κατασκευών και κατ' επέκταση η επιστημονική κοινότητα θα πρέπει να κινηθεί προς αυτήν την κατεύθυνση προωθώντας τη χρήση συμπληρωματικών υδραυλικών υλικών (SCM) όπως η τέφρα φλοιού ρυζιού (RHA). Η μεγιστοποίηση της χρήσης των υλικών αυτών θα βοηθήσει σημαντικά στην βιώσιμη ανάπτυξη του τομέα δομικών έργων, μειώνοντας παράλληλα το ολικό περιβαλλοντικό κόστος κατασκευής.

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Οι συγγραφείς θέλουν να ευχαριστήσουν την Ευρωπαϊκή Υπηρεσία για την Καινοτομία & την Ανταγωνιστικότητα (EACI) για την οικονομική υποστήριξη μέσω από το Πρόγραμμα ECO-INNOVATION - έργο PYRICEii.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

Basheer, P.A.M., Chidiac, S.E. & Long, A.E. (1996). Predictive Models for Deterioration of Concrete Structures. *Constr. Build. Mater.*, Vol. 10, pp 27.

Berry, E.E. & Malhotra, V.M. (1987). Fly Ash in Concrete, in: *Supplementary Cementing Materials for Concrete*, Ed. V.M. Malhotra, CANMET SP-86-8E, pp 35, Ottawa.

Dimoudi, A. & Tombra, C. (2008). Energy and environmental indicators related to construction of office buildings. *Resources, Conservation and Recycling*, 53, pp 86-95

Khunthingkeaw, J., Tangtermisirikul, S. & Leelawat, T. (2006). A study on carbonation depth prediction for fly ash concrete. *Const. Build. Mater.*, Vol 20, pp 744-753.

Mehta, P.K. (1994) Mineral admixtures for concrete - an overview of recent developments, Proc of Engineering Foundation Conference: Advances in Cement and Concrete, Durham, ASCE.

Mehta, P.K. (1998). Role of Pozzolanic and Cementitious Material in Sustainable Development of the Concrete Industry. *Proceedings of the 6th International Conference on*

the Use of Fly Ash, Silica Fume, Slag, and Natural Pozzolans in Concrete, Bangkok, ACI SP-178, pp 1.

Papadakis, V.G. and M.P. Efstathiou (2012). *EUCON: A Software Package for Estimation of Concrete Service Life*, AEIPLUS, Patras.

Papadakis, V.G. & Tsimas, S. (2002) Supplementary Cementing Materials in Concrete - Part I: Efficiency and Design. *Cement and Concrete Research*, **32**(10), pp 1525-1532.

Papadakis V.G., Antiohos S. & Tsimas, S. (2002). Supplementary Cementing Materials in Concrete - Part II: A Fundamental Estimation of the Efficiency Factor. *Cement and Concrete Research*, **32**(10), pp 1533-8.

Sousa-Coutinho, J. & Papadakis, V.G. (2011). Rice Husk Ash - Importance of Fineness for its Use as a Pozzolanic and Chloride-Resistant Material, *Proceedings of the 12th International Conference on Durability of Building Materials and Components*, Porto, Portugal, April 12-15, 2011.

Thompson, N.G. & Lankard, D.R. (1997). *Improved Concretes for Corrosion Resistance*, Geogtown Pike, McLean VA, US Department of Transportation, Federal Highway Administration, Report No. FHWA-RD-96-207.

Valcuende, M. & Parra, C. (2010). Natural carbonation of self-compacting concretes, *Const. Build. Mater.*, Vol 24, pp 848–853, 2010.

Umamaheswaran, K. & Batra, V.S. 2007, 'Physicochemical characterization of Indian biomass ashes', *Fuel*, **87**, 628-638.

ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΑΝΘΕΚΤΙΚΟΤΗΤΑΣ ΣΕ ΚΥΚΛΟΥΣ ΨΥΞΗΣ- ΑΠΟΨΥΞΗΣ ΔΙΑΠΕΡΑΤΟΥ ΣΚΥΡΟΔΕΜΑΤΟΣ ΜΕ ΠΑΡΑΠΡΟΪΟΝΤΑ ΚΑΙ ΟΙΚΟΔΟΜΙΚΑ ΑΠΟΒΛΗΤΑ

Γ. Βαρδάκα¹, Χ. Μπαϊράμης¹, Χ. Λεπτοκαρίδης², Σ. Τσίμας¹

¹Εργαστήριο Ανόργανης και Αναλυτικής Χημείας, Σχολή Χημικών Μηχανικών ΕΜΠ, Ηρώων
Πολυτεχνείου 9, 157 73 Ζωγράφου Αθήνα.

²Εργαστήριο Τεχνολογίας Σκυροδέματος Ομίλου TITAN

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Το διαπερατό σκυρόδεμα κυρίως χρησιμοποιείται ως ένα εναλλακτικό αντιπλημμυρικό μέτρο προστασίας με πρωτεύον χαρακτηριστικό το υψηλό του πορώδες, το οποίο επιτρέπει στο νερό της βροχής να διέρχεται μέσα από τη μάζα του. Στην παρούσα εργασία μελετάται η συμπεριφορά διαπερατού σκυροδέματος σε έντονες θερμοκρασιακές αλλαγές- συνθήκες ψύξης/απόψυξης. Οι συνθέσεις διαπερατού σκυροδέματος που μελετώνται περιέχουν τρία διαφορετικά είδη αδρανών (ασβεστολιθικά αδρανή, οικοδομικά απόβλητα και σκωρία χάλυβα) σε διάφορα ποσοστά συμμετοχής. Οι μεταβολές των ιδιοτήτων των παραγόμενων δοκιμίων αξιολογούνται μετά από συνεχείς κύκλους ψύξης-απόψυξης.

Λέξεις κλειδιά: διαπερατό σκυρόδεμα, πορώδες, ψύξη-απόψυξη, οικοδομικά απόβλητα, σκωρία χάλυβα



Η παρούσα έρευνα έχει συγχρηματοδοτηθεί από την Ευρωπαϊκή Ένωση (Ευρωπαϊκό Κοινωνικό Ταμείο - ΕΚΤ) και από εθνικούς πόρους μέσω του Επιχειρησιακού Προγράμματος «Εκπαίδευση και Δια Βίου Μάθηση» του Εθνικού Στρατηγικού Πλαισίου Αναφοράς (ΕΣΠΑ) - Ερευνητικό Χρηματοδοτούμενο Έργο: Ηράκλειτος II . Επένδυση στην κοινωνία της γνώσης μέσω του Ευρωπαϊκού Κοινωνικού Ταμείου.

STUDY OF THE DURABILITY OF PERVIOUS CONCRETE WITH BY-PRODUCTS AND C&D WASTES IN FREEZE AND THAW CYCLES

G.Vardaka¹, C. Bairamis¹, C. Leptokaridis² and S.Tsimas¹

¹Laboratory of Inorganic and Analytical Chemistry, School of Chemical Engineers NTUA, 9
Iroon Polytechniou str. 157 73 Athens

²Concrete Technology Laboratory TITAN Cement Company

ABSTRACT

Pervious concrete is mainly used as an alternative flood protection measure. Its main characteristic lies on its high porosity, which allows rainwater to pass through its mass. This paper is focusing on the study of the effect caused to pervious concrete samples by the intense temperature changes- freeze/thaw conditions. The compositions of pervious concrete, which are studied, contain three different types of aggregates (limestone aggregates, construction and demolition wastes and steel slag) at different percentage of participation. The changes in the properties of the produced samples are evaluated after their continuous cycles of freeze and thaw.

Key words: pervious concrete, porosity, freeze-thaw, C&D Wastes, steel slag



This research has been co-financed by the European Union (European Social Fund – ESF) and Greek national funds through the Operational Program "Education and Lifelong Learning" of the National Strategic Reference Framework (NSRF) - Research Funding Program: Heracleitus II. Investing in knowledge society through the European Social Fund.

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η τάση που επικρατεί στις σύγχρονες ερευνητικές προσπάθειες έχει ως κεντρικό άξονα την προστασία του περιβάλλοντος και ταυτόχρονα την αντιμετώπιση των προβλημάτων που έχουν προκύψει από την ανθρώπινη δραστηριότητα. Αυτό διαφαίνεται έντονα από την στροφή των ερευνών, ακόμα και της βιομηχανίας σκυροδέματος, στην ανάπτυξη συστημάτων ορθολογικότερης διαχείρισης των όμβριων υδάτων. Η αρχή των προσπαθειών αυτών εντοπίζεται την τελευταία δεκαετία στις ΗΠΑ με τον σχεδιασμό και την ανάπτυξη του διαπερατού σκυροδέματος (perVIOUS concrete), ενός νέου τύπου προϊόντος το οποίο έχει μεγάλο πορώδες και επιτρέπει στο νερό της βροχής να διέρχεται μέσα από τη μάζα του. Ελάχιστες είναι οι αναφορές του συγκεκριμένου προϊόντος στην Ευρώπη.

Η βασική πρόκληση για την βιομηχανία σκυροδέματος είναι ότι καλείται να σχεδιάσει και να συνθέσει ένα κατ' εξοχή πορώδες υλικό που να είναι υδατοπερατό σε αντίθεση με το μέχρι τώρα βασικό θέσφατο του χώρου που στόχευε στην μείωση της υδατοπερατότητας μέσω του δραστικού περιορισμού των πόρων που διευκολύνουν την διόδο επιβλαβών για το σκυρόδεμα συστατικών τα οποία δυνητικά θα αποτελέσουν απαρχή διάβρωσης. (Βαρδάκα Γ. 2009)

Το διαπερατό σκυρόδεμα είναι ουσιαστικά ένα μακροπορώδες σκυρόδεμα με συνεχή κενά, τα οποία ενσωματώνονται σκοπίμως στο σκυρόδεμα. Ο σχεδιασμός του με τη χρήση ελάχιστης ποσότητας τσιμεντόπαστας για την επικάλυψη των χονδρόκοκκων αδρανών, διευκολύνει τη διαμόρφωση αυτού του διασυνδεδεμένου δικτύου πόρων στο υλικό, γεγονός που επιτρέπει τη διέλευση του νερού σε πολύ υψηλότερο ποσοστό από ότι στα συμβατικά σκυροδέματα. (Vardaka G., Thomaidis K., Leptokaridis C. and Tsimas S., 2011)

Το διαπερατό σκυρόδεμα ανήκει σε μια εντελώς διαφορετική κατηγορία από τα συμβατικά σκυροδέματα και ως εκ τούτου, τα φυσικά χαρακτηριστικά του διαφέρουν σημαντικά από εκείνα των γνωστών σκυροδεμάτων. Συνίσταται από τσιμέντο Πόρτλαντ, χονδρόκοκκα αδρανή, λίγα ή καθόλου λεπτόκοκκα αδρανή, πρόσμικτα και νερό, η βέλτιστη αναλογία των οποίων διερευνάται ανάλογα με την φύση των αδρανών που χρησιμοποιούνται και τις επιμέρους απαιτήσεις εφαρμογής του σκυροδέματος. Τελικώς ο συνδυασμός αυτών των συστατικών οδηγεί στην παραγωγή ενός σκληρυμένου προϊόντος με πόρους που συνδέονται μεταξύ τους και κυμαίνονται σε μέγεθος από 2 έως 8 mm, γεγονός που επιτρέπει στο νερό να διαπερνά εύκολα το σκυρόδεμα. Οι κενοί χώροι του κυμαίνονται μεταξύ 18 και 35% και οι τυπικές θλιπτικές αντοχές που επιτυγχάνονται είναι της τάξης του 2,8 έως 28 MPa. Το διαπερατό σκυρόδεμα είναι ένας τύπος σκυροδέματος όπου το πορώδες δε βρίσκεται στα αδρανή (σε αντίθεση με τα ελαφρο-σκυροδέματα) αλλά μέσα στον ίδιο τον ιστό του σκυροδέματος. Ο όρος «διαπερατό σκυρόδεμα» περιγράφει ένα σκυρόδεμα «ανοικτού τύπου» και μηδενικής κάθισης. Το ποσοστό αποστράγγισης ενός πεζοδρομίου που έχει κατασκευασθεί με διαπερατό σκυρόδεμα ποικίλλει ανάλογα με το μέγεθος των αδρανών και την πυκνότητα του μείγματος, αλλά γενικά θα κυμαίνεται από 81 έως 730 L/min/m². (ACI Committee 2008) (Liv Haselbach and Robert Freeman 2006) (Dale P. Bentz, 2008) (Βαρδάκα Γ. 2009).

Αν και, όπως είναι προφανές, το υψηλό πορώδες του διαπερατού σκυροδέματος, το οδηγεί αναπόφευκτα σε μειωμένες αντοχές, εν τούτοις βρίσκει μεγάλο όγκο ειδικών εφαρμογών όπως: σε χώρους στάθμευσης, στις υπαίθριες πλατείες των εμπορικών κέντρων ως άκαμπτα στρώματα αποστράγγισης, στα δάπεδα των θερμοκηπίων προκειμένου να παραμείνουν αυτά στεγνά από στάσιμα νερά, σε ελαφροβαρείς δομικούς τοίχους με απαίτηση καλύτερης θερμομόνωσης, σε πεζοδρόμια, τοίχους, δάπεδα και όπου είναι επιθυμητή καλύτερη ηχομόνωση, ως βάση τόσο για τους αστικούς όσο και για τους επαρχιακούς δρόμους όπως επίσης στις εθνικές οδούς, και στα αεροδρόμια, ως επιφανειακό στρώμα χώρων στάθμευσης, γηπέδων τένις, δαπέδων ζωολογικών κήπων και στάβλων, σε αναχώματα γεφυρών, σε χώρους απόθεσης της λάσπης στις μονάδες επεξεργασίας λυμάτων, σε συστήματα

αποθήκευσης ηλιακής ενέργειας και για την επένδυση τοιχωμάτων φρεάτων γεωτρήσεων. Συνήθως το διαπερατό σκυρόδεμα, λόγω του υψηλού κινδύνου διάβρωσης του οπλισμού του χάλυβα μέσω των ανοιχτών πόρων στη δομή του χρησιμοποιείται σε όλες αυτές τις εφαρμογές που απαιτούν μη οπλισμένο σκυρόδεμα. (ACI Committee 2006, ACI Committee 2008).

ΠΡΩΤΗ ΠΡΟΣΕΓΓΙΣΗ-ΥΠΑΡΧΟΥΣΕΣ ΕΡΕΥΝΕΣ

Στην παρούσα εργασία μελετώνται συνθέσεις διαπερατού σκυροδέματος που περιέχουν τρία διαφορετικά είδη αδρανών (ασβεστολιθικά αδρανή, οικοδομικά απόβλητα και σκωρία χάλυβα) σε διάφορα ποσοστά συμμετοχής. Η υποκατάσταση των φυσικών αδρανών με οικοδομικά απόβλητα και με σκωρία χάλυβα έχει ως στόχους αφενός τη διαχείριση και επαναχρησιμοποίηση των τεράστιων ποσοτήτων αυτών των υλικών που συσσωρεύονται κάθε χρόνο αφετέρου τη μείωση των εξορυσσόμενων φυσικών πρώτων υλών και την προστασία του φυσικού τοπίου. Πλούσιο ερευνητικό έργο έχει σημειωθεί αναφορικά με την αξιοποίηση των οικοδομικών αποβλήτων όσο και της σκωρίας ως αδρανών υλικών για την παραγωγή νέου συμβατικού σκυροδέματος.

Το χαρακτηριστικό που εμφανίζουν τα οικοδομικά ως προς τη συγκεκριμένη μορφή αξιοποίησής τους, είναι το υψηλό πορώδες τους το οποίο, για την παραγωγή ενός συμβατικού τύπου σκυροδέματος, αποτελεί μειονέκτημα, όμως για την παραγωγή του διαπερατού σκυροδέματος αποτελεί τη βασικότερη επιθυμητή ιδιότητα. Το υψηλό πορώδες των ανακυκλωμένων αδρανών υλικών (οικοδομικά απόβλητα) κυμαίνεται στην περιοχή του 3-12%, τη στιγμή που το αντίστοιχο εύρος για τα φυσικά αδρανή υλικά είναι 0.5-1%. (Katz A.,2003) (Ryu J.S.,2002a) (Ryu J.S.,2002b), (Gocke A., Nagataki A., Saeki T. and Hisada M.,2004) Ο λόγος αυτής της διαφοροποίησης αποδίδεται στην διεπιφάνεια που υπάρχει μεταξύ των ανακυκλωμένων αδρανών και της προσκολλημένης παλιάς τσιμεντοκονίας. Η τσιμεντόπαστα που παραμένει στην διεπιφάνεια των ανακυκλωμένων αδρανών δίνει αδύνατα σημεία στα ανακυκλωμένα σκυροδέματα, αφού αποτελείται από πολύ μικρούς πόρους και ρωγμές, οι οποίοι απορροφούν νερό. Στο υψηλό πορώδες των ανακυκλωμένων αδρανών συνεισφέρει και η ενανθράκωση που έχει υποστεί η τσιμεντόπαστα με την πάροδο του χρόνου. (Tam V.W.Y., Gao X.F. and Tam C.M.,2005) (Otsuki N, Miyazato S. and Yodsudjai W.,2003), (Zaharieva R., Francois B.-B. and Eric W.,2004). Δεν υπάρχουν αναφορές για χρήση των οικοδομικών αποβλήτων σε διαπερατά σκυροδέματα, ούτε καν στην Αμερική που το συγκεκριμένο προϊόν παράγεται την τελευταία δεκαετία.

Επίσης έρευνες έχουν καταδείξει τη ικανοποιητική δυνατότητα αντικατάστασης των φυσικών ασβεστολιθικών αδρανών με χρήση σκωρίας χάλυβα, στη σύνθεση σκυροδεμάτων υψηλής ποιότητας, με ίδια ή και ακόμη καλύτερα αποτελέσματα τελικών επιθυμητών ιδιοτήτων. Μάλιστα όταν πρόκειται για την παραγωγή αόπλου σκυροδέματος η χρήση της σκωρίας οδηγεί στην αύξηση των τελικών αντοχών του συγκεκριμένου σκυροδέματος. Παρά ταύτα η χρήση σκωρίας εμφανίζει κάποιες ιδιαιτερότητες όπως: α) Το ειδικό βάρος των σκυροδεμάτων που παράγονται με τη χρήση σκωρίας χάλυβα είναι μεγαλύτερο από το αντίστοιχο των σκυροδεμάτων με χρήση ασβεστολιθικών αδρανών, γεγονός που οφείλεται στο αυξημένο ειδικό βάρος της σκωρίας σε σχέση με αυτό των φυσικών αδρανών. β) Η εργασιμότητα του μίγματος με τα αδρανή σκωρίας είναι δυσκολότερη σε σχέση με τα “τυπικά” σκυροδέματα, για ίδιου διαμέτρου αδρανή, καθότι η σκωρία είναι από τη φύση της πιο σκληρό υλικό. Το γεγονός αυτό μπορεί να μειωθεί αισθητά με την υποκατάσταση μέρους των αδρανών της σκωρίας με ασβεστολιθικά. γ) Το υψηλό πορώδες της σκωρίας τη στιγμή που τα φυσικά αδρανή έχουν πολύ μικρότερο. (Vardaka G., Thomaidis K., Leptokaridis C. and Tsimas S., 2011)

Στις παραγόμενες συνθέσεις διαπερατού σκυροδέματος μελετάται η ανθεκτικότητα σε έντονες θερμοκρασιακές αλλαγές- συνθήκες ψύξης/απόψυξης. Οι μεταβολές των ιδιοτήτων των παραγόμενων δοκιμίων αξιολογούνται κατά την πορεία των κύκλων ψύξης-απόψυξης.

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ-ΑΠΟΤΕΣΜΑΤΑ

Κρίνεται σκόπιμο πριν την παράθεση των αποτελεσμάτων από τη μελέτη ψύξης-απόψυξης να προταθούν στοιχεία που αναφέρονται τόσο στο χαρακτηρισμό των αδρανών που χρησιμοποιήθηκαν όσο και στα μηχανικά χαρακτηριστικά των υπό εξέταση συνθέσεων.

Χημική Ανάλυση Α' Υλών

Για την παρασκευή των συνθέσεων του διαπερατού σκυροδέματος χρησιμοποιήθηκαν τρία διαφορετικά είδη αδρανών (ασβεστολιθικά αδρανή, οικοδομικά απόβλητα και σκωρία χάλυβα). Η χημική τους ανάλυση φαίνεται στον Πίνακα 1.

Πίνακας 1 Χημική Ανάλυση Αδρανών

Χημική Ένωση	Ασβεστολιθικά Αδρανή	Οικοδομικά Απόβλητα	Σκωρία Χάλυβα
CaO	52,8	44,7	36,58
SiO ₂	1,16	20,1	12,75
Al ₂ O ₃	0,67	4,72	38,48
Fe ₂ O ₃	0,33	1,79	29,56
SO ₃	<0,01	0,04	0,29
MgO	0,89	0,69	2,4
K ₂ O	<0,01	0,5	0,02
Na ₂ O	0	0,4	0,10
Cl ⁻	<0,01	0,18	0,01
TiO ₂	<0,01	0,26	0,39
LOI	43,93	26,23	-

Σύμφωνα με τη χημική ανάλυση τα παραπάνω υλικά ικανοποιούν τις προδιαγραφές του προτύπου EN12620 και μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως αδρανή.

Ποροσιμετρία N₂ Αδρανών

Στον Πίνακα 2 που ακολουθεί παρουσιάζονται οι μετρήσεις ποροσιμετρίας N₂ των αδρανών με χρήση της συσκευής NOVA 2200e.

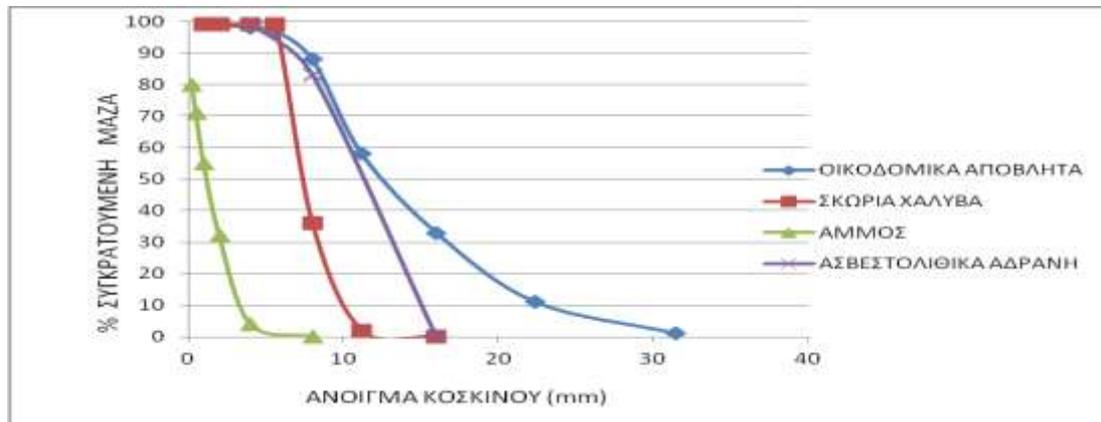
Πίνακας 2 Ειδική επιφάνεια και μέγεθος πόρων

	Ασβεστολιθικά Αδρανή	Οικοδομικά Απόβλητα	Σκωρία Χάλυβα
Ειδική Επιφάνεια S _{BET} (m ² /g)	0,406	4,850	0,724
Όγκος Πόρων V _p (cm ³ /g)	0,001	0,013	0,003

Από τον Πίνακα 2 φαίνεται ότι τόσο τα οικοδομικά απόβλητα όσο και η σκωρία χάλυβα εμφανίζουν υψηλότερο πορώδες σε σχέση με τα συμβατικά ασβεστολιθικά αδρανή. Συγκεκριμένα τα οικοδομικά απόβλητα έχουν τον 13πλάσιο όγκο πόρων σε σχέση με τα ασβεστολιθικά ενώ αντίστοιχα η σκωρία εμφανίζει 3πλάσιο όγκο.

Κοκκομετρική Κατανομή Αδρανών

Στο Σχήμα 1 παρουσιάζεται οι καμπύλες της κοκκομετρικής κατανομή των αδρανών που χρησιμοποιήθηκαν για την παραγωγή των συνθέσεων.



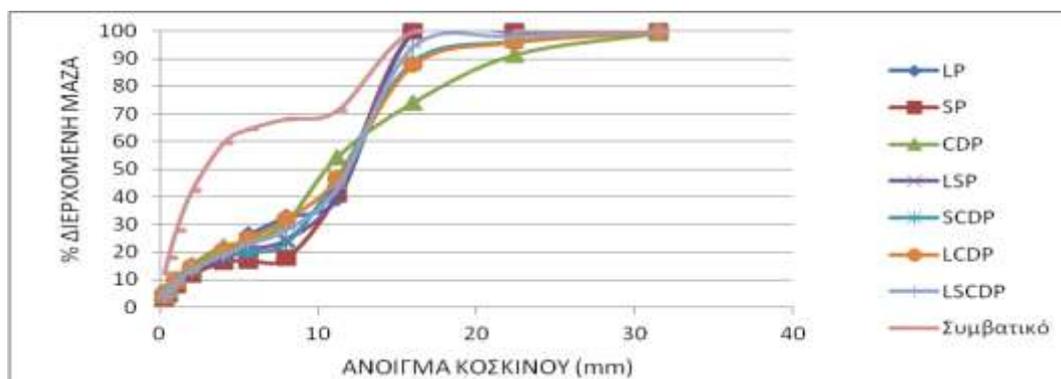
Σχήμα 1 Κοκκομετρική κατανομή αδρανών

Συνθέσεις

Για την παρασκευή των συνθέσεων χρησιμοποιήθηκε τσιμέντο τύπου CEMII 42,5 και ασβεστολιθική άμμος σε σταθερές ποσότητες (τσιμέντο: 171 kg/m^3 και άμμος: 315 kg/m^3). Πιο συγκεκριμένα παρασκευάστηκαν επτά τελικές συνθέσεις: Η πρώτη αποτελούνταν από 100% ασβεστολιθικά αδρανή με w/c: 0,47 (LP: Limestone Pervious). Η δεύτερη αποτελούνταν από 100% σκωρία χάλυβα με w/c: 0,58 (SP: Steel slag Pervious). Η τρίτη αποτελούνταν από 100% οικοδομικά απόβλητα με w/c: 0,41 (CDP*: Construction & Demolition Pervious). Η τέταρτη είχε 50% ασβεστολιθικά αδρανή και 50% σκωρία χάλυβα με w/c: 0,53 (LSP: Limestone and Steel slag Pervious). Η πέμπτη είχε 50% σκωρία χάλυβα and 50% οικοδομικά απόβλητα με w/c: 0,65 (SCDP*: Steel slag and Construction and Demolition Pervious). Η έκτη είχε 50% ασβεστολιθικά αδρανή και 50% οικοδομικά απόβλητα με w/c: 0,44 (LCDP*: Limestone and Construction & Demolition Pervious). Ενώ τέλος η έβδομη και τελευταία σύνθεση περιείχε και τα τρία διαφορετικά αδρανή στα ακόλουθα ποσοστά συμμετοχής: 50% ασβεστολιθικά, 25% σκωρία and 25% οικοδομικά απόβλητα με w/c: 0,56 (LSCDP*: Limestone, Steel slag and Construction and Demolition Pervious). Για την σύγκριση των πειραματικών μετρήσεων παρασκευάστηκε και μια σύνθεση σκυροδέματος συμβατικού τύπου με τσιμέντο CEM II 42,5: 200 kg/m^3 , w/c: 1,09 και η οποία αποτελούνταν από 100% ασβεστολιθικά αδρανή.

Το Σχήμα 2 παρουσιάζει τις κοκκομετρικές κατανομές των συνθέσεων.

* Τα οικοδομικά απόβλητα χρησιμοποιήθηκαν αφού είχαν διαβρεχτεί με νερό



Σχήμα 2 Κοκκομετρικές κατανομές συνθέσεων

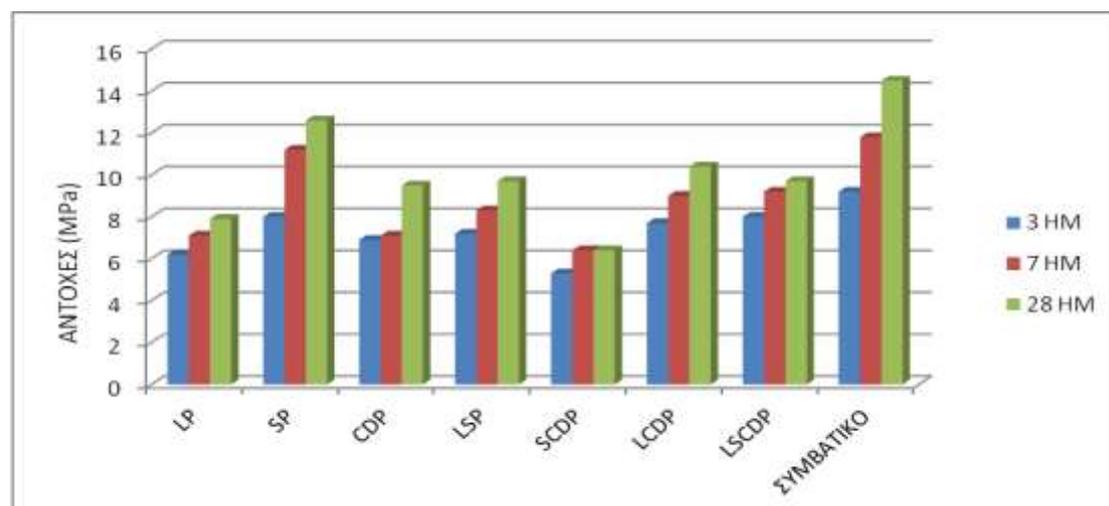
Φυσικομηχανικά Χαρακτηριστικά Συνθέσεων

Αντοχές σε θλίψη

Τα παραγόμενα δοκίμια εξετάστηκαν για μέτρηση της αντοχής τους σε θλίψη σύμφωνα με το EN12390 και οι μετρήσεις παρουσιάζονται στον Πίνακα 3 και στο Σχήμα 3.

Πίνακας 3 Αντοχές σε θλίψη (MPa)

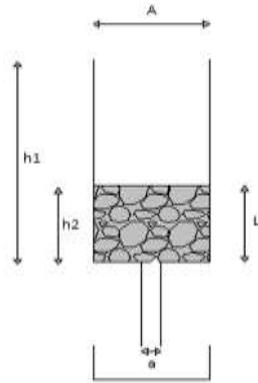
	LP	SP	CDP	LSP	SCDP	LCDP	LSCDP	ΣΥΜΒΑΤΙΚΟ
3 HM	6,2	8	6,9	7,2	5,3	7,7	8	9,2
7 HM	7,1	11,2	7,1	8,3	6,4	9	9,2	11,8
28 HM	7,9	12,6	9,5	9,7	6,4	10,4	9,7	14,5



Σχήμα 3 Αντοχές σε θλίψη (MPa)

Υδατοπερατότητα

Η υδατοπερατότητα, ως η μοναδική ιδιότητα του νερού να διεισδύει μέσα το διαπερατό σκυρόδεμα, εκφράστηκε σε εκατοστά ανά δευτερόλεπτο (cm/s). Γενικά το διαπερατό σκυρόδεμα διαθέτει πολύ υψηλές τιμές υδατοπερατότητας σε σύγκριση με τα συμβατικού τύπου-αδιαπέρατα σκυροδέματα. Για αυτόν τον λόγο και η μέθοδος δοκιμών υδατοπερατότητας για τα συμβατικού τύπου σκυροδέματα κατά EN12390-8 δεν είναι κατάλληλη για τον έλεγχο διαπερατού σκυροδέματος. Δεδομένου ότι δεν υπάρχει Ελληνικό, Ευρωπαϊκό ή αμερικάνικο πρότυπο για αυτή τη δοκιμή, η μέθοδος ελέγχου η οποία εφαρμόστηκε προσδιορίζει την υδατοπερατότητα με υδατοπερατόμετρο μεταβαλλόμενου ύψους (Σχήμα 4) που ικανοποιεί τις προδιαγραφές του πρότυπου εδαφομηχανικής E 105-86.



Σχήμα 4 Υδατοπερατόμετρο

Ο συντελεστής υδατοπερατότητας (k) του διαπερατού σκυροδέματος δίνεται από την εξίσωση (1)

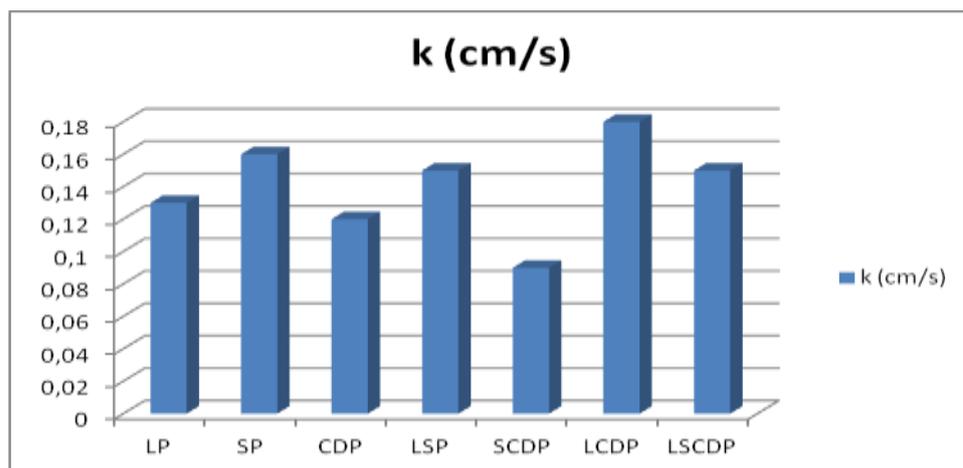
$$k = \frac{a * L}{A * t} * \ln\left(\frac{h1}{h2}\right) \quad (1)$$

όπου k είναι ο συντελεστής διαπερατότητας (cm/s), a είναι η εγκάρσια τομή του κυλινδρικού σωλήνα (cm²), A είναι η εγκάρσια τομή του δείγματος (cm²), L είναι το μήκος του δείγματος (cm), t είναι ο χρόνος που απαιτείται για να πέσει το νερό από το ύψος $h1$ στο ύψος $h2$.

Οι μετρήσεις για τις συνθέσεις διαπερατού σκυροδέματος παρουσιάζονται στον Πίνακα 4 και Σχήμα 4 που ακολουθούν.

Πίνακας 4 Συντελεστής Υδατοπερατότητας k (cm/s)

	LP	SP	CDP	LSP	SCDP	LCDP	LSCDP
k (cm/s)	0,13	0,16	0,12	0,15	0,09	0,18	0,15



Σχήμα 4 Συντελεστής Υδατοπερατότητας (k)

Μελέτη Ψύξης-Απόψυξης

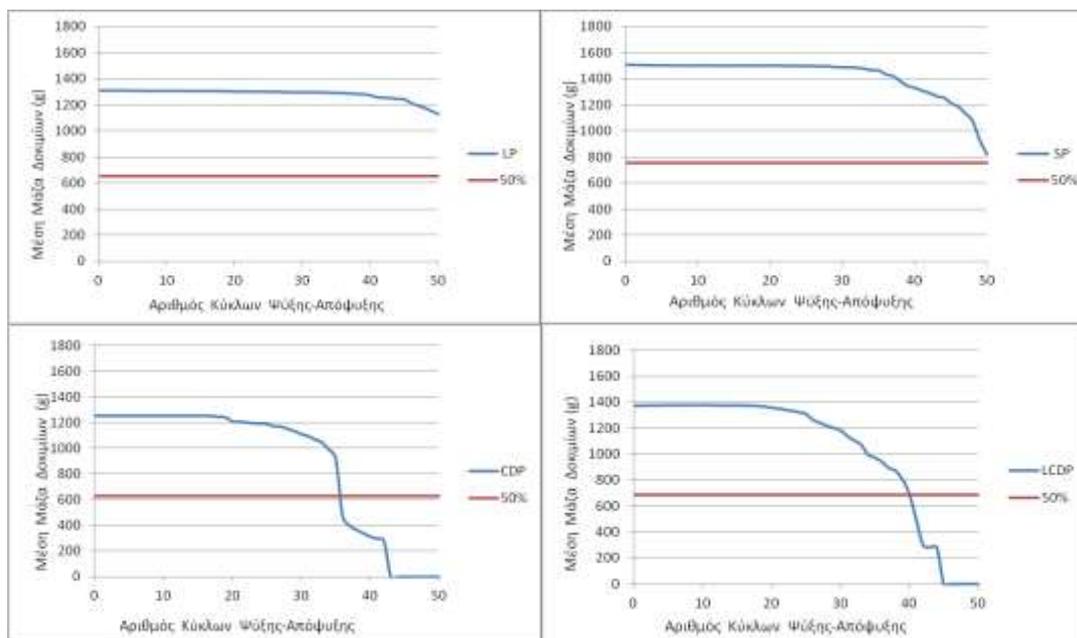
Οι δοκιμές ψύξης-απόψυξης πραγματοποιήθηκαν με παραλλαγή του προτύπου ASTM C-666 το οποίο προβλέπει ότι αν δεν υπάρχει αυτοματοποιημένο σύστημα ψύξης-απόψυξης και οι λειτουργίες γίνονται χειροκίνητα, τα δοκίμια πρέπει να αποθηκεύονται μέχρι την έναρξη του επόμενου κύκλου ψύξης-απόψυξης σε συνθήκες ψύξης. Σύμφωνα με το πρότυπο η θερμοκρασία ψύξης προσέγγιζε τους -18°C και η θερμοκρασία απόψυξης τους $+4^{\circ}\text{C}$.

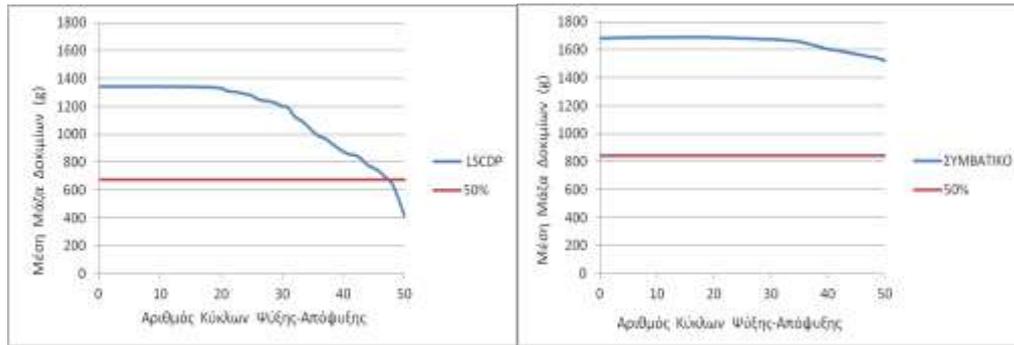
Από κάθε σύνθεση χρησιμοποιήθηκαν 2 δοκίμια. Η ψύξη των δοκιμίων λάμβανε χώρα σε ξηρό περιβάλλον ενώ η απόψυξη σε υγρό περιβάλλον. Η απόψυξη διαρκούσε 6h, χρόνος που θεωρήθηκε επαρκής για την πλήρη απόψυξη των δοκιμίων δεδομένων των διαστάσεών τους. Σε κάθε διακοπή των κύκλων, λόγω χρονικών περιορισμών, τα δοκίμια παρέμεναν σε κατάσταση ψύξης, σύμφωνα με το πρότυπο ASTM C-666/C.

Η διαδικασία που ακολουθήθηκε είναι η εξής:

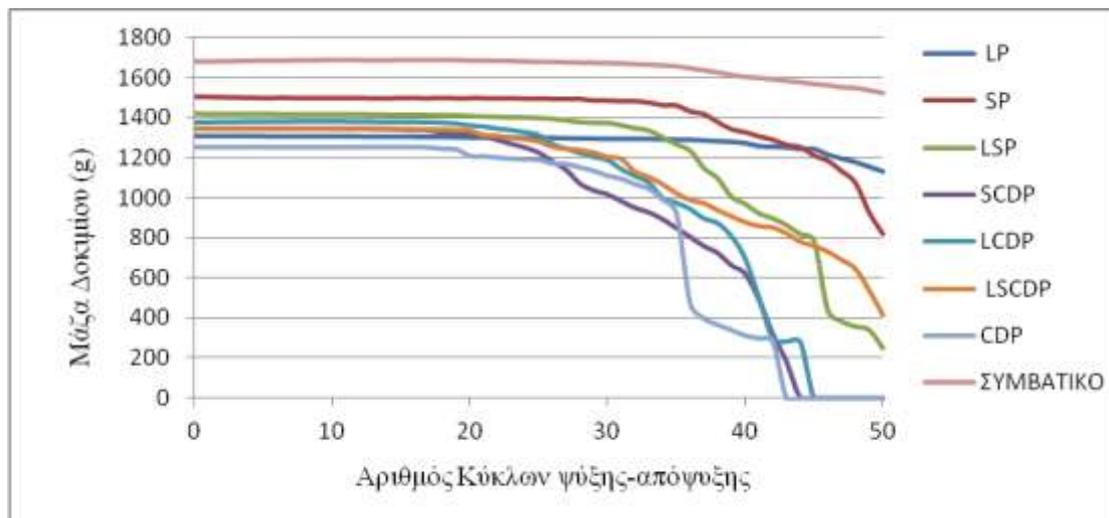
1. Μέτρηση αρχικών μαζών και αρχικών υψών των δοκιμίων
2. Τοποθέτηση τους σε απιονισμένο νερό για 2 μέρες μέχρι τα δοκίμια να είναι κορεσμένα σε νερό
3. Νέα ζύγιση των δοκιμίων και μέτρηση των υψών τους.
4. Έναρξη των κύκλων

Οι μετρήσεις της μάζας και των υψών των δοκιμίων γινόταν πάντα στο στάδιο της απόψυξης, συγκεκριμένα τα δοκίμια ζυγίζονταν μετά το πέρας κάθε κύκλου ενώ οι μετρήσεις των διαστάσεων τους πραγματοποιούνταν κάθε 5 κύκλους. Η όλη διαδικασία ψύξης-απόψυξης πραγματοποιήθηκε συνολικά για 50 κύκλους. Οι μετρήσεις απώλειας μάζας παρουσιάζονται στα σχήματα 10-11. Συγκεκριμένα στο σχήμα 10 παρουσιάζεται διαγραμματικά η μείωση της μέσης μάζας των υπό εξέταση δοκιμίων ανά σύνθεση κατά την πορεία της ψύξης-απόψυξης. Η οριζόντια κόκκινη γραμμή (50%) αποτελεί το κριτήριο με το οποίο εξετάστηκε η συμπεριφορά των δοκιμίων, δηλαδή σε ποιον κύκλο ψύξης-απόψυξης η κάθε σύνθεση παρουσίασε απώλεια μάζας της τάξης του 50% της αρχικής τιμής της. Στο Σχήμα 11 παρουσιάζεται συγκεντρωτικά η πορεία της % μεταβολής της μάζας όλων των συνθέσεων.





Σχήμα 10 Διαγραμματική απεικόνιση της μείωσης της μάζας του δοκιμίου κατά την πορεία της ψύξης-απόψυξης.



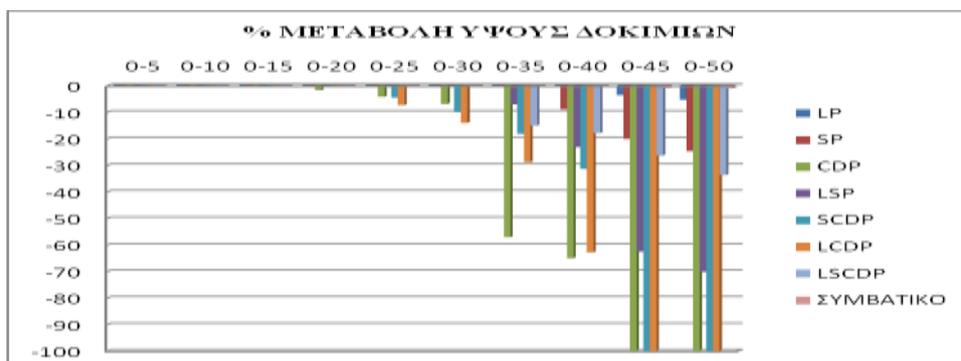
Σχήμα 11 Συγκεντρωτικό Διαγράμμα της συμπεριφοράς των διαφορετικών συνθέσεων σε συνθήκες ψύξης-απόψυξης.

Ακολουθεί ο πίνακας 7 που κατατάσει τις συνθέσεις κατά αύξουσα-καλύτερη συμπεριφορά των δοκιμίων λαμβάνοντας ως κριτήριο την απώλεια του 50% της μάζας τους.

Πίνακας 7 Κατάταξη Συμπεριφοράς Συνθέσεων κατά τη διάρκεια ψύξης-απόψυξης

Δοκίμιο	Κύκλος εμφάνισης απώλειας Μάζας 50%
CDP	38
SCDP	39
LCDP	41
LSP	46
LSCDP	47
SP	>50
LP	>50
SYMBATIKO	>50

Παρατίθεται στο Σχήμα 12 και η % μεταβολή του ύψους των υπό εξέταση δοκιμίων . Σε αυτό το σημείο πρέπει να σημειωθεί πως υπάρχει μια σχετικότητα στις μετρήσεις ύψους των δοκιμίων καθώς οι τιμές επηρεάζονται από την αποκόλληση κάποιου αδρανούς από την επιφάνεια των δοκιμίων.



Σχήμα 12 Ποσοστιαία Μεταβολή του πάχους των δοκιμίων σε συνθήκες ψύξης-απόψυξης.

Οι τιμές της % μεταβολής του ύψους των δοκιμίων συνάδουν και με τη % μεταβολή της μάζας αυτών των συνθέσεων. Συγκεκριμένα ήδη από το παραπάνω διάγραμμα παρατηρείται πως από τον 35^ο κύκλο οι συνθέσεις CDP και LCDP εμφανίζουν έντονη απώλεια ύψους. Ενώ στον 45^ο κύκλο παρατηρείται η αποσάθρωση των συνθέσεων CDP, LCDP και SCDP.

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

- Κατά την μελέτη ψύξης-απόψυξης παρατηρούμε πως οι συνθέσεις αμιγών ασβεστολιθικών (LP), αμιγούς σκωρίας (SP) καθώς και του συμβατικού σκυροδέματος εμφανίζουν πολύ καλή συμπεριφορά αφού δεν παρουσίασαν μείωση 50% της αρχικής τους μάζας μέχρι και τους 50 κύκλους που ολοκληρώθηκε η μελέτη.
- Οι συνθέσεις που περιέχουν μίγματα ασβεστολιθικών και σκωρίας (LSP) καθώς και το τριμερές μίγμα (LSCDP) παρουσιάζουν μια σχετικά καλή συμπεριφορά καθώς η απώλεια μάζας 50% εμφανίζεται προς το τέλος της μελέτης ψύξης-απόψυξης (στους κύκλους 46 και 47 αντίστοιχα).
- Ενώ οι συνθέσεις αμιγών οικοδομικών αποβλήτων (CDP), το μίγμα σκωρίας και οικοδομικών αποβλήτων (SCDP) καθώς και το μίγμα ασβεστολιθικών και οικοδομικών αποβλήτων (LCDP) εμφανίζουν μια όχι και τόσο καλή συμπεριφορά καθώς από τον 38^ο κύκλο παρουσιάζεται απώλεια μάζας της τάξης του 50%.
- Οι όχι και τόσο καλές συμπεριφορές των συνθέσεων CDP, LSP, LCDP, SCDP και LSCDP μπορούν να αποδοθούν στο υψηλό πορώδες των μη φυσικών αδρανών (της σκωρίας και των οικοδομικών αποβλήτων). Συγκεκριμένα, κατά την ψύξη και απόψυξη εγκλωβίζουν μέσα πάγο που με τις συνεχείς διαστολές και συστολές, λόγω των θερμοκρασιακών μεταβολών, προκαλούν ρηγματώσεις και, εν τέλει, αποσάθρωση του δοκιμίου με την πάροδο του χρόνου.
- Συμπερασματικά, οι συνθέσεις διαπερατού σκυροδέματος μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε περιοχές με έντονες θερμοκρασιακές αλλαγές. Συγκεκριμένα στη Βόρεια Ελλάδα, όπου υπάρχει πληθώρα φυσικών αδρανών (ποταμίσια αλλά και θραυστά ασβεστολιθικά) και όπου παρατηρούνται έντονες θερμοκρασιακές μεταβολές, προτείνουμε συνθέσεις διαπερατού σκυροδέματος με φυσικά αδρανή και όχι με παραπροϊόντα. Όμως σε περιοχές της Κεντρικής και Νότιας Ελλάδος μπορούν να ενσωματωθούν στις συνθέσεις διαπερατού σκυροδέματος παραπροϊόντα καθώς και οικοδομικά απόβλητα για εξοικονόμηση των φυσικών πρώτων υλών, αφού γενικότερα η συχνότητα εμφάνισης των ακραίων καιρικών φαινομένων είναι πολύ

μικρή και το διαπερατό μπορεί να ανταποκριθεί στις απαιτήσεις αυτών των θερμοκρασιακών μεταβολών.

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Η παρούσα έρευνα έχει συγχρηματοδοτηθεί από την Ευρωπαϊκή Ένωση (Ευρωπαϊκό Κοινωνικό Ταμείο - ΕΚΤ) και από εθνικούς πόρους μέσω του Επιχειρησιακού Προγράμματος «Εκπαίδευση και Δια Βίου Μάθηση» του Εθνικού Στρατηγικού Πλαισίου Αναφοράς (ΕΣΠΑ) – Ερευνητικό Χρηματοδοτούμενο Έργο: Ηράκλειτος II . Επένδυση στην κοινωνία της γνώσης μέσω του Ευρωπαϊκού Κοινωνικού Ταμείου.

ΑΝΑΦΟΡΕΣ

- Βαρδάκα Γ., 2009, : «Διερεύνηση της προσθήκης οικοδομικών αποβλήτων σε διαπερατά σκυροδέματα. Πρώτη προσέγγιση» 2^ο Συνέδριο ΕΒΠΠΑΡ, Αιανή Κοζάνης, 1-3 Ιουνίου 2009
- ACI Committee, 2006, 522R-06: Pervious Concrete, *Technical Documents*.
- ACI Committee, 2008, 522.1-08: Specification for Pervious Concrete Pavement, *Technical Documents*.
- Dale P. Bentz, 2008, Virtual Pervious Concrete: Microstructure, Percolation, and Permeability, *Materials Journal*, Volume 105, Issue 3, pages 297-301.
- Gocke A., Nagataki A., Saeki T. and Hisada M.,2004, Freezing and thawing resistance of air – entrained concrete incorporating recycled coarse aggregate: The role of air content in demolished concrete, *Cement and Concrete Research*, Vol. 34, pp. 799-806.
- Katz A.,2003, Properties of concrete made with recycled aggregate from partially hydrated old concrete, *Cement and Concrete Research*, Vol. 33, pp. 703-711.
- Liv Haselbach and Robert Freeman, 2006, Vertical Porosity Distributions in Pervious Concrete Pavement», *Materials Journal*, Volume 103, Issue 6, pages 452-458.
- Otsuki N, Miyazato S. and Yodsudjai W.,2003, Influence of recycled aggregate on interfacial transition zone, strength, chloride penetration and carbonation of concrete, *ASCE J. Mater. Civil Eng.*
- Ryu J.S.,2002a, Improvement on strength and impermeability of recycled concrete made from crushed concrete coarse aggregate, *Materials Science Letter*, Vol. 21, pp. 1565-1567
- Ryu J.S.,2002b, An experimental study on the effect of recycled aggregate concrete properties, *Magazine of Concrete Research*, Vol. 54, pp. 7-12.
- Tam V.W.Y., Gao X.F. and Tam C.M.,2005, Microstructural analysis of recycled aggregate concrete produced from two – stage mixing approach, *Cement and Concrete Research*, Vol. 35, pp. 1195-1203.
- Zaharieva R., Francois B.-B. and Eric W.,2004, Frost resistance of recycled aggregate concrete, *Cement and Concrete Research*, Vol. 34, pp. 1277-1322.
- Vardaka G., Thomaidis K., Leptokaridis C. and Tsimas S.,(25-29 September 2011): “Use of Steel Slag as Coarse Aggregate for the production of Pervious Concrete” 6th SDEWES Conference, Dubrovnik, Croatia.

Η μεταβλητότητα των Ελληνικών ιπτάμενων τεφρών. Εκτιμήσεις για την εξέλιξή τους στο μέλλον

Αργυρώ Καστανάκη¹, Δημήτριος Σωτηρόπουλος², Ελένη Παπαδοπούλου³

¹ ΔΕΗ ΑΕ, Διεύθυνση Εκμετάλλευσης ΘΗΣ, Σολωμού 41, 106 82 Αθήνα, email: a.kastanaki@dei.com.gr.

² ΔΕΗ ΑΕ, Διεύθυνση Εκμετάλλευσης ΘΗΣ, Σολωμού 41, 106 82 Αθήνα, email: d.sotiropoulos@dei.com.gr.

³ ΔΕΗ ΑΕ, Διεύθυνση Εκμετάλλευσης ΘΗΣ, Σολωμού 41, 106 82 Αθήνα

Περίληψη

Αν και ο αρχικός σχεδιασμός των λιγνιτικών Ατμοηλεκτρικών Σταθμών (ΑΗΣ) έγινε με βάση την αποκλειστική τροφοδοσία τους από το γειτονικό τους Ορυχείο, εντούτοις ενεργειακοί και περιβαλλοντικοί λόγοι επέβαλαν τα τελευταία χρόνια την ανάμιξη λιγνίτη από διαφορετικά Ορυχεία, για τη δημιουργία μιγμάτων καυσίμου σε κάθε ΑΗΣ, ώστε να επιτυγχάνονται ανά Σταθμό συγκεκριμένοι ενεργειακοί και περιβαλλοντικοί στόχοι.

Η στρατηγική αυτή συνδέεται άμεσα με τη μεταβλητότητα της ποιότητας της παραγόμενης τέφρας, χωρίς ωστόσο η μεταβλητότητα αυτή να επηρεάζει τελικά το ποσοστό της ταξινόμησης των τεφρών αυτών στις δύο κατηγορίες (EIT1 & EIT2) που προσδιορίζουν οι Ελληνικές Προδιαγραφές για τις ασβεστούχες τέφρες.

Από τις μελέτες των Ορυχείων για την εξέλιξη των κοιτασμάτων λιγνίτη μέχρι το 2054 εκτιμάται ότι και στην επόμενη τεσσαρακονταετία το ποσοστό της ταξινόμησης των τεφρών αυτών στις δύο κατηγορίες θα διατηρηθεί (στο μεγαλύτερο μέρος) στα ίδια επίπεδα με τα σημερινά.

Λέξεις κλειδιά: ιπτάμενη τέφρα, μεταβλητότητα ποιότητας τέφρας, ταξινόμηση τέφρας.

1 Εισαγωγή

Ο λιγνίτης αποτελεί το ενεργειακό «καύσιμο» της Ελλάδας, αφού η λιγνιτική ισχύς είναι σχεδόν η μισή της συνολικής εγκατεστημένης ισχύος του διασυνδεδεμένου δικτύου της χώρας.

Το Λεκανοπέδιο της Δυτικής Μακεδονίας και της Μεγαλόπολης δικαίως θεωρούνται ως οι ενεργειακές «καρδιές» της Ελλάδας, αφού στις δύο αυτές περιοχές είναι εγκατεστημένοι επτά (7) λιγνιτικοί ατμοηλεκτρικοί σταθμοί (ΑΗΣ), οι οποίοι καλύπτουν το 47% της συνολικής εγκατεστημένης διασυνδεδεμένης ισχύος της χώρας.

Όλοι οι λιγνιτικοί ΑΗΣ κατασκευάστηκαν σε πολύ κοντινές αποστάσεις από συγκεκριμένα ορυχεία λιγνίτη, από τα οποία, σύμφωνα με τον αρχικό τους σχεδιασμό, θα τροφοδοτούνταν με τοπικό καύσιμο (τοπικό λιγνίτη). Κατά τη φάση της μελέτης των Μονάδων αυτών των σταθμών, χρησιμοποιήθηκε για τους υπολογισμούς και το σχεδιασμό της κάθε Μονάδας η εκτιμώμενη μέση ποιότητα του κοιτάσματος του αντίστοιχου ορυχείου, που για την περίοδο εκείνη ήταν διαθέσιμη. Η εκτιμώμενη αυτή ποιότητα είναι γνωστή με τον όρο «βασικό καύσιμο» ή «καύσιμο σχεδιασμού». Η ποιότητα αυτή

είναι συγκεκριμένη για κάθε λιγνιτικό σταθμό, ενώ μπορεί να διαφέρει σημαντικά από σταθμό σε σταθμό (Πίνακας 1).

Ιδιαίτερα στο Λεκανοπέδιο Πτολεμαΐδας-Αμυνταίου της Δυτικής Μακεδονίας (Σχέδιο 1), τα λιγνιτικά κοιτάσματα των ορυχείων είναι τύπου «ζέβρας» (zebra type) και προέρχονται από έντονους γεωλογικούς τεκτονισμούς, με αποτέλεσμα τα λιγνιτικά στρώματα να παρουσιάζουν μεγάλες διακυμάνσεις τόσο σε γεωμετρικά όσο και σε ποιοτικά/μορφολογικά χαρακτηριστικά. Συνέπεια του γεγονότος αυτού είναι η εξορυσσόμενη ποιότητα να εμφανίζει μεγάλες διακυμάνσεις σε όλους του χρονικούς ορίζοντες (ημερών, μηνών και ετών), όπως ενδεικτικά αποτυπώνεται στα Διαγράμματα 1 και 2 που αφορούν τον ΑΗΣ ΑΓ. ΔΗΜΗΤΡΙΟΥ. Επιπλέον, επειδή τα υπάρχοντα ορυχεία εξορύσσουν λιγνίτες που δημιουργήθηκαν σε εντελώς διαφορετικές γεωλογικές περιόδους, το φαινόμενο της έντονης διακύμανσης της ποιότητας αποτελούσε και αποτελεί τον κανόνα για το χρησιμοποιούμενο λιγνίτη στους ΑΗΣ της περιοχής.

2 Οι επιπτώσεις της διακύμανσης του λιγνίτη

Με τον όρο «ποιότητα λιγνίτη» περιγράφεται ένα σύνολο φυσικοχημικών χαρακτηριστικών, τα οποία μπορούν να ενταχθούν σε τρεις βασικές ομάδες: υγρασία, θερμικό περιεχόμενο και ανόργανο περιεχόμενο και επομένως ο όρος διακύμανση ποιότητας αναφέρεται στη διακύμανση και των τριών αυτών ομάδων. Κατά κανόνα οι διακυμάνσεις των ομάδων αυτών ακολουθούν συγκεκριμένες ποιοτικές σχέσεις μεταξύ τους. Αύξηση δηλαδή του θερμικού περιεχομένου του λιγνίτη σημαίνει αντίστοιχα αύξηση της υγρασίας και παράλληλη μείωση του ανόργανου περιεχομένου. Αν μάλιστα εμβαθύνει κανείς στο ανόργανο περιεχόμενο θα διαπιστώσει ότι και εκεί υπάρχουν παράλληλες ποιοτικές σχέσεις, όπου π.χ. το ασβέστιο «ανταγωνίζεται» το πυρίτιο.

2.1 Οι επιπτώσεις της διακύμανσης του λιγνίτη στη λειτουργία των Μονάδων

Κάθε μία από τις ομάδες αυτές έχει επίδραση τόσο στη παραγωγική διαδικασία των Μονάδων όσο και στην περιβαλλοντική τους συμπεριφορά:

Η κύρια παράμετρος που επηρεάζει την παραγωγική διαδικασία μιας Μονάδας και το βαθμό απόδοσής της είναι το θερμικό περιεχόμενο του καυσίμου (Κατώτερη Θερμαντική Ικανότητα ή ΚΘΙ), ενώ δευτερεύοντα ρόλο παίζει το ανόργανο μέρος του.

Αντίθετα η κύρια παράμετρος για την περιβαλλοντική συμπεριφορά μιας Μονάδας είναι το ανόργανο περιεχόμενο του καυσίμου (κυρίως τέφρα) και δευτερευόντως το θερμικό περιεχόμενό του. Ιδιαίτερα για την απόδοση των Ηλεκτροστατικών Φίλτρων (Η/Φ) μιας Μονάδας και επομένως για την εκπομπή κονιορτού από την καμινάδα της, καθοριστικό ρόλο παίζει η ποσότητα του ελεύθερου ασβεστίου της τέφρας και το θείο του λιγνίτη.

Επομένως, η διακύμανση της ποιότητας του χρησιμοποιούμενου λιγνίτη και αντίστοιχα της παραγόμενης τέφρας στις Μονάδες της Δυτικής Μακεδονίας έχει επίπτωση στο φορτίο, στο βαθμό απόδοσης καθώς και στις εκπομπές κονιορτού και οξειδίων θείου των Μονάδων.

Ως προς τη σύστασή της η τέφρα των ΑΗΣ της Δυτικής Μακεδονίας ταξινομείται σε δύο ομάδες:

- Ασβεστούχα τέφρα (ΑΗΣ ΑΓΙΟΥ ΔΗΜΗΤΡΙΟΥ – ΚΑΡΔΙΑΣ - ΠΤΟΛΕΜΑΪΔΑΣ) με ποσοστό ολικού Ασβεστίου (CaO) 25-50% και Πυριτικών (SiO₂) 20-35%
- Πυριτική τέφρα (ΑΗΣ ΑΜΥΝΤΑΙΟΥ - ΜΕΛΙΤΗΣ) με ποσοστό ολικού Ασβεστίου (CaO) 5-25% και Πυριτικών (SiO₂) 35-50%

2.2 Ανάπτυξη στρατηγικής διαχείρισης του λιγνίτη

Δεδομένου ότι οι εγκατεστημένες Μονάδες στον άξονα Κοζάνης – Φλώρινας έχουν συγκεκριμένες ενεργειακές και περιβαλλοντικές προδιαγραφές αλλά παράλληλα και συγκεκριμένες ενεργειακές και περιβαλλοντικές απαιτήσεις, θα έπρεπε να χρησιμοποιούν κατά το δυνατόν λιγνίτη αντίστοιχο του «λιγνίτη σχεδιασμού», κάτι όμως που λόγω της μεγάλης διακύμανσης της ποιότητάς του δεν είναι εφικτό.

Για να αντιμετωπίσει το πρόβλημα της διακύμανσης της ποιότητας του καυσίμου της η ΔΕΗ ΑΕ από το 2008 ανέπτυξε μία νέα στρατηγική διαχείρισης του λιγνίτη (με σειρά μεθόδων και δράσεων) που είχε ως στόχο την εξομάλυνση των διακυμάνσεων της ποιότητας του εξορυσσόμενου λιγνίτη για την βελτιστοποίηση της ενεργειακής και περιβαλλοντικής απόδοσης των Μονάδων της. Ενδεικτική μορφή της αυτής της στρατηγικής παρουσιάζεται στο Σχέδιο 2.

Ο νέος τρόπος διαχείρισης του λιγνίτη προβλέπει τον εμπλουτισμό των ασβεστούχων λιγνιτικών κοιτασμάτων (χαμηλού θερμικού περιεχομένου) με λιγνίτη χαμηλού ασβεστίου (αυξημένου θερμικού περιεχομένου) είτε στις αυλές των ΑΗΣ είτε στις αυλές των Ορυχείων αλλά και το αντίστροφο. Με τον τρόπο αυτό Μονάδες που προηγουμένως αδυνατούσαν συστηματικά να αναπτύξουν το ονομαστικό τους φορτίο να φορτίζονται πλέον πλήρως και Μονάδες που προηγουμένως εμφάνιζαν σοβαρά περιβαλλοντικά προβλήματα (κυρίως εκπομπής κονιορτού) να έχουν πλέον σημαντικότερη περιβαλλοντική συμμόρφωση.

Τελικά στην αυλή λιγνίτη του κάθε ΑΗΣ αποθηκεύονται ποσότητες λιγνίτη προερχόμενες από διαφορετικές πηγές (ορυχεία) με διαφορετικά ποιοτικά χαρακτηριστικά, με αποτέλεσμα να απαιτείται σημαντική προσπάθεια εκ μέρους των Σταθμών για τη διαχείριση και την ανάπτυξη εξειδικευμένης τεχνογνωσίας για τον τρόπο ανάμιξης και εκμετάλλευσής τους σε συνεχή βάση. Έτσι οι ΑΗΣ διαχειρίζονται τους ακόλουθους αριθμούς ποιοτήτων, που περιγράφονται αναλυτικότερα στον Πίνακα 2:

ΑΓΙΟΥ ΔΗΜΗΤΡΙΟΥ	3 διαφορετικές ποιότητες από 3 διαφορετικά ορυχεία
ΚΑΡΔΙΑΣ	10 διαφορετικές ποιότητες από 6 διαφορετικά ορυχεία
ΠΤΟΛΕΜΑΪΔΑΣ	4 διαφορετικές ποιότητες από 4 διαφορετικά ορυχεία
ΑΜΥΝΤΑΙΟΥ	2 διαφορετικές ποιότητες από 2 διαφορετικά ορυχεία
ΜΕΛΙΤΗΣ	6 διαφορετικές ποιότητες από 6 διαφορετικά ορυχεία (εγχώρια και εξωτερικού)

Ο βαθμός εμπλουτισμού και ανάμιξης λιγνιτών σχεδιάζεται μεν σε ετήσια και μηνιαία βάση αλλά παρακολουθείται σε καθημερινή βάση, ώστε να εφαρμόζονται διορθωτικές ενέργειες στις περιπτώσεις που δεν αποφέρει το αναμενόμενο αποτέλεσμα. Αν και αυτός ο τρόπος διαχείρισης συνεπάγεται αύξηση του κόστους διαχείρισης του λιγνίτη (κυρίως λόγω οδικών μεταφορών) εντούτοις τα συνολικά λειτουργικά, ενεργειακά και περιβαλλοντικά οφέλη είναι πολλαπλάσια.

Τα αποτελέσματα της στρατηγικής ανάμιξης καυσίμων είναι σημαντικά και σε κάποιες περιπτώσεις (όπως στον ΑΗΣ ΚΑΡΔΙΑΣ) είναι θεαματικά. Συγκεκριμένα τα προβλήματα που αντιμετωπίστηκαν σε κάθε ΑΗΣ είναι:

ΑΓΙΟΥ ΔΗΜΗΤΡΙΟΥ	Επίτευξη φορτίου, μείωση εκπομπών οξειδίων θείου
ΚΑΡΔΙΑΣ	Επίτευξη φορτίου, σημαντική μείωση εκπομπών κονιορτού
ΠΤΟΛΕΜΑΪΔΑΣ	Επίτευξη φορτίου, μείωση εκπομπών κονιορτού
ΑΜΥΝΤΑΙΟΥ	Επίτευξη φορτίου, μικρή μείωση εκπομπών θείου
ΜΕΛΙΤΗΣ	Φόρτιση Μονάδας.

3 Μεταβλητότητα της παραγόμενης ιπτάμενης τέφρας

Σύμφωνα με την Εθνική Τεχνική Προδιαγραφή (Υπουργική Απόφαση ΥΠΕΧΩΔΕ/281/2007) οι Ελληνικές Ιπτάμενες Τέφρες κατατάσσονται σε δύο κατηγορίες:

- Την κατηγορία EIT1, όπου συμπεριλαμβάνονται οι Ιπτάμενες Τέφρες που διατίθενται όπως συλλέγονται (ακατέργαστες τέφρες) ή με στοιχειώδη ομογενοποίηση επιλεκτικά συλλεγόμενου υλικού, για τις οποίες μπορεί να καθορισθούν όρια ανάλογα με την προβλεπόμενη χρήση και
- Την κατηγορία EIT2 (κατεργασμένες τέφρες), όπου συμπεριλαμβάνονται οι Ιπτάμενες Τέφρες που είναι δυνατό να υποκαταστήσουν ποσοστό τσιμέντου CEM I στο σκυρόδεμα φερουσών άοπλων κατασκευών. Για την παραγωγή κατεργασμένης τέφρας απαιτείται σύστημα ομογενοποίησης, άλεσης, υδρόλυσης και ποιοτικού ελέγχου ώστε να αποδίδεται ένα υλικό που να εμπίπτει στις διατάξεις της Προδιαγραφής αυτής.

Για κάθε μία κατηγορία έχουν τεθεί ανώτερα αποδεκτά όρια σε Λεπτότητα (R45), Θειικά (SO_3) και ελεύθερο Οξείδιο Ασβεστίου (CaO_{free}), στην περίπτωση που η τέφρα πρόκειται να χρησιμοποιηθεί στην Τσιμεντοβιομηχανία.

Τα στοιχεία (υπό μορφή οξειδίων τους) από τα οποία αποτελούνται οι τέφρες που παράγονται από τους ΑΗΣ της Δυτικής Μακεδονίας μπορούν να ταξινομηθούν (με βάση την περιεκτικότητά τους) σε τρεις βασικές κατηγορίες:

- Κύρια στοιχεία (>8%): Ασβέστιο (CaO), Πυρίτιο (SiO_2) και Αργίλιο (Al_2O_3)
- Δευτερεύοντα στοιχεία (<8%): Σίδηρος (Fe_2O_3), Μαγνήσιο (MgO), Θείο (SO_3), Κάλιο (K_2O), Νάτριο (Na_2O), Τιτάνιο (TiO_2)
- Ιχνοστοιχεία (ppm): Pb, Ni, Cu, Cr, Zn, Cd, Hg, As, V, Mo

Από τα στοιχεία αυτά, εκείνα που έχουν ενδιαφέρον για την αξιοποίηση της τέφρας και ελέγχονται για την κατάταξή της στις προδιαγραφόμενες κατηγορίες EIT1 και EIT2 είναι το Ασβέστιο (και μάλιστα στην ειδική μορφή του ελεύθερου Ασβεστίου, CaO_{free}) και το θείο (SO_3). Επιπλέον ένα ακόμη στοιχείο που συνδέεται με τη σκληρότητα της τέφρας και κατά συνέπεια με την απαιτούμενη ενέργεια άλεσής της είναι το Πυρίτιο (SiO_2).

Η εξέλιξη των παραμέτρων αυτών απεικονίζεται στα διαγράμματα

3.1 Λεπτότητα (R45) και κοκκομετρία τεφρών

Η παραγόμενη από τους ΑΗΣ τέφρα εμφανίζει μία κοκκομετρική κατανομή με δύο μέγιστα (κορυφές) στα 45 μm και στα 95 μm (Διάγραμμα 3). Τα μέγιστα αυτά συναρτώνται με τη διαδικασία άλεσης του λιγνίτη στους μύλους των Μονάδων (ισχυρά - ασθενή) αλλά και με τη σύσταση της ίδιας της τέφρας, και κυρίως με το πυριτικό περιεχόμενό της. Έτσι παρατηρείται ότι στις ασβεστούχες τέφρες (ΑΓΙΟΥ ΔΗΜΗΤΡΙΟΥ, ΚΑΡΔΙΑΣ και ΠΤΟΛΕΜΑΪΔΑΣ) η κοκκομετρία των 45 μm έχει μεγαλύτερη συχνότητα εμφάνισης από αυτή των 95 μm , ενώ συμβαίνει το ακριβώς αντίθετο στις πυριτιούχες τέφρες (ΜΕΛΙΤΗΣ, ΑΜΥΝΤΑΙΟΥ).

Οι ασβεστούχες τέφρες παρουσιάζουν Λεπτότητα R45 σε ποσοστό 60-65%, ενώ οι πυριτιούχες σε ποσοστό που δεν ξεπερνά το 40%.

Οι παραπάνω κατανομές δεν έχουν διαφοροποιηθεί από την εφαρμογή της νέας στρατηγικής και δεν αναμένεται να διαφοροποιηθούν και στο μέλλον, στο βαθμό βέβαια που δεν υπάρξουν σημαντικές μεταβολές στους αλεστικούς εξοπλισμούς (μύλους) των Μονάδων.

3.2 Ελεύθερο Οξείδιο Ασβεστίου (CaO_{free})

Με το νέο τρόπο διαχείρισης των ποιοτήτων λιγνίτη στους ΑΗΣ υπήρξε σημαντική διαφοροποίηση είτε της μεταβλητότητας είτε του μέσου όρου του ελεύθερου CaO της ιπτάμενης τέφρας, ανάλογα με το σκοπό της διαχείρισης σε κάθε Σταθμό, όπως εμφανίζεται στον επόμενο Πίνακα:

Μέσοι όροι & μεταβλητότητα CaO _{free}	ΑΓ. ΔΗΜΗΤΡΙΟΥ		ΚΑΡΔΙΑ		ΜΕΛΙΤΗ	
	Μέσος Όρος	Τυπική Απόκλιση	Μέσος Όρος	Τυπική Απόκλιση	Μέσος Όρος	Τυπική Απόκλιση
2005-2007	8,5	2,3 ↓	21,7 ↓	4,2	<1,5	<0,5
2008-2011	9,1	1,6 ↓	15,2 ↓	4,0	<1,5	<0,5

Επειδή στον ΑΗΣ ΑΓΙΟΥ ΔΗΜΗΤΡΙΟΥ τα περιβαλλοντικά προβλήματα εμφανιζόταν με την μεταβλητότητα του ελεύθερου CaO η προσπάθεια επικεντρώθηκε στη μείωση της τυπικής απόκλισης, ενώ αντίθετα στον ΑΗΣ ΚΑΡΔΙΑΣ το πρόβλημα εντοπιζόταν στις αυξημένες τιμές του ελεύθερου CaO η προσπάθεια επικεντρώθηκε στη μείωση του Μέσου Όρου (διατηρώντας την μεταβλητότητα περίπου σταθερή), όπως φαίνονται και στις στατιστικές κατανομές του Διαγράμματος 4. Στον ΑΗΣ ΜΕΛΙΤΗΣ το ελεύθερο CaO, λόγω της φύσης του χρησιμοποιούμενου καυσίμου, ήταν πάντα σε πολύ χαμηλά επίπεδα.

3.3 Θειικά (ως SO₃)

Παράλληλα, στους ΑΗΣ υπήρξε σημαντική διαφοροποίηση είτε της μεταβλητότητας είτε του μέσου όρου των θειικών (SO₃) της ιπτάμενης τέφρας, ανάλογα με το σκοπό της διαχείρισης σε κάθε Σταθμό, όπως εμφανίζεται στον επόμενο Πίνακα:

Μέσοι όροι & μεταβλητότητα SO ₃	ΑΓ. ΔΗΜΗΤΡΙΟΥ		ΚΑΡΔΙΑ		ΜΕΛΙΤΗ	
	Μέσος Όρος	Τυπική Απόκλιση	Μέσος Όρος	Τυπική Απόκλιση	Μέσος Όρος	Τυπική Απόκλιση
2005-2007	4,5 ↓	0,9	5,3 ↓	0,4	1,5	0,7
2008-2011	3,8 ↓	1,1	4,2 ↓	0,5	2,1	1,6

Στον ΑΗΣ ΑΓΙΟΥ ΔΗΜΗΤΡΙΟΥ κάποια περιβαλλοντικά προβλήματα εξαρτιόταν από τις υψηλές τιμές των θειικών (SO₃) και επομένως η προσπάθεια επικεντρώθηκε στη μείωση του Μέσου Όρου, ενώ στον ΑΗΣ ΚΑΡΔΙΑΣ δεν υπήρχε αντίστοιχο πρόβλημα και η μείωση του Μέσου Όρου προήλθε ως αποτέλεσμα της μείωσης του ελεύθερου Ασβεστίου (CaO) της τέφρας. Αντίθετα στον ΑΗΣ ΜΕΛΙΤΗΣ υπήρξε αύξηση του Μέσου Όρου και της μεταβλητότητας επειδή στο Σταθμό αυτό η προσπάθεια επικεντρώθηκε αποκλειστικά στην ενίσχυση του θερμικού περιεχομένου του καυσίμου με ξένους λιγνίτες αυξημένης ΚΘΙ, οι οποίοι κατά κανόνα έχουν μεγαλύτερη συγκέντρωση θείου από τους λιγνίτες της Δυικής Μακεδονίας.

Οι στατιστικές κατανομές του SO₃ παρουσιάζονται στο Διάγραμμα 5.

4 Εκτίμηση εξέλιξης ποιοτικών χαρακτηριστικών τέφρας στο μέλλον

Με δεδομένα τα διαθέσιμα αποθέματα λιγνίτη της περιοχής, τις μελέτες μελλοντικής εκμετάλλευσης των ορυχείων αλλά και το χρονικό ορίζοντα απόσυρσης ή ένταξης λιγνιτικών μονάδων, μπορεί να εκτιμηθεί η εξέλιξη της λιγνιτικής παραγωγής μέχρι το 2054 και κατά συνέπεια τα αναμενόμενα ποιοτικά χαρακτηριστικά της τέφρας που θα παραχθεί στο διάστημα αυτό.

Από την ανάλυση αυτή προκύπτει η εκτίμηση των αναμενόμενων ποσοτήτων και ποιοτήτων τέφρας του επόμενου Πίνακα:

ΑΗΣ	Παραγωγή τέφρας (εκατ. tn)	CaO _{free}		SO ₃	
		Εύρος	Τυπική Απόκλιση	Εύρος	Τυπική Απόκλιση
ΑΓΙΟΥ ΔΗΜΗΤΡΙΟΥ	59,1	6,1 - 14,1	2,6	2,3 - 4,6	0,8
ΚΑΡΔΙΑΣ	10,9	11,9 - 16,6	1,9	4,1 - 5,0	0,4
ΠΤΟΛΕΜΑΪΔΑΣ 5	32,2	8,2 - 17,2	3,2	3,0 - 5,2	0,7

Η εκτιμώμενη εξέλιξη των παραπάνω μεγεθών αποτυπώνονται αναλυτικά στα Διαγράμματα 9, 10 και 11.

Τα ποσοστά των μελλοντικών τεφρών που θα εντάσσονται στα όρια που θέτουν οι Εθνικές Προδιαγραφές για την Τέφρα αποτυπώνονται στον επόμενο Πίνακα:

Παράμετρος (2012-2054)*	Κριτήριο	ΑΗΣ ΑΓ. ΔΗΜΗΤΡΙΟΥ	ΑΗΣ ΠΤΟΛΕΜΑΪΔΑΣ 5
CaO _{free}	<9,0%	75,0%	13,2%
SO ₃	<7,0%	100,0%	100,0%
SO ₃	<5,0%	100,0%	50,0%

* Στον πίνακα δεν εμφανίζεται ο ΑΗΣ ΚΑΡΔΙΑΣ δεδομένου ότι η εκτιμώμενη υπολειπόμενη διάρκεια του σταθμού είναι πολύ μικρότερη από την αντίστοιχη των δύο άλλων ΑΗΣ

Από τον Πίνακα διαπιστώνεται ότι ενώ η τέφρα που θα παραχθεί στο μέλλον από τον ΑΗΣ ΑΓΙΟΥ ΔΗΜΗΤΡΙΟΥ θα συνεχίσει να έχει χαρακτηριστικά κατάταξης ίδια με αυτά που είχε μέχρι σήμερα, η τέφρα της νέας Μονάδας Πτολεμαΐδα 5 (εφόσον κατασκευαστεί) αναμένεται να είναι πολύ περισσότερο ασβεστούχα και κατά ένα μεγάλο ποσοστό (~50%) εκτός των Εθνικών Προδιαγραφών.

Η εκτίμηση της στατιστικής κατανομής των συγκεντρώσεων που παρουσιάζονται στο Διάγραμμα 12 δείχνουν απουσία συγκεντρώσεων ελεύθερου Ασβεστίου <5% για τον ΑΗΣ ΑΓΙΟΥ ΔΗΜΗΤΡΙΟΥ και απουσία συγκεντρώσεων θεικών <3% για τον ΑΗΣ ΠΤΟΛΕΜΑΪΔΑΣ 5.

5 Συμπεράσματα

Ο αρχικός σχεδιασμός των ΑΗΣ έγινε με βάση την αποκλειστική τροφοδοσία τους από το γειτονικό τους Ορυχείο. Ενεργειακοί και περιβαλλοντικοί όμως λόγοι επέβαλαν τα τελευταία χρόνια την ανάμιξη λιγνίτη από διαφορετικά ορυχεία, για τη δημιουργία μιγμάτων λιγνίτη σε κάθε ΑΗΣ, ώστε να επιτυγχάνονται συγκεκριμένοι ενεργειακοί και περιβαλλοντικοί στόχοι σε κάθε σταθμό.

Η στρατηγική αυτή συνδέεται άμεσα και με τη μεταβλητότητα της ποιότητας της παραγόμενης τέφρας, η μεταβλητότητα όμως αυτή δεν φαίνεται να επηρεάζει τελικά το ποσοστό της ταξινόμησης των τεφρών αυτών στις δύο κατηγορίες (EIT1 & EIT2) που προσδιορίζουν οι Ελληνικές Προδιαγραφές για τις ασβεστούχες τέφρες.

Από τις μελέτες των Ορυχείων για την εξέλιξη των κοιτασμάτων λιγνίτη μέχρι το 2054 εκτιμάται ότι και στην επόμενη τεσσαρακοναετία το ποσοστό της ταξινόμησης των τεφρών αυτών στις δύο κατηγορίες θα διατηρηθεί (στο μεγαλύτερο μέρος) στα ίδια επίπεδα με τα σημερινά.

Βιβλιογραφικές αναφορές

- ΔΕΗ ΑΕ – Γενική Διεύθυνση Παραγωγής – ΔΕΘ, Εκθέσεις Απολογισμού ΑΗΣ ετών 2005-2011, ΑΗΣ ΑΓΙΟΥ ΔΗΜΗΤΡΙΟΥ
- ΔΕΗ ΑΕ – Γενική Διεύθυνση Παραγωγής – ΔΕΘ, Εκθέσεις Απολογισμού ΑΗΣ ετών 2005-2011, ΑΗΣ ΚΑΡΔΙΑΣ
- ΔΕΗ ΑΕ – Γενική Διεύθυνση Παραγωγής – ΔΕΘ, Εκθέσεις Απολογισμού ΑΗΣ ετών 2005-2011, ΑΗΣ ΜΕΛΙΤΗΣ
- ΔΕΗ ΑΕ – Γενική Διεύθυνση Παραγωγής – ΔΕΘ, Εκθέσεις ποιοτικών και ποσοτικών χαρακτηριστικών παραγόμενης τέφρας ΑΗΣ ετών 2005-2011
- ΔΕΗ ΑΕ – Γενική Διεύθυνση Ορυχείων – ΔΜΑΟρ, Μελέτη εξέλιξης εκμετάλλευσης λιγνιτικών κοιτασμάτων ΛΚΔΜ (20012-2054), 2011
- Εθνική Τεχνική Προδιαγραφή «ΕΛΛΗΝΙΚΕΣ ΙΠΤΑΜΕΝΕΣ ΤΕΦΡΕΣ», Υπουργική Απόφαση ΥΠΕΧΩΔΕ/281/2007, ΦΕΚ 551Β – 18/4/2007, 2007

Πίνακας 1. Εγκατεστημένη Ισχύς λιγνιτικών ΑΗΣ και ΚΘΙ «σχεδιασμού» (σύγκριση με 2011)

Σταθμός	Εγκατεστημένη ισχύς (2011) (MW)	Έτος κατασκευής	Κατώτερη Θερμαντική Ικανότητα λιγνίτη σχεδιασμού (kcal/kg)	Κατώτερη Θερμαντική Ικανότητα λιγνίτη 2011 (kcal/kg)
ΑΗΣ ΑΓΙΟΥ ΔΗΜΗΤΡΙΟΥ	1595	1984/1997	1300	1239
ΑΗΣ ΚΑΡΔΙΑΣ	1250	1975/1981	1320	
ΑΗΣ ΜΕΓΑΛΟΠΟΛΗΣ	600	1970/1991	1000	1150
ΑΗΣ ΠΤΟΛΕΜΑΪΔΑΣ	545	1959/1973	1340	
ΑΗΣ ΑΜΥΝΤΑΙΟΥ	600	1987/1987	1250	
ΑΗΣ ΜΕΛΙΤΗΣ	330	2003	1900	
ΑΗΣ ΛΙΠΤΟΛ	43	1959/1965	1340	

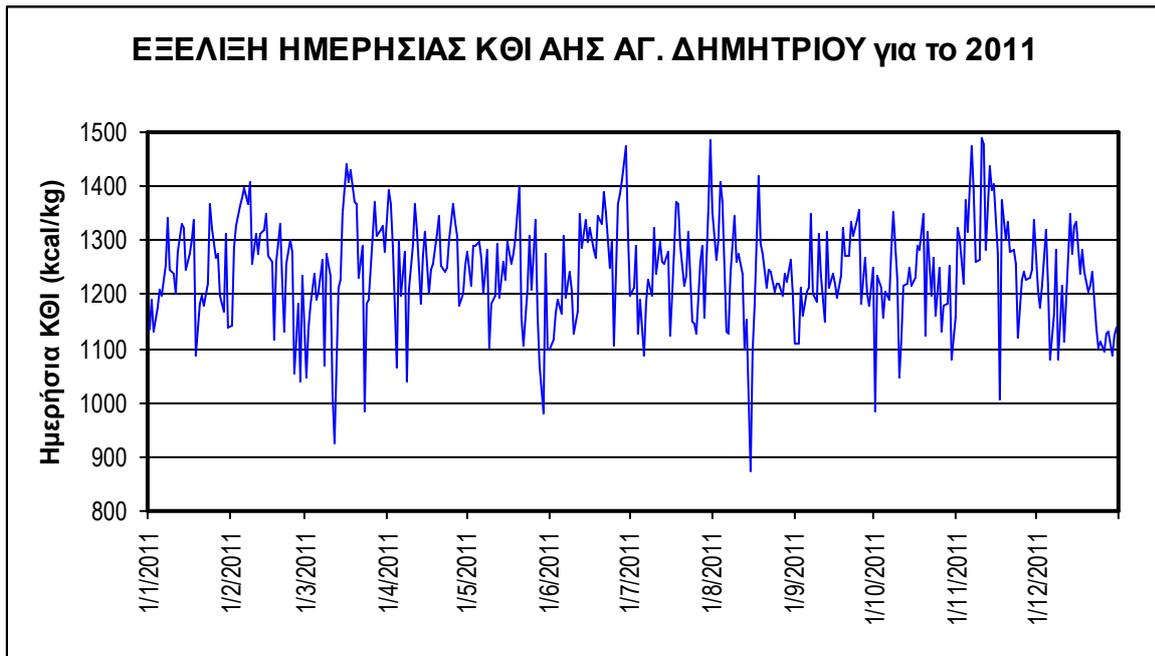
Πίνακας 2. Προέλευση καυσίμου στους ΑΗΣ της Δυτικής Μακεδονίας

ΟΡΥΧΕΙΑ	ΑΗΣ				
	ΠΤΟΛΕΜΑΪΔΑΣ 3 Μονάδες	ΚΑΡΔΙΑΣ 4 Μονάδες	ΑΓΙΟΥ ΔΗΜΗΤΡΙΟΥ 5 Μονάδες	ΑΜΥΝΤΑΙΟΥ 2 Μονάδες	ΜΕΛΙΤΗΣ 1 Μονάδα
ΜΑΥΡΟΠΗΓΗΣ	✓	✓	✓		
ΚΑΡΔΙΑΣ-ΔΥΤΙΚΟ ΠΕΔΙΟ	✓	✓ (2 ποιότ.)		✓	
ΚΟΜΑΝΟΥ - ΑΝΑΤΟΛΙΚΗ ΕΠΕΚΤΑΣΗ			✓		
ΚΑΡΔΙΑΣ - ΝΟΤΙΟΔΥΤΙΚΟ ΠΕΔΙΟ	✓	✓ (3 ποιότ.)			
ΚΟΜΑΝΟΥ		✓ (2 ποιότ.)			
ΚΑΡΔΙΑΣ - ΒΥΘΙΣΜΕΝΗ ΠΕΡΙΟΧΗ		✓			
ΝΟΤΙΟΥ ΠΕΔΙΟΥ		✓	✓		
ΑΜΥΝΤΑΙΟΥ	✓			✓	✓
ΑΧΛΑΔΑΣ (ιδιωτικό)					✓
ΑΛΛΑ ΙΔΙΩΤΙΚΑ ΟΡΥΧΕΙΑ					✓ (4 ποιότ.)

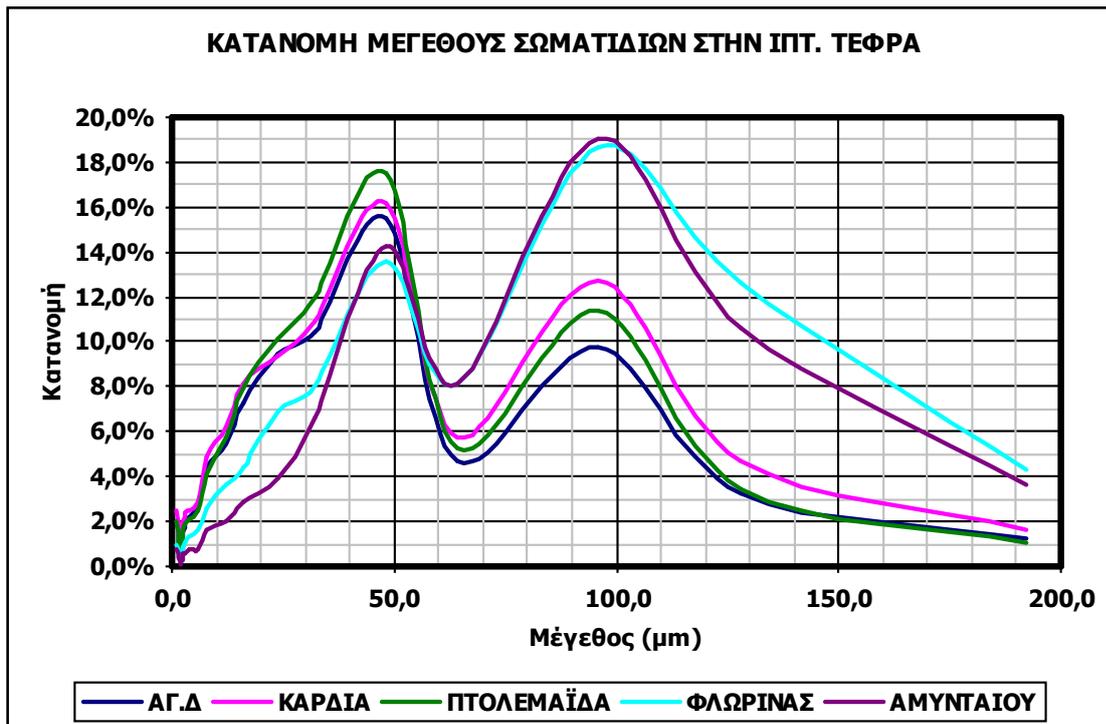
Διάγραμμα. 1 Ετήσια εξέλιξη ΚΘΙ ΑΗΣ Αγ. Δημητρίου



Διάγραμμα. 2 Ετήσια εξέλιξη ΚΘΙ ΑΗΣ Αγ. Δημητρίου

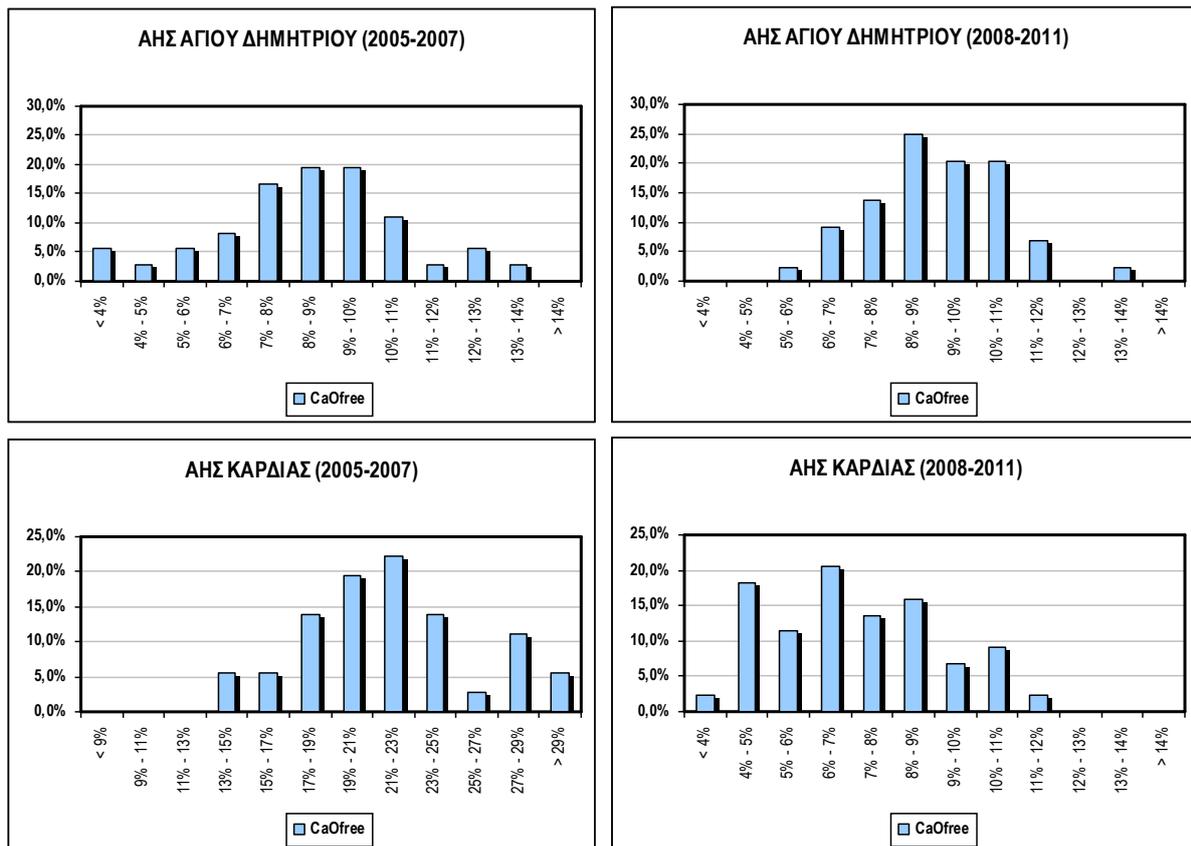


Διάγραμμα. 3 Κατανομές κοκκομετρίας τερφών ΑΗΣ Δυτικής Μακεδονίας

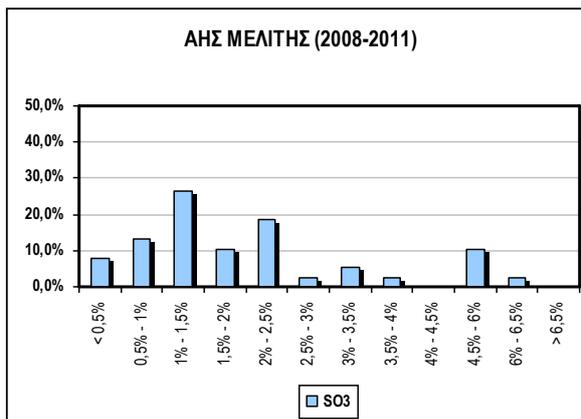
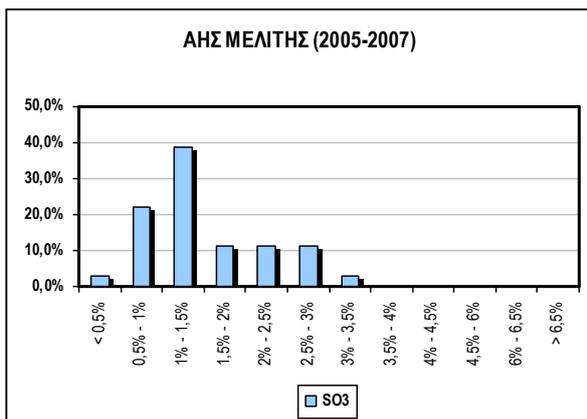
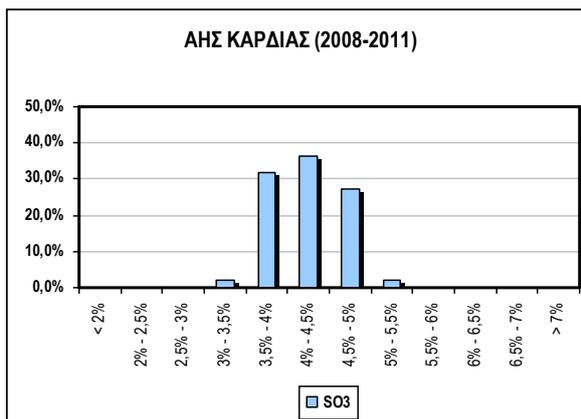
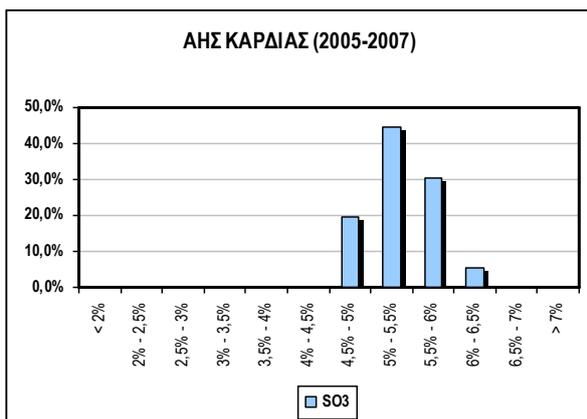
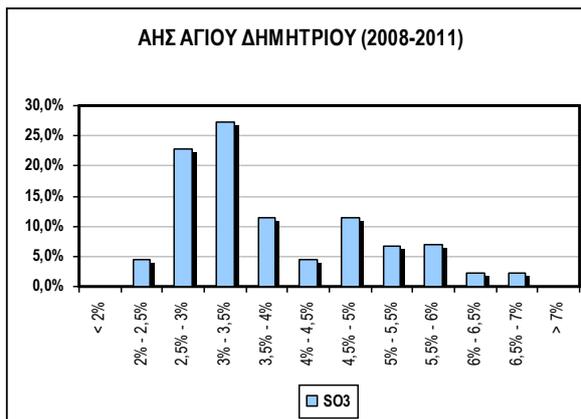
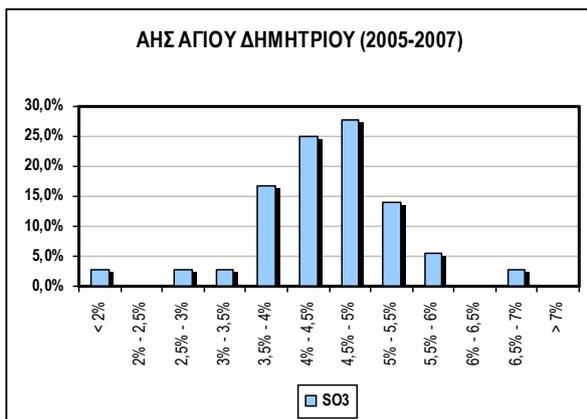


* Οι κατανομές προέρχονται από τέφρες που παρέλαβε η Τσιμεντοβιομηχανία ΤΙΤΑΝ

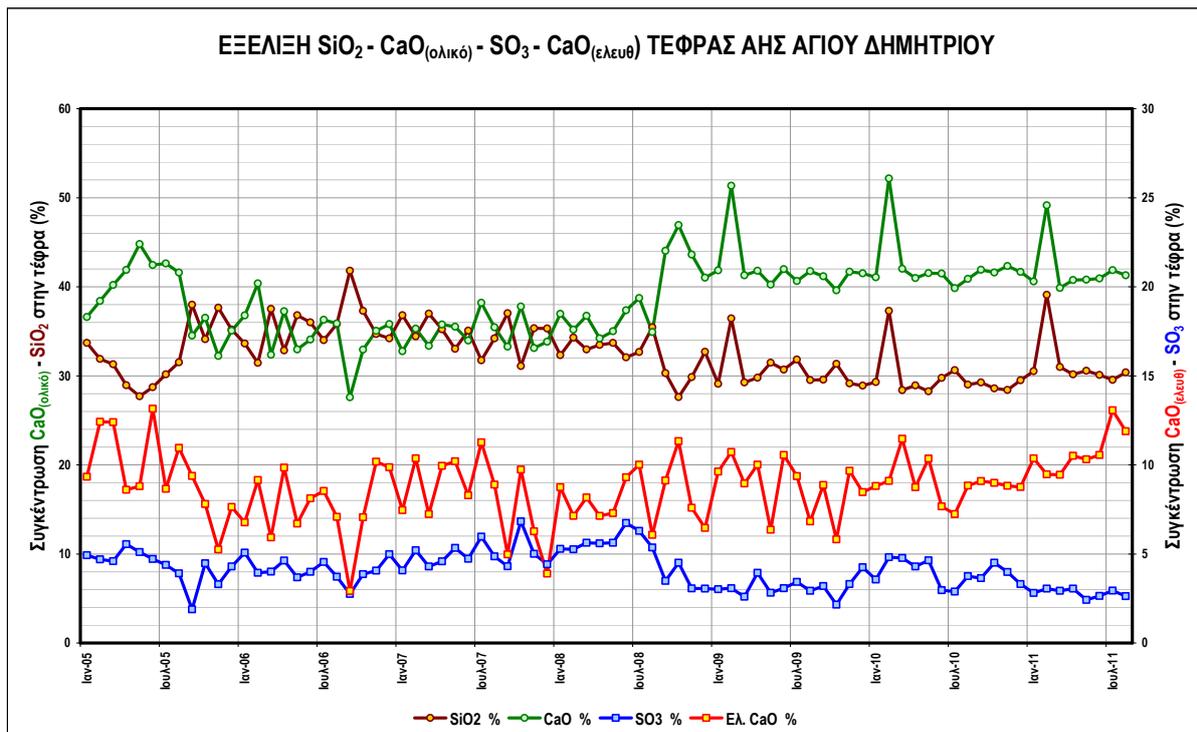
Διάγραμμα. 4 Κατανομές ελεύθερου CaO τερφών ΑΗΣ ΑΓ. ΔΗΜΗΤΡΙΟΥ & ΚΑΡΔΙΑΣ



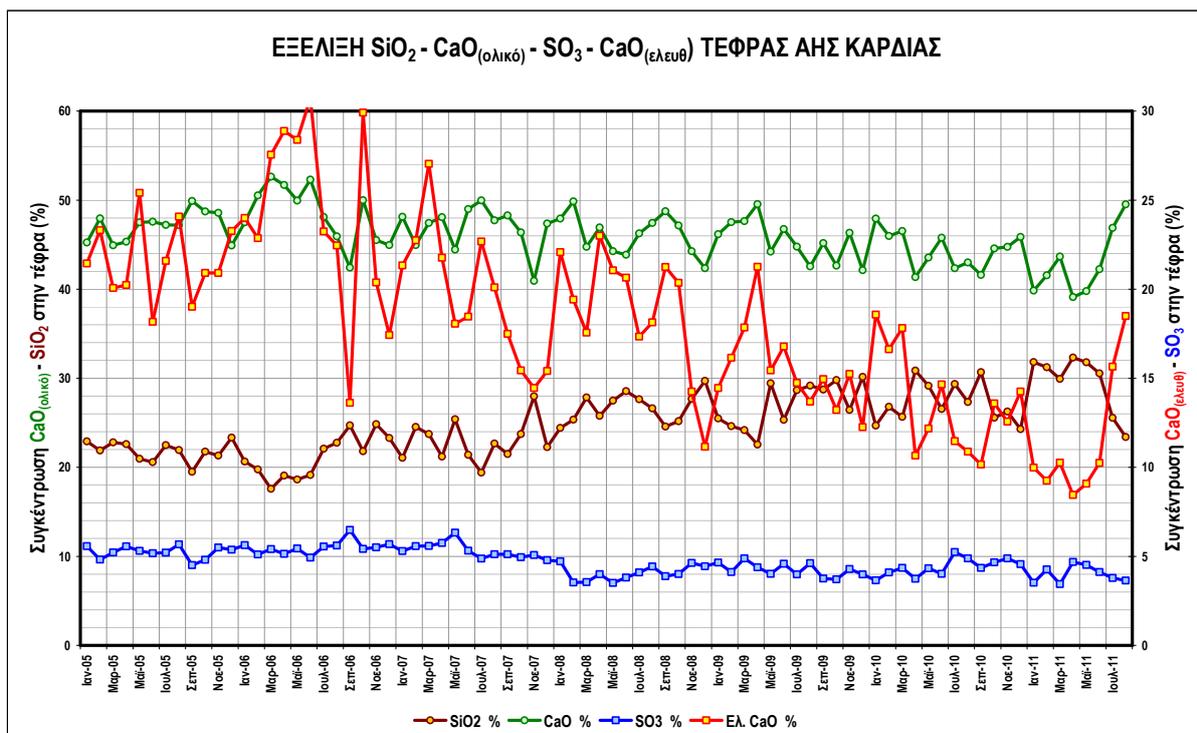
Διάγραμμα. 5 Κατανομές Θεικών (ως SO₃) τερφών ΑΗΣ ΑΓ. ΔΗΜΗΤΡΙΟΥ, ΚΑΡΔΙΑΣ & ΜΕΛΙΤΗΣ



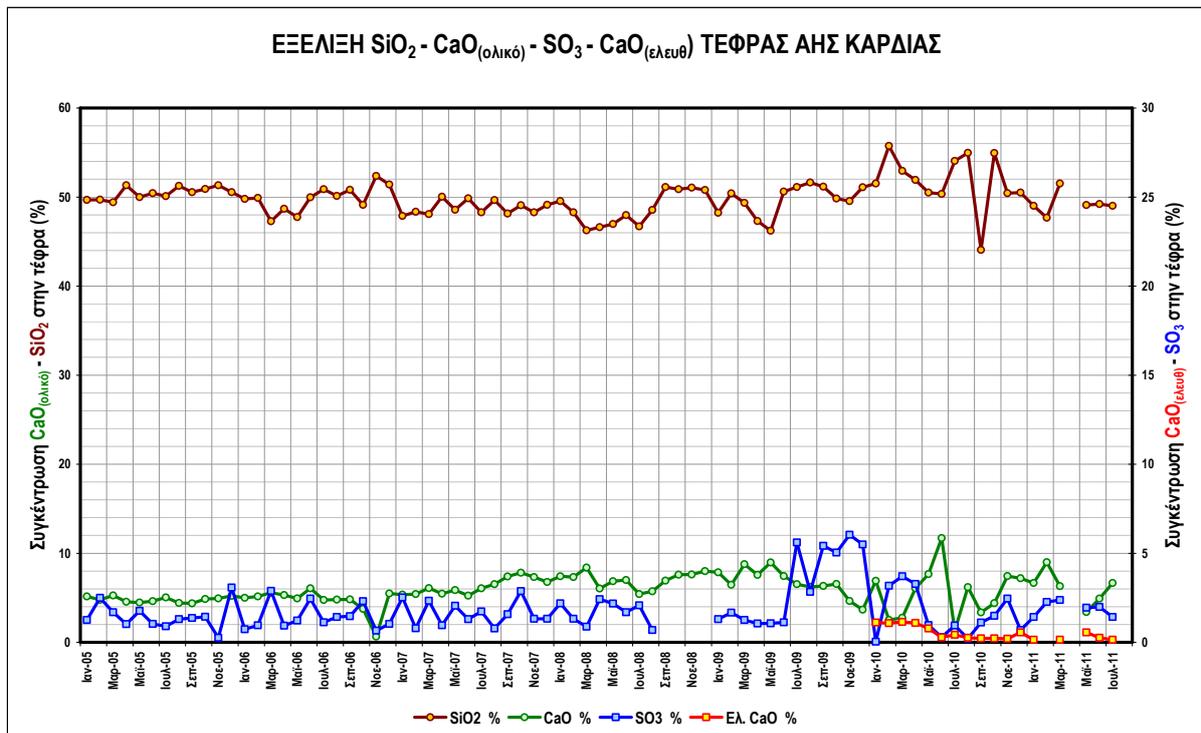
Διάγραμμα. 6 Εξέλιξη Πυριτικών, Ασβεστίου και Θεικών της τέφρας ΑΗΣ ΑΓ. ΔΗΜΗΤΡΙΟΥ (2005-2011)



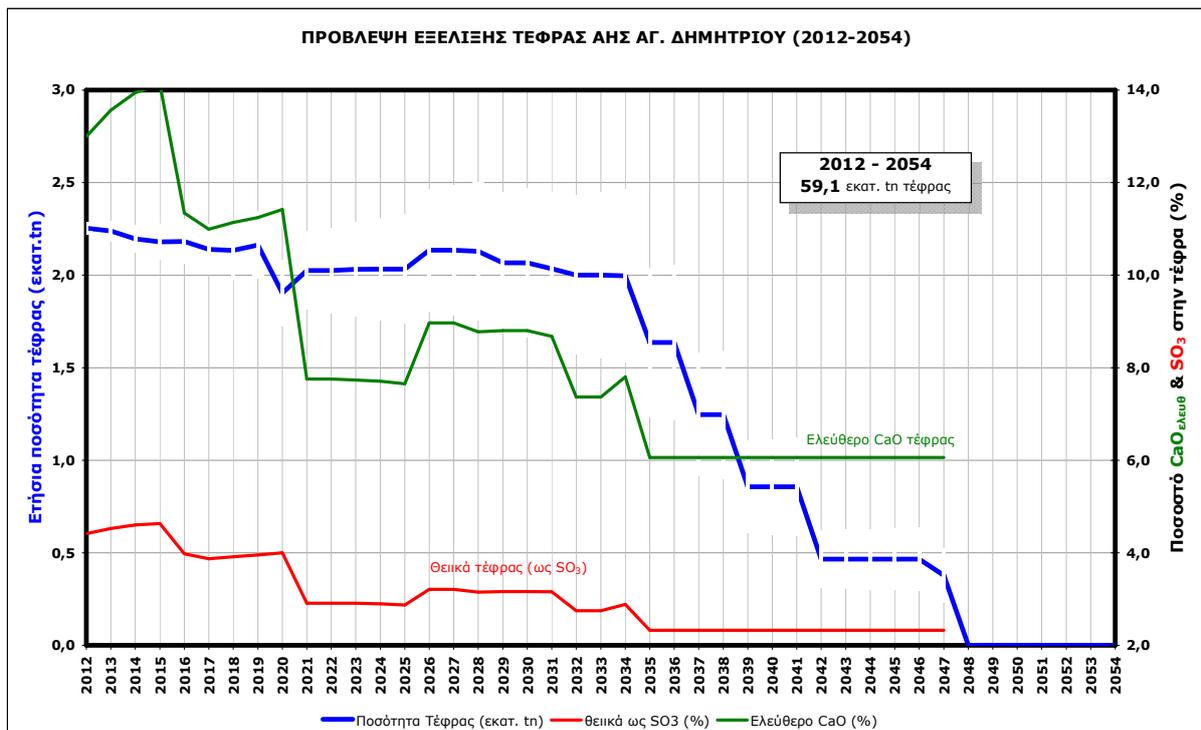
Διάγραμμα. 7 Εξέλιξη Πυριτικών, Ασβεστίου και Θεικών της τέφρας ΑΗΣ ΚΑΡΔΙΑΣ (2005-2011)



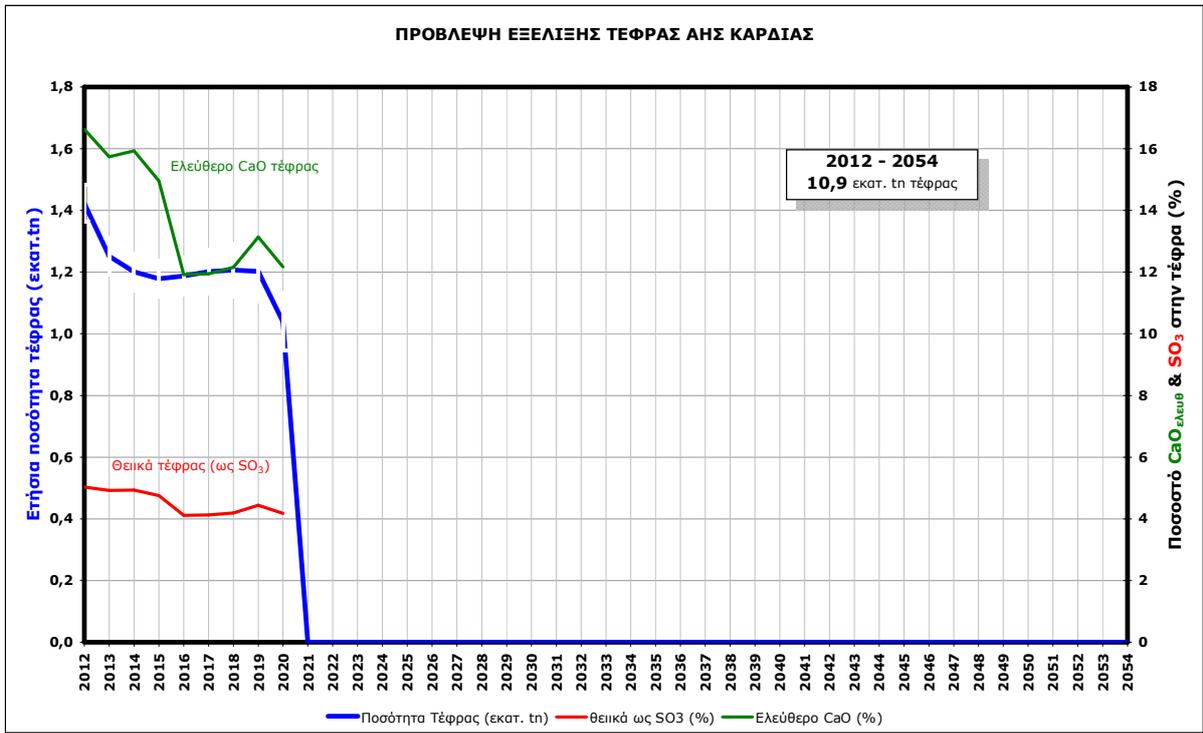
Διάγραμμα. 8 Εξέλιξη Πυριτικών, Ασβεστίου και Θεικών της τέφρας ΑΗΣ ΜΕΛΙΤΗΣ (2005-2011)



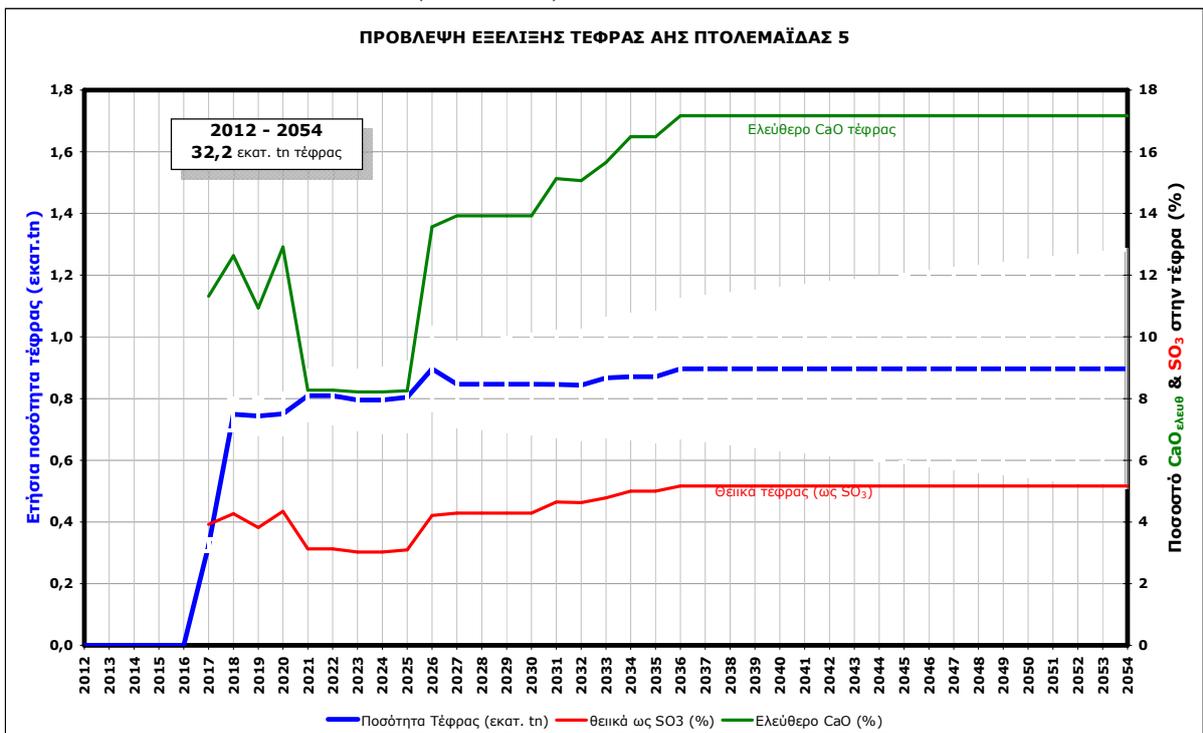
Διάγραμμα. 9 Μελλοντική εξέλιξη Ποσότητας, ελεύθερου Ασβεστίου και Θεικών τέφρας ΑΗΣ ΑΓΙΟΥ ΔΗΜΗΤΡΙΟΥ (2012-2054)



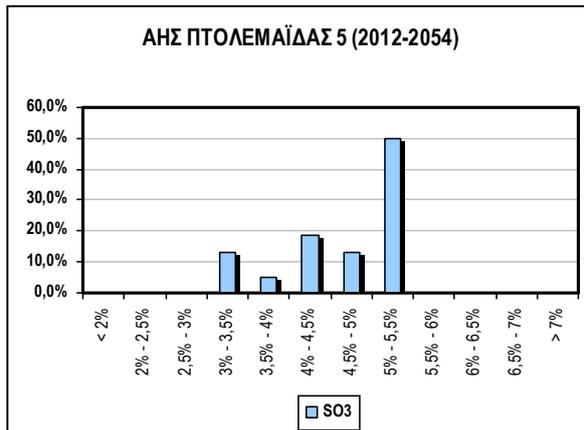
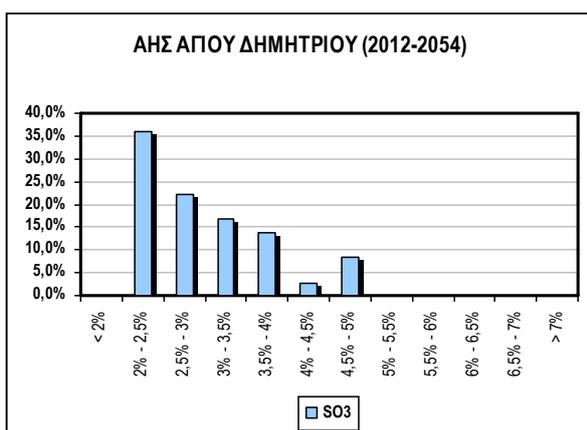
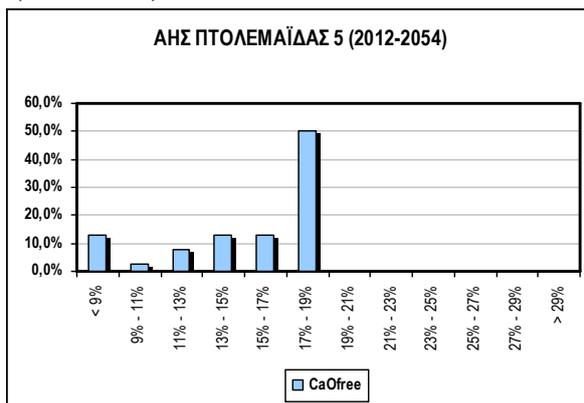
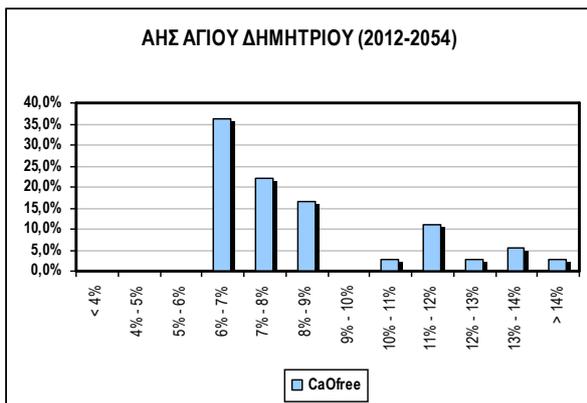
Διάγραμμα. 10 Μελλοντική εξέλιξη Ποσότητας, ελεύθερου Ασβεστίου και Θεικών τέφρας ΑΗΣ ΚΑΡΔΙΑΣ (2012-2054)



Διάγραμμα. 11 Μελλοντική εξέλιξη Ποσότητας, ελεύθερου Ασβεστίου και Θεικών τέφρας ΑΗΣ ΠΤΟΛΕΜΑΪΔΑΣ 5 (2012-2054)



Διάγραμμα. 12 Κατανομή ελεύθερου Ασβεστίου και Θεικών της μελλοντικής τέφρας ΑΗΣ ΑΓΙΟΥ ΔΗΜΗΤΡΙΟΥ και ΠΤΟΛΕΜΑΪΔΑΣ 5 (2012-2054)



Ενίσχυση κονιαμάτων βασισμένων στην άσβεστο με ίνες ξύλου και κάνναβης

Μ. Στεφανίδου, Ε. Μπουσνάκη, Κ. Σφουγγάρης

Εργαστήριο Δομικών Υλικών, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης

Λέξεις κλειδιά: παραδοσιακά κονιάματα, φυσικές ίνες, συρρίκνωση, αντοχές

ΠΕΡΙΛΗΨΗ: Η ανάγκη αξιοποίησης παραπροϊόντων στη δόμηση με σκοπό τη βελτίωση των ιδιοτήτων των υλικών και το χαμηλό τους κόστος είναι αδιαμφισβήτητη στις μέρες μας. Στα πλαίσια της παρούσας εργασίας χρησιμοποιήθηκαν ίνες ξύλου και κάνναβης σε κονιάματα βασισμένα στην άσβεστο. Σκοπός ήταν η παραγωγή ινοπλισμένων με φυσικά υλικά κονιαμάτων με αναβαθμισμένες ιδιότητες. Στα δοκίμια, που παρασκευάστηκαν με διάφορα ποσοστά ινών, ελέγχθηκαν μηχανικές και φυσικές ιδιότητες. Από τα αποτελέσματα προέκυψε ότι τα δοκίμια με ίνες παρουσίασαν βραδύ ρυθμό ανάπτυξης αντοχών και σε μερικές περιπτώσεις, βελτιωμένες φυσικές ιδιότητες. Η χρήση των ινών προτείνεται σε ποσοστό 1-3%κ.β. κονιάας. Απαιτείται καλή συμύκνωση και χρήση ρευστοποιητών.

Reinforcing lime mortars with wooden and cannabis fibers

M. Stefanidou, E. Bousnaki, K. Sfougaris

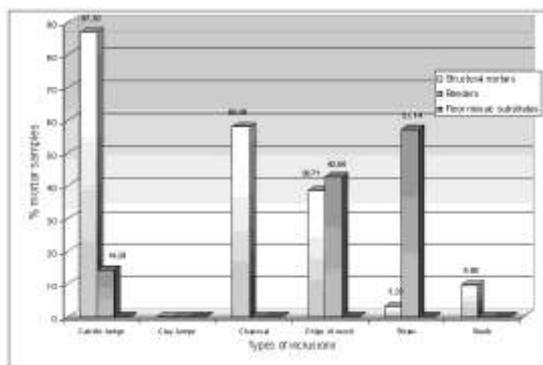
Laboratory of Building Materials, Aristotle University of Thessaloniki

Keywords: Lime mortars, wooden fibers, cannabis fibers, strength, physical properties

ABSTRACT: The need of utilizing by-products in construction materials is intense in our days. This research work presents the results of adding wooden and cannabis fibers, in different percentage, in lime-based mortars in order to improve some of their properties. The results indicate that the mechanical properties of the reinforced mortars present low rate development while in some cases, where strong compaction was achieved and superplasticizers were used, the physical properties were also improved

1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η τεχνική της χρήσης ινών φυσικής προέλευσης (άχυρα, ξύλινες ίνες) σε παραδοσιακά επιχρίσματα και κονιάματα δόμησης, τα οποία ως γνωστό αναπτύσσουν χαμηλές αντοχές και παρουσιάζουν έντονη μικρορηγματώση, είναι γνωστή από τα αρχαία χρόνια (Stefanidou et.al,2012) (Sickels, 1981). Έτσι κονιάματα βασισμένα στον πηλό ενισχύονταν με ίνες άχυρου ενώ ξύλινες ίνες εμπεριέχονται συχνά σε δομικά ασβεστοκονιάματα. Σκοπός ήταν η βελτίωση της πλαστιμότητας, της ανθεκτικότητας και της αντοχής. Ο τύπος και το ποσοστό των ινών που συναντώνται στα παραδοσιακά κονιάματα δεν παρουσιάζει μεγάλη ποικιλία αφού κυρίως χρησιμοποιούνται ξύλινες ίνες και άχυρα σε ποσοστό μέχρι 3%κ.β. της κονιάς ενώ σε μικρότερο ποσοστό υλικών συναντώνται τρίχες ζώων(κατσίκας ή αλόγου) (εικ.1). Η εργαστηριακή προσπάθεια ενίσχυσης ασβεστοκονιαμάτων τόσο με φυσικές ίνες (σιζάλ) όσο και με συνθετικές (πολυπροπυλενίου) έδειξε μια τάση αύξησης της ενέργειας απορρόφησης και σταθερότερη δομή κατά τη θραύση αλλά ταυτόχρονα καταγράφηκε μείωση της εργασιμότητας και των μηχανικών αντοχών (Χριστοδούλου, 2008) (Παπαγιάννη κ.α., 2008). Βασικό πρόβλημα παραμένει η ομοιόμορφη κατανομή των ινών στο μίγμα και η βελτίωση της πρόσφυσης τους με την πάστα.



Εικ.1 Εγκλείσματα σε κονιάματα ρωμαϊκής περιόδου (Stefanidou et.al, 2012)

Στην παρούσα εργασία γίνεται προσπάθεια χρήσης φυσικών υλικών όπως ξύλινων ινών που προέρχονται από την κατεργασία κορμών δέντρων και χρησιμοποιούνται στη βιομηχανία ξυλοσανίδων και αποτελούν παραπροϊόντα (εικ.2) καθώς και ίνες κάνναβης που προέρχονται από την επεξεργασία του βλαστού του φυτού και χρησιμοποιούνται στην κλωστοϋφαντουργία Τα συγκεκριμένα ξυλοτεμαχίδια κάνναβης προέρχονται από το ξυλώδες τμήμα του βλαστού και αποτελούν παραπροϊόντα της επεξεργασίας του φυτού για την παραγωγή ινών (εικ.3).



Εικ.2 Ίνες ξύλου όπως χρησιμοποιήθηκαν στις συνθέσεις



Εικ.3 Ευλώδεις ίνες κάνναβης

Τα πλεονεκτήματα της χρήσης ξύλινων ινών βασίζονται στην ανανεώσιμη οργανική τους φύση, στις καλές μονωτικές ιδιότητες, στα ανακυκλώσιμα και καθόλου ρυπογόνα χαρακτηριστικά τους. Η χρήση ινών κάνναβης σε τσιμεντοκονιάματα και σκυροδέματα τα τελευταία χρόνια έχει δοκιμαστεί και γίνονται προσπάθειες αξιοποίησης της μηχανική της αντοχής σε δομικά υλικά (A.D. Tran Le et.al,2010) (Marianne Le Troedec et.al, 2009) (S.Elfordy et.al, 2008)

2 ΜΕΘΟΔΟΙ ΚΑΙ ΥΛΙΚΑ

Για τις ανάγκες της εργασίας παρασκευάστηκαν εργαστηριακά 11 διαφορετικές συνθέσεις κονιαμάτων με ασβέστη κονία, φυσική ποζολάνη και πρότυπη άμμο. Οι ιδιότητες των πρώτων υλών συνοψίζονται στον πίνακα1 ενώ στον πίνακα2 καταγράφονται οι αναλογίες των συνθέσεων. Στις συνθέσεις αυτές χρησιμοποιήθηκαν σε διάφορα ποσοστά οι ξύλινες ίνες και οι ίνες κάνναβης οι οποίες πριν εισαχθούν στο μίγμα τοποθετήθηκαν για 24 ώρες σε προζυγισμένη ποσότητα νερού, για να μην απορροφήσουν την υγρασία του κονιαμάτος, αλλά και για να μπορέσουν να διασκορπιστούν μέσα στο μίγμα. Η ποσότητα αυτή του νερού προστέθηκε στο μίγμα και συνυπολογίστηκε στο νερό των συνθέσεων. Ιδιαίτερη προσοχή δόθηκε στη διασπορά των ινών στο μίγμα για να αποφευχθούν συσσωματώματα και σχηματισμοί συσσωματωμάτων των ινών. Χρησιμοποιήθηκε επίσης ρευστοποιητής πολυκαρβονικής βάσης σε ποσοστό 1.5%κ.β. της κονιάς σε μερικές συνθέσεις. Οι ίνες ξύλου έχουν μέσο μήκος 2-3mm και ειδικό βάρος 0.9g/ml ενώ αυτές της κάνναβης έχουν μήκος περίπου 1cm και ειδικό βάρος 0.3g/ml. Οι έλεγχοι που πραγματοποιήθηκαν αφορούν στην καταγραφή των φυσικών (πορώδες, τριχοειδής απορρόφηση, συρρίκνωση) και μηχανικών ιδιοτήτων (κάμψη, θλίψη) των κονιαμάτων σε 28 ημέρες και σε 3 μήνες καθώς και στη μικροδομική τους συμπεριφορά. Επίσης μελετήθηκε η επίδραση των ινών στις ιδιότητες των νωπών κονιαμάτων όπως στην εργασιμότητα η οποία ελέγχθηκε με τράπεζα εξάπλωσης όπως ορίζει ο κανονισμός EN1015-3:1999.

Πίνακας1. Ιδιότητες πρώτων υλών

	Ειδ. βάρος	Δείκτης ποζολανικότητας MPa	Περιεκτικότητα σε Ca(OH) ₂ %	Ειδική επιφάνεια g/cm ²
Ασβέστης	2.291	-	34.11	1.370
Ποζολάνη	2.202	8.5	-	1.741
Άμμος	2.65	-	-	-

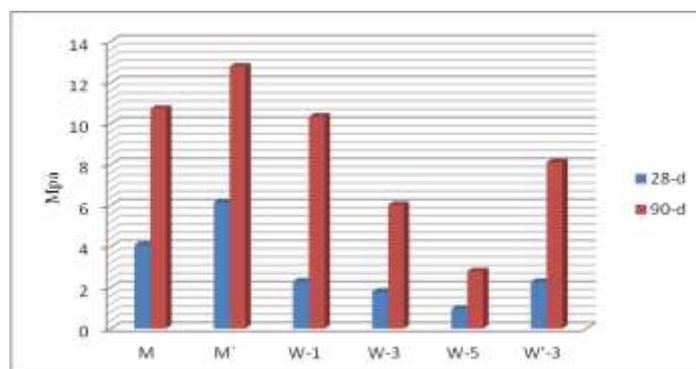
Πίνακας2. Συστατικά των συνθέσεων σε μέρη βάρους

Σύνθεση	Ασβέστης	Ποζολ.	Άμμος	Ξύλο %κ.ο.	Κάναβης %κ.ο.	Ρευστοπ. %κ.β.	N/K	Εργασ. (cm)
M	1	1	2.5				0.838	13.30
M'	1	1	2.5			1.5	0.625	13.35
W-1	1	1	2.5	1			0.963	12.10
W-3	1	1	2.5	3			1.125	11.90
W-5	1	1	2.5	5			1.375	12.45
K-1	1	1	2.5		1		0.863	13.35
K-3	1	1	2.5		3		0.875	12.95
K-5	1	1	2.5		5		0.938	13.05
K-10	1	1	2.5		10		1.025	12.40
W'-3	1	1	2.5	3		1.5	0.950	11.65
K'-3	1	1	2.5		3	1.5	0.713	11.65

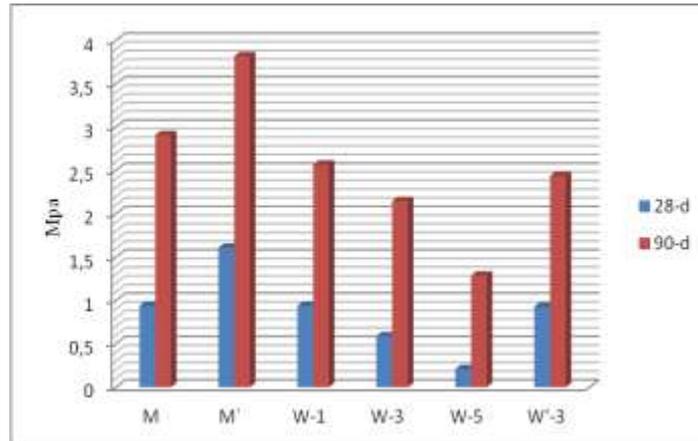
3ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

3.1 Αντοχές-πορώδη

Από τον πίνακα2 φαίνεται ο θετικός ρόλος του ρευστοποιητή στη μείωση της απαιτούμενης ποσότητας νερού για την επίτευξη της εργασιμότητας. Επίσης καταγράφεται η αυξημένη ανάγκη σε νερό όταν προσθέτονται ίνες. Η ποσότητα του νερού είναι ανάλογη του ποσοστού ινών που υπεισέρχονται. Αποτέλεσμα αυτών των παρατηρήσεων είναι οι μειωμένες αντοχές (στη θλίψη και στην κάμψη) αναλογικά με την αύξηση του ποσοστού των ινών όπως φαίνεται στις εικόνες 4 και 5 αντίστοιχα, ενώ η παρουσία του ρευστοποιητή συντελεί στη βελτίωση των αντοχών τόσο στις συνθέσεις χωρίς ίνες όσο και σε αυτές με ίνες.

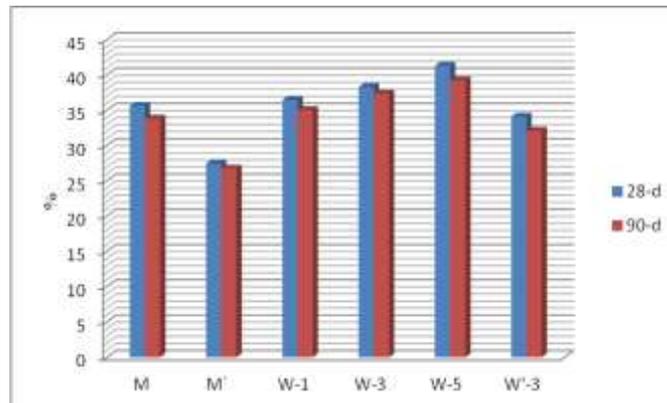


Εικ.4 Θλιπτική αντοχή κονιαμάτων με ξύλινες ίνες



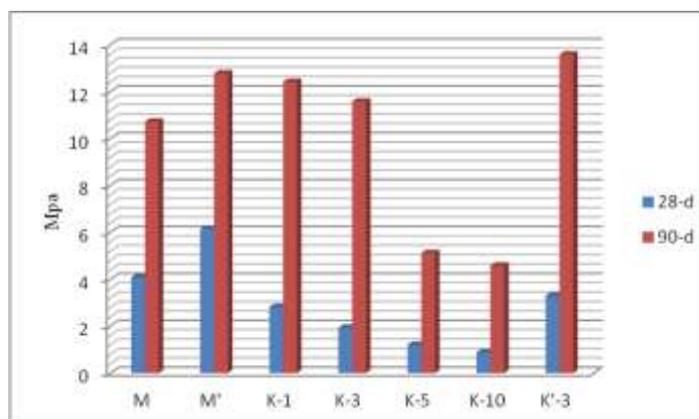
Εικ.5 Αντοχή σε κάμψη κονιαμάτων με ξύλινες ίνες

Όπως αναμενόταν, το πορώδες των συνθέσεων με ίνες καταγράφηκε υψηλότερο σε σχέση με τις συνθέσεις χωρίς ίνες ενώ στη σύνθεση με 3% ίνες και ρευστοποιητή (W'-3) το πορώδες είναι μειωμένο (εικ.6). Η συμπεριφορά αυτή σχετίζεται με την αυξημένη ποσότητα νερού στα αντίστοιχα μίγματα.

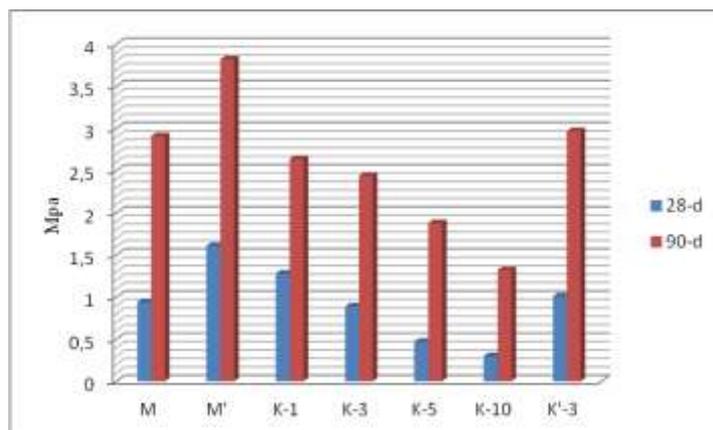


Εικ.6 Καταγραφή ανοιχτού πορώδους σε κονιάματα με ξύλινες ίνες

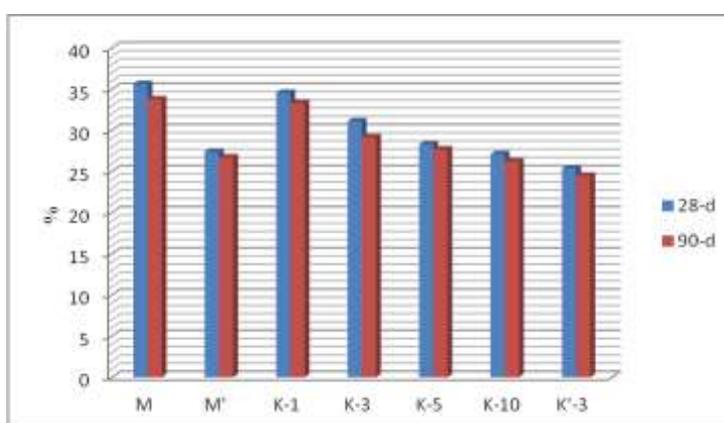
Οι αντοχές στα κονιάματα με ίνες κάνναβης καταγράφονται στις εικόνες 7-9. Παρατηρείται ότι στα κονιάματα με ίνες κάνναβης καταγράφονται υψηλότερες αντοχές σε σχέση με τα αντίστοιχα κονιάματα με ξύλινες ίνες. Όμως και σε αυτή την περίπτωση φαίνονται να μειώνονται οι αντοχές αναλογικά με το ποσοστό των ινών και αντίστοιχα να αυξάνεται το πορώδες, ενώ σημαντική είναι η παρουσία ρευστοποιητή στα μίγματα γιατί ο ρευστοποιητής συντελεί στη σύνθεση κονιαμάτων με βελτιωμένα μηχανικά και φυσικά χαρακτηριστικά.



Εικ.7 Θλιπτική αντοχή κονιαμάτων με ίνες κάνναβης



Εικ.8 Αντοχή σε κάμψη σε κονιάματα με ίνες κάνναβης



Εικ.9 Καταγραφή ανοιχτού πορώδους σε κονιάματα με ίνες κάνναβης

3.2 Τριχοειδής απορρόφηση

Σε ηλικία 28 ημερών καταγράφηκε ο συντελεστής τριχοειδούς απορρόφησης της υγρασίας (πίνακας 3) και φάνηκε η αυξημένη ποσότητα νερού που απορρόφησαν τα δοκίμια με ίνες ξύλου σε σχέση με τα αντίστοιχα κονιάματα με ίνες κάνναβης. Αντίθετα η συμπεριφορά των ινών της κάνναβης φαίνεται να εμποδίζει τη διείσδυση νερού με τριχοειδή φαινόμενα και μάλιστα σε υψηλά ποσοστά συμμετοχής (10%κ.ο.) παρατηρείται η μικρότερη απορρόφηση (πίνακας4). Η μορφολογία των ινών όσο και η ιδιότητά τους να απορροφούν σημαντικά ποσά υγρασίας την οποία αποδίδουν αργότερα στο μίγμα φαίνεται να ευθύνεται για αυτή τη συμπεριφορά.

Πίνακας3. Συντελεστής τριχοειδούς απορρόφησης σε κονιάματα με ξύλινες ίνες

	M	M'	W-1	W-3	W-5	W'-3
C _{28d}	1,928	1,776	1,990	2,178	2,417	1,947

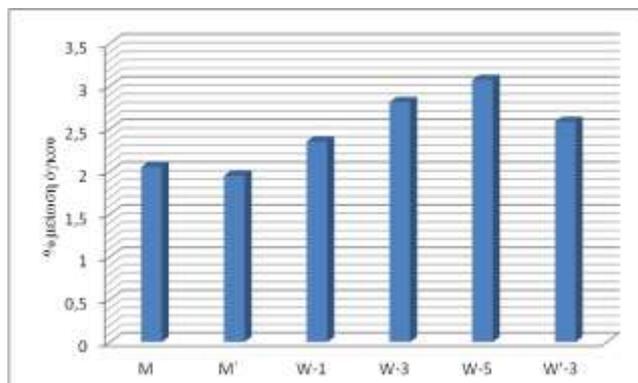
Πίνακας4 Συντελεστής τριχοειδούς απορρόφησης σε κονιάματα με ίνες κάνναβης

	M	M'	K-1	K-3	K-5	K-10	K'-3
C _{28d}	1,928	1,776	1,889	1,679	1,580	1,393	1,338

3.3 Συρρίκνωση

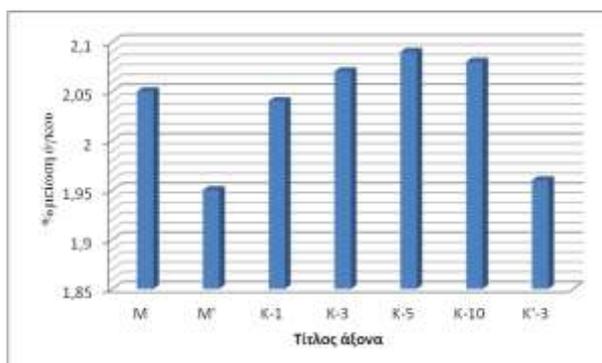
Η μείωση του όγκου των δοκιμίων με διαστάσεις 4x4x16cm που συντηρήθηκαν σε σταθερές συνθήκες θερμοκρασίας (20 °C±2) και υγρασίας (65%RH) καταγράφηκαν σε όλες τις σειρές των συνθέσεων για 28 ημέρες. Τα αποτελέσματα δείχνουν μείωση του όγκου λόγω

συρρίκνωσης σε δοκίμια με αυξημένο ποσοστό ξύλινων ινών. Η μεγαλύτερη μείωση ήταν 3% περίπου στα δοκίμια με 5%ίνες. Ευεργετικά φαίνεται να λειτουργεί η παρουσία ρευστοποιητή στις συνθέσεις αυτές (εικ.10)



Εικ.10 Μείωση όγκου από συρρίκνωση σε δοκίμια με ξύλινες ίνες

Σημαντικά μικρότερη συρρίκνωση καταγράφηκε στα δοκίμια με ίνες κάνναβης. Η μεγαλύτερη συρρίκνωση ήταν 2,09% στα δοκίμια με 5%ίνες ενώ ίδιας τάξης ήταν η συρρίκνωση και σε μεγαλύτερο ποσοστό ινών. Η χρήση ρευστοποιητή σταθεροποίησε την κατάσταση και καταγράφηκε μικρή συρρίκνωση (εικ.11)



Εικ.11 Μείωση όγκου από συρρίκνωση σε δοκίμια με ίνες κάνναβης

3.4 Μικροδομή

Ο έλεγχος της μικροδομής έγινε με πολωτικό μικροσκόπιο LEICA WILD M10 και αφορά στην καταγραφή της διασποράς των ινών καθώς και της διεπιφάνειας ινών-πάστας. Η γεωμετρία και η υφή των ινών κάνναβης επέτρεψε την ομοιόμορφη διασπορά τους στο μίγμα ενώ η ιδιότητά τους να απορροφούν σημαντικά ποσά υγρασίας την οποία πιθανά αποδίδουν αργότερα στο μίγμα φαίνεται να επηρεάζουν την υγροσκοπική τους συμπεριφορά. Η επαφή τους με την πάστα ήταν κατά τόπους μόνο προβληματική (εικ.12) και πιθανά θα μπορούσε να βελτιωθεί με ισχυρότερη συμπύκνωση.



Εικ.12 Διασπορά ινών κάνναβης στο μίγμα

Η μορφολογία των ξύλινων ινών και η λεπτή τους μορφή αύξησε τη δυσκολία ενσωμάτωσής τους στο μίγμα και το έκανε δύσκολα εργάσιμο. Στις διεπιφάνειες αναπτύχθηκε ένα δίκτυο τριχοειδών κενών που αύξησε την τριχοειδή απορρόφηση και το πορώδες του μίγματος με συνέπεια τη μείωση των αντοχών.



Εικ.13 Κατανομή ξύλινων ινών στο μίγμα

4 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Οι συνθέσεις με ίνες ξύλου παρουσίασαν μεγαλύτερες δυσκολίες τόσο στην νωπή όσο και στη ξηρή κατάσταση των δοκιμίων. Οι δυσκολίες ήταν ανάλογες του ποσοστού των ινών και αφορούσαν στην ανάδευση, στην απαίτηση περισσότερου νερού και στη συμπύκνωση του μίγματος. Αποτέλεσμα ήταν να καταγραφούν μικρότερες αντοχές και αυξημένο πορώδες. Το δίκτυο μικρορωγμών στην διεπιφάνεια ινών-πάστας φαίνεται να ευθύνεται για την αυξημένη τριχοειδή απορρόφηση. Παρόλα αυτά όμως η εικόνα από τη θραύση των δοκιμίων φαίνεται να είναι θετική από τη χρήση των ξύλινων ινών λόγω αυξημένης πλαστιμότητας και διατήρησης της συνοχής των θραυσμένων δοκιμίων. Ο ρόλος του ρευστοποιητή ήταν σημαντικός κυρίως στη μείωση του νερού ανάδευσης και κατ'επέκταση σε μια σειρά άλλων ιδιοτήτων (περιορισμός συρρίκνωσης, απορρόφησης νερού βελτιωμένες αντοχές). Στην περίπτωση των ινών κάνναβης η μορφολογία και η υφή τους έδειξε ότι υπάρχει δυνατότητα αξιοποίησής τους στη δόμηση αφού συντελούν σε μικρή απορρόφηση υγρασίας, σε καλή πρόσφυση με την πάστα, ενώ με την παρουσία ρευστοποιητών μπορεί να συντελέσουν στην αύξηση των αντοχών. Το βέλτιστο ποσοστό ινών κάνναβης είναι 1-3% και φαίνεται ότι η εφαρμογή τους αξίζει περισσότερης διερεύνησης.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

Sickels L.B. (1981) "Organic additives in Mortars" Edinburgh Architectural Review Vol.8, 15

Stefanidou M., Papayianni I., Pachta V.(2012) “Evolution of Inclusions in historic mortars” *Archaeometry*, Volume 54, Issue 4, Pages: 737–751

A.D. Tran Le, C. Maalouf, T.H. Mai, E. Wurtz, F. Collet.(2010) “ Transient hygrothermal behaviour of a hemp concrete building envelope” *Energy and Buildings* , Issue10, Volume 42.

Marianne Le Troedec, Claire S.Peyratout, Agnes Smith, Thierry Chotard.(2009) “Influence of various chemical treatments on the interactions between hempfibres and a lime matrix” *Journal of the European Ceramic Society*.

S.Elfordy, F.Lucas, F.Trancret. Y.Scudelller, L.Goudet (2008) “Mechanical and thermal properties of lime and hemp concrete (hempconcrete)manufactured by a projection process” *Construction and Building Materials* 22

Παπαγιάννη Ι., Μ. Στεφανίδου, Λ. Αναστασίου (2008) “Χρήση συνθετικών ιών σε κονιάματα βασισμένα στην άσβεστο” *1^ο Εθνικό Συνέδριο Δομικών Υλικών και Στοιχείων ΤΕΕ Αθήνα* σελ. 1885-1892

Χριστοδούλου Σ. (2008) “ Μελέτη συμπεριφοράς των επιχρισμάτων ιστορικών κτιρίων” *Διπλωματική εργασία ΔΠΜΣ, Προστασία Συντήρηση και Αποκατάσταση Έργων Τέχνης και Μηχανισμών Υπεύθυνη: Ι. Παπαγιάννη*

ΕΦΑΡΜΟΓΗ ΤΗΣ ΜΕΘΟΔΟΥ TAGUCHI ΣΤΗΝ ΣΥΝΔΥΑΣΜΕΝΗ ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΣΙΜΕΝΤΟΛΑΣΠΗΣ ΚΑΙ ΑΣΒΕΣΤΟΛΙΘΙΚΗΣ ΠΑΙΠΑΛΗΣ ΣΕ ΤΣΙΜΕΝΤΟΚΟΝΙΑΜΑΤΑ

Μ. Ζερβάκη¹, Γ. Τσαγγάρης¹, Χ. Λεπτοκαρίδης² και Σ. Τσίμας¹

¹Εργαστήριο Ανόργανης και Αναλυτικής Χημείας, Σχολή Χημικών Μηχανικών ΕΜΠ, Ηρώων Πολυτεχνείου 9, 157 73, Ζωγράφου, Αθήνα

² Εργαστήριο Τεχνολογίας Σκυροδέματος, Όμιλος TITAN A.E., Εργοστάσιο Καμαρίου, Τ.Θ. 18, 19 200, Ελευσίνα

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Σκοπός της παρούσας μελέτης είναι η εξέταση της χρήσης του νερού έκπλυσης των οχημάτων μεταφοράς σκυροδέματος στην παραγωγή φρέσκου σκυροδέματος, διερευνώντας ιδιαίτερα την υψηλή περιεκτικότητα του νερού σε αιωρούμενα στερεά (τσιμεντολάσπη). Η περιεκτικότητα της τσιμεντολάσπης αυτής, που αποτελείται από λεπτόκοκκο ασβεστόλιθο (λούμη), στο νερό περιορίζεται σημαντικά από τα ισχύοντα πρότυπα νερού ανάμιξης σκυροδέματος. Στην παρούσα εργασία παρασκευάζονται τσιμεντοκονιάματα όπου αντιμετωπίζονται διάφορες παράμετροι -περιεκτικότητα τσιμεντολάσπης, ποσοστά παιπάλης στην άμμο και λόγος w/c- και με κατάλληλη στατιστική επεξεργασία (μέθοδος Taguchi) υπολογίζεται το ποσοστό επιρροής των εξεταζομένων παραγόντων στις αντοχές και την εργασιμότητα των κονιαμάτων. Τα αποτελέσματα καταδεικνύουν ότι η τσιμεντολάσπη επηρεάζει ελάχιστα τις ιδιότητες των κονιαμάτων σε αντίθεση με τον λόγο w/c και τα ποσοστά παιπάλης.

Λέξεις κλειδιά: Τσιμεντολάσπη, Ασβεστολιθική Παιπάλη, Τσιμεντοκονίαμα, Μονάδες Έτοιμου Σκυροδέματος, Μέθοδος Taguchi

APPLICATION OF THE TAGUCHI METHOD ON THE PEER EFFECT OF CONCRETE WASH WATER SLUDGE AND FILLER IN CEMENT MORTARS

Zervaki M.¹, Tsaggaris G.¹, Leptokaridis C.² and Tsimas S.¹

¹Laboratory of Inorganic and Analytical Chemistry, School of Chemical Engineers NTUA, 9 Iroon Polytechniou str. 157 73 Athens, Greece

²Concrete Technology Laboratory, Titan Cement Company S.A., Kamari Plant, P.O. Box 18, 19 200 Elefsina, Greece

ABSTRACT

The purpose of this study is to examine the utilization of concrete mixing trucks wash water for the production of fresh concrete by focusing on the high total solids content of the water (concrete sludge). Water concentration in sludge, consisting mainly of limestone, is restricted from current norms concerning concrete mixing water. In the current work cement mortars are designed with several variations –sludge quantity, sand filler percentage and w/c ratio- and with appropriate statistical analysis (Taguchi method), the influence percentage of the parameters is calculated, in relation with the mortars' properties. Results show that, unlike sand filler and w/c ratio, concrete sludge has a minimum effect on mortars' performance.

Key words: Concrete Wash Water Sludge, Sand Filler, Cement mortars, Ready mixed Concrete Plants, Taguchi Method

1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Ένα από τα πιο σημαντικά περιβαλλοντικά προβλήματα που αφορούν τη βιομηχανία έτοιμου σκυροδέματος είναι η απόρριψη στο περιβάλλον του νερού που χρησιμοποιείται για την έκπλυση των οχημάτων μεταφοράς και ανάμιξης σκυροδέματος. Το νερό έκπλυσης παρουσιάζει υψηλή περιεκτικότητα σε διαλελυμένα και αιωρούμενα στερεά, τόσο μη ενυδατωμένου και ενυδατωμένου τσιμέντου όσο και εξαιρετικά λεπτών κλασμάτων των αδρανών του νωπού σκυροδέματος. Τα στερεά αυτά σε ξηρή μορφή είναι ιδιαιτέρως λεπτόκοκκα και κατατάσσονται εντός των ορίων του ορισμού της παιπάλης (<75 μ m). Ως εκ τούτου, η αλκαλικότητα του νερού έκπλυσης είναι πολύ υψηλή, παρουσιάζει pH κοντά στο 12,5 ενώ έχουν αναφερθεί από τη διεθνή εμπειρία τιμές μέχρι 13 (B. Chatveera, P. Lertwattanaruk, 2009). Για τα ελληνικά δεδομένα, όπου η πλειονότητα των αδρανών είναι ασβεστολιθικής φύσεως, η τσιμεντολάσπη αυτή αποτελείται κυρίως από ασβεστολιθική παιπάλη.

Υπολογίζεται ότι η ποσότητα νερού που χρησιμοποιείται καθημερινά για να ξεπλένεται το εσωτερικό των οχημάτων μεταφοράς σκυροδέματος είναι περίπου 1500 L νερού ανά φορτηγό, ενώ η αναξιοποίητη (και συνεπώς απορριπτόμενη) ποσότητα σκυροδέματος μπορεί να φθάσει και τα 300 L. Γίνεται λοιπόν αντιληπτό ότι η απόρριψη του νερού έκπλυσης στο περιβάλλον επιβαρύνει σημαντικά τον υδροφόρο ορίζοντα (F. Sandrolini, E. Franzoni, 2001). Μία προσπάθεια που αφορά την επίλυση του παραπάνω προβλήματος, στην Ελλάδα αλλά και διεθνώς, είναι η ανακύκλωση του νερού έκπλυσης και η επαναχρησιμοποίησή του για την παρασκευή νέων παρτίδων σκυροδέματος (S. Tsimas, M. Zervaki, 2011).

Όσο αφορά τον Ελλαδικό χώρο, η επαναχρησιμοποίηση του ανακυκλούμενου νερού καθώς και η περιεκτικότητά αυτού στο νερό ανάμιξης επιβάλλεται από αυστηρούς κανόνες (πιο αυστηρούς από ότι στον διεθνή χώρο). Επιπροσθέτως, ο Κανονισμός Τεχνολογίας του Σκυροδέματος (ΚΤΣ, 97) προβλέπει ότι η συνολική παιπάλη της άμμου που χρησιμοποιείται σε ανάμιγμα σκυροδέματος δεν πρέπει να υπερβαίνει το 16%. Επίσης, το εθνικό πρότυπο (ΕΛΟΤ 345, 1979) για το νερό ανάμιξης σκυροδέματος προβλέπει ως μέγιστη περιεκτικότητα ανόργανων στερεών στο νερό ανάμιξης τα 3000ppm. Επομένως, συμπεραίνεται ότι τα Ελληνικά πρότυπα που ισχύουν αυτή τη στιγμή για τη βιομηχανία του έτοιμου σκυροδέματος όσο αφορά τα λεπτόκοκκα υλικά σε ένα ανάμιγμα δεν σχετίζονται άμεσα αλλά πρέπει να εφαρμόζονται ταυτοχρόνως. Αυτό έρχεται σε αντίθεση με το Ευρωπαϊκό πρότυπο νερού ανάμιξης σκυροδέματος (EN 1008, 2002) που προβλέπει ένα συνολικό ποσοστό παιπάλης στο ανάμιγμα, συμψηφίζοντας την τσιμεντολάσπη του νερού και τα λεπτόκοκκα κλάσματα της άμμου.

Σκοπός της παρούσας εργασίας είναι να μελετηθεί η επίδραση της τσιμεντολάσπης που περιέχεται στο νερό ανάμιξης σε συνδυασμό με την ύπαρξη ασβεστολιθικής παιπάλης στην άμμο στις φυσικομηχανικές ιδιότητες παραγομένων δοκιμίων κονιάματος. Οι βασικές ιδιότητες που μελετούνται είναι οι θλιπτικές αντοχές και η εργασιμότητα του κονιάματος σε σειρές δοκιμίων με διάφορους λόγους w/c και κυμαινόμενες περιεκτικότητες τσιμεντολάσπης και filler. Η ποσοτικοποίηση των αποτελεσμάτων που προκύπτουν από την παραπάνω ανάλυση συμπληρώνεται με την μέθοδο Taguchi που υποδεικνύει σχεδιασμό πειραμάτων και στατιστική επεξεργασία.

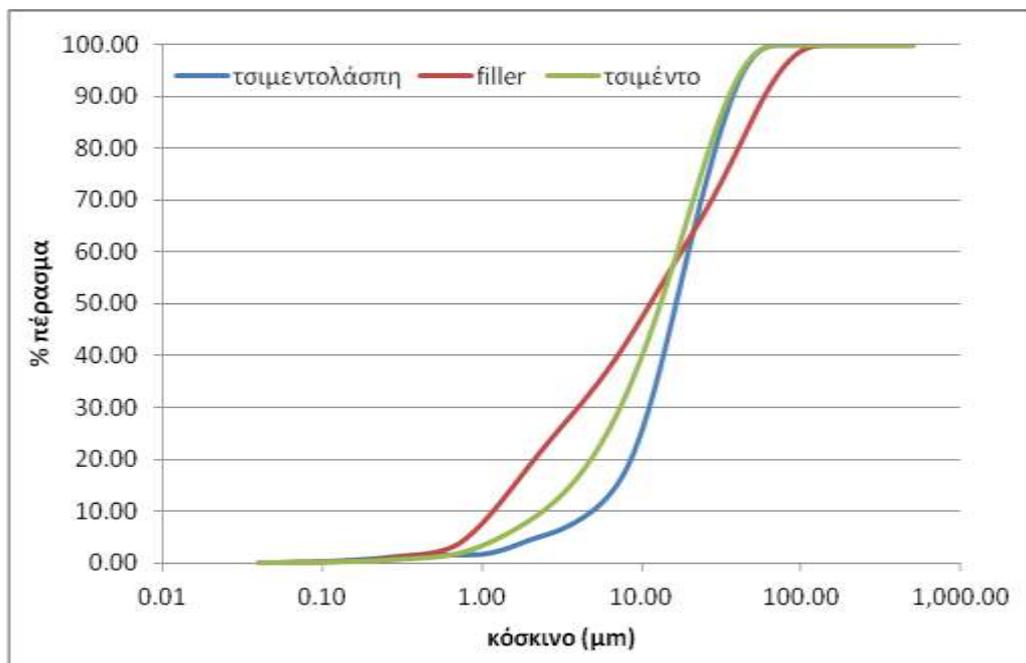
2 ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ

Οι πρώτες ύλες που χρησιμοποιήθηκαν για την παραγωγή των εξετασθέντων κονιαμάτων καθώς και μία σύντομη περιγραφή της προεργασίας τους φαίνεται στον Πίνακα 1.

Πίνακας 1. Πρώτες ύλες– Προεργασία

Υλικό	Προεργασία
Τσιμέντο CEM I 42.5	Καμία
Άμμος (χονδρόκοκκη)	Ασβεστολιθική άμμος Ξηρορέματος απαλλαγμένη από το λεπτόκοκκο κλάσμα της (<90μm) κατόπιν υγρής κοσκίνισης
Άμμος (λεπτόκοκκη - filler)	Ασβεστολιθική παιπάλη εμπορίου με R ₁₀₀ : 140μm και R ₉₅ : 71μm
Τσιμεντολάσπη (Λούμη)	Λούμη συλλεγμένη από δεξαμενή ανακύκλωσης νερού μονάδας παραγωγής έτοιμου σκυροδέματος. Το δείγμα υπέστη ξήρανση στους 95°C για 24h και αποσυσσωμάτωση με ανάμιξη αλλά όχι άλεση

Η τσιμεντολάσπη που συλλέχθηκε, κατόπιν χημικής, ορυκτολογικής, θερμοβαρτομετρικής ανάλυσης και σάρωσης με ηλεκτρονικό μικροσκόπιο, διαπιστώθηκε ότι είναι κυρίως ασβεστολιθικής φύσεως (περίπου 70% CaCO₃) ενώ περιέχει και πορτλαντίτη, CSH, ετρινγκίτη καθώς και οξείδια πυριτίου, αργιλίου και σιδήρου. Ιδιαίτερης σημασίας είναι η εξαιρετική λεπτότητα του υλικού που όπως φαίνεται και στην Εικόνα 1 είναι παρεμφερής με αυτή του τσιμέντου που χρησιμοποιήθηκε στην πειραματική διαδικασία.



Εικόνα 1. Κοκκομετρική κατανομή τσιμεντολάσπης, παιπάλης και τσιμέντου

Τα τσιμεντοκονιάματα που παράχθηκαν μελετήθηκαν ως προς την εργασιμότητά τους με μέτρηση εξάπλωσης (EN 1015-3, 1999) και τις θλιπτικές και καμπτικές αντοχές τους (EN 1015.11, 1999).

3 ΣΥΝΘΕΣΗ ΚΟΝΙΑΜΑΤΩΝ

Ο σχεδιασμός των συνθέσεων των τσιμεντοκονιαμάτων (Πίνακας 2) έγινε με τέτοιο τρόπο ώστε η ποσότητα των λεπτόκοκκων ασβεστολιθικών υλικών να υπερβεί σταδιακά τα όρια των Ελληνικών προτύπων είτε ως ποσοστό παιπάλης στην άμμο είτε ως περιεκτικότητα τσιμεντολάσπης στο νερό. Αυξανόμενη της ποσότητας παιπάλης, η εργασιμότητα αναπόφευκτα μειώνεται και ως εκ τούτου σχεδιάστηκαν και συνθέσεις κονιαμάτων σταθερής εξάπλωσης με μεταβαλλόμενο λόγο w/c ούτως ώστε να υπάρχει μια πιο σφαιρική εικόνα αποτελεσμάτων.

Πίνακας 2. Συνθέσεις τσιμεντοκονιαμάτων

Κωδικός κονιάματος	% filler στην άμμο	g/L λούμης στο νερό	filler άμμου (g)	Χονδρόκοκκη άμμος (g)	Τσιμέντο (g)	Νερό (g)	w/c
0.a	0	0	0	1156,5	540	270	0,5
5.a	5	0	57,8	1098,7	540	270	0,5
10.a	10	0	115,6	1040,9	540	270	0,5
15.a	15	0	173,5	983,0	540	270	0,5
20.a	20	0	231,2	925,3	540	270	0,5
25.a	25	0	289,1	867,4	540	270	0,5
0.b	0	10	0	1156,5	540	270	0,5
5.b	5	10	57,8	1098,7	540	270	0,5
10.b	10	10	115,6	1040,9	540	270	0,5
15.b	15	10	173,5	983,0	540	270	0,5
20.b	20	10	231,2	925,3	540	270	0,5
25.b	25	10	289,1	867,4	540	270	0,5
0.c	0	0	0	1156,5	540	240	0,44
15.c	15	0	173,5	983,0	540	265	0,49
20.c	20	0	231,2	925,3	540	277	0,51
25.c	25	0	289,1	867,4	540	290	0,54
0.d	0	10	0	1156,5	540	240	0,44
15.d	15	10	173,5	983,0	540	265	0,49
20.d	20	10	231,2	925,3	540	278	0,51
25.d	25	10	289,1	867,4	540	292	0,54

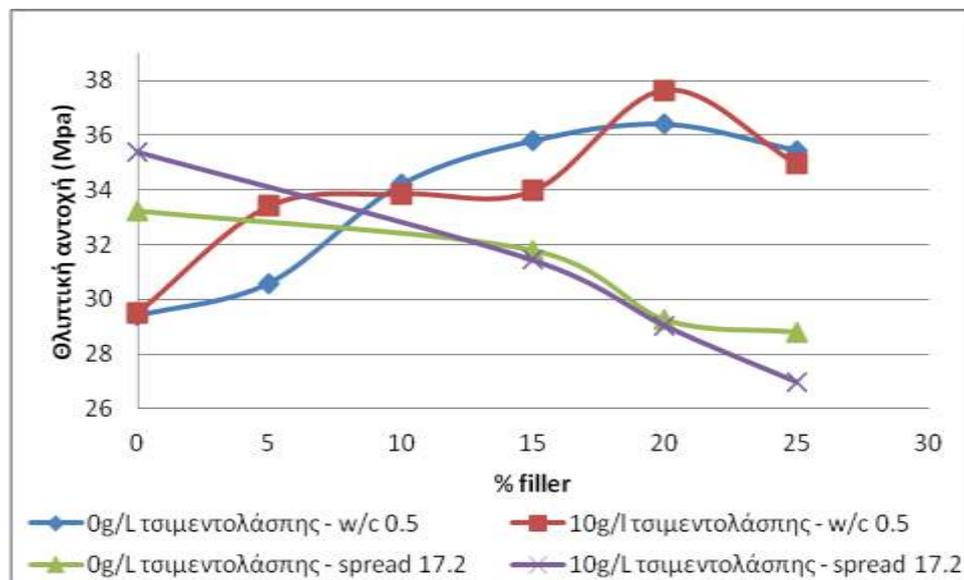
Η περιεκτικότητα 10g/L τσιμεντολάσπης (λούμης) στο νερό, που χρησιμοποιήθηκε στις μισές συνθέσεις (σειρές b και d), είναι μία μέση τιμή περιεκτικότητας στερεών στο νερό έκπλυσης όταν αυτό εξέρχεται απευθείας από το εσωτερικό του οχήματος ανάμιξης και μεταφοράς νωπού σκυροδέματος και είναι τουλάχιστον τρεις φορές μεγαλύτερη από την ισχύουσα ελληνική προδιαγραφή για νερό ανάμιξης σκυροδέματος (3g/L).

4 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

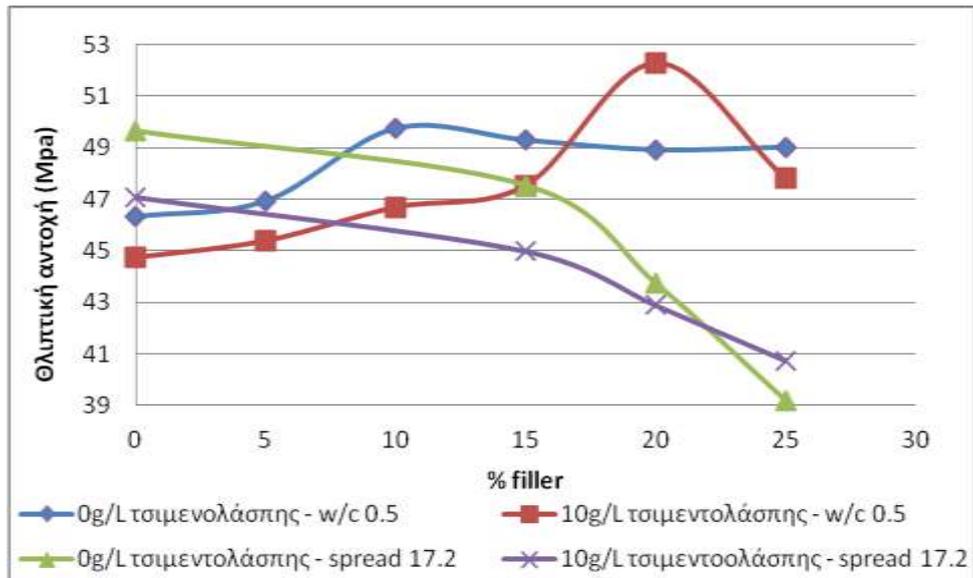
Τα αποτελέσματα που προέκυψαν από τις μετρήσεις εξάπλωσης και αντοχών των παραπάνω συνθέσεων παρατίθενται στον Πίνακα 3. Επίσης, συγκριτικά εμφανίζονται τα αποτελέσματα των θλιπτικών αντοχών ανά ηλικίες κονιαμάτων και σειρές συνθέσεων στις Εικόνες 2, 3 και 4.

Πίνακας 3. Αποτελέσματα εξάπλωσης, καμπτικών και θλιπτικών αντοχών κονιαμάτων

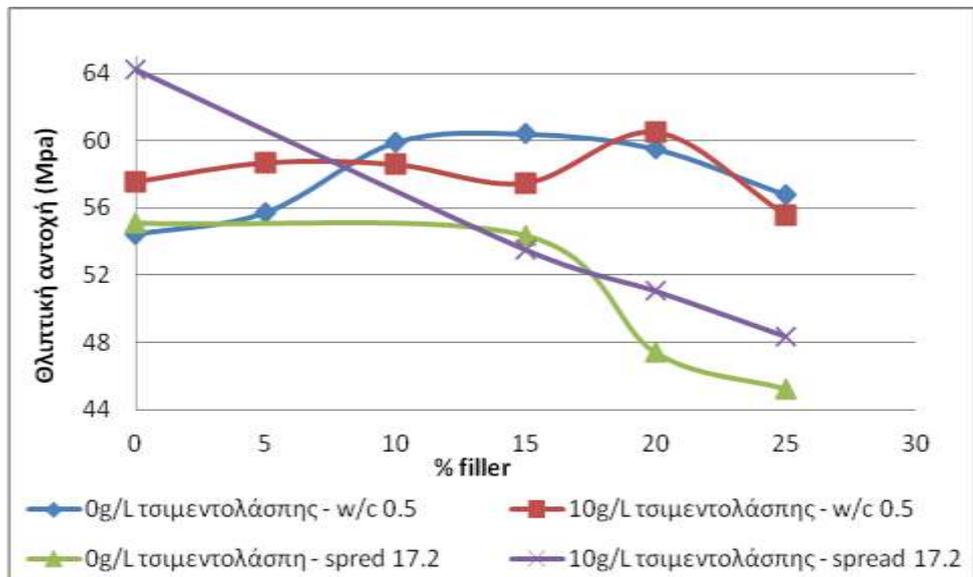
Κωδικός κονιάματος	Εξάπλωση (cm)	2 Ημέρες		7 Ημέρες		28 Ημέρες	
		Κάμψη (MPa)	Θλίψη (MPa)	Κάμψη (MPa)	Θλίψη (MPa)	Κάμψη (MPa)	Θλίψη (MPa)
0.a	18,6	5,01	29,40	7,5	46,35	7,87	54,40
5.a	18,6	5,17	30,60	7,5	46,95	7,44	55,70
10.a	18,4	5,67	34,20	7,67	49,75	6,34	59,90
15.a	17,6	5,88	35,80	7,09	49,30	6,44	60,40
20.a	15,6	5,76	36,40	6,59	48,93	7,07	59,50
25.a	14,6	5,22	35,45	6,41	49,03	6,41	56,75
0.b	18,4	4,79	29,52	6,23	44,75	6,54	57,58
5.b	17,9	5,48	33,42	6,2	45,40	6,62	58,70
10.b	17,5	5,70	33,86	5,91	46,70	7,11	58,55
15.b	17,5	5,56	33,97	5,63	47,55	6,58	57,50
20.b	16,6	5,57	37,65	6,89	52,30	7,12	60,50
25.b	16,2	5,38	34,95	5,78	47,80	6,56	55,60
0.c	17,4	5,51	33,25	7,41	49,65	6,46	55,10
15.c	17,3	5,58	31,80	6,77	47,55	6,97	54,35
20.c	17,0	4,85	29,25	6,56	43,75	5,8	47,40
25.c	17,2	5,07	28,80	5,85	39,20	6,51	45,25
0.d	17,4	5,4	35,40	7,42	47,10	8,82	64,20
15.d	17,0	5,38	31,50	6,36	45,00	6,96	53,50
20.d	17,0	5,01	29,10	5,18	42,90	6,87	51,05
25.d	17,5	4,75	27,00	5,72	40,75	6,53	48,35



Εικόνα 2. Θλιπτικές αντοχές κονιαμάτων σε ηλικία 2 ημερών



Εικόνα 3. Θλιπτικές αντοχές κονιαμάτων σε ηλικία 7 ημερών



Εικόνα 4. Θλιπτικές αντοχές κονιαμάτων σε ηλικία 28 ημερών

5 ΜΕΘΟΔΟΣ TAGUCHI

Από τα παράπανω αποτελέσματα είναι φανερό ότι σε περίπτωση σταθερού λόγου w/c, αυξάνοντας την ποσότητα filler την άμμο, αυξάνονται και οι αντοχές του παραγόμενου κονιαματος μέχρι ένα βέλτιστο σημείο (συνήθως 15 - 20% filler). Αντίθετα, στις σειρές συνθέσεων με σταθερή εξάπλωση, όπου αυξάνοντας το ποσοστό του filler αναπόφευκτα αυξάνεται και ο λόγος w/c, η προσθήκη filler συνεπάγεται πτώση των αντοχών. Δημιουργήθηκε έτσι η ανάγκη να ποσοτικοποιηθεί το ποσοστό επιρροής του κάθε παράγοντα στις ιδιότητες του παραγόμενου κονιαματος.

Επιλέχθηκε η στατιστική μέθοδος Taguchi, η οποία βρίσκει εφαρμογή σε πολλούς τομείς τόσο της έρευνας όσο και της παραγωγής για την στατιστική επεξεργασία δεδομένων. Ο τρόπος λειτουργίας της μεθόδου αυτής βασίζεται στις παρακάτω αρχές:

- Κατασκευή μιας κλίμακας μέτρησης, βασισμένης στα χαρακτηριστικά εισόδου του συστήματος, προκειμένου να μετρηθεί ο βαθμός παρατυπίας διαφόρων περιπτώσεων.

- Ποσοτικοποίηση της λειτουργικότητας του συστήματος με το κατάλληλο μέτρο.
- Ελαχιστοποίηση του αριθμού των διαστάσεων (μεταβλητών) για μία πιο αποτελεσματική διάγνωση – λήψη απόφασης.
- Πρόβλεψη της απόδοσης του συστήματος υπό διαφορετικές συνθήκες.
- Αντιμετώπιση προβλημάτων που εμφανίζονται συχνά στα συστήματα πολλών διαστάσεων, όπως πολυσυγγραμμικότητα και χαμηλές συσχετίσεις.

Επιλέχθηκαν τρεις παράγοντες επιρροής των ιδιοτήτων των κονιαμάτων που παίρνουν από τρεις τιμές: filler (0, 15 και 25%), τσιμεντολάσπη (0, 10 και 50g/L) και w/c (0,44, 0,50 και 0,54). Η τρίτη τιμή περιεκτικότητας τσιμεντολάσπης στο νερό, 50g/L, αποτελεί το μέγιστο επιτρεπτό όριο που υποδεικνύει το αμερικανικό πρότυπο για το νερό ανάμιξης σκυροδέματος (ASTM C 1602/C 1602M, 2006). Για να ελεγχθούν όλοι οι δυνατοί συνδυασμοί των παραπάνω μεταβλητών απαιτούνται 27 πειράματα. Η μέθοδος Taguchi υποδεικνύει σχεδιασμό πειραμάτων ο οποίος καταλήγει στα παρακάτω 9 πειράματα (Πίνακας 4).

Πίνακας 4. Σχεδιασμός συνθέσεων Taguchi

Κωδικός κονιάματος	% filler στην άμμο	w/c	Τσιμεντολάσπη στο νερό (g/L)
T1	0	0,54	0
T2	15	0,54	10
T3	25	0,54	50
T4	0	0,50	10
T5	15	0,50	50
T6	25	0,50	0
T7	0	0,44	50
T8	15	0,44	0
T9	25	0,44	10

Τα παραπάνω πειράματα πραγματοποιήθηκαν δίνοντας τα αποτελέσματα που εμφανίζονται στον Πίνακα 5. Λόγω της πολύ μεγάλης ποσότητας λεπτόκοκκων υλικών και του μικρού λόγου w/c στη σύνθεση T9, δεν ήταν δυνατό να μετρηθεί η εξάπλωση και η τοποθέτηση της σε μήτρα έγινε με δόνηση. Η τιμή 10 είναι μία αρκετά χαμηλή τιμή που δόθηκε ώστε να μπορέσει να ολοκληρωθεί ο υπολογισμός της μεθόδου Taguchi. Στον Πίνακα 6 φαίνονται τα αποτελέσματα της στατιστικής επεξεργασίας όπου έχουν υπολογιστεί τα ποσοστά επιρροής του κάθε παράγοντα, ποσοστό filler, λόγου w/c και περιεκτικότητας τσιμεντολάσπης, στα αποτελέσματα των δοκιμών εξάπλωσης και θλιπτικών αντοχών 2, 7 και 28 ημερών.

Είναι προφανές ότι ενώ η περιεκτικότητα τσιμεντολάσπης στο νερό ανάμιξης ελάχιστα επηρεάζει τις ιδιότητες των προκυπτόντων κονιαμάτων, οι άλλοι δύο παράγοντες εμφανίζουν ενδιαφέροντα αποτελέσματα. Στην εργασιμότητα του κονιάματος το ποσοστό του filler και ο λόγος w/c φαίνεται να έχουν ένα παραπλήσιο ποσοστό επιρροής με τον λόγο w/c να επηρεάζει λίγο περισσότερο. Στις θλιπτικές, όμως, αντοχές του κονιάματος, ο λόγος w/c έχει περίπου 2,5 φορές μεγαλύτερο ποσοστό επιρροής από το filler στις πρώιμες αντοχές ενώ οι αντοχές των 28 ημερών φαίνεται να εξαρτώνται σχεδόν εξ ολοκλήρου από αυτόν.

Γεγονός είναι ότι και από τις εικόνες 2, 3 και 4 παραπάνω φάνηκε ότι η αρνητική επιρροή στις θλιπτικές αντοχές ενός μεγάλου λόγου w/c ήταν πολύ μεγαλύτερη από την θετική επίδραση του αυξημένου ποσοστού filler στις συνθέσεις σταθερού w/c. Η εικόνα αυτή είναι αρκετά πιο έντονη στις θλιπτικές αντοχές των 28 ημερών.

Πίνακας 5. Αποτελέσματα εξάπλωσης και θλιπτικών αντοχών συνθέσεων Taguchi

Κωδικός κονιάματος	Εξάπλωση (cm)	Θλίψη 2 ημερών (MPa)	Θλίψη 7 ημερών (MPa)	Θλίψη 28 ημερών (MPa)
T1	22,3	20,70	34,75	48,10
T2	19,1	24,65	41,85	46,30
T3	16,3	29,70	39,9	48,90
T4	18,4	29,52	44,75	57,58
T5	16,6	35,10	48,05	56,60
T6	14,6	35,45	49,02	56,75
T7	15,7	34,40	43,35	56,50
T8	14,2	35,40	47,80	59,75
T9	10,0	43,55	50,10	61,40

Πίνακας 6. Αποτελέσματα στατιστικής επεξεργασίας Taguchi

Ιδιότητα	Επιρροή w/c	Επιρροή filler	Επιρροή τσιμεντολάσπης	Συνολική επιρροή
Εξάπλωση	55,35%	42,22%	2,37%	99,94%
Θλιπτικές Αντοχές 2 ημερών	69,00%	26,59%	3,00%	98,59%
Θλιπτικές Αντοχές 7 ημερών	69,73%	26,90%	3,09%	99,72%
Θλιπτικές Αντοχές 28 ημερών	93,04%	2,03%	0,84%	95,91%

6 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Τα βασικά συμπεράσματα που προέκυψαν από αυτήν την έρευνα παρουσιάζονται παρακάτω:

- Η τσιμεντολάσπη που υπάρχει αιωρούμενη στο νερό έκπλυσης οχημάτων μεταφοράς έτοιμου σκυροδέματος επηρεάζει ελάχιστα τις ιδιότητες των παραγόμενων κονιαμάτων, ακόμα και σε ποσότητες που ξεπερνούν κατά πολύ τα ελληνικά όρια. Άρα μπορεί να χρησιμοποιηθεί το νερό έκπλυσης στην παραγωγή σκυροδέματος χωρίς να απαιτείται η περαιτέρω επεξεργασία του.
- Στην περίπτωση 20% filler στην άμμο, 10g/L τσιμεντολάσπης στο νερό και λόγου w/c 0,5 εμφανίζονται τα καλύτερα αποτελέσματα θλιπτικών αντοχών χωρίς να υπάρχει πολύ μεγάλη μείωση της εξάπλωσης.
- Την εξάπλωση επηρεάζουν σε σχεδόν ίσο βαθμό ο λόγος w/c και το ποσοστό του filler, ενώ πολύ λίγο επηρεάζει η τσιμεντολάσπη.
- Τις θλιπτικές αντοχές 2 και 7 ημερών επηρεάζει κυρίως ο λόγος w/c και αρκετά λιγότερο το filler. Η περιεκτικότητα τσιμεντολάσπης στο νερό επηρεάζει σε ποσοστό της τάξης του 3%.
- Η εικόνα αλλάζει για τις θλιπτικές αντοχές των 28 ημερών όπου το αποτέλεσμα εξαρτάται σχεδόν εξ ολοκλήρου από τον λόγο w/c καθώς το filler επηρεάζει κατά 2% και η τσιμεντολάσπη κατά 0,8% τις αντοχές.

7 ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

Chatveera B. & Lertwattanak P. (2009), Use of ready-mixed concrete plant sludge water in concrete containing an additive or admixture, *Journal of Environmental Management* 90, pp 1901-1908

Franco Sandrolini, Elisa Franzoni (2001), Waste wash water recycling in ready-mixed concrete plants, *Cement and Concrete Research* 31, pp485-489

Stamatis Tsimas, Monika Zervaki (2011), “Reuse of waste water from ready-mixed concrete plants”, *Management of Environmental Quality: An International Journal*, volume 22 issue 1, Special Issue: 5th Dubrovnik Conference on Sustainable Development of Energy, Water and Environment Systems, pp.7-17

ΦΕΚ 315 (1997), Τεύχος Δεύτερο, «Κανονισμός Τεχνολογίας Σκυροδέματος, Υλικά Παρασκευή και Έλεγχος Σκυροδέματος», σελ 3561-3595

ΕΛΟΤ 345, 1979. Το Ύδωρ Αναμίξεως και Συντηρήσεως Σκυροδέματος, Ελληνικός Οργανισμός Τυποποιήσεως (ΕΛΟΤ), Αθήνα

EN 1008, 2002. Mixing water for concrete – Specification for sampling, testing and assessing the suitability of water, including water recovered from processes in the concrete industry, as mixing water for concrete, European Committee for Standardization (CEN), Brussels.

EN 1015-3, 1999. Methods of test for mortar for masonry – Part 3: Determination of consistence of fresh mortar (by flow table), European Committee for Standardization (CEN), Brussels.

EN 1015.11, 1999. Methods of test for mortar for masonry – Part 11: Determination of flexural and compressive strength of hardened mortar, European Committee for Standardization (CEN), Brussels.

ASTM C 1602/C 1602M, Standard Specification for Mixing Water Used in the Production of Hydraulic Cement Concrete, American Society for Testing and Materials, 2006

ΔΙΕΡΕΥΝΗΣΗ ΔΥΝΑΤΟΤΗΤΑΣ ΧΡΗΣΗΣ ΙΠΤΑΜΕΝΗΣ ΤΕΦΡΑΣ ΑΠΟ ΜΙΚΤΗ ΚΑΥΣΗ ΛΙΓΝΙΤΗ / ΒΙΟΜΑΖΑΣ ΩΣ ΣΥΣΤΑΤΙΚΟ ΤΣΙΜΕΝΤΟΥ

Ε. Καραμπίνης¹, Π. Γραμμέλης¹, Γ. Ίτσκος¹, Ε. Κακαράς¹, Μ. Ζερβάκη²,
Σ. Τσίμας²

¹Εθνικό Κέντρο Έρευνας και Τεχνολογικής Ανάπτυξης, Ινστιτούτο Τεχνολογίας & Εφαρμογών Στερεών Καυσίμων, 4ο χλμ Πτολεμαΐδας - Μποδοσάκειου Νοσοκομείου, 502 00, Πτολεμαΐδα

²Εργαστήριο Ανόργανης και Αναλυτικής Χημείας, Σχολή Χημικών Μηχανικών ΕΜΠ, Ηρώων Πολυτεχνείου 9, 157 73, Ζωγράφου, Αθήνα

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στην παρούσα εργασία εξετάζεται η αξιοποίηση της ΙΤ που έχει προκύψει από δοκιμές μικτής καύσης λιγνίτη / βιομάζας στον ΑΗΣ Καρδιάς. Η χρησιμοποιηθείσα βιομάζα είναι αγριαγκινάρα, η οποία υποκατέστησε το λιγνίτη σε ποσοστό περίπου 10% επί της θερμικής ισχύος (3.4% κατά μάζα). Η τέφρα της αγριαγκινάρας χαρακτηρίζεται από υψηλή περιεκτικότητα σε αλκάλια, κυρίως κάλιο τα οποία ενδέχεται να επηρεάσουν τις δυνατότητες αξιοποίησής της, ενώ η λιγνιτική τέφρα είναι ισχυρά ασβεστούχα. Στο πλαίσιο της παρούσας μελέτης εξετάζεται η δυνατότητα χρήσης της ΙΤ από μικτή καύση ως συστατικό τσιμέντου σύμφωνα με τις απαιτήσεις του προτύπου EN 197-1.

Λέξεις κλειδιά: Ιπτάμενη Τέφρα, Μικτή καύση, Αγριαγκινάρα, EN 197-1

INVESTIGATION OF THE POTENTIAL USE OF FLY ASH FROM COFIRING LIGNITE / BIOMASS AS SUPPLEMENTARY CEMENTITIOUS MATERIAL

Karabinis E.¹, Grammelis P.¹, Itskos G.¹, Kakaras E.¹, Zervaki M.²,
Tsimas S.²

¹Institute for Solid Fuels Technology and Applications, Centre for Research and Technology Hellas, 4th km Ptolemaida – Mprodosakio Hospital, Ptolemaida, Greece

²Laboratory of Inorganic and Analytical Chemistry, School of Chemical Engineers NTUA, 9 Iron Polytechniou str. 157 73 Athens, Greece

ABSTRACT

The current study examines the utilization of fly ash derived from lignite / biomass co-firing tests at Kardias Power Plant. The biomass used is Cynara Cardunculus (cardo), which made up about 10% of the fuel thermal share (3.4% by mass). The cardo ash stands out for its high alkali concentration, mainly potassium, which may interfere with its utilization ability, while lignite ash is highly calcareous. In the frame of this current study, the potential use of fly ash from co-firing is investigated as an SCM according to the specifications of the EN 197-1 standard.

Key words: Fly Ash, Cofiring, Cardo, EN 197-1

1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η μικτή καύση στερεών βιοκαυσίμων με ορυκτούς άνθρακες ή γαιάνθρακες σε συμβατικές μονάδες καύσης θεωρείται ως μια από τις κύριες τεχνολογικές οδούς για τη μείωση των εκπομπών αερίων θερμοκηπίου στον τομέα της ηλεκτροπαραγωγής. Η σημασία της μικτής καύσης στην επίτευξη του Ευρωπαϊκού στόχου για την αύξηση του ποσοστού χρήσης ΑΠΕ στον κλάδο της ενέργειας αναγνωρίζεται από τις αρχές (Biomass Action Plan, 2005) και αντανακλάται στα Εθνικά Σχέδια Δράσεις για τις ΑΠΕ πολλών Ευρωπαϊκών χωρών.

Ο τομέας της ηλεκτροπαραγωγής στην Ελλάδα είναι ως επί το πλείστον εξαρτώμενος από τις θερμοηλεκτρικές λιγνιτικές μονάδες που παράγουν άνω του 55% της συνολικής ηλεκτρικής ενέργειας. Αν και η σταδιακή απόσυρση παλαιών μονάδων και η αύξηση της εγκατεστημένης ισχύος από ΑΠΕ που προβλέπεται από το Εθνικό Σχέδιο Δράσης για τις ΑΠΕ, ο λιγνίτης θα παραμείνει για τριάντα ακόμα χρόνια η πιο σημαντική συνιστώσα του εθνικού ενεργειακού ισοζυγίου εισφέροντας, όμως, παράλληλα σε μεγάλα επίπεδα εκπομπών CO₂. Επομένως, η μικτή καύση μπορεί να αποτελέσει μια σημαντική στρατηγική για τη μείωση των εκπομπών αερίων του θερμοκηπίου τόσο βραχυπρόθεσμα όσο και μακροπρόθεσμα (Karampinis E, Grammelis P, Kakaras E, 2011).

Σε χώρες της Δυτικής και Βόρειας Ευρώπης, όπως το Βέλγιο, η Ολλανδία και η Δανία, η εφαρμογή μικτής καύσης σε ανθρακικές μονάδες βοηθήθηκε από την εύκολη πρόσβαση σε μια διεθνή αγορά τυποποιημένων βιοκαυσίμων. Αντίθετα στην Ελλάδα, τόσο το χαμηλότερο κόστος του λιγνίτη όσο και η απόσταση των μονάδων από τους κύριους λιμένες οδηγούν την αγορά στην αναζήτηση λύσεων με εγχώριες πηγές βιομάζας, είτε αγροτικά υπολείμματα είτε δυνητικά ποώδεις ενεργειακές καλλιέργειες (Karampinis E, Grammelis P, Kakaras E, 2011). Ωστόσο, τα καύσιμα αυτά θεωρούνται ως πιο «προβληματικά» για τους χειριστές των μονάδων καθώς χαρακτηρίζονται από υψηλότερες περιεκτικότητες σε χλώριο και αλκάλια, και επιτείνουν το σχηματισμό επικαθήσεων / επισκωρώσεων στο λέβητα καθώς και την εμφάνιση διαβρωτικών συνθηκών (Salmenoja K et. al 1996).

Η εισαγωγή βιομάζας στο καύσιμο μίγμα ενός ανθρακικού σταθμού ενδέχεται να έχει σημαντικές επιπτώσεις και στις δυνατότητες αξιοποίησης της τελικά παραγόμενης τέφρας. Όπως αναφέρθηκε προηγουμένως, η αυξημένη περιεκτικότητα των ανόργανων μερών των περισσότερων στερεών βιοκαυσίμων σε στοιχεία όπως τα αλκάλια και ο φώσφορος ενδέχεται να επηρεάσει τις ιδιότητες της ιπτάμενης τέφρας και επομένως να αποκλείσει κάποιες από τις συμβατικές μεθόδους αξιοποίησής της. Το γεγονός αυτό μπορεί να θέσει περιορισμούς στο άνω όριο της υποκατάστασης βιομάζας στο καύσιμο μείγμα.

Κατά καιρούς έχουν εξετασθεί διάφορα αγροτικά παραπροϊόντα ως φορείς βιομάζας. Μεταξύ αυτών η αγριαγκινάρα αποτελεί ένα καύσιμο βιομάζας που θεωρείται υποσχόμενο για την καλλιέργειά του σε χώρες της Νότιας Ευρώπης (Fernández J et. al, 2005) και έχει εξεταστεί ως δυνητικό καύσιμο υποκατάστασης ανθρακικών καυσίμων σε αρκετές μελέτες (Karampinis E et. al, 2001) (Pallarés J et. al, 2009) (Aho M et. al, 2008) (Bartolome C et. al, 2010) (Karampinis E et. al, 2011) (Fuller A et. al, 2011).

Σκοπός αυτής της εργασίας είναι η προκαταρκτική πειραματική διερεύνηση της δυνατότητας χρήσης ιπτάμενης τέφρας από μικτή καύση ελληνικού λιγνίτη / αγριαγκινάρας αντί της ασβεστούχου τέφρας ως πρόσθετο τσιμέντου με βάση το Πρότυπο EN 197-1 για τους τύπους CEM II και CEM IV. Προς το σκοπό αυτό παρουσιάζονται οι χημικές ιδιότητες καθώς και οι πιο σημαντικές μηχανικές ιδιότητες με βάση τις τέφρες που προέρχονται τόσο από δοκιμές πιλοτικής κλίμακας όσο και από δοκιμές μικτής καύσης σε λιγνιτική μονάδα της ΔΕΗ. Με βάση τα αρχικά αποτελέσματα από τις αντοχές, θα εξετασθούν στην συνέχεια τόσο περισσότερα δείγματα, όσο και το σύνολο των μηχανικών χαρακτηριστικών.

Το στερεό βιοκαύσιμο που χρησιμοποιήθηκε στο πλαίσιο αυτής της μελέτης είναι η ενεργειακή καλλιέργεια αγριαγκινάρα (*Cynara Cardunculus*), ενώ ως καύσιμο αναφοράς χρησιμοποιήθηκε ελληνικός λιγνίτης από τα ορυχεία που τροφοδοτούν τον ατμοηλεκτρικό σταθμό (ΑΗΣ) της Καρδιάς.

2 ΠΡΩΤΕΣ ΥΛΕΣ

Πλέον συγκεκριμένα, για το σκοπό της εργασίας εξετάστηκαν τα ακόλουθα τρία δείγματα ιπτάμενων τεφρών:

- IT αναφοράς (IT) ιπτάμενη τέφρα «καθαρού» λιγνίτη, η οποία συγκεντρώθηκε στα ηλεκτροστατικά φίλτρα του ΑΗΣ Καρδιάς στις 19/10/2010 (E. Karampinis et. al, 2012).
- IT μικτής καύσης 1 (IT1): ιπτάμενη τέφρα προερχόμενη από τη μικτή καύση λιγνίτη και αγριαγκινάρας, η οποία συγκεντρώθηκε στα ηλεκτροστατικά φίλτρα του ΑΗΣ Καρδιάς στις 21/10/2010 (Τέφρα μικτής καύσης 1) (E. Karampinis et. al, 2012).
- IT μικτής καύσης 2 (IT2) : ιπτάμενη τέφρα προερχόμενη από τη μικτή καύση λιγνίτη και αγριαγκινάρας, η οποία συγκεντρώθηκε από τα ηλεκτροστατικά φίλτρα της πιλοτικής μονάδα 0.5 MWth του Πανεπιστημίου της Στουτγάρδης κατά τη διάρκεια εκτέλεσης δοκιμών (13/7/2010) (Fuller A et. al, 2011).

Και στις δυο περιπτώσεις μικτής καύσης, η αγριαγκινάρα υποκατέστησε το λιγνίτη σε ποσοστό περίπου 10% επί της θερμικής ισχύος (περίπου 3,5 – 4,0 % κ.β.).

Πίνακας 1 Ανάλυση καυσίμων από δοκιμές μικτής καύσης στον ΑΗΣ Καρδιάς

	Λιγνίτης	Αγριαγκινάρα	Μίγμα καυσίμου
Υγρασία (% wt, ar)	53.73	11.23	52.29
Πτητικά (% wt, db)	44.30	74.00	45.17
Τέφρα (% wt, db)	30.66	7.15	31.77
Μόνιμος άνθρακας (% wt, db)	25.04	18.85	23.05
C (% wt, daf)	61.95	50.37	60.52
H (% wt, daf)	4.30	6.74	4.70
N (% wt, daf)	1.65	0.82	1.65
S (% wt, daf)	0.84	0.26	0.98
Cl (% wt, daf)	n.d.	0.5	n.d.

O (% wt, daf)	31.25	41.31	33.65
KΘI (MJ/kg, ar)	5.35	15.22	5.28

Τα βασικά χαρακτηριστικά καυσίμων και των προκυπτουσών τεφρών φαίνονται αντιστοίχως στους πίνακες 1 και 2. Ο πίνακας 3 περιλαμβάνει τις χημικές αναλύσεις εστιασμένες στους επιμέρους χημικούς παράγοντες που θεωρούνται κομβικοί για τον χαρακτηρισμό των ιπταμένων τεφρών ως συνείσακτων στο τσιμέντο. Τέλος στο σχήμα 1 περιέχονται οι κοκκομετρικές αναλύσεις των τριών δειγμάτων.

Από τον πίνακα 1 παρατηρούνται τα σημαντικά μικρότερα ποσοστά τέφρας και υγρασίας που προέρχονται από την αγριαγκινάρα σε σχέση με τον λιγνίτη

Πίνακας 2. Ανάλυση εργαστηριακών τεφρών καυσίμων

	Λιγνίτης	Αγριαγκινάρα	Μίγμα καυσίμου
Al ₂ O ₃	10.00	3.33	10.93
CaO	50.80	36.39	44.93
Fe ₂ O ₃	5.12	1.68	5.50
K ₂ O	0.78	23.65	1.07
MgO	3.80	5.45	3.73
Na ₂ O	0.32	12.42	0.52
P ₂ O ₅	0.27	4.02	0.31
TiO ₂	0.43	0.10	0.48
SiO ₂	23.50	7.92	27.15
SO ₃	4.82	5.04	5.06

Στον πίνακα 2 φαίνονται τα πολύ αυξημένα ποσοστά αλκαλίων και φωσφόρου στην τέφρα αγριαγκινάρας και το σημαντικά μειωμένο ποσοστό SiO₂ σε σχέση με την τέφρα λιγνίτη. Τα οξείδια αργιλίου, σιδήρου και ασβεστίου εμφανίζονται σε σχετικά μικρότερες τιμές, ενώ τα θειικά τέλος είναι στην ίδια τάξη.

Πίνακας 3 Χημικές αναλύσεις των τριών δειγμάτων στα χημικά χαρακτηριστικά που χαρακτηρίζουν την συμβατότητα τους με το τσιμέντο

Δείγμα ιπτάμενης τέφρας	fCaO (%)	SiO ₂ (%)	δραστικό SiO ₂ (%)	Cl (%)	SO ₃ (%)
IT	14.7	25.5	21.7	0.163	5.23
IT1	15.7	27.5	22.8	0.141	4.76
IT2	23.8	20.2	17.0	0.142	5.48

Θα πρέπει ευθύς εξ αρχής να σημειωθεί ότι το ποσοστό συμμετοχής της τέφρας της αγριαγκινάρας στο σύνολο της τέφρας της μικτής καύσης είναι πολύ μικρό, αν συνυπολογιστούν ι) ότι αυτή συμμετέχει περί το 4% κ.β. στο μίγμα του καυσίμου ενώ παράλληλα ιι) ότι έχει σημαντικά μικρότερο ποσοστό τέφρας. Η παρατήρηση αυτή

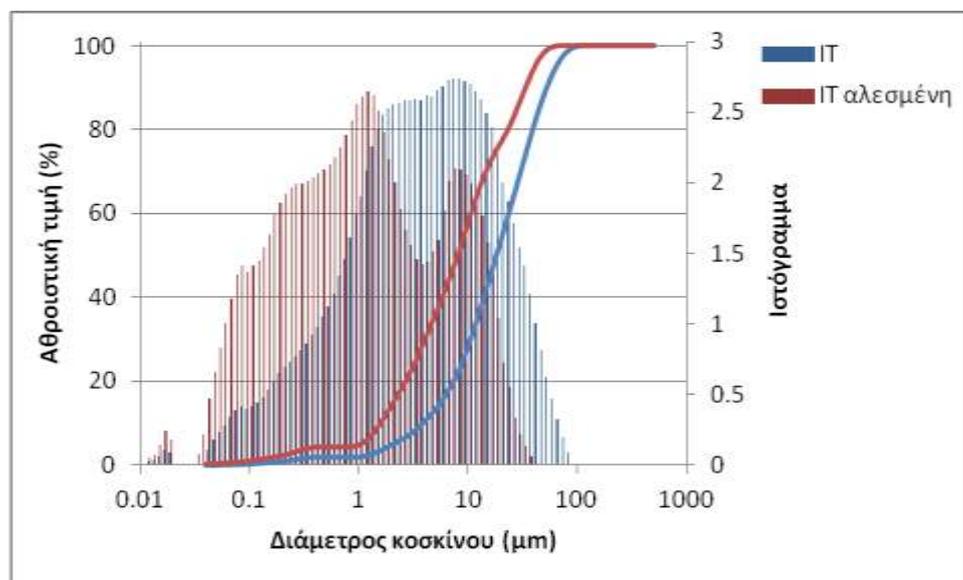
δικαιολογεί τις αρκετά σχετικές τιμές της IT1 σε σχέση με την IT, ενώ παράλληλα σημειώνονται οι μικρές «θετικές αποκλίσεις» στο δραστικό πυρίτιο, στα χλωρίοντα και στα θειικά. Η υψηλή τιμή του fCaO δεν αξιολογείται καθώς είναι προϊόν καύσης στον ΑΗΣ Καρδιάς που, ως γνωστό χαρακτηρίζεται από υψηλές τιμές ασβεστίου και fCaO.

Ιδιαίτερου ενδιαφέροντος είναι η διαφοροποίηση μεταξύ της IT1 και της IT2 με την δεύτερη να δείχνει χειρότερη εικόνα ως πρόσθετο στο τσιμέντο κατά EN197-1 (μεγαλύτερο fCaO, μικρότερο δραστικό πυρίτιο)

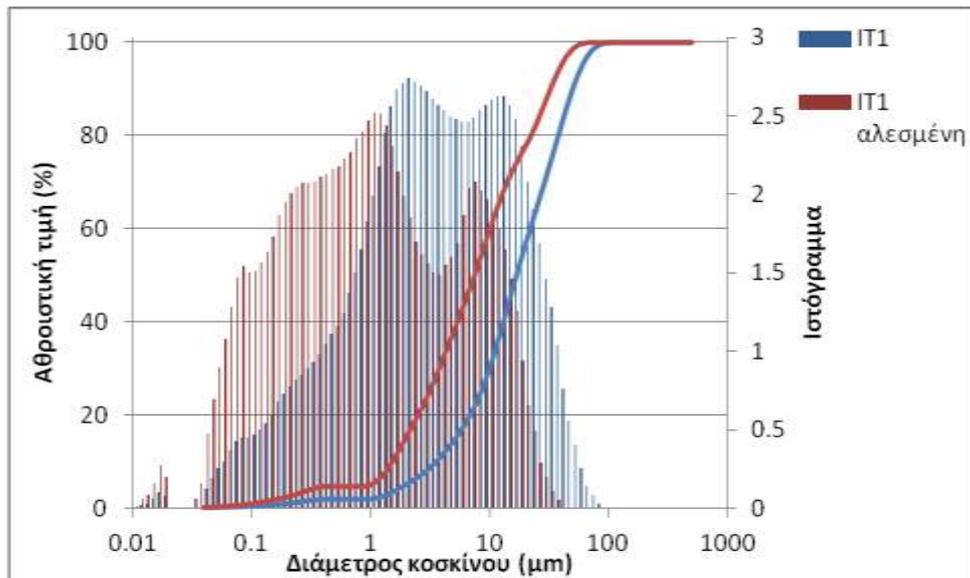
Πολύ σημαντικός παράγοντας χαρακτηρισμού των τριών τεφρών θεωρήθηκε η κοκκομετρική τους ανάλυση. Πραγματοποιήθηκε κοκκομετρική ανάλυση με laser και για τις τρεις εξεταζόμενες τέφρες οι οποίες χρησιμοποιήθηκαν ως έχουν για τα περισσότερα αναμείγματα τσιμέντου που θα αναφερθούν στη συνέχεια, ενώ οι IT και IT1 χρησιμοποιήθηκαν και σε αλεσμένη μορφή. Η IT2 θεωρήθηκε αρκετά λεπτόκοκκη και δεν κρίθηκε σκόπιμο να αλεστεί περαιτέρω. Η κοκκομετρική κατανομή των τεφρών ως έχουν και αλεσμένες φαίνεται στον Πίνακα 4 και στα Διαγράμματα 1, 2 και 3.

Πίνακας 3. Κοκκομετρική ανάλυση τριών δειγμάτων τεφρών

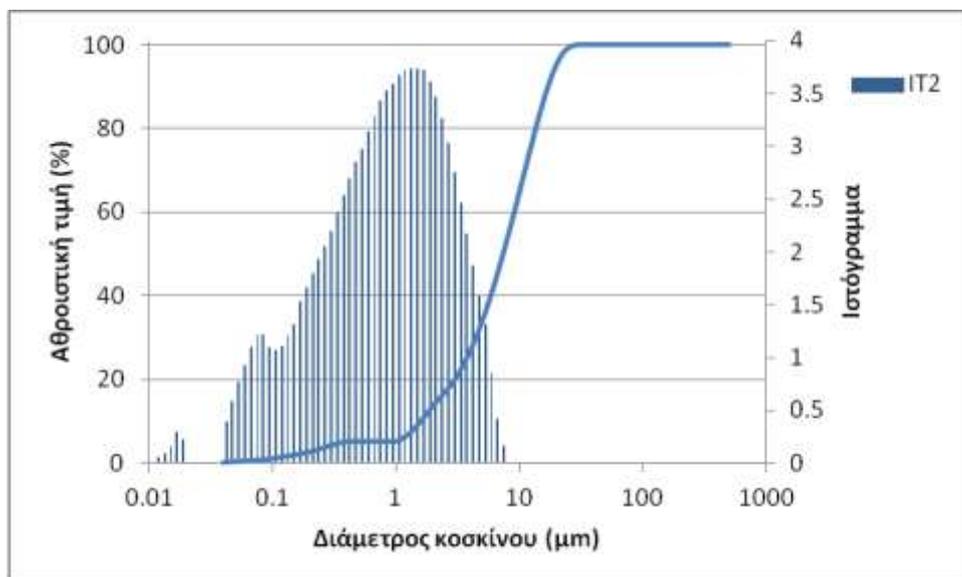
Δείγμα ιπτάμενης τέφρας	% w/w διερχόμενο				
	3μm	32μm	45μm	90μm	200μm
IT	7.59	72.26	85.22	99.45	100.00
IT αλεσμένη	22.26	88.70	96.95	100.00	100.00
IT1	8.08	73.61	86.48	99.77	100.00
IT1 αλεσμένη	23.93	89.59	97.27	100.00	100.00
IT2	19.89	100.00	100.00	100.00	100.00



Διάγραμμα 1. Κοκκομετρική κατανομή IT (ως έχει και αλεσμένη)



Διάγραμμα 2. Κοκκομετρική κατανομή IT1 (ως έχει και αλεσμένη)



Διάγραμμα 3. Κοκκομετρική κατανομή IT2 (ως έχει)

3 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ

Τα τρία δείγματα τερφών χρησιμοποιήθηκαν ως έχουν και αλεσμένα (στην περίπτωση των IT και IT1) σε διάφορα ποσοστά υποκατάστασης σε αναμείγματα τσιμέντου. Εν συνεχεία, τα αναμείγματα μελετήθηκαν ως προς τις θλιπτικές τους αντοχές για τις ηλικίες 1, 2, 7 και 28 ημερών σύμφωνα με το πρότυπο EN 196/1. Η κωδικοποίηση και ανάλυση των συνθέσεων καθώς και τα αποτελέσματα των αντοχών των δοκιμίων φαίνονται στους Πίνακες 4 και 5 και στα Διαγράμματα 4-6 αντίστοιχα.

Αρχικά φαίνεται ότι για την IT τα ποσοστά αντικατάστασης 20 και 30% επιφέρουν ιδιαίτερη μείωση των αντοχών των συνθέσεων ενώ για την IT1 τα ποσοστά αυτά δεν είναι απαγορευτικά. Πιθανότατα, η καλύτερη απόδοση της IT1 σε σχέση με την IT βασίζεται στο μεγαλύτερο ποσοστό δραστικού SiO₂ της πρώτης σε σχέση με την δεύτερη. Η καλή συμπεριφορά της IT2, παρά την μικρότερη περιεκτικότητα σε δραστικό SiO₂ και την μεγαλύτερη σε CaOf πιθανόν δικαιολογείται από την μεγάλη

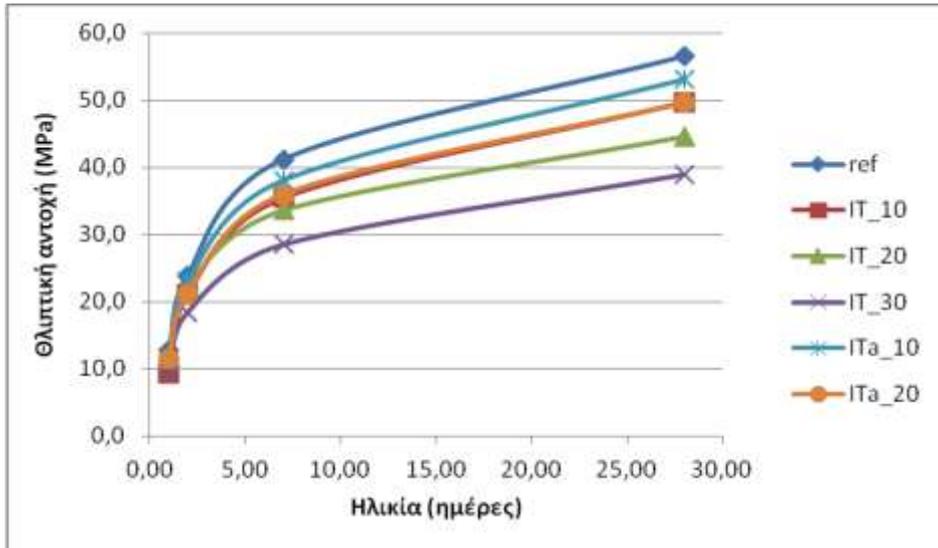
λεπτότητα της συγκεκριμένης τέφρας (<30μm) γεγονός που οφείλεται στην διαδικασία παραγωγής της συγκεκριμένης τέφρας (εργαστηριακός φούρνος) και όχι στην ποιότητα του καυσίμου. Όπως ήταν αναμενόμενο, οι αλεσμένες τέφρες (ITα) επιδεικνύουν καλύτερα αποτελέσματα από τις ακατέργαστες με την IT1α να εμφανίζει πάλι υπεροχή σε σχέση με την ITα.

Πίνακας 4. Κωδικοποίηση και περιγραφή των συνθέσεων

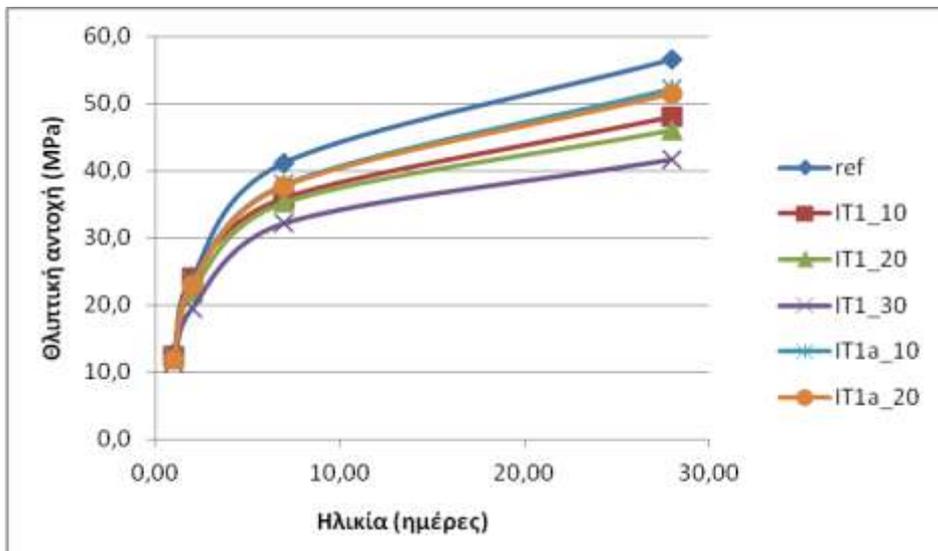
κωδικός	Περιγραφή
ref	CEM I 42,5
IT_10	90% CEM I 42,5 + 10% IT
IT_20	80% CEM I 42,5 + 20% IT
IT_30	70% CEM I 42,5 + 30% IT
IT1_10	90% CEM I 42,5 + 10% IT1
IT1_20	80% CEM I 42,5 + 20% IT1
IT1_30	70% CEM I 42,5 + 30% IT1
IT2_10	90% CEM I 42,5 + 10% IT2
IT2_20	80% CEM I 42,5 + 20% IT2
IT2_30	70% CEM I 42,5 + 30% IT2
ITα_10	90% CEM I 42,5 + 10% IT αλεσμένη
ITα_20	80% CEM I 42,5 + 20% IT αλεσμένη
IT1α_10	90% CEM I 42,5 + 10% IT1 αλεσμένη
IT1α_20	80% CEM I 42,5 + 20% IT1 αλεσμένη

Πίνακας 5. Θλιπτικές αντοχές συνθέσεων τσιμέντου

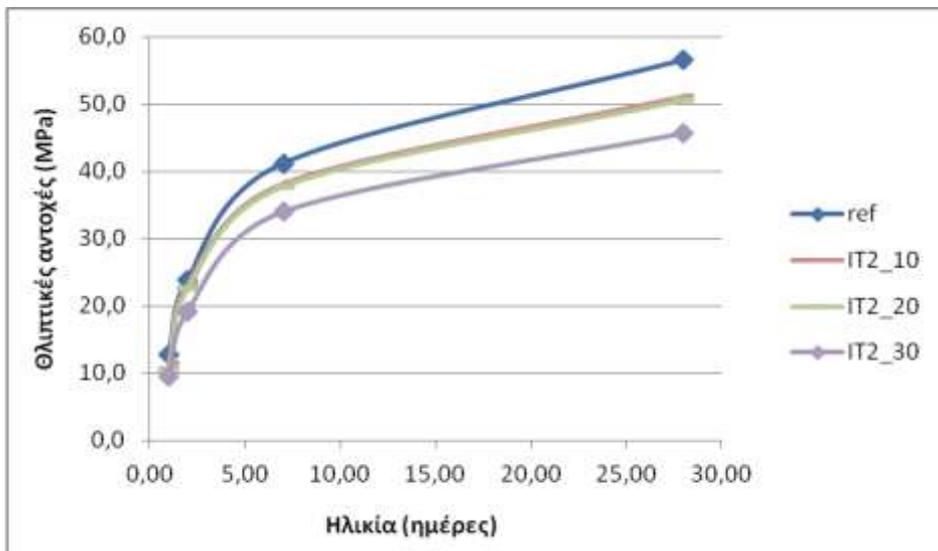
κωδικός	1 ημέρα		2 ημέρες		7 ημέρες		28 ημέρες	
	MPa	% ref	MPa	% ref	MPa	% ref	MPa	% ref
ref	12,7	100%	23,9	100%	41,2	100%	56,6	100%
IT_10	9,4	74%	21,1	88%	35,5	86%	49,7	88%
IT_20	11,4	90%	22,3	93%	33,6	82%	44,7	79%
IT_30	9,4	74%	18,4	77%	28,5	69%	39,0	69%
IT1_10	12,4	98%	24,1	101%	35,9	87%	48,0	85%
IT1_20	12,0	95%	21,9	92%	35,3	86%	46,1	81%
IT1_30	11,3	89%	19,5	81%	32,2	78%	41,7	74%
IT2_10	11,6	91%	23,3	97%	38,2	93%	51,2	90%
IT2_20	10,6	84%	22,6	94%	37,7	92%	50,5	89%
IT2_30	9,4	74%	19,2	80%	34,0	83%	45,7	81%
ITα_10	11,4	90%	23,1	96%	38,1	92%	53,1	94%
ITα_20	11,4	90%	21,2	89%	35,9	87%	49,6	88%
IT1α_10	12,4	98%	23,4	98%	38,0	92%	52,3	92%
IT1α_20	11,9	94%	22,9	96%	37,7	92%	51,4	91%



Διάγραμμα 4. Θλιπτικές αντοχές συνθέσεων που περιέχουν IT



Διάγραμμα 5. Θλιπτικές αντοχές συνθέσεων που περιέχουν IT1



Διάγραμμα 6. Θλιπτικές αντοχές συνθέσεων που περιέχουν IT2

4 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Με κριτήριο τις αντοχές και συγκρίνοντας όχι τα αποτελέσματα της αντικατάστασης του CEM I 42,5 με ποσοστά λιγνιτικής ΙΤ τα οποία για τις δεδομένες τέφρες Καρδιάς δείχνουν λογικά με αναμενόμενη μείωση, ιδίως στα μεγαλύτερα ποσοστά αντικατάστασης, αλλά τα αντίστοιχα ποσοστά της ΙΤ με τις ΙΤ1 και ΙΤ2, παρατηρείται ότι σε όλα τα ποσοστά αντικατάστασης η προσθήκη της τέφρας της αγριαγκινάρας βελτιώνει την εικόνα της αμιγούς τέφρας Καρδιάς. Η ΙΤ2 εμφανίζεται καλύτερη στα αντίστοιχα ποσοστά από την ΙΤ1 λόγω της σημαντικά μεγαλύτερης λεπτότητας της ($100\% < 32\mu\text{m}$). Οι αλεσμένες τέφρες έδειξαν την αναμενόμενη βελτίωση στις αντοχές.

Επομένως, η θετική εικόνα από την χρήση τέφρας μικτής καύσης με κριτήριο τις αντοχές είναι δεδομένη. Για την εξαγωγή όμως ασφαλέστερων συμπερασμάτων θα πρέπει να πραγματοποιηθεί το σύνολο των προβλεπόμενων μηχανικών δοκιμών καθώς και των τεστ ανθεκτικότητας.

Με βάση τα αρχικά αυτά αποτελέσματα, η επέκταση των δοκιμών με: ι) προσθήκη της αγριαγκινάρας σε άλλο ΑΗΣ, εάν αυτό είναι εφικτό, καθώς και ιι) υποκατάσταση του λιγνίτη με μεγαλύτερο ποσοστό βιομάζας, εάν εξασφαλίζονται τα θερμικά φορτία, δείχνει ενδιαφέρουσα από πλευράς της προοπτικής που αντιμετωπίζεται με την παρούσα εργασία.

5 ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Η παρούσα εργασία πραγματοποιήθηκε με την οικονομική υποστήριξη του 7^{ου} Προγράμματος Πλαισίου στα πλαίσια του έργου DEBCO (<http://www.debco.eu>, αριθμός συμβολαίου no. 218968). Επίσης, οι συγγραφείς ευχαριστούν το προσωπικό της ΔΕΗ Α.Ε. / ΑΗΣ Καρδιάς και του Πανεπιστημίου της Στουτγάρδης για την υποστήριξή τους.

6 ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

Biomass Action Plan [COM(2005) 628 final – Official Journal C 49 of 28.02.2005]

Karampinis E, Grammelis P, Kakaras E. Current Status and Future of Co-firing in Five EU Countries (BE, GR, HU, IT, PO): Effect of Support Schemes, Sustainability Criteria and Biomass Markets. Proceedings of the 19th European Biomass Conference 2011, 2517-2522.

Salmenoja K, Mäkelä M, Hupa M, Backman R. Superheater corrosion in environments containing potassium and chlorine. J Inst Energy 1996;69:155–162 .

Fernández J, Curt MD. State of the art of Cynara L. as an energy crop, Proceedings of the 14th European Biomass Conference 2005, 22–27.

Karampinis E, Nikolopoulos N, Nikolopoulos A, Grammelis P, Kakaras E. Numerical investigation of Greek lignite/cardoon co-firing in a tangentially fired furnace. Applied Energy 2011;

Pallarés J, Gil A, Cortés C, Hecce C. Numerical study of co-firing coal and Cynara cardunculus in a 350 MWe utility boiler. Fuel Process Technol 2009;90: 1207-1213.

Aho M, Taipale R, Vainikka P, Vesala H. A pilot-scale fireside deposit study of co-firing Cynara with two coals in a fluidised bed. *Fuel* 2008; 87:58-69.

Bartolome C, Gill A, Ramos I. Ash deposition behavior of cynara-coal blends in a PF pilot furnace. *Fuel Process Technol* 2010; 91:1576-1584.

Karampinis E, Fuller A, Sissot F, Grammelis P, Maier J, Rossi F, Scheffknecht G, Krautz M, Kakaras E. Greek lignite / cardoon co-firing: from cultivation to combustion trials, *Proceedings of ECOS 2011*, 3719-3732.

Fuller A, Kruczek H, Karampinis E, Maier J, Scheffknecht G, The Combustion Behavior of an Agricultural Biomass in a 0.5 MW Pilot-scale Test Facility, *Proceedings of the 36th International Technical Conference on Clean Coal & Fuel Systems 2011*, 820-834.

E. Karampinis, P. Grammelis, A. Nikolopoulos, N. Nikolopoulos, E. Kakaras, A. Fuller, E. Miller, J. Maier, J. Kalivodova, M. Michel, I. Tsolakidis, Greek lignite / cardoon co-firing in pulverized fuel power plants, *International Conference on Applied Energy, ICAE 2012, Jul 5-8, 2012, Suzhou, China*

Fuller A., Kruczek H., Karampinis E., Maier J., Scheffknecht G., 2011, The Combustion Behavior of an Agricultural Biomass in a 0.5 MW Pilot-scale Test Facility, *Proceedings 36th International Technical Conference on Clean Coal & Fuel Systems, June 5-9, 2011, Clearwater, Florida, USA.*

Έρευνα για την παραγωγή θερμομονωτικού κονιάματος από εξηλασμένη πολυστερίνη ως παραπροϊόν κατά την παραγωγική της διαδικασία

Σ. Μαυρίδου, Ν. Οικονόμου, Χ. Χατζηάστρου

Εργαστήριο Δομικών Υλικών, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης

Λέξεις κλειδιά: εξηλασμένη πολυστερίνη, θερμομονωτικό κονίαμα, περιβάλλον, ανάλυση κύκλου ζωής

ΠΕΡΙΛΗΨΗ: Προς την κατεύθυνση παραγωγής καινοτόμων προϊόντων με σκοπό την εξοικονόμηση ενέργειας στα κτίρια γίνονται προσπάθειες σύνθεσης κονιαμάτων κατάλληλων και από πλευρά μηχανικών χαρακτηριστικών αλλά και που να ικανοποιούν ταυτόχρονα τις απαιτήσεις θερμικών χαρακτηριστικών. Παράλληλα, τα τελευταία χρόνια και με στόχο τη βιώσιμη και πράσινη ανάπτυξη, αναπτύσσεται τεχνολογία αξιοποίησης διαφόρων παραπροϊόντων λαμβάνοντας υπόψη και τις περιβαλλοντικές επιπτώσεις αυτών κατά τα διάφορα στάδια του κύκλου ζωής τους.

Στην παρούσα εργασία διερευνάται η δυνατότητα παρασκευής κονιαμάτων με προσθήκη παραπροϊόντος εξηλασμένης πολυστερίνης με στόχο την επίτευξη υψηλών μηχανικών αντοχών και χαμηλού συντελεστή θερμικής αγωγιμότητας. Ιδιαίτερο χαρακτηριστικό της εργασίας αποτελεί η συνολική αντιμετώπιση του προβλήματος αξιοποίησης ενός παραπροϊόντος, όχι μόνο ελέγχοντας τα χαρακτηριστικά των παραγόμενων μιγμάτων αλλά και μέσω μιας αρχικής αντιμετώπισης και σύγκρισης του νέου προϊόντος ελαφροσκυροδέματος εξηλασμένης πολυστερίνης με τυπικό γαρμπιλοσκυροδέμα, ως υλικά για τη στρώση κλίσεων από περιβαλλοντική σκοπιά. Με βάση τη διεξαχθείσα έρευνα πιστοποιείται η δυνατότητα παρασκευής ενός θερμομονωτικού κονιάματος με ικανοποιητικές μηχανικές και θερμικές ιδιότητες και παράλληλα μειωμένο περιβαλλοντικό φορτίο.

Research for insulating mortar from extruded polystyrene as a byproduct during the production process

S. Mavridou, N. Ikonou, C. Chatziastrou

Laboratory of Building Materials, Aristotle University of Thessaloniki

Keywords: extruded polystyrene, thermal insulation mortar, environment, life cycle analysis

ABSTRACT: This paper investigates the possibility of producing mortar with added co-product extruded polystyrene to achieve satisfactory mechanical strength and low thermal conductivity. A special feature of the overall work is tackling a by-product utilization, controlling not only the characteristics of the mixtures produced but also through a preliminary, by environmental point of view, comparison between a conventional product made of natural aggregates and this new one, made with XPS. Based on the investigation, the possibility of producing an insulating mortar with good mechanical and thermal properties with also reduced environmental load is certified.

1 ΠΑΡΑΠΡΟΪΟΝ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΑΣ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΘΕΡΜΟΜΟΝΩΤΙΚΩΝ ΠΛΑΚΩΝ ΑΦΡΩΔΟΥΣ ΕΞΗΛΑΣΜΕΝΗΣ ΠΟΛΥΣΤΕΡΙΝΗΣ

Οι πλάκες εξηλασμένου αφρώδους πολυστυρενίου, συχνότερα αναφέρεται και ως εξηλασμένη πολυστερίνη, είναι ένα από τα πλέον δημοφιλή θερμομονωτικά υλικά στον κατασκευαστικό κλάδο λόγω της υψηλής απόδοσης και της σταθερότητας των ιδιοτήτων τους σε βάθος χρόνου.

Οι πλάκες χαρακτηρίζονται από την υψηλή και σταθερή θερμομονωτική ικανότητα, μηδαμινή υδαταπορροφητικότητα, υψηλή αντοχή σε συμπίεση και σταθερότητα των διαστάσεων τους. Παρουσιάζουν δυσκολία στην ανάφλεξη τους αλλά και άσπογη συμβατότητα με τα οικοδομικά υλικά (τσιμέντο, γύψο, ασβέστη, ανυδρίτη) ενώ οι αποφλοιωμένες και με αυλακώσεις / εγκοπές πλάκες προσφέρουν άριστη πρόσφυση σε σκυρόδεμα και επιχρίσματα.

Το μέγιστο μέρος της μάζας του προϊόντος αποτελείται από πολυστυρένιο (PS), ένα θερμοπλαστικό πολυμερές του στυρενίου. Χρησιμοποιείται διάφανο, γενικής χρήσης και υψηλής θερμικής αντοχής κρυσταλλικό πολυστυρένιο (GP-PS). Περιέχονται επίσης, σε μικρά ποσοστά, ορισμένα πρόσθετα που είτε διευκολύνουν τη διεργασία παραγωγής είτε βελτιώνουν ιδιότητες του τελικού προϊόντος, π.χ. χρωστικές ουσίες και επιβραδυντικό φωτιάς. Για την επίτευξη του αφρισμού προστίθενται διογκωτικά αέρια σε ποσοστό 5-8% της συνολικής μάζας που έχουν μηδενική (ODP=0) βλαπτική δράση στην προστατευτική από την υπεριώδη (UV) ακτινοβολία στρατοσφαιρική στοιβάδα όζοντος καθώς και χαμηλό ή μηδενικό δυναμικό συμβολής στο φαινόμενο του θερμοκηπίου (low or zero GWP).

Με τη διεργασία της συνεχούς εξέλασης, σχηματίζεται μία συνεχή πλάκα στο επιθυμητό πάχος (20-200 mm). Το παραγόμενο υλικό είναι ένας στερεοποιημένος, ομοιογενής και σταθερός αφρός με κλειστές (σε ποσοστό >95%) πολυεδρικές κυψελίδες με διάμετρο 0,1 έως 0,4 mm τα τοιχώματα των οποίων έχουν πάχος μόλις 1 μm. Έτσι μόνο το 3% περίπου του όγκου του προϊόντος είναι στερεά ύλη ενώ το υπόλοιπο 97% καταλαμβάνεται από τα διογκωτικά αέρια, με αποτέλεσμα να έχουν ιδιαίτερα χαμηλές πυκνότητες.

Κατά την έναρξη της παραγωγικής διαδικασίας και έως ότου σταθεροποιηθεί η διεργασία εξέλασης απορρίπτεται σημαντικός όγκος, 10-22% της συνολικής παραγωγής ανάλογα με τον τύπο του προϊόντος. Η ποσότητα αυτή τεμαχίζεται σε ειδικό σπαστήρα με μαχαίρια, παράγεται τρίμα μεγέθους ≤ 10 mm και οδηγείται πνευματικά σε σιλό αποθήκευσης παραπροϊόντος.

Λεπτόκοκκο τρίμα παράγεται και μετά τη σταθεροποίηση της διεργασίας εξέλασης, καθώς η συνεχής πλάκα, ανάλογα με τον τύπο του προϊόντος, τεμαχίζεται σε μικρότερες πλάκες τυποποιημένων διαστάσεων, διαμορφώνονται οι τέσσερις περιμετρικές πλευρές τους και επεξεργάζονται οι δύο όψεις τους. Η συλλογή του λεπτόκοκκου τριμάτος γίνεται στο σημείο της επεξεργασίας με απαγωγό που μεταφέρει το υλικό πνευματικά επίσης στο σιλό αποθήκευσης παραπροϊόντος.

Στο σημείο αυτό η βιομηχανία παραγωγής πλακών εξηλασμένης πολυστερίνης έχει δύο δυνατότητες, είτε να διαθέσει το παραπροϊόν στην αγορά εφόσον υπάρχει συγκεκριμένη ζήτηση, είτε να το οδηγήσει στον εξοπλισμό ανακύκλωσης για την επαναχρησιμοποίησή του στην παραγωγική διαδικασία. Αυτό που συμβαίνει σήμερα είναι το δεύτερο, καθώς δεν υπάρχουν εμπορικές εφαρμογές του παραπροϊόντος.

Ο εξοπλισμός ανακύκλωσης είναι μια μονάδα που πραγματοποιεί απαέρωση και εξέλαση μετατρέποντας το τρίμα σε συμπαγείς κόκκους πολυστυρενίου, που εμπεριέχουν και τα στερεά πρόσθετα, διαμέτρου 3-4 mm. Οι κόκκοι αυτοί επαναχρησιμοποιούνται σε

συγκεκριμένο ποσοστό στην παραγωγική διαδικασία έναντι του κρυσταλλικού πολυστυρενίου.

Είναι προφανές ότι λόγω της μη διάθεσης του τρίματος στην αγορά, το κόστος της παραγωγικής διαδικασίας επιβαρύνεται με το κόστος της ανακύκλωσης (πρόσθετος εξοπλισμός και συντήρηση αυτού, χρήση επιπλέον ενέργειας, κόστος διαχείρισης του ανακυκλωμένου κόκκου ως μια επιπλέον πρώτη ύλη).

2 ΑΞΙΟΠΟΙΗΣΗ ΠΑΡΑΠΡΟΪΟΝΤΟΣ ΕΞΗΛΑΣΜΕΝΗΣ ΠΟΛΥΣΤΕΡΙΝΗΣ

Σήμερα για την κατασκευή υποστρωμάτων στα δώματα χρησιμοποιούνται σε σημαντικό βαθμό γαρμπιλοσκυροδέματα, για τη δημιουργία των κατάλληλων κλίσεων απορροής των όμβριων υδάτων.

Πρόκειται για προϊόντα που παρασκευάζονται στο εργοτάξιο και χρησιμοποιούν στην σύνθεσή τους πρώτες ύλες με υψηλό περιβαλλοντικό αποτύπωμα, καθώς περιέχουν υψηλά ποσοστά πρωτογενών ανόργανων αδρανών και τσιμέντου. Περαιτέρω, λόγω της χαμηλής θερμικής αντίστασής τους, ελάχιστη είναι η συνεισφορά τους στην ενεργειακή αποδοτικότητα των κατασκευών, ενώ παράλληλα τις επιβαρύνουν με στατικά φορτία, αυξάνοντας την ευπάθειά τους έναντι μιας πιθανής σεισμικής δράσης.

Εναλλακτικά στη θέση του γαρμπιλοσκυροδέματος χρησιμοποιήθηκαν σειρά ελαφρών κονιαμάτων όπως κισσηρόδεμα, ελαφροσκυρόδεμα με διογκωμένη πολυστερίνη, κυψελωτό σκυρόδεμα και περλιτόδεμα με ή χωρίς τη χρήση αφοροποιητικού παράγοντα.

Στο πλαίσιο της παρούσας έρευνας, πραγματοποιήθηκε η ανάπτυξη ενός καινοτόμου δομικού υλικού – ένα έτοιμο μίγμα ελαφροβαρούς σκυροδέματος αποτελούμενο από τσιμέντο, τρίματα εξηλασμένης πολυστερίνης και βελτιωτικά πρόσθετα – κατάλληλο για την κατασκευή υποστρώματος ρήσεων στα δώματα, εναρμονισμένο με την έννοια της αειφόρου και βιώσιμης ανάπτυξης, ενεργειακά σκόπιμου και με δυνατότητα να συνεισφέρει στον αντισεισμικό σχεδιασμό.

3 ΚΑΤΑΣΚΕΥΗ ΡΗΣΕΩΝ ΣΤΑ ΔΩΜΑΤΑ

Σύμφωνα με τα εθνικά κατασκευαστικά πρότυπα ΕΛΟΤ ΤΠ 1501-03-06-02-01 και ΕΛΟΤ ΤΠ 1501-03-06-01-01 η κατασκευή ρήσεων στα δώματα με κλίση 2% είναι μια υποχρεωτική κατασκευαστική πρακτική, είτε πρόκειται να πραγματοποιηθεί θερμομόνωση με τη συμβατική μέθοδο, είτε πρόκειται να πραγματοποιηθεί η κατασκευή αντεστραμμένου δώματος.

Στη περίπτωση του συμβατικού δώματος, η σειρά των στρώσεων περιλαμβάνει:

1. Πλάκα σκυροδέματος
2. Φράγμα υδρατμών (εκτός εάν ακολουθούν θερμομονωτικές πλάκες XPS)
3. Θερμομόνωση (π.χ. XPS, EPS, MW)
4. Φύλλο διαχωρισμού (συνήθως PE)
5. Στρώση κλίσεων
6. Στεγανοποίηση (μεμβράνες, επαλειπτικά στεγανοποιητικά)

Στη περίπτωση αντεστραμμένου δώματος, η σειρά των στρώσεων περιλαμβάνει:

1. Πλάκα σκυροδέματος
2. Στρώση κλίσεων
3. Στεγανοποίηση (μεμβράνες, επαλειπτικά συνθετικά στεγανοποιητικά)
4. Θερμομόνωση XPS
5. Γεώφασμα
6. Πλάκες πεζοδρομίου ή κροκάλες ανάλογα με την επιθυμία για βατότητα

Στη περίπτωση ασφαλικών μεμβρανών, η στρώση κλίσεων θα πρέπει να επιδέχεται ελαφριάς θέρμανσης με φλόγιστρο χωρίς το κίνδυνο πρόκλησης πυρκαγιάς.

4 ΠΡΟΔΙΑΓΡΑΦΕΣ ΠΟΥ ΛΗΦΘΕΙΣΑΝ ΥΠΟΨΗ ΣΤΟ ΣΧΕΔΙΑΣΜΟ ΣΥΝΘΕΣΗΣ

Οι θερμομονωτικές ιδιότητες, σύμφωνα με την Τ.Ο.Τ.Ε.Ε. 20701-2/2010, των βασικών υλικών που χρησιμοποιούνται ως υποστρώματα ρήσεων είναι:

Υλικό	Πυκνότητα, ρ Kg/m ³	Συντελεστής θερμικής αγωγιμότητας, λ W/mK
Γαρμπιλοσκυρόδεμα	1500 - 1900	0,640 - 1,100
Κισσηρόδεμα	500 - 1200	0,200 - 0,460
Ελαφροσκυρόδεμα με διογκωμένη πολυστερίνη	200 - 350	0,065 - 0,110
Κυψελωτό σκυρόδεμα	400 - 1000	0,140 - 0,350
Περλιτόδεμα χωρίς αερακτικό	350 - 600	0,130 - 0,200
Περλιτόδεμα με αερακτικό	350 - 600	0,094 - 0,140

Ειδικότερα όσον αφορά τα ελαφροσκυροδέματα με διογκωμένη πολυστερίνη, που προσομοιάζουν με το νέο προϊόν ελαφροσκυροδέματος με εξηλασμένη πολυστερίνη που σχεδιάστηκε, βρίσκεται υπό ανάπτυξη από τη CEN το πρότυπο prEN 16025-1.

Το πρότυπο που θα τεθεί σε ισχύει από τον 6/2013-Ιούλιο του 2013- μεταξύ άλλων ορίζει μετρήσεις θερμικής αγωγιμότητας κατά EN 12667 και κατηγοριοποίηση με βάση τις μηχανικές αντοχές σε συμπίεση με 10 % παραμόρφωση κατά EN 826. Οι δύο αυτές ιδιότητες κρίνονται ως τις πλέον κρίσιμες στο σχεδιασμό του νέου προϊόντος.

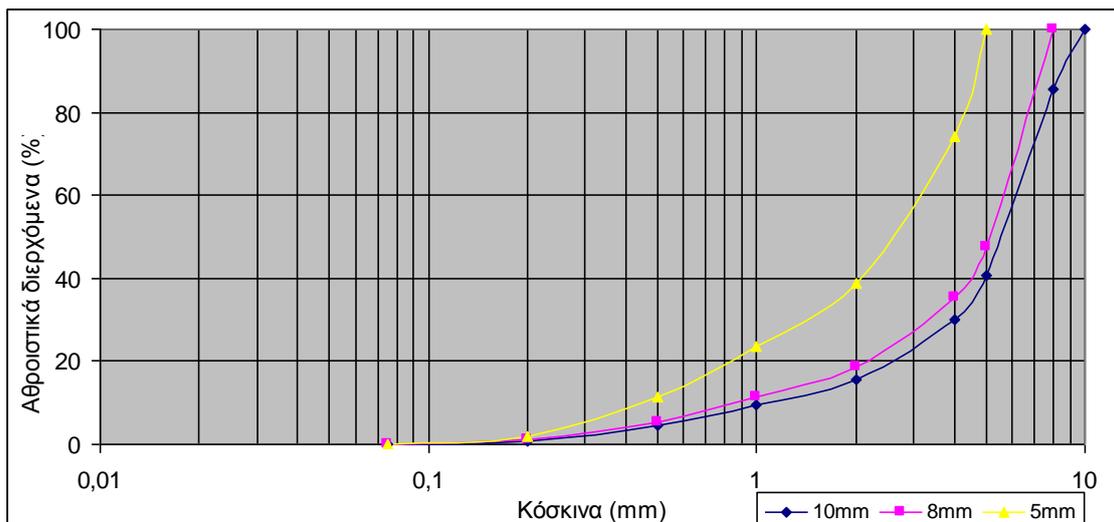
Έτσι, ως στόχος του σχεδιασμού στο νέο προϊόν, τέθηκε η επίτευξη όσο το δυνατόν χαμηλότερου συντελεστή θερμικής αγωγιμότητας και παράλληλα η ανάπτυξη όσο το δυνατόν υψηλών μηχανικών αντοχών σε θλίψη με παραμόρφωση 10%.

5 ΣΧΕΔΙΑΣΜΟΣ ΞΗΡΟΥ ΚΟΝΙΑΜΑΤΟΣ ΚΑΙ ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ

Το τρίμα εξηλασμένης πολυστερίνης που χρησιμοποιήθηκε είναι βιομηχανικό παραπροϊόν της εταιρίας FIBRAN ΑΕ. Στο σχεδιασμό του προϊόντος το τρίμα εξηλασμένης πολυστερίνης επέχει θέση αδρανούς και χρησιμοποιήθηκε σε τρεις διαφορετικές κοκκομετρικές διαβαθμίσεις:

1. επιλεγμένο κλάσμα ≤ 10 mm, κατηγορία PS10 κατά prEN 16025-1
2. επιλεγμένο κλάσμα ≤ 8 mm, κατηγορία PS8 κατά prEN 16025-1
3. επιλεγμένο κλάσμα ≤ 5 mm, κατηγορία PS5 κατά prEN 16025-1

Οι κοκκομετρικές διαβαθμίσεις των τριών κατηγοριών εξηλασμένης πολυστερίνης που χρησιμοποιήθηκαν παρουσιάζονται παρακάτω:



Διάγραμμα 1. Κοκκομετρικές διαβαθμίσεις χρησιμοποιούμενων κλασμάτων εξηλασμένης πολυστερίνης

Το ειδικό βάρος του τρίματος και των τριών κατηγοριών ήταν: $51 \pm 1 \text{ kg/m}^3$

Το τρίμα αναμίχθηκε με σταθερή σύνθεση ξηρού μίγματος κονιάς, M, που αποτελείται από

1. κοινό τσιμέντο Portland CEM 32,5 τύπου II,
2. κονία συμπολυμερούς οξικού βινυλίου και αιθυλενίου,
3. κονία πολυ-συμπυκνώματος σουλφονωμένης μελαμίνης και
4. κονία μέθυλο αιθυλοϋδροξυαιθυλοκυτταρίνης.

Η % κ.β. αναλογία ανάμιξης μεταξύ τρίματος και κονιάματος τσιμέντου/προσθέτων ήταν 17,8:82,2. Ο λόγος Νερού/Τσιμέντο στα νωπά μίγματα διατηρήθηκε επίσης σταθερός στο 0,5. Στον παρακάτω πίνακα παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των μετρήσεων για τα μίγματα που παρασκευάστηκαν.

Πίνακας 1. Αποτελέσματα συνθέσεων

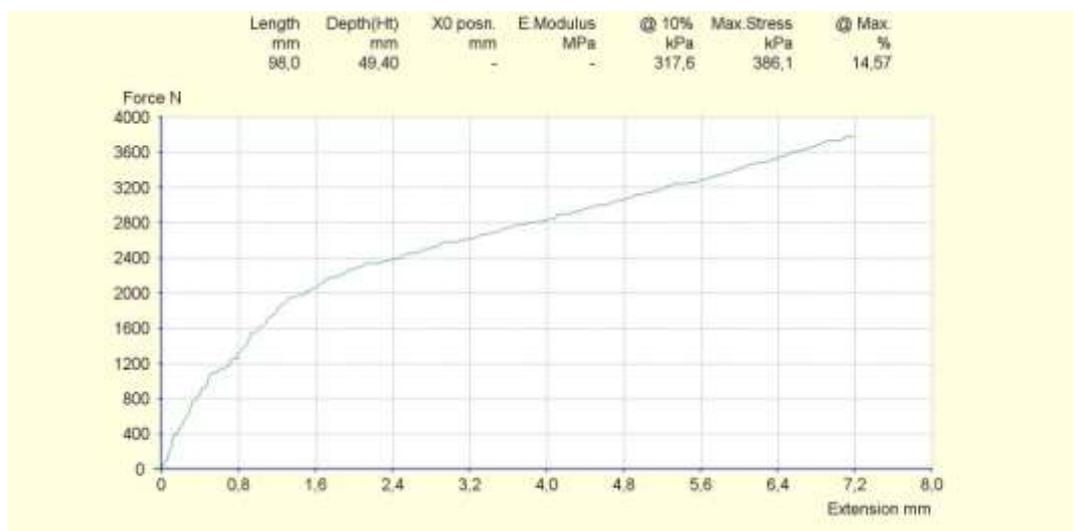
Μίγμα	Ξηρά πυκνότητα τελικού προϊόντος kg/m^3	Αντοχή σε συμπίεση EN 826 KPa	Θερμική αγωγιμότητα EN 12667 W/mK
PS10:M	410	318	0,086
PS8:M	457	333	0,088
PS5:M	568	736	0,096



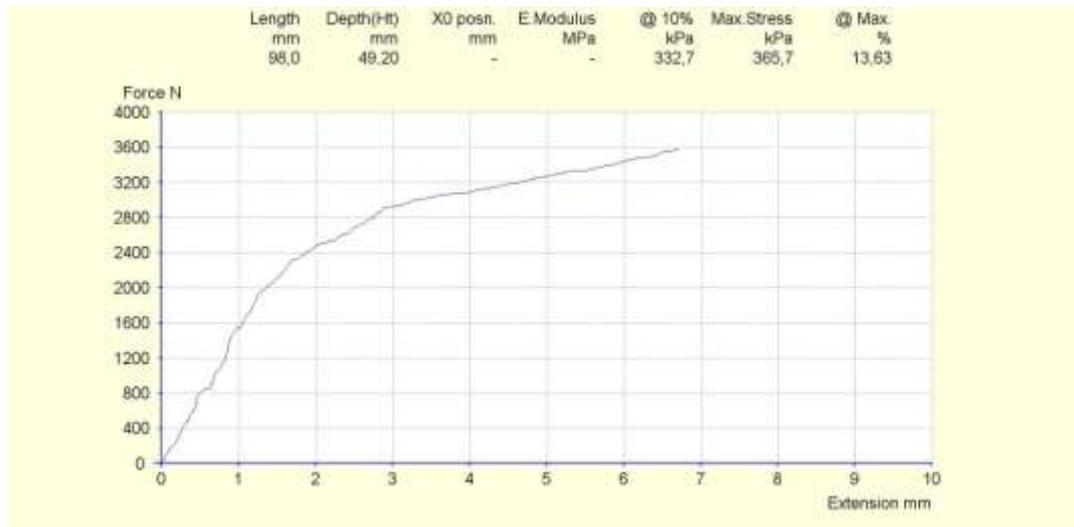
Εικόνα 1. Έλεγχος δοκιμίων στο εργαστήριο εταιρίας FIBRAN

Οι κοκκομετρικές ανάλυσεις του τρίματος, η παρασκευή και η συντήρηση των δοκιμίων πραγματοποιήθηκαν στο Εργαστήριο Δομικών Υλικών του Τμήματος Πολιτικών Μηχανικών του ΑΠΘ. Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν με διακριβωμένες συσκευές στο Ερευνητικό Εργαστήριο της FIBRAN ΑΕ στη Τερπνή Σερρών. Για τη μέτρηση του συντελεστή θερμικής αγωγιμότητας παρασκευάστηκαν δοκίμια διαστάσεων 300x300x50 mm και για τον έλεγχο των μηχανικών αντοχών δοκίμια 100x100x50 mm.

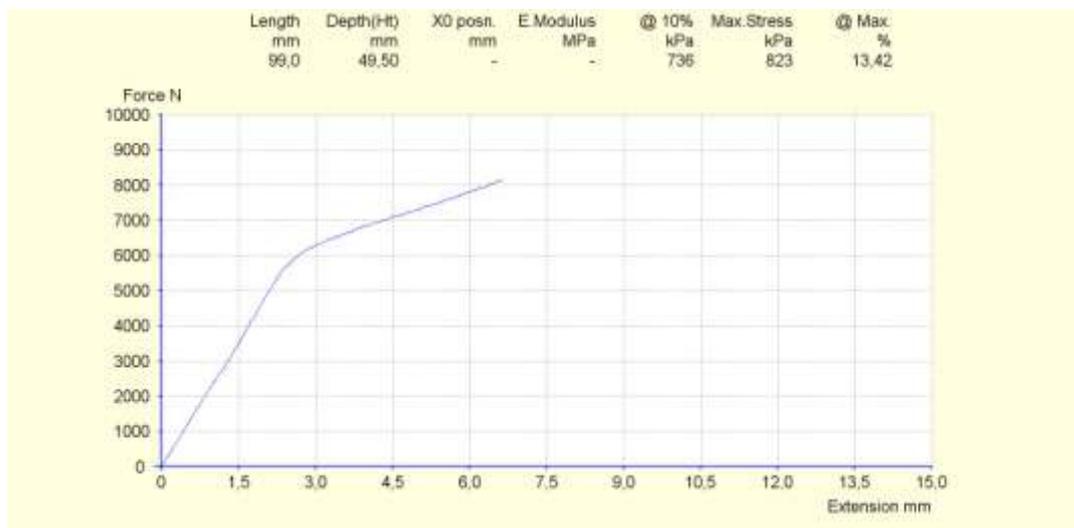
Τα διαγράμματα μέτρησης αντοχών σε συμπίεση παρουσιάζονται παρακάτω:



Διάγραμμα 2. Διάγραμμα μέτρησης αντοχής σε συμπίεση δοκιμίου PS10:M



Διάγραμμα 3. Διάγραμμα μέτρησης αντοχής σε συμπίεση δοκιμίου PS8:M



Διάγραμμα 4. Διάγραμμα μέτρησης αντοχής σε συμπίεση δοκιμίου PS5:M

5 ΑΞΙΟΛΟΓΗΣΗ ΙΔΙΟΤΗΤΩΝ

Και τα τρία μίγματα που χρησιμοποιήθηκαν κατατάσσουν το τελικό προϊόν στην ανώτερη κατηγορία μηχανικών αντοχών που προβλέπει το πρότυπο prEN 16025-1, CS(10)200 \geq 200 KPa. Η χρήση του λεπτόκοκκου τρίματος PS5 δίνει τη δυνατότητα παρασκευής ελαφροσκυροδεμάτων μεγαλύτερης πυκνότητας με υψηλές μηχανικές αντοχές αλλά χαμηλότερο συντελεστή θερμικής αγωγιμότητας, ενώ μεγαλύτερες κοκκομετρίες PS8 και PS10 ευνοούν την παραγωγή τελικού προϊόντος χαμηλότερης πυκνότητας με ωστόσο καλύτερο συντελεστή θερμικής αγωγιμότητας.

Η πλήρης επικάλυψη του τρίματος της εξηλασμένης πολυστερίνης από το τσιμέντο στο τελικό προϊόν επιτρέπει την ασφαλή χρήση φλογίστρου για την επικόλληση ασφαλικών μεμβρανών, ενώ η ανοικτή ανόργανη επιφανειακή δομή προσφέρει υψηλή ικανότητα συγκόλλησης σε επαλειπτικά συνθετικά στεγανοποιητικά.

Επομένως το τελικό προϊόν έχει όλα εκείνα τα χαρακτηριστικά που του επιτρέπουν τη χρήση του ως στρώση κλίσεων στα δώματα.

6 ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΗ ΑΞΙΟΛΟΓΗΣΗ

6.1 Γενικά στοιχεία

Οι εργασίες που συνδέονται με την παραγωγή και τη διακίνηση των δομικών υλικών είναι ποικίλες και πολυάριθμες και κατ' επέκταση τα κριτήρια επιλογής των υλικών αυτών έχουν αυξημένη σημασία. Τα υλικά καθορίζουν σε μεγάλο βαθμό τη θερμική και οπτική συμπεριφορά των κτιρίων και επηρεάζουν τόσο το εσωτερικό των κτιρίων όσο και το εξωτερικό περιβάλλον. Η διαδικασία παραγωγής των υλικών, ο κύκλος ζωής τους και η τελική τους διάθεση (απόρριψη) επιδρούν σημαντικά στο γενικότερο περιβάλλον.

Η παραγωγή οικοδομικών υλικών, προϊόντων και κατασκευαστικών λύσεων που προκαλούν τις ελάχιστες δυνατές περιβαλλοντικές επιβαρύνσεις αποτελεί σημαντικό βήμα στην κατεύθυνση της, φιλικής προς το περιβάλλον, δόμησης. Για την επιλογή των δομικών υλικών βάση περιβαλλοντικών κριτηρίων, απαιτούνται γνώσεις σχετικές με τη διαθεσιμότητα και την επάρκεια των φυσικών πρώτων υλών, την απαιτούμενη ενέργεια για την παραγωγή αυτών καθώς και τις υπόλοιπες φάσεις του κύκλου ζωής τους, την τοξικότητα, την αντοχή τους στο χρόνο και τη διάρκεια ζωής τους, τις ανάγκες συντήρησης, την περιεκτικότητάς τους σε ανακυκλωμένα υλικά καθώς και τη δυνατότητα επανάχρησης ή ανακύκλωσης αυτών μετά το τέλος του κύκλου ζωής τους. Σε κάθε περίπτωση, ο μηχανικός που θα επιλέξει τα δομικά υλικά μιας κατασκευής οφείλει να είναι καλός γνώστης των ιδιοτήτων των υλικών, κυρίως εκείνων που επιδρούν αρνητικά στο περιβάλλον και κατ' επέκταση στην ανθρώπινη υγεία.

Οι παράμετροι που προσδιορίζουν τους στόχους της εναρμονισμένης με το περιβάλλον δόμησης, αναφορικά με την παραγωγή των οικοδομικών υλικών και προϊόντων και την εφαρμογή τους στην κατασκευή κτιρίων, μπορούν να συνοψισθούν στα παρακάτω:

- ✓ Περιβαλλοντικά ορθός σχεδιασμός προϊόντων
- ✓ Τυποποίηση αυτών
- ✓ Ενσωμάτωση ανακυκλωμένων προϊόντων στη δόμηση
- ✓ Εξασφάλιση εύκολου διαχωρισμού σύνθετων προϊόντων στα συστατικά τους
- ✓ Χαρακτηρισμός συστατικών για διευκόλυνση της διαλογής στη φάση της αποξήλωσης
- ✓ Σχεδιασμός για επανάχρηση
- ✓ Πρόνοια για απλοποίηση της συντήρησης ή επισκευής
- ✓ Πρόνοια για τις φάσεις μετά το τέλος του κύκλου ζωής των υλικών.

Όσον αφορά στην παραγωγική διαδικασία των οικοδομικών υλικών και προϊόντων απαιτείται:

- ✓ Μείωση των απορριμμάτων της διαδικασίας και της καταναλισκόμενης ενέργειας
- ✓ Μείωση της χρήσης τοξικών ουσιών, που περιέχονται στα διάφορα δομικά υλικά

Όσον αφορά στα στάδια διάθεσης, μεταφοράς και εφαρμογής των δομικών υλικών στην κατασκευή, ζητούμενα αποτελούν:

- ✓ Η μείωση της κατανάλωσης ενέργειας μεταφοράς,
- ✓ Η χρήση φιλικών προς το περιβάλλον μέσων μεταφοράς,
- ✓ Η μείωση των εκπομπών και των παραγόμενων αποβλήτων,
- ✓ Η ελαχιστοποίηση συσκευασίας,
- ✓ Οι μέθοδοι και εργασίες κατασκευής που δεν ενοχλούν ή επιβαρύνουν το περιβάλλον,
- ✓ Η οικονομία υλικών και ενέργειας κατά την εφαρμογή τους.

Μέχρι πρόσφατα, η επιλογή των οικοδομικών υλικών επηρεαζόταν από παράγοντες, όπως το κόστος, η διαθεσιμότητα και η λειτουργία τους στην κατασκευή. Ωστόσο, τα τελευταία χρόνια, αυξάνεται ολοένα και περισσότερο η ανάγκη για πιστοποίηση της χρήσης τους από περιβαλλοντική σκοπιά.

Βασικοί παράμετροι στα δομικά υλικά παίζει η κατανάλωση ενέργειας για την παραγωγή τους καθώς και η εκπομπή διοξειδίου του άνθρακα, που αποτελεί ένα από τα βασικά αέρια του θερμοκηπίου. Οι πρώτες ύλες που απαιτούνται για την παραγωγή των οικοδομικών υλικών βρίσκονται στη φύση, αλλά σε ακατέργαστη μορφή. Τόσο η εξαγωγή όσο και ο καθαρισμός τους αποτελούν μία πολύπλοκη διαδικασία που καταναλώνει ενέργεια και παράγει απόβλητα.

6.2 Ανάλυση Κύκλου Ζωής

Μια από τις τεχνικές που έχουν αναπτυχθεί για τη βελτίωση και τη μείωση των περιβαλλοντικών επιπτώσεων είναι η μέθοδος της *ανάλυσης κύκλου ζωής* (*Life Cycle Analysis-LCA*). Η ανάλυση κύκλου ζωής αποτελεί μια τεχνική εκτίμησης των περιβαλλοντικών επιβαρύνσεων που συνδέονται με κάποιο προϊόν ή δραστηριότητα ή διεργασία. Προσδιορίζοντας και ποσοτικοποιώντας την ενέργεια και τα υλικά που χρησιμοποιούνται καθώς και τα απόβλητα που απελευθερώνονται στο περιβάλλον, μπορούν να εκτιμηθούν οι επιπτώσεις από τη χρήση της ενέργειας και των υλικών, καθώς και από την απελευθέρωση των αποβλήτων. Επίσης με τον τρόπο αυτό αναγνωρίζονται και εκτιμώνται οι δυνατότητες περιβαλλοντικών βελτιώσεων.

Η μέθοδος αυτή αποτελεί σημαντικό εργαλείο για την υποστήριξη της διαδικασίας λήψης αποφάσεων που άπτονται της προστασίας του περιβάλλοντος. Ο στόχος, τα όρια και το επίπεδο των λεπτομερειών μιας μελέτης ανάλυσης κύκλου ζωής εξαρτάται από το θέμα και την προβλεπόμενη χρήση της μελέτης. Επίσης το βάθος και το πλάτος ανάλυσης μιας μελέτης ανάλυσης κύκλου ζωής μπορεί να διαφέρει αρκετά από τη μια μελέτη στην άλλη, ανάλογα με το σκοπό που έχει η συγκεκριμένη μελέτη. Εντούτοις όμως σε κάθε περίπτωση, οι αρχές και το πλαίσιο που καθιερώνονται από πλευράς Διεθνούς Οργανισμού Τυποποίησης με το Διεθνές Πρότυπο ISO14040:1997 (ISO 14040, 1997, A standard on principles and framework of LCA, 1st Edition) πρέπει να ακολουθηθούν ως ελάχιστη προϋπόθεση.

Το πλαίσιο μεθοδολογίας της *ανάλυσης κύκλου ζωής* (*AKZ*) που προτείνεται από τον SETAC (Society of Environmental Toxicology and Applied Chemistry) αποτελείται από τέσσερα βασικά στάδια:

- Προσδιορισμός του στόχου και του σκοπού της ανάλυσης.
- Καταγραφή δεδομένων, δηλαδή εισροών και εκροών του υπό μελέτη συστήματος, τα οποία γενικά είναι πρώτες ύλες, ενέργεια, απόβλητα και θόρυβος.
- Ανάλυση και αξιολόγηση των περιβαλλοντικών επιπτώσεων.
- Βελτιστοποίηση του κύκλου ζωής.

6.3 Περιβαλλοντική θεώρηση εξηλασμένης πολυστερίνης και νέου προϊόντος

Όπως ισχύει και με άλλα συνθετικά υλικά, ένα τμήμα της ρύπανσης από την εξηλασμένη πολυστερίνη είναι αποτέλεσμα της εξαγωγής του πετρελαίου και της παρασκευής ενδιάμεσων προϊόντων στην πετρελαϊκή βιομηχανία. Προέρχεται από μη ανανεώσιμη πηγή ενέργειας (υδρογονάνθρακες), ενώ η κατανάλωση ενέργειας κατά την παραγωγή της ανέρχεται στα 24,90 MJ/Kg. Ενδεικτικά στοιχεία εκπομπών αερίων και απαιτούμενης ενέργειας για αυτήν δίνονται στον πίνακα 2.

Πίνακας 2. Στοιχεία εξηλασμένης πολυστερίνης από άποψη εκπομπών αερίων και απαιτούμενης ενέργειας (Αναστασέλος Δ. (2009))

Υλικό	CO ₂ eq (kg)	SO ₂ eq (kg)	PO ₄ eq (kg)	C ₂ H ₄ eq (kg)	Συνολική Ενέργεια (MJ)
Εξηλασμένη πολυστερίνη	2,17	0,01303	0,00132	0,00059	24,90

Ποσοτικά, η εξηλασμένη πολυστερίνη μπορεί να ανακυκλωθεί σε ποσοστό 20% της αρχικής πρώτης ύλης (Αναστασέλος Δ. (2009)]. Ιδιαίτερα σημαντική εναλλακτική επιλογή της αποτελεί η ενσωμάτωσή της σε προϊόντα τσιμέντου για την παραγωγή ελαφροσκυροδέματος, κατάλληλου για δάπεδα, οροφές αλλά και για την κατασκευή δεξαμενών κολύμβησης (Amianti M., Botaro V. (2008).

Στην παρούσα εργασία παρασκευάστηκε ένα προϊόν ελαφροσκυροδέματος με εξηλασμένη πολυστερίνη, το οποίο μπορεί να χρησιμοποιηθεί εναλλακτικά του τυπικού γαρμπιλοσκυροδέματος ως υλικού για τη στρώση κλίσεων. Τα στοιχεία διαφοροποίησης του τυπικού και του νέου προϊόντος δίνονται παρακάτω:

α. Ελαφροσκυροδέμα εξηλασμένης πολυστερίνης

- ✓ Πυκνότητα τελικού ξηρού προϊόντος: 410 kg/m³
- ✓ Ποσότητα τσιμέντου ανά m² επιφάνειας δώματος για να κατασκευαστεί στρώση κλίσεων μέσου πάχους 10cm: 23,81 kg
- ✓ Ποσότητα εξηλασμένης πολυστερίνης ανά m² επιφάνειας δώματος για να κατασκευαστεί στρώση κλίσεων μέσου πάχους 10cm: 5,24 kg
- ✓ Κατανάλωση νερού ανάμιξης ανά m² επιφάνειας δώματος για να κατασκευαστεί στρώση κλίσεων μέσου πάχους 10 cm: 11,67 kg
- ✓ Συντελεστής θερμικής αγωγιμότητας: 0,086 W/mK
- ✓ Θερμική αντίσταση για στρώση κλίσεων μέσου πάχους 10cm: 1,16 m²K/W

β. Τυπικό γαρμπιλοσκυροδέμα

- ✓ Πυκνότητα τελικού ξηρού προϊόντος: 1500 kg/m³
- ✓ Ποσότητα τσιμέντου ανά m² επιφάνειας δώματος για να κατασκευαστεί στρώση κλίσεων μέσου πάχους 10 cm: 25,00 kg
- ✓ Ποσότητα αδρανών ανά m² επιφάνειας δώματος για να κατασκευαστεί στρώση κλίσεων μέσου πάχους 10 cm: 125,00 kg
- ✓ Κατανάλωση νερού ανάμιξης ανά m² επιφάνειας δώματος για να κατασκευαστεί στρώση κλίσεων μέσου πάχους 10 cm: 17,50 kg
- ✓ Συντελεστής θερμικής αγωγιμότητας: 0,640 W/mK
- ✓ Θερμική αντίσταση για πάχος 10 cm: 0,16 m²K/W

Συγκρίνοντας τα παραπάνω στοιχεία προκύπτουν τα εξής συμπεράσματα:

- ❖ Το νέο προϊόν είναι σαφώς χαμηλότερου ειδικού βάρους, εξασφαλίζοντας ευκολότερη διαχείριση (ανάμιξη, μεταφορά, διάστρωση) και μικρότερη κατανάλωση ενέργειας (μηχανή ανάμιξης και άντλησης), προσδίδοντας παράλληλα στη κατασκευή χαμηλότερο βάρος και κατά συνέπεια μικρότερη επιβάρυνση με φορτία - ιδιότητα εξαιρετικά σημαντική σε επεμβάσεις που πραγματοποιούνται σε υφιστάμενα κτίρια με βάση τον αντισεισμικό κανονισμό.
- ❖ Η ποσότητα τσιμέντου για την κατασκευή ίσου πάχους στρώσης κλίσεων είναι ελαφρώς χαμηλότερη και επομένως υπάρχει ένα έστω μικρό περιβαλλοντικό κέρδος

από τη διαφοροποίηση στην ποσότητα αυτή. Γνωρίζοντας ότι η παρασκευή τσιμέντου Portland είναι ιδιαίτερα ενεργοβόρος αλλά και εμπέμπει αυξημένη ποσότητα CO₂ η οποία ανέρχεται στον 1 τόνο (Παπαγιάννη, 2009), προτείνεται η περαιτέρω έρευνα για ελάττωση της ποσότητας αυτής, προκειμένου και το τελικό νέο προϊόν να εμφανίζεται περισσότερο φιλικό προς το περιβάλλον- πράσινο υλικό-.

- ❖ Η ποσότητα των φυσικών αδρανών, τα οποία στην πρώτη περίπτωση αντικαθίστανται από το εναλλακτικό υλικό της εξηλασμένης πολυστερίνης, είναι ιδιαίτερα αυξημένη στην περίπτωση της τυπικής στρώσης κλίσεων και λαμβάνοντας υπόψη την ενέργεια που απαιτείται για την παρασκευή 1τόνου φυσικών αδρανών υλικών, 1.74 kWh/tn και 1.60 kWh/tn για λεπτόκοκκα και χονδρόκοκκα κλάσματα αδρανών, αντίστοιχα, συμπεραίνεται ότι η ποσότητα της ενέργειας αυτής εξοικονομείται. Παράλληλα αποφεύγεται η χρήση εκρηκτικών, τα οποία χρησιμοποιούνται για την παραγωγή των φυσικών αδρανών, με συνέπεια το μειωμένο κόστος αλλά και την αποφυγή εκλυόμενης ενέργειας αλλά και θορύβου κατά τη χρήση αυτών.
- ❖ Σημαντικό περιβαλλοντικό όφελος προκύπτει από την εξοικονόμηση νερού ανάμιξης καθώς αυτό είναι κατά 33 % λιγότερο στην περίπτωση κατασκευής στρώσεων κλίσης με ελαφροσκυρόδεμα με εξηλασμένη πολυστερίνη.
- ❖ Ο συντελεστής θερμικής αγωγιμότητας για την περίπτωση του νέου προϊόντος είναι πολύ χαμηλότερος από τον αντίστοιχο του τυπικού γαμπιλοσκυροδέματος πυκνότητας 1500 Kg/m³ (0,086 W/MK έναντι 0,640 W/mK) και συνεπώς η θερμική αντίσταση του θερμομονωτικού ελαφροσκυροδέματος εξηλασμένης πολυστερίνης για τυπικό μέσο πάχος στρώσης 10 cm (1,16 m²K/W έναντι 0,16 m²K/W) είναι 625 % υψηλότερη. Με άλλα λόγια, το μέσο πάχος των 10 cm ελαφροσκυροδέματος εξηλασμένης πολυστερίνης θερμομονωτικά ισοδυναμεί με 74 cm τυπικού γαμπιλοσκυροδέματος – πάχος πρακτικά αδύνατο να εφαρμοστεί. Επομένως, σε αντίθεση με το τυπικό γαμπιλοσκυρόδεμα, το ελαφροσκυρόδεμα εξηλασμένης πολυστερίνης είναι προϊόν ενεργειακά σκόπιμο, με σημαντικό περιβαλλοντικό όφελος να προκύπτει από την εξοικονόμηση ενέργειας στα συνήθη μέσα πάχη εφαρμογής (10-12 cm) ως στρώση κλίσεων στα δώματα.
- ❖ Τέλος πρέπει να σημειώσουμε ότι η σύγκριση του ελαφροσκυροδέματος εξηλασμένης πολυστερίνης πραγματοποιήθηκε με την ευνοϊκότερη περίπτωση, δηλαδή τη παραγωγή και χρήση γαμπιλοσκυροδέματος χαμηλής, πυκνότητας 1500 Kg/m³. Επομένως το περιβαλλοντικό όφελος αναμένεται κατά πολύ μεγαλύτερο σε όλες τις άλλες περιπτώσεις παραγωγής και χρήσης γαμπιλοσκυροδέματος μεγαλύτερης πυκνότητας.

Λαμβάνοντας υπόψη τα παραπάνω, προκύπτει το συμπέρασμα ότι η δυνατότητα ανακύκλωσης και αξιοποίησης της εξηλασμένης πολυστερίνης στην παραγωγή καινοτόμων θερμομονωτικών κονιαμάτων πιστοποιείται και μέσω της παρούσας εργασίας, παρέχοντας τελικό προϊόν με ικανοποιητικές μηχανικές αντοχές και θερμομονωτικές ιδιότητες. Με τον τρόπο αυτό αξιοποιείται κατά βάση ένα στερεό βιομηχανικό παραπροϊόν, που ξαναμπαίνει στον κύκλο ζωής της κατασκευής, ελαττώνοντας τις επιπτώσεις από την επιπλέον διαχείρισης και χρήση ενέργειας που απαιτείται για την ενδεχόμενη ανακύκλωσή του, αλλά και διασώζοντας σημαντικές ποσότητες φυσικών αδρανών, τα οποία αντικαθιστά στο νέο τελικό προϊόν.

7 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Η αξιοποίηση της τρίματος εξηλασμένης πολυστερίνης ως παραπροϊόν της βιομηχανίας παραγωγής θερμομονωτικών πλακών περνά μέσα από την αναζήτηση εμπορικών εφαρμογών για τη χρήση της. Η ενσωμάτωση του τρίματος σε υδραυλικά μίγματα για την παραγωγή ελαφροβαρών σκυροδεμάτων κατασκευής ρήσεων στα δώματα είναι μια τέτοια εφαρμογή, καθώς είναι δυνατόν να παρασκευαστεί ένα καινοτόμο προϊόν με εξαιρετικές θερμομονωτικές ιδιότητες, ικανοποιητικές μηχανικές αντοχές και χαμηλό ενεργειακό αποτύπωμα, όπως προκύπτει από την αρχική ποιοτική αξιολόγηση του νέου προϊόντος από περιβαλλοντική σκοπιά. Ωστόσο, κρίνεται απαραίτητος ο λεπτομερέστερος περιβαλλοντικός έλεγχος, μέσω ειδικού λογισμικού για την ποσοτικοποίηση των περιβαλλοντικών επιπτώσεων από τη χρήση του νέου υλικού.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

FIBRAN A.E. (2012), www.fibran.gr

CEN (2009), prEN 16025-1: *Thermal and/or sound insulating products in building construction - Bound EPS ballastings - Part 1: Requirements for factory premixed EPS dry plaster*

ΕΛΟΤ ΤΠ 1501-03-06-02-01: *Θερμομονώσεις δωματίων*, έκδοση 2009-12-23

ΕΛΟΤ ΤΠ 1501-03-06-01-01: *Στεγανοποίηση δωματίων και στεγών με ασφαλικές μεμβράνες*, έκδοση 2009-12-23

ΤΕΕ (2012), Τ.Ο.Τ.Ε.Ε 20701-2/2010: *Θερμοφυσικές ιδιότητες δομικών υλικών και έλεγχος της θερμομονωτικής επάρκειας των κτηρίων*

ΕΛΟΤΕΝ 12667: *Θερμική απόδοση κτιριακών υλικών και προϊόντων - Προσδιορισμός θερμικής αντίστασης με τις μεθόδους προστατευμένης θερμικής πλάκας και μέτρησης ροής θερμότητας - Προϊόντα υψηλής και μέσης θερμικής αντίστασης*, έκδοση 2001-05-08

ΕΛΟΤ EN 825: *Θερμομονωτικά προϊόντα για κτιριακές εφαρμογές - Προσδιορισμός της συμπεριφοράς σε θλίψη*, έκδοση 1997-09-30

Αναστασέλος Δ. (2009) 'Σύστημα αξιολόγησης θερμομονωτικών λύσεων με έμφαση στις δυνατότητες επαναχρησιμοποίησης και ανακύκλωσής τους', Διδακτορική Διατριβή, Α.Π.Θ.

Amianti M., Botaro V. (2008) 'Recycling of EPS: A new methodology for production of concrete impregnated with polystyrene (CIP)', *Cement & Concrete Composites*, 30, p.23-28.

ISO 14040, 1997, *A standard on principles and framework of LCA, 1st Edition*

Μαυρίδου Σ., (2010) 'Περιβαλλοντική αξιολόγηση συμβατικών δομικών υλικών με συνδυασμό των μεθόδων ανάλυσης κύκλου ζωής και πολυκριτηριακής ανάλυσης', *Μεταπτυχιακή Διατριβή, Πρόγραμμα Προστασίας Περιβάλλοντος και Βιώσιμης Ανάπτυξης, Τμήμα Πολιτικών Μηχανικών, ΑΠΘ.*

Παπαγιάννη Ι., (2009), "Σκυρόδεμα: Μικροδομή, ιδιότητες και υλικά", *Μετάφραση τρίτης Αμερικανικής Έκδοσης των P. Kumar Mehta and Paulo J.M. Monteiro, Εκδόσεις Κλειδάριθμος, σελ.702.*

Αξιοποίηση Υπολειμμάτων Εξόρυξης Δολομίτη

Σ. Φαρμάκη, Ε. Βορρίση, Ό. Καρακάση, Α. Μουτσάτσου

Εργαστήριο Ανόργανης και Αναλυτικής Χημείας, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο

Λέξεις κλειδιά: Προσρόφηση, Δολομίτης, Δολομιτικό Μάρμαρο, Βαρέα και τοξικά μέταλλα.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ: Δολομίτης υψηλής καθαρότητας ($MgO > 20\%$) είναι άφθονος και διαδεδομένος σε όλη την Ελλάδα, συνοδεύοντας σχεδόν πάντοτε τον ασβεστόλιθο. Ωστόσο, οι εγχώριες βιομηχανίες αδυνατούν να απορροφήσουν τα αποθέματά του. Σκοπό της παρούσας εργασίας αποτελεί η μελέτη της προσρόφησης μετάλλων, τα οποία απαντούν συχνά σε βιομηχανικά απόβλητα, όπως Cu, Zn, Cd και Pb, από υδατικά διαλύματα με τη χρήση ανθρακικών πετρωμάτων και ειδικότερα με δολομίτη και δολομιτικό μάρμαρο ως προσροφητικών μέσων σε διαφορετικά κοκκομετρικά κλάσματα. Η κατακράτηση των μετάλλων εξετάζεται υπό σταθερές και συνεχείς συνθήκες ροής, είτε υπό ανάδευση είτε εντός στερεάς κλίνης υπό συνεχή ροή, αντιστοίχως. Τα πειραματικά αποτελέσματα υποδεικνύουν τον δολομίτη και το δολομιτικό μάρμαρο ως εν δυνάμει προσροφητικά υλικά των μετάλλων Zn, Cu, Cd και Pb με ικανοποιητικό επίπεδο κατακράτησης, το οποίο υπερβαίνει το 90% στις περισσότερες περιπτώσεις.

Utilization Of Dolomite Mining Wastes

Farmaki S.,Vorrissi E.,Karakasi O., Moutsatsou A.

Laboratory of Inorganic and Analytical Chemistry, National Technical University of Athens

Key words: Adsorption, Dolomite, Dolomitic Marble, Zinc, Copper, Lead, Cadmium

ABSTRACT: Pure dolomite ($MgO > 20\%$) is abundant and widespread all over Greece, accompanying almost always limestone. However, local industries cannot absorb its enormous and high quality deposits. The main objective of the present work is the study of the adsorption of metal ions commonly present in industrial effluents, such as Cu, Zn, Cd and Pb, from aqueous solutions using dolomite and dolomitic marble as sorbents. Batch and column sorption experiments were conducted aiming at determining the retention capacity for the above metals in stable and continuous flow conditions, respectively. The experimental results indicate both dolomite and dolomitic marble as potential sorbents of Zn, Cu, Cd and Pb with satisfactory retention capacity, exceeding 90% in most cases.

1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Τα τελευταία χρόνια, η μόλυνση των αποθεμάτων νερού με βαρέα μέταλλα αυξάνεται σταθερά ως αποτέλεσμα του υπερπληθυσμού και της επέκτασης των βιομηχανικών δραστηριοτήτων [Pehlivan et al.,2009]. Η ραγδαία ανάπτυξη βιομηχανιών, όπως οι βιομηχανίες επιμετάλλωσης, εξόρυξης, λιπασμάτων, φυτοφαρμάκων, μπαταριών βυρσοδεψίας, χαρτοβιομηχανίες κ.ά., έχει ως συνέπεια την αυξανόμενη άμεση ή έμμεση απόρριψη υγρών αποβλήτων βαρέων μετάλλων στο περιβάλλον, ιδιαίτερα στις αναπτυσσόμενες χώρες [Fu et al.,2011]. Μεταξύ των παραπάνω βιομηχανιών, η βιομηχανία επεξεργασίας μετάλλων, ειδικότερα η ηλεκτρολυτική επιμετάλλωση και το επιφανειακό φινιρίσμα των μετάλλων, η βιομηχανία ηλεκτρονικών και ανακύκλωσης χρησιμοποιημένων ηλεκτρικών συσκευών, καθώς επίσης και η εξαγωγική μεταλλουργία αποτελούν τους βασικότερους παραγωγούς υγρών αποβλήτων βαρέων μετάλλων. Οι συγκεκριμένοι τομείς μολύνουν το περιβάλλον με υγρές απορροές που περιέχουν σχετικά χαμηλές συγκεντρώσεις (έως και μερικές εκατοντάδες $\text{mg}\cdot\text{dm}^{-3}$) μεταλλικών ιόντων, μεταξύ των οποίων τα Cr, Ni, Zn, Pb, Cu και Cd είναι κατά κανόνα σε μεγαλύτερη αφθονία [Bozic et al.,2009]. Σε αντίθεση με τους οργανικούς ρύπους, τα βαρέα μέταλλα δεν είναι βιοαποικοδομήσιμα και τείνουν να συσσωρεύονται στους ζωντανούς οργανισμούς προκαλώντας ασθένειες και δυσλειτουργίες ακόμα σε χαμηλές συγκεντρώσεις, ενώ ιόντα πολλών βαρέων μετάλλων είναι γνωστό ότι είναι τοξικά και καρκινογενή [Pehlivan et al.,2009,Fu et al.,2011].Συνεπώς, αυτά τα τοξικά στοιχεία είναι απαραίτητο να εξαλείφονται από τα υγρά απόβλητα ώστε να προστατεύεται ο άνθρωπος και το περιβάλλον. Πολλές μέθοδοι, όπως η χημική κατακρήμνιση, η ιοντοεναλλαγή, η προσρόφηση, η διήθηση μέσω μεμβρανών, η ηλεκτροχημικές τεχνολογίες επεξεργασίας, κ.ά., έχουν αναπτυχθεί και χρησιμοποιούνται για την απομάκρυνση των ρυπαντών.

Η προσρόφηση αποτελεί μια από τις πιο ενδιαφέρουσες μεθόδους εξαιτίας της υψηλής απόδοσής της στην αφαίρεση των βαρέων μετάλλων από διάφορες απορροές [Bozic et al.,2009,Ghazy et al.,2010]. Για αυτό το λόγο, πολλές έρευνες έχουν πραγματοποιηθεί ώστε να βρεθούν αποτελεσματικά οργανικά και ανόργανα προσροφητικά μέσα. Τα υλικά αυτά είναι άφθονα, φθηνά και διαθέτουν εν γένει ισχυρή έλξη και υψηλή χωρητικότητα, δύο από τις βασικές ιδιότητες των προσροφητών [Ghazy et al.,2010,Ghazy et al.,2008]. Η απομάκρυνση βαρέων μετάλλων που βασίζεται στην ρόφηση τους στην επιφάνεια ορυκτών αποτελεί μια εναλλακτική επιλογή [Garcia-Sanchea et al., 2002].

Τα ανθρακικά ορυκτά και πετρώματα αλληλεπιδρούν ισχυρά με τα μεταλλικά ιόντα, απομακρύνοντάς τα από τα υδατικά διαλύματα μέσω προσρόφησης, απορρόφησης/διάχυσης στερεάς κατάστασης και επιφανειακής κατακρήμνισης/συν-κατακρήμνισης [Godelitsas et al., 2006]. Ο ασβεστίτης, ο μαγνησίτης και ο δολομίτης έχουν ερευνηθεί για τη χρήση τους ως εν δυνάμει προσροφητικά μέσα βαρέων μετάλλων και ραδιενεργών μετάλλων από διαλύματα. Ο μηχανισμός αλληλεπίδρασης τους φαίνεται να είναι ένας συνδυασμός ιοντοεναλλαγής και κατακρήμνισης στην ανθρακική επιφάνεια [Yahya et al., 2006].

Ο δολομίτης θεωρείται ότι σχηματίζεται μέσω αντικατάστασης του πρόδρομου ανθρακικού ασβεστίου (ασβεστίτη), διαδικασία η οποία τείνει να δημιουργεί και να διατηρεί πορώδες εξαιτίας του μικρότερου μοριακού όγκου-η μείωση προσεγγίζει περίπου του 13% όταν ο ασβεστίτης μεταβάλλεται σε δολομίτη [Pehlivan et al.,2009]. Η ιδανική δομή του στοιχειομετρικού δολομίτη αποτελείται από στρώματα ανθρακικών τα οποία χωρίζονται από εναλλασσόμενα στρώματα ασβεστίου και μαγνησίου [Waren,2000]. Μικρές ποσότητες σιδήρου και μαγνήσιου είναι παρούσες μερικές φορές [Walker et al.,2004]. Ο όρος δολομίτης χρησιμοποιείται τόσο για τον ορυκτό δολομίτη (ανθρακικό μαγνήσιο ασβέστιο $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$) και για το πέτρωμα του δολομίτη, ο οποίος αποτελείται, κυρίως, από ορυκτό δολομίτη. Ο δολομίτης μπορεί να αντικατασταθεί από μεταγενέστερες πιο σταθερές φάσεις, με τέτοιες αντικαταστάσεις να επαναλαμβάνονται πολλές φορές κατά τη διάρκεια της

μεταμόρφωσης [Pehlivan et al.,2009]. Καθαρός δολομίτης, με $MgO > 20\%$, είναι διαδεδομένος σε όλη την Ελλάδα, συνοδεύοντας σχεδόν πάντα τον ασβεστόλιθο [Τσιραμπίδης,2005]. Η χρήση του δολομίτη αυξάνεται σημαντικά σε διάφορους τομείς της βιομηχανίας, όπως η βιομηχανία τροφίμων και η φαρμακοβιομηχανία και η παραγωγή λιπασμάτων, γυαλιού και κατασκευαστικών υλικών [Kocaoba,2007].

Σκοπό της παρούσας εργασίας αποτελεί η μελέτη της προσρόφησης μετάλλων Cu, Zn, Cd και Pb από υδατικά διαλύματα με τη χρήση δολομίτη και δολομιτικού μαρμάρου ως προσροφητικών μέσων. Η επιλογή του παραπάνω συστήματος γίνεται για τους εξής λόγους. Πρώτον τα μέταλλα Pb, Cd, Zn και Cu απαντώνται συχνά σε βιομηχανικές απορροές. Δεύτερον, ο δολομίτης αποτελεί ένα φθινό υλικό σε αφθονία και συνιστά κύριο συστατικό πολλών αβαθών υπόγειων υδροφόρων οριζώντων που λειτουργούν ως πηγή πόσιμου νερού και βαθέων γεωλογικών σχηματισμών που χρησιμοποιούνται για την υπόγεια απόρριψη υγρών αποβλήτων. Τρίτον, αν και ο δολομίτης είναι άφθονος στην Ελλάδα, οι εγχώριες βιομηχανίες (π.χ. υαλουργία) αδυνατούν να απορροφήσουν τα αποθέματά του. Η εφαρμογή του, συνεπώς, ως προσροφητικό μέσο βαρέων μετάλλων αποτελεί ενδιαφέρουσα επιλογή με μεγάλο πρακτικό περιβαλλοντικό ενδιαφέρον και σημασία.

2 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

2.1 Προσροφητικά υλικά και διαλύματα

Η κατακράτηση των μετάλλων εξετάζεται υπό σταθερές και συνεχείς συνθήκες ροής, είτε υπό ανάδευση επί 1h είτε εντός στερεάς κλίνης υπό συνεχή ροή, αντιστοίχως. Για συγκριτικούς λόγους, στην περίπτωση της στερεάς κλίνης, αντιπαραβάλλεται το ασβεστολιθικό μάρμαρο ως προσροφητικό μέσο. Τα τρία ανθρακικά πετρώματα έχουν διαφορετική προέλευση. Συγκεκριμένα, ο δολομίτης προέρχεται από την ευρύτερη περιοχή της Αττικο-Βοιωτίας, το δολομιτικό μάρμαρο από το Βόλακα Δράμας και το ασβεστολιθικό μάρμαρο από την Πεντέλη Αττικής. Τα υλικά μελετώνται σε διάφορα κοκκομετρικά κλάσματα τα οποία παρουσιάζονται αναλυτικότερα στον Πίνακα 1 .

Πίνακας 1. Κοκκομετρίες των ανθρακικών υλικών που μελετώνται ως προσροφητικά υλικά.

Προσρόφηση υπό σταθερές συνθήκες		Προσρόφηση υπό συνεχείς συνθήκες ροής		
Δολομίτης	Δολομιτικό μάρμαρο	Δολομίτης	Δολομιτικό μάρμαρο	Ασβεστολιθικό μάρμαρο
<90 μm		<1 mm	<1 mm	<1 mm
90-315 μm	315-1000 μm	(<90 μm :28,7%	(<90 μm :19,4%	(<90 μm : 29,7%,
315-1000 μm		90-315 μm : 28,5%	90-315 μm : 16,2%	90-315 μm : 40,1%,
1000-4000 μm		315-1000 μm : 42,8%)	315-1000 μm : 64,4%)	315-1000 μm : 30,1%)

Η προσρόφηση των μετάλλων μελετάται είτε σε μονομεταλλικό υδατικό διάλυμα του εκάστοτε στοιχείου είτε σε πολυμεταλλικό διάλυμα αυτών, με συγκεντρώσεις 100 mg/L για τον ψευδάργυρο και το χαλκό και 5 mg/L για το μόλυβδο και το κάδμιο. Συγκεκριμένα, στην προσρόφηση σε σταθερές συνθήκες χρησιμοποιούνται και οι δύο περιπτώσεις διαλυμάτων, ενώ στην προσρόφηση σε συνεχείς συνθήκες ροής χρησιμοποιείται μόνο το πολυμεταλλικό διάλυμα μετάλλων. Η διαδικασία της προσρόφησης διεξάγεται σε pH διαλύματος 5. Η ρύθμιση του pH γίνεται με τη χρήση διαλυμάτων NaOH και HCl ή HNO₃ πριν την προσθήκη του προσροφητικού υλικού. Ο δολομίτης λειτουργεί αποτελεσματικότερα υπό όξινες συνθήκες (pH<6), και αποφεύγεται η κατακρήμνιση των μεταλλικών ιόντων ως υδροξείδια, γεγονός που θα οδηγούσε σε μείωση της προσρόφησης στην δολομιτική επιφάνεια [Pehlivan et al.,2009,Kocaoba,2007].

2.2 Χαρακτηρισμός προσροφητικών μέσων

Τα προς μελέτη προσροφητικά υλικά μελετώνται ποιοτικά και ποσοτικά μέσω Φασματομετρίας Περιθλάσης (Siemens, D5000) και Φθορισμού Ακτίνων Χ (Philips 1606) και Θερμοβαρυμετρικής ανάλυσης (TGA/SDTA 851 Mettler Toledo).

2.3 Διαδικασία

Η πειραματική διαδικασία προσρόφησης σε σταθερές συνθήκες, περιλαμβάνει την ανάδευση ποσότητας δολομιτικού ασβεστόλιθου με όγκο διαλύματος μετάλλου σε προκαθορισμένες συνθήκες. Μετά το πέρας της ανάδευσης, πραγματοποιείται διήθηση. Το διήθημα αναλύεται μέσω Φασματομετρίας Ατομικής Απορρόφησης (Perkin Elmer 3300) με σκοπό τον προσδιορισμό της τελικής συγκέντρωσης των μετάλλων στο διάλυμα. Το στερεό οδηγείται προς ξήρανση και στη συνέχεια, προσδιορίζεται η εκπλυσιμότητα. Η εκπλυσιμότητα του δολομιτικού ασβεστόλιθου και του δολομιτικού μαρμάρου μελετάται σε σταθερές συνθήκες μέσω ανάδευσης. Η διαδικασία πραγματοποιείται, ενδεικτικά, σε επιλεγμένα κοκκομετρικά κλάσματα του προσροφητικού υλικού για τα διάφορα διαλύματα των μετάλλων.

Πίνακας 2. Κοκκομετρικά κλάσματα του δολομίτη και του δολομιτικού μαρμάρου για τη μελέτη της εκπλυσιμότητας.

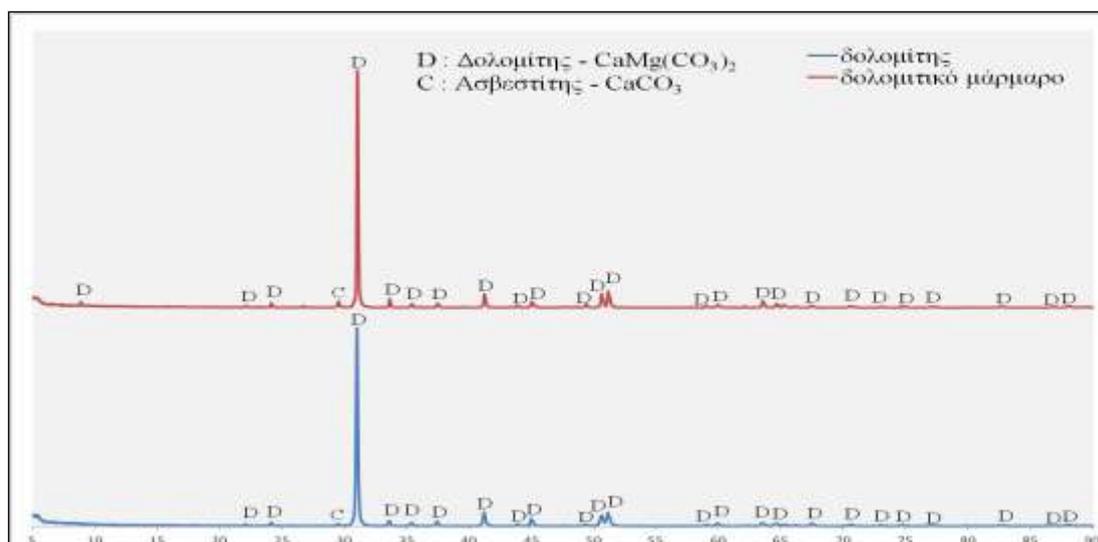
	Διάλυμα μετάλλων				
	Μονομεταλλικό διάλυμα Zn	Μονομεταλλικό διάλυμα Cu	Μονομεταλλικό διάλυμα Pb	Μονομεταλλικό διάλυμα Cd	Πολυμεταλλικό διάλυμα Zn, Cu, Pb, Cd
Κοκκ/κό κλάσμα δολομίτη (μm)	< 90	1000-4000	< 90	1000-4000	315-1000
Κοκκ/κό κλάσμα δολ. μαρμάρου (μm)			315-1000		

Η διαδικασία προσρόφησης σε συνεχείς συνθήκες ροής περιλαμβάνει τη διέλευση υδατικού διαλύματος των μετάλλων Pb, Cd, Zn και Cu μέσα από στερεά κλίνη, η οποία είναι πληρωμένη με κονιοποιημένο δολομίτη, δολομιτικό μάρμαρο ή ασβεστολιθικό μάρμαρο σε κοκκομετρία <1mm. Η κλίνη που χρησιμοποιείται έχει ύψος 30 cm και εσωτερική διάμετρο 5 cm. Η ροή του διαλύματος είναι καθοδική, προσομοιάζοντας με αυτό τον τρόπο τη φυσική ροή των υδάτων στο έδαφος. Ο ρυθμός της ροής είναι ίσος με 1,25 mL/min και επιτυγχάνεται με τη χρήση αντλίας. Τα εκλούσματα παραλαμβάνονται περιοδικά ανά 100 mL και προσδιορίζεται η συγκέντρωση των μετάλλων σε αυτά. Μετά το πέρας της συνολικής διαδικασίας, το προσροφητικό υλικό οδηγείται προς ξήρανση.

3 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΧΟΛΙΑΣΜΟΣ

3.1 Χαρακτηρισμός προσροφητικών υλικών

Στον Πίνακα 3 και την Εικόνα 1 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα του χαρακτηρισμού των δύο υλικών.



Εικόνα 1. Ακτινογράφημα δολομίτη και δολομιτικού μαρμάρου.

Από τα διαγράμματα περίθλασης ακτίνων X συμπεραίνεται ότι και τα δύο δείγματα, δολομίτη και δολομιτικού μαρμάρου, αποτελούνται σχεδόν ολοκληρωτικά από ορυκτό δολομίτη. Ειδικότερα, εμφανής είναι η χαρακτηριστική κορυφή του δολομίτη και η μοναδική πρόσμιξη που παρατηρείται είναι ο ασβεστίτης.

Πίνακας 3. Ποσοτική και ποιοτική ανάλυση για το δολομίτη και το δολομιτικό μάρμαρο.

Οξείδια/Στοιχεία	Δολομίτης	Δολομιτικό μάρμαρο
	Συγκέντρωση (%)	Συγκέντρωση (%)
CaO	32,3	35,1
MgO	20,5	16,8
SiO ₂	0,27	0,52
Fe	590 ppm	310 ppm
Al	290 ppm	200 ppm
Sr	170 ppm	200 ppm
K	77 ppm	89 ppm
S	65 ppm	33 ppm
P	50 ppm	
Cu	10 ppm	
Cl	53 ppm	
Απώλεια πύρωσης (%)	47,50	46,70

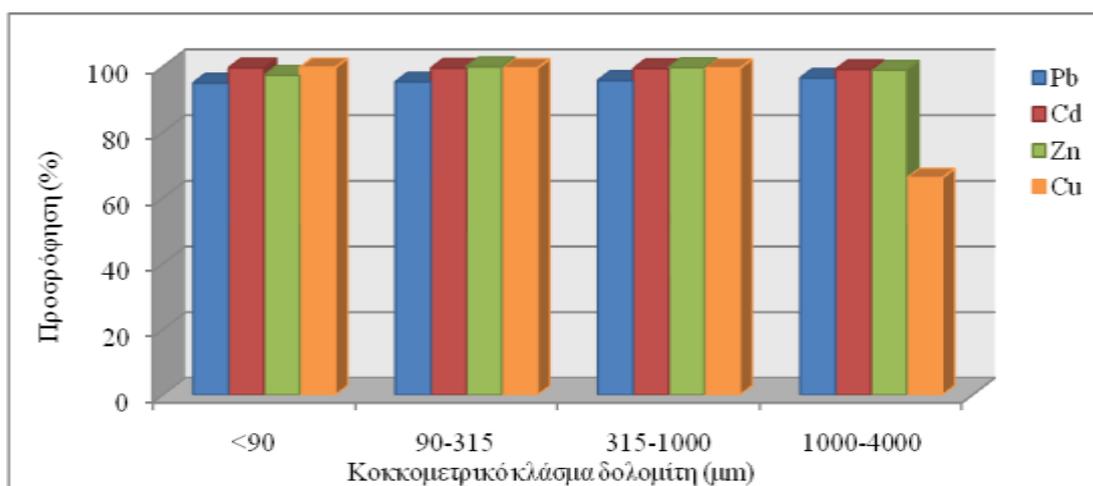
Τα θερμογραφήματα του δολομίτη επιβεβαιώνουν την ορυκτολογική ανάλυση και σύμφωνα με τη βιβλιογραφία [Walker et al.,2004] δίδουν τη διάσπαση της δομής του δολομίτη με ταυτόχρονο σχηματισμό ασβεστίτη, CaCO₃, και οξειδίου του μαγνησίου, MgO, και έκλυση αερίου CO₂, με βάση την αντίδραση:



Ακολουθεί δε η θερμική διάσπαση του ασβεστίτη.

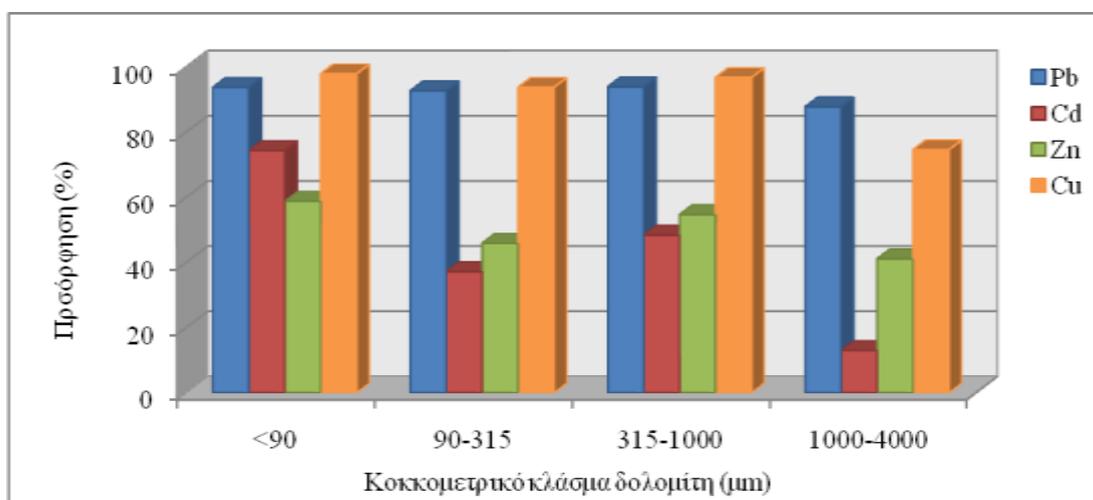
3.2 Προσρόφηση μετάλλων από δολομίτη και δολομιτικό μάρμαρο σε σταθερές συνθήκες

3.2.1 Προσρόφηση μετάλλων από δολομίτη και δολομιτικό μάρμαρο



Εικόνα 2. Προσρόφιση Pb, Cd, Zn και Cu από μονομεταλλικό υδατικό διάλυμα σε δολομίτη σε σταθερές συνθήκες υπό ανάδευση.

Η επαφή των ιόντων μολύβδου με το **δολομίτη** οδηγεί σε απομείωση της συγκέντρωσης του στοιχείου κατά 95-96% για όλες τις κοκκομετρίες. Στην περίπτωση του καδμίου και του ψευδαργύρου παρατηρείται απόδοση κατακράτησης 98-99% για όλες τις κοκκομετρίες, ενώ στην περίπτωση του χαλκού, παρατηρείται στο χονδρό κλάσμα (1000-4000 μm) διαφορετική συμπεριφορά, με κατακράτηση του μετάλλου στα επίπεδα του 66% (εικόνα 2).

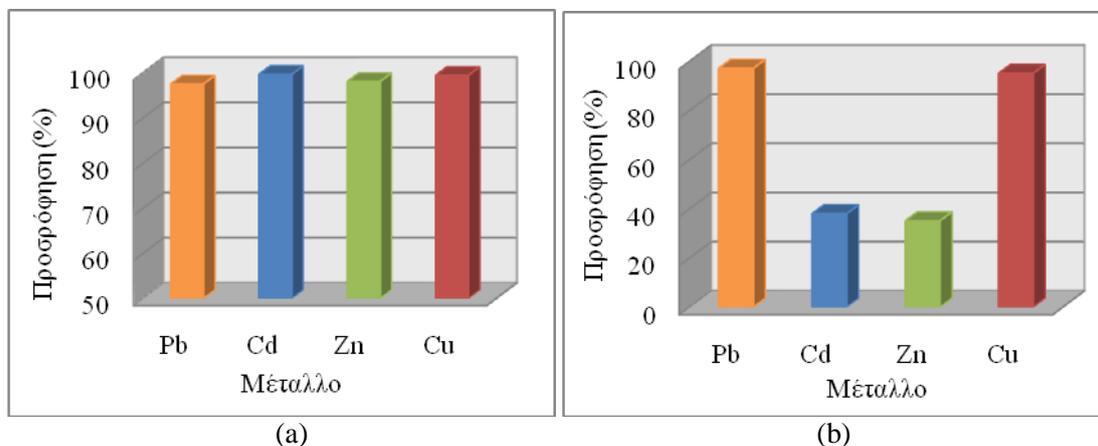


Εικόνα 3. Προσρόφιση Pb, Cd, Zn και Cu από πολυμεταλλικό υδατικό διάλυμα σε δολομίτη σε σταθερές συνθήκες υπό ανάδευση.

Η προσρόφιση και κατακράτηση των μεταλλοκατιόντων είναι όμως διαφορετική όταν συνυπάρχουν σε ένα πολυμεταλλικό διάλυμα. Συγκεκριμένα, όπως φαίνεται και από την εικόνα 3, ο μολύβδος και ο χαλκός εμφανίζουν υψηλά επίπεδα απομείωσης, ενώ το κάδμιο και ο ψευδάργυρος συγκρατούνται σε πολύ μικρότερα ποσοστά. Ωστόσο, κοινό χαρακτηριστικό και των τεσσάρων μεταλλικών ιόντων αποτελεί το γεγονός ότι ενώ η προσρόφιση των τριών πιο λεπτόκοκκων κλασμάτων κυμαίνεται σε παραπλήσια, γενικά, επίπεδα, η κοκκομετρία 1000-4000 μm παρουσιάζει μια σημαντική μείωση της προσροφητικής ικανότητας του δολομίτη.

Γενικότερα, μπορεί να εξαχθεί ως συμπέρασμα ότι η σειρά κατακράτησης είναι $Cu > Pb > Zn > Cd$.

Η χρήση του **δολομιτικού μαρμάρου** ως προσροφητικού μέσου παρουσιάζει παρόμοια συμπεριφορά (εικόνα 4) με αυτή του δολομίτη. Σε πολυμεταλλικό περιβάλλον όμως το δολομιτικό μάρμαρο απομειώνει κατά τη σειρά $Pb > Cu > Cd > Zn$.



Εικόνα 4. Προσρόφηση Pb, Cd, Zn και Cu από (a) μονομεταλλικό και (b) πολυμεταλλικό διάλυμα σε δολομιτικό μάρμαρο σε σταθερές συνθήκες υπό ανάδευση.

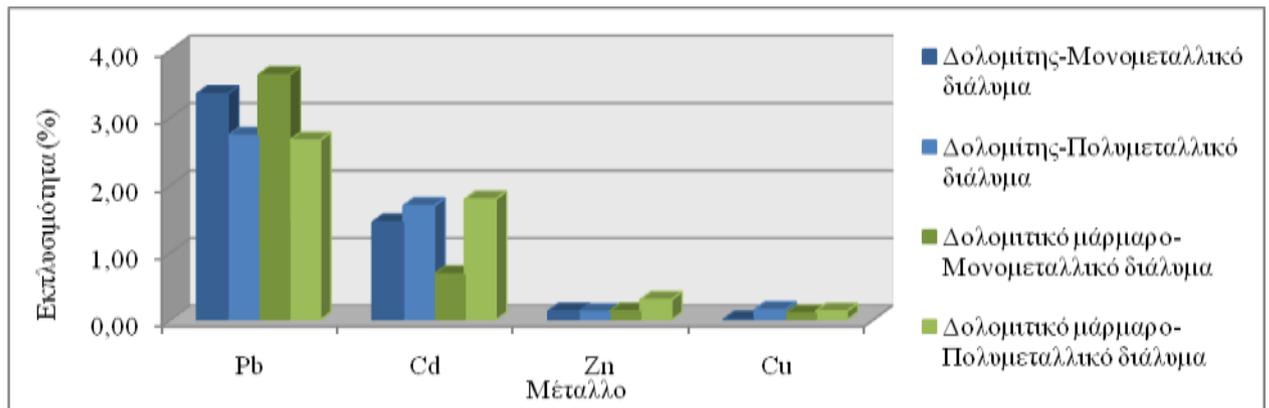
Η προσρόφηση μεταλλοκατιόντων σε δολομιτικές επιφάνειες έχει περιγραφεί στα πλαίσια δύο μοριακών μηχανισμών:

- I. Ανταλλαγή κατιόντων στις εσωτερικές στοιβάδες και
- II. Ειδική προσρόφηση η οποία είναι αποτέλεσμα της επιφανειακής συμπλοκοποίησης [Pehlivan et al.2009].

Η ρόφηση των ιόντων πραγματοποιείται σε δύο στάδια, αυτό της προσρόφησης και αυτό της επιφανειακής κατακρήμνισης, και οφείλεται στην ανταλλαγή ιόντων με το Ca και το Mg και στην κατακρήμνιση των μεταλλικών ιόντων, αντίστοιχα [Pehlivan et al.,2009,Salameh et al., 2010]. Μάλιστα, φαίνεται να ακολουθεί την κινητική που παρατηρείται στην ρόφηση μετάλλων στην επιφάνεια ασβεστίτη, δηλαδή ένα ταχύ στάδιο ρόφησης που γενικά αποδίδεται στην αντίδραση προσρόφησης και ένα βραδύ στάδιο, σε σχετικά υψηλές συγκεντρώσεις, που συνήθως αντιστοιχεί στην επιφανειακή συμπλοκοποίηση και κατακρήμνιση [Walker et al., 2004,Mc Bride, 1980].

Προκειμένου να προσδιοριστεί ο πιθανός μηχανισμός κατακράτησης των μετάλλων πραγματοποιήθηκε μελέτη εκπλυσιμότητας των υλικών μετά την διεργασία κατακράτησης.

3.2.2 Εκπλυσιμότητα δολομίτη και δολομιτικού μαρμάρου

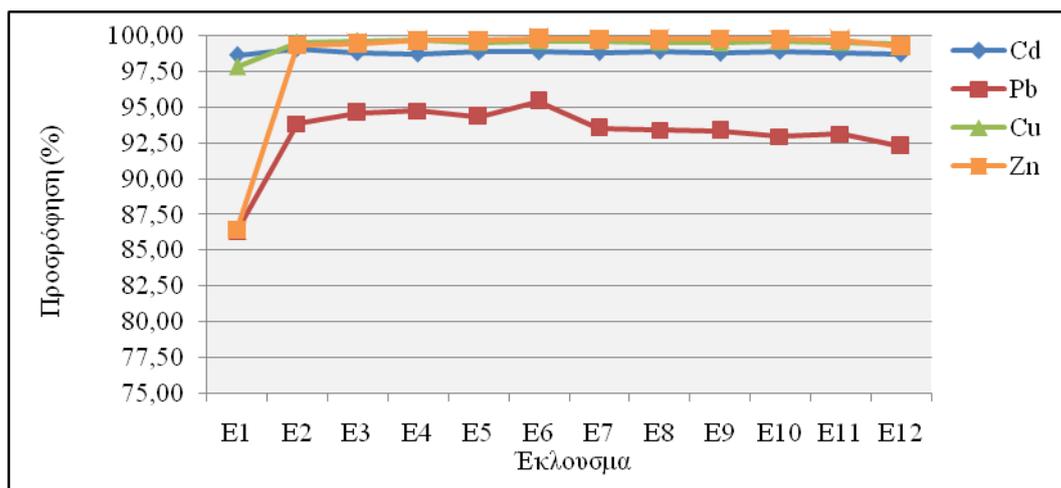


Εικόνα 5. Εκπλυσσιμότητα (%) Pb, Cd, Zn και Cu από δολομίτη και δολομιτικό μάρμαρο που έχουν υποστεί προσρόφιση υπό σταθερές συνθήκες.

Γενικότερα τα ποσοστά που εκλούνται τα μεταλλοκατιόντα τόσο στο δολομίτη όσο και στο δολομιτικό μάρμαρο είναι μικρά και δεν υπερβαίνουν το 4%. Η παρατήρηση αυτή είναι κοινή τόσο για το μονομεταλλικό όσο και για το πολυμεταλλικό υδατικό διάλυμα (εικόνα 5). Από αυτά τα δεδομένα εξάγεται το συμπέρασμα ότι ο μόλυβδος και το κάδμιο αναμένεται, ότι προσροφώνται στην επιφάνεια και εγκλωβίζονται σε μεγαλύτερο ποσοστό από αυτό της κατακρήμνισης. Αντίθετα, η κατακράτηση των μετάλλων ψευδαργύρου και χαλκού αποδίδεται σε προσρόφιση αυτών μέσω ανταλλαγής κατιόντων στην επιφάνεια των ανθρακικών υλικών και δημιουργία ανθρακικών αλάτων με συμπλοκοποίηση.

3.3 Προσρόφιση μεταλλοκατιόντων από δολομίτη, δολομιτικό μάρμαρο και ασβεστολιθικό μάρμαρο σε συνεχείς συνθήκες ροής

3.3.1 Προσρόφιση μετάλλων από δολομίτη, δολομιτικό μάρμαρο και ασβεστολιθικό μάρμαρο

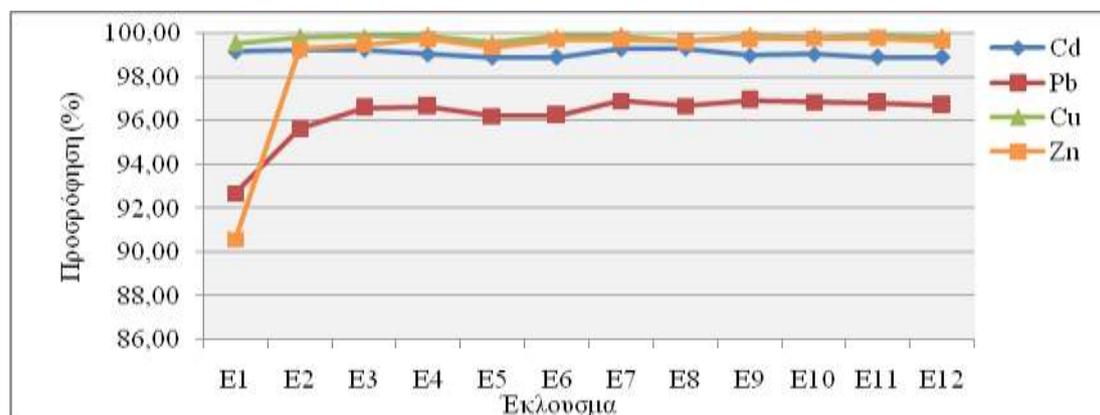


Εικόνα 6. Προσρόφιση (%) των μετάλλων Pb, Cd, Zn και Cu από **δολομίτη** εντός στερεάς κλίνης υπό συνεχείς συνθήκες ροής.

Όπως γίνεται φανερό από την εικόνα 6 παρατηρείται μεγιστοποίηση και σταθεροποίηση της κατακράτησης των μετάλλων Pb, Zn στην στήλη του **δολομίτη** από το δεύτερο δείγμα, δηλαδή στις 4 περίπου ώρες, λαμβάνοντας υπόψη ότι η ροή είναι ίση με 1,25 mL/min. Το

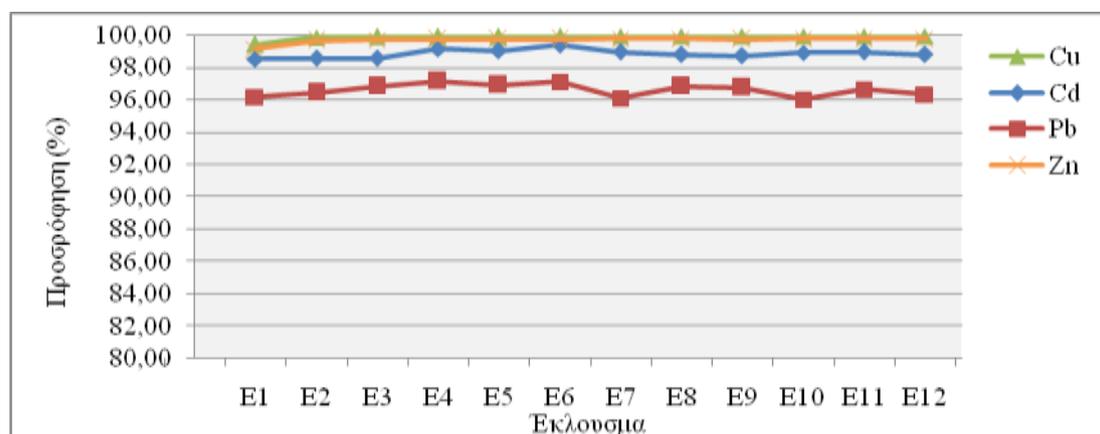
κάδμιο και ο χαλκός αντίθετα, δείχνει να ανταποκρίνεται με το βέλτιστο τρόπο από το πρώτο κιόλας δείγμα.

Από την Εικόνα 9 φαίνεται ότι το **δολομιτικό μάρμαρο** παρουσιάζει ελαφρώς μεγαλύτερη αποτελεσματικότητα στην προσρόφηση του μολύβδου. Επιπλέον, παρατηρείται σταθεροποίηση και μεγιστοποίηση της συγκράτησης των μολύβδου και ψευδαργύρου από το δεύτερο δείγμα, δηλαδή τις τέσσερις περίπου ώρες, ενώ τα μέταλλα καδμίου και χαλκού κατακρατώνται σχεδόν πλήρως από την αρχή.



Εικόνα 7. Προσρόφηση (%) των μετάλλων Pb, Cd, Zn και Cu από **δολομιτικό μάρμαρο** εντός στερεάς κλίνης υπό συνεχείς συνθήκες ροής.

Η μελέτη της προσρόφησης των μετάλλων Pb, Cd, Zn και Cu από το **ασβεστολιθικό μάρμαρο** εντός στερεάς κλίνης υπό συνεχείς συνθήκες ροής δείχνει να «συνεργάζεται» άμεσα με όλα τα μέταλλα, επιτυγχάνοντας τη μέγιστη προσροφητική του ικανότητα από το έκλουσμα.

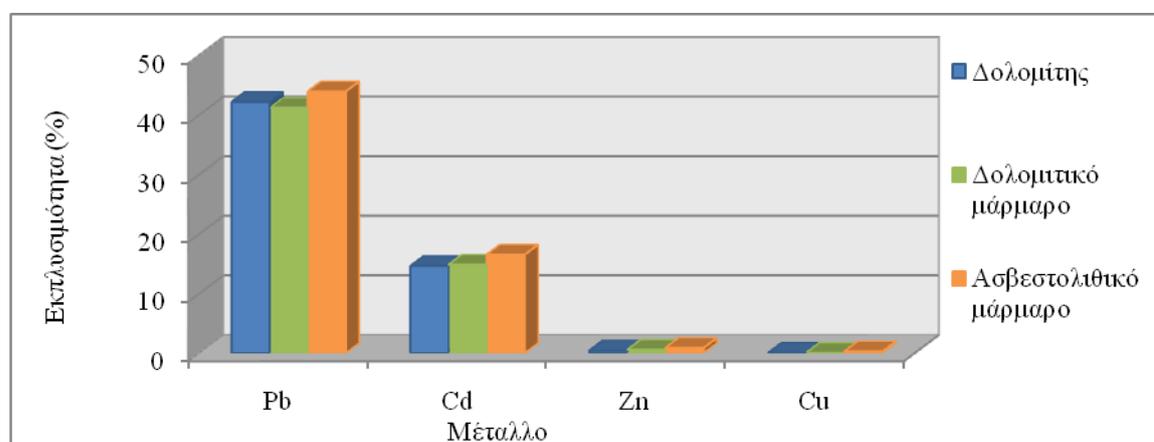


Εικόνα 8. Προσρόφηση των μετάλλων Pb, Cd, Zn και Cu από **ασβεστολιθικό μάρμαρο** εντός στερεάς κλίνης υπό συνεχείς συνθήκες ροής.

3.3.2 Εκπλυσιμότητα δολομίτη, δολομιτικού και ασβεστολιθικού μαρμάρου

Βασική παρατήρηση, σύμφωνα με τα δεδομένα της Εικόνας 9, αποτελεί το γεγονός ότι και τα τρία προσροφητικά μέσα έχουν παρόμοια συμπεριφορά σε σχέση με την εκπλυσιμότητα των μετάλλων Pb, Cd, Zn και Cu. Συγκριμένα, η σειρά είναι $Pb > Cd > Zn = Cu$. Θα μπορούσε, ωστόσο, να παρατηρηθεί μια μικρή αύξηση της εκπλυσιμότητας στην περίπτωση του ασβεστολιθικού μαρμάρου για όλα τα μέταλλα, ενώ ο δολομίτης και το δολομιτικό μάρμαρο κυμαίνονται στα ίδια ποσοστά. Η εκπλυσιμότητα του μολύβδου και του καδμίου σε τόσο

σημαντικά ποσοστά οδηγεί στο συμπέρασμα ότι στην περίπτωση αυτών των μετάλλων η απομείωσή τους στην περίπτωση της συνεχούς ροής μέσα από στερεά κλίνη οφείλεται σε μεγάλο βαθμό στο φαινόμενο της φυσικής ρόφησης και λιγότερο στην κατακρήμνιση και την προσρόφηση μέσω ανταλλαγής μεταλλοκατιόντων με ιόντα Ca και Mg στην επιφάνεια του προσροφητικού μέσου.



Εικόνα 9. Εκπλυσιμότητα (%) των μετάλλων Pb, Cd, Zn και Cu από δολομίτη, δολομιτικό και ασβεστολιθικό μάρμαρο που έχουν υποστεί προσρόφηση εντός στερεάς κλίνης υπό συνεχείς συνθήκες ροής.

4 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Στην παρούσα εργασία, μελετώνται ο δολομίτης και το δολομιτικό μάρμαρο ως φθηνά και αποτελεσματικά ανόργανα προσροφητικά μέσα σε συνάρτηση με την κοκκομετρική τους κατανομή και τις συνθήκες ροής υγρών αποβλήτων βεβαρυμένων με ιόντα βαρέων και τοξικών μεταλλοκατιόντων (Pb, Cd, Zn και Cu).

- Στην περίπτωση της προσρόφησης των ιόντων από μονομεταλλικά διαλύματα σε *σταθερές συνθήκες υπό ανάδευση* από **δολομίτη** διαπιστώνεται ότι όλα τα μέταλλα απομακρύνονται σε ποσοστά άνω του 95% και κατά σειρά $Cu > Cd > Zn > Pb$. Εξάιρεση αποτελεί ο χαλκός για τον οποίο μόνο για το κοκκομετρικό κλάσμα 1000-4000 μm εμφανίζει αρκετά μικρότερο ποσοστό σε σχέση με τα άλλα κλάσματα.

- Αντίθετα, η προσρόφηση των μετάλλων από πολυμεταλλικά διαλύματα σε σταθερές συνθήκες φανερώνει διαφορετική συμπεριφορά με γενική σειρά κατακράτησης $Cu > Pb > Zn > Cd$. Ωστόσο, κοινό χαρακτηριστικό και των τεσσάρων μεταλλικών ιόντων αποτελεί το γεγονός ότι το ενώ η προσρόφηση των τριών πιο λεπτόκοκκων κλασμάτων κυμαίνεται σε παραπλήσια, γενικά, επίπεδα, η κοκκομετρία 1000-4000 μm παρουσιάζει μια σημαντική μείωση της προσροφητικής ικανότητας του δολομίτη.

- Αντίστοιχα είναι και τα αποτελέσματα για το **δολομιτικό μάρμαρο** όπου η κατακράτηση γίνεται κατά τη σειρά $Pb > Cu > Cd > Zn$.

- Στην περίπτωση της μελέτης του δολομίτη και του δολομιτικού μαρμάρου σε *συνεχείς συνθήκες ροής* τα αποτελέσματα συγκράτησης είναι πολύ ικανοποιητικά (95-98%) για όλα τα μέταλλα.

- Από τη μελέτη της εκπλυσιμότητας των προσροφητικών μέσων που προέρχονται από σταθερές και συνεχείς συνθήκες ροής προκύπτει ότι στην κλίνη είναι μεγαλύτερη και ακολουθείται η σειρά $Pb > Cd > Zn = Cu$. Το γεγονός αυτό οδηγεί στην συμπέρασμα ότι κατά την δίοδο σε στερεά κλίνη αλλάζει ο μηχανισμός κατακράτησης καθώς αλλάζουν και οι επιφάνειες και οι χρόνοι επαφής. Σημαντικό δε παράγοντα αποτελεί και το πορώδες του υλικού. Γενικότερα θα ήταν δυνατόν να δηλωθεί ότι, για τα κατιόντα Zn και του Cu ως μηχανισμός κατακράτησης προτείνεται η προσρόφηση μέσω ανταλλαγής ιόντων,

επιφανειακής συμπλοκοποίησης και κατακρήμνισης ενώ για τον Pb και το Cd πέραν της προσρόφησης με επιφανειακή κατακρήμνιση λαμβάνει χώρα φυσική προσρόφηση.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

Erol Pehlivan, Ali Mujdat Ozkan, Salih Dinc, Serife Parlayici (2009), Adsorption of Cu^{2+} and Pb^{2+} ion on dolomite powder, *Journal of Hazardous Materials*, 167, 2009, 1044-1049.

John Waren (2000), Dolomite: occurrence, evolution and economically important associations, *Earth-Science Reviews*, 52, 2000, 1-81.

Sevgi Kocaoba (2007), Comparison of Amberlite IR 120 and dolomite's performances for removal of heavy metals, *Journal of Hazardous Materials*, 147, 2007, 488-496.

Ανανίας Ε. Τσιραμπίδης (2005), «Ο ορυκτός πλούτος της Ελλάδας», Εκδόσεις Γιαχούδη, Θεσσαλονίκη, 2005, σελ. 70-86.

G. M. Walker (2004), G. Connor, S. J. Allen (2004), Copper (II) removal onto dolomitic sorbents, *Chemical Engineering Research and Design*, 82(A8), 2004, 961-966.

Fenglian Fu (2011), Qi Wang, Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review, *Journal of Environmental Management*, 92, 2011, 407-418.

D. Božić, V. Stanković, M. Gorgievski, G. Bogdanović, R. Kovačević (2009), Adsorption of heavy metal ions by sawdust of deciduous trees, *Journal of Hazardous Materials*, 171, 2009, 684-692.

Shaban E. Ghazy, Abdullah H.M. Gad (2010), Lead separation by sorption onto powdered marble waste, *Arabian Journal of Chemistry*, 2010, 1-10.

S. E. Ghazy, A. H. Gad (2008), Separation of Zn(II) by sorption onto powdered marble wastes, *Indian Journal of Chemical Technology*, Vol. 15, 2008, 433-442.

A. García-Sánchez, E. Álvarez-Ayuso (2002), Sorption of Zn, Cd and Cr on calcite. Application to purification of industrial wastewaters, *Minerals Engineering*, 15, 2002, 539-547.

A. Godelitsas, M. Kokkoris, P. Misaelides (2007), Investigation of the interaction of Greek dolomitic marble with metal aqueous solutions using Rutherford backscattering and X-ray photoelectron spectroscopy, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 272, 2007, 339-344.

Yahya S. Al-Degs, Musa I. El-Barghouthi, Ayman A. Issa, Majeda A. Khraisheh, Gavin M. Walker (2006), Sorption of Zn(II), Pb(II), and Co(II) using natural sorbents: Equilibrium and kinetic studies, *Water Research*, 40, 2006, 2645 - 2658.

G. M. Walker, G. Connor, S. J. Allen (2004), Copper (II) removal onto dolomitic sorbents, *Chemical Engineering Research and Design*, 82(A8), 2004, 961-966.

Yousef Salameh, Mohammad Ahmad, Steven Allen, Gavin Walker, Ahmad Albadarin, Nassir Al-Lagtah (2010), Kinetic and Thermodynamic Investigations on Arsenic Adsorption onto Dolomitic Sorbents, *Chemical Engineering Transactions*, Volume 21, 2010, 793-798.

M.B. Mc Bride (1980), Chemisorption of Cd^{2+} on calcite surfaces soil, *Science Society of America Journal*, 44, 1980, 26-28.

ΥΑΛΟΘΡΑΥΣΜΑ: Ενεργό ή αδρανές παραπροϊόν;

Χ.-Α. Δρόσου, Ε. Ανοικτομάτη, Α. Μουτσάτσου

*Εργαστήριο Ανόργανης και Αναλυτικής Χημείας, Σχολή Χημικών Μηχανικών ΕΜΠ, Ηρώων
Πολυτεχνείου 9, 157 73 Ζωγράφου Αθήνα*

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Το γυαλί αποτελεί ένα από τα βασικά υλικά ανακύκλωσης όμως η ποσότητα του υαλοθραύσματος ανέρχεται διεθνώς σε αρκετές χιλιάδες τόνους ετησίως και καθίσταται επιτακτική η χρησιμοποίηση του και σε παραγωγικές διαδικασίες. Θα πρέπει λοιπόν να ληφθεί υπόψη η φθορά την οποία έχει υποστεί κατά τη χρήση του ώστε ανακυκλούμενο ή χρησιμοποιούμενο και σε άλλα υλικά να εξασφαλίζει την απαιτούμενη επιφάνεια αντίδρασης. Η παρούσα εργασία διεξήχθη με σκοπό την μελέτη της επιφανειακής φθοράς του γυαλιού σε όξινες, αλκαλικές και ουδέτερες συνθήκες σε δείγματα προερχόμενα από α) τη γραμμή παραγωγής, β) τον εξωτερικό χώρο αποθήκευσης επί αρκετό χρόνο και γ) τις εγκαταστάσεις συλλογής για ανακύκλωση γυαλιού.

Λέξεις κλειδιά: υαλόθραυσμα, ανακυκλωμένο γυαλί, γυάλινες επιφάνειες, γήρανση, φθορά

GLASS CULLET: An effective or an inert by-product?

C.-A. Drosou, E. Aniktomati, A.K. Moutsatsou

*Laboratory of Inorganic and Analytical Chemistry, School of Chemical Engineers NTUA, 9
IronPolytechniou str. 157 73 Athens*

ABSTRACT

Glass is a 100% recyclable material. Nevertheless, since several thousand tons of glass cullet are recovered annually, it is imperative for it to be utilized in other sectors and not only for glass production. In order to achieve this it is required to first consider the degree of deterioration of the glass during its use so that it can be determined whether it can satisfy the required reaction surface, when used as recycled glass or in other materials. Purpose of the present study was to examine the deterioration of glass surfaces, when exposed in acidic, alkaline and neutral conditions, in samples collected from three different environments, namely, a) directly from the production line, b) from outdoors storage facilities and c) from recycling facilities.

Key words: glass cullet, recycled glass, glass surfaces, weathering, degradation

1. Εισαγωγή

Τις τελευταίες δεκαετίες, η επιτακτική ανάγκη, για αποτελεσματική προστασία του περιβάλλοντος καθώς και η ορθολογική χρήση αποθεμάτων καυσίμων και ορυκτών οδήγησε τις αναπτυσσόμενες χώρες στη διερεύνηση της ανακύκλωσης πολλών προϊόντων, όπως μετάλλων, χαρτιού, γυαλιού και πλαστικού. (Papadopoulos et al,2003) Σε σύγκριση με τα υπόλοιπα υλικά, το γυαλί μπορεί πλήρως να ανακυκλωθεί, εύκολα και για απεριόριστο αριθμό επανατήξεων

Οι πρώτες ύλες παραγωγής υαλόμαζας μπορούν να αντικατασταθούν μέχρι και 100% από ανακυκλούμενο υαλόθραυσμα αρκεί να διατίθεται στους παραγωγούς, χωρίς ξένες προσμίξεις οι οποίες δρουν αρνητικά τόσο ως προς το προϊόν όσο και ως προς τη θερμική κατεργασία. Ο σίδηρος και ο μόλυβδος προσβάλλουν τα πυρίμαχα του κλιβάνου, ενώ πέτρες και κεραμικές προσμίξεις δεν τήκονται με αποτέλεσμα να καταλήγουν ως εγκλείσματα στο προϊόν. Επίσης, οργανικές ουσίες, όπως το χαρτί και το πλαστικό επηρεάζουν ανεξέλεγκτα τις οξειδοαναγωγικές συνθήκες της εψήσεως. Τέλος, η πέρα από ορισμένα όρια συνύπαρξη υαλοθραυσμάτων διαφορετικού χρώματος, δημιουργεί προβλήματα στο χρωματισμό του γυαλιού. (Lubish 1981, Papadopoulos et al,2003)

Για τους λόγους αυτούς, οι υαλουργίες θέτουν ορισμένες προδιαγραφές αναφορικά με το υαλόθραυσμα, που χρησιμοποιούν. Χαρακτηριστικές είναι οι προδιαγραφές, που θέτουν σήμερα οι υαλουργίες παραγωγής φιαλών στην Ολλανδία και στη Γερμανία και οι οποίες είναι κατά πολύ αυστηρότερες εκείνων, που ίσχυαν την προηγούμενη δεκαετία. (Dalmijn et al,1995)

Πίνακας 1. Προδιαγραφές ποιότητας υαλοθραύσματος σε Γερμανία και Ολλανδία. (Dalmijn et al,1995)

ΠΡΟΣΜΙΞΕΙΣ	ΓΕΡΜΑΝΙΑ (g/t)	ΟΛΛΑΝΔΙΑ (g/t)
Σίδηρος, χάλυβας	5	5
Μόλυβδος	1	30
Αλουμίνιο	5	-
Άλλα μέταλλα	-	7
Κεραμικά, πέτρες	25	30
Πλαστικά	-	100
Χαρτί, φελλός, ξύλα	-	1000

Οι συνήθεις πηγές υαλοθραύσματος συνίστανται στα δίκτυα ανακύκλωσης των καταναλωτών στις πόλεις, καθώς και τα αστικά απορρίμματα αυτά καθ' αυτά, όταν υφίστανται κατάλληλες διεργασίες διαχωρισμού των αξιοποιήσιμων υλικών. Το γεγονός ότι σημαντικό κλάσμα του ανακυκλωμένου γυαλιού δεν πληροί τις προδιαγραφές καθαρότητας των υαλουργιών και το ότι σε πολλές περιπτώσεις οι διατιθέμενες ποσότητες υαλοθραύσματος υπερβαίνουν τη ζήτηση, οδήγησε στη διερεύνηση του κατά πόσο είναι εφικτή η αξιοποίηση του απορριπτόμενου γυαλιού σε νέα εναλλακτικά προϊόντα. (Παπαδόπουλος 2002)

Παραδείγματα τέτοιων προϊόντων είναι η λεγόμενη «υαλάσφαλτος» (glassphalt) η οποία χρησιμοποιείται για την κατασκευή πεζοδρομίων (Bedford,1994) και η χρήση λεπτοαλεσμένου υαλοθραύσματος ως ρευστοποιητή στην κατασκευή πλίνθων καθώς επίσης και σε άλλα δομικά υλικά. Οι οικοδομές μπορούν, όμως να απορροφήσουν υαλόθραυσμα και σε άλλες εφαρμογές. Το αλεσμένο γυαλί μειώνει το πορώδες και συνεπώς, αυξάνει την αντοχή των κεράμων, δίνει χρώμα σε πλακίδια και μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε συνδυασμό με υλικά κατεδαφίσεων σε αφρώδη μονωτικά μπλοκ (Karamberi et al,2005, Karamberi et al,2006).

Θα πρέπει λοιπόν, να ληφθεί υπόψη η φθορά την οποία έχει υποστεί κατά τη χρήση του ώστε ανακυκλούμενο ή χρησιμοποιούμενο και σε άλλα υλικά να εξασφαλίζει την απαιτούμενη επιφάνεια αντίδρασης.

2. Πειραματικό μέρος

2.1 Χαρακτηρισμός πρώτων υλών

Για το σκοπό της παρούσας μελέτης χρησιμοποιήθηκαν τρεις τύποι δειγμάτων γυαλιού: α) από τη γραμμή παραγωγής της υαλουργίας (NW), β) από τον εξωτερικό χώρο αποθήκευσης της υαλουργίας επί αρκετό χρόνο (OW) και γ) από τις εγκαταστάσεις συλλογής για ανακύκλωση γυαλιού (RW). Τα δείγματα κατατάσσονται στα γυαλιά νατρίου – ασβεστίου το οποίο χρησιμοποιείται για την κατασκευή φύλλων και δοχείων, για την αποθήκευση διαφόρων υλικών. Συνήθως σε αυτή την κατηγορία η περιεκτικότητα κατά βάρος του SiO₂ ποικίλλει από 50 % έως 85 %, του Na₂O ποικίλλει από 15 % έως 35 % και του CaO από 0 % έως 20 %.

Η κατά βάρος σύσταση των δειγμάτων που χρησιμοποιήθηκαν παρουσιάζεται στον παρακάτω πίνακα.

Πίνακας 2. % κ.β. χημική σύσταση των δειγμάτων γυαλιού

Τύπος Γυαλιού	Συστατικό								
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	K ₂ O	MgO	CaO	P ₂ O ₄	Na ₂ O	SO ₃	Fe ₂ O ₃
Si-Na-Ca	72,2	1,0	0,2	3,6	7,1	-	14,8	0,5	0,1

Τα δείγματα των γυαλιών μελετήθηκαν σε δύο μορφές: α) σε σκόνη και β) σε κομμάτια. Ο κάθε τύπος δειγματος λειοτριβήθηκε για 10 λεπτά και προσδιορίστηκε η κοκκομετρική του κατανομή. Στον πίνακα 3 παρουσιάζεται η κοκκομετρική κατανομή των δειγμάτων. Παρατηρείται ότι το δείγμα RW είναι πιο λεπτόκοκκο από τα δείγματα NW και OW. Με βάση την κοκκομετρία υπολογίστηκε και η ειδική επιφάνεια του υλικού NW: 0,0593 m²/g, OW:0,0805 m²/g , RW: 0,1142 m²/g.

Πίνακας 3. Κοκκομετρική κατανομή των δειγμάτων γυαλιού

Δείγμα	<200μm	<90μm	<45μm	<30μm	<10μm
NW (%)	45,41	40,90	22,33	14,99	4,87
OW (%)	68,00	53,76	33,09	23,08	7,8
RW (%)	69,50	63,90	43,52	32,44	13,22

2.2 Δοκιμές γήρανσης και μετρήσεις

Για την μελέτη της συμπεριφοράς των δειγμάτων γυαλιού και τον προσδιορισμό της έκτασης της φθοράς τους και οι δύο μορφές δειγμάτων εκτέθηκαν σε όξινα (HCl, HNO₃, H₂SO₄) και αλκαλικά (Na₂CO₃, NaOH) διαλύματα συγκέντρωσης 1M καθώς και σε υπερκαθαρό και απιονισμένο νερό. Τα δείγματα με την μορφή σκόνης εκτέθηκαν για 1h υπό ανάδευση και θέρμανση στους 60°C στα προαναφερθέντα διαλύματα ενώ, τα δείγματα σε κομμάτια εκτέθηκαν στα παραπάνω διαλύματα για 7 και 15 μέρες στους 60°C και στους -20°C.

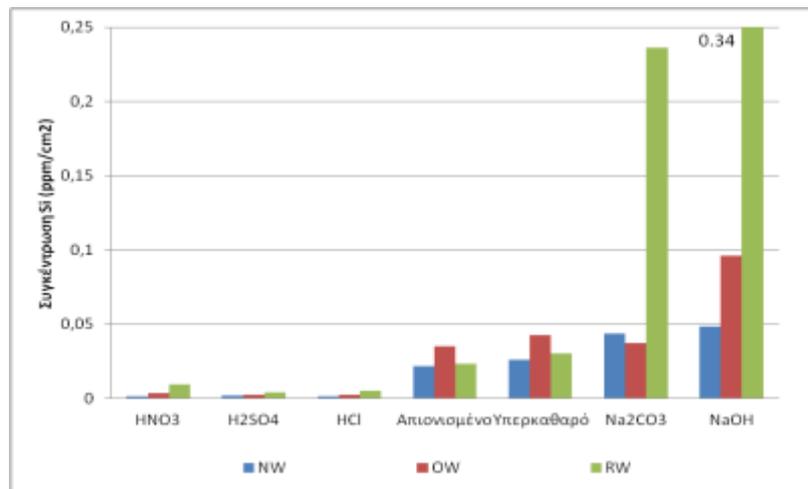
Στην συνέχεια στα διαλύματα που προέκυψαν μετρήθηκαν οι συγκεντρώσεις του πυριτίου και του ασβεστίου, ως τα κύρια δομικά συστατικά των δειγμάτων, με την μέθοδο της Φασματομετρίας Ατομικής Απορρόφησης (AAS). Τα δείγματα των σκονών μελετήθηκαν και με την βοήθεια Φασματομέτρου Υπερύθρου με Μετασχηματισμό Fourier (FT-IR) ώστε να ελεγχθούν τυχόν χημικές μεταβολές του γυαλιού κατά την επεξεργασία και διεξήχθησαν μετρήσεις για τον προσδιορισμό του ζ-δυναμικού της επιφάνειας. Όσον αφορά τα δείγματα σε κομμάτια αυτά παρατηρήθηκαν σε Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης (SEM) ώστε να παρατηρηθεί το εύρος της φθοράς.

3. Συζήτηση αποτελεσμάτων

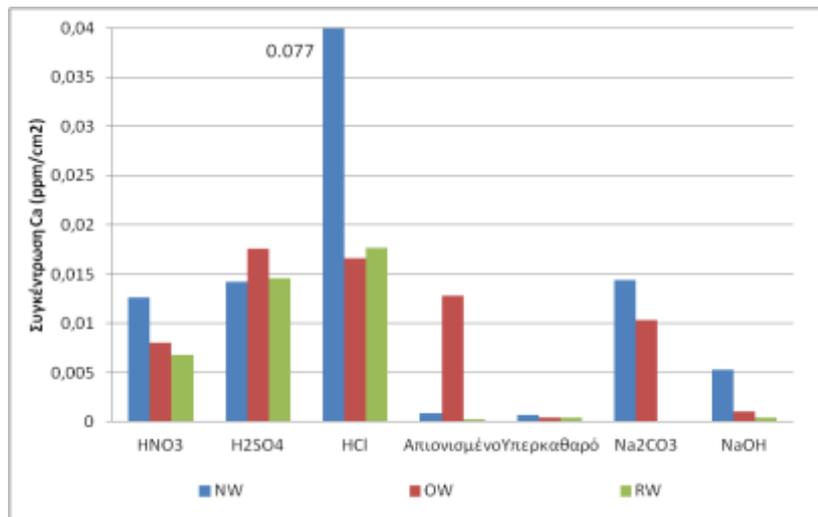
3.1 Λειοτριβιμένο γυαλί

Στους παρακάτω πίνακες παρατίθενται οι συγκεντρώσεις πυριτίου και ασβεστίου ανά μονάδα επιφάνειας. Σκοπός είναι η μελέτη της κινητικής της διάβρωσης καθώς και του μηχανισμού φθοράς του γυαλιού.

Όσον αφορά το πυρίτιο (Διάγραμμα 1) παρατηρείται εντονότερη διαλύτωση του στα αλκαλικά διαλύματα, μικρότερης έκτασης διαλύτωση παρατηρείται στο απιονισμένο και στο υπερκαθαρό νερό ενώ στα διαλύματα των οξέων η διαλύτωση είναι ελάχιστη. Συγκρινόμενα τα δείγματα μεταξύ τους διακριτά αυξημένες τιμές έχουν τα δείγματα RW σε όλα τα διαλύματα εκτός από το απιονισμένο και το υπερκαθαρό νερό. Αντιθέτως τα δείγματα NW παρουσιάζουν τις μικρότερες τιμές διαλύτωσης πυριτίου σε όλα τα διαλύματα.



Διάγραμμα 1. Συγκεντρώσεις πυριτίου ανά επιφάνεια για τα τρία είδη δειγμάτων



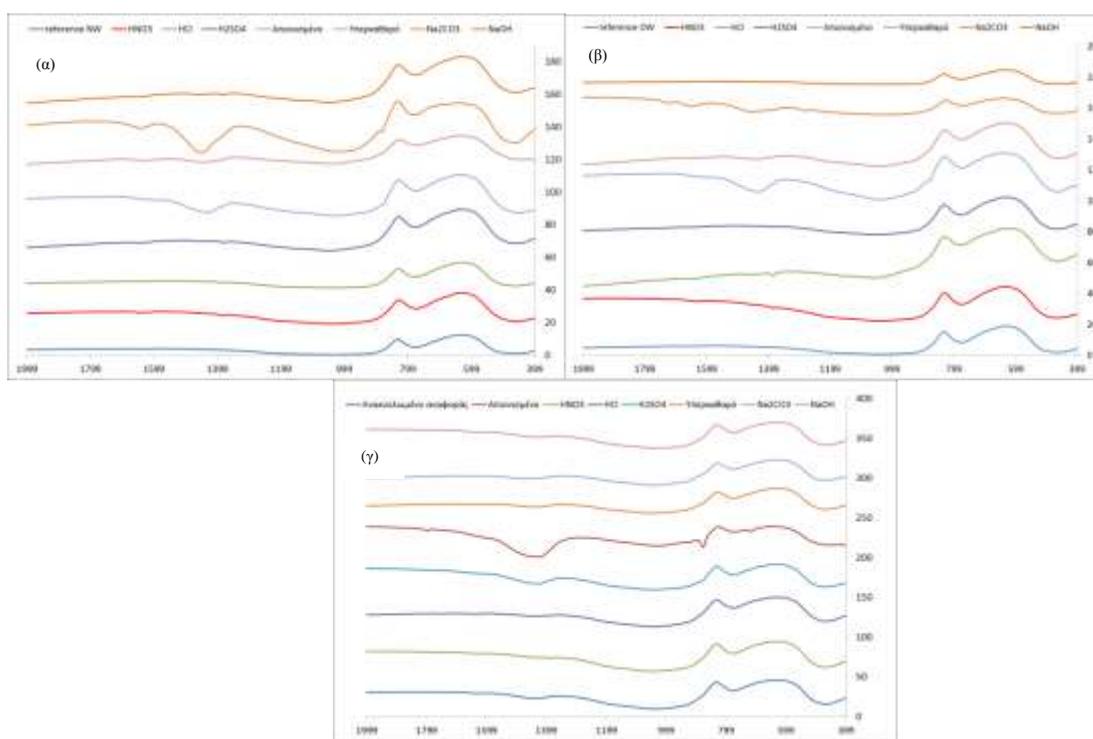
Διάγραμμα 2. Συγκεντρώσεις ασβεστίου ανά επιφάνεια για τα τρία είδη δειγμάτων

Η διαλύτωση του ασβεστίου (Διάγραμμα 2) παρουσιάζει διαφορετική συμπεριφορά όπως φαίνεται στο διάγραμμα 2. Στα όξινα διαλύματα και συγκεκριμένα στο HCl παρουσιάζονται οι μεγαλύτερες τιμές ασβεστίου ανά επιφάνεια ενώ για τα βασικά και ουδέτερα διαλύματα παρατηρείται μία μείωση του φαινομένου. Αντίθετα με το πυρίτιο, οι μεγαλύτερες τιμές παρουσιάζονται στα δείγματα NW και στο OW ενώ για το RW και για τα βασικά διαλύματα και το απιονισμένο και υπερκαθαρό νερό η διαλύτωση είναι αμελητέα.

Ακολούθησε ο έλεγχος με Υπέρυθη Φασματοσκοπία με μετασχηματισμό Fourier. Σκοπός των μετρήσεων FTIR ήταν η παρακολούθηση των χημικών μεταβολών που λαμβάνουν χώρα στο γυαλί κατά την έκθεση τους στα προαναφερθέντα διαλύματα με ταυτόχρονα θέρμανση. Η παραπάνω θεωρία επιβεβαιώνεται από τις αναλύσεις με FT-IR και με την μέτρηση του ζ-δυναμικού της επιφάνειες των κόκκων της κόνεως. Στα αποτελέσματα του FT-IR παρατηρούνται μειώσεις των εντάσεων και διεύρυνση των κορυφών στους κύριους κυματαριθμούς του πυριτικού δικτύου. Τα παρακάτω διάγραμμα δείχνουν τα φάσματα των κόνεων των τριών τύπων γυαλιού που προέκυψαν έπειτα από την έκθεση τους στα διαλύματα.

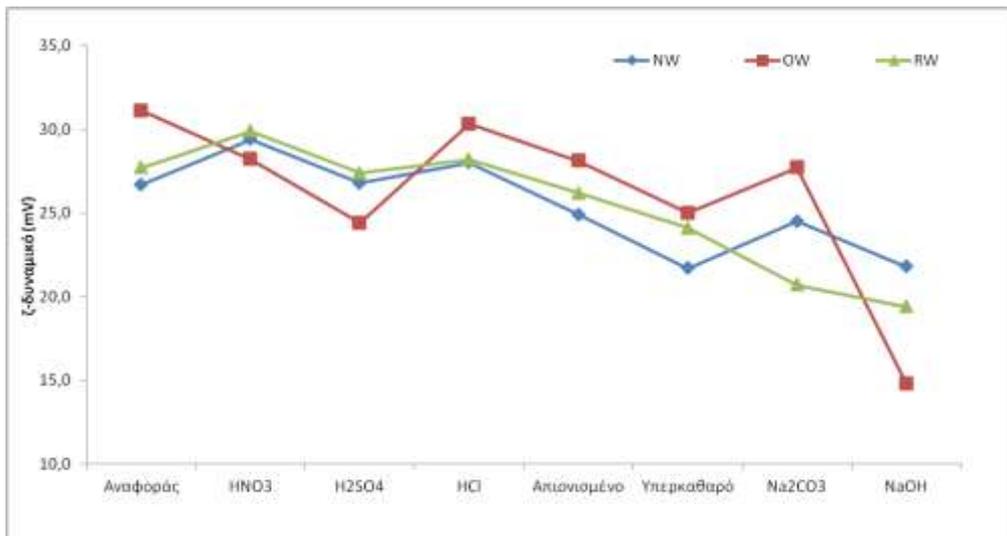
Στα φάσματα των τριών δειγμάτων αναφοράς παρατηρούνται δύο κύριες συχνότητες στα 420 cm^{-1} , στα 730 cm^{-1} οι οποίες σχετίζονται με το κύριο πυριτικό δίκτυο. Επίσης παρατηρούνται πολλές συχνότητες κάτω από τα 400 cm^{-1} οι οποίες αντιστοιχούν στους τροποποιητές που περιέχουν τα δείγματα. Τέλος η κορυφή στα $\sim 1430\text{ cm}^{-1}$ που εμφανίζεται μόνο στα δείγματα που έχουν επεξεργαστεί με Na_2CO_3 και με απιονισμένο νερό αποδίδεται στον διπλό δεσμό $\text{C}=\text{O}$.

Όσον αφορά τα δείγματα NW και OW αλλαγές εμφανίζονται στα αλκαλικά και ουδέτερα διαλύματα και δείχνουν μεγαλύτερη επίδραση στα δείγματα που εκτέθηκαν στα αλκαλικά διαλύματα. Στο δείγμα RW οι διαφορές δεν είναι τόσο σημαντικές σε σχέση με το δείγμα αναφοράς εκτός από το φάσμα του δείγματος με το απιονισμένο νερό. Σε όλα τα δείγματα τα όξινα διαλύματα δεν επηρεάζουν σημαντικά τους κυματαριθμούς του πυριτικού δικτύου.



Διάγραμμα 3. Φάσματα FTIR κόνεων των δειγμάτων (α) NW, (β) OW και (γ) RW μετά την έκθεση τους στα διαλύματα

Το ζ-δυναμικό είναι μία μεταβλητή κλειδί όσον αφορά τις διεπιφανειακές ηλεκτροκινητικές ιδιότητες των υλικών σε μία πληθώρα φυσικών φαινομένων συμπεριλαμβανομένου και της διάβρωσης. Στο Διαγραμμα 4 παρατηρούνται οι τιμές που παίρνει το δυναμικό της επιφάνειας των γυάλινων κόκκων μετά την έκθεση του σε όξινα, ουδέτερα κι αλκαλικά διαλύματα.



Διάγραμμα 4. Τιμές ζ-δυναμικού των δειγμάτων ανά διάλυμα και των δειγμάτων αναφοράς

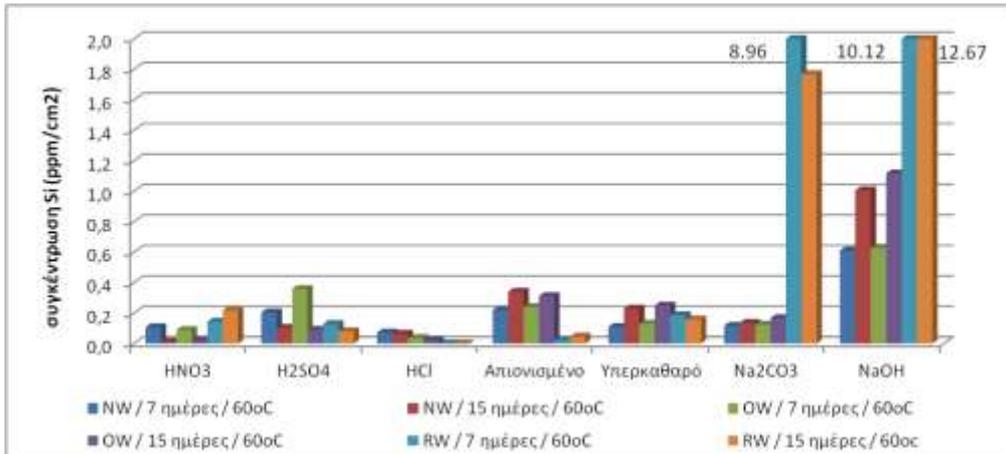
Τα δείγματα αναφοράς χαρακτηρίζονται από υψηλότερες τιμές δυναμικού καθώς και τα δείγματα που έχουν εκτεθεί σε όξινα διαλύματα ενώ, τα δείγματα που έχουν εκτεθεί σε ουδέτερες και κυρίως αλκαλικές συνθήκες δείχνουν έντονες μεταβολές των τιμών του ζ-δυναμικού οι οποίες τείνουν προς τα 0mV. Τιμές μεγαλύτερες των $\pm 30\text{mV}$ δείχνουν πιο σταθερά συστήματα ενώ όσο μικραίνει το δυναμικό και τείνει προς το μηδέν τα συστήματα γίνονται όλο και πιο ασταθή. Σε βασικές συνθήκες τα δείγματα OW και RW φαίνεται ότι επηρεάζονται περισσότερο παρ' όλο που ξεκινούν από πιο σταθερές καταστάσεις σε σχέση με το δείγμα NW το οποίο παρουσιάζει την ίδια συμπεριφορά αλλά σε μικρότερη έκταση.

Η μεταβολή της τιμής του ζ-δυναμικού δείχνει την μεταβολή στην επιφάνεια των κόκκων και μπορεί να οφείλεται είτε στην αλλαγή το φορτίου της επιφάνειας είτε στην προσρόφηση ιόντων στις γυάλινες επιφάνειες. Οι ήδη φορτισμένες επιφάνειες προσελκύουν αντίθετα φορτισμένα ιόντα και έτσι τα μικρά ιόντα (π.χ. Na^+ , K^+) αντικαθίστανται με μεγαλύτερα. (Elankeswaran et al, 2009, Tartakovsky et al, 2003). Όλα τα πυριτικά υλικά έχουν αρνητικό ζ-δυναμικό το οποίο αλλάζει με την προσρόφηση ιόντων και μειώνεται κατά απόλυτη τιμή με την μείωση του της συγκέντρωσης σε πυρίτιο στην επιφάνεια γεγονός το οποίο φαίνεται και από τις τιμές ζ-δυναμικού για τα δείγματα που εκτέθηκαν σε ουδέτερα και βασικά διαλύματα που εμφανίζουν και την μεγαλύτερη διαλύτωση πυριτίου.(Castellote et al,2006) Οι τιμές του ζ-δυναμικού για το HCl παρουσιάζουν αύξηση λόγω της προσρόφησης ιόντων Cl^- τα οποία φορτίζουν αρνητικά την επιφάνεια.

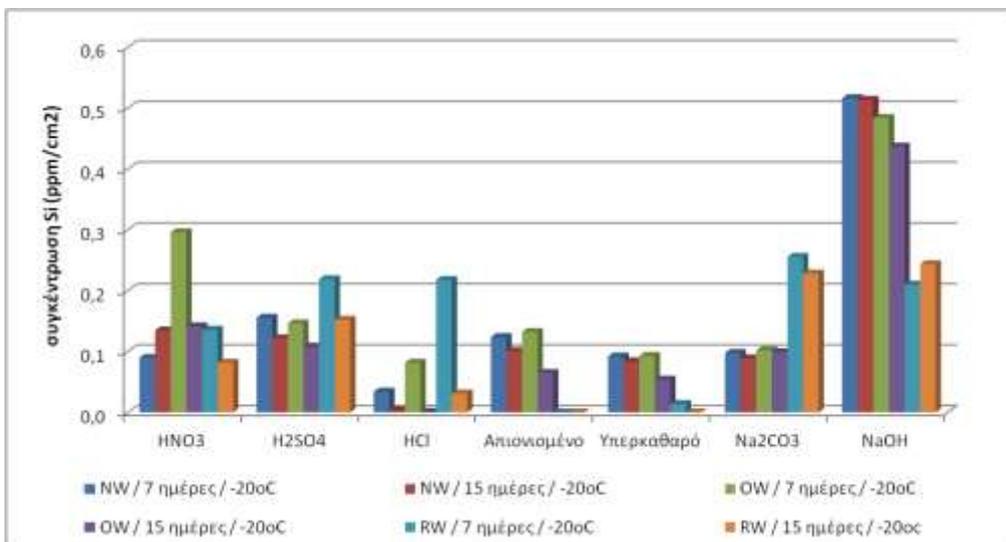
3.2 Γυάλινα κομμάτια

Στο διάγραμμα 5 παρατηρείται ότι τη 15^η ημέρα στα όξινα διαλύματα εμφανίζεται μειωμένη συγκέντρωση Si ανά επιφάνεια ενώ στα βασικά διαλύματα και στο απιονισμένο και υπερκαθαρό νερό αυξάνεται η συγκέντρωση. Μεγαλύτερη συγκέντρωση πυριτίου εμφανίζει το NaOH στις 15 ημέρες για το δείγμα RW, ενώ μικρότερη συγκέντρωση εμφανίζει το HCl στις 15 ημέρες το ίδιο δείγμα.

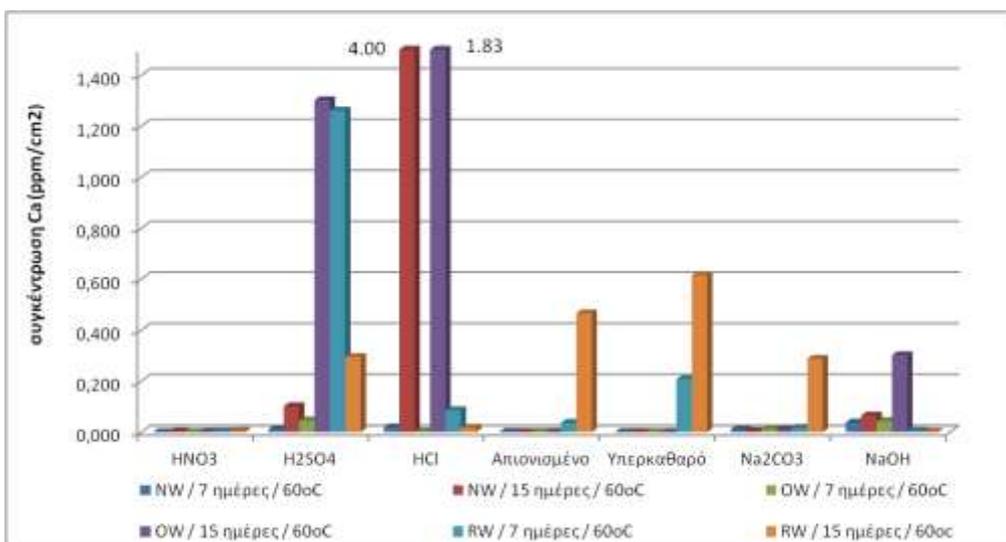
Για τα δείγματα γυαλιού που εκτέθηκαν στα διαλύματα φθοράς αλλά στους -20°C (Διάγραμμα 6) παρατηρείται μία αναστολή του φαινομένου της διαλύτωσης του πυριτίου αφού οι μέγιστες τιμές διαλύτωσης ανά επιφάνεια είναι 10 φορές μικρότερες από αυτές σε θερμοκρασία 60°C . Πιο συγκεκριμένα τη 15^η ημέρα όλα τα διαλύματα, εκτός από το HNO_3 για το δείγμα NW εμφανίζουν μειωμένη συγκέντρωση Si. Μεγαλύτερη συγκέντρωση εμφανίζει το δείγμα NW σε περιβάλλον NaOH στις 7 ημέρες έκθεσης, ενώ μικρότερες συγκεντρώσεις εμφανίζει το δείγμα RW σε ουδέτερο περιβάλλον για 15 ημέρες.



Διάγραμμα 5. Συγκεντρώσεις πυριτίου ανά επιφάνεια για τα τρία είδη δειγμάτων εκτεθημένα στα διαλύματα στους 60°C

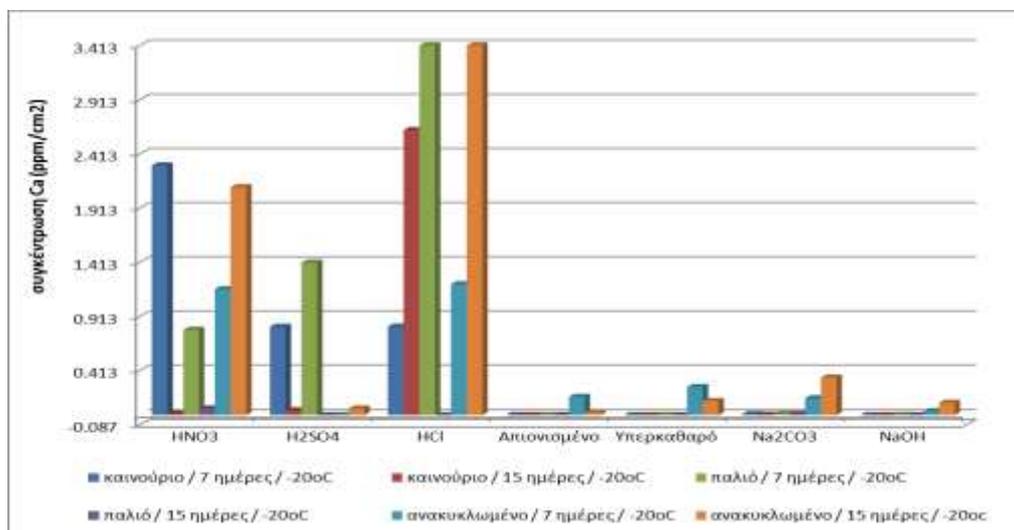


Διάγραμμα 6. Συγκεντρώσεις πυριτίου ανά επιφάνεια για τα τρία είδη δειγμάτων εκτεθημένα στα διαλύματα στους -20°C



Διάγραμμα 7. Συγκεντρώσεις ασβεστίου ανά επιφάνεια για τα τρία είδη δειγμάτων εκτεθημένα στα διαλύματα στους 60°C

Όσον αφορά την διαλύτωση του ασβεστίου στο διάγραμμα 7 παρατηρείται ότι τη 15^η ημέρα όλα τα διαλύματα εμφανίζουν αυξημένη συγκέντρωση Ca ανά επιφάνεια εκτός από το δείγμα RW. Οι μεγαλύτερες τιμές εμφανίζονται στο HCl και στο H₂SO₄ για τα δείγματα NW και OW ενώ σημαντική αύξηση εμφανίζει το δείγμα RW για τα ουδέτερα διαλύματα. Οι πιο μικρές συγκεντρώσεις εμφανίζονται για όλα τα δείγματα σε περιβάλλον HNO₃.



Διάγραμμα 8. Συγκεντρώσεις ασβεστίου ανά επιφάνεια για τα τρία είδη δειγμάτων εκτεθημένα στα διαλύματα στους -20°C

Ομοίως με το πυρίτιο, παρατηρείται αναστολή του φαινομένου της διαλύτωσης του ασβεστίου στους -20°C (Διάγραμμα 8), όμως σε μικρότερο βαθμό. Όλα τα γυάλινα δείγματα παρουσία ουδέτερων και βασικών διαλυμάτων δεν φάνηκε να επηρεάζονται σημαντικά ενώ, όπως αναμενόταν μεγαλύτερες τιμές εμφανίζονται στα δείγματα που εκτέθηκαν σε HCl. Την 7^η ημέρα, τα διαλύματα HNO₃ και H₂SO₄ εμφανίζουν αυξημένη συγκέντρωση ασβεστίου ανά επιφάνεια σε σχέση με τη 15^η ημέρα, ενώ το αντίθετο παρατηρείται, για τα διαλύματα HCl και NaOH.

Η φθορά των υάλινων επιφανειών σε βασικά διαλύματα ήταν αναμενόμενη δεδομένου ότι όταν ένα αλκαλικό διάλυμα «επιτίθεται» στο γυαλί η επιφάνεια του διαλύεται. Η διαδικασία αυτή συνεχίζεται καθώς συνεχώς εκτίθεται νέα επιφάνεια του γυαλιού που αυτή με την σειρά της διαλύεται. Ο τύπος αυτός της διάβρωσης συνεχίζει με σταθερό ρυθμό όσο το γυαλί εκτίθεται στο διαβρωτικό μέσο. Τα ιόντα OH⁻ σχηματίζουν δεσμούς πυριτίου – οξυγόνου που οδηγούν στην διάλυση της γυάλινης επιφάνειας. Η φθορά από τα ουδέτερα υδατικά διαλύματα οφείλεται στην υδρόλυση του γυαλιού. Η θεωρία αυτή επιτρέπει την αντίδραση των μονοσθενών κατιόντων, με τα μη γεφυρωμένα οξυγόνα, έτσι ώστε να παράγονται ιόντα υδροξυλίων, τα οποία απομακρύνονται από το γυαλί μαζί με τα αλκαλικά κατιόντα στο διάλυμα, επιτυγχάνοντας χημική δυναμική ισορροπία.

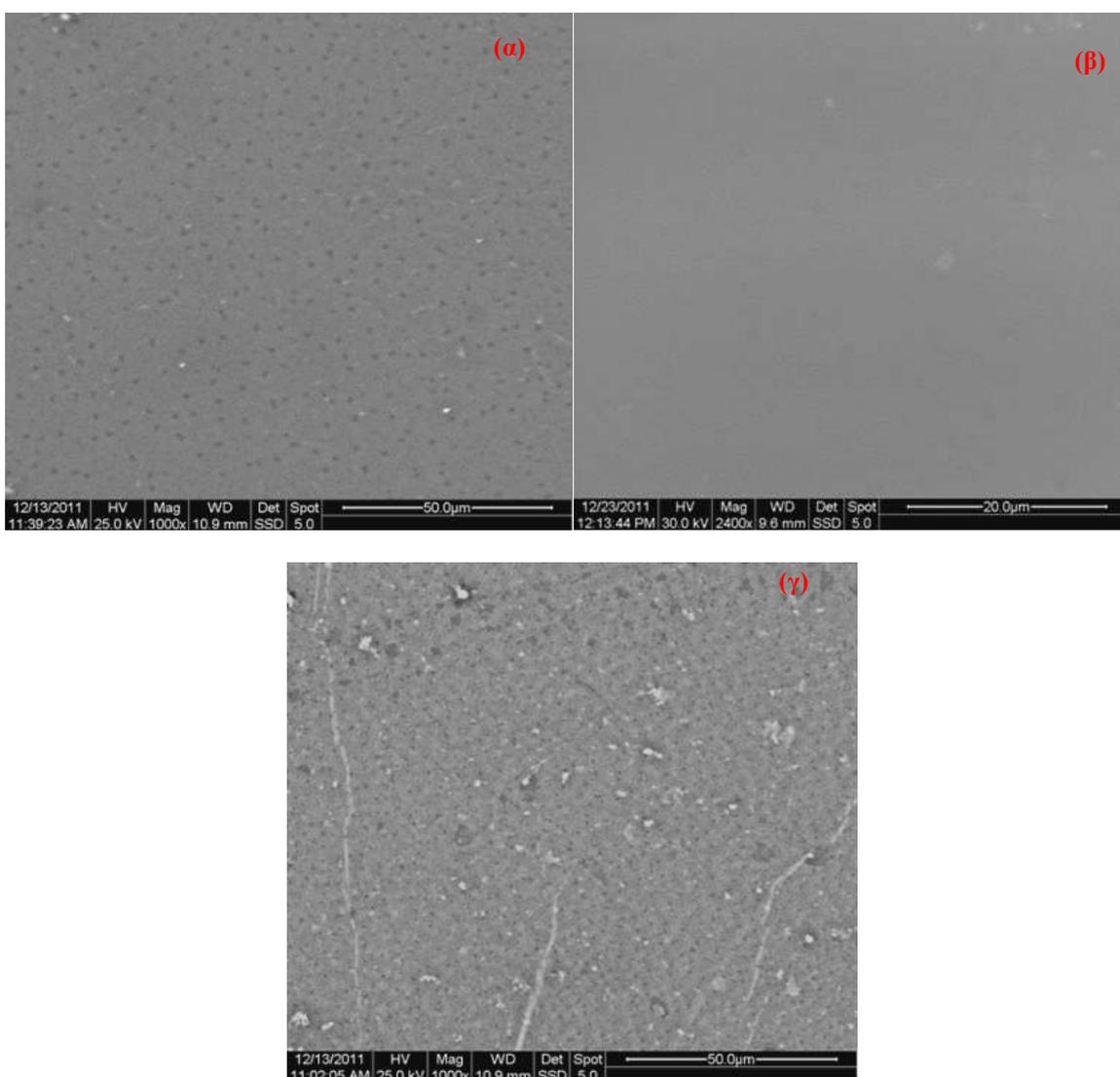
Η μειωμένη επίδραση των όξινων διαλυμάτων εξηγείται από τον σχηματισμό ενός μη-κρυσταλλικού προϊόντος, που συχνά αναφέρεται ως "στρώμα γέλης". Αυτό λειτουργεί ως προστατευτικό μέσο για την χημική επίθεση, που δέχεται η επιφάνεια και σε ορισμένες περιπτώσεις συμβάλλει στη "θεραπεία" της επιφάνειας. (White, 1986)

Συγκρινόμενα τα δείγματα μεταξύ τους παρατηρείται πολύ μεγαλύτερη διαλύτωση πυριτίου στο δείγμα RW σε σχέση με τα NW και OW γεγονός που εξηγείται και από την φύση των δειγμάτων. Το δείγμα RW έχει ήδη υποστεί κάποια μορφή διάβρωσης λόγω της έκθεσης του σε περιβαλλοντικούς παράγοντες, όπως ακτινοβολία UV και ατμοσφαιρικούς ρύπους και συνεπώς καθίσταται η επιφάνεια του πιο ευάλωτη στην διάβρωση. Τα δείγματα OW παρουσιάζουν και αυτά εντονότερη διάβρωση λόγω της αποθηκευσής του σε εξωτερικό

χώρο. Όσον αφορά στη συγκέντρωση ασβεστίου, αυτή παρουσιάζει μεγαλύτερες συγκεντρώσεις ανά επιφάνεια στα όξινα διαλύματα σε σχέση με τα βασικά.

Η συγκέντρωση του πυριτίου, των όξινων διαλυμάτων που προήλθαν από την έκθεση σε αυτά κομματιών γυαλιού, εμφανίζει μείωση κατά την παραμονή από την 7^η στη 15^η ημέρα. Και σε αυτή την περίπτωση λαμβάνει χώρα ο μηχανισμός κατά τον οποίο σχηματίζεται ένα gel που επικάθεται στην επιφάνεια του γυαλιού προστατεύοντας και επουλώνοντας τη φθορά του διαλυτωμένου γυαλιού. Αντίθετα, η συγκέντρωση ασβεστίου δείχνει να αυξάνεται κατά την παραμονή των διαλυμάτων στη θερμοκρασία 60 °C. Το φαινόμενο της διαλύτωσης του πυριτίου και του ασβεστίου αναστέλλεται σε χαμηλές θερμοκρασίες (-20°C). Το εύρος της μείωσης του πυριτίου είναι σημαντικά μεγαλύτερο από αυτό του ασβεστίου.

Η παρατήρηση των γυάλινων δειγμάτων για να διαπιστωθεί η φθορά των επιφανειών έγινε με την μέθοδο τη Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Σάρωσης. Στην Εικόνα 1 παρατίθενται ενδεικτικά εικόνες του δείγματος NW για το δείγμα αναφοράς (α), δείγμα εκτιθέμενο σε περιβάλλον HNO₃ (β) και δείγμα σε NaOH (γ) σε μεγέθυνση 1000 φορές.



Εικόνα 1. Εικόνες SEM (α) γυάλινη επιφάνεια αναφοράς δείγματος NW (β) γυάλινη επιφάνεια εκτεθειμένη σε HNO₃ για 15 ημέρες δείγματος NW (γ) γυάλινη επιφάνεια εκτεθειμένη σε NaOH για 15 ημέρες δείγματος NW

Οι αλλοιώσεις στην επιφάνεια του δείγματος στην Εικόνα 1(γ) σε σχέση με αυτή του δείγματος στην Εικόνα 1(α) είναι εμφανείς καθώς διακρίνονται ρηγματώσεις καθώς και επιφανειακές επικαθήσεις λευκού και μαύρου χρώματος. Η στοιχειακή ανάλυση με EDX έδειξε πως οι λευκές επικαθήσεις έχουν αυξημένη συγκέντρωση σε ασβέστιο και μειωμένη σε πυρίτιο ενώ οι μαύρες μειωμένη συγκέντρωση σε ασβέστιο σε σχέση με το δείγμα αναφοράς. Στην Εικόνα 1(β) δεν είναι τόσο εμφανείς οι αλλοιώσεις και φαίνεται να έχει σχηματιστεί ένα είδος ομοιόμορφης επιφάνειας όμως παρατηρούνται και εδώ οι λευκές επικαθήσεις αυξημένης συγκέντρωσης σε ασβέστιο.

Συμπερασματικά θα λέγαμε ότι η διαλύτωση του πυριτίου είναι μεγαλύτερη κατά την κατεργασία του λειοτριβιμένου γυαλιού με τα διαλύματα σε σχέση με αυτή που προέρχεται γυάλινα κομμάτια όπως άλλωστε αναμενόταν. Αυτό οφείλεται στην μεγαλύτερη επιφάνεια επαφής που δημιουργείται ανάμεσα στο γυαλί και τον παράγοντα της φθοράς. Μεγαλύτερες τιμές διαλύτωσης πυριτίου εμφανίζουν τα γυάλινα δείγματα που εκτέθηκαν σε βασικά και ουδέτερα διαλύματα.

4. Συμπεράσματα

Στην παρούσα εργασία μελετήθηκαν δείγματα γυαλιού με διαφορετική παλαιώση σε σχέση με όξινα βασικά και ουδέτερα διαλύματα με σκοπό να προσδιοριστεί ο βαθμός της φθοράς τους από αυτά ώστε στην περίπτωση ανακύκλωσης τους σε διεργασίες να προβλεφθούν τυχόν αντιδράσεις τους

Τα συμπεράσματα τα οποία εξάχθηκαν συνοψίζονται ως εξής:

- Η διαλύτωση του πυριτίου είναι μεγαλύτερη κατά την κατεργασία του λειοτριβιμένου γυαλιού με τα διαλύματα σε σχέση με αυτή που προέρχεται γυάλινα κομμάτια, επομένως σημαντικό παράγοντα αποτελεί η επιφάνεια επαφής.
- Μεγαλύτερες τιμές διαλύτωσης πυριτίου εμφανίζουν τα γυάλινα δείγματα που εκτέθηκαν σε βασικά και ουδέτερα διαλύματα
- Μεγαλύτερες τιμές διαλύτωσης ασβεστίου εμφανίζουν τα γυάλινα δείγματα που εκτέθηκαν σε HCl
- Το φαινόμενο της διαλύτωσης του πυριτίου και του ασβεστίου αναστέλλεται σε χαμηλές θερμοκρασίες
- Τα όξινα διαλύματα δείχνουν να μην επιδρούν σημαντικά στους χαρακτηριστικούς κυματαριθμούς που σχετίζονται με το κύριο πυριτικό δίκτυο
- Τα αλκαλικά διαλύματα των Na_2CO_3 και NaOH επιδρούν στις οι κορυφές των πυριτικών ομάδων καθώς και αυτές των τροποποιητών αλλοιώνονται.
- Το ζ-δυναμικό των πιο διαβρωμένων γυάλινων επιφανειών μειώνεται κατά απόλυτη τιμή και οδηγεί σε πιο ενεργοποιημένα και ασταθή συστήματα
- Τα δείγματα με πρότερη έκθεση τους σε περιβαλλοντικούς παράγοντες φθοράς (υγρασία, UV ακτινοβολία και ατμοσφαιρικούς ρύπους) δείχνουν πλέον ευάλωτα σε περαιτέρω χρήση.

Βιβλιογραφία

Papadopoulos, N.S., Moutsatsou, A.K., 2003, "Influence of coloured cullet during production of amber glass. Part 1. Obtaining the appropriate colour and physicochemcharacteristics", Glass Technology 44(3), p.121-127

Papadopoulos, N.S., Moutsatsou, A.K., 2003. "Influence of coloured cullet during the production of amber glass. Part 2. Investigation of chromophores content and blisters existence", Glass Technology, 44(3), p.128-131

Ε. Κ. Κοντού, Δ. Δ. Κοτζαμάνη, Β. Ν. Λαμπροπούλου, «Γυαλί, τεχνολογία, διάβρωση και συντήρηση», Αθήνα 1995, σελ. 19-27, 71-171

Lubish G., "Used glass is a raw material", *Glass International* No. 3, 1981, 29 – 31

Dalmijn W. L., Maltha C., Houwelingen J. A., Frisch H., "New developments in automated sorting and automated quality control systems for the glass recycling industry", *Collected papers, International Congress Switzerland*, 1995

Bedford S., "Alternative uses for cullet", *Glass*, 1994, 71(7), 256-257

Karamberi, A., Moutsatsou, A., 2006. "Vitrification of Lignite Fly Ash and Metal Slags for the Production of Glass and Glass Ceramics", *China Particuology*, 4(5), p.250-253

Karamberi, A., Moutsatsou, A., 2005. "Participation of coloured glass cullet in cementitious materials. *Cement and Concrete Composites*", 27(2), p.319-327

William B. White, "Theory of Corrosion of Glass and Ceramics", *Materials Research Laboratory and Department of Geosciences, Pennsylvania State University*

Elankeswaran Y., Nawa T., Kurumisawa K., "Zeta potential study of paste blends with slag", *Cement and Concrete Composites* 31 (2009) 72-76

Tartakovsky A., Drutis D.M., Carnali J.O., "The adsorption of cationic and amphoteric copolymers on glass surfaces: zeta potential measurements, adsorption isotherm determination and FT Raman characterization", *Journal of Colloid and Interface Science* 263 (2003) 408-419

Castellote M., Llorente I., Andrade C., "Influence of the composition of the binder and the carconation on the zeta potential values of hardened cementitious materials", *Cement and Concrete Research* 36 (2006) 1915-1921

ΧΡΗΣΗ ΣΚΩΡΙΩΝ ΧΑΛΥΒΟΥΡΓΙΑΣ ΩΣ ΛΕΠΤΟ ΥΛΙΚΟ ΠΛΗΡΩΣΗΣ ΑΥΤΟΣΥΜΠΥΚΝΟΥΜΕΝΟΥ ΣΚΥΡΟΔΕΜΑΤΟΣ

Κοσμάς Κ. Σίδερης, Παναγιώτα Μανίτα

*Εργαστήριο Δομικών Υλικών Τμήματος Πολιτικών Μηχανικών Δημοκριτείου Πανεπιστημίου Θράκης, Βασ.
Σοφίας 12, Ξάνθη, 671 00.*

Λέξεις-κλειδιά: Αυτοσυμπυκνούμενο σκυρόδεμα, σκωρία κάδου, άμμος σκωρίας ηλεκτρικού κλιβάνου.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ Στην παρούσα εργασία, εξετάζεται η δυνατότητα παραγωγής μειγμάτων αυτοσυμπυκνούμενου σκυροδέματος (ΑΣΣ) κατηγοριών αντοχής C25/30 και C30/37, με χρήση σκωρίας κάδου και άμμου σκωρίας ηλεκτρικού κλιβάνου ως λεπτό υλικό πλήρωσης. Παράλληλα με την μελέτη της ικανότητας αυτοσυμπύκνωσης που παρουσιάζουν τα ΑΣΣ που παρασκευάζονται με τα υλικά αυτά, εξετάζονται αντιπροσωπευτικές μηχανικές τους ιδιότητες και χαρακτηριστικά ανθεκτικότητάς τους. Σκοπός της εργασίας είναι η μελέτη της καταλληλότητας των προϊόντων σκωρίας ως εναλλακτικών υλικών πλήρωσης στο αυτοσυμπυκνούμενο σκυρόδεμα.

STEEL MAKING SLAGS FOR THE PRODUCTION OF SELF-COMPACTING CONCRETES

K.K Sideris and P. Manita

Laboratory of Building Materials, School of Civil Engineering, Democritus University of Thrace, Xanthi, GR 67100 GREECE

ABSTRACT. This research focus on the suitability of slag products for the production of self compacting concrete. Four SCC mixtures of the strength classes C25/30 and C30/37 were produced. Slag products (ladle furnace slag and steel making slag originated sand (EAFS sand)) were used as filler materials. Fresh state properties and durability characteristics of the mixtures were measured and compared with the relevant measurements of normal strength concretes of the same strength class. Results indicate that steel making slags may be used for the production of SCC mixtures with improved durability properties.

Key words: self-compacting concrete, ladle furnace slag, EAFS sand.

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Το αυτοσυμπυκνούμενο σκυρόδεμα αποτελεί την τελευταία εξέλιξη στο χώρο της τεχνολογίας του σκυροδέματος. Πρόκειται για ένα σκυρόδεμα το οποίο, όπως λέει και η λέξη, μπορεί να συμπυκνωθεί μόνο του, χωρίς τη χρήση μηχανικών μέσων, αποκλειστικά και μόνο με το ίδιο βάρος του. Κατ' αυτό τον τρόπο αποφεύγεται η χρήση των ενεργοβόρων και θορυβωδών μηχανισμών συμπύκνωσης ενώ ταυτόχρονα, λόγω του μειωμένου θορύβου, καθίσταται ευκολότερη η επικοινωνία μεταξύ του τεχνικού προσωπικού. Η ευκολία ροής και αυτοσυμπύκνωσης του νέου σκυροδέματος οδηγεί επίσης στη μείωση του απαιτούμενου χρόνου διάστροφης και στην ωφέλεια του χρόνου συμπύκνωσης των έργων. Τέλος, η πληρέστερη συμπύκνωση που επιτυγχάνεται στα μείγματα ΑΣΣ έχει ως αποτέλεσμα την αυξημένη ανθεκτικότητα του σκυροδέματος και κατ' επέκταση την καλύτερη ποιότητα των έργων οπλισμένου σκυροδέματος.

Η ικανότητα αυτοσυμπύκνωσης των μειγμάτων επιτυγχάνεται με τη χρήση μειωμένης ποσότητας νερού, υψηλής ποσότητας λεπτών υλικών και αυξημένης ποσότητας ισχυρού υπερρρευστοποιητή, προκειμένου να επιτευχθεί η επιθυμητή εργασιμότητα. Ο επιτυχής συνδυασμός των ανωτέρω υλικών οδηγεί στην παραγωγή επιτυχούς μείγματος αυτοσυμπυκνούμενου σκυροδέματος (Σίδηρης κ.α., 2003). Πολλοί ερευνητές τονίζουν την ομοιότητα του αυτοσυμπυκνούμενου σκυροδέματος (ΑΣΣ) με το σκυρόδεμα υψηλής επιτελεστικότητας (ΣΥΕ) το οποίο επίσης παράγεται με μειωμένους λόγους νερού προς τσιμέντο και υψηλές δοσολογίες κονιάς (Sideris 2007, Ye et al 2007a). Και στις δύο περιπτώσεις αναπτύσσεται μία πυκνή εσωτερική δομή. Στην περίπτωση του ΑΣΣ το είδος αλλά και το ποσοστό της κονιάς πλήρωσης αποτελούν καθοριστικούς παράγοντες για την μεταβολή της εσωτερικής δομής του υλικού και επομένως για την ανθεκτικότητά του σε βάθος χρόνου (De Schutter and Audenaert, 2007).

Σήμερα το ασβεστολιθικό φύλλερ είναι το πλέον διαδεδομένο λεπτόκοκκο υλικό πλήρωσης για την παραγωγή ΑΣΣ (Boel et al 2007, Ye et al 2007b). Όμως η προμήθεια ασβεστολιθικού φύλλερ (υλικού που να διέρχεται στο σύνολό του από το κόσκινο των 0.125 mm) είναι δύσκολη στον ελλαδικό χώρο, λόγω της περιορισμένης βιομηχανικής παραγωγής του. Επίσης το κόστος του είναι αρκετά υψηλό, ανεβάζοντας έτσι το κόστος παραγωγής του ΑΣΣ (Σίδηρης 2008), ενώ η χρήση του δεν μπορεί να χαρακτηριστεί ως φιλική προς το περιβάλλον (καταστροφή λατομείων + ενέργεια άλεσης). Από την άλλη πλευρά υπάρχουν αποτελέσματα ερευνητικών εργασιών που σαφώς καταδεικνύουν ότι το ασβεστολιθικό φύλλερ μπορεί να αντικατασταθεί από βιομηχανικά παραπροϊόντα με αποτέλεσμα την παραγωγή οικονομικότερου αλλά και ποιοτικότερου (με βελτιωμένα χαρακτηριστικά ανθεκτικότητας) ΑΣΣ (Σίδηρης κα 2003, Σίδηρης κα 2009).

Επομένως, θα ήταν ιδιαίτερα ωφέλιμη η εξεύρεση εναλλακτικών μορφών λεπτόκοκκων υλικών για την παραγωγή αυτοσυμπυκνούμενου σκυροδέματος, ενέργεια που στοχεύει σε διπλό αποτέλεσμα: Πρώτον, η εξεύρεση ενός εναλλακτικού, και συνεπώς οικονομικότερου, λεπτόκοκκου υλικού για την παραγωγή ΑΣΣ, θα δώσει περαιτέρω ώθηση στη χρήση του νέου τύπου σκυροδέματος από τον ελληνικό κατασκευαστικό κλάδο με προφανή οφέλη τόσο για το χρόνο περάτωσης των κατασκευών, όσο και για την αναβαθμισμένη ποιότητά τους. Δεύτερον, η πιστοποίηση της καταλληλότητας χρήσης των βιομηχανικών παραπροϊόντων για την παραγωγή ποιοτικού αυτοσυμπυκνούμενου σκυροδέματος θα έχει προφανή οφέλη για το περιβάλλον. Σκοπός της εργασίας αυτής αποτελεί η μελέτη της καταλληλότητας προϊόντων σκωρίας για χρήση ως εναλλακτικά υλικά πλήρωσης αυτοσυμπυκνούμενου σκυροδέματος.

2. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΑ ΔΕΔΟΜΕΝΑ

Στην παρούσα εργασία σχεδιάσθηκαν και παρασκευάστηκαν τέσσερα μείγματα αυτοσυμπυκνούμενων σκυροδεμάτων και δύο μείγματα συμβατικών σκυροδεμάτων (ΣΣ), για δύο κατηγορίες αντοχής C25/30 και C30/37. Τα τσιμέντα που χρησιμοποιήθηκαν ήταν CEM II/B-M (W,P,LL) 42.5N και CEM IV/B (W,P) 32.5N. Τα λεπτόκοκκα υλικά που χρησιμοποιήθηκαν με σκοπό τη βελτίωση των ρεολογικών χαρακτηριστικών και της συνοχής των αυτοσυμπυκνούμενων μειγμάτων ήταν σκωρία κάδου (SL) και άμμος σκωρίας κάδου ηλεκτρικού κλιβάνου (SLS). Η τελευταία χρησιμοποιήθηκε για την αντικατάσταση του συνόλου των λεπτών αδρανών του μείγματος. Η υψηλή περιεκτικότητά της σε λεπτόκοκκα υλικά προσέδωσε στο ΑΣΣ μείγμα την ποσότητα του λεπτού υλικού που απαιτείτο. Η χημική σύσταση των τσιμέντων, της σκωρίας κάδου και της άμμου σκωρίας παρουσιάζεται στον Πίνακα 1. Τα χρησιμοποιούμενα αδρανή ήταν άμμος θραυστή ασβεστολιθική στα αυτοσυμπυκνούμενα σκυροδέματα και συλλεκτή πυριτική στα συμβατικά σκυροδέματα, καθώς και συλλεκτό πυριτικό γαρμπίλι με μέγιστο κόκκο 16 mm σε όλα τα μείγματα. Ακόμη, χρησιμοποιήθηκε τελευταίας γενιάς υπερρυστοποιητής σε διαφορετικές δοσολογίες προκειμένου να αποκτήσουν τα μείγματα ικανότητες αυτοσυμπύκνωσης καθώς και επιβραδυντής. Ο λόγος νερού /τσιμέντο καθώς και η περιεχόμενη ποσότητα του τσιμέντου παρέμειναν περίπου σταθερές για όλα τα μείγματα της ίδιας κατηγορίας αντοχής.

Πίνακας 1. Χημική σύσταση τσιμέντου και λεπτόκοκκων υλικών πλήρωσης.

	CEMIV 32.5	CEMIII- A/M 42,5N	Σκωρία κάδου	Άμμος Σκωρίας Ηλεκτρικού κλιβάνου
SiO ₂ ^a	28	23,85	32,50	18
Al ₂ O ₃	9	5,22	2,05	-
Fe ₂ O ₃	5,5	4,13	-	-
FeO	-	-	-	31
CaO	48	58,20	54,10	23
MgO	2,2	3,20	5,55	3,52
MnO	-	-	-	-
SO ₃	3,2	3,30	-	0,3
K ₂ O	1,5	0,68	-	0,09
Na ₂ O	0,5	0,32	0,34	0,3
LoI ^b	1,9	1,57	3,19	-
SG ^c (gr/cm ³)	3,15	3,10	2,56	3,29

Τα προαναφερόμενα μείγματα θα συμβολίζονται ως SCC SL (αυτοσυμπυκνούμενο με σκωρία κάδου) και SCC SLS (αυτοσυμπυκνούμενο με άμμο σκωρίας ηλεκτρικού κλιβάνου). Τα μείγματα συμβατικού σκυροδέματος που θα χρησιμοποιηθούν ως μείγματα αναφοράς θα συμβολίζονται ως NC. Οι αναλογίες μείξεως όλων των σκυροδεμάτων παρουσιάζονται κατωτέρω στον Πίνακα 2. Επίσης, στον Πίνακα 2 παρουσιάζονται οι τιμές των ρεολογικών χαρακτηριστικών όλων των σκυροδεμάτων.

Πίνακας 2: Αναλογίες μείξεως αυτοσυμπυκνούμενων και συμβατικών σκυροδεμάτων.

Αναλογίες μείξεως (kg/m ³)	ΑΥΤΟΣΥΜΠΥΚΝΟΥΜΕΝΟ ΣΚΥΡΟΔΕΜΑ				ΣΥΜΒΑΤΙΚΟ ΣΚΥΡΟΔΕΜΑ	
	Σκωρία κάδου		Άμμος Σκωρίας κάδου		NC	NC
	SCC 25/30 SL	SCC 30/37 SL	SCC 25/30 SLS	SCC 30/37 SLS	25/30	30/37
CEMII-B/M 42,5	50,9	130,43	50,9	130,43	50,00	130,67
CEM IV-B 32.5	305,1	304,43	305,1	304,43	30,67	304,67
Σκωρία Κάδου	93,74	46,22	-	-	-	-
Άμμος Σκωρίας	-	-	1203,60	1138,8	-	-
ΆμμοςΣυλλεκτή	-	-	-	-	980,0	1010,0
Άμμος Θραυστή	881,4	880,0	-	-	-	-
Γαρμπίλι	800	800	800	800	850,20	760
Νερό	192,90	187,71	192,90	187,71	209,90	187,00
Υπερ/τής	4,26	10,58	3,44	7,14	2,81	3,16
W/C	0,54	0,43	0,54	0,43	0,6	0,43
Κάθιση (cm)	-	-	-	-	21,00	21,00
Εξάπλωση D(cm)	79,50	77,25	67,00	70,75	-	-
V FUNNEL 1 (sec)	8,50	10,80	5,40	6,10	-	-
V FUNNEL 2 (sec)	15,00	15,00	11,00	10,00	-	-
LBOX (h₂/h₁)	0,89	0,96	0,84	0,92	-	-

Οι αναλογίες μείξεως των ΑΣΣ προέκυψαν με βάση τη μελέτη σύνθεσης που προηγήθηκε με χρήση της μεθόδου Σχ.Ε.Δι.Πυ (Σίδηρης, 2008). Η σκωρία κάδου χρησιμοποιήθηκε σε ογκομετρικό ποσοστό ίσο με το αντίστοιχο του ασβεστολιθικού λεπτόκοκκου το οποίο και καλείται να αντικαταστήσει. Η άμμος σκωρίας ηλεκτρικού κλιβάνου προστέθηκε σε συνολικό όγκο ίσο με το άθροισμα των όγκων της θραυστής άμμου και του όγκου του λεπτόκοκκου των αντίστοιχων αυτοσυμπυκνούμενων σκυροδεμάτων.

Τα μηχανικά χαρακτηριστικά που μελετήθηκαν ήταν η θλιπτική αντοχή στις ηλικίες των 7 και 28 ημερών και η εφελκυστική αντοχή διαρρήξεως στην ηλικία των 28 ημερών. Στην μέτρηση της θλιπτικής αντοχής χρησιμοποιήθηκαν κυβικά δοκίμια ακμής 150mm και στην μέτρηση της αντοχής σε εφελκυσμό διαρρήξεως χρησιμοποιήθηκαν κυλινδρικά δοκίμια διαστάσεων 150 x 300 mm. Τα δοκίμια συντηρήθηκαν έως την ηλικία θραύσεως σε θάλαμο συντηρήσεως με συνθήκες 20 ± 20C, RH ≥ 98%. Η εκάστοτε τιμή της αντοχής προέκυψε ως η μέση τιμή των μετρήσεων τριών δοκιμίων.

Τα χαρακτηριστικά ανθεκτικότητας που μετρήθηκαν ήταν το βάθος επιταχυνόμενης ενανθράκωσης και ο συντελεστής διείσδυσης χλωριόντων. Το βάθος ενανθράκωσης μετρήθηκε σε κυλινδρικά δοκίμια διαστάσεων 60x100mm (4 δοκίμια ανά μείγμα) μετά από παραμονή των δοκιμίων για 6 εβδομάδες στο θάλαμο επιταχυνόμενης ενανθράκωσης με συγκέντρωση CO₂ ίση με 10% και σχετική υγρασία 65-72%. Η μέτρηση του βάθους ενανθράκωσης πραγματοποιήθηκε μετά από ψεκασμό του σκυροδέματος με διάλυμα φαινολοφθαλείνης και προέκυψε ως η μέση τιμή των τεσσάρων μετρήσεων. Στον προσδιορισμό της διείσδυσης χλωριόντων χρησιμοποιήθηκαν κυλινδρικά δοκίμια διαστάσεων 100x200mm. Η τιμή του βάθους διείσδυσης ελήφθη μετά από ψεκασμό του δείγματος με διάλυμα 0,1 M AgNO₃ και στην συνέχεια υπολογίσθηκε ο συντελεστής διείσδυσης χλωριόντων $D_{nssm}(x10^{-12}, m^2/s)$ κατά NT BUILT 492. Η εκάστοτε τιμή προέκυψε ως η μέση τιμή των μετρήσεων τριών δοκιμίων.

Ακόμη προσδιορίστηκε η υδατοαπορροφητικότητα όλων των μειγμάτων σκυροδέματος στην ηλικία των 28 ημερών κατά RILEM TC 116. Χρησιμοποιήθηκαν κυβικά δοκίμια ακμής 150mm (3 δοκίμια ανά μείγμα) και οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν στις χρονικές στιγμές των 10 min, 1 h, 2h, 4 h, 8 h και 24 h. Η εκάστοτε τιμή προέκυψε ως η μέση τιμή των μετρήσεων τριών δοκιμίων.

3. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

Οι τιμές της θλιπτικής αντοχής όλων των παρασκευασθέντων σκυροδεμάτων στις ηλικίες των 7 και 28 ημερών παρουσιάζονται στον Πίνακα 3.

Πίνακας 3: Τιμές μηχανικών αντοχών αυτοσυμπυκνούμενων και συμβατικών σκυροδεμάτων.

Αντοχή (MPa)	ΑΥΤΟΣΥΜΠΥΚΝΟΥΜΕΝΟ ΣΚΥΡΟΔΕΜΑ				ΣΥΜΒΑΤΙΚΟ ΣΚΥΡΟΔΕΜΑ	
	SCC25/30 SL	SCC30/37 SL	SCC25/30 SLS	SCC30/37 SLS	NC25/30	NC30/37
f_{c7}	35,13	49,93	28,76	49,80	28,38	35,62
f_{c28}	47,88	60,89	38,27	49,93	32,56	49,80
f_{ct28}	3,32	4,48	3,78	4,48	3,31	4,06

Αναφορικά με τη θλιπτική αντοχή, η υπεροχή των ΑΣΣ με σκωρία κάδου και άμμο σκωρίας ηλεκτρικού κλιβάνου είναι εμφανής και στις δύο εξετασθείσες ηλικίες και στις δύο κατηγορίες αντοχών. Τα ΑΣΣ κατηγορίας αντοχής C25/30 συγκρινόμενα με το αντίστοιχο συμβατικό, παρουσιάζουν αύξηση της θλιπτικής αντοχής κατά 24% το ΑΣΣ με σκωρία κάδου και 1% το ΑΣΣ με άμμο σκωρίας ηλεκτρικού κλιβάνου, στην ηλικία των 7 ημερών. Τα αντίστοιχα ποσοστά για την ηλικία των 28 ημερών είναι 47% και 18%. Τα ΑΣΣ κατηγορίας αντοχής C30/37 συγκρινόμενα με το αντίστοιχο συμβατικό, σημειώνουν 40% αύξηση της τιμής της θλιπτικής αντοχής τους, στην ηλικία των 7 ημερών. Τα αντίστοιχα ποσοστά για την ηλικία των 28 ημερών είναι 22% για το ΑΣΣ με σκωρία κάδου, ενώ το ΑΣΣ με άμμο σκωρίας ηλεκτρικού κλιβάνου δεικνύει παραπλήσια αντοχή με το συμβατικό.

Οι τιμές της εφελκυστικής αντοχής διαρρήξεως όλων των μειγμάτων στην ηλικία των 28 ημερών αναφέρονται στον Πίνακα 3. Τα ΑΣΣ με σκωρίες εμφανίζουν ελαφρώς αυξημένη εφελκυστική αντοχή σε σχέση με τα συμβατικά σκυροδέματα. Αναφορικά με τα ΑΣΣ κατηγορίας αντοχής C25/30, το ΑΣΣ με σκωρία κάδου παρουσιάζει παραπλήσια αντοχή και το ΑΣΣ με άμμο σκωρίας ηλεκτρικού κλιβάνου σημειώνει αύξηση κατά 14%, συγκρινόμενα με το αντίστοιχο συμβατικό. Αντίστοιχα, τα ΑΣΣ κατηγορίας αντοχής C30/37 σημειώνουν 10% αυξημένη τιμή εφελκυστικής αντοχής, συγκρινόμενα με το αντίστοιχο συμβατικό.

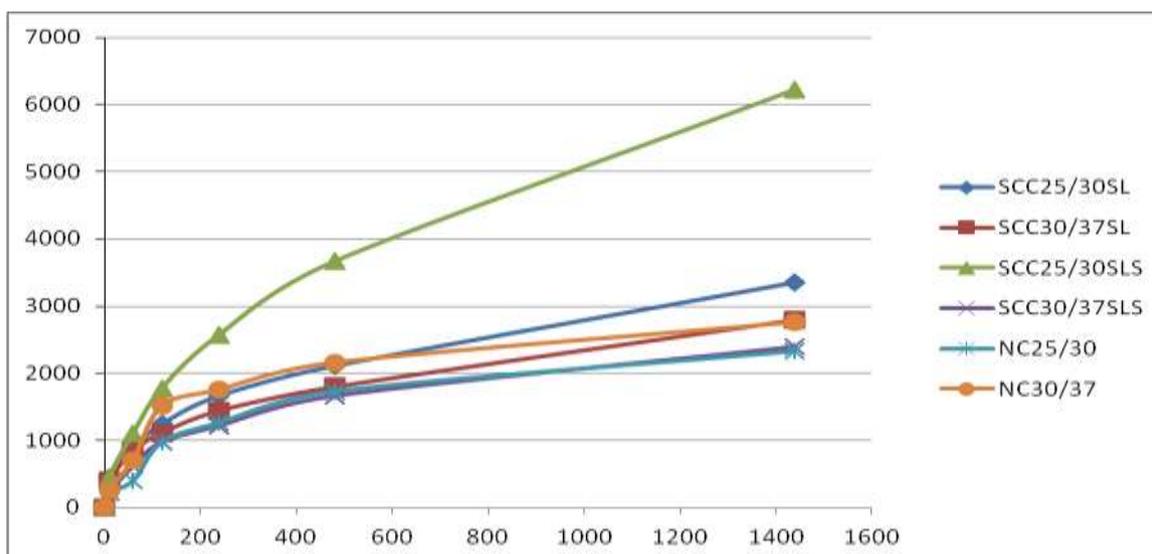
Οι τιμές του βάθους ενανθράκωσης και του συντελεστή διείσδυσης έναντι χλωριόντων όλων των αυτοσυμπυκνούμενων και συμβατικών σκυροδεμάτων καταγράφονται στον Πίνακα 4.

Πίνακας 4: Χαρακτηριστικά ανθεκτικότητας αυτοσυμπυκνούμενων και συμβατικών σκυροδεμάτων.

	ΑΥΤΟΣΥΜΠΥΚΝΟΥΜΕΝΟ ΣΚΥΡΟΔΕΜΑ				ΣΥΜΒΑΤΙΚΟ ΣΚΥΡΟΔΕΜΑ	
	SCC25/30 SL	SCC30/37 SL	SCC25/30 SLS	SCC30/37 SLS	NC25/30	NC30/37
Βάθος ενανθράκωσης (mm)	4,2	1,1	8,6	1,6	9,3	3,2
Συντ/στής διείσδυσης χλωριόντων D_{nssm} (x $10^{-12}m^2/s$)	42,10	16,90	29,70	22,47	39,9	12,92

Το βάθος ενανθράκωσης όλων των ΑΣΣ παρουσιάζεται μειωμένο σε σχέση με το αντίστοιχο των συμβατικών σκυροδεμάτων της ίδιας κατηγορίας αντοχής. Το ποσοστό μείωσης μάλιστα είναι ιδιαίτερα υψηλό (έως και 50%) για τα μείγματα με σκωρία κάδου αλλά και για το μείγμα SCC25/30SLS. Το μείγμα SCC30/37SLS παρουσιάζει επίσης μειωμένο βάθος ενανθράκωσης σε σχέση με το μείγμα αναφοράς NC25/30, η διαφορά αυτή όμως περιορίζεται μόλις στο 10%.

Διαφορετική φαίνεται ότι είναι η επίδραση των σκωριών στο συντελεστή διείσδυσης έναντι χλωριόντων των ΑΣΣ. Στη χαμηλή κατηγορία αντοχής 25/30 η προσθήκη σκωρίας κάδου προκαλεί μία ανεπαίσθητη αύξηση στο συντελεστή D, ενώ η χρήση άμμου σκωρίας ηλεκτρικού κλιβάνου μία μείωση. Στην υψηλότερη κατηγορία αντοχής παρατηρείται αύξηση του συντελεστή D και για το μείγμα με σκωρία κάδου και για το μείγμα με άμμο σκωρίας ηλεκτρικού κλιβάνου, η οποία πάντως δεν είναι ιδιαίτερα έντονη.



Σχήμα 1: Διάγραμμα υδατοαπορροφητικότητας αυτοσυμπυκνούμενων και συμβατικών σκυροδεμάτων.

Οι τιμές της υδατοαπορροφητικότητας των παρασκευασθέντων μειγμάτων παρουσιάζονται ανωτέρω στο Σχήμα 1. Από το σχήμα αυτό φαίνεται ότι γενικά οι σκωρίες κάδου δεν προκαλούν αξιοσημείωτη μεταβολή στην ικανότητα υδατοαπορρόφησης των ΑΣΣ σε σχέση με τα αντίστοιχα συμβατικά μείγματα της ίδιας κατηγορίας αντοχής. Η ίδια διαπίστωση φαίνεται να ισχύει και για την περίπτωση του ΑΣΣ C30/37 που παρασκευάστηκε με σκωρία άμμου ηλεκτρικού κλιβάνου. Η τελευταία όμως φαίνεται να αυξάνει σημαντικά την υδατοαπορροφητικότητα του ΑΣΣ C25/30 SLS.

4. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ.

Τα ακόλουθα συμπεράσματα προέκυψαν μετά την ολοκλήρωση της παρούσας έρευνας: Μεταξύ των μειγμάτων της ίδιας κατηγορίας αντοχής, τα αυτοσυμπκνούμενα σκυροδέματα που παρασκευάστηκαν με σκωρίες χαλυβουργίας παρουσίασαν βελτιωμένα μηχανικά χαρακτηριστικά και ικανοποιητική συμπεριφορά ανθεκτικότητας. Τα ΑΣΣ που παρασκευάστηκαν με σκωρία κάδου, εμφάνισαν ιδιαίτερα βελτιωμένη αντίσταση έναντι ενανθράκωσης ενώ εμφάνισαν σχεδόν ταυτόσημες τιμές του συντελεστή διείσδυσης έναντι χλωριόντων και του συντελεστή υδατοαπορροφητικότητας σε σχέση με τα συμβατικά σκυροδέματα ίδιας κατηγορίας αντοχής. Η άμμος σκωρίας ηλεκτρικού κλιβάνου προσέδωσε στα ΑΣΣ επίσης βελτιωμένη συμπεριφορά έναντι ενανθράκωσης, καθώς και σχεδόν παρόμοιες τιμές του συντελεστή διείσδυσης έναντι χλωριόντων. Η επίδρασή της όμως στο πορώδες των παρασκευασθέντων μειγμάτων χρήζει περαιτέρω έρευνας.

5. ΑΝΑΦΟΡΕΣ

Σίδερης ΚΚ, Κυριτσάς Σ, Χανιωτάκης Ε, (2003), "Μηχανικά χαρακτηριστικά και Ανθεκτικότητα Αυτοσυμπκνούμενων Σκυροδεμάτων παρασκευασθέντων με Ελληνικά Ποζολανικά Υλικά", Πρακτικά 14ου Ελληνικού Συνεδρίου Σκυροδέματος, Κως, 15-17 Οκτωβρίου 2003, Τόμος Β, σελ. 187-193.

Σίδερης ΚΚ, (2008), "Ανάπτυξη μεθοδολογίας σχεδιασμού και ποιοτικού ελέγχου μειγμάτων αυτοσυμπκνούμενου σκυροδέματος – μελέτη των ιδιοτήτων του νέου υλικού σε νωπή και σκληρυμένη κατάσταση", Τελική έκθεση ερευνητικού προγράμματος.

Κ.Κ. Σίδερης, Γεωργιάδης Α.Σ., Αναγνωστόπουλος Ν.Σ., Μανίτα Π. Α., Σκαρλάτος Ε.Β., (2009), «Ανάλυση κόστους χρόνου ζωής κατασκευών οπλισμένου σκυροδέματος με αυτοσυμπκνούμενο και συμβατικό σκυροδέμα», Πρακτικά 16ου Ελληνικού Συνεδρίου Σκυροδέματος, Πάφος, 21-23 Οκτωβρίου 2009.

Boel V, Audenaert K, De Schutter, G, Heirman T, Vandewalle L, Desmet B, Vantomme J, (2007), "Transport properties of self-compacting concrete with limestone filler or fly ash", Materials and Structures, V.40, pp. 507-515.

De Schutter G, Audenaert K., (Eds), (2007), "Durability of Self-compacting concrete", State of the Art report of RILEM TC 205-DSC, RILEM Report 38, RILEM Publications SARL, ISBN 978-2-35158-048-6, pp.185.

NT Build 443 (1995): NordTest Method for Accelerated Chloride Penetration Into Hardened Concrete.

RILEM (1999), RILEM TC 116: "Technical recommendations: Determination of the capillary absorption of water of hardened concrete", Materials and Structures V.32 (4), pp. 176-179

Sideris KK, (2007), "Mechanical characteristics of self consolidating concrete exposed to elevated temperatures", ASCE Journal of Materials in Civil Engineering, pp.648-654.

Ye G, Liu X., De Schutter G, Taerwe L. and Vandeveld P, (2007a), "Phase distribution and microstructural changes of self-compacting concrete paste at elevated temperature", Cement and Concrete Research, V.37, pp. 978-987.

Ye G, Liu X, De Schutter G., Poppe A-M , Taerwe L, (2007b), "Influence of limestone filler in SCC on hydration and microstructure of cement pastes", Cement and Concrete Composites, V.29, pp. 94-102.

Αξιοποίηση σκωριών EAFS ως πρόσθετο υλικό για την παραγωγή τσιμέντων τύπου Portland

Δ. Κουμπούρη, Α. Χριστογέρου, Γ. Ν. Αγγελόπουλος*

Εργαστήριο Υλικών και Μεταλλουργίας, Τμήμα Χημικών Μηχανικών, Πολυτεχνική Σχολή
Πανεπιστημίου Πατρών, 26500 Ρίο, [*angel@chemeng.upatras.gr](mailto:angel@chemeng.upatras.gr)

Λέξεις κλειδιά: Μεταλλουργικές σκωρίες, χαρακτηρισμός, blended τσιμέντα, εκπλυσιμότητα

ΠΕΡΙΛΗΨΗ: Στην παρούσα εργασία παρασκευάστηκαν “blended” τσιμέντα με ανάμειξη τσιμέντου τύπου Portland και σκωρίας κλιβάνου ηλεκτρικού τόξου (παραπροϊόν μεταλλουργικών διεργασιών) σε ποσοστό 5%κβ (M1) και 15%κβ (M2). Πραγματοποιήθηκε φυσικοχημικός χαρακτηρισμός της σκωρίας ως προς τη χημική και ορυκτολογική σύσταση, καθώς και παρατήρηση της μικροδομής της. Στα παραγόμενα τσιμέντα προσδιορίστηκαν η ειδική επιφάνεια (Blaine) (EN 196-6), ο χρόνος πήξης και η απαίτηση σε νερό (EN 196-3), καθώς και οι αντοχές που αναπτύχθηκαν (EN 196-1). Για την αξιολόγηση της περιβαλλοντικής συμπεριφοράς των παραπάνω τσιμέντων πραγματοποιήθηκαν δύο διαφορετικές δοκιμές εκπλυσιμότητας βάσει των προτύπων NEN 7375 και prEN 14429.

Valorisation of EAF slag as pozzolanic material for the production of Portland cement

D. Koumpouri, A. Christogerou, G.N. Angelopoulos*

Laboratory of Materials and Metallurgy, Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering
University of Patras, 26500 Rio, [*angel@chemeng.upatras.gr](mailto:angel@chemeng.upatras.gr)

Keywords: Metallurgical slag, characterisation, blended cements, leaching

ABSTRACT: Two blended cements were manufactured by adding electric arc furnace slag (metallurgical byproduct) as pozzolanic material at 5wt% (M1) and 15wt% (M2) to Portland cement clinker and gypsum. The physico-chemical properties of the slag involved mineralogical and chemical analysis, as well as microstructural observation. For the produced cements, specific surface (Blaine), water demand, setting time and compressive strength were determined according to EN-196. Moreover, two types of leaching tests were performed according to NEN 7375 and prEN 14429 in order to estimate the environmental behaviour of the slag containing cements.

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η παγκόσμια παραγωγή σε σκωρία χάλυβα ανέρχεται στους 50 Mt ετησίως ενώ στην Ευρώπη η ετήσια παραγωγή είναι 12 Mt (I. Akln Altun, κ.α, 2002). Σήμερα περισσότερο από το 40% της παγκόσμιας παραγωγής χάλυβα πραγματοποιείται σε κλιβάνους ηλεκτρικού τόξου (ISI Steel Statistical Yearbook, 2004) η ετήσια παραγωγή των οποίων είναι 20 Mt. Στην Ελλάδα η ετήσια παραγωγή σκωρίας EAF (Electric Arc Furnace Slag) κυμαίνεται από 0.3 Mt έως 0.4 Mt. Τα κύρια περιβαλλοντικά προβλήματα, που σχετίζονται με την απόθεση και τη διάθεση των σκωριών, είναι η κονιοποίηση (dusting) τους καθώς και η απελευθέρωση εκλουσμάτων.

Επιπλέον οι βιομηχανίες τσιμέντου παγκοσμίως παρήγαγαν 3.3 Gt τσιμέντου το 2010. Στην Ελλάδα λειτουργούν 8 εργοστάσια παραγωγής τσιμέντου η συνολική παραγωγή των οποίων το 2008 ανήλθε στους 14.6 Mt από περίπου 21Mt A! υλών. Παγκοσμίως οι βιομηχανίες τσιμέντου συμμετέχουν σε ποσοστό 5% στις συνολικές ανθρωπογενείς εκπομπές CO₂ στο περιβάλλον (E. Wortell, κ.α, 2001.). Αυτό οφείλεται τόσο στη χρήση καυσίμων για την παραγωγή της απαιτούμενης ενέργειας, όσο και στη βασική αντίδραση που λαμβάνει χώρα κατά την παραγωγή τσιμέντου, δηλαδή την διάσπαση του ανθρακικού ασβεστίου.

Η σκωρία κλιβάνου ηλεκτρικού τόξου που παράγεται στην Ελλάδα από την χαλυβουργία «SOVEL» (θυγατρική της «ΣΙΔΕΝΟΡ») ανέρχεται σε 97.5 kt ετησίως. Μια πιθανή χρήση της είναι στην παραγωγή blended τσιμέντων. Τα τσιμέντα αυτού του τύπου παράγονται έπειτα από ανάμιξη κοινού τσιμέντου Portland με διάφορα υλικά, όπως ιπτάμενη τέφρα, σκωρία και πυριτική παιπάλη (Concrete Technology, India, 2007). Τα πλεονεκτήματα που προκύπτουν από τη χρήση των blended τσιμέντων είναι κυρίως τεχνικά και περιβαλλοντικά. Πιο αναλυτικά, (α) μειώνεται η απαίτηση σε νερό με αποτέλεσμα να μπορεί να μειωθεί και ο λόγος w/c, (β) βελτιώνεται η εργασιμότητα (workability) για την ίδια περιεκτικότητα σε νερό και (γ) μειώνεται η περατότητα (permeability) του τσιμέντου που οδηγεί σε βελτιωμένο durability. Από περιβαλλοντικής άποψης τα οφέλη είναι (α) εξοικονόμηση ενέργειας, (β) διατήρηση φυσικών πόρων (π.χ.ασβεστόλιθος, άργιλος, σίλικα κλπ.) καθώς και (γ) καταπολέμηση της ρύπανσης.

Στην παρούσα εργασία εξετάζεται η αξιοποίηση της σκωρίας (EAF) ως πρόσθετο υλικό για την παρασκευή blended τσιμέντων.

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ

Για την παρασκευή των blended τσιμέντων, χρησιμοποιήθηκαν κλίνκερ τσιμέντου Portland (OPC_42.5N) από τη βιομηχανία «TITAN» στο Δρέπανο Αχαΐας και σκωρία κλιβάνου ηλεκτρικού τόξου (EAF) από τη χαλυβουργία «SOVEL».

Η χημική σύσταση της σκωρίας προσδιορίστηκε με χρήση φθορισμομετρίας ακτίνων X (XRF, Philips PW 2400). Η ορυκτολογική της ανάλυση πραγματοποιήθηκε με περιθλασιμετρία ακτίνων X (XRD, Siemens, D5000), ενώ ο ημιποσοτικός προσδιορισμός έγινε με το λογισμικό TOPAS® (Bruker-AXS) που βασίζεται στον αλγόριθμο Rietveld. Η μικροδομή της εξετάστηκε με ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM, JSM-6300, Jeol) και η μικροανάλυση έγινε με EDX (LINK PentaFET 6699, Oxford Instruments).

Το κλίνκερ τσιμέντου Portland και η σκωρία ξηράθηκαν και λειοτριβήθηκαν ξεχωριστά σε πλανητικό μύλο και κατόπιν αναμίχθηκαν για την παρασκευή δύο blended τσιμέντων, M1 και M2. Το μίγμα M1 προκύπτει από ανάμιξη 95%κβ OPC και 5% σκωρία, ενώ το M2 από 85%κβ OPC και 15%κβ σκωρία. Τα παραπάνω μίγματα συναλέστηκαν στη συνέχεια με 5%κβ βιομηχανικό γύψο προκειμένου να παρασκευαστούν τσιμέντα τύπου Portland.

Η ειδική τους επιφάνεια (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. Για την αξιολόγηση της περιβαλλοντικής συμπεριφοράς των παραπάνω τσιμέντων πραγματοποιήθηκαν δοκιμές εκπλυσιμότητας βάση δύο προτύπων: του NEN 7345-tank test που αναφέρεται σε μονολιθικά υλικά και του prEN 14429-pH dependence test που αναφέρεται σε κοκκώδη υλικά. Τα διηθήματα που συλλέχθηκαν μετά την διεξαγωγή των παραπάνω δοκιμών αναλύθηκαν με συσκευή Ατομικής

Απορρόφησης (AAAnalyst 200 Atomic Absorption Spectrometer-Perkin Elemer Instruments/ όριο μέτρησης > 0.002 mg/l) προκειμένου να προσδιοριστεί η περιεκτικότητα τους σε Cr, Ni και V.

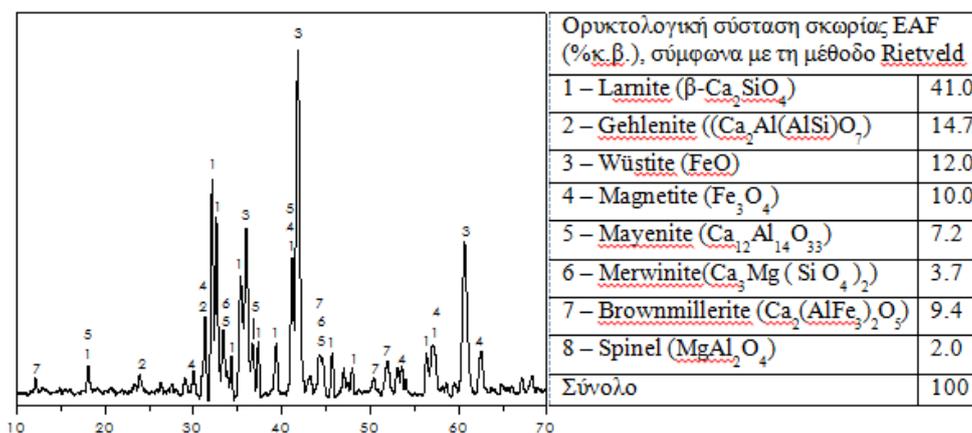
ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

Η χημική σύσταση της σκωρίας EAF φαίνεται στον Πίνακα 1. Παρατηρείται ότι εμφανίζει παραπλήσια σύσταση με το κοινό τσιμέντο OPC και ότι τα βασικά οξειδία, όπως CaO (32.50%), SiO₂ (18.10%), Al₂O₃ (13.30%) και Fe₂O₃ (26.30%) βρίσκονται σε υψηλά επίπεδα. Τα βαρέα μέταλλα Cr₂O₃ και V₂O₅ αναλογούν σε 1.38% και 0.06% αντίστοιχα, ενώ τα λοιπά οξειδία ανιχνεύονται σε μικρότερα ποσοστά.

Το φάσμα XRD της σκωρίας και τα αποτελέσματα της ημιποσοτικής ορυκτολογικής ανάλυσης παρουσιάζονται στην Εικόνα 1. Οι κρυσταλλικές φάσεις που αναγνωρίστηκαν είναι larnite (β -Ca₂SiO₄), gehlenite ((Ca₂Al(AlSi)O₇), wüstite (FeO), magnetite (Fe₃O₄), mayenite (Ca₁₂Al₁₄O₃₃), merwinite (Ca₃Mg(SiO₄)₂), brownmillerite (Ca₂(AlFe₃)₂O₅) και spinel (MgAl₂O₄). Ο ποιοτικός προσδιορισμός είναι σε συμφωνία με την ημιποσοτική ανάλυση, όπου το μεγαλύτερο ποσοστό αντιστοιχεί στο σχηματισμό του larnite (41.0%κβ). Οι λοιπές ορυκτολογικές φάσεις, εκτός των merwinite και spinel που υπάρχουν σε μικρότερη περιεκτικότητα, κυμαίνονται στο ίδιο ποσοστό περίπου.

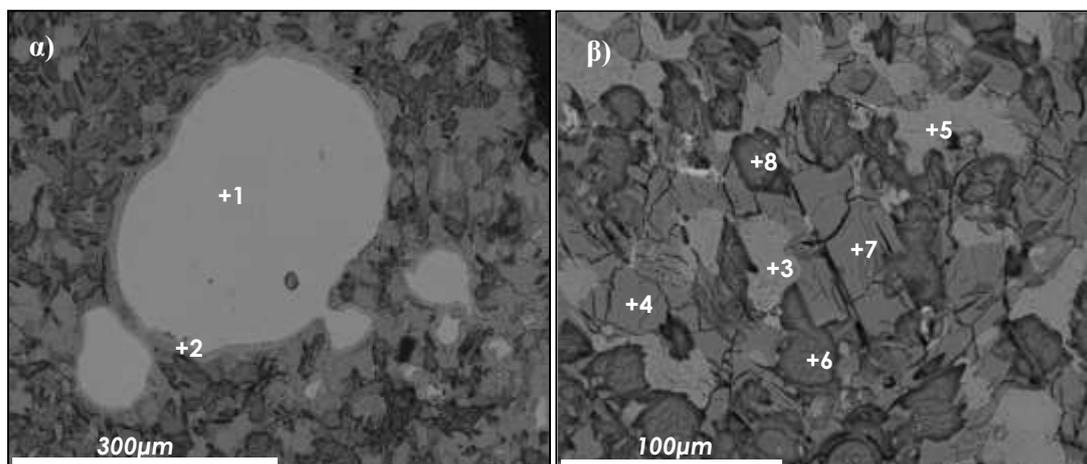
Πίνακας 1. Χημική σύσταση (%κβ) σκωρίας EAF.

Οξειδία	Σκωρία EAF
CaO	32.50
FeO _{total}	26.30
SiO ₂	18.10
Al ₂ O ₃	13.30
MnO	3.94
MgO	2.53
Cr ₂ O ₃	1.38
P ₂ O ₅	0.48
TiO ₂	0.47
SO ₃	0.44
Cl	0.14
BaO	0.14
Na ₂ O	0.13
K ₂ O	n.d.
V ₂ O ₅	0.06
Σύνολο	99.91



Εικόνα 1. Ποιοτική και ημιποσοτική ορυκτολογική ανάλυση σκωρίας EAF.

Στην Εικόνα 2 φαίνεται η μικροδομή της σκωρίας (επιφάνεια αδρανούς) σε διαφορετική μεγέθυνση, (α) x200 και (β) x500, καθώς και τα σημεία στα οποία πραγματοποιήθηκε στοιχειακή ανάλυση. Στην Εικόνα 2(α) παρατηρούνται μεταλλικά εγκλείσματα σιδήρου κάτι που πιστοποιείται από την στοιχειακή ανάλυση στο σημείο 1. Περιμετρικά των εγκλεισμάτων (σημείο 2) έχει δημιουργηθεί ένα δαχτυλίδι που αποτελείται από οξείδιο του σιδήρου (Fe_2O_3 99.27%κβ) στον οποίο έχουν διαλυτοποιηθεί κυρίως οξείδια του ασβεστίου (CaO 0.24%κβ) και φωσφόρου (P_2O_5 0.20%κβ). Επιπλέον διακρίνονται σφαιρικοί κόκκοι οι οποίοι περιβάλλονται από μια μήτρα. Από την στοιχειακή ανάλυση στα σημεία 6 και 8 (Εικόνα 2(β)) προκύπτει ότι η περιεκτικότητα των κόκκων σε CaO είναι 55.3% και 54.45%κβ, ενώ σε SiO_2 είναι 25.66% και 25.65%κβ αντίστοιχα. Η αναλογία CaO/SiO_2 και στις δυο περιπτώσεις είναι 2:1, πιστοποιώντας ότι πρόκειται για κόκκους πυριτικού διασβεστίου- Ca_2SiO_4 . Τα πιο σκούρα τμήματα της Εικόνας 2(β) υποδεικνύουν την ύπαρξη κυρίως οξειδίου του σιδήρου και οξειδίου του μαγγανίου (σημείο 3: 73.70%- 11.45%κβ, σημείο 5: 67.69%- 13.14%κβ). Οι πιο ανοιχτόχρωμες περιοχές αποτελούνται από οξείδια του ασβεστίου, αλουμινίου και σιδήρου (σημείο 4: 46.45%-20.03%-24.53% κ.β., σημείο 7: 45.87%-18.33%-21.19%κβ). Τέλος η περιεκτικότητα Cr_2O_3 στους κόκκους του πυριτικού διασβεστίου είναι < 1%κ.β. (σημεία 6 και 8), ενώ στη ρευστή φάση βρίσκεται μεταξύ 2% και 7%κβ.



Εικόνα 2. Εικόνες SEM για σκωρία EAF, σε μεγέθυνση α) x200 και β) x500.

Τα blended τσιμέντα M1 και M2, αλέστηκαν για 140sec περίπου και στις δυο περιπτώσεις προκειμένου να επιτευχθεί ειδική επιφάνεια (Blaine) στα όρια του κοινού τσιμέντου Portland ($4000 \pm 100 \text{cm}^2/\text{g}$). Στον Πίνακα 2 παρατίθενται τα αποτελέσματα του Blaine, του ποσοστού απαίτησης σε νερό και του χρόνου πήξης των παραπάνω τσιμέντων. Η απαίτηση σε νερό αυξήθηκε με αύξηση της σκωρίας στα blended τσιμέντα, αντίθετα παρατηρείται μείωση του χρόνου πήξης, κάτι που ενδεχομένως να οφείλεται στη αύξηση της αργλικής φάσης (C_3A) στο μίγμα M2.

Πίνακας 2. Φυσικές ιδιότητες blended τσιμέντων και OPC42.5N.

	OPC42.5N	M1	M2
Ειδική επιφάνεια (cm^2/g)	4000 ± 100	3980	3980
Έναρξη χρόνου πήξης (min)	≥ 45	120	80
Τέλος χρόνου πήξης (min)	≤ 375	140	85
Απαίτηση σε νερό (%)	21-26	21	24

Στη συνέχεια εξετάστηκαν οι αντοχές των παραχθέντων τσιμέντων στο χρονικό διάστημα των 28 ημερών, Πίνακας 3. Δεν παρατηρήθηκε ιδιαίτερη διαφοροποίηση στην ανάπτυξη των

αντοχών για τις πρώτες 2 και 7 ημέρες. Μετά τις 28 ημέρες το M2 παρουσιάζει ελάχιστη αύξηση στις αντοχές σε σύγκριση με το M1 η οποία στην παρούσα φάση δεν αξιολογείται.

Πίνακας 3. Ανάπτυξη αντοχών blended τσιμέντων και OPC42.5N.

Τύπος τσιμέντου	Αντοχή (MPa)		
	2 ημέρες	7 ημέρες	28 ημέρες
OPC42.5N	≥10	--	42.5-62.5
M1	20.1	35.9	45.6
M2	19.6	35.5	46.2

Οι τιμές των φυσικών ιδιοτήτων καθώς και η ανάπτυξη των αντοχών των blended τσιμέντων M1 και M2 πληρούν τις προϋποθέσεις για ένταξη τους στην κατηγορία OPC CEMI 42.5N.

Στον Πίνακα 4 φαίνεται η περιεκτικότητα των ιχνοστοιχείων (Cr, Ni και V) στη σκωρία, στο τσιμέντο αναφοράς (OPC42.5N) καθώς και στα μίγματα M1 και M2. Η ανάμιξη της σκωρίας με το τσιμέντο αναφοράς οδηγεί στην αύξηση της περιεκτικότητας των blended τσιμέντων σε Cr και V, αντίθετα η ποσότητα του Ni μειώνεται.

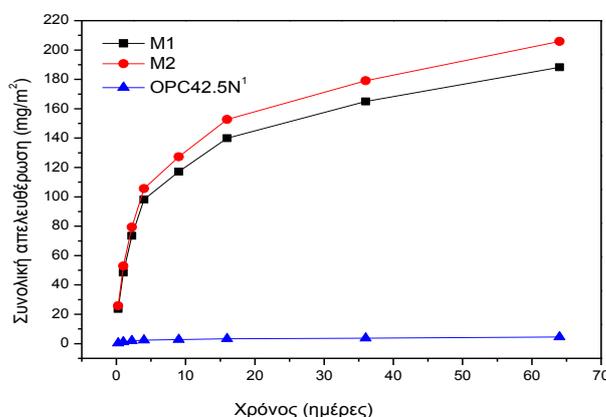
Πίνακας 4. Περιεκτικότητα ιχνοστοιχείων στη σκωρία, στο τσιμέντο αναφοράς και στα M1, M2.

Ιχνοστοιχεία	mg/g			
	Σκωρία EAF	OPC42.5N	M1	M2
Cr	13.8	0.277	0.95315	2.30545
Ni	0	0.106	0.1007	0.0901
V	0.6	0.201	0.22095	0.26085

NEN 7345-tank test: Σενάριο χρήσης του τσιμέντου σε κατασκευές που βρίσκονται σε επαφή με χόμα ή με στάσιμα ύδατα

Σκοπός της δοκιμής είναι η εξομοίωση της έκλυσης ανόργανων συστατικών από μονολιθικά υλικά σε αερόβιες συνθήκες συναρτήσεως του χρόνου. Η χρονική περίοδος της δοκιμής είναι 64 ημέρες και από τα αποτελέσματα της προσδιορίζεται η έκλυση ανά μονάδα επιφάνειας.

Τα αποτελέσματα δείχνουν ότι μετρήσιμες ποσότητες στα διαλύματα υπήρχαν μόνο για την περίπτωση του Cr. Για την περίπτωση των Ni και V δεν ανιχνεύθηκαν μετρήσιμες ποσότητες τόσο για τα δοκίμια M1 και M2, όσο και για το τσιμέντο αναφοράς (I. Βαγγελάτος, 2008). Η συνολική ποσότητα του Cr που εκλύεται από κάθε δοκίμιο για τη χρονική διάρκεια ολοκλήρωσης της δοκιμής φαίνεται στην Εικόνα 3.



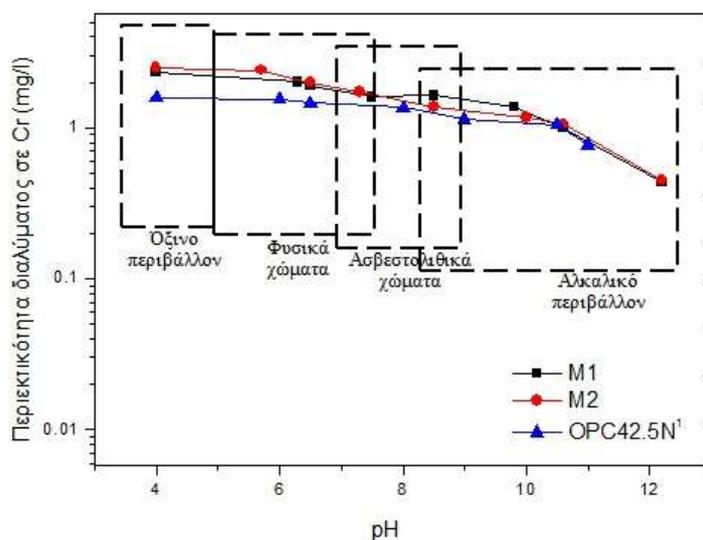
Εικόνα 3. Γραφική αναπαράσταση συνολικής έκλυσης χρωμίου συναρτήσεως του χρόνου για τα υπό μελέτη δοκίμια. ¹I.Βαγγελάτος, Αξιοποίηση της ερυθράς ιλύος στις βιομηχανίες τσιμέντου, Διδακτορική Διατριβή, 2008.

Η συνολική ποσότητα Cr που εκλούστηκε μετά το πέρας των 64 ημερών από τα δοκίμια M1 και M2 ήταν 188.3 mg/m^2 και 205.8 mg/m^2 αντίστοιχα, ενώ για το OPC42.5N η εκλουόμενη ποσότητα ανήλθε στα 4.5 mg/m^2 . Με την αύξηση της περιεχόμενης σκωρίας παρατηρήθηκε αύξηση του εκλουόμενου Cr, κάτι που έρχεται σε συμφωνία με την αύξηση της περιεκτικότητας του Cr στα τσιμέντα M1 και M2. Ο ρυθμός έκλυσης παρέμεινε ίδιος για τα δοκίμια M1 και M2, η κλίση των καμπυλών τους είναι σχεδόν ίδια, κάτι που υποδηλώνει τον ίδιο μηχανισμό έκλυσης, για τα δυο δοκίμια. Η περαιτέρω ανάλυση των αποτελεσμάτων έδειξε ότι η έκλυση του χρωμίου οφείλεται σε μηχανισμούς διάχυσης και στις δυο περιπτώσεις. Η χρονική περίοδος στην οποία φαίνεται πιο έντονα το φαινόμενο, είναι από την 0.25^η έως την 4^η ημέρα. Και για το τσιμέντο αναφοράς η έκλυση του χρωμίου οφείλεται σε μηχανισμούς διάχυσης αλλά σε αυτή την περίπτωση λαμβάνει χώρα από την 9^η έως την 64^η ημέρα. Οι τιμές του εκλουόμενου Cr και για τα τρία δοκίμια, δεν υπερβαίνουν το όριο Existing (NEN7375) Monolithic Waste Acceptance Criteria mg/m^2 at 64 days (500 mg/m^2).

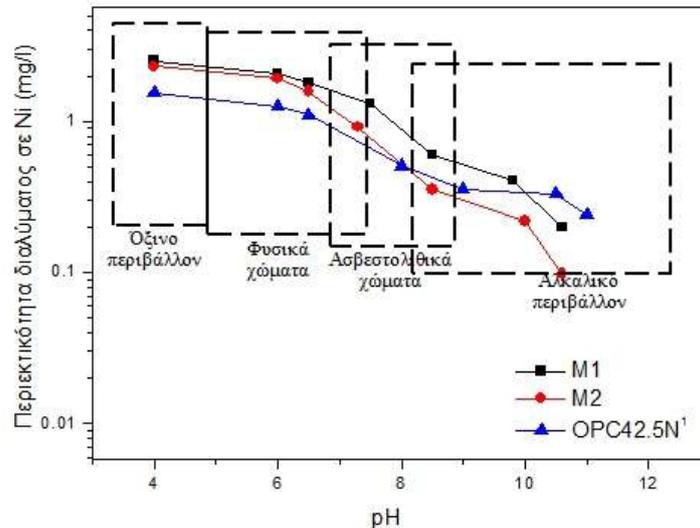
PrEN 14429-pH dependence test: Σενάριο κατεδάφισης της κατασκευής και απόρριψης του σκυροδέματος

Σκοπός της δοκιμής είναι ο προσδιορισμός της επίδρασης του pH στην έκλυση ανόργανων συστατικών από το υπό μελέτη κοκκώδες υλικό σε συνθήκες ισορροπίας. Η χρονική διάρκεια της δοκιμής είναι 48 ώρες.

Τα αποτελέσματα δείχνουν την εξάρτηση του Cr (Εικόνα 4) και του Ni (Εικόνα 5) από το pH του περιβάλλοντος. Όσο το περιβάλλον γίνεται πιο όξινο, τόσο μεγαλύτερη είναι η ποσότητα Cr και Ni που εκλύεται από τα παραγόμενα τσιμέντα. Η εξάρτηση αυτή είναι πιο έντονη στην περίπτωση του Ni. Το V δεν μετρήθηκε λόγω της χαμηλής του συγκέντρωσης στα διαλύματα. Όσον αφορά την έκλυση του Cr οι τιμές για τα M1 και M2 είναι παραπλήσιες, ενώ από το τσιμέντο αναφοράς παρατηρήθηκε έκλυση μικρότερης ποσότητας Cr σε σχέση με τα blended τσιμέντα. Τα αποτελέσματα αυτά έρχονται σε συμφωνία με την χημική ανάλυση των τσιμέντων καθώς με την προσθήκη της σκωρίας αυξάνεται το περιεχόμενο Cr. Στην περίπτωση του Ni μεγαλύτερη έκλυση παρουσιάζει το M1 και το M2. Η τάση όμως για έκλυση όπως φαίνεται από την κλίση της βέλτιστης ευθείας που διέρχεται από τα πειραματικά σημεία είναι αντίστοιχη. Αυτό υποδηλώνει πως ο μηχανισμός που οδηγεί στην έκλυση των δύο μετάλλων είναι ο ίδιος και για τα τρία δείγματα.



Εικόνα 4. Επίδραση του pH στην έκλυση Cr από τα υπό μελέτη δοκίμια.



Εικόνα 5. Επίδραση του pH στην έκλυση Ni από τα υπό μελέτη δοκίμια.

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

- Η σκωρία EAF μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως πρόσθετο για την παραγωγή blended τσιμέντων.
- Σύμφωνα με το EN 196-1, τα μίγματα M1 και M2 πληρούν τις προϋποθέσεις για ένταξη τους στην κατηγορία OPC CEM I 42.5N.
- Όσο αφορά το NEN 7345-tank test, παρατηρήθηκε μόνο έκλυση Cr. Με την αύξηση της περιεχόμενης σκωρίας στα blended τσιμέντα παρατηρήθηκε αύξηση του εκλούμενου Cr, παρόλα αυτά οι τιμές του και για τα τρία δοκίμια, δεν υπερβαίνουν τα 500 mg/m^2 , όριο Existing (NEN7375) Monolithic Waste Acceptance Criteria mg/m^2 at 64 days.
- Τα αποτελέσματα του PrEN 14429-pH dependence test έδειξαν έκλυση Cr και Ni η έκλυση των οποίων αυξήθηκε με την μείωση του pH.

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Η έρευνα αυτή υποστηρίζεται από το πρόγραμμα «Συνεργασία» του Παν/μιου Πατρών με τίτλο “Εξοικονόμηση ενέργειας και προστασία περιβάλλοντος στην ανακύκλωση σιδήρου (S.E.FER.RY)” Κωδ. Έργου: 09/32-636.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΕΣ

I. Akln Altun, Y. Ismail. “Study on steel furnace slags with high MgO as additive in Portland cement”, Cem. Concr. Res. 32 1247–1249, 2002.

ISI Steel Statistical Yearbook. Brussel, Belgium: International Iron and Steel Institute. <http://www.worldsteel.org/>, 2004.

E. Worrell, L. Price, C. Hendricks and L. Ozawa Meida Annual Review of Energy and Environment, Vol 26, 2001.

Concrete Technology, Indian railways institute of civil engineering, Pune- 411001, 2007.

I. Βαγγελάτος, Αξιοποίηση της ερυθράς ιλύος στις βιομηχανίες τσιμέντου, Διδακτορική Διατριβή, Τμήμα Χημικών Μηχανικών, Πάτρα, 2008.

Διερεύνηση της αποτελεσματικότητας των ρευστοποιητών σε πήγματα τσιμέντου με Ιπτάμενη Τέφρα Μεγαλόπολης

Ι. Παπαγιάννη, Φ. Καρκαντελίδου

Εργαστήριο Δομικών Υλικών, Τμήμα Πολιτικών Μηχανικών ΑΠΘ, 54124 Θεσσαλονίκη

ΠΕΡΙΛΗΨΗ: Η ανάγκη για εξοικονόμηση ενέργειας στον κατασκευαστικό τομέα έχει τονώσει το ενδιαφέρον για την προσθήκη υλικών με τσιμεντοειδείς ιδιότητες στο τσιμέντο Portland. Τα συμπληρωματικά αυτά υλικά είναι ποζολάνες λεπτής κοκκομετρίας (φυσικής προέλευσης ή βιομηχανικά παραπροϊόντα) και χρησιμοποιούνται, είτε ως ανάμιγμα τσιμέντου Portland, είτε ως μερική αντικατάσταση του τσιμέντου στο σκυρόδεμα. Όταν λαμβάνει χώρα αντικατάσταση τσιμέντου, το σκυρόδεμα αναπτύσσει χαμηλότερες πρώιμες αντοχές, σε σύγκριση με το απλό τσιμέντο Portland. Το μειονέκτημα αυτό μπορεί να ξεπεραστεί με την προσθήκη ενός κατάλληλου ρευστοποιητή. Οι ρευστοποιητές, χημικά πρόσμικτα που επηρεάζουν σημαντικά τις ιδιότητες του φρέσκου και σκληρυμένου σκυροδέματος, χαρακτηρίζονται για την υψηλή ικανότητα διασποράς τους, διατηρώντας ταυτόχρονα την εργασιμότητα του σκυροδέματος. Ωστόσο, η προσθήκη των ρευστοποιητών μπορεί να προκαλέσει προβλήματα συμβατότητας που οφείλονται στη χημική σύσταση των επιλεγμένων κονιών, τη λεπτότητα άλεσης, το λόγο N/K. Για το λόγο αυτό είναι αναγκαία η διερεύνηση του καταλληλότερου τύπου ρευστοποιητή και της απαιτούμενης δοσολογίας σε κάθε σύστημα, ώστε να επιτευχθεί η βέλτιστη απόδοση.

Στην παρούσα μελέτη εξετάστηκαν δύο τύποι ρευστοποιητών. Ο πρώτος τύπος είναι ένα πολυμερές με βάση τη σουλφονική ναφθαλίνη φορμαλδεΐδη, (SNF), και ο δεύτερος ένα πολυμερές με βάση τον πολυκαρβοξυλικό αιθέρα, (PC). Οι ρευστοποιητές προστέθηκαν σε συστήματα που περιείχαν 20, 30 και 40% αντικατάσταση του τσιμέντου Portland από Ιπτάμενη Τέφρα Μεγαλόπολης, σε δοσολογίες από 1 έως 3% κ.β. κονιών.

Σκοπός της παρούσας ερευνητικής εργασίας ήταν να προσδιοριστεί ποιος τύπος ρευστοποιητή είναι καταλληλότερος, και σε ποια δοσολογία, για καθένα σύστημα κονιών που χρησιμοποιήθηκε. Η αποτελεσματικότητα των ρευστοποιητών αξιολογήθηκε ελέγχοντας την ανάπτυξη των μηχανικών χαρακτηριστικών (αντοχή σε κάμψη και θλίψη, κατά EN 196-1) και του ανοιχτού πορώδους (κατά RILEM CPC 11.3) σε διάφορες ηλικίες. Επιπρόσθετα, προσδιορίστηκε η κατανομή των πόρων με υδραργυρικό πορωσίμετρο και η παρουσία των ενυδρών C-S-H ενώσεων, χρησιμοποιώντας θερμική ανάλυση (DTA-TG) και περιθλασιμετρία ακτίνων X (XRD). Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι ο ρευστοποιητής τύπου PC λειτουργεί καλύτερα, ενώ όταν προστίθεται σε δοσολογία 3% κ.β. κονιών, αναπτύσσονται αντοχές παρόμοιες με αυτές του blended τσιμέντου.

ΛΕΞΕΙΣ ΚΛΕΙΔΙΑ: αντοχή, ιπτάμενη τέφρα, πολυκαρβοξυλικός αιθέρας, πήγμα, πορώδες, ρευστοποιητής, σουλφονική ναφθαλίνη φορμαλδεΐδη

Study of superplasticizers effectiveness in cement pastes containing Greek Fly Ash from Megalopolis region

I. Papayianni, F. Karkantelidou

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

ABSTRACT: The interest in energy saving has stimulated the use of cementitious materials in Portland cement. Supplementary cementing materials are finely divided pozzolans (natural pozzolans or industrial by-products) that are used either as blended Portland cement or as partial replacement for cement in concrete mixtures. When cement replacement is taken place, the concrete mixture performs lower early strength development comparing to the plain portland cement. This deficiency can be overcome by adding a suitable superplasticizer. Superplasticizers, the key components that can greatly modify the properties of fresh and hardened concrete, are designed essentially for their high dispersing ability and their high workability retention. However, superplasticizers addition can lead to incompatibility problems that are caused by cement composition, fineness, w/b ratio. Thus, an investigation of the superplasticizer proper type and dosage is necessary, in order to achieve the optimum performance.

In this study, two of the widely used types of superplasticizers were tested. One based on sulphonated naphthalene formaldehyde condensate (SNF) and another based on polycarboxylate polymers (PC). The superplasticizers were added in mixtures containing 20, 30 and 40% Portland cement replacement with Greek fly ash from Megalopolis region, in dosages from 1 to 3% by mass binders.

The aim of the research work was to find which type of superplasticizer, and in which dosage, was more suitable for each type of binder system. The action of superplasticizer on cement pastes was estimated by monitoring strength development (flexural and compressive, according to EN 196-1) and open porosity (according to RILEM CPC 11.3) at different ages. Furthermore, pore size distribution, through mercury porosimeter, and hydrated C-S-H presence, through DTA-TG and XRD analysis, were defined. The results showed that PC type superplasticizer seems to be more effective, while when added in dosage 3% by mass binder, the strength development is comparable to the plain blended type cement system.

KEY WORDS: fly ash, polycarboxylate, paste, porosity, strength, superplasticizer, sulfonated naphthalene formaldehyde

ΕΙΣΑΓΩΓΗ: Οι ρευστοποιητές αντιπροσωπεύουν σήμερα ένα σημαντικό κομμάτι της οικογένειας των προσμίκτων για τη παραγωγή σύγχρονων ανθεκτικών σκυροδεμάτων [1]. Στο σκυρόδεμα υψηλής απόδοσης, η ρευστότητα και η απώλεια κάθισης είναι θεμελιώδη χαρακτηριστικά, υπεύθυνα για την ποιότητά του. Η ρευστότητα ελέγχεται από τη διασπορά των σωματιδίων του τσιμέντου, ενώ η απώλεια κάθισης από τη διαδικασία της ενυδάτωσης. Είναι ευρέως γνωστό ότι με την προσθήκη ρευστοποιητών επιτυγχάνεται αυξημένη ρευστότητα και μειωμένη απώλεια κάθισης, ιδιότητες που επηρεάζουν την ομοιογενή σκυροδέτηση. Τις τελευταίες δεκαετίες έχει αναπτυχθεί και είναι διαθέσιμη στην αγορά μια μεγάλη ποικιλία ρευστοποιητών. Οι ρευστοποιητές αυτοί ανήκουν σε διαφορετικές βασικές δομικές ομάδες, όπως είναι το λιγνοσουλφονικό οξύ (LS), η σουλφονική μελαμίνη φορμαλδεΰδη (SMF), η σουλφονική ναφθαλίνη φορμαλδεΰδη (SNF), και τα πολυκαρβοξυλικά οξέα (CE). [2]

Η κύρια λειτουργία των ρευστοποιητών είναι η διασπορά των συσσωματωμένων σωματιδίων του τσιμέντου. Με τον τρόπο αυτό επιτυγχάνεται βελτίωση της εργασιμότητας του σκυροδέματος, χωρίς την αύξηση του περιεχόμενου νερού [3-7]. Οι ρευστοποιητές αλληλεπιδρούν με τις συνεχείς χημικές αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα κατά την ενυδάτωση του τσιμέντου [3, 8-9]. Στα πρώτα στάδια της ενυδάτωσης μπορεί να σχηματιστεί μία οργανο-μεταλλική φάση (OMP) γύρω από τα σωματίδια του τσιμέντου, καταναλώνοντας το ρευστοποιητή με τρόπο μη παραγωγικό. Ωστόσο, ο βαθμός στον οποίο αυτό αλλάζει την εργασιμότητα είναι ακόμα ασαφής. Η κατανόηση αυτών των επιδράσεων αποτελεί βασική πτυχή στο να προβλεφθούν ποιοι συνδυασμοί τσιμέντου και ρευστοποιητών μπορούν να οδηγήσουν σε καλύτερη εργασιμότητα και ποιοι όχι. Μια συχνή προσέγγιση είναι να συγκρίνουμε τις επιδράσεις που μπορούν να προκαλέσουν οι διάφοροι ρευστοποιητές σε τσιμέντα διαφορετικών συστάσεων. Τέτοια αποτελέσματα μπορούν να παρέχουν σημαντικές πληροφορίες. Ωστόσο, τα αποτελέσματα αυτά είναι ιδιαίτερα επιρρεπή σε παρερμηνείες λόγω του μεγάλου αριθμού των διαφορών που μπορεί να προκύψουν μεταξύ των υπό μελέτη τσιμέντων. Οι πιο προφανείς από αυτές είναι η χημική σύσταση καθώς και η σύσταση των φάσεων του τσιμέντου. Ειδικότερα, το περιεχόμενο C_3A και τα αλκάλια, η λεπτότητα άλεσης του τσιμέντου, το ποσοστό και το είδος του θεικού ασβεστίου στο τσιμέντο, η χημική φύση και το μέσο μοριακό βάρος του ρευστοποιητή, η δοσολογία και ο τρόπος προσθήκης του στο μίγμα [10]. Επιπλέον, έχει αποδειχθεί ότι μία περαιτέρω άλεση μπορεί να επηρεάσει την απορρόφηση ορισμένων ρευστοποιητών, προκαλώντας διαφορές στην εργασιμότητα ανάμεσα σε τσιμέντα που παράγονται από το ίδιο κλίνκερ [11].

Στην παρούσα μελέτη χρησιμοποιούνται δύο διαφορετικοί τύποι ρευστοποιητών [12, 13]. Ο πρώτος τύπος είναι ένας παραδοσιακός μειωτής νερού με βάση τη σουλφονική ναφθαλίνη φορμαλδεΰδη (SNF) και ο δεύτερος ένα καινοτόμο πρόσμικτο με βάση πολυμερή τροποποιημένου πολυκαρβοξυλικού αιθέρα (PCE).

Ο σκοπός της παρούσας μελέτης είναι να προσδιορίσει τον τύπο και τη δοσολογία του ρευστοποιητή που είναι κατάλληλα για χρήση σε μικτά συστήματα κονιών που αποτελούνται από τσιμέντο Portland και τσιμεντοειδή υλικά (όπως η ιπτάμενη τέφρα) που διατίθενται στην Ελλάδα.

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ:

Υλικά

Για τη μελέτη της αποτελεσματικότητας των ρευστοποιητών, τύπος και δοσολογία, χρησιμοποιήθηκαν τρεις συνδυασμοί κονιών, που αποτελούνταν από τσιμέντο Portland υψηλής αντοχής (CEM I42.5) και Ιπτάμενη Τέφρα από την περιοχή της Μεγαλόπολης. Παρασκευάστηκαν πάστες κανονικής συνεκτικότητας σύμφωνα με το Ευρωπαϊκό Πρότυπο EN 196-3, τόσο χωρίς, όσο και με ρευστοποιητή σε ποσοστά από 1 έως 3% κ.β. κονιάς. Τα χαρακτηριστικά των πρώτων υλών που χρησιμοποιήθηκαν παρατίθενται στον Πίνακα 1, ενώ στον Πίνακα 2 φαίνονται οι συνθέσεις που παρασκευάστηκαν και τα ποσοστά των ιπτάμενων τεφρών που αντικατέστησαν το τσιμέντο. Στην εικόνα 1 φαίνεται η κατανομή του μεγέθους κόκκων των συστημάτων που μελετήθηκαν.

Οι ρευστοποιητές που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα έρευνα ανταποκρίνονται στις απαιτήσεις των Ευρωπαϊκών και Αμερικάνικων Προτύπων, EN 934-2:2001 και ASTM C-494, και είναι απαλλαγμένοι από χλώριο (Πίνακας 3). Ο πρώτος τύπος ρευστοποιητή, πολυμερές με βάση τη σουλφονική ναφθαλίνη φορμαλδεΐδη (SNF), χρησιμοποιείται για την παραγωγή υψηλής αντοχής ρεοπλαστικού σκυροδέματος με χαμηλό λόγο N/T, ενώ ο δεύτερος τύπος, πολυμερές με βάση τον πολυκαρβοξυλικό αιθέρα (PC), συνίσταται για την παραγωγή ρεοπλαστικού σκυροδέματος υψηλών μηχανικών αντοχών, αρχικών και τελικών.

Έλεγχοι

Είκοσι ένα συστήματα πηγμάτων κανονικής συνεκτικότητας παρασκευάστηκαν σύμφωνα με το Ευρωπαϊκό Πρότυπο EN 196-3. Η προσθήκη ρευστοποιητή σε ποσότητες από 1 έως 3% κ.β. κονιάς πραγματοποιήθηκε μαζί με το νερό της ανάμιξης. Μετά την ολοκλήρωση της ανάμιξης, το ανάμιγμα τοποθετήθηκε σε μήτρες διαστάσεων 25x25x300 mm, απ' όπου διαμορφώθηκαν δοκίμια διαστάσεων 25x25x100 mm και 25x25x25 mm για τον έλεγχο της καμπτικής και της θλιπτικής αντοχής, αντίστοιχα. Οι μετρήσεις του ανοιχτού πορώδους έγιναν σύμφωνα με την μέθοδο RILEM CPC 11.3. Όλα τα δείγματα τοποθετήθηκαν σε θάλαμο γήρανσης, σχετικής υγρασίας 99±1 % και θερμοκρασίας 20±1 °C, μέχρι την ηλικία ελέγχου. Οι αντοχές και το πορώδες προσδιορίστηκαν κατά την 1^η, 3^η, 7^η, 28^η, 90^η, 180^η και 360^η ημέρα. Επιπλέον, προσδιορίστηκε η κατανομή των πόρων με υδραργυρικό πορωσίμετρο και η παρουσία των ενυδρών C-S-H ενώσεων, χρησιμοποιώντας θερμική ανάλυση (DTA-TG) και περιθλασιμετρία ακτίνων X (XRD).

Πίνακας 1. Χαρακτηριστικά Πρώτων Υλών που χρησιμοποιήθηκαν

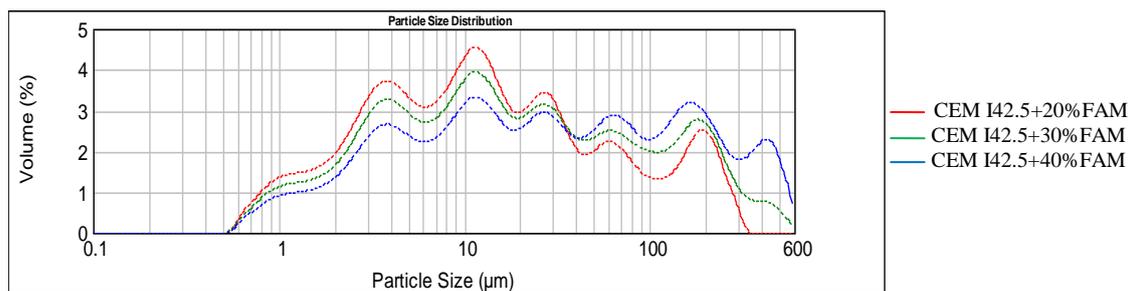
Χαρακτηριστικά	CEM I42.5	Ιπτάμενη Τέφρα Μεγαλόπολης (FAM)
Χημική Σύσταση (% κ.β.)		
Na ₂ O	0.57	0.54
K ₂ O	1.08	3.29
CaO	66.84	18.75
MgO	3.91	1.90
Fe ₂ O ₃	8.11	8.20
Al ₂ O ₃	2.40	16.00
SiO ₂	19.55	48.32
SO ₃		2.48
Απώλεια πύρωσης	1.91	3.00
Αδιάλυτο υπόλειμμα	0.8	14.64
Λεπτότητα Άλεσης R ₄₅ μm	1.5	25%
Ποζολανικότητα με τσιμέντο 28-ημέρες (EN 450-1)	-	60%
Ποζολανικότητα με άσβεστο 28-ημέρες (ASTM C593)	-	7.26 MPa
Φαινόμενο ειδικό βάρος	3.141	2.340
Ειδική επιφάνεια (m ² /g)	0.921	0.257

Πίνακας 2. Σύσταση των πηγμάτων στα συστήματα μικτών κονιών

Σύσταση	Κανονική Συνεκτικότητα κατά EN 196-3 Διείσδυση εμβόλου Vicat (mm)	Λόγος N/K	% Μείωση του Λόγου N/K
CEM I 42.5+20% Τέφρα Μεγαλόπολης	7	0.29	
CEM I 42.5+20% Τέφρα Μεγαλόπολης +SNF 1%	7	0.26	10.34
CEM I 42.5+20% Τέφρα Μεγαλόπολης +SNF 2%	8	0.25	13.79
CEM I 42.5+20% Τέφρα Μεγαλόπολης +SNF 3%	8	0.24	17.24
CEM I 42.5+20% Τέφρα Μεγαλόπολης +PC 1%	5	0.23	20.69
CEM I 42.5+20% Τέφρα Μεγαλόπολης +PC 2%	4	0.22	24.14
CEM I 42.5+20% Τέφρα Μεγαλόπολης +PC 3%	4	0.21	27.59
CEM I 42.5+30% Τέφρα Μεγαλόπολης	6	0.31	
CEM I 42.5+30% Τέφρα Μεγαλόπολης +SNF 1%	7	0.29	6.45
CEM I 42.5+30% Τέφρα Μεγαλόπολης +SNF 2%	5	0.28	9.68
CEM I 42.5+30% Τέφρα Μεγαλόπολης +SNF 3%	8	0.27	12.90
CEM I 42.5+30% Τέφρα Μεγαλόπολης +PC 1%	5	0.26	16.13
CEM I 42.5+30% Τέφρα Μεγαλόπολης +PC 2%	4	0.26	16.13
CEM I 42.5+30% Τέφρα Μεγαλόπολης +PC 3%	4	0.25	19.35
CEM I 42.5+40% Τέφρα Μεγαλόπολης	5	0.34	
CEM I 42.5+40% Τέφρα Μεγαλόπολης +SNF 1%	5	0.31	8.82
CEM I 42.5+40% Τέφρα Μεγαλόπολης +SNF 2%	5	0.31	8.82
CEM I 42.5+40% Τέφρα Μεγαλόπολης +SNF 3%	4	0.30	11.76
CEM I 42.5+40% Τέφρα Μεγαλόπολης +PC 1%	5	0.29	14.71
CEM I 42.5+40% Τέφρα Μεγαλόπολης +PC 2%	4	0.29	14.71
CEM I 42.5+40% Τέφρα Μεγαλόπολης +PC 3%	4	0.28	17.65

Πίνακας 3. Τεχνικά χαρακτηριστικά ρευστοποιητών

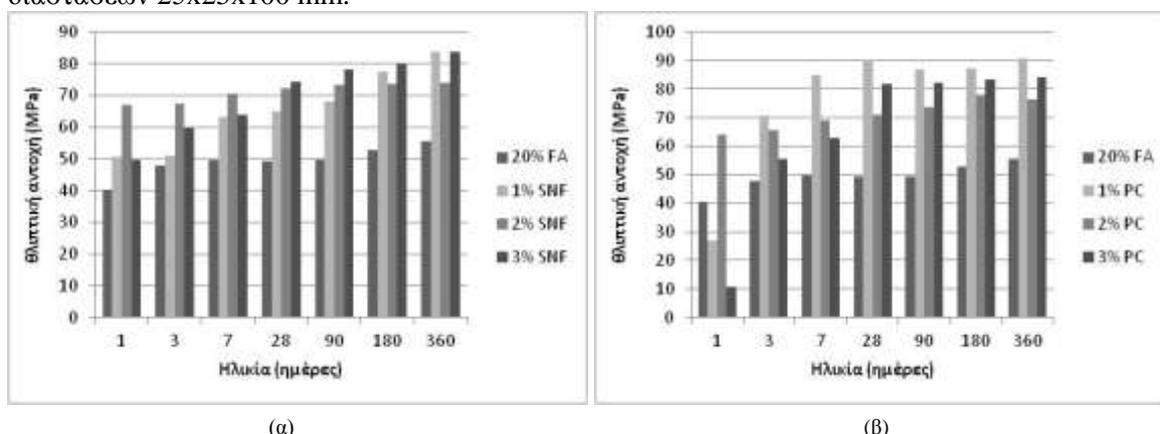
Ρευστοποιητής	Εμφάνιση	Ειδικό βάρος στους 20 °C (gr/ml)	Τιμή pH στους 20 °C	Περιεχόμενο χλώριο (%)
SNF	Καφέ υγρό	1.185 – 1.205	8.5 – 9.8	≤ 0.01
PC	Καφέ υγρό	1.080 – 1.150	~ 6.6	≤ 0.01



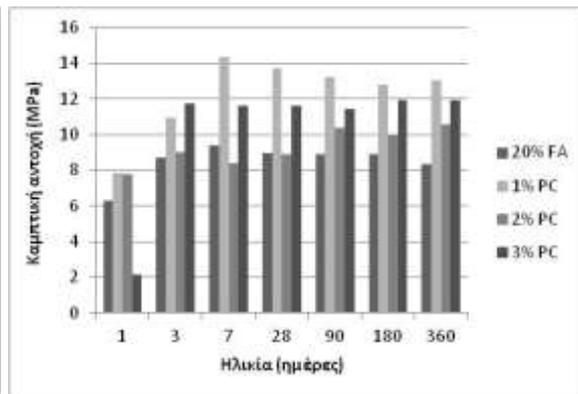
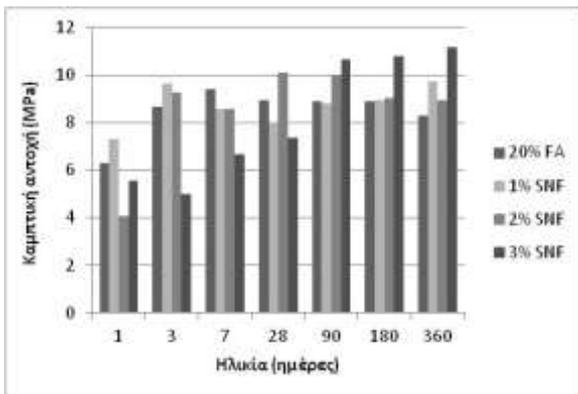
Εικόνα 1: Κατανομή μεγέθους κόκκων των συστημάτων που περιέχουν 20, 30 και 40% αντικατάσταση τσιμέντου από Ιπτάμενη Τέφρα

ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ – ΣΥΖΗΤΗΣΗ: Όπως φαίνεται στον Πίνακα 2, η αύξηση του ποσοστού της ιπτάμενης τέφρας στο ανάμικτο με το τσιμέντο (20, 30 και 40% αντικατάσταση τσιμέντου) αυξάνει την απαίτηση σε νερό για την παρασκευή πάστας κανονικής συνεντικότητας (οι λόγοι N/K είναι 0.29, 0.31 και 0.34 αντίστοιχα). Η προσθήκη των δύο τύπων ρευστοποιητών σε ποσοστά από 1-3% κ.β. κονιάς έχει σαν αποτέλεσμα την μείωση του λόγου N/K σε όλα τα συστήματα. Η % όμως μείωση του λόγου αυτού ελαττώνεται, όσο αυξάνει το ποσοστό του τσιμεντοειδούς υλικού στο σύστημα.

Η ανάπτυξη των αντοχών, σε θλίψη και σε κάμψη, των πηγμάτων που περιέχουν 20% Τέφρα Μεγαλόπολης και με τους δύο τύπους ρευστοποιητών σε δοσολογίες από 1% έως 3% κ.β. κονιάς φαίνεται στα διαγράμματα 1 και 2. Στα διαγράμματα 3 και 4, φαίνεται η ανάπτυξη των αντοχών για το σύστημα που περιέχει 30% Τέφρα Μεγαλόπολης, ενώ για το σύστημα που περιέχει 40% Τέφρα Μεγαλόπολης τα αντίστοιχα διαγράμματα είναι τα 5 και 6. Όσον αφορά στον προσδιορισμό της αντοχής σε θλίψη λήφθηκε ο μέσος όρος τεσσάρων κυβικών δοκιμίων διαστάσεων 25x25x25 mm, ενώ για τον προσδιορισμό της αντοχής σε κάμψη ο μέσος όρος δύο πρισματικών δοκιμίων διαστάσεων 25x25x100 mm.



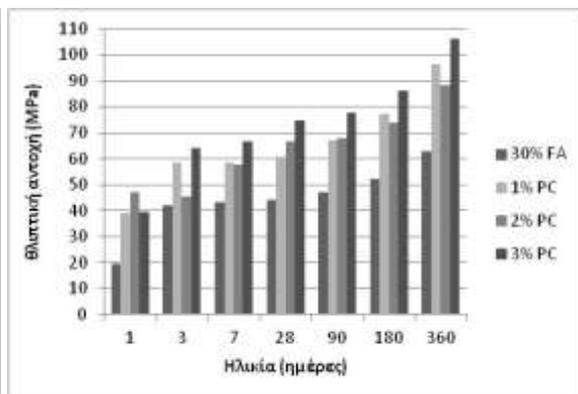
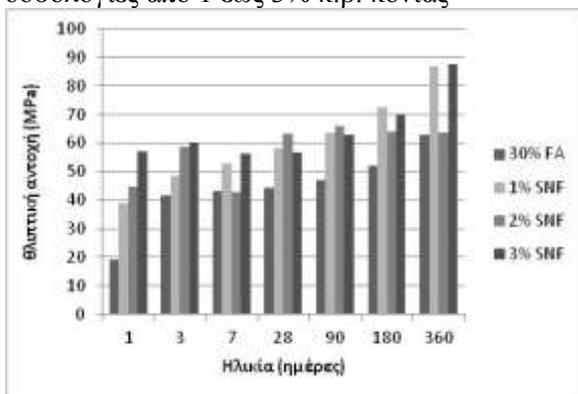
Διάγραμμα 1: Ανάπτυξη της θλιπτικής αντοχής σε πάστες κανονικής συνεντικότητας στο σύστημα κονιών με 20% κ.β. Τέφρα Μεγαλόπολης σε διάφορες ηλικίες. (α) Προσθήκη ρευστοποιητή SNF σε δοσολογίες από 1 έως 3% κ.β. κονιάς, (β) Προσθήκη ρευστοποιητή PC σε δοσολογίες από 1 έως 3% κ.β. κονιάς



(α)

(β)

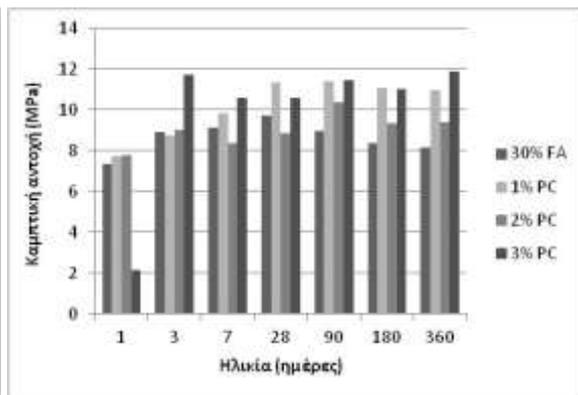
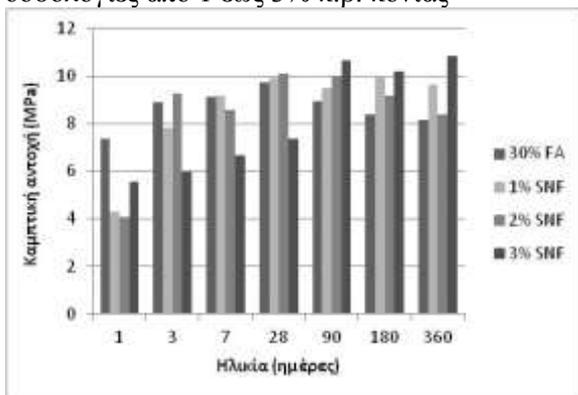
Διάγραμμα 2: Ανάπτυξη της καμπτικής αντοχής σε πάστες κανονικής συνεκτικότητας στο σύστημα κονιών με 20% κ.β. Τέφρα Μεγαλόπολης σε διάφορες ηλικίες. (α) Προσθήκη ρευστοποιητή SNF σε δοσολογίες από 1 έως 3% κ.β. κονιάς, (β) Προσθήκη ρευστοποιητή PC σε δοσολογίες από 1 έως 3% κ.β. κονιάς



(α)

(β)

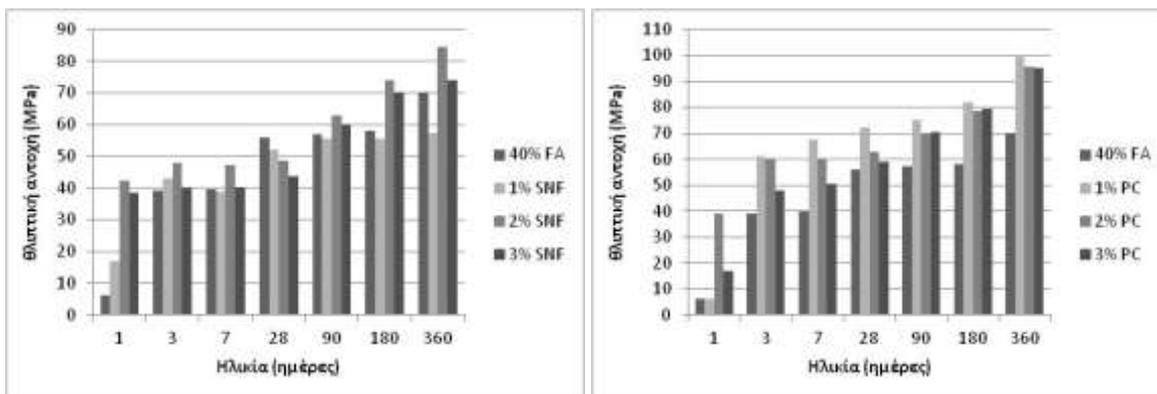
Διάγραμμα 3: Ανάπτυξη της θλιπτικής αντοχής σε πάστες κανονικής συνεκτικότητας στο σύστημα κονιών με 30% κ.β. Τέφρα Μεγαλόπολης σε διάφορες ηλικίες. (α) Προσθήκη ρευστοποιητή SNF σε δοσολογίες από 1 έως 3% κ.β. κονιάς, (β) Προσθήκη ρευστοποιητή PC σε δοσολογίες από 1 έως 3% κ.β. κονιάς



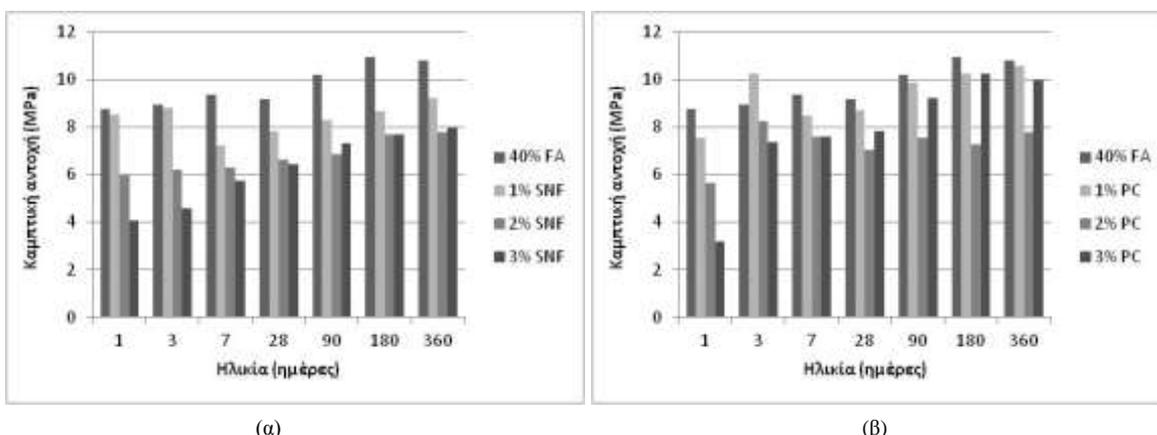
(α)

(β)

Διάγραμμα 4: Ανάπτυξη της καμπτικής αντοχής σε πάστες κανονικής συνεκτικότητας στο σύστημα κονιών με 30% κ.β. Τέφρα Μεγαλόπολης σε διάφορες ηλικίες. (α) Προσθήκη ρευστοποιητή SNF σε δοσολογίες από 1 έως 3% κ.β. κονιάς, (β) Προσθήκη ρευστοποιητή PC σε δοσολογίες από 1 έως 3% κ.β. κονιάς

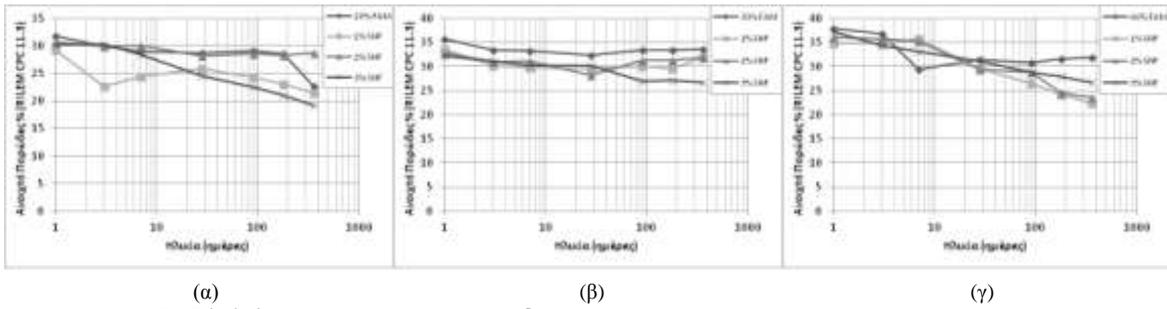


Διάγραμμα 5: Ανάπτυξη της θλιπτικής αντοχής σε πάστες κανονικής συνεκτικότητας στο σύστημα κονιών με 40% κ.β. Τέφρα Μεγαλόπολης σε διάφορες ηλικίες. (α) Προσθήκη ρευστοποιητή SNF σε δοσολογίες από 1 έως 3% κ.β. κονιάς, (β) Προσθήκη ρευστοποιητή PC σε δοσολογίες από 1 έως 3% κ.β. κονιάς

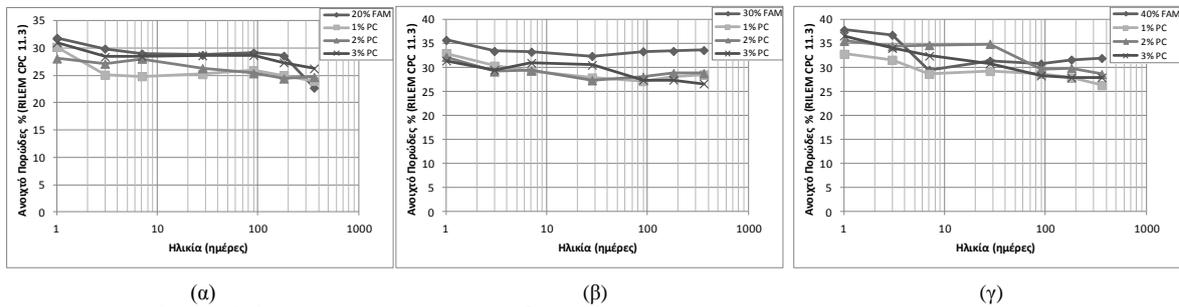


Διάγραμμα 6: Ανάπτυξη της καμπτικής αντοχής σε πάστες κανονικής συνεκτικότητας στο σύστημα κονιών με 40% κ.β. Τέφρα Μεγαλόπολης σε διάφορες ηλικίες. (α) Προσθήκη ρευστοποιητή SNF σε δοσολογίες από 1 έως 3% κ.β. κονιάς, (β) Προσθήκη ρευστοποιητή PC σε δοσολογίες από 1 έως 3% κ.β. κονιάς

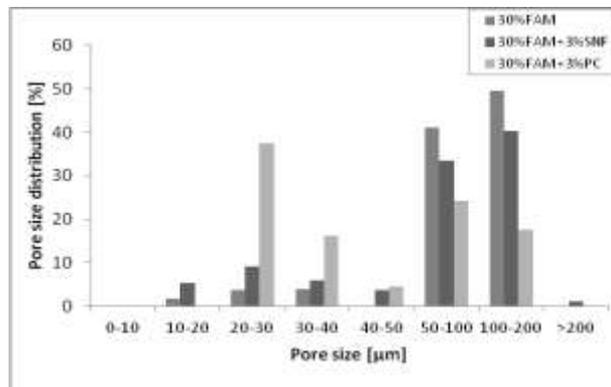
Όπως φαίνεται από τα παραπάνω διαγράμματα η προσθήκη των ρευστοποιητών (και των δύο τύπων) αυξάνει τη θλιπτική αντοχή όλων των συστημάτων που εξετάστηκαν. Ιδιαίτερα αξιόλογη είναι η ανάπτυξη των πρώιμων αντοχών (ηλικίας έως 28 ημερών), ανεξάρτητα απ τη δοσολογία των ρευστοποιητών. Επιπρόσθετα, προσδιορίστηκε το ανοιχτό πορώδες, που συνδέεται άμεσα με την αντοχή σε κάμψη, και οι τιμές του οποίου παρατίθενται στα διαγράμματα 7 και 8. Στο Διάγραμμα 9 φαίνεται η κατανομή των πόρων για το σύστημα που περιέχει 30% κ.β. Τέφρα Μεγαλόπολης και προσθήκη 3%κ.β. κονιάς ρευστοποιητή (SNF και PC τύπου), ενώ στο Διάγραμμα 10α-10β η θερμοσταθμική και η ορυκτολογική ανάλυσή του.



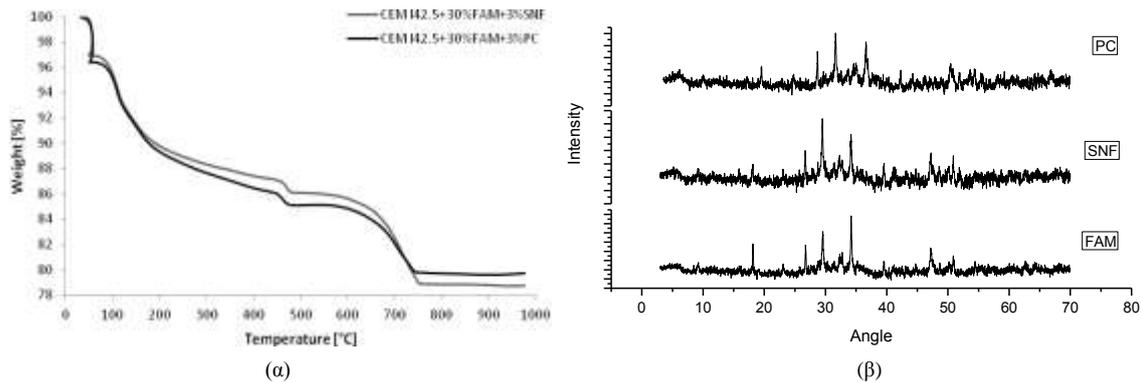
Διάγραμμα 7: Εξέλιξη του ανοιχτού πορώδους σε συνάρτηση με τον χρόνο σε πάστες κανονικής συνεκτικότητας με προσθήκη ρευστοποιητή SNF από 1-3%κ.β. κονιάς. (α) Πήγμα με 20% κ.β. Τέφρα Μεγαλόπολης, (β) Πήγμα με 30% κ.β. Τέφρα Μεγαλόπολης και (γ) Πήγμα με 40% κ.β. Τέφρα Μεγαλόπολης.



Διάγραμμα 8: Εξέλιξη του ανοιχτού πορώδους σε συνάρτηση με τον χρόνο σε πάστες κανονικής συνεκτικότητας με προσθήκη ρευστοποιητή PC από 1-3%κ.β. κονιάς. (α) Πήγμα με 20% κ.β. Τέφρα Μεγαλόπολης, (β) Πήγμα με 30% κ.β. Τέφρα Μεγαλόπολης και (γ) Πήγμα με 40% κ.β. Τέφρα Μεγαλόπολης.



Διάγραμμα 9: Η κατανομή πόρων στο σύστημα CEM I42.5+30% Τέφρα Μεγαλόπολης, αναφοράς και με προσθήκη ρευστοποιητή (SNF και PC) 3%κ.β. κονιάς



Διάγραμμα 10α-10β: (α) Η θερμοσταθμική ανάλυση και (β) η ορυκτολογική ανάλυση στο σύστημα CEM I42.5+30% Τέφρα Μεγαλόπολης, αναφοράς και με προσθήκη ρευστοποιητή (SNF και PC) 3%κ.β. κονιάς

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ: Η αντικατάσταση τσιμέντου από Ιπτάμενη Τέφρα (υλικό με τσιμεντοειδείς ιδιότητες) αυξάνει την απαίτηση σε νερό, για δεδομένη εργασιμότητα. Η προσθήκη των ρευστοποιητών (και των δύο τύπων) μειώνει αισθητά το λόγο N/K του συστήματος. Η μεγαλύτερη μείωση επιτυγχάνεται στο σύστημα που περιέχει 20% κ.β. Τέφρα Μεγαλόπολης. Αντίθετα, όσο αυξάνεται το ποσοστό της Τέφρας στο σύστημα, τόσο ελαττώνεται και η δραστηριότητα των ρευστοποιητών στην % μείωση του λόγου N/K. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι ο PC τύπος λειτουργεί περισσότερο αποτελεσματικά ως μειωτής νερού, σε σχέση με τον SNF τύπο. Το φαινόμενο αυτό μπορεί να εξηγηθεί απ το γεγονός ότι στον PC τύπο λαμβάνουν χώρα δύο μηχανισμοί λειτουργίας (ηλεκτροστατική απόθεση, όπως στον SNF τύπο, και στερική τροχοπέδη)

Η προσθήκη των ρευστοποιητών σε όλα τα συστήματα που μελετήθηκαν συμβάλλει στην αύξηση της θλιπτικής αντοχής. Η μεγαλύτερη αύξηση της θλιπτικής αντοχής παρατηρείται στο σύστημα που περιέχει 30% Τέφρα Μεγαλόπολης και μπορεί να συγκριθεί με αυτή του blended τσιμέντου (CEM IV32.5).

Επιπρόσθετα, η τιμή του ανοιχτού πορώδους των δοκιμίων αυξάνεται, όσο αυξάνει το ποσοστό της Τέφρας στο σύστημα. Αυτό εξηγείται απ το γεγονός ότι οι καμπύλες της κατανομής του μεγέθους κόκκων των παραπάνω συστημάτων μετατοπίζονται προς τα πιο χονδρόκοκκα κλάσματα, όσο υψηλότερο είναι το ποσοστό της αντικατάστασης του τσιμέντου από την Τέφρα.

Ο ρευστοποιητής τύπου PC είναι αποτελεσματικότερος απ τον SNF τύπο. Πετυχαίνει καλύτερη διασπορά των σωματιδίων και αυτό φαίνεται τόσο από τη μεγαλύτερη μείωση του λόγου N/K, όσο και από την κατανομή των πόρων. Ο κύριος όγκος των πόρων, με τον PC τύπο, κυμαίνεται από 20-40 μm, ενώ με τον SNF τύπο, από 50-200 μm. Επιπλέον, από τις θερμοσταθμικές καμπύλες και τα ακτινογραφήματα περιθλασιμετρίας ακτίνων X προκύπτει ότι με την προσθήκη του PC τύπου ο βαθμός σχηματισμού των ενύδρων ασβεστοπυριτικών ενώσεων (C-S-H) είναι μεγαλύτερος.

Συμπερασματικά, είναι φανερό ότι οι ρευστοποιητές, και ειδικά οι πολυκαρβοξυλικού τύπου, έχουν κάνει εφικτή την αντικατάσταση σημαντικών ποσοτήτων τσιμέντου Portland με πουζολανικά βιομηχανικά παραπροϊόντα, όπως η ιπτάμενη τέφρα, μειώνοντας μ' αυτό τον τρόπο το κόστος και ενισχύοντας την ανθεκτικότητα του σκυροδέματος.

ΑΝΑΦΟΡΕΣ:

1. P.-C. Aïtcin, M. Baalbaki, “Concrete admixtures: key components of hardened concretes”, International RILEM Workshop on Concrete Technology—New Trends, Industrial Application, E & FN SPON, London, UK, 1994, pp. 33– 47.
2. S. Chandra, J. Björnström, “Influence of superplasticizer type and dosage on the slump loss of Portland cement mortars—Part II” *Cem Concr Res* 32 (2002) 1613 – 1619.
3. C. Jolicoeur, M.-A. Simard, “Chemical admixtures –cement interactions: Phenomenology and physico-chemical concepts”, *Cem. Concr. Compos.* 20 (1998) 87– 101.
4. V.S. Ramachandran, “Concrete Admixtures Handbook”, second ed., Noyes Publications, Park Ridge, NJ, 1995, pp. 410– 517.
5. H. Uchikawa, “Function of organic admixture supporting high performance concrete”, in: J.G. Cabrera, R. Rivera-Villarreal (Eds.), *Proceedings of the International RILEM Conference on the Role of Admixtures in High Performance Concrete*, RILEM Publications, Cachan, France, 1999, pp. 69–96.
6. H. Uchikawa, S. Hanehara, D. Sawaki, “The role of steric repulsive force in the dispersion of cement particles in fresh paste prepared with organic admixtures”, *Cem. Concr. Res.* 27 (1997) 37–50.
7. K. Yoshioka, E. Sakai, M. Daimon, Role of steric hindrance on the performance of superplasticizers in concrete, *J. Am. Ceram. Soc.* 80 (1997) 2667– 2671.
8. V. Fernon, A. Vichot, N. Le Goanvic, P. Colombet, F. Corazza, U. Costa, “Interaction between portland cement hydrates and polynaphthalene sulfonates”, in: V.M. Malhotra (Ed.), *Proceedings of the 5th CANMET/ACI International Conference on Superplasticizers and Other Chemical Admixtures in Concrete*, SP-173, American Concrete Institute, Farmington Hills, MI, USA, 1997, pp. 225–248.
9. H. Matsuyama, J.F. Young, “The Formation of C-S-H/polymer complexes by hydration of reactive b-dicalcium silicate”, *Concr. Sci. Eng.* 1 (1999) 66–75.
10. P.-C. Aïtcin, “High Performance Concrete”, E & FN Spon (1998)
11. Y.F. Houst, R.J. Flatt, P. Bowen, H. Hofmann, J. Widmer, U. Sulser, U. Maeder, T.A. Bürge, “Influence of superplasticizer adsorption on the rheology of cement pastes”, in: J.G. Cabrera, R. Rivera-Villarreal (Eds.), *Proceedings of the International RILEM Conference on the Role of Admixtures in High Performance Concrete*, RILEM Publications, Cachan, France, 1999, pp. 387–402.
12. Spiratos, N., Page, M., Mailvaganam, N., Mahlotra, V.M., Jolicoeur, C., “Superplasticizers for concrete: fundamentals, technology, and practice, *Supplementary Cementing Materials for Sustainable Development Inc.*, Ottawa, Canada, 2003
13. Collepardi, M., “The New Concrete”, Tintoretto editions, 2006

Παρασκευή συνθέτων υλικών κραμάτων ΑΙ-ιπτάμενων τεφρών

Γρηγόριος Ίτσκος^{1, 2}, Αγγελική Μουτσάτσου¹, Νικόλαος Κούκουζας²,
Χαράλαμπος Βασιλάτος³, Pradeep K. Rohatgi⁴

¹Εργαστήριο Ανόργανης και Αναλυτικής Χημείας, Σχολή Χημικών Μηχανικών ΕΜΠ, Ηρώων Πολυτεχνείου 9, 157 73, Ζωγράφου, Αθήνα Εθνικό Κέντρο Έρευνας και Τεχνολογικής Ανάπτυξης

²Ινστιτούτο Τεχνολογίας & Εφαρμογών Στερεών Καυσίμων, 4ο χλμ Πτολεμαΐδας - Μποδοσακείου Νοσοκομείου, 502 00, Πτολεμαΐδα

³Τομέας Οικονομικής Γεωλογίας και Γεωχημείας, Τμήμα Γεωλογίας και Γεωπεριβάλλοντος ΕΚΠΑ, Πανεπιστημιούπολη, 157 84, Άνω Ιλίσια, Αθήνα

⁴College of Engineering and Applied Science, Materials Department, University of Wisconsin, Milwaukee, WI 53211, USA

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στην παρούσα εργασία παρουσιάζεται συνοπτικά η παρασκευή και ο χαρακτηρισμός συνθέτων υλικών μήτρας ΑΙ και κραμάτων του με υλικό ενίσχυσης ιπτάμενες τέφρες από τους ΑΗΣ Καρδιάς και Μεγαλόπολης. Τα υλικά παρασκευάστηκαν με τις τεχνικές της κονιομεταλλουργίας, της έγχυσης-υπό-πίεση και της χύτευσης-υπό-ανάδευση. Ο χαρακτηρισμός των υλικών αναφέρεται στη μικροδομή τους, στις τριβολογικές και μηχανικές τους ιδιότητες. Τα εξαγόμενα συμπεράσματα από το χαρακτηρισμό των υλικών συνηγορούν στην επωφελή χρήση των ελληνικών ιπτάμενων τεφρών για την παραγωγή συνθέτων υλικών μεταλλικής μήτρας.

Λέξεις κλειδιά: Σύνθετα Υλικά Μεταλλικής Μήτρας, Ιπτάμενη Τέφρα, Μικροδομή

1. Εισαγωγή

Τα σύνθετα υλικά μεταλλικής μήτρας παρουσιάζουν αντοχές σε κάμψη και θλίψη, χαμηλότερο συντελεστή θερμικής διαστολής, καλές τριβολογικές επιδόσεις και ενισχυμένες ιδιότητες απόσβεσης ταλαντώσεων και συνεπώς μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε γενικές μηχανικές εφαρμογές [1]. Η αντικατάσταση του μονολιθικού μεταλλικού τμήματος διαφόρων μηχανικών μερών και εξαρτημάτων από σύνθετα μεταλλικής μήτρας, μπορεί να οδηγήσει σε σημαντική μείωση βάρους του συνολικού υλικού, με προφανή οικονομικά και περιβαλλοντικά οφέλη, ανάλογα με την εφαρμογή. Η παρασκευή συνθέτων υλικών ΑΙ – ιπτάμενων τεφρών έχει στο παρελθόν επιτευχθεί μόνο για την περίπτωση των πυριτικών τεφρών (Class F, ASTM C618) και έχει καταστεί δυνατόν να ενισχυθούν η σκληρότητα και οι τριβολογικές επιδόσεις των συνθέτων, με ταυτόχρονη μείωση του κόστους παραγωγής τους [2-8]. Αντιθέτως, δεν έχει επιτευχθεί σημαντική ενίσχυση των μηχανικών τους αντοχών, λόγω προβλημάτων συσσωμάτωσης των σωματιδίων των τεφρών και ομοιογενή κατανομή τους στη μήτρα του συνθέτου. Το βασικό τεχνολογικό και επιστημονικό κενό που κλήθηκε να καλύψει η συγκεκριμένη έρευνα αφορά στην πρώτη απόπειρα ενίσχυσης του αλουμινίου και κραμάτων του με τέφρες πολύ υψηλής περιεκτικότητας σε Ca και αφότου αυτό κατέστη δυνατόν, μετά από πολυδιάστατη εργαστηριακή προσπάθεια, στην διερεύνηση της επίδρασής τους στις ιδιότητες των συνθέτων

υλικών. Το είδος αυτό των τεφρών ήταν πολύ δύσκολο να ενσωματωθεί σε τήγματα Al και κραμάτων του λόγω πολύ περιορισμένης διαβροχής, ενώ η δυνατότητα σχηματισμού νέων ορυκτολογικών φάσεων με την αντίδραση του ελεύθερου Ca των τεφρών και του Si των κραμάτων προσέδιδε ιδιαίτερη αξία μελέτης του φαινομένου, λόγω της πιθανής ευεργετικής επίδρασής τους στις ιδιότητες των τελικών συνθέτων υλικών. Επίσης, διερευνάται η επίδραση της χρήσης τεφρών διαφορετικής κοκκομετρίας στις ιδιότητες των συνθέτων, καθώς επίσης και η χρήση συγκεκριμένων σωματιδιακών κλασμάτων των τεφρών.

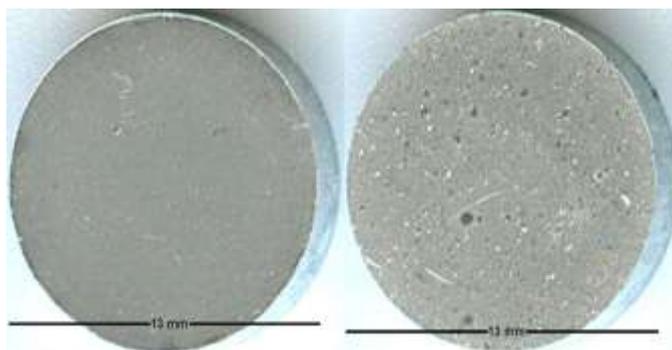
2. Κονιομεταλλουργία [9, 10, 11]

Για την ενίσχυση των μεταλλικών μητρών (Al, 99.99% και Al/Si, 88-12) επιλέγονται λιγνιτικές ιπτάμενες τέφρες των ΑΗΣ Καρδιάς (1250MW) και Μεγαλόπολης (850MW), οι οποίες συλλέγονται από τα Ηλεκτροστατικά Φίλτρα (Η/Φ) των μονάδων των προαναφερθέντων θερμικών σταθμών, υπό μέγιστο ηλεκτρικό φορτίο. Προκειμένου για τη συγκριτική αποτίμηση των ιδιοτήτων τους, οι τέφρες χρησιμοποιούνται σε δύο μορφές: α) ως αυτές παρελήφθησαν από τα Η/Φ των ΑΗΣ Καρδιάς και Μεγαλόπολης και β) μετά από άλεση και κοσκίνιση, έτσι ώστε η διάμετρος όλων τους των σωματιδίων να είναι μικρότερη από 56 μm.

Η παραγωγική διαδικασία των συνθέτων υλικών μεταλλικής μήτρας/ ιπτάμενων τεφρών με τη μέθοδο της κονιομεταλλουργίας περιλαμβάνει τα εξής στάδια:

- α) Ανάμιξη των κόνεων που αποτελούν τη μητρική και ενισχυτική φάση των συνθέτων υλικών και ομοιογενοποίηση του υλικού (συμμετοχή των ΙΤ στο μίγμα έως 20% κ.β.),
- β) Μορφοποίηση των δειγμάτων με χρήση της τεχνικής της εν ψυχρώ μονοαξονικής συμπίεσης και
- γ) Πυροσυσσώματωση των μιγμάτων για δύο και έξι ώρες και παραγωγή των αντιστοιχών συνθέτων δοκιμίων.

Τα σύνθετα υλικά που προέκυψαν (Εικόνα 1), υποβλήθηκαν σε: α) μικροσκοπικό έλεγχο με τη χρήση οπτικού μικροσκοπίου και Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Σάρωσης (Scanning Electron Microscopy, SEM), β) έλεγχο της χημικής και ορυκτολογικής τους σύστασης με τη χρήση Φασματοσκοπίας Φθορισμού Ακτινών-X και Περίθλασης Ακτινών-X (X-Ray Fluorescence (XRF) & Diffraction (XRD) Spectroscopy), αντίστοιχα, γ) έλεγχο των τριβολογικών τους επιδόσεων με τη χρήση της τεχνικής ακίδας σε δίσκο και εφαρμογή του πρωτοκόλλου ASTM G99-90, δ) έλεγχο της επιφανειακής σκληρότητάς τους με τη χρήση σκληρομέτρου και εφαρμογή του πρωτοκόλλου ASTM B648-10 και ε) έλεγχο της ανθεκτικότητάς τους στη διάβρωση με τη χρήση μίας σειράς από αναλυτικές τεχνικές.



Εικόνα 1. Συμπιεσμένα μίγματα Al/ITM < 56 μm (αριστερά) και «ως έχει» (δεξιά).

2.1 Συνοπτικά Συμπεράσματα Κονιομεταλλουργίας

- Τα μίγματα μητρικής / ενισχυτικής φάσης που παρασκευάστηκαν με αλεσμένες τέφρες παρουσίασαν καλύτερη συμπεριφορά, τόσο κατά την εν ψυχρώ μονοαξονική συμπίεσή τους, όσο και κατά την πυροσυσσωμάτωσή τους, σε σχέση με αυτά που είχαν ως υλικό ενίσχυσης ακατέργαστες τέφρες.
- Η 2-ωρη πυροσυσσωμάτωση δεν επιδρά σημαντικά στη μεταβολή των διαστάσεων των τελικών συνθέτων προϊόντων, σε αντίθεση με την 6-ώρη διεργασία, η οποία δημιουργεί, τόσο επιφανειακές μικροαλλοιώσεις, όσο και έντονη ποσοστιαία μεταβολή των αρχικών τους διαστάσεων, σε ορισμένες περιπτώσεις έως και κατά ~25%.
- Τόσο για την περίπτωση της μήτρας Al, όσο και Al/Si, τα δείγματα που περιέχουν 15 % κ.β. IT έχουν αποκτήσει υψηλότερες τιμές επιφανειακής σκληρότητας. Η ελαφρά μείωση των τιμών της σκληρότητας για δείγματα περιεκτικότητας 20 % κ.β. IT, αποδίδεται στην αύξηση του πορώδους των υλικών, με την αύξηση της συμμετοχής των τεφρών σε ποσοστά μεγαλύτερα του 20% κ.β.
- Η ενίσχυση της μήτρας Al/Si με έντονα ασβεστούχο IT, αναπόφευκτα οδηγεί στην ανάπτυξη στερεών, εύκολα αφαιρούμενων ασβεστούχων, επιφανειακών σφαιριδίων και συσσωματωμάτων. Η μηχανική ανάμιξη (για καλύτερη ομογενοποίηση) δύναται να περιορίσει το φαινόμενο, όχι όμως και να το απαλείψει, καθώς αποδίδεται κυρίως σε χημικά αίτια.
- Η ενσωμάτωση των ιπτάμενων τεφρών στη μεταλλική μήτρα αυξάνει την ποσότητα των παραγόμενων σκληρών ορυκτολογικών φάσεων Ca-Si, ο σχηματισμός των οποίων οδηγεί στην ενισχυμένη σκληρότητα των συνθέτων υλικών έναντι των μεταλλικών υλικών της μήτρας.
- Η χρήση των τεφρών σε αλεσμένη μορφή, όχι μόνο διευκολύνει σημαντικά την πορεία της παρασκευής των συνθέτων υλικών, αλλά ενισχύει εξίσου σημαντικά τις τριβολογικές τους ιδιότητες.
- Η πρόσθεση, τόσο ITK, όσο ITM ενισχύει σημαντικά τις τριβολογικές ιδιότητες του αλουμινίου. Η βέλτιστη αντικατάσταση αλουμινίου από τέφρες είναι ίση με 15% κ.β. για την περίπτωση της ITM και 10% κ.β. για αυτήν της ITK. Παρόλα αυτά, η συμμετοχή της IT στα σύνθετα υλικά μήτρας αλουμινίου σε ποσοστό 20% κ.β. είναι γενικά πραγματοποιήσιμη και οδηγεί σε ενισχυμένες ιδιότητες, παράλληλα με την προκύπτουσα μείωση του κόστους κατασκευής των συνθέτων.
- Το δοκίμιο Al/Si εμφανίζει καλύτερες τριβολογικές ιδιότητες από ότι τα σύνθετα υλικά Al/Si - IT. Παρόλα αυτά, η αντικατάσταση Al/Si σε ποσοστό έως και 15% κ.β. οδηγεί σε «ανεκτή» υποβάθμιση τριβολογικών ιδιοτήτων, η οποία, σε κάθε περίπτωση, αντισταθμίζεται από τη σημαντική μείωση των κόστους της παραγωγής των υλικών.
- Η ενίσχυση των υλικών μήτρας Al, τόσο με ITK, όσο και ITM υποβαθμίζει την ανθεκτικότητα τους στη διάβρωση. Το φαινόμενο οφείλεται κυρίως στην αντίδραση Fe-Al και στην συνεπακόλουθη δημιουργία διαμεταλλικών ενώσεων, ο εμπεριεχόμενος Fe στα σωματίδια των οποίων σχηματίζει γαλβανική γέφυρα με το Al των σωματιδίων της μήτρας και δημιουργεί τις προϋποθέσεις έναρξης διαβρωτικής υποβάθμισης των συνθέτων υλικών. Επίσης, λόγω της τοπικής διαφοροποίησης των τιμών του pH που προκύπτει από την προσθήκη σωματιδίων ITK και ITM στο Al, λαμβάνουν χώρα

φαινόμενα ενεργοποίησης, αναχαιτίζοντας την παθητικοποίηση του υλικού της μήτρας, οδηγώντας έτσι στην τοπική διάλυσή της (διάβρωση).

3. Τεχνικές Τηγμένου Μετάλλου

3.1 Χύτευση με Έγχυση-υπό-Πίεση [12, 13]

Στην περίπτωση της παρασκευής των συνθέτων υλικών με τη χρήση τεχνικών τηγμένου μετάλλου, χρησιμοποιείται ως μήτρα το κράμα με εμπορική ονομασία A356 Al (Al-7Si-0.35Mg). Οι τέφρες διαχωρίζονται στα σωματιδιακά κλάσματά τους και επιλέγονται σωματίδια των οποίων η διάμετρος δεν ξεπερνά τα 90 μm [(> 25), (25-40), (40-90)] μm, καθώς η επιλογή έλαβε χώρα με άξονα τις παρακάτω προτεραιότητες:

1. Επιλογή κλασμάτων **μικρού σωματιδιακού μεγέθους** λόγω φυσιολογίας (μεταξύ άλλων, η χρήση μεγάλων σωματιδίων επιδρούν αρνητικά στην ολκιμότητα των συνθέτων).
2. **Απόρριψη κλασμάτων με άκαυστο άνθρακα**, λόγω: 1) πρόκλησης ρωγμών που επηρεάζουν το πορώδες κατά την αύξηση της θερμοκρασίας και 2) αυξημένων ενεργειακών απαιτήσεων προκειμένου να επεξεργασθεί η τέφρα για μείωση του ποσοστού του άνθρακα.
3. Επιλογή κλασμάτων **μικρού εύρους διακύμανσης διαμέτρου**.

Επίσης, προκειμένου να ελεγχθεί η επίδραση της προσθήκης αλεσμένων τεφρών στη μεταλλική μήτρα, το κλάσμα (25-40) μm αλέθεται σε εργαστηριακό σφαιρόμυλο και χρησιμοποιείται επίσης ως υλικό πλήρωσης της μεταλλικής μήτρας, και κατόπιν τα αποτελέσματα των δοκιμών αξιολόγησης των ιδιοτήτων των τελικών συνθέτων υλικών αποτιμώνται συγκριτικά. Επιλέχθηκε προς άλεση το συγκεκριμένο σωματιδιακό κλάσμα, καθώς, όπως έδειξε η Περιθλασιμετρία Ακτινών-Χ, είναι αυτό το οποίο εμφανίζει την εντονότερη παρουσία υαλώδους φάσης, συνεπώς η συγκριτική αποτίμηση των υλικών που έχουν κατασκευασθεί με τη χρήση του «ως έχει» κλάσματος (25-40) μm και αυτών που έχουν κατασκευασθεί με αλεσμένο το κλάσμα (25-40) μm, θα αποδώσει ανάγλυφα την επίδραση της απελευθέρωσης του ενεργού Si των τεφρών (κυρίως της ITM) στις ιδιότητες (κυρίως τις τριβολογικές) των συνθέτων υλικών.

Η διαδικασία της παρασκευής των συνθέτων λαμβάνει χώρα σε ειδικά τροποποιημένο φούρνο, αποτελούμενο από υδρόψυκτη εστία και, εσωτερικά, από αντιστάσεις θερμότητας (University of Wisconsin-Milwaukee / Center for Composites) (Εικόνα 2.α). Οι κάψες που χρησιμοποιούνται για την παρασκευή των υλικών είναι κατασκευασμένες από καθαρό Al_2O_3 (εσωτερικά έχουν επικαλυφθεί με ZrO_2). Μια ποσότητα ~70 g ιπτάμενων τεφρών (είτε ΙΤΚ είτε ΙΤΜ) τοποθετείται, συμπιεσμένη, σε κάθε κάψα και από επάνω τοποθετείται διαχωριστικός δίσκος από γραφίτη (ελαφρώς μικρότερης διαμέτρου από την κάψα). Μια κατάλληλα μορφοποιημένη κυλινδρική ράβδος χυτευμένου κράματος A356, βάρους ~70 g, τοποθετείται επάνω από τον διαχωριστικό δίσκο του γραφίτη και, κατόπιν, η κάψα εισέρχεται στον τροποποιημένο φούρνο, μέσω γραφιτικής κάψουλας σωληνοειδούς σχήματος (Εικόνα 2.β). Ο φούρνος κατόπιν εκκενώνεται, σφραγίζεται και θερμαίνεται στους 800°C, θερμοκρασία η οποία διατηρείται για ~30min, προκειμένου να διασφαλισθεί η ολική τήξη του κράματος. Στη συνέχεια η πίεση αυξάνεται

σταδιακά στα 2.1 MPa, με χρήση αερίου (Ar), ωθώντας το τηγμένο κράμα εντός των κενών χώρων των «πακτωμένων» σωματιδίων της τέφρας. Η εστία καύσης ψύχεται και τα δείγματα λαμβάνονται αφότου η διαδικασία της στερεοποίησης έχει ολοκληρωθεί και η εφαρμογή πίεσης έχει σταματήσει.

Όπως φαίνεται στον Πίνακα 1, παρασκευάστηκαν οχτώ τύποι συνθέτων, χρησιμοποιώντας διαφορετικό είδος και επεξεργασία (άλεση, διάμετρος σωματιδίων) ιπτάμενων τεφρών (Εικόνες 2.γ και δ).¹



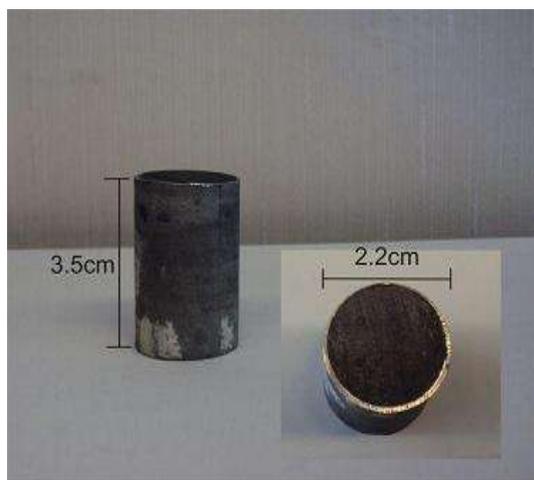
Εικόνα 2.α. Τροποποιημένος φούρνος για την παρασκευή των συνθέτων δοκιμίων με έγχυση υπό πίεση.



Εικόνα 2.β. Απεικόνιση των τιμών πίεσης και θερμοκρασίας σε πραγματικό χρόνο.



Εικόνα 2.γ. Κάβουλα δοκιμίων πρώτων υλών για την παρασκευή των συνθέτων δοκιμίων με έγχυση υπό πίεση..



Εικόνα 2.δ. Δοκίμιο A356 Al-ITM (Έγχυση-υπό Πίεση).

¹ Τα υλικά των τεχνικών τηγμένου μετάλλου υποβάλλονται στις ίδιες μεθοδολογίες χαρακτηρισμού με αυτές των υλικών της κονιομεταλλουργίας.

Πίνακας 1. Σύνθετα δοκίμια που παρασκευάστηκαν με την τεχνική της έγχυσης-υπό-πίεση

Σύνθετο	Μεταλλικό Κράμα	Πληρωτικό Υλικό	Σωματίδια τέφρας (μm)
01	A356 Al	50% κ.β. ΙΤΚ	(<25)
02	A356 Al	50% κ.β. ΙΤΚ	(25-40)
03	A356 Al	50% κ.β. ΙΤΚ	(40-90)
04	A356 Al	50% κ.β. ΙΤΚ	(25-40) αλεσμένο
05	A356 Al	50% κ.β. ΙΤΜ	(<25)
06	A356 Al	50% κ.β. ΙΤΜ	(25-40)
07	A356 Al	50% κ.β.Ι ΤΜ	(40-90)
08	A356 Al	50% κ.β. ΙΤΜ	(25-40) αλεσμένο

3.2 Συνοπτικά συμπεράσματα έγχυσης-υπό-πίεση

- Αποδεικνύεται ότι η ασβεστούχος σύσταση των ελληνικών ΙΤ δεν συνιστά εμπόδιο στην επιτυχή παρασκευή συνθέτων μήτρας A356 Al με την τεχνική της -υπό πίεση-έγχυσης του τηγμένου κράματος στους κενούς χώρους μεταξύ των σωματιδίων των τεφρών. Αντιθέτως, ο σχηματισμός νέων φάσεων λόγω αντίδρασης του Ca των τεφρών με το Si του κράματος, φάσεων σκληρότερων από ότι οι προϋπάρχουσες του τεφρών, φαίνεται ότι λειτουργεί ευεργετικά, όσον αφορά στην ανάπτυξη των επιφανειακών ιδιοτήτων των νέων συνθέτων υλικών.
- Η άλεση των τεφρών διευκολύνει την επιτυχή παρασκευή των συνθέτων υλικών και επίσης βελτιώνει τις, συσχετιζόμενες με την επιφανειακή σκληρότητα και την αναχαίτιση της τριβολογικής φθοράς, ιδιότητές τους. Μέσω της αλέσεως, διασπάται η υαλώδης φάση των σωματιδίων των ιπτάμενων τεφρών και, κατά συνέπεια, περιέχουν περισσότερο ενεργά συστατικά, λόγω της απελευθέρωσης δραστικού Si. ενώ, ταυτοχρόνως, η διάμετρος των σωματιδίων τους βρίσκεται εντός ενός επιθυμητού εύρους διαμέτρων.
- Η ανά περιπτώσεις εμφάνιση πορώδους παρατηρήθηκε σε περιοχές των συνθέτων όπου τα σωματίδια των τεφρών είναι πολύ κοντά το ένα στο άλλο. Η ύπαρξη πόρων αποδίδεται στη χαμηλή πίεση που εφαρμόζεται στις «διασυνοριακές» περιοχές ένωσης των κόκκων των συνθέτων υλικών.
- Στην περίπτωση της ΙΤΚ, το βέλτιστο κοκκομετρικό κλάσμα, όσον αφορά στη σύνθεση και στην ανάπτυξη της σκληρότητας και των τριβολογικών ιδιοτήτων των υλικών, είναι το λεπτόκοκκό της κλάσμα, με διάμετρο <25 μm. Στην περίπτωση της ΙΤΜ, το βέλτιστο κλάσμα είναι με διάμετρο 25-40 μm, αφότου υποστεί άλεση.
- Η χρήση των λεπτόκοκκων σωματιδίων ΙΤ μπορεί να οδηγήσει σε σύνθετα υλικά με βελτιωμένες ιδιότητες. Εντούτοις, εξαιτίας των αναπτυσσομένων ηλεκτροστατικών δυνάμεων, τα λεπτόκοκκα σωματίδια, τείνουν εντόνως να σχηματίσουν συσσωματώματα, εμποδίζοντας έτσι την επίτευξη της, κατά το δυνατόν, καλύτερης ομοιογένειας κράματος – τεφρών.
- Οι τριβολογικές ιδιότητες των συνθέτων υπολείπονται σαφώς του ενός εκ των δύο συστατικών τους (A356 Al) (όπως αναμένονταν), παρόλα αυτά η στοχευμένη επεξεργασία συγκεκριμένων σωματιδιακών κλασμάτων των ιπτάμενων τεφρών (όπως π.χ. η απομόνωση και χρήση των πολύ λεπτών σωματιδίων της ΙΤΚ) δύναται να οδηγήσει στην παρασκευή συνθέτων με

χαμηλότερο συντελεστή φθοράς από το κράμα A356 Al, και συντελεστή τριβής που υπολείπεται μόνο οριακά από αυτού.

- Συμπεραίνεται ότι η επόμενη μεγάλη πρόκληση αναφορικά με την ανάπτυξη συνθέτων μέταλλο-κεραμικών υλικών μήτρας κραμάτων Al και φάσης ενίσχυσης IT είναι η επίτευξη «από-συσσωμάτωσης» των σωματιδίων IT.

3.3 Χύτευση υπό Ανάδευση [14]

Για την παρασκευή των συνθέτων υλικών μήτρας A356 Al και υλικού ενίσχυσης ITK και ITM με τη μέθοδο της χύτευσης-υπό-ανάδευση, ράβδοι A356 Al τήκονται με τη χρήση ηλεκτρικού φούρνου στους 700°C σε ειδική κάψα από γραφίτη, η οποία επικαλύπτεται εσωτερικά με νιτρίδιο του βορίου (BN). Τα κοκκομετρικά κλάσματα των ιπτάμενων τεφρών που τελικά επιλέγονται προς χρήση είναι τα λεπτόκκοκα (<25 μm) των ITK και ITM. Η επιλογή των -κατά το δυνατόν- μικρότερης διαμέτρου, σωματιδίων τεφρών, γίνεται λόγω επιδίωξης αποφυγής σχηματισμού συσσωματωμάτων, τα οποία προκύπτουν έχοντας ως «βάση» τα μεγαλύτερου μεγέθους σωματίδια.

Πριν από την προσθήκη τους στο τήγμα, τα σωματίδια των τεφρών προθερμαίνονται για να διευκολυνθεί η διαβροχή τους με το τηγμένο κράμα. Τα σωματίδια προθερμαίνονται στους 800°C για 8 ώρες, με ρυθμό ανόδου της θερμοκρασίας ίσο με 100°C/h για την απομάκρυνση της υγρασίας και των εγκεκλεισμένων ποσοτήτων αέρα από την επιφάνεια των σωματιδίων των τεφρών ώστε να είναι πιο άμεση η επαφή σωματιδίου τέφρας – τηγμένου κράματος. Επίσης, ως παράγοντας αύξησης της διαβροχής και της ενσωμάτωσης των σωματιδίων των τεφρών στο τήγμα, ιδιαίτερα στην περίπτωση της ITM (λόγω Si), χρησιμοποιούνται τεμάχια Mg και αυτό οφείλεται στην διεπιφάνεια που σχηματίζεται μεταξύ SiO₂ και Mg. Το σύνολο του μίγματος τέφρας – Mg τοποθετείται σε αλουμινόχαρτο προκειμένου να προστεθεί στο τήγμα.

Η ανάδευση του τήγματος γίνεται με αναδευτήρα από γραφίτη, ο οποίος έχει επικαλυφθεί επίσης με BN. Στο -υπό ανάδευση- τήγμα του κράματος (μηχανική ανάδευση / 600 rpm / ατμόσφαιρα Ar) εισάγονται τα «πακέτα» των τεφρών - θραυσμάτων Mg (2% κ.β. επί της τέφρας). Η θερμοκρασία εισαγωγής των τεφρών στο τήγμα, υπό την παράλληλη ανάδευσή τους έγινε στους 750°C, όμως λόγω της εκτεταμένης απόρριψης των τεφρών από το κράμα η θερμοκρασία του τήγματος αυξήθηκε και τελικά τα δοκίμια παράχθηκαν με θερμοκρασία εισαγωγής 910°C. Προκειμένου να επιτευχθεί η, κατά το δυνατόν, καλύτερη διασπορά των σωματιδίων της τέφρας στο κράμα, επιλέγεται ιδιαίτερα χαμηλός ρυθμός πρόσθεσής της στο τήγμα, ήτοι 0.5-1 gr / min. Ως μήτρες μορφοποίησης των δοκιμών χρησιμοποιήθηκαν κυλινδρικά & ορθογώνια καλούπια χύτευσης.

Στις Εικόνες 3.α-δ δίδονται στιγμιότυπα της παρασκευής των συνθέτων υλικών A356 Al με την τεχνική της χύτευσης-υπό-ανάδευση. Κατά την παραγωγική διαδικασία των υλικών, είναι απαραίτητη η παρουσία δύο ατόμων, ένα για την ανάμιξη και ένα για την προσθήκη των σωματιδίων των ιπτάμενων τεφρών. Επίσης ένα τρίτο άτομο παρευρίσκεται στο χώρο των χυτεύσεων για λόγους ασφαλείας. Τα υλικά μήτρας A356 Al που παρήχθησαν περιέχουν ~10% κ.β. ITK και ITM. Στις Εικόνες 4.α και β δίδονται ενδεικτικά οι Εικόνες Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Σάρωσης για το καθαρό κράμα A356 Al και για το σύνθετο με 10% κ.β. ITK.



Εικόνα 3.α. Προσθήκη σωματιδίων ΙΤΚ στο υπό-ανάδευση τήγμα του κράματος A356 Al.



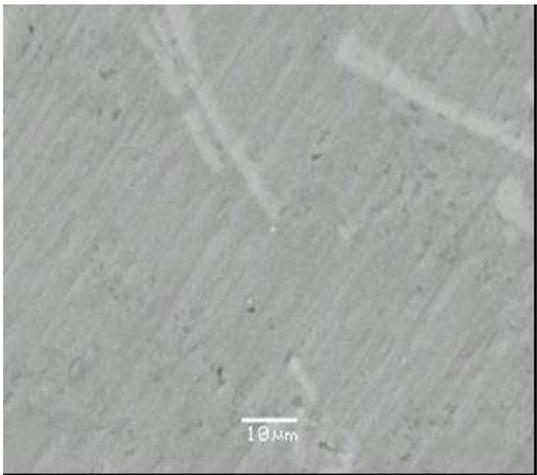
Εικόνα 3.β. Ανάμιξη τήγματος A356 Al – σωματιδίων ιπτάμενων τεφρών.



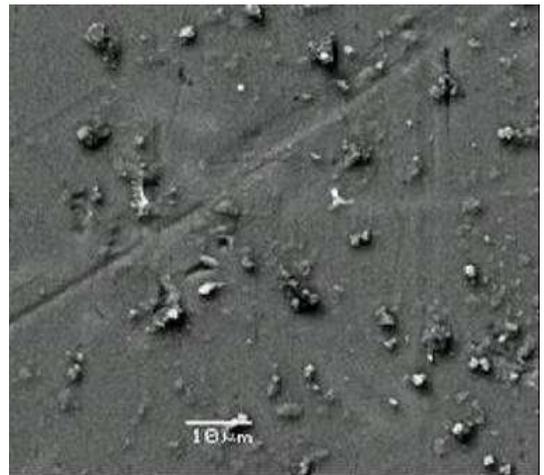
Εικόνα 3.γ. Χύτευση συνθέτου A356 Al – ΙΤΚ 10% σε κυλινδρικό καλούπι.



Εικόνα Β.66.δ. Δοκίμια του συνθέτου A356 Al – ΙΤΚ 10%.



Εικόνα 4.α. Μικροφωτογραφία Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Σάρωσης της επιφάνειας του κράματος A356 Al.



Εικόνα 4.β. Μικροφωτογραφία Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Σάρωσης της επιφάνειας του συνθέτου A356 Al-10%κ.β. ΙΤΚ .

3.4 Συνοπτικά συμπεράσματα χύτευσης-υπό-ανάδευση

- Τέφρα υψηλής περιεκτικότητας σε Ca ενσωματώθηκε με επιτυχία στο τηγμένο κράμα με την τεχνική της χύτευσης-υπό-ανάδευση και παρασκευάστηκαν σύνθετα υλικά με περιεκτικότητα ιπτάμενης τέφρας ίση με 10% κ.β.
- Το πρόβλημα της περιορισμένης διαβροχής των ασβεστούχων τεφρών με το τήγμα αντιμετωπίστηκε αποτελεσματικά με την άνοδο της θερμοκρασίας χύτευσης στους 910°C, από τους 700°C που είχε αρχικά σχεδιασθεί το πείραμα. Επιπροσθέτως, καταλυτικό ρόλο στην αντιμετώπιση της ελλιπούς διαβροχής διαδραμάτισε η σταδιακή θέρμανση-αφύγρανση στην οποία υποβλήθηκαν οι τέφρες για διάστημα οχτώ ωρών προ της εισαγωγής τους στο τήγμα.
- Η θερμοκρασία των 910°C αφορά μόνο στην ιπτάμενη τέφρα Καρδιάς. Τα αντίστοιχα πειράματα χύτευσης-υπό-ανάδευση με τη χρήση της ιπτάμενης τέφρας Μεγαλόπολης έλαβαν χώρα με επιτυχία στους 700°C.
- Παρότι τα σωματίδια των τεφρών εισήχθησαν επιτυχώς στο κράμα, εντούτοις η δημιουργία συσσωματωμάτων, η οποία είναι ιδιαίτερα επιβαρυντική για την επίτευξη αναβαθμισμένων ιδιοτήτων στα σύνθετα, δεν κατέστη δυνατόν να περιορισθεί.
- Η αντικατάσταση του κράματος A356 με ιπτάμενη τέφρα Καρδιάς και Μεγαλόπολης μπορεί να οδηγήσει στην παρασκευή συνθέτων με καλύτερες τριβολογικές επιδόσεις σε σχέση με το κράμα.

4. Βιβλιογραφία

- \
- [1] Rohatgi P.K., 1993. Metal-matrix Composites. Defence Science Journal 43 (4): 323-349.
- [2] Rohatgi, P.K., 1994. Low-cost, fly-ash-containing aluminum-matrix composites, JOM 46: 55-59.
- [3] Guo, R. Q., Rohatgi, P. K., and Ray, S., 1996. Casting Characteristics of Aluminum-Fly Ash Composites,” AFS Transaction (USA) 104: 1097-1101.Rajan,
- [4] T.P.D., Pillai, R.M., Pai, B.C., Satyanarayana, K.G., Rohatgi, P.K., 2007. Fabrication and characterisation of Al-7Si-0.35Mg/fly ash metal matrix composites processed by different stir casting routes. Composites Science and Technology 67 (15-16): 3369-3377.
- [5] Matsunaga, T., Hardcastle, S., Kim, J.K., and Rohatgi, P.K., 2002. Crystallinity and Selected Mechanical Properties of Fly Ash Composites. Materials Science and Engineering A 325: 333-343.
- [6] Sudarshan, M.K., Surappa, 2008. Synthesis of fly ash particle reinforced A356 Al composites and their characterization. Materials Science and Engineering A 480 (1-2): 117-124.
- [7] Hrairi, M., Ahmed, M., Nimir, Y., 2009. Compaction of fly ash-aluminum alloy composites and evaluation of their mechanical and acoustic properties. Advanced Powder Technology 20 (6): 548-553.
- [8] Zahi, S., Daud, A.R., 2011. Fly ash characterizat on and application in Al-based Mg alloys. Materials and Design 32: 1337-1346.

- [9] Moutsatsou A., Itskos G., Vounatsos P., Koukouzas N., Vasilatos C., 2010. Microstructural characterization of PM-Al and PM-Al/Si composites reinforced with lignite fly ash. *Material Science and Engineering A* 527: 4788-95.
- [10] Itskos, G., Moutsatsou, A., Rohatgi, P.K., Koukouzas, N., Vasilatos, Ch., Katsika, E., 2011. Compaction of high-Ca fly ash-Al- and Al-alloy-composites: Evaluation of their microstructure and tribological performance. *Coal Combustion and Gasification Products* 3:75-82.
- [11] Marin E., Lekka, M., Andreatta F., Fedrizzi, L., Itskos, G. Moutsatsou, A. Koukouzas N., Kouloumbi, N., 2012. Electrochemical study of Aluminum - Fly ash composites obtained by powder metallurgy. *Materials Characterization* 69: 16-30
- [12] Itskos, G, Itskos, S., Koukouzas, N., 2010. Size fraction characterization of highly calcareous fly ash. *Fuel Processing Technology* 91 (11): 1558-63
- [13] Itskos, G., Rohatgi P.K., Moutsatsou, A., DeFouw J.D., Koukouzas, N., Vasilatos, Ch. and Schultz, B.F., 2012. Synthesis of A356 Al-high Ca fly ash composites by pressure infiltration technique and their characterization. *Journal of Materials Science* 47 (9): 4042-52.
- [14] Itskos G., Rohatgi, P.K., Moutsatsou, A., Roven, H.J., Schultz, B.F., Koukouzas, N., Vasilatos, Ch., 2011. Incorporation of high-Ca fly ash particles into A356 Al by stir casting technique and characterization of the fabricated composites. *World of Coal Ash Conference (WOCA 2011)*, 9-12 May 2011, Denver, CO, USA.

Χρήση σκωρίας κάδου στο ΑΣΣ και εφαρμογή στο υβριδικό ενεργειακό έργο της Ικαρίας

Ι. Παπαγιάννη¹, Ε. Αναστασίου¹, Ε. Σιαφάκα²

¹Εργαστήριο Δομικών Υλικών, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης

²ENET Κατασκευαστική Α.Ε.

Λέξεις κλειδιά: Σκωρία Κάδου, Αυτοσυμπυκνούμενο Σκυρόδεμα

ΠΕΡΙΛΗΨΗ: Στα πλαίσια του υβριδικού ενεργειακού έργου της Ικαρίας απαιτήθηκε παραγωγή αυτοσυμπυκνούμενου σκυροδέματος (ΑΣΣ) κατηγορίας C20/25 για την κάλυψη παρειών μεγάλων κλίσεων. Με βάση προηγούμενη εργαστηριακή εμπειρία, έγιναν δοκιμαστικές εργαστηριακές συνθέσεις με τη χρήση σκωρίας κάδου σε αντικατάσταση της ασβεστολιθικής παιπάλης που αποτελεί το σύνηθες λεπτόκοκκο που απαιτείται για την επίτευξη συμπύκνωσης χωρίς δόνηση. Οι συνθέσεις αυτές προσαρμόστηκαν στα διαθέσιμα υλικά και τις απαιτήσεις του έργου και ελέγχθηκαν ως προς τη δυνατότητα ικανοποιητικής ρευστότητας και συνοχής και ως προς την ανάπτυξη αντοχών. Από τα αποτελέσματα των δοκιμαστικών εργαστηριακών συνθέσεων προέκυψαν υψηλά σχετικά επίπεδα αντοχών (θλιπτική αντοχή 28 ημερών >40 MPa), ενώ ως προς τις ιδιότητες του νωπού ΑΣΣ φαίνεται ότι η χρήση σκωρίας κάδου βοηθά στην επίτευξη ικανοποιητικής ρευστότητας χωρίς την προσθήκη τροποποιητή ιξώδους, που συνήθως προστίθεται στα αναμίγματα ΑΣΣ. Στη συνέχεια, η προτεινόμενη εργαστηριακή σύνθεση με σκωρία κάδου εφαρμόστηκε σε δοκιμαστικές συνθέσεις στο έργο, όπου παρατηρήθηκε ικανοποιητική ανάπτυξη αντοχών, αλλά δυσκολία στην επίτευξη ομαλής επιφάνειας. Μετά από τροποποιήσεις στην περιεκτικότητα νερού και προσμίκτου, καθώς και στη διαμόρφωση των ξυλότυπων και της ταχύτητας έγχυσης, επιλέχθηκε η κατάλληλη σύνθεση για την κατασκευή του έργου.

Utilization of ladle furnace slag for the production of SCC in the energy infrastructure project of Ikaria

I. Papayianni¹, E. Anastasiou¹, E. Sifaka²

¹Laboratory of Building Materials, Aristotle University of Thessaloniki

²ENET Construction Works S.A.

Keywords: Ladle Furnace Slag, Self Compacting Concrete

ABSTRACT: Self Compacting Concrete (SCC), C20/25 category, was required for the coverage of high inclination areas of a basin in the energy infrastructure project of Ikaria. Based on previous experience, trial SCC mixtures were produced in the laboratory by using ladle furnace slag as filler, replacing limestone filler normally used for the achievement of robustness. The laboratory trial mixtures were adjusted to the requirements of the project and the available materials on site and were tested for robustness and strength development according to the relevant EFNARC methodologies. The results showed satisfactory strength development (28 day compressive strength > 40 MPa) and that with the use of ladle furnace it is possible to achieve robust SCC mixtures without the use of Viscosity Modifying Admixture (VMA). Then, the proposed SCC mixture was produced, applied in-situ and tested. High strength development was achieved, but the final surface was not satisfactory. By modifying admixtures, water content and formwork, the desired final surface was achieved and the final SCC mixture was selected.

1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Τα ειδικά σκυροδέματα σχεδιάζονται για να ανταποκριθούν σε απαιτήσεις τεχνικών έργων όπου αδυνατεί να δώσει λύση το συμβατικό σκυρόδεμα. Έτσι και το αυτοσυμπυκνούμενο σκυρόδεμα (ΑΣΣ) εφαρμόζεται σε περιπτώσεις όπου απαιτείται μεγάλη ρευστότητα του νωπού σκυροδέματος και ταυτόχρονα δεν υπάρχει δυνατότητα δόνησης για τη συμπύκνωσή του. Χαρακτηρίζεται από τη μεγάλη συνοχή που έχει το μίγμα, το οποίο δεν απομινύεται ακόμη και όταν αναγκάζεται να στραφεί κατά 90°, καθώς και από τη σταθερότητα και διάρκεια της ρευστότητας. Το ΑΣΣ αναπτύχθηκε τη δεκαετία του '90 στην Ιαπωνία (Okamura & Uchi, 1998) και έκτοτε αποτελεί αντικείμενο έρευνας και εξέλιξης τόσο όσον αφορά τα συστατικά όσο και τις ιδιότητές του (Khayat, 1999; Nunes et al, 2006). Το 2005 εκδόθηκε η προδιαγραφή της EFNARC (EFNARC, 2005) ενώ ακολούθησε η ελληνική ΠΕΤΕΠ (ΥΠΕΧΩΔΕ, 2009). Στον ελληνικό χώρο έχει αναπτυχθεί η έρευνα (Sideris, 2007; Anagnostopoulos et al, 2009) και η εφαρμογή του, αν και γενικά παραμένει ακόμη σε χαμηλά επίπεδα (0,5% της συνολικής κατανάλωσης σκυροδέματος), κυρίως λόγω του υψηλότερου κόστους σε σχέση με το συμβατικό σκυρόδεμα.

Σε σχέση με το συμβατικό σκυρόδεμα, το ΑΣΣ διαφέρει τόσο στα συστατικά όσο και στις αναλογίες τους. Για την εξασφάλιση της ρευστότητας, ο μέγιστος κόκκος αδρανών στο ΑΣΣ είναι σχετικά μικρότερος του συμβατικού σκυροδέματος (συνήθως μικρότερος από 20 mm), ο όγκος των χονδροκόκκων στο ανάμιγμα είναι μικρότερος αυτού των λεπτοκόκκων και προστίθεται η απαραίτητη ποσότητα ρευστοποιητή. Επίσης, απαιτείται μεγάλη ποσότητα λεπτόκοκκου υλικού (<125 μm), η οποία εξασφαλίζεται από την κονία και από την προσθήκη παιπάλης, έτσι ώστε ο συνολικός όγκος των λεπτόκοκκων να αντιστοιχεί σε 170-200 lt/m³ σκυροδέματος. Επειδή για τα υπέρρευστα μίγματα είναι μεγάλος ο κίνδυνος της απόμειξης, η συνοχή του νωπού μίγματος εξασφαλίζεται είτε με την επιλογή κατάλληλης κονίας, είτε με την προσθήκη χημικού πρόσμικτου (τροποποιητής ιξώδους). Προς την κατεύθυνση αυτή, της μελέτης συνδυασμού κονιών, εναλλακτικών λεπτόκοκκων υλικών και χημικών πρόσμικτων εστιάζεται σημαντικό μέρος της έρευνας για την παραγωγή ΑΣΣ (Su et al, 2001; Khatib, 2008).

Για τις ανάγκες του υβριδικού έργου ενέργειας της Ικαρίας, το οποίο εποπτεύεται από την Α.Π.Ε., Δ.Ε.Η., υπάρχει αντικείμενο κατασκευής δεξαμενής από σκυρόδεμα ποιότητας C20/25 με πρανή μεγάλων κλίσεων (2:1, 1:1) για τη σκυροδέτηση των οποίων επί τόπου απαιτείται πολύ ρευστό σκυρόδεμα της κατηγορίας αυτοσυμπυκνούμενου για το οποίο δεν θα απαιτείται συμπύκνωση και θα μπορεί να επικαλύψει επαρκώς και μεγάλης πυκνότητας οπλισμό. Αρχικά, επιλέχθηκαν εργαστηριακές συνθέσεις ΑΣΣ, για τις οποίες χρησιμοποιήθηκαν υλικά διαθέσιμα στο χώρο του Εργαστηρίου Δομικών Υλικών του Α.Π.Θ. και ως λεπτόκοκκο υλικό χρησιμοποιήθηκαν με επιτυχία είτε ασβεστολιθική παιπάλη είτε σκωρία κάδου ή οποία επιλέχθηκε λόγω του σημαντικά χαμηλότερου κόστους. Η σκωρία κάδου είναι ένα βιομηχανικό παραπροϊόν από την παραγωγική διαδικασία του δομικού χάλυβα, που παράγεται σε λεπτόκοκκη μορφή και διαθέτει ασθενείς ποζολανικές και υδραυλικές ιδιότητες (Manso et al, 2005; Parayianni & Anastasiou, 2012). Προηγούμενη έρευνα έδειξε την καταλληλότητα του υλικού αυτού ως πρόσθετο τύπου II για σκυρόδεμα κατά EN 206-1 (Parayianni & Anastasiou, 2012). Με βάση τις πρώτες αυτές συνθέσεις, επανασχεδιάστηκαν νέες εργαστηριακές συνθέσεις με τα διαθέσιμα υλικά του έργου, από όπου, μετά από έλεγχο, προέκυψαν οι προτεινόμενες συνθέσεις. Τέλος, με βάση τις προτεινόμενες συνθέσεις πραγματοποιήθηκαν δοκιμαστικές σκυροδετήσεις στο έργο, από όπου προέκυψε η τελική σύνθεση για την πραγματοποίηση του έργου.

2 ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΑΚΕΣ ΣΥΝΘΕΣΕΙΣ

2.1 Αρχικές εργαστηριακές συνθέσεις

Στα πλαίσια έρευνας για τη δυνατότητα παραγωγής ΑΣΣ με εναλλακτικά υλικά πραγματοποιήθηκε στο Εργαστήριο Δομικών Υλικών Α.Π.Θ. σειρά δοκιμαστικών συνθέσεων, οι οποίες περιλάμβαναν τη χρήση σκωρίας κάδου ως λεπτόκοκκο υλικό πλήρωσης (filler). Πέρα από τη σκωρία κάδου, στις συνθέσεις αυτές χρησιμοποιήθηκε τσιμέντο Portland τύπου CEM I42.5 N και ασβεστολιθική παιπάλη. Τα χαρακτηριστικά των λεπτόκοκκων αυτών υλικών παρουσιάζονται στον Πίνακα 1.

Πίνακας 1. Χαρακτηριστικά των λεπτόκοκκων υλικών των δοκιμαστικών συνθέσεων

Συστατικά (%)	CEM I42.5N	CEM IV32.5N	Σκωρία κάδου	Ασβεστολιθική παιπάλη
SiO ₂	20,3	21,6	18,0	3,8
CaO	66,8	59,2	56,0	51,3
Al ₂ O ₃	2,40	6,54	1,28	1,0
Fe ₂ O ₃	8,11	1,01	1,60	0,4
SO ₃	2,55	-	-	-
MgO	3,91	3,30	-	1,2
K ₂ O	1,08	1,90	0,31	-
Na ₂ O	0,57	2,10	0,46	-
Απώλεια πύρωσης	1,91	4,32	15,6	41,0
Αδιάλυτο υπόλειμμα	0,80	9,04	3,93	-
Λεπτότητα (συγκρατούμενο στα 45μm)	1,5%	6,0%	28,0%	-
Φαινόμενη πυκνότητα kg/dm ³	3,14	2,96	2,56	2,71

Για τη σύνθεση σκυροδέματος και την εύρεση των αναλογιών των υλικών ακολουθήθηκαν οι σχετικές οδηγίες της EFNARC. Η συνολική περιεκτικότητα σε κονία του μίγματος ήταν 400 kg/m³, λόγος νερού προς κονία ίσος με 0,5 και μέγιστος κόκκος αδρανών 16 mm. Η επιθυμητή ρευστότητα επιτεύχθηκε με την προσθήκη υπερρρευστοποιητή και τροποποιητή ιξώδους, ενώ η αναλογία σύνθεσης των αδρανών επιλέχθηκε ώστε να μειωθεί η ποσότητα των χονδρόκοκκων αδρανών. Τα χαρακτηριστικά των δοκιμαστικών αυτών συνθέσεων φαίνονται στον Πίνακα 2.

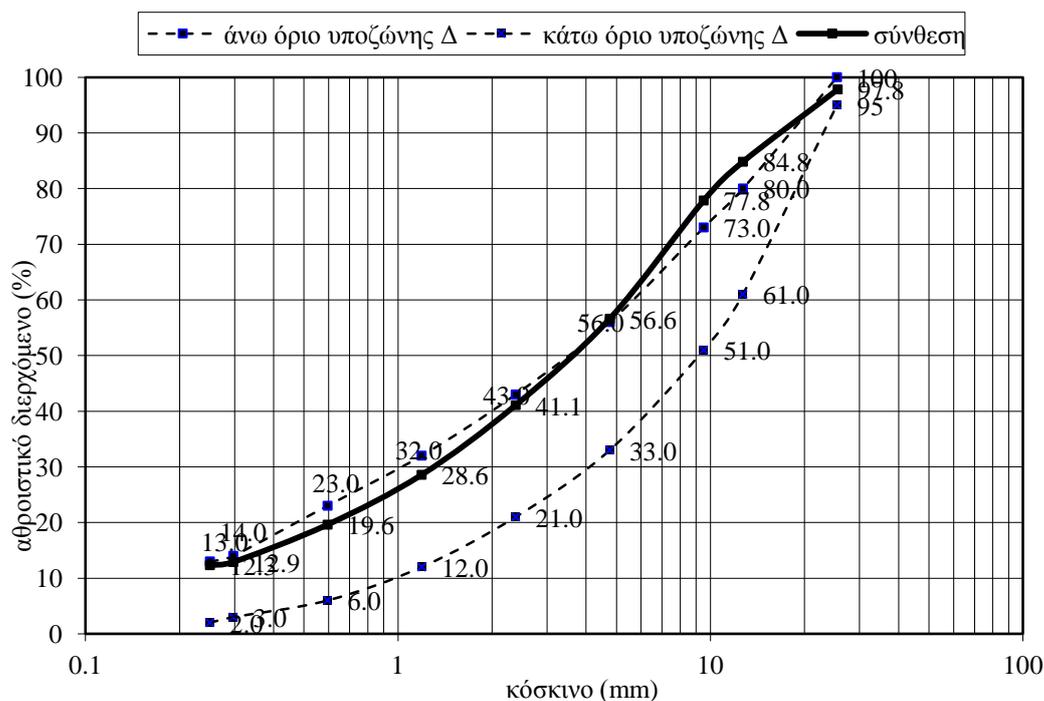
Από τα αποτελέσματα των αρχικών αυτών συνθέσεων φαίνεται ότι με την αντικατάσταση του 50% της παιπάλης με σκωρία κάδου επιτυγχάνεται αντίστοιχη κατηγορία αντοχής με το σκυρόδεμα αναφοράς. Η εργασιμότητα και η αυτοσυμπυκνωσιμότητα και των δύο μιγμάτων, όπως αυτή μετράται με την εξάπλωση και τη δοκιμή L-Box κρίνεται ικανοποιητική και για τα δύο μίγματα, αν και το μίγμα με σκωρία κάδου εμφανίζεται πιο συνεκτικό, ενώ σημαντικό φαίνεται να είναι το γεγονός ότι σε αυτό το μίγμα δεν απαιτείται τροποποιητής ιξώδους για την επίτευξη ικανοποιητικής συνοχής στο μίγμα. Με βάση τα παραπάνω αποτελέσματα, προσαρμόστηκαν οι αρχικές συνθέσεις στις ανάγκες του έργου.

2.2 Τροποποιημένες δοκιμαστικές εργαστηριακές συνθέσεις

Για την προσαρμογή των αρχικών συνθέσεων στα δεδομένα του έργου έγινε αρχικά κοκκομετρική σύνθεση των διαθέσιμων αδρανών του έργου. Έτσι, μετά από την κοκκομετρική ανάλυση των θραυστών ασβεστολιθικών αδρανών που είναι διαθέσιμα σε τοπικό λατομείο της Ικαρίας, χρησιμοποιήθηκε η κοκκομετρική καμπύλη του Διαγράμματος 1. Η κοκκομετρική καμπύλη επιλέχθηκε έτσι ώστε να είναι ομαλή και να βρίσκεται κοντά στο άνω όριο της υποζώνης Δ του ΚΤΣ-97, προκειμένου να περιέχει υψηλή αναλογία λεπτόκοκκων προς χονδρόκοκκα.

Πίνακας 2. Αναλογίες σύνθεσης και χαρακτηριστικά αρχικών συνθέσεων

Αναλογίες σύνθεσης (kg/m ³)	Σύνθεση με ασβεστολιθική παιπάλη	Σύνθεση με 50% ασβεστολιθική παιπάλη και 50% σκωρία κάδου
CEM I42.5 N	400	400
Νερό	200	200
Θραυστή ασβεστολιθική άμμος 0-4 mm	765	765
Θραυστό ασβεστολιθικό ρύζι 4-8 mm	397	397
Θραυστό ασβ/κό γαρμπίλι 8-16 mm	428	428
Ασβεστολιθική παιπάλη	160	80
Σκωρία κάδου	-	80
Υπερρευστοποιητής	6,8	8,0
Τροποποιητής ιξώδους	5,6	-
Χαρακτηριστικά νωπού μίγματος		
Λόγος νερού προς κονία	0,50	0,50
Υπερρευστοποιητής (%) κ.β. της κονίας	1,70	2,00
Τροποποιητής (%) κ.β. των λεπτόκοκκων	1,00	-
Εργασιμότητα (Εξάπλωση σε mm)	660	540
Χρόνος L-Box (s)	2	4
L-Box h2/h1	0,85	0,80
Χαρακτηριστικά σκληρυμένου σκυροδέματος		
Φαιν. πυκνότητα σκληρ. (kg/m ³)	2317	2335
Θλιπτική αντοχή κυλίνδρου 28 ημ (MPa)	28,3	29,4
Θλιπτική αντοχή κύβου 28 ημερών (MPa)	42,0	41,3
Αντοχή σε διάρρηξη 28 ημερών (MPa)	2,70	2,92
Αντοχή σε κάμψη 28 ημερών (MPa)	5,88	4,73
Δυναμικό μέτρο ελαστικότητας (GPa)	47,0	50,5
Στατικό μέτρο ελαστικότητας (GPa)	29,6	33,8



Διάγραμμα 1. Κοκκομετρική καμπύλη σύνθεσης αδρανών

Στη συνέχεια και προκειμένου να αντιμετωπιστεί η επικινδυνότητα εμφάνισης αλκαλιοπυριτικής αντίδρασης λόγω χαρακτηρισμού των αδρανών οριακά αποδεκτά ως προς την αλκαλιοπυριτική βλαπτικότητα, επιλέχθηκε η χρήση ποζολανικού τσιμέντο τύπου CEM IV32,5 και λόγου νερού προς κονία μικρότερου του 0,58. Λόγω της απαίτησης του έργου για σκυρόδεμα C20/25, η περιεκτικότητα σε τσιμέντο μειώθηκε σε 350 με 370 kg/m³, ενώ δεν χρησιμοποιήθηκε τροποποιητής ιξώδους. Η περιεχόμενη παιπάλη ήταν είτε ασβεστολιθική παιπάλη είτε σκωρία κάδου σε περιεκτικότητα τέτοια ώστε η συνολική περιεκτικότητα σε λεπτόκοκκα να είναι ίση με 550 kg/m³. Στο νωπό σκυρόδεμα μετρήθηκε η αυτοσυμπυκνωσιμότητα με τις δοκιμές εξάπλωσης και L-Box, ενώ στη συνέχεια λήφθηκαν κυβικά δοκίμια, τα οποία συντηρήθηκαν και ελέγχθηκαν σε ηλικίες 7, 14 και 28 ημερών. Οι αναλογίες σύνθεσης και τα χαρακτηριστικά των τροποποιημένων δοκιμαστικών συνθέσεων προσαρμογής φαίνονται στον Πίνακα 3.

Πίνακας 3. Αναλογίες σύνθεσης και χαρακτηριστικά δοκιμαστικών συνθέσεων

Αναλογίες σύνθεσης (kg/m ³)	Σύνθεση με ασβ/θική παιπάλη	Σύνθεση με σκωρία κάδου
CEM IV 32.5 N	350	370
Νερό	203	214,6
Θραυστή ασβεστολιθική άμμος 0-4 mm	923,4	924,4
Θραυστό ασβ/κό γαρμπίλι 4-16 mm	610,9	599,6
Ασβεστολιθική παιπάλη	200	-
Σκωρία κάδου	-	180
Υπερρευστοποιητής	7,88	7,40
Τροποποιητής ιξώδους	-	-
Χαρακτηριστικά νωπού μίγματος		
Λόγος νερού προς κονία	0,58	0,58
Υπερρευστοποιητής (%) κ.β. της κονίας	2,2	2,0
Εργασιμότητα (Εξάπλωση σε mm)	500	500
Χρόνος L-Box (s)	2	2
L-Box h2/h1	0,80	0,80
Χαρακτηριστικά σκληρυμένου σκυροδέματος		
Φαιν.πυκνότητα σκληρ. (kg/m ³)	2295	2278
Θλιπτική αντοχή κύβου 7 ημερών (MPa)	18,5	26,5
Θλιπτική αντοχή κύβου 14 ημερών (MPa)	37,8	38,0
Θλιπτική αντοχή κύβου 28 ημερών (MPa)	40,2	44,0

Από τα αποτελέσματα του Πίνακα 3 φαίνεται ότι επιτυγχάνεται ικανοποιητική ανάπτυξη αντοχών και στις δύο περιπτώσεις (η απαίτηση του C20/25 υπερκαλύπτεται από τις 14 ημέρες), ενώ με τη χρήση της σκωρίας κάδου επιτυγχάνονται όμοια χαρακτηριστικά νωπού σκυροδέματος σε σχέση με το ΑΣΣ αναφοράς με ασβεστολιθική παιπάλη, χωρίς προσθήκη τροποποιητή ιξώδους. Με βάση τα παραπάνω τεχνικά χαρακτηριστικά και λόγω της οικονομίας που προκύπτει από τη μη προσθήκη ασβεστολιθικού φίλερ και την εξοικονόμηση VMA, προτιμήθηκε να εφαρμοστεί στο έργο η σύνθεση με σκωρία κάδου ως φίλερ.

2.3 Δοκιμαστικές συνθέσεις στο έργο

Κατά την εφαρμογή της δοκιμαστικής σύνθεσης στο έργο προστέθηκε ποσότητα νερού για την αύξηση της εργασιμότητας, η οποία μετρήθηκε με τη μέθοδο της κάθισης και βρέθηκε ίση με 28 εκ. Ο λόγος νερού προς τσιμέντο άλλαξε σε 0,61 και η θλιπτική αντοχή μετρήθηκε στις 7 και στις 28 ημέρες και βρέθηκε ίση με 27,4 MPa και 44,8 MPa, αντίστοιχα. Ενώ η

ανάπτυξη αντοχής ήταν ικανοποιητική, παρουσιάστηκε πρόβλημα στην τελική επιφάνεια του σκυροδέματος, λόγω του εγκλωβισμού αέρα (Εικόνα 1).



Εικόνα 1. Εμφάνιση κυμαλών στην τελική επιφάνεια του σκυροδέματος

Για την αντιμετώπιση του προβλήματος έγιναν νέες δοκιμαστικές συνθέσεις στο έργο με μικρές τροποποιήσεις στην περιεκτικότητα του προσμίκτου και αλλαγή του τύπου του ξυλότυπου. Τελικά, ικανοποιητική τελική επιφάνεια με τη χρήση μπετοφόρμ σε μορφή τάβλας (Εικόνα 2) και με τη σύνθεση του Πίνακα 4.



Εικόνα 2. Ικανοποιητική τελική επιφάνεια με τη χρήση κατάλληλων ξυλότυπων

Πίνακας 4. Σύνθεση που θα εφαρμοστεί κατά την έναρξη σκυροδέτησης στα πρανή της δεξαμενής

Αναλογίες σύνθεσης (kg/m^3)	Επιλεγμένη σύνθεση
CEM IV 32.5 N	370
Νερό	220-225
Θραυστή ασβεστολιθική άμμος 0-4 mm	924
Θραυστό ασβ/κό γαρμπίλι 8-16 mm	600
Σκωρία κάδου	180
Υπερρευστοποιητής	5,5
Ενεργός λόγος N/T	0,59-0,61

3 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Τόσο από τις δοκιμαστικές εργαστηριακές όσο και από τις επί-τόπου συνθέσεις φαίνεται ότι η χρήση της σκωρίας κάδου για την παραγωγή ΑΣΣ είναι εφικτή. Φαίνεται, επίσης, ότι παρουσιάζει πλεονεκτήματα από την επίτευξη συνεκτικών μιγμάτων ΑΣΣ με εξοικονόμηση στη χρήση πρόσμικτων, ενώ η ανάπτυξη αντοχής κρίνεται ιδιαίτερα ικανοποιητική. Από τη μεταφορά των εργαστηριακών συνθέσεων στο έργο φαίνεται πόσο σημαντική είναι η προσαρμογή στις ιδιαιτερότητες και στα διαθέσιμα υλικά του έργου, ενώ με τις δοκιμαστικές εργοταξιακές συνθέσεις αντιμετωπίζονται κατασκευαστικά προβλήματα που δεν είναι ορατά κατά τη φάση της μελέτης.

Σχετικά με την ανθεκτικότητα του ΑΣΣ με σκωρία κάδου, υπάρχει εμπειρία από προηγούμενη πειραματική έρευνα για τη χρήση της σκωρίας στο σκυρόδεμα (Papayianni & Anastasiou, 2006) όπου φαίνεται ότι η παρουσία της σκωρίας επαυξάνει την ανθεκτικότητα καθώς μειώνεται το πορώδες και ενισχύεται η διεπιφανειακή ζώνη. Η εφαρμογή στο έργο του ΑΣΣ με σκωρία κάδου θα επιτρέψει τη μακροχρόνια παρακολούθηση της συμπεριφοράς του σκυροδέματος και την απόκτηση περαιτέρω εμπειρίας.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- Anagnostopoulos N., Sideris K.K. & Georgiadis A. (2009). Mechanical characteristics of self-compacting concretes with different filler materials, exposed to elevated temperatures. *Materials and Structures*, Vol. 42, pp 1393-1405
- EFNARC (2005). Specification and guidelines for self-compacting concrete, UK
- Khatib J.M. (2008). Performance of self-compacting concrete containing fly ash. *Construction and Building Materials*, Vol. 22, pp 1963-1971
- Khayat K.H. (1999). Workability, Testing, and Performance of Self-Consolidating Concrete. *ACI Materials Journal*, Vol. 96 (3), pp 346-353
- Manso J.M., Losáñez M., Polanco J.A. and González J.J.(2005). Ladle furnace slag in construction. *Journal of Materials in Civil Engineering*, Vol. 17, pp 513-518
- Nunes S., Figueiras H., Milheiro Oliveira P., Sousa Coutinho J & Figueiras J. (2006). A methodology to assess robustness of SCC mixtures. *Cement and Concrete Research*, Vol. 36, pp 2115-2122
- Okamura H. & Ouchi M. (1998). Self-compacting high performance concrete. *Progress in Structural Engineering and Materials*, Vol. 1 (4), pp 378-383
- Papayianni I. & Anastasiou E. (2006). Optimization of ladle furnace slag for use as a supplementary cementing material, in M.S. Konsta-Gdoutos (Ed.), *Measuring monitoring and modelling concrete properties*, Springer, Dordrecht, The Netherlands, pp. 411–417
- Papayianni I. and Anastasiou E. (2012). Effect of granulometry on cementitious properties of ladle furnace slag. *Cement and Concrete Composites*, Vol. 34, pp 400-407
- Sideris, K.K. (2007). Mechanical Characteristics of Self-Consolidating Concretes Exposed to Elevated Temperatures. *Journal of Materials in Civil Engineering*, Vol. 19 (8), pp 648–654.
- Su N., Hsu K.C. and Chai H.W. (2001). A simple mix design method for self-compacting concrete. *Cement and Concrete Research*, Vol. 31, pp 1799-1807
- ΠΕΤΕΠ 01-01-06-00 (2009). Αυτοσυμπυκνούμενο σκυρόδεμα. ΥΠΕΧΩΔΕ.

Μελέτη της συμπεριφοράς των πηγμάτων ασβεστούχων ιπτάμενων τεφρών με τη μέθοδο του γεωπολυμερισμού

Σ. Κονοπίση, Ι. Παπαγιάννη, Α. Γεωργιάδη, Ε. Μπράντζου

Περίληψη: Οι σύγχρονες απαιτήσεις της κατασκευαστικής βιομηχανίας για μείωση κόστους τις τελευταίες δεκαετίες έχουν εντατικοποιήσει τις έρευνες σε θέματα χρησιμοποίησης βιομηχανικών αποβλήτων, ώστε να περιοριστούν οι διάφορες περιβαλλοντικές επιπτώσεις και να ελαχιστοποιηθεί το κόστος διάθεσης. Παραπροϊόντα πλούσια σε αργίλιο και πυρίτιο μπορούν να μετατραπούν σε ανόργανα αργιλοπυριτικά gel ή γεωπολυμερή. Η διαδικασία του γεωπολυμερισμού λαμβάνει χώρα μέσω αλκαλικής ενεργοποίησης με αλκαλικά υδατικά διαλύματα πλούσια σε διαλυτό πυρίτιο. Τα τελικά προϊόντα αποκτούν πολύ καλές μηχανικές και φυσικοχημικές ιδιότητες τα και θα μπορούσαν να βρουν πλήθος εφαρμογών στον κατασκευαστικό και σε άλλους τομείς.

Στην παρούσα εργασία ασβεστούχες ιπτάμενες τέφρες, παραπροϊόντα της καύσης του λιγνίτη από μονάδες παραγωγής ρεύματος της ΔΕΗ στη Β.Ελλάδα γεωπολυμερίστηκαν προκειμένου να δημιουργηθούν νέα υλικά με αναβαθμισμένες ιδιότητες. Για το σκοπό αυτό δείγματα ασβεστούχων τεφρών από τους σταθμούς της Πτολεμαΐδας, του Αμυνταίου και του Αγίου Δημητρίου αναμίχθηκαν με υδατικά διαλύματα πυριτικών αλκαλιμετάλλων. Τα δοκίμια από τις πάστες που παρασκευάστηκαν ωρίμασαν σε διαφορετικές συνθήκες θερμοκρασίας-χρόνου (στους 25°C για 7 ημέρες, στους 40°C για 4 ημέρες και στους 65°C για 2 ημέρες). Η συντήρηση των δοκιμίων μετά την θερμική κατεργασία έγινε τόσο σε υγρές (RH 95±5%) όσο και σε ξηρές συνθήκες (RH 65±5%).

Στη συνέχεια, έγινε έλεγχος των μηχανικών αντοχών, μετρήθηκε η μεταβολή όγκου των δοκιμίων και μελετήθηκε μέσω των μεθοδολογιών XRD, SEM/EDX, και FTIR η παρουσία των ένυδρων ασβεστοπυριτικών φάσεων (C-S-H) που αναπτύχθηκαν σε ηλικία 7, 28 και 90 ημερών. Συμπερασματικά, οι ασβεστούχες τέφρες ενεργοποιούνται με αλκάλια, μετατρέπονται σε γεωπολυμερή και εμφανίζουν χαρακτηριστική τιμή αντοχής στη θλίψη της τάξης των 20-30 MPa στις 28 ημέρες. Τα γεωπολυμερή ανέπτυξαν αντοχές που σε ορισμένες περιπτώσεις φτάνουν έως και το 30% της αντοχής του τσιμέντου Portland.

Λέξεις Κλειδιά: ασβεστούχες ιπτάμενες τέφρες, πυριτικά αλκαλιμέταλλα, γεωπολυμερισμός, μηχανική αντοχή

Study of the behavior of pastes from High Calcium Fly Ashes (HCFAs) using the method of geopolymerisation

S. Konopisi, I. Papayianni, A. Georgiadi, E. Brantzou

Abstract: The modern demands of the construction industry for cost saving in recent decades have intensified investigations on utilization of industrial wastes in order to reduce potential environmental impact and minimize distribution costs. By-products rich in aluminum and silicon can be transformed into inorganic aluminosilicate gel known as geopolymers. The procedure of geopolymerisation takes place by alkaline activation with alkaline aqueous solutions rich in soluble silica. Final products gain very good mechanical and physicochemical properties that could find different applications in construction and other fields.

In this paper, by-products of combustion of lignite power plants in Northern Greece's PPC via the geopolymerisation create new materials with enhanced properties. For this purpose high calcium fly ashes (HCFAs) from the areas of Ptolemaida, Amyndeio and Ag. Dimitrios were mixed with aqueous solutions of alkali silicates. The specimens matured at different temperature-time conditions (at 25 °C for 7 days at 40 °C for 4 days and at 65 °C for 2 days). The curing regime of the specimens was in wet conditions (RH 95 ± 5%) and in dry conditions (RH 65 ± 5%).

Afterwards, control tests were made concerning mechanical strength. Additionally, the volume deformation of specimens was recorded. The presence of calcium-silicon hydrates phases (CSH) was identified using XRD, SEM/EDX and FTIR methodologies at the age of 7, 28 and 90 days. In conclusion, the HCFAs were activated by alkalis and converted into geopolymers. By this way, they exhibited characteristic compressive strength of 20-30 MPa at 28 days. The achieved strength of geopolymers in some cases reached up to 30% of the OPC strength.

Keywords: calcareous fly ash, alkali silicates solution, geopolymerisation, mechanical strength

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Όπως είναι γνωστό, τα γεωπολυμερή είναι ανόργανα πολυμερή υλικά που αναπτύχθηκαν από τον J. Davidovits στη δεκαετία του '70. Αυτά τα υλικά υπόκεινται σε πολυσυμπύκνωση ακριβώς όπως τα οργανικά πολυμερή, σε θερμοκρασίες χαμηλότερες των 100 °C. Ο γεωπολυμερισμός περιλαμβάνει τη χημική αντίδραση μεταξύ ανόργανου στερεού υλικού πλούσιου σε αργίλο-πυριτικά οξείδια με αλκαλικά πυριτικά διαλύματα σε αλκαλικές συνθήκες, με αποτέλεσμα την ανάπτυξη πολυμερικών δεσμών του τύπου Si - O - Al [1]. Ο μηχανισμός του γεωπολυμερισμού αναπτύσσεται σε τέσσερα στάδια που λαμβάνουν χώρα παράλληλα και ως εκ τούτου, είναι αδύνατον να διακριθούν [2-4]: (i) στη διάλυση του Si και του Al από το στερεό αργιλοπυριτικό υλικό στο ισχυρά αλκαλικό υδατικό διάλυμα, (ii) στη δημιουργία ολιγομερών (πρόδρομες δομές) που συνίστανται από πολυμερικούς δεσμούς του τύπου Si - O - Si και / ή Si - O - Al, (iii) στην πολυσυμπύκνωση των ολιγομερών έτσι ώστε να σχηματιστεί ένα τρισδιάστατο αργιλοπυριτικό πλέγμα (γεωπολυμερικό πλέγμα) και (iv) στην δέσμευση των στερεών σωματιδίων και του υλικού πλήρωσης που δεν έχει αντιδράσει, μέσα στο γεωπολυμερικό πλέγμα γεγονός που οδηγεί στη σκλήρυνση του όλου συστήματος και στη δημιουργία μίας τελικής ανθεκτικής πολυμερικής δομής. Ο Davidovits [5, 6] περιγράφει τη διαδικασία αλκαλικής ενεργοποίησης με τον γενικό τύπο:



Όπου M είναι το αλκαλικό στοιχείο, z είναι 1, 2 ή 3, και n είναι ο βαθμός του πολυμερισμού.

Σύμφωνα με τα παραπάνω, δημιουργείται μία άλλη δομή υλικού με τσιμεντοειδείς ιδιότητες [7]. Ως πρώτη ύλη συνήθως χρησιμοποιείται ιπτάμενη τέφρα και το υλικό που παράγεται ονομάζεται πλέον γεωπολυμερές ή αλκαλικώς ενεργοποιημένο τσιμέντο ιπτάμενης τέφρας [8, 9]. Το κονίαμα και το σκυρόδεμα που παρασκευάζονται από αυτό το γεωπολυμερές παρουσιάζουν παρόμοια αντοχή και εμφάνιση με το συμβατικό τσιμέντο Portland [10]. Η ιπτάμενη τέφρα είναι ένα στερεό απόβλητο προϊόν που δημιουργείται από την καύση του άνθρακα. Η χρωματική διαβάθμιση της κονιάς είναι συνήθως από ανοικτό έως σκούρο γκρι και έχει πολύ λεπτή κοκκομετρία [11, 12]. Οι ιπτάμενες τέφρες διακρίνονται μεταξύ F – με χαμηλά επίπεδα ασβεστίου και C κατηγορίας - υψηλά επίπεδα ασβεστίου (ονομάζονται για συντομία HCFAs) [13]. Οι HCFAs περιέχουν αργιλικά και πυριτικά άλατα ασβεστίου και ως εκ τούτου, παρουσιάζουν τόσο ποζολανικές όσο και υδραυλικές ιδιότητες [14]. Οι ιπτάμενες τέφρες κατηγορίας C, που προέρχονται κυρίως από την καύση του λιγνίτη, συνήθως περιέχουν περισσότερο από 10% CaO, υψηλά ποσοστά αλκαλίων, έχουν μικρότερη περιεκτικότητα σε οξείδια του πυριτίου και του αργιλίου από τις F, αλλά περιέχουν μεγάλες ποσότητες θεικών αλάτων κυρίως με τη μορφή του θεικού νατρίου. Οι κρυσταλλικές φάσεις που ως επί το πλείστον βρίσκονται στην ιπτάμενη τέφρα κατηγορίας C είναι χαλαζία, αργιλικό ασβέστιο ($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$), αργιλοθειϊκό ασβέστιο ($4\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SO}_3$), ανυδρίτη (CaSO_4), ελεύθερο CaO, περίκλαστο (ελεύθερο MgO), και θειϊκά αλκάλια. Τα κρυσταλλικά αυτά ορυκτά, εκτός από τον χαλαζία και το περίκλαστο, είναι εν δυνάμει ενεργά και αυτό εξηγεί επίσης γιατί οι HCFAs είναι πιο δραστικές από ιπτάμενες τέφρες χαμηλής περιεκτικότητας σε ασβέστιο [15]. Σε αυτό το άρθρο, εξετάζονται τρεις ιπτάμενες τέφρες υψηλής περιεκτικότητας σε ασβέστιο (HCFAs) από περιοχές της Βόρειας Ελλάδας ως πρώτες ύλες εφαρμογής αλκαλοπυριτικής ενεργοποίησης.

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ

Υλικά

Για την διεξαγωγή της παρούσας εργασίας χρησιμοποιήθηκαν τρία δείγματα τεφρών που ελήφθησαν από την μονάδα της Πτολεμαΐδας, (PTL) του Αμυνταίου, (AMN) και του Αγίου Δημητρίου (AD). Το υδροξείδιο του νατρίου, NaOH που χρησιμοποιήθηκε ήταν καθαρότητας 99.5%. Το διάλυμα του πυριτικού νατρίου (ύδωρ γυαλιού ή υδρύαλος), Na₂SiO₃ είχε περιεκτικότητα 8.9% σε Na₂O, 28.7% σε SiO₂ και πυκνότητα d=1.365g/ml.

Ο αλκαλικός ενεργοποιητής που τελικά χρησιμοποιήθηκε για την παρασκευή των παστών των γεωπολυμερών προήλθε από την ανάμιξη NaOH : Na₂SiO₃ σε αναλογία ίση με 1:1 και νερό από το δίκτυο ύδρευσης.

Η χημική σύσταση των ιπτάμενων τεφρών κατά EN 451-1 [16] δίνεται στον παρακάτω πίνακα 1:

Πίνακας 1 Χημική σύσταση των ιπτάμενων τεφρών (% κ.β.)

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	Fe ₂ O ₃	MgO	SO ₃	Na ₂ O	K ₂ O	A.Π.	CaO _{free}
PTL	39,98	16,21	25,75	7,06	3,15	3,68	0,81	1,20	1,73	6,31
AMN	35,40	11,12	32,46	7,23	2,90	7,16	1,13	0,89	1,30	8,49
AD	34,12	11,11	39,88	4,60	3,28	3,07	0,46	0,48	2,34	12,76

Οι λεπτότητες άλεσης (% κ.β.) (συγκρατούμενου στα 45 μm) ήταν αντίστοιχα: PTL 38%, AMN 33,7% και AG 35%.

Τα φαινόμενα ειδικά βάρη που προσδιορίστηκαν ήταν: PTL=2,344 AMN=2,508 και AG=2,614.

Προετοιμασία των γεωπολυμερισμένων παστών

Για να παρασκευαστούν ομογενοποιημένα πηγμάτα γεωπολυμερών, αναμίχθηκαν διαδοχικά οι ιπτάμενες τέφρες (στερεή φάση, S) και ο αλκαλικός ενεργοποιητής (υγρή φάση, L) σε αναλογία 2:1 (σταθερός λόγος υγρών/στερεών ίσος με 0,5) μέσα σε συσκευή ανάμιξης σύμφωνα με τον κανονισμό EN 196-1 [17]. Τα φρέσκα αναμίγματα τοποθετήθηκαν σε μεταλλικές μήτρες προκειμένου να παρασκευαστούν δοκίμια των (40x40x160) mm. Στη συνέχεια έγινε ωρίμανση των πηγμάτων σε τρεις διαφορετικές συνθήκες θερμοκρασίας – χρόνου: α) 65 °C για 2 ημέρες, β) 40 °C για 4 ημέρες και γ) 25 °C για 7 ημέρες. Μετά την διαδικασία της ωρίμανσης, τα δοκίμια βγήκαν από τα καλούπια για τους περαιτέρω ελέγχους. Τα μισά από αυτά τοποθετήθηκαν σε θάλαμο με υγρές συνθήκες (95±5 % RH, 25 °C) και τα υπόλοιπα σε ξηρές συνθήκες (65±5 % RH, 25 °C).

Έλεγχοι και μεθοδολογίες

Στα δοκίμια των πηγμάτων έγιναν οι παρακάτω έλεγχοι:

- Των μηχανικών αντοχών, σε κάμψη και θλίψη στις ηλικίες των 7, 28 και 90 ημερών σύμφωνα με τον κανονισμό EN 196-1.

- Της μεταβολής όγκου των δοκιμίων με τη χρήση διαστασιομέτρων.

Σε αντιπροσωπευτικό δείγμα ιπτάμενης τέφρας (AMN) και των γεωπολυμερισμένων πηγμάτων αυτής έγινε:

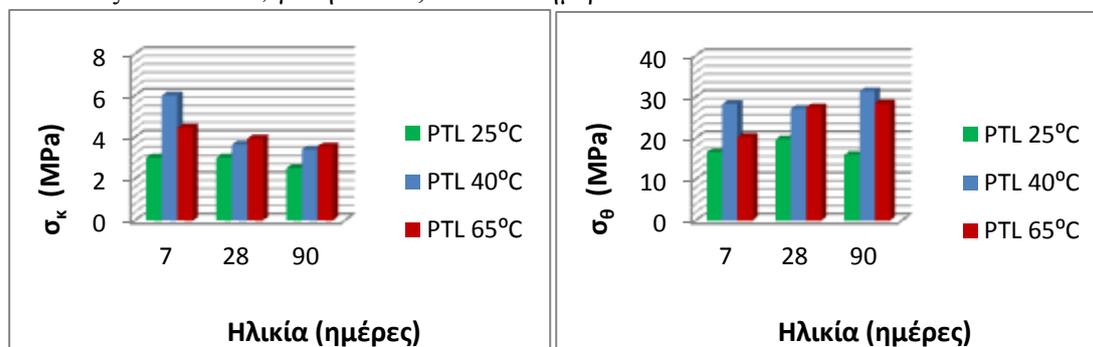
- Ορυκτολογική ανάλυση των κρυσταλλικών φάσεων με τη μέθοδο της περίθλασης ακτινών X- XRD. Η λήψη των διαγραμμάτων XRD έγινε με περιθλασίμετρο της Philips PW 1840 με χρήση Cu Kα ακτινοβολίας και με εύρος 2θ από 2° έως 70°.

- Ανάλυση της μικροδομής (κρυσταλλικό πλέγμα, είδος και μέγεθος κρυστάλλων) καθώς και στοιχειακή ανάλυση με ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης – SEM/EDX (μοντέλο JOEL JSM 840A).

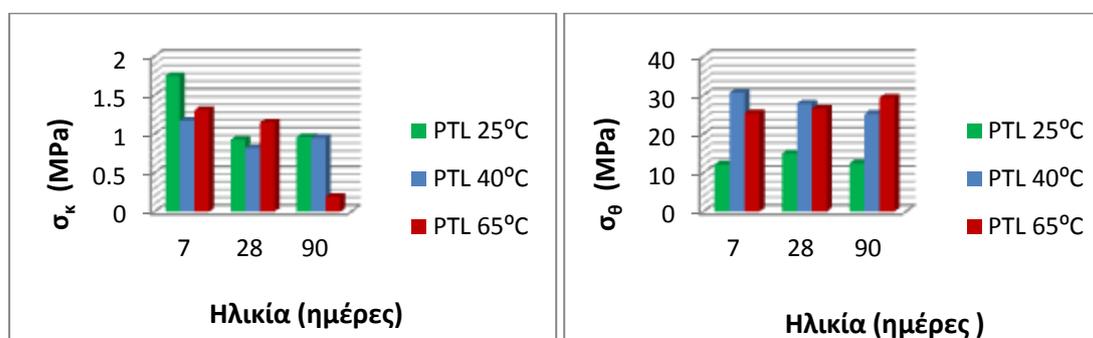
- Μελέτη των μετατροπών φάσης μέσω των απορροφήσεων στις χαρακτηριστικές περιοχές δόνησης των δεσμών των μορίων με τη μέθοδο της φασματοσκοπίας υπερύθρου – FTIR. Για τη λήψη των φασμάτων IR χρησιμοποιήθηκε φασματοφωτόμετρο (μοντέλο της Nicolet 6700) για περιοχή κυματαριθμών από 4000 ως 400cm⁻¹ και η τεχνική με δισκίο KBr.

ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ – ΣΥΖΗΤΗΣΗ

Στα διαγράμματα 1-6 φαίνονται οι μηχανικές αντοχές που ανέπτυξαν τα γεωπολυμερισμένα πήγματα των ιπτάμενων τεφρών από τις μονάδες της Πτολεμαΐδας (PTL) του Αμυνταίου (AMN) και του Αγίου Δημητρίου (AD), σε συνθήκες ωρίμανσης στους 25 °C, 40 °C και 65 °C και σε συνθήκες συντήρησης τόσο στους 95±5% RH όσο και στους 65±5% RH, για ηλικία 7,28 και 90 ημερών:

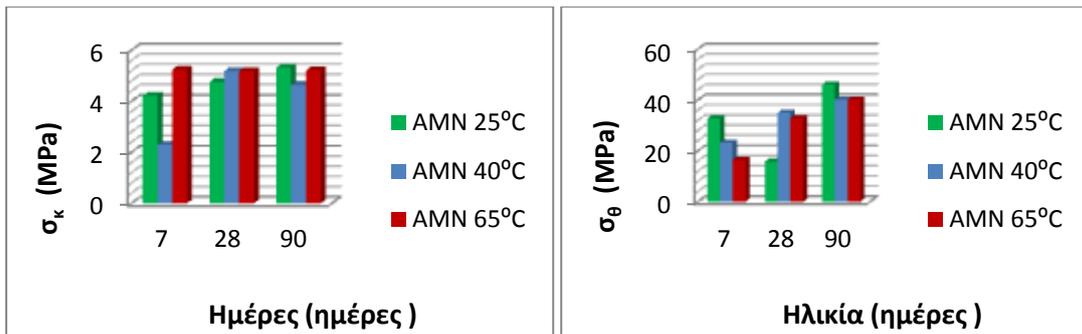


Διάγραμμα 1 Καμπτική και θλιπτική αντοχή για την PTL στους 95±5% RH

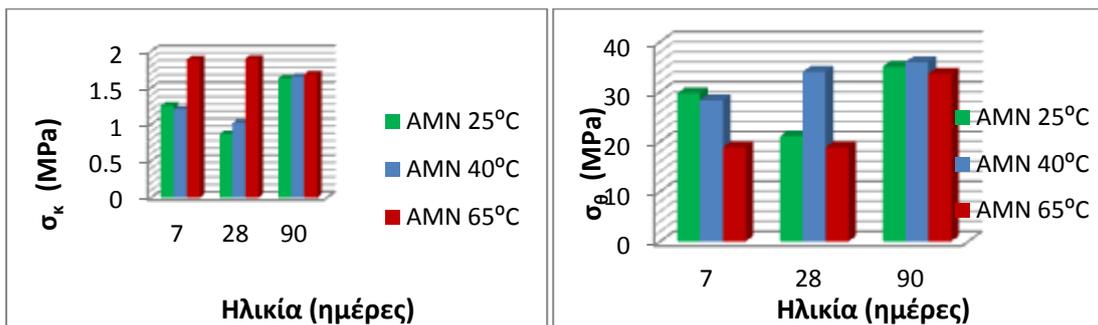


Διάγραμμα 2 Καμπτική και θλιπτική αντοχή για την PTL στους 65±5% RH

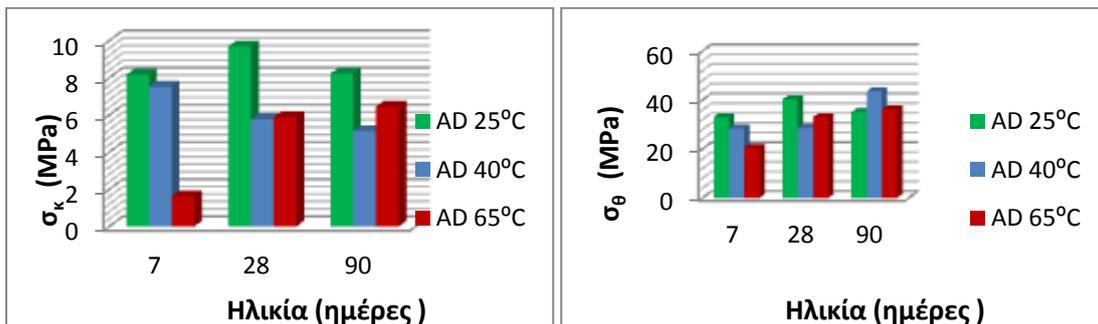
Οι αντοχές σε θλίψη που αναπτύσσονται στις 28 και 90 ημέρες για τις PTL είναι από 15-20 MPa για 25°C, 25-30 MPa για 40°C και 26-29 MPa για 65°C ωρίμανσης.



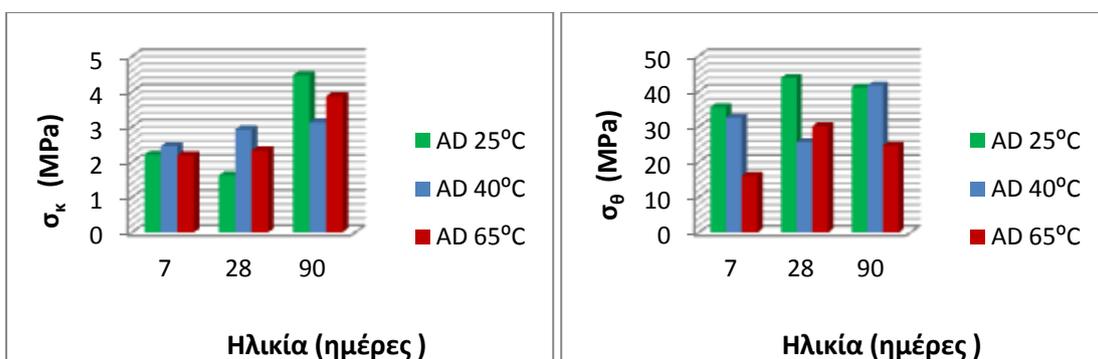
Διάγραμμα 3 Καμπτική και θλιπτική αντοχή για την AMN στους 95±5% RH



Διάγραμμα 4 Καμπτική και θλιπτική αντοχή για την AMN στους 65±5% RH



Διάγραμμα 5 Καμπτική και θλιπτική αντοχή για την AD στους 95±5% RH



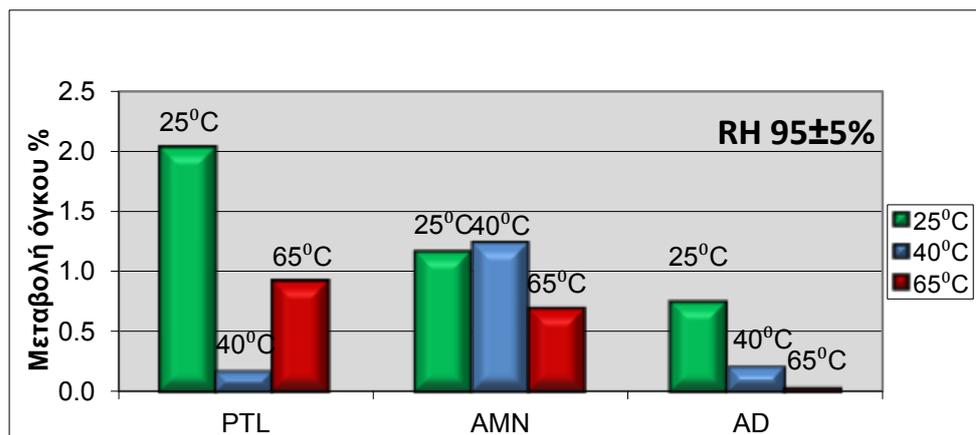
Διάγραμμα 6 Καμπτική και θλιπτική αντοχή για την AD στους 65±5% RH

Για την τέφρα AMN οι θλιπτικές αντοχές αντίστοιχα κυμαίνονται από 15-46 MPa για 25°C, 35-40 MPa για 40°C και 32-40 MPa για 65°C ωρίμανσης. Για την τέφρα AD οι θλιπτικές

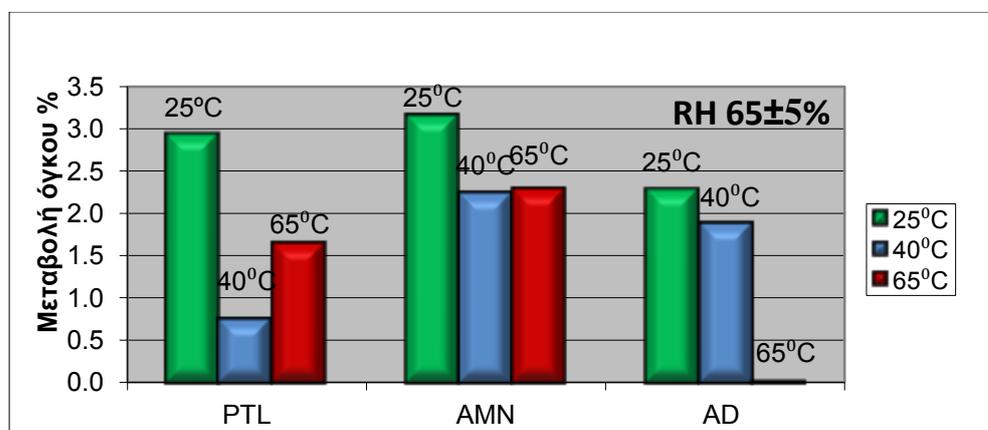
αντοχές αντίστοιχα κυμαίνονται από 35-40 MPa για 25°C, 28-43 MPa για 40°C και 33-36 MPa για 65°C ωρίμανσης.

Πρέπει να σημειωθεί ότι μερικές αναντιστοιχίες στα αποτελέσματα όπως μικρότερες τιμές αντοχών σε δοκίμια με ηλικία 28 ημερών συγκρινόμενες με αυτές των 7 ημερών οφείλονται σε ρηγματώσεις που παρατηρήθηκαν στη μάζα μερικών δοκιμίων.

Στα διαγράμματα 7 και 8 απεικονίζεται η ποσοστιαία μεταβολή όγκου μέσω διαστασιολόγησης διάρκειας 30 ημερών, για τα δοκίμια των γεωπολυμερισμένων πηγμάτων της PTL, της AMN και της AD σε συνθήκες ωρίμανσης 25 °C, 40 °C και 65 °C και σε συνθήκες συντήρησης τόσο στους 95±5% RH όσο και στους 65±5% RH:



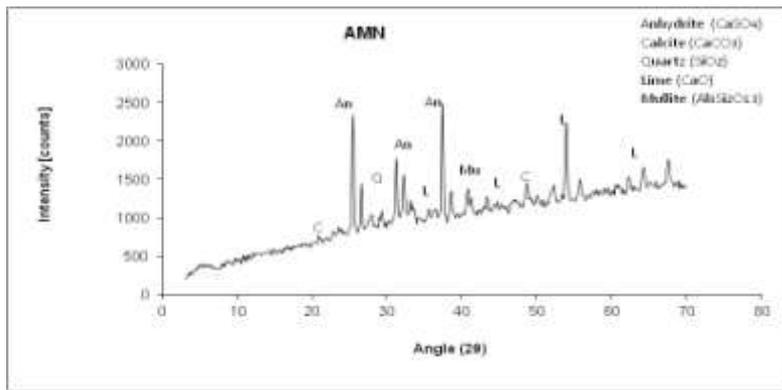
Διάγραμμα 7 Ποσοστιαία μεταβολή όγκου, % των γεωπολυμερισμένων δοκιμίων των πηγμάτων των τεφρών στους 95±5% RH (μετρήσεις 30 ημερών)



Διάγραμμα 8 Ποσοστιαία μεταβολή όγκου, % των γεωπολυμερισμένων δοκιμίων των πηγμάτων των τεφρών στους 65±5% RH (μετρήσεις 30 ημερών)

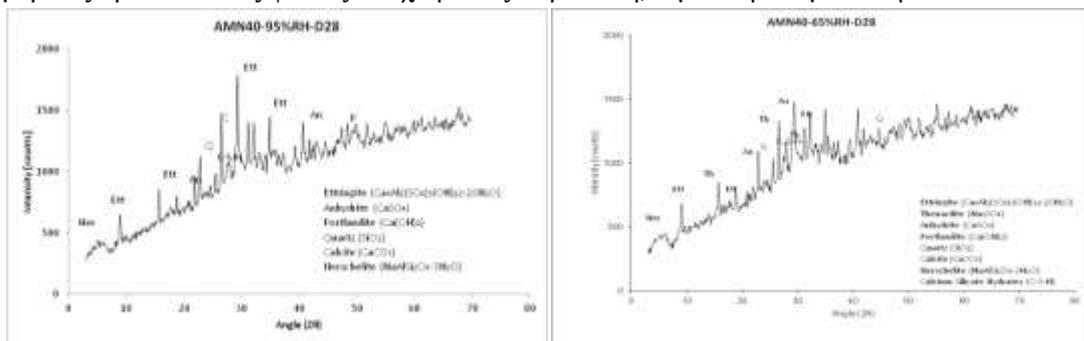
Ορυκτολογική ανάλυση με περίθλαση ακτίνων X - XRD

Στα διαγράμματα 9, 10α, 10β φαίνονται τα ακτινογραφήματα XRD για την πρώτη ύλη της τέφρας AMN και για τα γεωπολυμερισμένα πήγματα αυτής, AMN40 °C (ωρίμανση στους 40 °C) στους 95±5% RH και AMN40°C στους 65±5% RH στις 28 ημέρες.



Διάγραμμα 9 Διάγραμμα XRD για την πρώτη ύλη της τέφρας AMN

Η πρώτη ύλη της τέφρας AMN συνίσταται από χαλαζία, ανυδρίτη γύψου, άσβεστο και από μερικές κρυσταλλικές φάσεις σε ίχνη όπως ασβεστίτη, αιματίτη και μουλίτη.

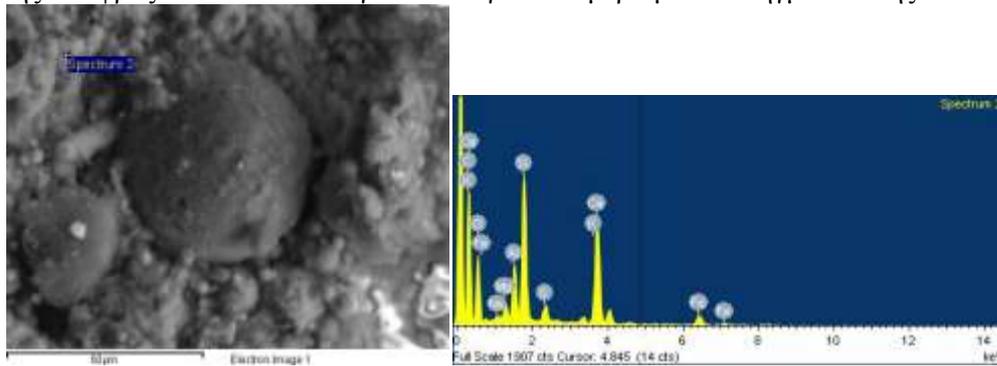


Διαγράμματα 10α-10β Διαγράμματα XRD των πηγμάτων (α) AMN40 °C στους 95±5% RH και (β) AMN 40 °C 65±5% RH 28 ημερών, αντίστοιχα

Στα γεωπολυμερισμένα πήγματα της τέφρας, ανιχνεύεται η παρουσία σταθερών μικροκρυσταλλικών ασβεστοπυριτικών και ασβεστοαργλικών ενώσεων. Αυτές οι ενώσεις αντιδρούν με το νερό και σχηματίζουν ένυδρα προϊόντα (όλα εκφράζονται ως C-S-H) σε μορφή γέλης (gel) [18]. Ο σχηματισμός αυτών των ενώσεων προσδίδει ταχύτητα σκλήρυνση και ανάπτυξη αντοχής. Τα C-S-H στα διαγράμματα XRD, εμφανίζονται με μία ελαφρά μετατόπιση προς υψηλότερες τιμές μεταξύ $2\theta = 25^\circ - 35^\circ$. Επιπρόσθετα, στα δύο πήγματα που μελετώνται καταγράφεται η παρουσία του εττρινγκίτη, $\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12}\cdot 26\text{H}_2\text{O}$ λόγω των υψηλών επιπέδων θειικών της πρώτης ύλης, καθώς και κάποιες νέες κρυσταλλικές φάσεις (ζεολίθων) όπως ο χερσελίτης, $\text{NaAlSi}_2\text{O}_6\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ [19]. Ο σχηματισμός όλων αυτών των προϊόντων φαίνεται στα διαγράμματα στο εύρος μεταξύ $2\theta=5^\circ-15^\circ$.

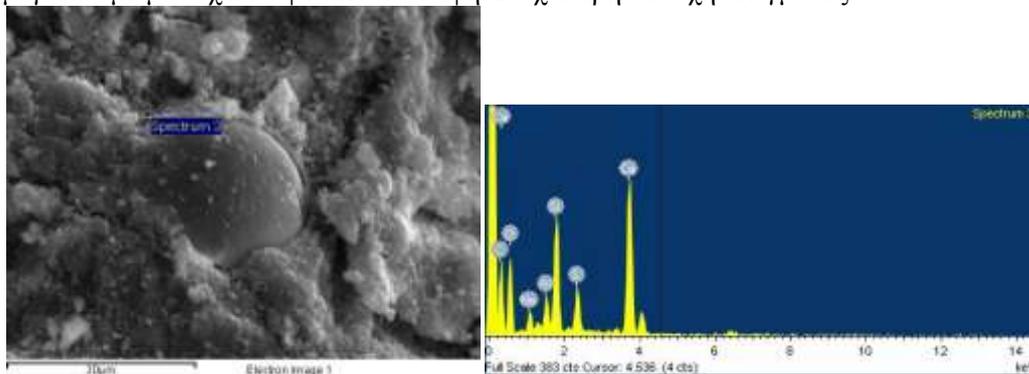
Απεικόνιση μικροδομής και στοιχειακή ανάλυση με SEM/EDX

Στις εικόνες 1-4 φαίνεται η μικροδομή και η στοιχειακή ανάλυση αυτής για την πρώτη ύλη της τέφρας AMN και για τα γεωπολυμερισμένα πήγματα της AMN 40°C.



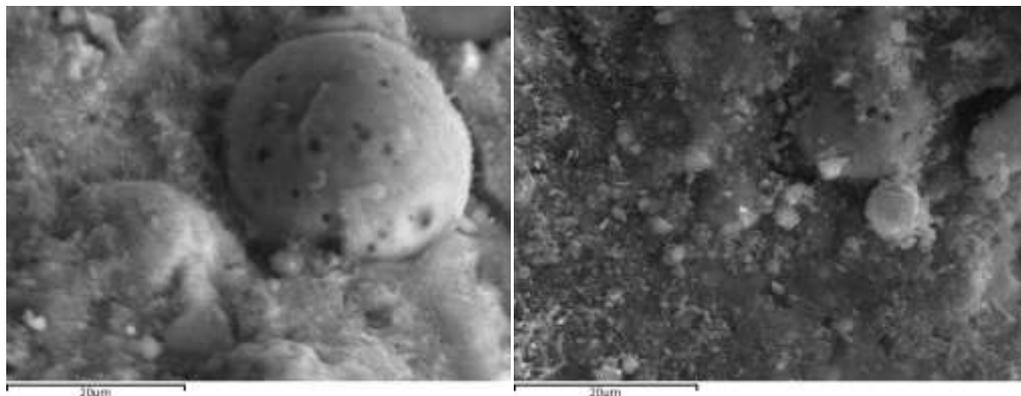
Εικόνα 1 Ανάλυση με SEM/EDX για την ιπτάμενη τέφρα AMN

Σύμφωνα με την εικόνα 1, η τέφρα AMN αποτελείται από συμπαγείς σφαίρες διαφόρων μεγεθών με μια σχεδόν φυσικά λεία υφή και χαλαρή συνοχή πλέγματος.



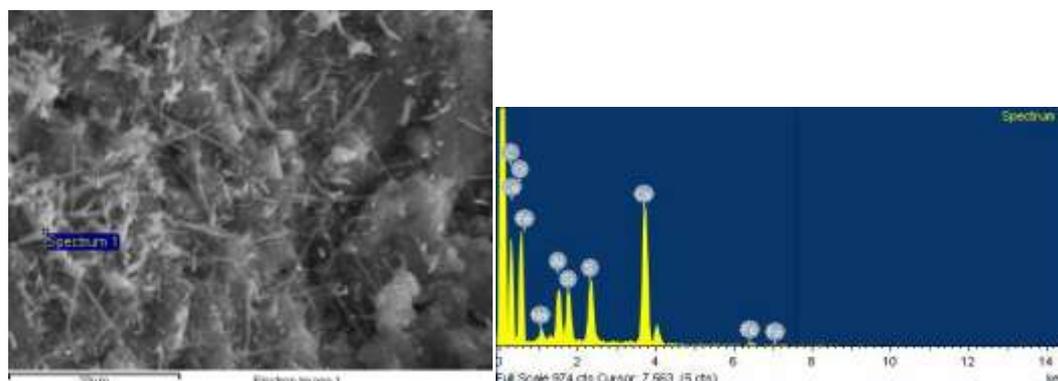
Εικόνα 2 Ανάλυση με SEM/EDX για πήγμα AMN 40 °C, 65±5%RH, 28 ημερών

Στην εικόνα 2 φαίνεται η αντίδραση μεταξύ του κόκκου της τέφρας και του ήδη γεωπολυμερισμένου πηγματος. Το διάγραμμα EDX δίνει την σύσταση των προϊόντων στη ζώνη επαφής. Για το γεωπολυμερές των 28 ημερών παρατηρείται ότι συνυπάρχουν σφαιρικοί κόκκοι που δεν έχουν ακόμη αντιδράσει και γύρω από αυτούς αναπτύσσεται το άμορφο αργιλοπυριτικό gel.



Εικόνες 3α-3β Ανάλυση με SEM/EDX για πήγμα AMN 40 °C, 65±5%RH, 90 ημερών

Στην εικόνα 3α φαίνεται η μορφολογία των κόκκων της ιπτάμενης τέφρας και η επιφάνεια αντίδρασης, λόγω της χημικής δράσης. Η εικόνα 3β δείχνει την αφομοίωση των κόκκων στο gel του πήγματος.

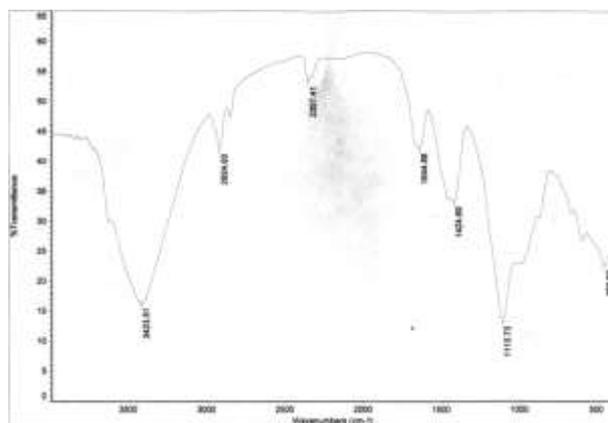


Εικόνα 4 Ανάλυση με SEM/EDX για πήγμα AMN 40 °C, 95±5%RH, 28 ημερών

Η εικόνα 4 απεικονίζει την ανάπτυξη κρυστάλλων σε μια συμπαγή δομή. Το διάγραμμα EDX δείχνει τη σύσταση της βελόνας των κρυστάλλων η οποία, λόγω και της παρουσίας του στοιχείου του θείου θα μπορούσε να αποδοθεί σε εττρινγκίτη.

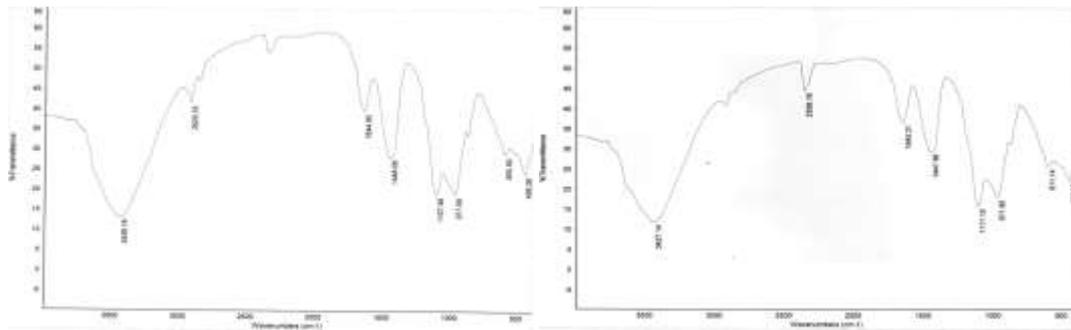
Μελέτη μετατροπής φάσεων με FTIR

Στα διαγράμματα 11, 12α και 12β απεικονίζονται τα φάσματα υπέρυθρου IR για την τέφρα AMN και για τα γεωπολυμερισμένα πήγματα της AMN 40°C. Σε όλα τα φάσματα που ελήφθησαν, παρατηρούνται σημαντικές ζώνες απορρόφησης δόνησης στο υπέρυθρο για κυματαριθμούς 3450-3400 cm^{-1} και 1650-1600 cm^{-1} που αντιστοιχούν σε δεσμούς O-H τάσης και O-H κάμψης λόγω των μορίων του νερού.



Διάγραμμα 11 Διάγραμμα φάσματος IR για την τέφρα AMN

Στο φάσμα IR για την πρώτη ύλη της τέφρας AMN υπάρχει μία απορρόφηση στα 1113 cm^{-1} που αποδίδεται σε δονήσεις τάσεις των δεσμών Si-O ή Al-O και μία άλλη που τοποθετείται στα 462 cm^{-1} και αφορά στη δόνηση κάμψης του δεσμού O-Si-O.



Διάγραμμα 12α-12β Διαγράμματα φάσματος IR των πηγμάτων (α) AMN40 °C στους 95±5% RH και (β) AMN 40 °C 65±5% RH 28 ημερών, αντίστοιχα

Στα φάσματα IR των γεωπολυμερισμένων πηγμάτων οι κύριες απορροφήσεις εμφανίζονται για κυματαριθμούς 1111, 1107, 972, 971, cm^{-1} . Η απορρόφηση δόνησης του δεσμού Si-O στα 1113 cm^{-1} για την πρώτη ύλη της τέφρας, στα γεωπολυμερή γίνεται πιο έντονη και μετατοπίζεται ελαφρώς σε χαμηλότερες συχνότητες, γεγονός που αποδεικνύει τον σχηματισμό νέας φάσης άμορφου αργυλοπυριτικού gel και τη διάλυση αυτού από την αλκαλική φάση. Από την άλλη πλευρά, η αντίδραση του γεωπολυμερισμού της ιπτάμενης τέφρας ελάχιστα επηρεάζει την κάμψη του δεσμού O-Si-O στα 462 cm^{-1} (457, 459 cm^{-1} στα γεωπολυμερή αντίστοιχα). Τέλος, οι απορροφήσεις που εμφανίζονται στα φάσματα 611 and 605 cm^{-1} των γεωπολυμερών αφορούν προϊόντα που σχετίζονται με την ύπαρξη ζεολίθων [20].

ΣΥΝΟΨΗ - ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Μελετήθηκε η συμπεριφορά τριών δειγμάτων πρώτων υλών Ασβεστούχων Ελληνικών Ιπτάμενων Τεφρών (HCFAs) από διάφορες μονάδες της ΔΕΗ μέσω γεωπολυμερισμού (αλκαλική ενεργοποίηση). Τα δείγματα (Πτολεμαΐδας, PTL Αμυνταίου, AMN και Αγίου Δημητρίου, AD) περιέχουν $\text{CaO}_f > 5\%$ με μεγαλύτερο ποσοστό 12,7% αυτό της τέφρας Αγίου Δημητρίου και θειικά (SO_3) από 3-7%. Η κατηγοριοποίηση με βάση αυτά τα συστατικά γίνεται γιατί αποτελούν τα δύο κύρια συστατικά ανομοιογένειας και διαφοροποίησης της συμπεριφοράς των τεφρών όταν αξιολογούνται ως συνδετικές κονίες. Σημειώνεται επίσης, ότι ο λόγος $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$ είναι γύρω στο 3. Σε όλα τα αναμίγματα που μελετήθηκαν χρησιμοποιήθηκε το ίδιο διάλυμα αλκαλικής ενεργοποίησης. Η ποσότητα των υγρών (διαλυμάτων και νερού) ήταν σταθερή και αντιστοιχούσε σε λόγο υγρών/στερεών ίσο με 0,5.

Τα πηγματα των ιπτάμενων τεφρών (PTL, AMN, AD) υψηλού ποσοστού CaO_f φαίνονται να ανταποκρίνονται στην αλκαλική ενεργοποίηση και στις συνθήκες ωρίμανσης που εφαρμόστηκαν. Παρατηρείται αύξηση της θλιπτικής αντοχής των γεωπολυμερών με το χρόνο και τη θερμοκρασία ωρίμανσης. Υπάρχει επίσης αντίστοιχη αύξηση στην εφελκυστική αντοχή από κάμψη όπως φαίνεται στα σχετικά ιστογράμματα.

Μετά την έκθεση στις θερμοκρασίες ωρίμανσης τα δοκίμια διατηρήθηκαν σε δύο περιβάλλοντα σχετικής υγρασίας RH 95±5% και RH 65±5%. Παρατηρείται γενικά μια σχετική μείωση των αναπτυσσόμενων αντοχών όταν συντηρούνται σε RH 65±5% μέχρι τη θραύση αλλά αυτή η επίδραση είναι περισσότερο εμφανής στις πρώιμες αντοχές των 7 ημερών. Επιπρόσθετα, ο λόγος αντοχών των δοκιμίων σ_c / σ_θ είναι μικρότερος στην περίπτωση συντήρησης τους σε RH 65±5% από ότι αυτόν σε RH 95±5%. Φαίνεται ότι ο γεωπολυμερισμός με ωρίμανση στους 40°C και 65°C καθιστά την ανάπτυξη των αντοχών λιγότερο ευαίσθητη στις υγρές συνθήκες RH 95±5% περιβάλλοντος. Γενικά οι τιμές αντοχών είναι εντυπωσιακές δεδομένου ότι οι τέφρες είναι βιομηχανικά παραπροϊόντα πολύ χαμηλού κόστους (σημερινή τιμή κόστους ιπτάμενης τέφρας ~2,75€/ton).

Στις τέφρες PTL, AMN, AD μετρήθηκε επίσης οι ποσοστιαία μεταβολή όγκου των πηγμάτων με τον χρόνο (για διάστημα 30 ημερών) στις τρεις συνθήκες ωρίμανσης και στα δύο περιβάλλοντα σχετικής υγρασίας όπως φαίνεται στα σχετικά ιστογράμματα. Είναι φανερό παρά τις αυξομειώσεις λόγω συνθηκών θαλάμου, ότι τα δοκίμια των πηγμάτων που συντηρήθηκαν σε RH 95±5% εκδηλώνουν μικρότερη μεταβολή όγκου σε σχέση με αυτά που συντηρήθηκαν σε RH 65±5%. Τη μεγαλύτερη μεταβολή όγκου φαίνεται να υφίστανται τα δοκίμια ωρίμανσης στους 25°C και για συνθήκες σχετικής υγρασίας RH 65±5%.

Μια πρώτη μελέτη των μηχανισμών έδειξε ότι τα ασβεστοπυριτικά και ασβεστοαργιλικά προϊόντα ενυδάτωσης (C-S-H) που οφείλονται στον τσιμεντοειδή χαρακτήρα των HCFAs, είναι σε παράλληλο σχηματισμό με τα αργιλοπυριτικά ολιγοπολυμερή (Si – O – Si, Si – O – Al) κατά τη διάρκεια της διαδικασίας του γεωπολυμερισμού και των συνθηκών συντήρησης των πηγμάτων. Ως εκ τούτου, τα ένυδρα προϊόντα του πυριτικού και αργιλικού ασβεστίου και ο ετρινγκίτης ανιχνεύονται με τις μεθόδους XRD και SEM/EDX, ενώ οι κύριες απορροφήσεις των δεσμών Si – O και Al – O ταυτοποιούνται μέσω των φασμάτων που λαμβάνονται με FTIR.

Οι HCFAs λοιπόν, ενεργοποιούνται με αλκάλια και εμφανίζουν σημαντικές αντοχές τόσο θλιπτικής της τάξης των 20 -30 MPa στις 28 ημέρες όσο και καμπτικής. Συμπερασματικά, οι ασβεστιτικές ιπτάμενες τέφρες που μελετήθηκαν με $CaO_f > 5$ και λόγο SiO_2/Al_2O_3 περίπου 3 έδωσαν πολύ καλά αποτελέσματα και το πεδίο αποτελεί πρόκληση για περαιτέρω διερεύνηση.

ΑΝΑΦΟΡΕΣ

1. Davidovits, J. Inorganic polymeric new materials, Journal of Thermal Analysis, Vol. 37, 1991, pp 1633-1656.
2. Xu, H, Van Deventer, J S J. The geopolymerization of alumino-silicate minerals, Int. J. Miner. Process., Vol. 59, 2000, pp 247-266.
3. Swanepoel, J C, Strydom, C A. Utilization of fly ash in a geopolymeric material. Appl. Geochem., Vol. 17, 2002, pp 1143-1148.
4. Van Jaarsveld, J G S, Van Deventer, J S J, Lukey, G G. The effect of composition and temperature on the properties of the fly ash -and kaolinite- based geopolymers, Chem.Eng. J., Vol. 89, 2002, pp 63-73.
5. Davidovits, J. Mineral polymers and methods of making them, USA patent 4,349,386, 1982.
6. Davidovits, J. Early high strength mineral polymer, USA patent 4, 509, 985, 1985.
7. Davidovits, J. Chemistry of geopolymeric systems, terminology. Geopolymer '99 Int. Conf., France, 1999, pp 9-40.
8. Palomo, A, Grutzeck, M W, Blanco, M T. Alkali-activated fly ashes, a cement for the future, Cem Concr Res, Vol. 29, No. 8, 1999, pp 1323-1329.
9. Fernandez-Jimenez, A, Palomo, A, Criado, M. Microstructure development of alkali-activated fly ash cement: a descriptive model, Cem Concr Res, Vol. 35, 2005, pp 1204-1209.
10. Chindapasirt, P, Chareerat, T, Sirivivatnanon, V. Workability and strength of coarse high calcium fly ash geopolymer, Cement and Concrete Composites, Vol. 29, 2007, pp 224-229.
11. Collins, R J, Ciesielski, S K. Utilization of waste materials in civil engineering construction, New York: ASCE; 1992.
12. Hausmann, M R. Engineering principles of ground modification. Singapore: McGraw-Hill; 1990.
13. ASTM C-618.

14. Senol, A, Bin-Shafique, M d S, Edil, T B, Benson, C H. Use of class C fly ash for stabilization of soft subgrade, ACE proceedings, 2002, p 96372.
15. Malhotra, V M, Mehta, P K. High-Performance, High-Volume Fly Ash Concrete: Materials, Mixture Proportioning, Properties, Construction Practice, and Case Histories, Marquardt Printing Ltd., Ottawa,Canada, 2002, pp 14-17.
16. EN 451-1.
17. EN 196-1.
18. Brown, P W, Clifton, J R. Mechanisms of deterioration in cement-based materials and lime mortars, Durability of Building Materials, Vol. 5, 1998, pp 409-420.
19. Fernandez-Jimenez, A, Palomo, A. Composition and microstructure of alkali activated fly ash binder: Effect of the activator, Cement and Concrete Research, Vol. 35, 2005, pp 1984-1992.
20. Mozgawa, W, Sitarz, M, Rokita, M. Spectroscopic studies of different aluminosilicate structures, J. Mol. Struct, Vol. 511-512, 1999, pp 251-257.

Παραγωγή ωμόπλινθων με τη χρήση ιπτάμενης τέφρας και ερυθράς ιλύος

Ε. Αναστασίου, Ι. Παπαγιάννη, Μ. Αβορίτης

Εργαστήριο Δομικών Υλικών, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης

Λέξεις κλειδιά: Ωμόπλινθοι, Ερυθρά Ιλύς, Ιπτάμενη Τέφρα

ΠΕΡΙΛΗΨΗ: Η ιπτάμενη τέφρα (IT) και η ερυθρά ιλύς (EI) είναι δύο βιομηχανικά παραπροϊόντα που παράγονται σε μεγάλες ποσότητες στον ελληνικό χώρο και βρίσκουν περιορισμένες εφαρμογές, ενώ το μεγαλύτερο μέρος αποτίθεται στο περιβάλλον. Στα πλαίσια της διερεύνησης νέων εφαρμογών των παραπάνω υλικών στο δομικό τομέα, εξετάζεται η δυνατότητα συνδυασμού ιπτάμενης τέφρας και ερυθράς ιλύος για την παρασκευή δομικών ωμόπλινθων. Προσδιορίστηκαν βασικά χαρακτηριστικά των δύο υλικών προκειμένου να χρησιμοποιηθούν μετά από ανάμιξη για την παραγωγή ωμόπλινθων με συμπίεση, όπως και η μέγιστη πυκνότητα και υγρασία με τη τροποποιημένη μέθοδο Proctor, ώστε να οριστούν οι αναλογίες σύνθεσης των ωμόπλινθων. Στη συνέχεια παρασκευάστηκαν ωμόπλινθοι με διαφορετικές αναλογίες IT και EI, που ξεκινούν από το 0% IT – 100% EI και φτάνουν στο 40% IT – 60% EI, στους οποίους προσδιορίστηκαν η φαινόμενη πυκνότητα, η αντοχή σε κάμψη και η αντοχή σε θλίψη σε διαφορετικές χρονικές περιόδους. Τα αποτελέσματα δείχνουν ότι αναπτύσσονται ικανοποιητικές αντοχές (έως και 12 MPa θλιπτική αντοχή 28 ημερών) και ότι υπάρχουν σημαντικά περιθώρια αξιοποίησης των δύο παραπροϊόντων στην κατασκευή δομικών ωμόπλινθων.

Masonry block production using fly ash and red mud

E. Anastasiou, I. Papayianni, M. Avoritis

Laboratory of Building Materials, Aristotle University of Thessaloniki

Keywords: Earth Masonry, Red Mud, Fly Ash

ABSTRACT: Fly Ash (FA) and Red Mud (RM) are two industrial by-products produced in large quantities in Greece and currently find only marginal application, while for their most part they result in landfills. In the present report, earth masonry blocks are produced with FA and RM, in an effort to propose new applications for the two by-products within the construction sector. Some properties of the materials such as density and chemical properties were determined, as well as the maximum density and optimum water content using the modified Proctor test. Earth masonry blocks were produced by using different rates of the two by-products, starting from 0% FA – 100% RM, up to 40% FA – 60% RM. After suitable curing, the earth blocks were tested for density, pulse velocity, modulus of rupture and compressive strength at different ages. The results show good strength (reaching 12 MPa compressive strength at 28 days) and seem promising for the future use of FA and RM.

1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η Ερυθρά Ιλύς (ΕΙ) και η Ιπτάμενη Τέφρα (ΙΤ) είναι δύο βιομηχανικά παραπροϊόντα που παράγονται σε μεγάλες ποσότητες παγκοσμίως, ενώ στην Ελλάδα η παραγωγή εκτιμάται σε 600.000 t/έτος για την ΕΙ και σε 10.000.000 t/έτος για την ΙΤ. Η παραγωγή πολλών εκατοντάδων χιλιάδων τόνων παραπροϊόντων ετησίως συνεπάγεται πολλά προβλήματα διαχείρισης των υλικών, τα οποία αν δεν βρουν κάποια χρήση εναποτίθενται στο περιβάλλον (Agrawal et al, 2004). Χαρακτηριστικό είναι ότι για την παραγωγή 1 τόνου βωξίτη προκύπτει περίπου 1 τόνος ΕΙ, ενώ το κόστος απόθεσης κυμαίνεται από 2€/τόνο έως 10€/τόνο. Τα τελευταία χρόνια, το κόστος διαχείρισης και το περιβαλλοντικό κόστος απόρριψης των παραπροϊόντων επιβαρύνει σε αυξανόμενο βαθμό τις εταιρείες που τα παράγουν, με σκοπό την αύξηση της πίεσης για μείωση της κατανάλωσης ενέργειας και της κατανάλωσης φυσικών πόρων. Σε αυτή την κατεύθυνση, η διερεύνηση μεθόδων αξιοποίησης βιομηχανικών παραπροϊόντων παρουσιάζει μεγάλο ενδιαφέρον τόσο από περιβαλλοντική όσο και από οικονομική σκοπιά και ο κατασκευαστικός τομέας είναι ένας από τους βασικούς τομείς εφαρμογής αυτής της έρευνας.

Η αξία των βιομηχανικών παραπροϊόντων κυμαίνεται ανάλογα με τις ιδιότητές τους και το είδος της εφαρμογής που βρίσκουν. Υλικά με όσο το δυνατόν σταθερή σύσταση και ιδιότητες χρήσιμες στην κατασκευαστική βιομηχανία έχουν βρει εφαρμογές στην αγορά σε χρήσης υψηλής προστιθέμενης αξίας. Έτσι, οι έρευνες για την αξιοποίηση βιομηχανικών παραπροϊόντων με ποζολανικές ιδιότητες, όπως η ΙΤ και η σκωρία υψικαμίνων, που έχουν ξεκινήσει εδώ και αρκετές δεκαετίες, έχουν προσφέρει σημαντικές δυνατότητες εφαρμογής του υλικού είτε ως συστατικό του τσιμέντου, είτε ως εναλλακτική κονία. Αυτό ισχύει και για την ελληνική ΙΤ, αλλά το ποσοστό αξιοποίησής της συνεχίζει να είναι χαμηλό (~10%). Η ελληνική ΕΙ έχει βρει μέχρι τώρα εφαρμογή στην κεραμοποιία, στην παραγωγή τσιμέντου, στην κατάλυση και σε μεταλλουργικές διεργασίες (Βαγγελάτος κ.α., 2005; Μπουφούνος κ.α., 2005; Stivanakis et al, 2003). Μέχρι πριν από λίγα χρόνια, η κεραμοποιία απορροφούσε περίπου 200.000 t ετησίως, ενώ η τσιμεντοβιομηχανία 100.000-150.000 t/έτος, φτάνοντας σε ένα ποσοστό αξιοποίησης του υλικού άνω του 50%. Τα τελευταία χρόνια, όμως, με την κατακόρυφη πτώση της κατασκευαστικής δραστηριότητας, η αξιοποίηση της ΕΙ έχει σχεδόν μηδενιστεί.

Στην παρούσα εργασία, στα πλαίσια της έρευνας για μεγιστοποίηση του ποσοστού αξιοποίησης των βιομηχανικών παραπροϊόντων ελέγχεται η δυνατότητα παραγωγής ωμόπλινθων με τη χρήση ΕΙ και ΙΤ. Οι ωμόπλινθοι αποτελούν ένα παραδοσιακό υλικό δόμησης, χαμηλής αντοχής (Heath et al, 2009), το οποίο παρουσιάζει σήμερα αυξημένο ενδιαφέρον λόγω του πολύ καλού ενεργειακού του προφίλ, αλλά και των καλών του θερμικών χαρακτηριστικών (Μπέη, 2008; Παπαγιάννη et al, 2011). Ο συνδυασμός ΕΙ και ΙΤ μπορεί να δώσει ωμόπλινθους χωρίς την κατανάλωση νέων υλικών (όλα τα στερεά είναι βιομηχανικά παραπροϊόντα) και με βελτιωμένες ιδιότητες χάρη στις τσιμεντοειδείς ιδιότητες της ΙΤ (Yang & Xiao, 2008) και ιδιαίτερα των ελληνικών ιπτάμενων τεφρών (Παπαγιάννη, 1987). Επίσης, με αυτή την εφαρμογή μπορεί να αντιμετωπιστεί ένα από τα προβλήματα στην αξιοποίηση της ΕΙ, που είναι τα μεγάλα διαθέσιμα ποσοστά υγρασίας που διαθέτει (Βαγγελάτος κ.α., 2009). Για τις περισσότερες χρήσεις απαιτείται επεξεργασία (ξήρανση) που ανεβάζει το κόστος διαχείρισης, ενώ για την παραγωγή ωμόπλινθων θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί ως έχει μειώνοντας περισσότερο το κόστος και το περιβαλλοντικό αποτύπωμα του τελικού προϊόντος.

Για τη δοκιμαστική παραγωγή ωμόπλινθων στο εργαστήριο αρχικά ελέγχθηκαν κάποιες από τις ιδιότητες των υλικών και στη συνέχεια παρασκευάστηκαν μίγματα με τρεις διαφορετικές αναλογίες ΕΙ και ΙΤ: 100%-0%, 80%-20% και 60%-40%, αντίστοιχα, έτσι ώστε να προσδιορισθεί η επιρροή της αυξανόμενης προσθήκης τέφρας στις ιδιότητες των παραγόμενων ωμόπλινθων. Επίσης, παρασκευάστηκαν μίγματα με διαφορετικά ποσοστά

υγρασίας (από 24% έως 32% κ.β. των στερεών) προκειμένου να διερευνηθεί η επιρροή της περιεκτικότητας σε νερό στην ανάπτυξη αντοχών των ωμόπλινθων με ΕΙ και ΙΤ.

2 ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ

2.1 Ιδιότητες των υλικών

Για τη διεξαγωγή των εργαστηριακών συνθέσεων χρησιμοποιήθηκε ΙΤ από τον ατμοηλεκτρικό σταθμό του Αγίου Δημητρίου Κοζάνης και ΕΙ από το εργοστάσιο της Αλουμίνιο της Ελλάδος στη Βοιωτία. Η ΕΙ όπως παραλήφθηκε διέθετε υγρασία 26% κ.β., ενώ η ΙΤ ήταν πρακτικά στεγνή (υγρασία < 0,5%). Η φαινόμενη πυκνότητα της ΕΙ μετρήθηκε ίση με 3544 kg/m³, ενώ της ΙΤ ίση με 2406 kg/m³. Και στα δύο υλικά έγινε χημική ανάλυση, τα αποτελέσματα της οποίας φαίνονται στον Πίνακα 1.

Πίνακας 1. Χημική ανάλυση ιπτάμενης τέφρας και ερυθράς ιλύος

Συστατικά (% κ.β.)	Ιπτάμενη Τέφρα (ΑΗΣ Αγίου Δημητρίου)	Ερυθρά Ιλύς (Αλουμίνιο της Ελλάδος)
Na ₂ O	1,00	4,18
K ₂ O	0,53	0,24
CaO	47,15	10,97
MgO	3,20	0,20
Fe ₂ O ₃	4,00	43,61
TiO ₂	-	4,81
Al ₂ O ₃	7,29	11,79
SiO ₂	33,07	15,78
Απώλεια Πύρωσης	3,75	7,23
SO ₃	7,82	0,20
Cl ⁻	0,04	< 0,01
CaO _{free}	15,46	-

Για τη διευκόλυνση του σχεδιασμού των συνθέσεων μετρήθηκε η μέγιστη ξηρή πυκνότητα κατά Proctor και η βέλτιστη υγρασία σύμφωνα με την Ελληνική Προδιαγραφή Ε105-86 και για τα δύο παραπροϊόντα. Η μέγιστη ξηρή πυκνότητα κατά Proctor προσδιορίστηκε ίση με 1,81 t/m³ και 1,24 t/m³ για την ΕΙ και την ΙΤ, αντίστοιχα, ενώ η βέλτιστη υγρασία προσδιορίστηκε ίση με 24,3% και 30,8% για την ΕΙ και την ΙΤ, αντίστοιχα.

2.2 Σχεδιασμός των συνθέσεων

Για την εργαστηριακή παραγωγή των ωμόπλινθων έγινε αρχικά μια προκαταρκτική σειρά συνθέσεων με αναλογία 20% ΙΤ και 80% ΕΙ και ποσοστά υγρασίας 24%, 26%, 28%, 30% και 32% κ.β. των στερεών. Στη συνέχεια, επιλέχθηκε να παρασκευαστεί μία δεύτερη σειρά συνθέσεων με αναλογία 40% ΙΤ και 60% ΕΙ και όμοια ποσοστά υγρασίας με την πρώτη σειρά, ώστε να φανεί ο βαθμός συνεισφοράς της ΙΤ στην ανάπτυξη αντοχών, διατηρώντας ταυτόχρονα τη χρήση των δύο βιομηχανικών παραπροϊόντων στο μέγιστο δυνατό βαθμό. Για τα ποσοστά υγρασίας χρησιμοποιήθηκε σαν αρχική ένδειξη η βέλτιστη υγρασία Proctor, αλλά λόγω των ποζολανικών και τσιμεντοειδών ιδιοτήτων της ΙΤ, επιλέχθηκαν διαφορετικά ποσοστά υγρασίας, ώστε να υπάρχει πλεόνασμα νερού και να διευκολυνθεί η ανάπτυξη αντοχών. Τέλος, για λόγους σύγκρισης παρασκευάστηκε μια τρίτη σειρά συνθέσεων με 100% ΕΙ και ποσοστά υγρασίας 26%, 28% και 30%. Τα ποσοστά υγρασίας είναι μεγαλύτερα από τη βέλτιστη υγρασία κατά Proctor (24,3%), αλλά επιλέχθηκαν με σκοπό τη χρήση της ΕΙ ως έχει, χωρίς ξήρανση. Για την παραγωγή των ωμόπλινθων αναμίχθηκαν τα υλικά με τη φυσική τους υγρασία, προστέθηκε το επιπλέον νερό και το τελικό μίγμα συμπιέστηκε ανά 5 kg με κατάλληλο φορτίο ώστε να προκύψουν ωμόπλινθοι διαστάσεων 250 x 120 x 80 mm. (Φωτ.1).



Φωτ.1 Νωπός ωμόπλινθος

Όλοι οι παραγόμενοι ωμόπλινθοι διαθέτουν κόκκινο χρώμα λόγω των συστατικών της ΕΙ, ακόμα και όταν η χρήση της ΙΤ φτάνει το 40%. Σε κάθε σύνθεση καταγράφηκε η περιεχόμενη υγρασία, το απαιτούμενο φορτίο συμπίεσης, η φαινόμενη πυκνότητα και ο βαθμός συμπύκνωσης του νωπού μίγματος. Οι αναλογίες των συνθέσεων, η υγρασία και το φορτίο συμπίεσης, αλλά και οι ιδιότητες των νωπών ωμόπλινθων παρουσιάζονται συγκεντρωτικά στον Πίνακα 2.

Πίνακας 2. Αναλογίες συνθέσεων και ιδιότητες νωπών ωμόπλινθων

Συστατικά (g)	Συνθέσεις με 0% ΙΤ			Συνθέσεις με 20% ΙΤ και 80% ΕΙ					Συνθέσεις με 40% ΙΤ και 60% ΕΙ				
	1.1	1.2	1.3	2.1	2.2	2.3	2.4	2.5	3.1	3.2	3.3	3.4	3.5
Ερυθρά Ιλύς	12640	12640	12640	11850	11850	11850	11850	11850	10270	10270	10270	10270	10270
Ιπτάμενη Τέφρα	0	0	0	3000	3000	3000	3000	3000	5200	5200	5200	5200	5200
Νερό	3360	3540	3790	3564	3861	4158	4455	4752	3710	4020	4330	4640	4950
Ιδιότητες νωπού ωμόπλινθου													
Περιεκτικότητα νερού	26%	28%	30%	24%	26%	28%	30%	32%	24%	26%	28%	30%	32%
Φορτίο συμπύκνωσης (t)	20	15	10	45	30	20	20	20	75	50	45	30	20
Πυκνότητα νωπού (kg/m ³)	2305	2252	2229	2183	2112	2060	2142	2138	2093	2142	2131	2096	2084
Βαθμός συμπύκνωσης	100,2%	99,3%	100,3%	97,3%	95,7%	95,1%	100,7%	102,3%	96,1%	100,1%	101,4%	101,4%	102,5%

Ο βαθμός συμπύκνωσης εμφανίζεται σε κάποιες περιπτώσεις μεγαλύτερος του 100% λόγω της απομάκρυνσης μικρής ποσότητας νερού κατά τη συμπίεση. Το απαιτούμενο φορτίο συμπύκνωσης αυξάνεται με τη μείωση του περιεχόμενου νερού και με την αύξηση της περιεκτικότητας σε ΙΤ. Σε όλες τις περιπτώσεις συμπίεστηκε ποσότητα υλικού κατάλληλη ώστε να προκύψει ωμόπλινθος με τις επιθυμητές διαστάσεις.

Στη συνέχεια οι ωμόπλινθοι με ΙΤ συντηρήθηκαν σε συνθήκες υγρασίας (20°C και 95% σχετική υγρασία), ενώ οι ωμόπλινθοι με 100% ΕΙ συντηρήθηκαν σε συνθήκες ξήρανσης (20°C και 40% σχετική υγρασία).

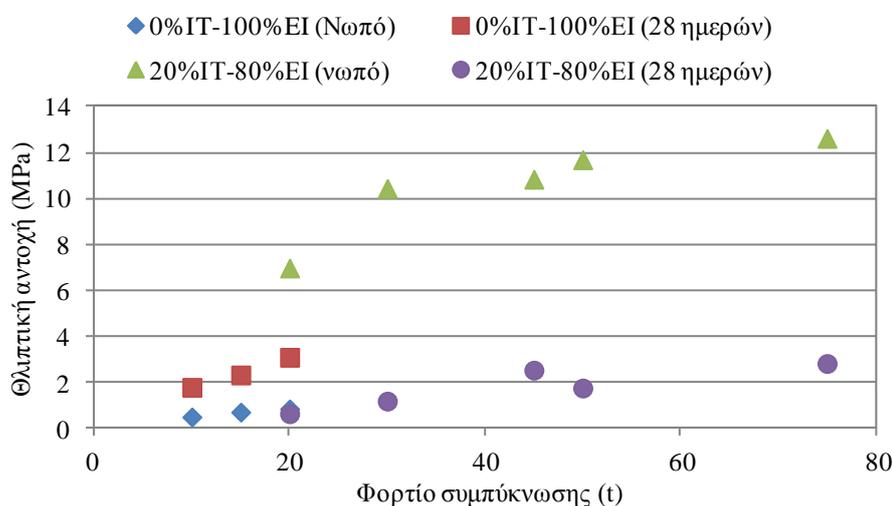
2.3 Αποτελέσματα

Μετρήθηκαν η αντοχή σε κάμψη και θλίψη, η φαινόμενη πυκνότητα και η ταχύτητα διέλευσης ηχητικού κύματος (σονομέτρηση) σε ηλικίες 7 και 28 ημερών. Η ηλικία των 7 ημερών είναι καταλληλότερη για τις συνθέσεις με 100% EI που δεν εμφανίζουν υδραυλικές ή ποζολανικές ιδιότητες, ενώ επιλέχθηκε η ηλικία των 28 ημερών για τις συνθέσεις με IT προκειμένου να υπάρξει ικανοποιητική ανάπτυξη αντοχών. Τα αποτελέσματα των ελέγχων φαίνονται στον Πίνακα 3.

Πίνακας 3. Αποτελέσματα ελέγχων

Ιδιότητες	Συνθέσεις με 0% IT			Συνθέσεις με 20% IT και 80% EI					Συνθέσεις με 40% IT και 60% EI				
	1.1	1.2	1.3	2.1	2.2	2.3	2.4	2.5	3.1	3.2	3.3	3.4	3.5
Περιεκτικότητα νερού (αρχική)	26%	28%	30%	24%	26%	28%	30%	32%	24%	26%	28%	30%	32%
Πυκνότητα (kg/m ³)	1873	1838	1799	2155	2100	2025	2156	2122	2121	2084	2060	2034	1920
Σονομέτρηση (m/s)	1314	1220	1228	2265	1982	1585	2033	2049	2717	2604	2602	2571	2424
Αντοχή σε θλίψη νωπού (MPa)	0.83	0.69	0.48	1.93	-	-	-	1.75	2.81	1.74	2.52	1.17	0.62
Αντοχή σε θλίψη 7 ημερών (MPa)	2.91	2.12	1.68	5.99	5.63	3.26	3.53	4.29	6.35	5.29	7.12	6.94	7.86
Αντοχή σε θλίψη 28 ημερών (MPa)	3.08	2.31	1.77	8.48	7.36	4.38	3.99	4.55	12.62	11.69	10.84	10.44	6.97
Αντοχή σε κάμψη 28 ημερών (MPa)	0.45	0.38	0.29	1.33	1.37	0.59	0.66	0.94	2.45	2.34	2.08	2.27	1.89

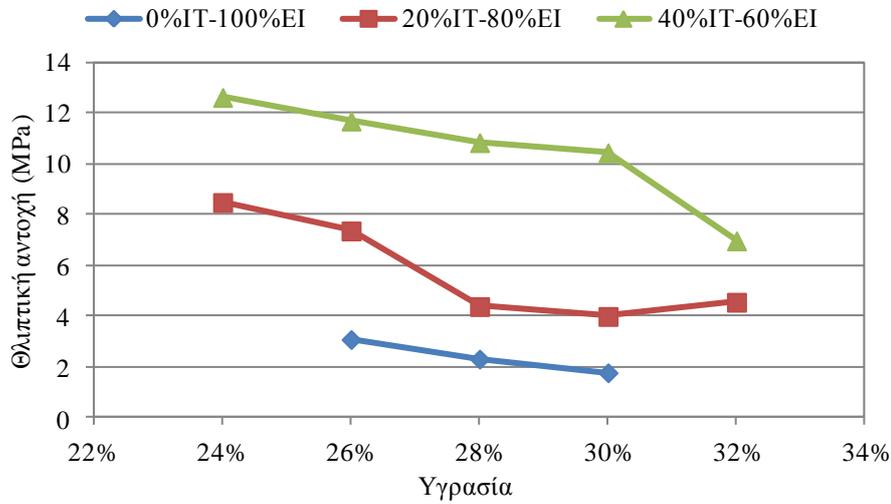
Από τα αποτελέσματα φαίνεται ότι το επιβαλλόμενο φορτίο συμπίκνωσης δεν επηρεάζει σημαντικά την ανάπτυξη αντοχής, εφόσον επιτυγχάνεται ικανοποιητικός βαθμός συμπίκνωσης (Διάγραμμα 1).



Διάγραμμα 1. Επιρροή του φορτίου συμπίκνωσης στην ανάπτυξη αντοχής

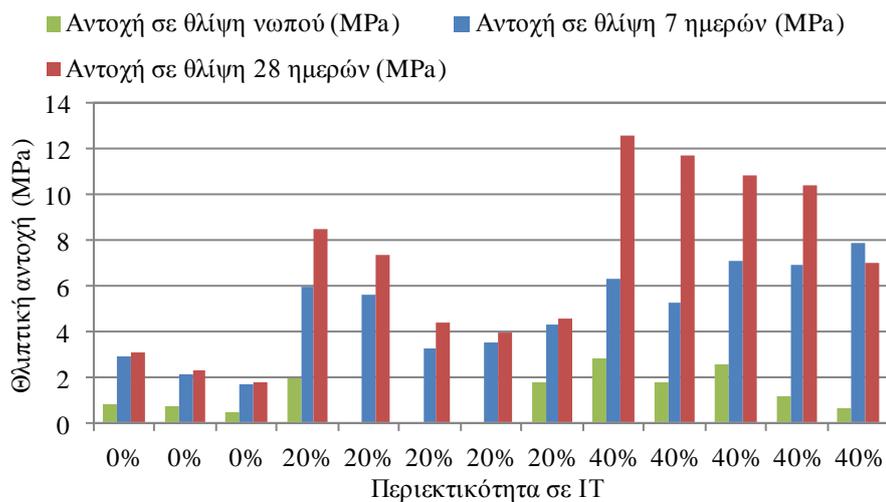
Αντίθετα, η περιεκτικότητα σε υγρασία φαίνεται σε όλες τις περιπτώσεις να μειώνει την τελική αντοχή (Διάγραμμα 2), κάτι αναμενόμενο λόγω της εισαγωγής κενών μέσω της περίσσειας νερού στο μίγμα και κατ' επέκταση, της μείωσης του πορώδους του ωμόπλινθου. Λόγω, όμως, του γεγονότος ότι μικρότερο ποσοστό υγρασίας αυξάνει το απαιτούμενο φορτίο συμπίκνωσης και ενδεχομένως να απαιτεί και ξήρανση των υλικών, θα ήταν προτιμότερο να επιλεγεί το βέλτιστο ποσοστό υγρασίας ανάλογα με την επιθυμητή αντοχή και τα διαθέσιμα μέσα συμπίκνωσης. Έτσι, μπορεί να επιτευχθεί θλιπτική αντοχή άνω των 7 MPa με τη χρήση

μίγματος 20% IT και 80% EI, περιεχόμενη υγρασία 26% και φορτίου συμπίκνωσης 30 t ή, αντίστοιχα, θλιπτική αντοχή άνω των 10 MPa με τη χρήση μίγματος 40% IT και 60% EI, περιεχόμενη υγρασία 30% και φορτίου συμπίκνωσης 30 t.



Διάγραμμα 2. Επιρροή της περιεκτικότητας σε υγρασία στην ανάπτυξη αντοχών,

Όσον αφορά την πυκνότητα των συνθέσεων, στις συνθέσεις χωρίς IT αυτή μειώνεται σημαντικά με τη συντήρηση (απώλεια νερού μέσω εξάτμισης) ενώ στις συνθέσεις με IT η πυκνότητα νωπού και σκληρυμένου δε διαφέρει σημαντικά, κάτι που εξηγείται λόγω της δέσμευσης του νερού μέσω των υδραυλικών και ποζολανικών αντιδράσεων της IT. Η ταχύτητα σονομέτρησης σχετίζεται με τις ιδιότητες των συστατικών του ωμόπλινθου και με την ύπαρξη κενών στη μάζα του, ενώ είναι ανάλογη της αντοχής του. Έτσι, βλέπουμε ότι η χρήση 20% IT υπερδιπλασιάζει την ταχύτητα σονομέτρησης, αλλά και την αντοχή σε θλίψη σε σχέση με τους ωμόπλινθους με 100% EI, ενώ η χρήση 40% IT αυξάνει ακόμα περισσότερο τις ίδιες ιδιότητες. Σε όλες τις περιπτώσεις, λόγω των ιδιοτήτων της IT, εμφανίζεται ανάπτυξη αντοχών με το χρόνο (Διάγραμμα 3), η οποία είναι ανάλογη της περιεκτικότητας σε IT και της υγρασίας, όπως αναφέρεται παραπάνω.



Διάγραμμα 3. Επιρροή της περιεκτικότητας σε IT στο ρυθμό ανάπτυξης αντοχής

3 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ – ΠΕΡΑΙΤΕΡΩ ΕΡΕΥΝΑ

Από τα αποτελέσματα των εργαστηριακών ελέγχων φαίνεται ότι η συνδυασμένη χρήση ΙΤ και ΕΙ για την παραγωγή ωμόπλινθων παρουσιάζει κάποια πλεονεκτήματα από τεχνική και κατ' επέκταση από οικονομική σκοπιά. Τα επίπεδα αντοχών που επιτυγχάνονται είναι ιδιαίτερα ικανοποιητικά με τη χρήση της ΙΤ (πάνω από 8 MPa και 12 MPa θλιπτική αντοχή 28 ημερών με χρήση 20% ΙΤ - 80% ΕΙ και 40% ΙΤ - 60% ΕΙ, αντίστοιχα), ενώ με τη χρήση 100% ΕΙ επιτυγχάνεται θλιπτική αντοχή 28 ημερών ~2 MPa. Η προσθήκη ΙΤ στο ανάμιγμα ωμόπλινθων φαίνεται ότι ευνοεί την ανάπτυξη ικανοποιητικών καμπτικών αντοχών. Επίσης, η πρόωμη αντοχή μετά τη συμπίεση και το ξεκαλούπωμα των ωμόπλινθων αυξάνεται με την προσθήκη της ΙΤ, επιτρέποντας τη μετακίνηση και αποθήκευσή τους. Η παραγωγή των ωμόπλινθων είναι εύκολη, καθώς απαιτείται μόνο ανάμιξη και συμπίεση των υλικών χωρίς να προηγηθεί ξήρανση της ΕΙ, ενώ και το κόστος αναμένεται να είναι χαμηλό λόγω της φύσης και της διαθεσιμότητας των υλικών και της έλλειψης επεξεργασίας. Το περιβαλλοντικό αποτύπωμα των ωμόπλινθων αναμένεται επίσης να είναι ιδιαίτερα μικρό, εφόσον δεν καταναλώνεται σημαντική ενέργεια για την παραγωγή τους, ενώ ταυτόχρονα αξιοποιούνται δευτερογενή υλικά που διαφορετικά θα επιβάρυναν το περιβάλλον.

Σημειώνεται ότι στην πειραματική αυτή διερεύνηση χρησιμοποιήθηκε τέφρα υψηλού ποσοστού ασβεστίου και θεικών, η οποία δεν εμπίπτει στις ελληνικές προδιαγραφές για χρήση της ΙΤ σε συνδυασμό με τσιμέντο για προϊόντα σκυροδέματος. Οποσδήποτε, βέβαια, το θέμα της ανθεκτικότητας θα διερευνηθεί στη συνέχεια σύμφωνα με τους σχετικούς κανονισμούς. Θέματα προς διερεύνηση σχετικά με την παραγωγή αυτών των ωμόπλινθων αποτελούν η σχετικά μεγάλη πυκνότητά τους –που όμως φαίνεται να περιορίζεται με τη χρήση της ΙΤ– καθώς και τα θερμικά χαρακτηριστικά των πλίνθων αυτών σε συνδυασμό με τη μορφολογία των τεμαχίων.

Συνολικά, από την πρώτη αυτή ερευνητική προσέγγιση φαίνεται ότι η χρήση ΕΙ και ΙΤ για την παραγωγή ωμόπλινθων παρουσιάζει σημαντικό ενδιαφέρον. Σε κάθε περίπτωση, απαιτείται μεγαλύτερη διερεύνηση ως προς την ανθεκτικότητα και τις φυσικομηχανικές ιδιότητες των ωμόπλινθων με Ερυθρά Ιλύ και Ιπτάμενη Τέφρα, ενώ μια Ανάλυση Κύκλου Ζωής (Life Cycle Analysis) θα αναδείκνυε καλύτερα τα περιβαλλοντικά οφέλη από την αξιοποίηση των βιομηχανικών αυτών παραπροϊόντων.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

Agrawal, A., Sahu, K.K. & Pandey, B.D. (2004). Solid waste management in non-ferrous industries in India. Resources. *Conservation And Recycling*, Vol. 42, pp 99-120.

Heath, A., Lawrence, M., Walker, P. & Fourie, C. (2009). The compressive strength of modern earth masonry. *Proceedings of the 11th International Conference on Non-conventional Materials and Technologies (NOCMAT 2009)*, 6-9 September 2009, Bath, UK.

Papayianni I. (1987). An investigation on the pozzolanicity and hydraulic activity of a High Calcium Fly Ash. *Magazine of Concrete Research*, Vol. 39, No. 138, pp 19-28.

Papayianni, I. Axarli, K., Papadopoulou, K., Manolopoulou, K., Vaskou, M. & Galanidou, V. (2011). Earth-block building. An energy efficient alternative for rural housing. *Proceedings of the 6th Dubrovnik Conference on Sustainable Development of Energy, Water and Environment Systems (SDEWES)*, 25-29 September 2011, Croatia.

Stivanakis, V., Pontikes, I., Angelopoulos, G.N., Boufounos, D. & Fafoutis, D. (2003). On the utilization of red mud in the heavy clay industry in Greece. *Advances in Science and Technology*, Vol. 34, pp 187-194.

Yang, J. & Xiao, B. (2008). Development of unsintered construction materials from red mud wastes produced in the sintering alumina process. *Construction and Building Materials*, Vol. 22, pp 2299-2307.

Βαγγελάτος, Ι., Ποντίκης, Ι., Μπουφούνος, Δ. & Αγγελόπουλος Γ.Ν. (2009). Αξιοποίηση σιδηραλουμίνας στην παραγωγή μπελιτικού τύπου «πράσινων» τσιμέντων. *Πρακτικά 2^ο πανελλήνιου συνέδριου για την αξιοποίηση βιομηχανικών παραπροϊόντων στη δόμηση*, Επιμέλεια έκδοσης: Παπαγιάννη, Ι. & Αναστασίου Ε., 1-3 Ιουνίου 2009, Αιανή Κοζάνης: ΕΒΙΠΑΡ, σελ. 144-152.

Βαγγελάτος, Ι., Ποντίκης, Ι., Στιβανάκης, Β., Αγγελόπουλος, Γ.Ν. (2005). Αξιοποίηση φερροαλούμινας στην βιομηχανία παραγωγής τσιμέντου. *Πρακτικά 1^ο πανελλήνιου συνέδριου για την αξιοποίηση βιομηχανικών παραπροϊόντων στη δόμηση*, Επιμέλεια έκδοσης: Παπαγιάννη, Ι. & Τσίμας Σ., 24-26 Νοεμβρίου 2005, Θεσσαλονίκη: ΕΒΙΠΑΡ, σελ. 243-250.

Μπέη, Γ. (2008). Φέρουσα τοιχοποιία από ωμόπλινθους. Έρευνα και καινοτομία στην Ελλάδα. *Πρακτικά 1ου Πανελλήνιου Συνεδρίου Δομικών Υλικών και Στοιχείων*, Αθήνα, 21-23 Μαΐου, ΤΕΕ.

Μπουφούνος, Δ., Φαφούτης, Δ. & Περνιεντάκη, Η. (2005). Άλλες αξιοποιήσεις των καταλοίπων βωξίτη. *Πρακτικά 1^ο πανελλήνιου συνέδριου για την αξιοποίηση βιομηχανικών παραπροϊόντων στη δόμηση*, Θεσσαλονίκη, 24-26 Νοεμβρίου 2005, ΕΒΙΠΑΡ, σελ. 183-190.

ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΠΥΡΟΣΥΣΣΩΜΑΤΩΣΗΣ ΚΑΤΑ ΤΗΝ ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΚΕΡΑΜΙΚΩΝ ΑΠΟ ΛΙΓΝΙΤΙΚΕΣ ΤΕΦΡΕΣ

Β. Καραγιάννης¹, Ε. Κατσίκα², Α. Μουτσάτσου²

¹Τμήμα Τεχνολογιών Αντιρρύπανσης, ΤΕΙ Δυτικής Μακεδονίας, Κοίλα 50100, Κοζάνη

²Εργαστήριο Ανόργανης και Αναλυτικής Χημείας, Σχολή Χημικών Μηχανικών ΕΜΠ, Ηρώων Πολυτεχνείου 9, 157 73 Ζωγράφου, Αθήνα

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στόχος της ερευνητικής εργασίας είναι η χρήση των πυριτικών λιγνιτικών τεφρών ως πρώτη ύλη στην παρασκευή κεραμικών. Η χημική και ορυκτολογική σύσταση τόσο της ιπτάμενης τέφρας όσο και της υγρής ως προς Al και Si αποτελεί έναν ενθαρρυντικό παράγοντα για την περαιτέρω πειραματική διαδικασία. Στο πλαίσιο αυτό, εφαρμόστηκαν απλές τεχνικές Κονιομεταλλουργίας για την παρασκευή δοκιμίων από μείγματα IT/YT, βελτιστοποιήθηκαν οι παράμετροι της διαδικασίας, εξετάστηκε η μικροδομή των δοκιμίων και ο ρόλος των συστατικών κατά την πυροσυσσωμάτωση.

Πέραν της περιβαλλοντικής διάστασης του θέματος, θα πρέπει να επισημανθούν και τα οικονομικά πλεονεκτήματα από το χαμηλό κόστος των εν λόγω βιομηχανικών παραπροϊόντων και την σημαντική θέση που κατέχουν τα κεραμικά στην αγορά.

Λέξεις κλειδιά : πυριτική ιπτάμενη τέφρα, υγρή τέφρα, πυροσυσσωμάτωση, κεραμικά

EFFECT OF SINTERING CONDITIONS ON THE PRODUCTION OF CERAMICS FROM LIGNITE FLY AND BOTTOM ASHES

Karayannis V.¹, Katsika E.², Moutsatsou A.²

¹Department of Pollution Control Technologies, Technological Education Institution (TEI) of West Macedonia, Kila 50100, Kozani.

²Laboratory of Inorganic and Analytical Chemistry, School of Chemical Engineers NTUA, 9 Iroon Polytechniou Str., 15773 Athens.

ABSTRACT

The current study aims at the extension of field application of lignite combustion by-products due to their considerable silica and alumina content. Fly/bottom ash mixtures were prepared and Powder Metallurgy processing techniques were applied, and then their microstructure and physico-mechanical properties were studied, in order to assess whether the chemical, mineralogical and morphological characteristics of these ashes render them suitable starting materials for ceramics development. The role of silica, with its different mineralogical structures, is highlighted here, while the absence of gehlenite in the sintered materials leads to promising results concerning their strength.

Key words: Siliceous fly ash, bottom ash, sintering, ceramics

1. INTRODUCTION

The valorization of solid industrial by-products as secondary raw materials in the manufacturing of value-added products can contribute to environmental protection, resources conservation as well as cost reduction. Besides, current advances in environmental legislation encourage manufacturers to optimize industrial by-products management and utilization. In particular, the valorization of fly ash and bottom ash, which are produced in massive quantities from lignite combustion for power generation, is nowadays of increasing importance [1-9].

In order to extend the utilization of ashes, one possible application can be the synthesis of ceramics by employing sintering procedures. The large amounts of ceramics that are annually manufactured support this endeavor. So far, combustion ashes from various origins have mainly been considered for incorporation in the clayey raw materials for the production of extruded ceramics (bricks), but a certain incompatibility of the ashes with the clay mixtures, especially regarding a reduced plasticity at high levels of ash, has led to extrusion difficulties, and therefore to limited use of ashes. Recently, research has been undertaken on the development of compacted ceramics starting 100% from various Class-F coal ashes and using sintering processes. It should be noted that solid-state sintering is a generally established manufacturing technique for industrial ceramics, tiles etc. [10-16]. Lignite combustion ashes in particular, also appear attractive candidate secondary materials for the development of sintered ceramics, given their oxide composition. Indeed, highly-calcareous (Class-C) lignite ashes from Northern Greece (region of West Macedonia) have been successfully tested by the authors for the development of sintered ceramics in previous work [17].

The current research aims at the extension of field application by studying the effect of sintering conditions on the production of ceramics from siliceous fly and bottom ashes and mixtures of them derived from the lignite-fed power station of Southern Greece (region of Peloponissos, Megalopolis area), where lignite resources reach 240 million tones and considerable amounts of ashes are annually produced. The chemical, mineralogical and morphological characteristics of the ashes under investigation provide sufficient motivation to promote processing of these siliceous ashes towards sintered ceramics synthesis. Specifically, the rich-in-Si ash composition, associated with the different structures that silica undertakes, as well as

the different Al- and Ca-based compounds of the Megalopolis ashes, can be expected to yield an interesting mineralogy in the sintered microstructures. Moreover, the intense content of siliceous ingredients, along with the presence of a glassy phase in these ashes, is also known to contribute to better pozzolanic properties.

2. EXPERIMENTAL

2.1. Raw materials

Megalopolis power station is fed with a high ash and high moisture lignite from the open cast mine next to the power station.

Megalopolis fly ash (FA) [18-22], obtained from the electrostatic precipitators, is strongly siliceous since almost half of it (51.26 %) consists of SiO_2 . Lesser amounts of Ca-bearing species are present (11.82 wt.% CaO content including only a 0.95 wt.% of free CaO), and therefore FA is barely a Class-C ash (CaO being barely over 10 wt.%). The Si/Al ratio is 2.64 for this FA. Besides, it has a specific gravity of 2.50 g/cm^3 , a specific area of 3.87 m^2/g , a mean pore diameter of 165.1 (\AA) and a pore volume of 0.016 cm^3/g . A SEM micrograph of Megalopolis FA is provided in Fig. 1.

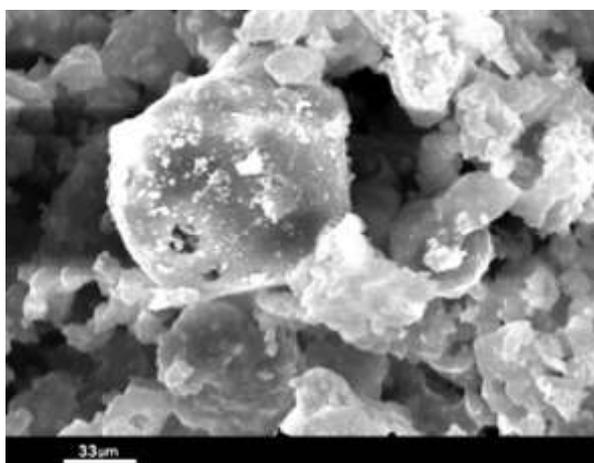


Fig. 1. SEM micrograph of Megalopolis FA.

The Megalopolis bottom ash (BA) used, a granular material much coarser than FA, also formed during lignite firing, was removed from the bottom of dry boilers of the same power plant.

2.2. Ash compaction and sintering

Simple and economic powder metallurgy techniques were applied for the compacts preparation including ash compaction and sintering.

In order to form 13 mm diameter disc-shaped green specimens, FA, BA and 50-50 wt% FA/BA mixtures were uniaxially cold pressed in a stainless steel die using a hydraulic press (SPECAC, 15011). Two alternative series of specimens were prepared: one using as-received BA and the other using BA that had been previously heated at 550 °C for 12 h for the complete burnout of the residual carbon. The specimen green density and strength were evaluated and the compaction pressure was optimized, so that the pressed compacts had sufficient green density and strength to ensure safe handling and subsequent submission to sintering.

The ash compacts obtained were thermally treated in a laboratory chamber programmable furnace (THERMOCONCEPT, KL06/13) from room temperature up to 1050 °C at the relatively slow heating rate of 10 °C/min to reduce abrupt thermal gradient that could possibly lead to process-induced stresses. Particularly the series of specimens prepared from as-received (un-processed) BA were intermediately held at 550 °C for 2 h to facilitate residual carbon burnout during sintering. Finally, all specimens were held at the maximum sintering temperature (1050 °C) for 2 h and then gradually cooled to ambient temperature. The sintering conditions applied were optimized on the basis of preliminary experimental trials. In particular, a tendency for superficial melting and shape distortion for all specimens that were sintered at 1150 °C for 2 h should be recorded.

3.3. Characterization of sintered ash compacts

Phase characterization of green and sintered specimens was realized by X-Ray Diffraction (XRD - Siemens, Diffractometer D-5000). The microstructures produced were studied using Scanning Electron Microscopy (SEM - Jeol, JSM-6400). Shrinkage of the samples was evaluated as the volume change (%) upon sintering.

3. RESULTS AND DISCUSSION

Photographs of representative sintered specimens of all compositions considered are presented in Figure 2.

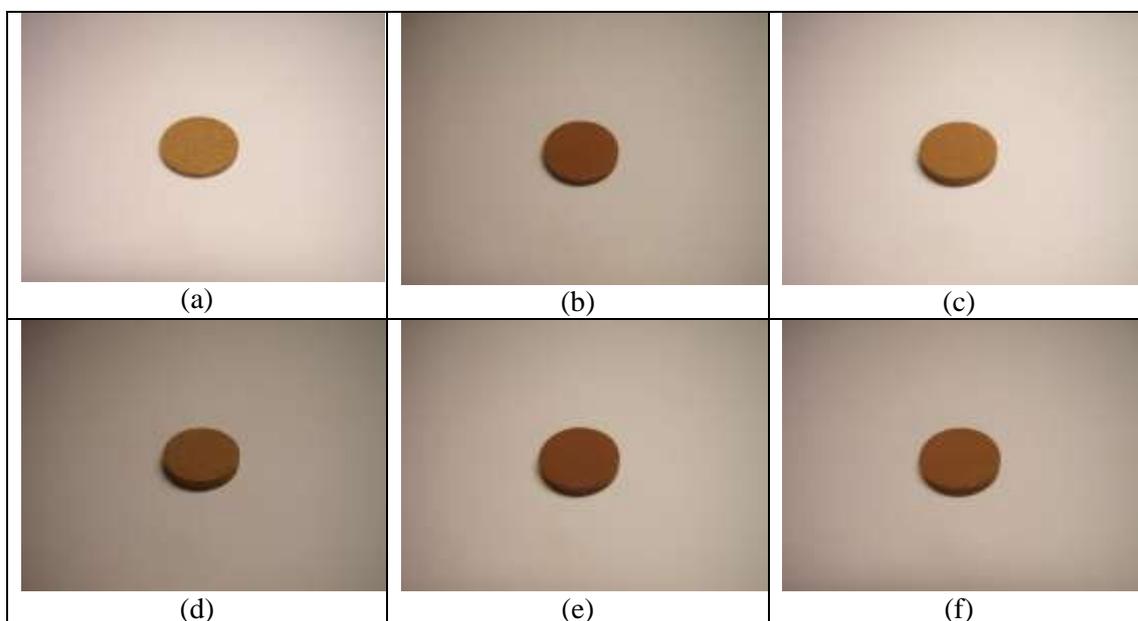


Fig. 2. Photographs of sintered specimens (diameter: 13 mm) made of: FA (a,d), BA (b) and 50-50 wt.% FA/BA mixture (c), from as-received BA, and BA (e) and 50-50 wt.% FA/BA mixture (f) from pre-processed (550 °C, 12 h) BA.

It can be seen from Figure 2 that the specimens of both series, of this one prepared from as-received BA and of that made from previously thermally treated BA (550 °C, 12 h, for the residual carbon burnout), are integral and yellowish brown. The color of the specimens made of BA and even of FA/BA mixture is slightly darker than that of the FA specimens. Apparently, successfully consolidated materials are obtained for all compositions at the sintering conditions selected. It results that the moderate heating rates that were employed should contribute to avoiding significant temperature gradients between the surface and the interior that could otherwise lead to process-induced stresses thus endangering the integrity of the sintered materials. This can be of importance especially for the production of large-size workpieces from low thermal conductivity raw materials such as fly ash, which is mainly consisted of hollow sphere-shaped particles.

Typical XRD spectra of green and sintered (1050 °C, 2 h) ash specimens are shown in Figure 3.

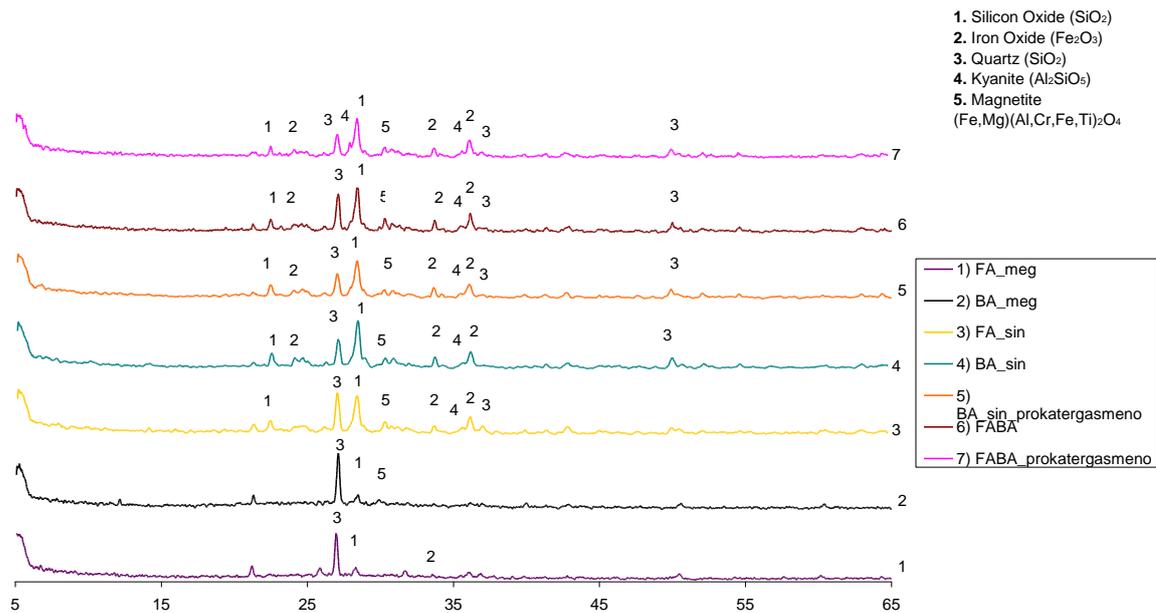


Fig. 3. Typical XRD spectra of green (1,2) and sintered (3,4,5,6,7) ash specimens.

From Figure 3, the ceramic crystalline phases that obviously predominate in all sintered materials are quartz and silicon oxide (SiO_2) due to the strongly siliceous character of the Megalopolis ashes used. These hard and crumble resistant minerals should contribute to the consolidation and quality of the obtained products. The iron oxide (Fe_2O_3) and magnetite that are also identified both in the ashes and in the sintered materials are attributed to a noticeable Fe content occurring in the lignite of this origin. No particular difference can be recorded between the specimens made of as-received BA and those of pre-processed BA. It should be emphasized that the absence of gehlenite that can be stated for all sintered materials leads to promising results concerning their strength.

SEM micrographs that are provided in Figure 4 reveal effectively densified and uniform microstructures, where a continuous network of characteristic solid-state sintering necks can be clearly seen. The surface of the sintered FA/BA mixtures prepared using as-received BA appears slightly more porous compared to this of the FA/BA specimens made of pre-processed BA, which should be due to carbon burnout during sintering in the first case. Residual porosity may also, to a certain degree, be

attributed to another form of pores, since fly ash contains not only solid but also hollow particles (cenospheres).

Certainly, porosity may be desirable to attain weight reduction of the final products as well as for specific applications. On the other hand, when better densification is demanded, the use of BA previously treated for the residual carbon burnout should be preferred. Moreover, Ca-bearing phases are mainly identified in some small white spots according to EDX analysis results (Figure 5).

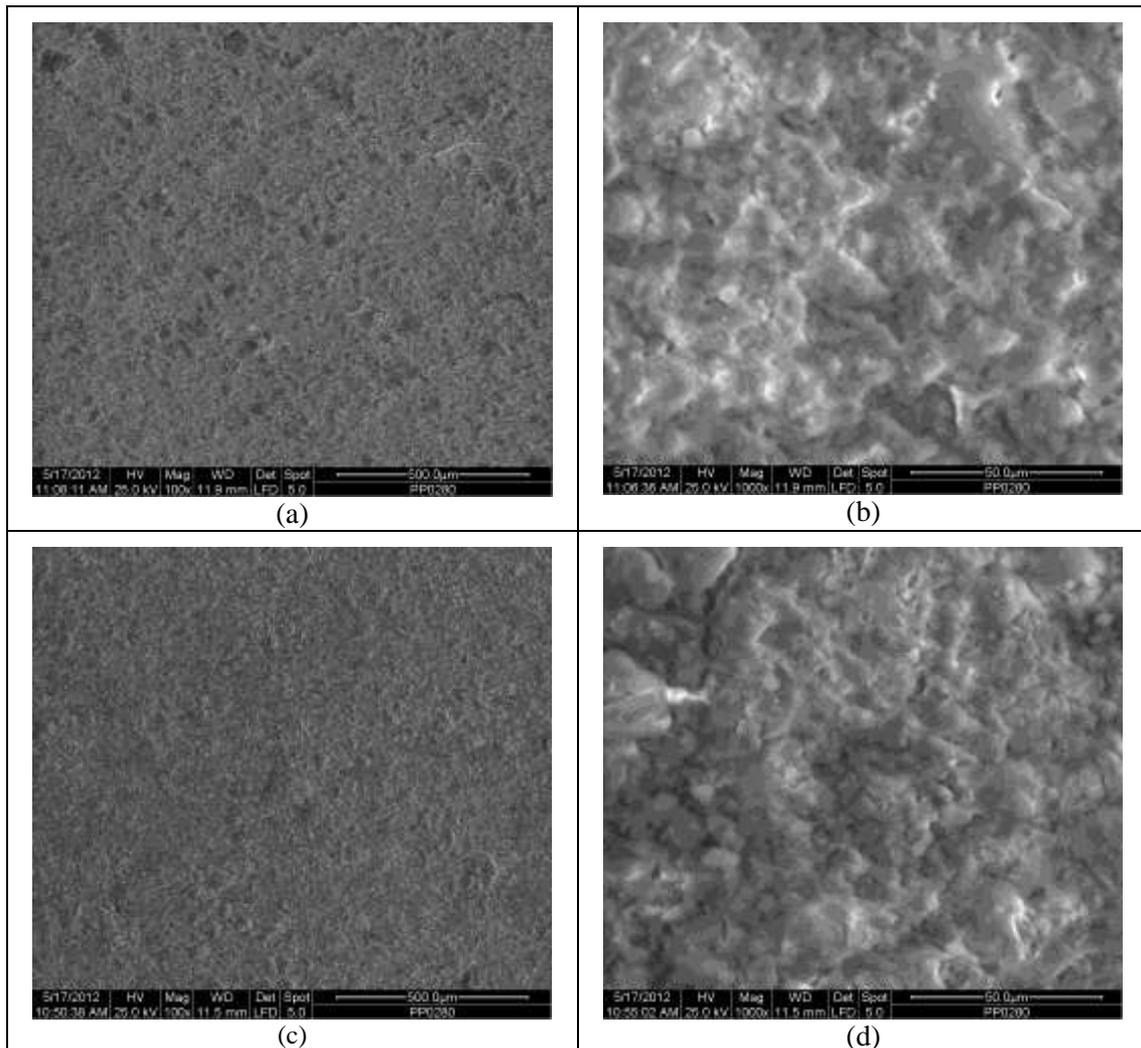


Fig. 4. SEM micrographs (at two magnifications) of sintered FA/BA specimens prepared using as- received BA (a,b) or pre-processed (550 °C, 12 h) BA (c,d).

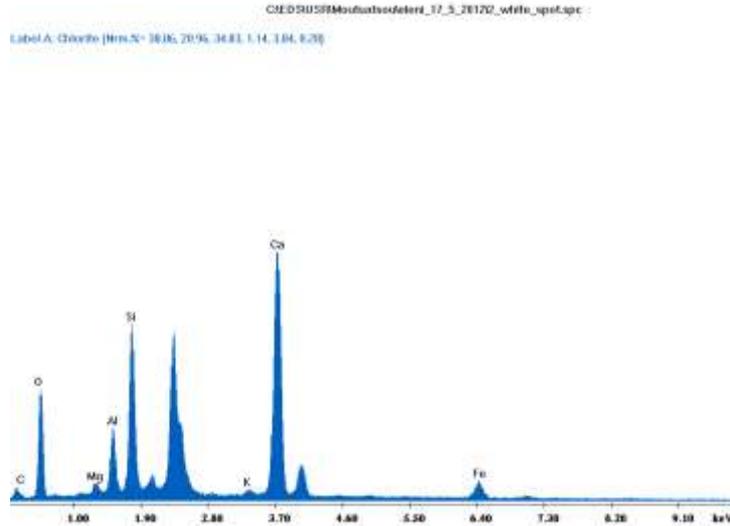


Fig. 5. EDX analysis particularly located on white spots.

4. CONCLUSIONS

Production of successfully solidified and uniform microstructures, mainly composed of siliceous ceramic phases, is achieved upon sintering FA, BA and FA/BA mixtures originated from Megalopolis power station. When higher densification is demanded, the use of BA previously treated for the residual carbon burnout should be preferred. The absence of gehlenite in the sintered materials leads to promising results concerning their strength.

ACKNOWLEDGMENT

The current research was supported by the “Archimedes III” Program funded by the European Union and the Ministry of Education of Greece.

REFERENCES

- [1] M. Ahmaruzzaman, A review on the utilization of fly ash, *Progress in Energy and Combustion Science*, 36, 2010, 327–363.
- [2] E. Marin, M. Lekka, F. Andreatta, L. Fedrizzi, G. Itskos, A. Moutsatsou, N. Koukouzas and N. Kouloumbi, Electrochemical study of Aluminum-Fly Ash composites obtained by powder metallurgy, *Materials Characterization*, 69, 2012, 16-30.

- [3] S.C. Kou and F. Xing, The effect of recycled glass powder and reject fly ash on the mechanical properties of fibre-reinforced ultrahigh performance concrete, *Advances in Materials Science and Engineering*, Article ID 263243, 2012, 8 pages.
- [4] N. Koukouzas, C. Ketikidis, G. Itskos, X. Spiliotis, V. Karayannis and G. Papapolymerou, Synthesis of CFB-coal fly ash clay bricks and their characterization, *Waste and Biomass Valorization*, 2, 2011, 87–94.
- [5] Ö.Ç. Sola, M. Yayla, B. Sayın and C. D. Atiş, The effects of different types of fly ash on the compressive strength properties of briquettes, *Advances in Materials Science and Engineering*, Article ID 430604, 2011, 6 pages.
- [6] G. Itskos, N. Koukouzas, Ch. Vasilatos, I. Megremi and A. Moutsatsou, Comparative uptake study of toxic elements from aqueous media by the different particle-size-fractions of fly ash, *Journal of Hazardous Materials*, 183, 2010, 787–792.
- [7] A. Karamberi, K. Orkopoulos, A. Moutsatsou, Synthesis of glass-ceramics using glass cullet and vitrified industrial by-products, *Journal of the European Ceramic Society*, 27 (2-3), 2007, 629–636.
- [8] P. Asokana, M. Saxena, S.R. Asolekar, Coal combustion residues – environmental implications and recycling potentials, *Resources, Conservation and Recycling*, 43, 2005, 239–262.
- [9] S. Tsimas and A. Moutsatsou-Tsima, High-calcium fly ash as the fourth constituent in concrete: problems, solutions and perspectives, *Cement and Concrete Composites*, 27 (2), 2005, 231–237.
- [10] B. Kim and M. Prezzi M., Compaction characteristics and corrosivity of Indiana class-F fly and bottom ash mixtures, *Construction and Building Materials*, 22, 2008, 694–702.
- [11] M. Erol, S. Küçükbayrak and A. Ersoy-Meriçboyu, Characterization of sintered coal fly ashes, *Fuel*, 87 (7), 2008, 1334–1340.
- [12] N. Chandra, P. Sharma, G.L. Pashkov, E.N. Voskresenskaya, S.S. Amritphale and N.S. Baghel, Coal fly ash utilization: Low temperature sintering of wall tiles, *Waste Management*, 28 (10), 2008, 1993–2002.
- [13] V. Adell, C.R. Cheeseman, M. Ferraris, M. Salvo, F. Smeacetto, A.R. Boccaccini, Characterising the sintering behaviour of pulverised fuel ash using heating stage microscopy, *Materials Characterization*, 58, 2007, 980–988.
- [14] X.-J. Ren, X.-B. Zhang, G.-Y. Meng and X.-Q. Liu, Preparation and characterization of the porous ceramics from fly ash, *Journal of Coal Science and Engineering*, 13 (1), 2007, 95–98.
- [15] X. Lingling, G. Wei, W. Tao and Y. Nanru, Study on fired bricks with replacing clay by fly ash in high volume ratio, *Construction and Building Materials*, 19, 2005, 243–247.
- [16] E. Benavidez, C. Grasselli and N. Quaranta, Densification of ashes from a thermal power plant, *Ceramics International*, 29, 2003, 61–68.
- [17] A. Moutsatsou, V. Karayannis, D. Matsas, E. Katsika and S. Tsipoura, Microstructure analysis of sintered lignite combustion ashes, in Proceedings of the 2nd International Congress on Ceramics – ICC2, Verona, Italy, 2008, 9 pages.
- [18] G. Itskos, P.K. Rohatgi, A. Moutsatsou, J.D. DeFouw, N Koukouzas, Ch. Vasilatos and B.F. Schultz, Synthesis of A356 Al–high-Ca fly ash composites by pressure infiltration technique and their characterization, *Materials Characterization*, 47 (9), 2012, 4042–4052.
- [19] M. Izquierdo, N. Koukouzas, S. Toulidou, K. Panopoulos, X. Querol, and G. Itskos, Geochemical controls on leaching of lignite-fired combustion by-products from Greece, *Applied Geochemistry*, 26 (9-10), 2011, 1599–1606.

- [20] A. Moutsatsou, G. Itskos, P. Vounatsos, N. Koukouzas and Ch. Vasilatos, Microstructural characterization of PM-Al and PM-Al/Si composites reinforced with lignite fly ash, *Materials Science and Engineering: A*, 527 (18-19), 2010, 4788–4795.
- [21] O.K. Karakasi and A. Moutsatsou, Surface modification of high calcium fly ash for its application in oil spill clean up, *Fuel*, 89, 2010, 3966–3970.
- [22] A. Moutsatsou, E. Stamatakis, K. Hatzitzotzia and V. Protonotarios, The utilization of Ca-rich and Ca–Si-rich fly ashes in zeolites production, *Fuel*, 85, 2006, 657–663.

Σύνταξη και τιμολόγηση άρθρων για Κυλινδρούμενα Σκυροδέματα με τη χρήση Ιπτάμενης Τέφρας

Π. Χριστοπούλου¹, Ε. Αναστασίου², Ν. Κοϊμτσίδης²

¹Τεχνικό Επιμελητήριο Ελλάδας/Τμήμα Δυτικής Μακεδονίας

²Εργαστήριο Δομικών Υλικών, Τμήμα Πολιτικών Μηχανικών Α.Π.Θ.

Λέξεις κλειδιά: Κυλινδρούμενο Σκυρόδεμα, Ιπτάμενη Τέφρα, Τιμολόγια Δημοσίων Έργων

ΠΕΡΙΛΗΨΗ: Το κυλινδρούμενο σκυρόδεμα, που αποτελεί μία εναλλακτική λύση στην οδοστρωσία από σκυρόδεμα, είναι μια εφαρμογή που θα μπορούσε να απορροφήσει μεγάλες ποσότητες βιομηχανικών παραπροϊόντων όπως η ιπτάμενη τέφρα και η σκωρία χαλυβουργίας. Η κατασκευή οδοστρωμάτων από κυλινδρούμενο σκυρόδεμα παρουσιάζει κάποιες ιδιαιτερότητες συγκριτικά με το συμβατικό σκυρόδεμα και παρόλο που θα μπορούσε να βρει πολλαπλές εφαρμογές στην Ελλάδα, η χρήση του είναι ουσιαστικά μηδενική. Σε μία προσπάθεια εξοικείωσης και διευκόλυνσης του τεχνικού κόσμου με τα οφέλη της οδοστρωσίας με κυλινδρούμενο σκυρόδεμα παρουσιάζεται η μεθοδολογία σύνταξης σχετικών άρθρων για τα τιμολόγια των δημοσίων έργων. Στην εργασία παρουσιάζεται η διαδικασία σύνταξης επτά (7) νέων άρθρων σχετικά με την παραγωγή σκυροδέματος κατηγορίας από C12/15 έως C20/25 (κυλινδρούμενου), τα οποία περιλαμβάνουν σκυρόδεμα κοιτοστρώσεων, άοπλο σκυρόδεμα μικροκατασκευών και σκυρόδεμα οδοστρωσίας με υδραυλική κονία μεγάλης περιεκτικότητας σε ιπτάμενη τέφρα και εναλλακτικά με συνδυασμό τσιμέντου Portland και τέφρας. Επίσης, ως αδρανή λήφθηκαν συμβατικά αδρανή και αδρανή σκωρίας χαλυβουργίας για σκυροδέματα ανθεκτικά σε τριβή, ενώ γίνεται αναφορά και στις ιδιαιτερότητες της μεθόδου σκυροδέτησης, οι οποίες και λαμβάνονται υπόψη στον υπολογισμό, όπως επίσης και στις δυσκολίες στον προσδιορισμό των τιμών των υλικών. Η όλη εκπόνηση αυτού του έργου αποτελεί τμήμα εργασίας ειδικής επιτροπής που συστήθηκε από το ΤΕΕ-ΤΑΜ για τη σύνταξη προδιαγραφών για οδοστρώματα από κυλινδρούμενο σκυρόδεμα.

Cost and legislation issues regarding the use of Fly Ash in Roller Compacted Concrete

P. Christopoulou¹, E. Anastasiou², N. Koimtsidis¹

¹Technical Chamber of Greece / Department of West Macedonia

²Laboratory of Building Materials, Department of Civil Engineering, Aristotle University of Thessaloniki

Keywords: Roller Compacted Concrete, Fly Ash, Public Works Legislation

ABSTRACT: Roller Compacted Concrete (RCC), which is an alternative for concrete pavement construction, is an application where large quantities of industrial by-products, such as fly ash and steel slag, could be used for the benefit of the economy and for environmental protection. The construction of rigid pavements with RCC has not been used in Greece, although high inclination roads in mountainous areas favor RCC pavements. In an effort to familiarize engineers and contractors with RCC pavements, the methodology of the constitution of articles concerning the cost of public works is presented. Seven new articles concerning the production of C12/15 and C20/25 concrete for ground concrete layers, plain concrete of parallel small construction and RCC pavements are introduced. Two types of binder have been used; the first is a hydraulic road binder with high volume of fly ash and the second is a combination of Portland cement with fly ash, while particularities in producing RCC for road pavements are taken into consideration. This work of costing road pavement construction with RCC is part of a collective work of a Committee formed by the Technical

Chamber of Greece, Department of West Macedonia, on Technical Specifications for RCC road pavements.

1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Στα πλαίσια της αειφόρου ανάπτυξης είναι θεμελιώδες να γίνεται όσο το δυνατόν καλύτερη αξιοποίηση όλων των διαθέσιμων πόρων. Όμοια και στον κατασκευαστικό τομέα πρέπει να γίνεται βέλτιστη χρήση των πρώτων υλών, κάτι που ουσιαστικά αφορά και στην ικανότητα απορρόφησης σημαντικού μέρους δευτερευόντων υλικών, συμπεριλαμβανομένων και των βιομηχανικών παραπροϊόντων. Η δυνατότητα απορρόφησης μεγάλων ποσοτήτων τέτοιων υλικών εξαρτάται αφενός από τα προϊόντα της επιστημονικής έρευνας σε αυτή την κατεύθυνση, αφετέρου από το κανονιστικό και νομοθετικό πλαίσιο που διέπει τη χρήση τους, αλλά και από την ενημέρωση του τεχνικού κόσμου σχετικά με τα οφέλη από την αξιοποίησή τους. Σε αυτή την κατεύθυνση, για την αξιοποίηση βιομηχανικών παραπροϊόντων που βρίσκονται σε μεγάλη αφθονία στην Ελλάδα, όπως η ιπτάμενη τέφρα, πέρα από την προώθηση της έρευνας στην παραγωγή, απαιτείται και η προσαρμογή της τεχνικής νομοθεσίας.

Μετά από σημαντική επιστημονική έρευνα δεκαετιών τόσο στην Ελλάδα όσο και στο εξωτερικό είναι πλέον ευρέως γνωστές οι δυνατότητες χρήσης της ιπτάμενης τέφρας στο σκυρόδεμα (Mehta 1999, Malhotra & Mehta 2002, Parayianni 1987), η απορρόφηση, όμως, της ετήσιας παραγωγής τέφρας παραμένει χαμηλή (περίπου 10%) (Τσίμας & Μουτσάτσου 2005). Η σύνταξη Εθνικής Προδιαγραφής για τη χρήση της Ιπτάμενης Τέφρας στο Σκυρόδεμα (ΦΕΚ 551/2007) αποτέλεσε ένα πολύ σημαντικό βήμα για την αύξηση του ποσοστού αξιοποίησης, προτείνοντας μάλιστα και συγκεκριμένες εφαρμογές. Η κατασκευή οδοστρωμάτων από σκυρόδεμα είναι μία από αυτές τις εφαρμογές, η οποία μάλιστα έχει δοκιμαστεί με επιτυχία σε πιλοτικά έργα και ιδιαίτερα αυτή του κυλινδρούμενου σκυροδέματος είναι μία εναλλακτική που παρουσιάζει ιδιαίτερο ενδιαφέρον σε αυτή την περίπτωση (Parayianni 1992). Το κυλινδρούμενο σκυρόδεμα είναι ένας ειδικός τύπος σκυροδέματος οδοστρωσίας που σαν γενικά χαρακτηριστικά έχει την πολύ χαμηλή εργασιμότητα (ύφυγρο μίγμα), τη χαμηλή περιεκτικότητα σε κονία και τη διάστρωση με κατάλληλο κυλινδροφόρο όχημα, όμοιο με αυτά που χρησιμοποιούνται στην οδοστρωσία με άσφαλτο (PIARC 1993, ACI 1995).

Αναγκαία συνθήκη, βέβαια, για την ενσωμάτωση του κυλινδρούμενου σκυροδέματος στην κατασκευή δημοσίων έργων οδοποιίας είναι η σύνταξη νέων άρθρων τιμολογίου που θα περιλαμβάνονται στα υφιστάμενα τιμολόγια έργων οδοποιίας του πρώην ΥΠΕΧΩΔΕ. Στην παρούσα εργασία παρουσιάζεται η διαδικασία σύνταξης των άρθρων αυτών για την κατασκευή οδοστρωμάτων από κυλινδρούμενο σκυρόδεμα διαφόρων κατηγοριών με τη χρήση μεγάλου ποσοστού ιπτάμενης τέφρας. Το κυλινδρούμενο σκυρόδεμα μπορεί να παρασκευασθεί με τσιμέντο οδοποιίας που είναι μια blended type υδραυλική κονία με προσθήκη τέφρας σε ποσοστό $\geq 50\%$ κατά βάρος ή με το συνδυασμό τσιμέντου Portland και μεγάλου ποσοστού τέφρα στην μπετονιέρα. Παρόλο που έχει γίνει δοκιμαστική παραγωγή τέτοιου είδους κονιάς και υπάρχει και ενδεικτική τιμή που δόθηκε από Ελληνική τσιμεντοβιομηχανία, θεωρήθηκε πρώιμη η σχετική κοστολόγηση με την εναλλακτική αυτή εφόσον δεν υπάρχει ακόμα η κονία στην Ελληνική αγορά. Η εναλλακτική αυτή προβλέπεται να αξιολογηθεί από την ομάδα εργασίας του ΤΕΕ για την κοστολόγηση των σχετικών τιμολογίων. Πιο συγκεκριμένα, για το συνδυασμό τσιμέντου-τέφρας, τροποποιείται η Ομάδα Β Τεχνικά έργα του Τιμολογίου Έργων Οδοποιίας του πρώην ΥΠΕΧΩΔΕ ως εξής: ενσωματώνεται η κατηγορία των κυλινδρούμενων σκυροδεμάτων στην υφιστάμενη γενική περιγραφή των σκυροδεμάτων (Άρθρο Β-29) και προστίθενται επτά (7) νέα άρθρα, για τα οποία δίνεται μία βασική μεθοδολογία τιμολόγησης προκειμένου να συγκριθούν με τα ήδη υπάρχοντα.

2 ΣΥΝΤΑΞΗ ΚΑΙ ΤΙΜΟΛΟΓΗΣΗ ΝΕΩΝ ΑΡΘΡΩΝ ΤΙΜΟΛΟΓΙΟΥ ΕΡΓΩΝ ΟΔΟΠΟΙΑΣ

Το έργο της σύνταξης και τιμολόγησης άρθρων τιμολογίου για έργα οδοποιίας αποτελεί τμήμα των εργασιών ομάδας εργασίας του ΤΕΕ-ΤΔΜ για τη σύσταση Τεχνικών Προδιαγραφών για RCC οδοστρώματα.

2.1 Γενική περιγραφή σκυροδεμάτων

Αρχικά ενσωματώνεται η δυνατότητα χρήσης της ιπτάμενης τέφρας –όπως αυτή προκύπτει από την Εθνική Προδιαγραφή για την Ιπτάμενη Τέφρα– στην υφιστάμενη γενική περιγραφή των σκυροδεμάτων (Άρθρο Β-29), η πρώτη παράγραφος της οποίας διαμορφώνεται ως εξής (με έντονα η προσθήκη):

«Για την κατασκευή σκυροδέματος, σύμφωνα με την Τ.Σ.Υ. και τους λοιπούς όρους δημοπράτησης, από θραυστό υλικό λατομείου κατάλληλης κοκκομέτρησης και διαστάσεων μέγιστου κόκκου, με χρήση τσιμέντου κατάλληλου τύπου, κατηγορίας, αντοχής και ποσότητας **και σε περίπτωση άοπλου σκυροδέματος κατάλληλου τύπου ιπτάμενης τέφρας (κατά περίπτωση)**, ως και τυχόν αναγκαίων πρόσθετων ρευστοποιητικών, υπερρευστοποιητικών, αερακτικών, σταθεροποιητικών κλπ. υλικών, για τεχνικά έργα κάθε είδους και οποιουδήποτε ανοίγματος και ύψους καθώς και για έργα σηράγγων».

Στη συνέχεια του άρθρου διαμορφώνεται η περιγραφή των δαπανών προκειμένου να ενσωματωθεί η κατηγορία του κυλινδρούμενου σκυροδέματος, στο οποίο απαιτείται ειδική διάστρωση και συμπύκνωση (κυλίνδρωση). Συγκεκριμένα, προστίθεται η παρακάτω παράγραφος:

«Ειδικά για τα κυλινδρούμενα σκυροδέματα στην τιμή περιλαμβάνεται η δαπάνη ειδικής διάστρωσης και κυλίνδρωσής τους καθώς και κάθε επιπλέον δαπάνη υλικών και εργασίας που απαιτείται για την έντεχνη εκτέλεση της κατασκευής, όπως ορίζεται στην αντίστοιχη προδιαγραφή που θα προκύψει από το έργο της ομάδας εργασίας του ΤΕΕ-ΤΔΜ για το θέμα αυτό, στην Τ.Σ.Υ. και στους υπόλοιπους όρους δημοπράτησης».

Με αυτές τις προσθήκες εξασφαλίζεται η ενσωμάτωση της γενικής περιγραφής της χρήσης ιπτάμενης τέφρας στα σκυροδέματα των δημόσιων έργων οδοποιίας, η οποία θα εξασφαλιστεί περαιτέρω με τη χρήση συγκεκριμένων άρθρων τιμολογίου.

2.2 Νέα άρθρα τιμολογίου έργων οδοποιίας

Μετά τις απαραίτητες τροποποιήσεις στη γενική περιγραφή του άρθρου των σκυροδεμάτων (Β-29), επιλέχθηκε να προστεθούν επτά (7) νέα άρθρα τα οποία ουσιαστικά ενσωματώνουν τη χρήση της ιπτάμενης τέφρας στα σκυροδέματα των έργων οδοποιίας.

Ειδικότερα, τα άρθρα που προστίθενται στο υφιστάμενο τιμολόγιο έργων οδοποιίας του πρώην ΥΠΕΧΩΔΕ εισάγονται στις τρεις βασικές κατηγορίες σκυροδεμάτων C12/15, C16/20 και C20/25. Όσον αφορά το σκυρόδεμα κατηγορίας C12/15 προστίθεται ένα (1) νέο άρθρο για χρήση κοινού τσιμέντου και ιπτάμενης τέφρας σε κοιτοστρώσεις, στο σκυρόδεμα κατηγορίας C16/20 προστίθενται τέσσερα (4) νέα άρθρα για χρήση κοινού τσιμέντου και ιπτάμενης τέφρας σε άοπλα και ελαφρώς οπλισμένα σκυροδέματα και τέλος στο σκυρόδεμα κατηγορίας C20/25 προστίθενται δύο (2) νέα άρθρα κυλινδρούμενου σκυροδέματος με χρήση τσιμέντου και ιπτάμενης τέφρας και κυλινδρούμενου σκυροδέματος ανθεκτικού σε τριβή με χρήση επίσης κοινού τσιμέντου και ιπτάμενης τέφρας.

Στη συνέχεια παρατίθενται εν συντομία οι τίτλοι των νέων άρθρων ανά κατηγορία σκυροδέματος:

- Άρθρο Β-29.2: ΣΚΥΡΟΔΕΜΑ ΚΑΤΗΓΟΡΙΑΣ C12/15 (B10 ή B15)

Άρθρο Β-29.2.5.: Άοπλο ή ελαφρώς οπλισμένο C12/15 (B10) ρείθρων, τάφρων, κοιτοστρώσεων, περιβλημάτων αγωγών, εξομαλυντικών στρώσεων, πλήρωσης γεωλογικών καταπτώσεων κλπ με χρήση τσιμέντου και ιπτάμενης τέφρας.

- Άρθρο Β-29.3: ΣΚΥΡΟΔΕΜΑ ΚΑΤΗΓΟΡΙΑΣ C16/20

Άρθρο Β- 29.3.7: C16/20 ρείθρων, τραπεζοειδών τάφρων, προστασίας στεγάνωσης γεφυρών κλπ με χρήση τσιμέντου και ιπτάμενης τέφρας

Άρθρο Β-29.3.8: C16/20 μικροκατασκευών με χρήση τσιμέντου και ιπτάμενης τέφρας (φρεατίων, ορθογωνικών τάφρων κλπ)

Άρθρο Β-29.3.9: C16/20 πλήρωσης γεωλογικών καταπτώσεων με χρήση τσιμέντου και ιπτάμενης τέφρας κλπ

Άρθρο Β-29.3.10: C16/20 θολωτών οχετών με χρήση τσιμέντου και ιπτάμενης τέφρας
Σε όλα τα προηγούμενα άρθρα, οι περιγραφές τους συμπίπτουν με τα αντίστοιχα του οπλισμένου σκυροδέματος με την προσθήκη εκτός από τσιμέντο και ιπτάμενης τέφρας.

- Άρθρο Β-29.4: ΣΚΥΡΟΔΕΜΑ ΚΑΤΗΓΟΡΙΑΣ C20/25

Άρθρο Β- 29.4.13: C20/25 κυλινδρούμενο (RCC) με χρήση τσιμέντου και ιπτάμενης τέφρας για την κατασκευή άκαμπτων οδοστρωμάτων.

Κυλινδρούμενο (RCC) σκυρόδεμα C20/25 μη οπλισμένο με χρήση τσιμέντου και ιπτάμενης τέφρας χρησιμοποιούμενο για την κατασκευή άκαμπτων οδοστρωμάτων, δαπέδων, parking και υποβάσεων δαπέδων σύνθετων διατομών και άλλων.

Άρθρο Β- 29.4.14: C20/25 κυλινδρούμενο (RCC) ανθεκτικό σε τριβή με χρήση τσιμέντου και ιπτάμενης τέφρας για την κατασκευή άκαμπτων οδοστρωμάτων

Κυλινδρούμενο (RCC) σκυρόδεμα C20/25 μη οπλισμένο με χρήση τσιμέντου και ιπτάμενης τέφρας και βαρέα αδρανή ειδικού βάρους μεγαλύτερου από 2,9 tn χρησιμοποιούμενο για την κατασκευή άκαμπτων οδοστρωμάτων, δαπέδων και parking και υποβάσεων δαπέδων σύνθετων διατομών και άλλων.

3 Διαδικασία τιμολόγησης νέων άρθρων τιμολογίου έργων οδοποιίας

Προκειμένου να οριστεί η διαδικασία τιμολόγησης των νέων άρθρων του τιμολογίου έργων οδοποιίας του πρώην ΥΠΕΧΩΔΕ, χρησιμοποιήθηκαν ενδεικτικές συνθέσεις για τις τρεις βασικές κατηγορίες σκυροδεμάτων C12/15, C16/20 και C20/25, οι οποίες προήλθαν από το Εργαστήριο Δομικών Υλικών του Τμήματος Πολιτικών Μηχανικών του Α.Π.Θ και δίνονται στον Πίνακα 1 που ακολουθεί.

Πίνακας 1. Ενδεικτικές συνθέσεις βασικών κατηγοριών σκυροδέματος

Κατηγορία Σκυροδέματος	Τσιμέντο τύπου Ι42,5N (kg/m ³)	Ιπτάμενη τέφρα (kg/m ³)	Νερό (kg/m ³)	Άμμος (kg/m ³)	Χονδρόκοκκα αδρανή σε 3 κλάσματα (kg/ m ³)	Ρευστοποιητής (kg/m ³)
C 12/15	110	110	110	1140	930	2
C 16/20	125	125	140	1120	915	2
C 20/25	112	168	140	1100	900	2

Σε πρώτο στάδιο επιλέχθηκε να πραγματοποιηθεί ανάλυση τιμής βάσει του παλαιού Α.Τ.Ε.Ο. (Αναλυτικού Τιμολογίου Έργων Οδοποιίας). Προκειμένου να γίνει κατανοητή η διαδικασία που ακολουθήθηκε, παρατίθεται ένα παράδειγμα αυτής της ανάλυσης για το νέο Άρθρο Β-29.4.13 (C20/25 κυλινδρούμενο RCC με χρήση τσιμέντου και ιπτάμενης τέφρας για την κατασκευή άκαμπτων οδοστρωμάτων) στον Πίνακα 2 που ακολουθεί. Η ανάλυση πραγματοποιήθηκε με τη χρήση των άρθρων 2511 και 2512 των παλαιών τιμολογίων και οι τιμές που λαμβάνονται στην ανάλυση του άρθρου είναι του 3ου τριμήνου του 2011 και πρόκειται για τις τελευταίες τιμές που είναι διαθέσιμες από τη Γενική Γραμματεία Δημοσίων Έργων).

Πίνακας 2. Ενδεικτική ανάλυση τιμής του νέου Άρθρου Β – 29.4.13

Υλικά	112 kgr τσιμέντου [κωδικός 221] (0,0999 τιμή πρώην ΥΠΕΧΩΔΕ) * 112 = 11,19 168 kgr ιπτάμενης τέφρας (τιμή προεπιλεγμένης τέφρας, εκτίμηση ΔΕΗ, παραδοτέας στο σταθμό): 0,007 * 168 = 1,18 140 kgr νερό [κωδικός 630] 0,547120 / 1000 (καθώς στο άρθρο του πρώην ΥΠΕΧΩΔΕ είναι σε m ³) = 0,000547120 * 140 = 0,077 1100 kgr άμμος [κωδικός 625] 0,0087 (=16,441683/1900) * 1100 = 9,57 900 kgr χαλίκι [κωδικός 623] 0,011 (= 14,921368/1400) * 900 = 9,9 1,4 kgr ρευστοποιητής (ενδεικτική τιμή) 1,4*2 = 2,8	34,72 ευρώ/m ³
Ξυλότυποι	[κωδικός 641] 0,3 m ² /m ³ 7,543443*0,3	2,26 ευρώ/m ³
Εργασία	α. αναμικτήρ σκυροδέματος [κωδικός 511] 393,828903 / 25 = 15,75 β. τεχνίτης [κωδικός 113] 20,419486 * 1,0 = 20,42 γ. εργάτης ειδικευμένος [κωδικός 112] 17,312112 * 1,2 = 20,77	56,94 ευρώ/m ³
Μεταφορά υλικών	[κωδικός 509] Α. ψηφίδες (7 km) 1,5*0,8 * (2,5 + 0,7*7)* (573,766253/1000) = 1,2*7,4 * (573,766253/1000) = 5,10 Β. Άμμος (7 km) 1,5*0,5*(2,5+0,7*7)* (573,766253/1000)= 0,75*7,4*(573,766253/1000) = 3,18 Γ. νερό (5 km) 0,25*(2,5+0,7*5)* (573,766253/1000) = 0,25*6*(573,766253/1000) = 0,86 Δ. η μεταφορά του τσιμέντου και της ιπτάμενης τέφρας αντίστοιχα περιλαμβάνεται στα υλικά	9,14 ευρώ/m ³
Διάστρωση - Συμπύκνωση¹	Διαστρωτήρας ασφαλτομίγματος (finisher) [κωδικός 528] 868,44993/3000 = 0,29 / m ² * 5 m ² = 1,45 ευρώ / m ³ Οδοστρωτήρας 12 – 14 tn [κωδικός 521] 342,750277 / 800 = 0,43 / m ² * 5 m ² = 2,15 ευρώ / m ³ Δαπάνη σταλίας αυτοκινήτου από εγκατάσταση παραγωγής σε θέση διάστρωσής του επί τόπου στο έργο 1,7*1,42*0,05*2,5* [509]/1000 = 1,7*1,42*0,05*2,5*573,766253/1000 = 0,17 * 5 m ² = 0,85 ευρώ / m ³	4,45 ευρώ/m ³
Σύνολο		107,51 ευρώ/m ³

¹ Λήφθηκε υπόψη το άρθρο 4321 των παλαιών τιμολογίων έργων οδοποιίας – ασφαλτική στρώση βάσης. Η εργασία είναι η ίδια και η αντίστοιχα σε m² και m³ προκύπτει με πάχος στρώσης 20 cm.

Στον παραπάνω πίνακα εάν αντικατασταθεί στο πρώτο πεδίο των υλικών η ποσότητα της ιπτάμενης τέφρας με τσιμέντο, η τιμή των υλικών διαμορφώνεται ως 50,32 ευρώ/m³ και η τελική τιμή του άρθρου προκύπτει 123,11 ευρώ/m³. Προκύπτει δηλαδή όφελος της τάξης των 15,60 ευρώ/m³ υπέρ της ενσωμάτωσης της ιπτάμενης τέφρας.

Στον Πίνακα 3 που ακολουθεί, γίνεται μία προσπάθεια σύγκρισης της τιμής του σκυροδέματος C20/25 με χρήση ιπτάμενης τέφρας και χωρίς που προέκυψε με την ανάλυση τιμής σε σχέση με τις τιμές του συνήθους σκυροδέματος C20/25, όπως προκύπτουν από τα εν ισχύ τιμολόγια έργων οδοποιίας του πρώην ΥΠΕΧΩΔΕ.

Πίνακας 3. Σύγκριση τιμών σκυροδέματος C20/25

Κατηγορία σκυροδέματος	Με χρήση ιπτάμενης τέφρας (από ανάλυση τιμής)	Χωρίς χρήση ιπτάμενης τέφρας (από ανάλυση τιμής)	Τιμολόγια έργων οδοποιίας πρώην ΥΠΕΧΩΔΕ (Άρθρο Β-29.4.1)			
			Για έργα < 1,5 εκατ	Για έργα 1,5 – 5 εκατ	Για έργα 5 – 10 εκατ	Για έργα > 10 εκατ
C 20/25 (ευρώ/m³)	107,51	123,11	98,6	85,8	81,9	78

Η διαφορά μεταξύ των τιμών των σκυροδεμάτων C20/25 είναι προφανές ότι οφείλεται στο γεγονός ότι σήμερα η παραγωγή σκυροδέματος πραγματοποιείται στο εργοστάσιο παραγωγής και όχι επί τόπου του έργου. Η δυσανάλογα μεγάλη τιμή που προέκυψε με αυτή τη μεθοδολογία, οδηγεί στο συμπέρασμα ότι δε συνίσταται καθώς δεν προσεγγίζει το πραγματικό κόστος. Η διαφορά της τιμής μεταξύ του σκυροδέματος C20/25 με χρήση ιπτάμενης τέφρας και χωρίς οφείλεται στη μειωμένη τιμή της ιπτάμενης τέφρας σε σχέση με το κοινό τσιμέντο.

Κατά συνέπεια, η μεθοδολογία που προτείνεται τελικά είναι να χρησιμοποιηθεί ως βάση η τιμή του συνήθους σκυροδέματος C20/25, να αφαιρεθεί η διαφορά τιμής μεταξύ της ποσότητας της ιπτάμενης τέφρας και του κοινού τσιμέντου και να προστεθεί μόνο η εργασία για διάστρωση και συμπύκνωση (κυλινδρούμενα σκυροδέματα). Όσον αφορά το σκυρόδεμα C20/25 που είναι ανθεκτικό στην τριβή, η τιμή του θα προκύψει από τη διαφορά στην αξία της αντικατάστασης των αδρανών με τα αντιολισθηρά.

Σε μία προσπάθεια αναγωγής αυτού του συμπεράσματος και στις άλλες κατηγορίες σκυροδεμάτων C12/15 και C16/20 και με βάση πάντα τις ενδεικτικές συνθέσεις του Πίνακα 1:

- για το σκυρόδεμα κατηγορίας C 12/15 η διαφορά τιμής θα προκύψει από τον εξής τύπο: ισχύουσα τιμή τιμολογίων πρώην ΥΠΕΧΩΔΕ – τιμή 110 kgf τσιμέντου + τιμή 110 kgf ιπτάμενης τέφρας
- για το σκυρόδεμα κατηγορίας C16/2 η διαφορά τιμής θα προκύψει από τον εξής τύπο: ισχύουσα τιμή τιμολογίων πρώην ΥΠΕΧΩΔΕ – τιμή 125 kgf τσιμέντου + τιμή 125 kgf ιπτάμενης τέφρας. Στην τιμή θα πρέπει να ληφθεί υπόψη η καθυστέρηση αφαίρεσης του ξυλοτύπου λόγω της βραδύτερης απόκτησης της απαιτούμενης αντοχής.

3 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Με την παρούσα εργασία πραγματοποιήθηκε μία προσπάθεια ενσωμάτωσης της ιπτάμενης τέφρας στα εν ισχύ τιμολόγια έργων οδοποιίας του πρώην ΥΠΕΧΩΔΕ και εντοπίστηκαν οι

αδυναμίες κατά την τιμολόγησή τους. Επιλέχθηκε η προσθήκη της ιπτάμενης τέφρας τόσο στην κατηγορία σκυροδέματος C20/25 (κυλινδρούμενου), όσο και στις λοιπές συνήθεις κατηγορίες C12/15 και C16/20 λόγω της οικονομικής τιμής του υλικού σε σχέση με το κοινό τσιμέντο. Η διαδικασία τιμολόγησης που προτάθηκε για τα νέα αυτά άρθρα συνοψίζεται στα εξής: α) για την κατασκευή τεχνικών έργων από άοπλο σκυρόδεμα ή ελαφρώς οπλισμένο σκυρόδεμα και συγκεκριμένα για τα άρθρα Β -29.2.5, Β-29.3.7, Β-29.3.8., Β-29.3.9. και Β-29.3.10, η τιμή τους θα προκύψει από την αντικατάσταση μέρους του τσιμέντου από ιπτάμενη τέφρα, καθώς όλοι οι υπόλοιποι συντελεστές κόστους δε διαφοροποιούνται. Για τα άρθρα Β-29.4.13 και Β-29.4.14 που αναφέρονται σε κυλινδρούμενο σκυρόδεμα υπεισέρχεται στους υπολογισμούς επίσης το θέμα της διάστρωσης και της συμπύκνωσης που είναι ειδικών απαιτήσεων στην κατηγορία αυτή. Ένα επίσης βασικό ζήτημα που εντοπίστηκε είναι η διαφοροποίηση, κατ' αντιστοιχία με τα υφιστάμενα τιμολόγια του πρώην ΥΠΕΧΩΔΕ, ανάλογα με τον προϋπολογισμό του έργου (τέσσερις κατηγορίες) και εφαρμογή της ανάλογης έκπτωσης με τα υφιστάμενα άρθρα. Όλα αυτά τα ζητήματα αποτελούν αντικείμενο της αρμόδιας Ομάδας Εργασίας του Τ.Ε.Ε./Τ.Δ.Μ. και βρίσκονται σε διαδικασία ολοκλήρωσης στο προσεχές διάστημα, οπότε θα αποτελέσουν και το αντικείμενο νέας δημοσίευσης. Με την παρούσα εργασία τίθενται οι βάσεις για την τελική ενσωμάτωση της ιπτάμενης τέφρας στα τιμολόγια έργων οδοποιίας του πρώην ΥΠΕΧΩΔΕ, ώστε να μπορούν να χρησιμοποιηθούν ευρέως στο σύνολο των δημοσίων έργων. Είναι φανερό ότι οι οικονομικότερες λύσεις όσον αφορά το αρχικό κόστος (και όχι το κόστος συντήρησης) προκύπτουν από τη χρήση σκυροδεμάτων με μεγάλο ποσοστό τέφρας.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- ACI 325.10R-95 (1995). Report on Roller-Compacted Concrete Pavements. Reported by ACI Committee 325, American Concrete Institute.
- 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. (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.
- Papayianni, I. (1987). An investigation of the pozzolanicity and hydraulic reactivity of a high-lime fly ash. Magazine of Concrete Research, Vol. 39, No. 138, pp 19-28.
- Papayianni, I. (1992). Performance of a High Calcium Fly Ash in RCC. ACI Special Publication, Vol. 132, pp. 367-386.
- PIARC (1993). The use of roller compacted concrete for roads. Technical committee on concrete roads, Permanent International Association of Road Congresses, Spain.
- Τσίμας, Σ. & Μουτσάτσου, Α. (2005). Διαχείριση ιπτάμενης τέφρας ΔΕΗ. Ουτοπία ή πραγματικότητα; Πρακτικά 1ου Πανελληνίου Συνεδρίου για την Αξιοποίηση Βιομηχανικών Παραπροϊόντων στη Δόμηση. Επιμέλεια έκδοσης Παπαγιάννη, Ι. & Τσίμας Σ., 24-26 Νοεμβρίου 2005, Θεσσαλονίκη: ΕΒΙΠΑΡ, σελ 431-438.
- ΦΕΚ 551, Τεύχος Β, Εθνικές Τεχνικές Προδιαγραφές, «Ελληνικές Ιπτάμενες Τέφρες» Αθήνα 18/4/2007.

Αξιοποίηση τέφρας φλοιού ρυζιού στη παραγωγή κονιαμάτων & σκυροδέματος υψηλής ανθεκτικότητας και χαμηλού περιβαλλοντικού κόστους

Λ. Λίτος¹, Α. Πιστιόλας¹, Κ. Πιστιόλας¹, J. Sousa-Coutinho², Τ.Γ. Τάπαλη³, Ε.Γ. Παπαδάκης³

¹ ΕΥ.ΓΕ. Πιστιόλας Α.Ε., Αγρίνιο

² Faculty of Engineering of the University of Porto (FEUP), Porto, Portugal

³ Τμήμα Διαχείρισης Περιβάλλοντος & Φυσικών Πόρων, Πανεπιστήμιο Δυτικής Ελλάδας, Γ. Σεφέρη 2, 30100 Αγρίνιο

Λέξεις κλειδιά: Τέφρα φλοιού ρυζιού, Σύνθετα τσιμέντα, Σκυρόδεμα, Ανθεκτικότητα, Βιωσιμότητα.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ: Στη παρούσα εργασία δίνονται αποτελέσματα χρήσης Ελληνικής τέφρας φλοιού ρυζιού (RHA) σε διάφορους τύπους κονιαμάτων και σκυροδέματος, κατόπιν αναβάθμισης της παραγωγής, και ελεγχόμενης άλεσης του υλικού. Μέσω κατάλληλων δοκιμών εξετάζεται η επίδραση της RHA στη μελέτη σύνθεσης, στη μηχανική συμπεριφορά και την ανθεκτικότητα έναντι δράσης χλωριόντων. Επιπλέον, υπολογίζονται οι συντελεστές αποδοτικότητας (k-values) για κάθε σύστημα που αξιολογήθηκε. Όπως προκύπτει η χρήση αναβαθμισμένης και αλεσμένης RHA οδηγεί σε συστήματα υψηλής αντοχής και ανθεκτικότητας. Τέλος, για την επίτευξη ισοδύναμης τεχνικής επάρκειας, προσεγγίζεται η μείωση του περιβαλλοντικού κόστους μέσω ανάλυσης ολικού κύκλου ζωής.

Exploitation of rice husk ash in the production of mortar & concrete of high durability and low environmental cost

L. Litos¹, A. Pistiolas¹, K. Pistiolas¹, J. Sousa-Coutinho², T.G. Tapali³, V.G. Papadakis³

¹ EV.GE. Pistiolas SA, Agrinio, Greece

² Faculty of Engineering of the University of Porto (FEUP), Porto, Portugal

³ Department of Environmental and Natural Resources Management, University of Western Greece, 2 Seferi str., 30100 Agrinio, Greece

Key words: Rice Husk Ash, Blended cements, Concrete, Durability, Sustainability.

ABSTRACT: In this study results from using Greek Rice Husk Ash (RHA) in various types of mortars and concrete are given, after production upgrading and controlled grinding of the material. The influence of RHA on compositional parameters, mechanical behavior and durability against chloride attack is examined with proper testing. Moreover, efficiency factors (k-values) are estimated for each system evaluated. As observed, the use of upgraded and milled RHA leads to systems of high strength and durability. Finally, for the achievement of equivalent technical behavior, the reduction of environmental cost is approached by a total life-cycle analysis.

1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Καθώς τα τελευταία χρόνια εντείνεται ολοένα και περισσότερο το ενδιαφέρον για τις περιβαλλοντικές επιδράσεις της κατασκευαστικής βιομηχανίας προκύπτει έντονα η ανάγκη για περαιτέρω διερεύνηση των θεμάτων που αφορούν στη βιώσιμη δόμηση. Τα κτίρια μέσω της κατασκευής, της χρήσης και της κατεδάφισής τους, καταναλώνουν περίπου το 50% της συνολικής κατανάλωσης ενέργειας στα κράτη μέλη της Ευρωπαϊκής Ένωσης και συμμετέχουν στις εκπομπές CO₂ που εκλύονται στην ατμόσφαιρα σε ποσοστό που αγγίζει επίσης το 50% (Dimoudi & Tombra, 2008). Η βιομηχανία σκυροδέματος έχει ένα τεράστιο ενεργειακό αποτύπωμα, γεγονός το οποίο επιβάλλει άμεσες αποφάσεις για τη βελτίωση της κατάστασης.

Ένα άλλο επίσης σημαντικό θέμα που αντιμετωπίζει η κατασκευαστική κοινότητα είναι τα έντονα προβλήματα ανθεκτικότητας των κατασκευών σε διάρκεια, θέμα με σημαντικές τεχνικές & περιβαλλοντικές διαστάσεις. Η πλειονότητα των περιπτώσεων φθοράς σκυροδέματος σχετίζεται με την διάβρωση του οπλισμού, η οποία κυρίως οφείλεται σε ενανθράκωση ή διείδυση χλωριόντων (Basheer et al., 1996, Thompson & Lankard, 1997). Από την άλλη πλευρά, είναι πλέον κοινός τόπος (Mehta, 1998, Berry & Malhotra, 1987) ότι η βιώσιμη ανάπτυξη των βιομηχανιών τσιμέντου και σκυροδέματος μπορεί να επιτευχθεί με μεγιστοποίηση της χρήσης ποζολανικών και υδραυλικών παραπροϊόντων (*supplementary cementing materials: SCM*), όπως τέφρα, σκωρία, κλπ., παραγόμενων σε ατμοηλεκτρικούς σταθμούς και μεταλλουργικές βιομηχανίες.

Η τέφρα φλοιών ρυζιού (ΤΦΡ ή rice husk ash: RHA) είναι το στερεό υπόλοιπο της καύσης των φλοιών ρυζιού, διεργασία η οποία γίνεται από τη γεωργική βιομηχανία για ενεργειακούς λόγους (παραγωγή θερμότητας, ατμού, ηλεκτρικής ενέργειας). Η RHA έχει ορισμένα βασικά χαρακτηριστικά τα οποία την καθιστούν πολύ ελκυστική για αξιοποίηση σε πολλούς βιομηχανικούς τομείς. Στα χαρακτηριστικά αυτά περιλαμβάνονται, μεταξύ άλλων, η λεπτότητά της και η περιεκτικότητά της σε άμορφο πυρίτιο. Βασικό της μειονέκτημα είναι η σχετικά υψηλή απώλεια πύρωσης, η οποία σε μεγάλο ποσοστό οφείλεται σε άκαυστο άνθρακα, που κυμαίνεται μεταξύ 6-20% (Papadakis, Antiohos & Tsimas, 2002).

2 ΔΙΕΡΕΥΝΗΣΗ ΤΗΣ ΔΥΝΑΤΟΤΗΤΑΣ ΑΞΙΟΠΟΙΗΣΗΣ ΤΗΣ RHA

2.1 Έρευνα ενσωμάτωσης της RHA σε μίγματα κονιαμάτων & σκυροδέματος

Στα πλαίσια ερευνητικού προγράμματος πραγματοποιήθηκαν δύο μελέτες προκειμένου να εξεταστεί η χρήση της τέφρας φλοιού ρυζιού στην παραγωγή κονιαμάτων (Sousa-Coutinho & Papadakis, 2011). Στην πρώτη μελέτη παρήχθησαν κονιάματα με αντικατάσταση του τσιμέντου (CEM I) σε ποσοστά 10% και 15% από δύο διαφορετικούς τύπους RHA προερχόμενους από Ευρωπαϊκή βιομηχανία, με τις ονομασίες Α και Θ, καθώς και ένα κονίαμα με 10% αντικατάσταση τσιμέντου από πυριτική παιπάλη του εμπορίου. Σε όλα τα κονιάματα με τον ίδιο λόγο νερού/συνδετικού υλικού προστέθηκε μια δόση υπερρευστοποιητή ώστε να παρουσιάσουν αντίστοιχη εργασιμότητα. Στην πρώτη μελέτη, η λεπτότητα της RHA παρουσίασε μια μέση διάμετρο σωματιδίου λίγο μεγαλύτερη από το τσιμέντο (65-70 μm για την RHA σε σύγκριση με 20 μm για το τσιμέντο). Σε μια δεύτερη μελέτη χρησιμοποιήθηκε RHA (τύπου Α) πολύ λεπτά αλεσμένη (με μέσο μέγεθος σωματιδίου 6 μm) όπου το ποσοστό αντικατάστασης του τσιμέντου ήταν 10% και 20%.

Πραγματοποιήθηκαν δοκιμές για την μέτρηση της αντοχής, της τριχοειδούς ρόφησης, της διείδυσης χλωριόντων, της επιταχυνόμενης ενανθράκωσης και της ηλεκτρικής αντίστασης. Τα υλικά που χρησιμοποιήθηκαν για την παραγωγή κονιαμάτων ήταν νερό βρύσης, τσιμέντο τύπου CEM I 42,5 R, πυριτική παιπάλη εμπορικά διαθέσιμη καθώς και δύο πειραματικοί τύποι τέφρας φλοιού ρυζιού Α και Θ, υπερρευστοποιητής και πρότυπη άμμος CEN. Οι χημικές αναλύσεις φαίνονται στον Πίνακα 1 με παράλληλη βιβλιογραφική σύγκριση.

Πίνακας 1. Χημική ανάλυση τσιμέντου RHA Α και RHA Θ και αποτελέσματα για RHA από άλλους συγγραφείς [Umamaheswaran & Batra 2008; Mehta 1994]

	cement	RHA Α	RHA Θ	RHA	RHA
		FEUP:	FEUP:	Umamaheswaran & Batra 2008	Mehta 1994
<i>LOI</i> [%]	2.85	6.34	6.30	0.80	3-18
<i>total SiO₂</i> [%]	20.41	89.05	86.50	93.52	80-95
<i>reactive SiO₂</i> [%]	-	81.43	78.64	-	-
<i>Al₂O₃</i> [%]	4.74	1.73	2.70	0.01	-
<i>Fe₂O₃</i> [%]	3.08	1.31	0.00	0.51	-
<i>CaO</i> [%]	62.28	3.05	4.40	0.68	-
<i>MgO</i> [%]	1.90	2.15	1.97	-	-
<i>free CaO</i> [%]	1.01	0.46	0.0	-	-
<i>K₂O</i> [%]	-	-	-	-	1-2

Reactive SiO₂ determined by EN -197-1

Παρήχθησαν δείγματα κονιαμάτων με τις αναλογίες μίγματος που φαίνονται στον Πίνακα 2, σύμφωνα με το EN 196-1 [1996], αφού αξιολογήθηκε η εργασιμότητα, η οποία μετρήθηκε σύμφωνα με την διαδικασία που περιγράφεται στο ASTM C230 [2003] και ASTM 1437 [2001]. Η εργασιμότητα του κονιάματος ελέγχου (CTL) χρησιμοποιήθηκε ως εργασιμότητα στόχου και επίσης προστέθηκε υπερρευστοποιητής ώστε να αποκτηθεί η αντίστοιχη εργασιμότητα ($\pm 10\text{mm}$) για όλους τους τύπους κονιάματος.

Πίνακας 2. Αναλογίες μίγματος και εργασιμότητα

	CTL	SF _{10%}	A _{10%}	A _{15%}	Θ _{10%}	Θ _{15%}
Άμμος (g)	1350	1350	1350	1350	1350	1350
Τσιμέντο (g)	450	405	405	382.5	405	382.5
Τέφρα (g)	0	45	45	67.5	45	67.5
Νερό (g)	225	225	225	225	225	225
Υπερρευστοποιητής(g)	0	3.4	1.2	2.2	1.2	2.2
Εργασιμότητα (mm)	210.2	210.1	204.4	209.6	203.3	206.1

Ο Πίνακας 3 παρουσιάζει τα αποτελέσματα σχετικά με την αντοχή σ, 7, 28 και 90 ημερών, τα αποτελέσματα απορροφητικότητας S, την αντίσταση σε διείσδυση χλωριόντων D, την αντίσταση σε 56 ημέρες και τα αποτελέσματα ενανθράκωσης για κάθε τύπο κονιάματος. Όλα αυτά τα αποτελέσματα αναφέρονται στην κανονική μορφή άλεσης της RHA. Και οι δύο τύποι κονιάματος που περιλαμβάνουν RHA με ποσοστό αντικατάστασης τσιμέντου 10% και 15% παρουσίασαν χειρότερη συμπεριφορά από το κονίαμα ελέγχου σχετικά με την αντοχή, την αντίσταση σε διείσδυση χλωριόντων και την αντίσταση σε ενανθράκωση. Παρά το γεγονός ότι όλα τα δείγματα κονιάματος με RHA παρουσίασαν μείωση της θλιπτικής αντοχής (10% και 9% αντίστοιχα), τα δείγματα με 15% RHA παρουσίασαν μεγαλύτερα βάρη ενανθράκωσης (89% αύξηση) από τα δείγματα με ποσοστό 10% (17% έως 33% αύξηση).

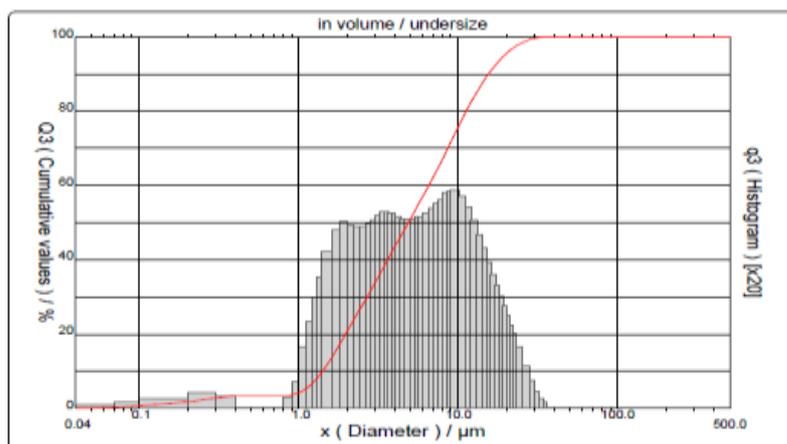
Σε ότι αφορά την αντίσταση τα δοκίμια με 15% RHA παρουσίασαν μια αύξηση σε σχέση με το δείγμα ελέγχου (9% και 15% για την RHA τύπου Α και Θ αντίστοιχα), ενώ τα δείγματα με 10% RHA παρουσίασαν μειωμένη αντίσταση (16% μέγιστη μείωση για την RHA τύπου Θ). Σχετικά με την απορροφητικότητα παρατηρήθηκε αύξηση της απόδοσης με την αντικατάσταση (65% αύξηση σημειώθηκε σε δείγματα με ενσωματωμένη RHA τύπου Θ σε ποσοστό 15%).

Πίνακας 3. Αποτελέσματα μηχανικών δοκιμών και δοκιμών ενανθράκωσης καθώς και ενίσχυση με χρήση της RHA (κανονική άλεση)

Αποτελέσματα και ενίσχυση	CTL	A _{10%}	A _{15%}	Θ _{10%}	Θ _{15%}	SF _{10%}	
σ_{7d} (Mpa)	Αποτ.	38.7	37.1	37.5	38.6	37.1	48.7
	Μετ.		-4%	-3%	0%	-4%	26%
σ_{28d} (Mpa)	Αποτ.	48.0	42.5	42.9	44.6	42.6	58.8
	Μετ.		-11%	-11%	-7%	-11%	22%
σ_{90d} (Mpa)	Αποτ.	53.3	48.4	49.0	49.1	47.7	58.0
	Μετ.		-9%	-8%	-8%	-11%	9%
S (mg/(mm ² .min ^{1/2}))	Αποτ.	0.1510	0.1233	0.0653	0.1023	0.0533	0.0883
	Μετ.		18%	57%	32%	65%	42%
D_{ns} ($\times 10^{-12}$ m ² /s)	Αποτ.	15.31	16.32	17.62	17.24	16.59	2.44
	Μετ.		-7%	-15%	-13%	-8%	84%
Ενανθράκωση (mm)	Αποτ.	3.0	3.5	5.7	4.0	5.7	4.8
	Μετ.		-17%	-89%	-33%	-89%	-61%
Αντίσταση (Ω.m)	Αποτ.	53.7	48.6	58.4	44.9	61.8	279.5
	Μετ.		-9%	9%	-16%	15%	420%

Μεταβολή: (Μετ.)=(Αποτ._{RHA}-Αποτ._{CTL})/Αποτ._{CTL}

Στον Πίνακα 4 φαίνονται τα αποτελέσματα για την αντοχή και τις δοκιμές χλωριόντων στο σκυρόδεμα στα πλαίσια της δεύτερης μελέτης, όπου χρησιμοποιήθηκε SRHA (Superfine RHA), δηλαδή RHA (τύπου Α) η οποία είχε αλεστεί προηγουμένως πολύ λεπτά (Σχήμα 1). Το ποσοστό αντικατάστασης του τσιμέντου στο σκυρόδεμα ήταν στην περίπτωση αυτή 10 και 20%.



d(0,1): 1.41 μm
d(0,5): 4.85 μm
d(0,9): 15.43 μm

Σχήμα 1. Καμπύλη κατανομής μεγέθους σωματιδίων για SRHA

Στις 7 ημέρες η θλιπτική αντοχή ήταν παρόμοια με αυτή των δειγμάτων ελέγχου (1% αύξηση για ποσοστό 10% και 20% RHA), ενώ στις 28 ημέρες η αντοχή αυξήθηκε ελαφρώς μέχρι και 7% για τα δείγματα με 10% RHA. Η πολύ λεπτά αλεσμένη RHA (Superfine RHA-SRHA) συμπεριφέρεται γενικά πολύ καλύτερα από το τσιμέντο ακόμα και για ποσοστό αντικατάστασης 20%. Επιπλέον, στα πλαίσια της δεύτερης μελέτης, αξιολογήθηκε η αντίσταση σε χλωριόντα του κονιάματος με ενσωματωμένη SRHA, σύμφωνα με τη μέθοδο δοκιμής ASTM επιταχυνόμενης διείσδυσης. Τα δείγματα πριν τη δοκιμή, βυθίστηκαν σε κορεσμένο διάλυμα $\text{Ca}(\text{OH})_2$ για μια περίοδο 55 ημερών. Αυτό το χρονικό διάστημα θεωρείται αρκετό προκειμένου να επιτευχθεί ένα ικανοποιητικό επίπεδο ενυδάτωσης του τσιμέντου καθώς και ποζολανικών αντιδράσεων της τέφρας που χρησιμοποιήθηκε. Η συνολική πολύ καλή συμπεριφορά των δειγμάτων που εξετάστηκαν (σε σχέση με το δείγμα ελέγχου) παρουσιάζεται στον Πίνακα 4, όπου δίνονται οι τιμές του φορτίου που πέρασε δια μέσου των δειγμάτων και για τα δυο επίπεδα SRHA που χρησιμοποιήθηκε.

Προφανώς, η μηχανική άλεση οδήγησε στον σχηματισμό μικρότερου μεγέθους κόκκων από το τσιμέντο. Η χρήση ποζολανικής τέφρας μειώνει το πορώδες και κατ' επέκταση την διαπερατότητα του τελικού προϊόντος Σύμφωνα με την επίσημη κατάταξη κατά ASTM C1202 (Πίνακας 4) το κονίαμα με SRHA παρουσιάζει χαμηλή διαπερατότητα στην διείσδυση χλωριόντων σε αντίθεση με το συμβατικό κονίαμα όπου η διαπερατότητα που παρατηρήθηκε είναι ενδιάμεσης τάξης μεγέθους.

Πίνακας 4. Αποτελέσματα μηχανικών δοκιμών και ηλεκτρικού φορτίου για σκυρόδεμα με εξαιρετικά λεπτή SRHA

	Σκυρόδεμα ελέγχου (control)	10% SRHA	20% SRHA
Θλιπτική αντοχή, 7 d	38.7	39.2	38.9
Θλιπτική αντοχή, 28 d	48.0	51.2	50.2
Φορτίο που πέρασε (Coulombs)	2719	2569	864
Κατηγορία διαπερατότητας (ASTM)	Μέτρια	Μέτρια	Πολύ χαμηλή

2.2 Αποτελέσματα αξιολόγησης της RHA με χρήση του λογισμικού EUCON

Προκειμένου να αξιολογηθεί περαιτέρω η χρήση της RHA στο σκυρόδεμα πραγματοποιήθηκε μελέτη κατά την οποία χρησιμοποιώντας κατάλληλο λογισμικό σχεδιασμού συνθέσεων σκυροδέματος και προβλέψεων ιδιοτήτων του, επιχειρήθηκε μια ποσοτική συγκριτική αξιολόγηση διαφόρων βιομηχανικών παραπροϊόντων σαν πρόσθετα σκυροδέματος ως προς:

- την αντοχή σκυροδέματος
- την ενανθράκωση σκυροδέματος και τη διάβρωση του οπλισμού
- την διείσδυση χλωριόντων και τη διάβρωση του οπλισμού
- το οικονομικό και περιβαλλοντικό κόστος της κατασκευής.

Με τη χρήση του λογισμικού EUCON [Papadakis & Efstathiou, 2012] διεξήχθη μια παραμετρική ανάλυση σχετικά με την επίδραση του είδους και της ποσότητας προσθήκης SCM σε σκυρόδεμα. Μία σταθερή μονάδα όγκου (1 m^3) σκυροδέματος επιλέχθηκε ως κοινή βάση σύγκρισης. Όταν ένα SCM προστίθεται σε αυτήν την μονάδα τότε ίσος όγκος από ένα άλλο υλικό, είτε τσιμέντο είτε αδρανή, αφαιρείται ώστε να διατηρείται σταθερός ο συνολικός

όγκος. Η περιεκτικότητα σε νερό, $W = 150 \text{ kg/m}^3$, έμεινε πάντα σταθερή σε όλες τις συνθέσεις. Ως βάση σύγκρισης (σκυρόδεμα αναφοράς) θεωρείται ένα σκυρόδεμα με περιεκτικότητα $C = 300 \text{ kg/m}^3$ σε τσιμέντο τύπου CEM I 42,5N, με περιεκτικότητα σε νερό $W = 150 \text{ kg/m}^3$, με θραυστά, ασβεστολιθικά αδρανή μέγιστου κόκκου 31.5 mm, χωρίς πρόσθετα, και με περιεκτικότητα σε παγιδευμένο αέρα 1.5%. Εξετάστηκαν διάφορα μίγματα σχεδιασμού όπου κάθε φορά έγινε προσθήκη ιπτάμενης τέφρας (FA – υψηλού ασβεστίου), τέφρας φλοιού ρυζιού (RHA) και ενός μίγματος με 50% FA και 50% RHA (ως πρόσθετα τύπου II κατά EN-206) προς αντικατάσταση τσιμέντου και αδρανών. Έγινε αντικατάσταση του τσιμέντου του δοκιμίου ελέγχου σε ποσοστό 10, 20 και 30% ενώ η περιεκτικότητα σε νερό παρέμεινε σταθερή για όλα τα δείγματα. Η διαμόρφωση των μιγμάτων σχεδιασμού και τα εκτιμώμενα αποτελέσματα αντοχής & ανθεκτικότητας δίνονται στον Πίνακα 5.

Με βάση τις αναλογίες των συστατικών του σκυροδέματος που χρησιμοποιήθηκαν και των περιβαλλοντικών επιπτώσεων, υπολογίστηκε το συνολικό περιβαλλοντικό κόστος κάθε σκυροδέματος (Πίνακας 6). Για λόγους σύγκρισης, ο Πίνακας 6 παρουσιάζει τους δείκτες ανθεκτικότητας (βάθος ενανθράκωσης “ x_c ” και απαιτούμενο πάχος επικάλυψης σκυροδέματος ικανό να αντέξει έκθεση σε χλωριόντα 50 χρόνια χωρίς διάβρωση οπλισμού “ c_{50} ”) καθώς και μια εκτίμηση του οικονομικού κόστους για κάθε μίγμα, βάσει των επιμέρους τιμών των πρώτων υλών.

Στο Σχήμα 2 δίνεται μια συγκριτική αξιολόγηση των δεικτών ανθεκτικότητας, των τεχνικών χαρακτηριστικών και του οικονομικού και περιβαλλοντικού κόστους, για κάθε τύπο SCM που χρησιμοποιήθηκε. Σε συνολική βάση προκύπτει ότι το μίγμα της RHA και FA παρουσίασε την πιο ισορροπημένη συμπεριφορά.

Συγκεκριμένα, με την προσθήκη RHA και FA σε ποσοστό 20% παρατηρήθηκε αύξηση της θλιπτικής αντοχής κατά 5.2% (ίδιο ποσοστό αύξησης όπως και στην περίπτωση προσθήκης FA) και μείωση του δείκτη “ c_{50} ” κατά 55.2% (σε σύγκριση με ποσοστό μείωσης 27.6% όταν χρησιμοποιήθηκε η FA), με αποτέλεσμα την μείωση των συσχετιζόμενων εκπομπών CO_2 συνολικά κατά 19.2%. Παρόλα αυτά για μεγαλύτερα ποσοστά αντικατάστασης του τσιμέντου (30%) η FA αποδείχτηκε περισσότερο αποτελεσματική καθότι οδήγησε σε αύξηση της θλιπτικής αντοχής σκυροδέματος κατά 7.6% και σε μείωση του πάχους επικάλυψης σκυροδέματος ικανό να αντέξει έκθεση σε χλωριόντα 50 χρόνια καθώς και του συσχετιζόμενου περιβαλλοντικού κόστους σε ποσοστό 20.7% και 28.7% αντίστοιχα. Συνεπώς, για ποσοστά αντικατάστασης τσιμέντου ανάλογης τάξεως η RHA και το μίγμα RHA/FA δεν παρουσιάζουν τόσο καλή συμπεριφορά όσο η FA.

Σε ότι αφορά την εκτίμηση της διάρκειας ζωής η FA, η RHA και ο συνδυασμός τους, μείωσαν σημαντικά τα βάθη ενανθράκωσης, σε σύγκριση με το μίγμα ελέγχου όταν χρησιμοποιήθηκαν προς αντικατάσταση αδρανών. Στο ίδιο συμπέρασμα άλλωστε έχουν καταλήξει και άλλοι ερευνητές. (Khunthingkeaw et al. 2006, Valcuende & Parra, 2010). Όταν όμως τα προαναφερθέντα υλικά χρησιμοποιήθηκαν ως αντικαταστάτες του τσιμέντου παρατηρήθηκαν μεγαλύτερα βάθη ενανθράκωσης συγκριτικά με το δείγμα ελέγχου.

Συνολικά λοιπόν λαμβάνοντας υπόψη το περιβαλλοντικό και οικονομικό κόστος, όπως εκτιμήθηκαν στην μελέτη αυτή (Πίνακας 6), σχηματίστηκε μια πιο ολοκληρωμένη εικόνα των ιδιοτήτων και των επιδράσεων για κάθε συγκεκριμένο μίγμα (Σχήμα 2). Συνεπώς, με ανάλογο τρόπο προσφέρεται η δυνατότητα στον εκάστοτε μελετητή να πετύχει την καλύτερη δυνατή λύση ανάλογα πάντα με τις απαιτήσεις της συγκεκριμένης περίπτωσης (Σχήμα 3).

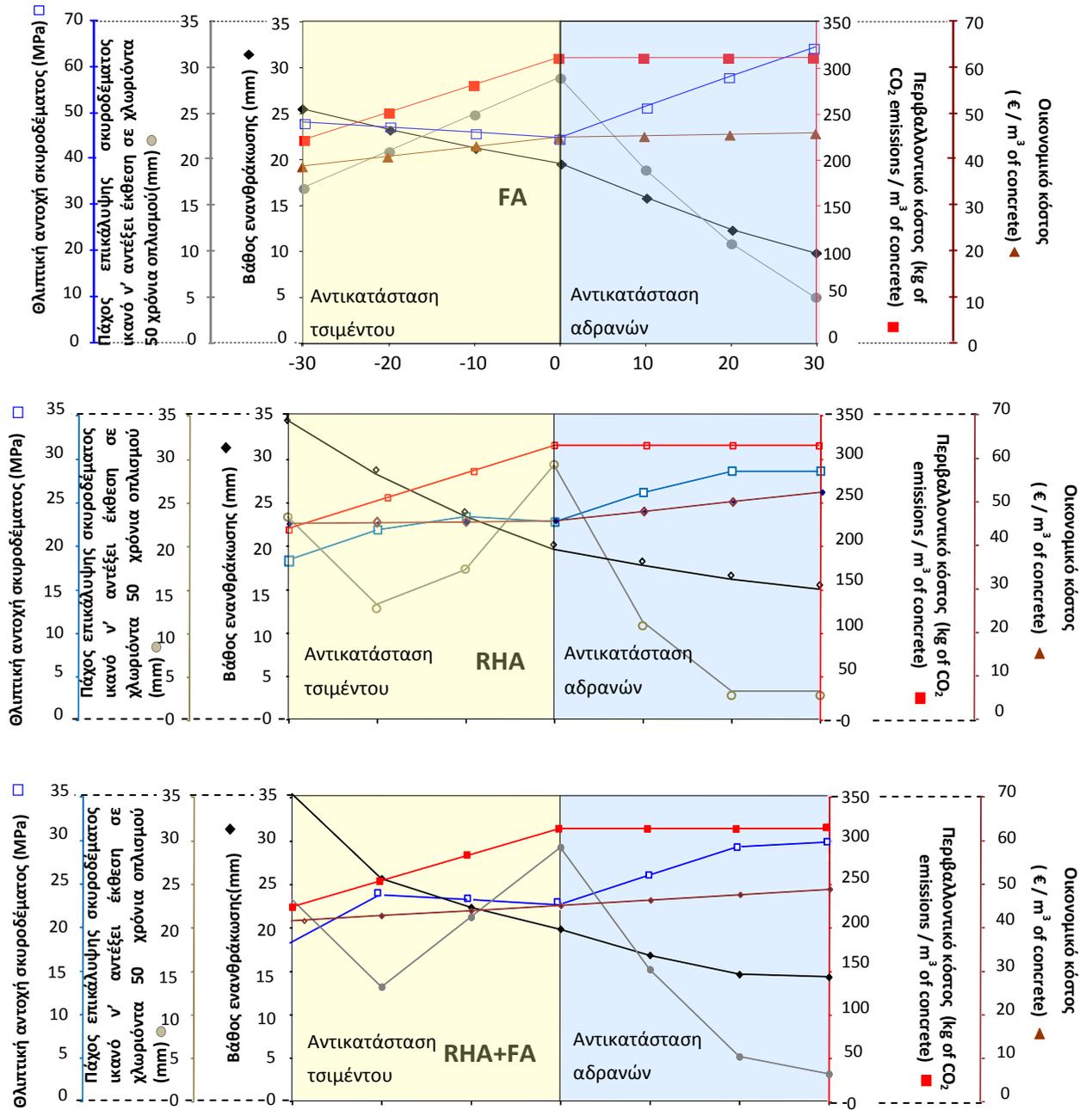
Πίνακας 5. Σχεδιασμός μίγματος και πρόβλεψη αντοχής και ανθεκτικότητας*

Τύπος SCM	SCM (%)	C	W	w/c	A	FA	RHA	f _c	Γ _{FA}	Γ _{RHA}	x _c	c ₅₀
	0	300	150	0.5	1925	-	-	44.6	-	-	19.6	29
FA	<i>Ως αντικαταστάτης αδρανών</i>											
	10	300	150	0.50	1896	30	-	51.4	1	-	15.9	19
	20	300	150	0.50	1866	60	-	58.0	1	-	12.4	11
	30	300	150	0.50	1837	90	-	64.4	1	-	9.8	5
	<i>Ως αντικαταστάτης τσιμέντου</i>											
	-10	270	150	0.56	1920	30	-	45.8	1	-	21.3	25
	-20	240	150	0.63	1916	60	-	46.9	1	-	23.3	21
	-30	210	150	0.71	1911	90	-	48.0	1	-	25.5	17
RHA	<i>Ως αντικαταστάτης αδρανών</i>											
	10	300	150	0,5	1890	-	30	51.4	-	1	17.7	11
	20	300	150	0,5	1856	-	60	56.3	-	0.87	16.1	3
	30	300	150	0,5	1821	-	90	56.3	-	0.58	15.0	3
	<i>Ως αντικαταστάτης τσιμέντου</i>											
	-10	270	150	0,556	1915	-	30	45.8	-	1	23.4	17
	-20	240	150	0,625	1905	-	60	42.8	-	0.7	28.2	13
	-30	210	150	0,714	1895	-	90	35.9	-	0.41	34.4	23
	<i>Ως αντικαταστάτης αδρανών</i>											
	10	300	150	0,5	1893	15	15	51.4	1	1	16.6	15
	20	300	150	0,5	1861	30	30	58.0	1	1	14.4	5
	30	300	150	0,5	1829	45	45	59.1	0,45	1	14.1	3
FA+RHA	<i>Ως αντικαταστάτης τσιμέντου</i>											
	-10	270	150	0,556	1918	15	15	45.8	1	1	22.1	21
	-20	240	150	0,625	1910	30	30	46.9	1	1	25.4	13
	-30	210	150	0,714	1903	45	45	35.9	0	0.82	35.1	23

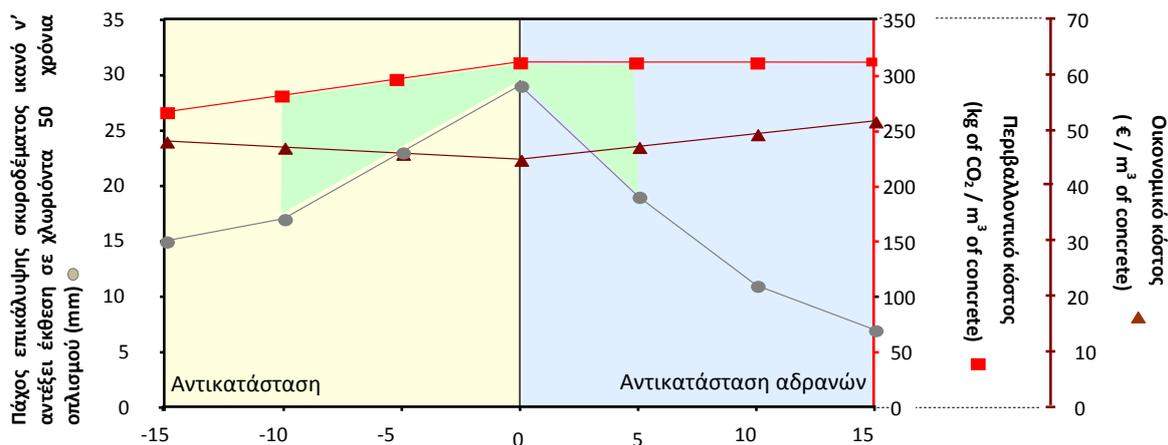
*C, W, A, περιεκτικότητα σε τσιμέντο, αδρανή και νερό (kg/m³), W/C λόγος νερού/τσιμέντου, FA περιεκτικότητα σε ιπτάμενη τέφρα υψηλού ασβεστίου (kg/m³), RHA περιεκτικότητα σε τέφρα φλοιού ρυζιού (kg/m³), f_c θλιπτική αντοχή σκυροδέματος (MPa), Γ_{FA}, Γ_{RHA} ο βαθμός αντίδρασης FA & RHA, x_c βάθος ενανθράκωσης (mm), c₅₀ πάχος επικάλυψης σκυροδέματος ικανό ν' αντέξει έκθεση σε χλωριόνια 50 χρόνια χωρίς διάβρωση οπλισμού (mm), E_c το περιβαλλοντικό κόστος (kg CO₂/m³) και P_c το οικονομικό κόστος (ευρώ/m³).

Πίνακας 6. Σχεδιασμός μίγματος και εκτίμηση οικονομικού και περιβαλλοντικού κόστους*

Τύπος SCM	SCM (%)	C	W	w/c	A	FA	RHA	x _c	c ₅₀	E _c	P _c
	0	300	150	0.5	1925	-	-	19.6	29	311.47	44.76
FA	<i>Ως αντικαταστάτης αδρανών</i>										
	10	300	150	0.50	1896	30	-	15.9	19	311.56	45.07
	20	300	150	0.50	1866	60	-	12.4	11	311.64	45.38
	30	300	150	0.50	1837	90	-	9.8	5	311.72	45.70
	<i>Ως αντικαταστάτης τσιμέντου</i>										
	-10	270	150	0.56	1920	30	-	21.3	25	281.70	42.66
	-20	240	150	0.63	1916	60	-	23.3	21	251.94	40.56
	-30	210	150	0.71	1911	90	-	25.5	17	222.16	38.47
RHA	<i>Ως αντικαταστάτης αδρανών</i>										
	10	300	150	0,5	1890	-	30	17.7	11	311.30	46.96
	20	300	150	0,5	1856	-	60	16,1	3	311.13	49.17
	30	300	150	0,5	1821	-	90	15.0	3	310.95	51.37
	<i>Ως αντικαταστάτης τσιμέντου</i>										
	-10	270	150	0,556	1915	-	30	23.4	17	281.45	44.55
	-20	240	150	0,625	1905	-	60	28.2	13	251.42	44.34
	-30	210	150	0,714	1895	-	90	34.4	23	221.39	44.14
FA + RHA	<i>Ως αντικαταστάτης αδρανών</i>										
	10	300	150	0,5	1893	15	15	16.6	15	311.43	46.02
	20	300	150	0,5	1861	30	30	14.4	5	311.38	47.28
	30	300	150	0,5	1829	45	45	14.1	3	311.34	48.54
	<i>Ως αντικαταστάτης τσιμέντου</i>										
	-10	270	150	0,556	1918	15	15	22.1	21	281.58	43.61
	-20	240	150	0,625	1910	30	30	25.4	13	251.67	42.45
	-30	210	150	0,714	1903	45	45	35.1	23	221.78	41.30



Σχημα 2. Δείκτες αντοχής, ανθεκτικότητας και κόστους για μίγματα SCM



Σχήμα 3. Περιοχή βιώσιμου και ανθεκτικού σχεδιασμού (βέλτιστης λύσης) με ενσωμάτωση υλικών SCM

2.3 Αξιολόγηση RHA μέσω k-value

Ο συντελεστής ενεργότητας k (k-value) (Papadakis & Tsimas, 2002, Papadakis et al., 2002) ορίζεται ως το μέρος της ποζολάνης που μπορεί να θεωρηθεί ως ισοδύναμο του τσιμέντου Portland παρέχοντας ίσες τιμές ιδιοτήτων με το σκυρόδεμα χωρίς ποζολάνη (προφανώς k=1 για τσιμέντο Portland). Ως τέτοια ιδιότητα σύγκρισης χρησιμοποιείται συχνά η θλιπτική αντοχή, παρά ταύτα και άλλες ιδιότητες μπορεί να χρησιμοποιηθούν όπως διαπερατότητα, ανθεκτικότητα, κλπ.

Στην περίπτωση ποζολανικού σκυροδέματος μπορεί να χρησιμοποιηθεί η ακόλουθη εξίσωση που περιλαμβάνει την έννοια του συντελεστή k:

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

όπου P είναι η περιεκτικότητα SCM στο σκυρόδεμα (kg/m³). Χρησιμοποιώντας τις μέσες μετρηθείσες τιμές αντοχής για το δοκίμιο αναφοράς, το a υπολογίστηκε ως 1.06, 0.8, 0.5 και 0.3, για 2, 7, 28, και 90 ημέρες, αντίστοιχα.

Κατά συνέπεια, ο υπολογισμός του συντελεστή ενεργότητας συνεισφέρει στο σχηματισμό μιας πιο ολοκληρωμένης εικόνας για τις δυνατότητες αξιοποίησης της RHA. Έχει ήδη πραγματοποιηθεί η εκτίμηση του συντελεστή αυτού βάσει αποτελεσμάτων δοκιμών στις οποίες χρησιμοποιήθηκαν δύο τύποι ελληνικής τέφρας φλοιού ρυζιού από τα εργοστάσια παραγωγής ρυζιού στη Θεσσαλονίκη και το Αγρίνιο (RHA8 και RHA12). Ο Πίνακας 7 παρουσιάζει τις βασικές φυσικοχημικές ιδιότητες των δειγμάτων αυτών. Δίνονται το SiO₂ (re) δηλαδή το ενεργό SiO₂ όπως αυτό προσδιορίστηκε κατά EN450-1, το IR: το αδιάλυτο υπόλειμμα (EN450-1), η GC: η περιεκτικότητα υαλώδους φάσης (κατά RILEM TC FAB67) και το SG: το ειδικό βάρος.

Χρησιμοποιώντας την εξίσωση (1) και τις πειραματικές τιμές αντοχής, οι συντελεστές ενεργότητας k για RHA8 και RHA12 υπολογίστηκαν και παρουσιάζονται στον Πίνακα 8. Επιπλέον, γίνεται η σύγκριση τους με τους αντίστοιχους συντελεστές αποδοτικότητας (k-values) της ιπτάμενης τέφρας και πυριτικής παιπάλης, όπως προέκυψαν από προηγούμενες μελέτες.

Πινάκας 7. Φυσικοχημικές ιδιότητες α' υλών

	C	RHA8	RHA12
SiO ₂	20.28	89.46	93.15
SiO ₂ (re)	-	52.40	59.15
CaO	65.01	1.18	0.82
Al ₂ O ₃	4.75	0.27	0.21
Fe ₂ O ₃	3.76	0.43	0.33
MgO	1.61	0.55	0.26
Na ₂ O	0.32	0.47	0.25
K ₂ O	0.20	1.62	0.82
ZnO	-	<0.001	<0.001
MnO	-	0.12	0.08
CuO	-	0.04	0.10
LOI	2.31	4.06	5.61
.....			
IR	0.18	41.33	36.29
GC	-	58.67	63.71
SG	3.13	2.16	2.18

Σύμφωνα λοιπόν με τον Πίνακα 8, σε γενικές γραμμές, η RHA αναπτύσσει ικανοποιητικές αντοχές που έχουν ως αποτέλεσμα μέτριες τιμές για το k, περίπου 0.8 στις 28 ημέρες (με μια μέση τιμή k=0.66 για RHA8 και k=0.74 για RHA12). Αυτή η συμπεριφορά είναι καλύτερη σε σχέση με την χαμηλής ασβεστίου ιπτάμενη τέφρα (FL όπου k=0.5) αλλά χειρότερη από την πυριτική παιπάλη (silica fume, SF, όπου k=2.5-3).

Πινάκας 8. Συντελεστές ενεργότητας (k-values) για διάφορα δευτερεύοντα υδραυλικά υλικά

	RHA8*	RHA12*	FL**	SF**
Αντοχή 2 ημερών	0.5	0.5	-	-
Αντοχή 7 ημερών	0.7	0.8	-	-
Αντοχή 28 ημερών	0.7	0.8	0.5	3
Αντοχή 90 ημερών	0.8	0.9	0.7	2.4

* αυτή η εργασία

** προηγούμενες εργασίες (Papadakis & Tsimas, 2002, Papadakis et. al., 2002): FL: ιπτάμενη τέφρα ανθρακίτη – χαμηλού ασβεστίου. SF: πυριτική παιπάλη -silica fume.

3 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Στα πλαίσια πειραματικών μελετών ερευνητικού προγράμματος επιχειρήθηκε η αξιολόγηση της δραστηριότητας της RHA ως συνάρτηση της άλεσης. Εξετάστηκαν δυο τύποι RHA με διαφορετικό ποσοστό ενεργού πυριτίου και λεπτότητας, ώστε να διερευνηθεί καλύτερα η φύση του υλικού αυτού. Στην περίπτωση χρήσης τέφρας κανονικής άλεσης τα αποτελέσματα

που προέκυψαν από τις δοκιμές δεν ήταν καθόλου ικανοποιητικά. Αντίθετα, τα δείγματα με ενσωματωμένη RHA πολύ λεπτά αλεσμένη (SRHA) παρουσίασαν εξαιρετικά καλή συμπεριφορά, οπότε προκύπτει το συμπέρασμα ότι η λεπτότητα αποτελεί θέμα υψηλής προτεραιότητας όταν η RHA χρησιμοποιείται ως υλικό αντικατάστασης του τσιμέντου.

Στην προσέγγιση που έγινε μέσω του λογισμικού EUCON το μίγμα RHA και FA αποδείχτηκε ως το πιο πολλά υποσχόμενο SCM υλικό για ποσοστό αντικατάστασης μέχρι και 20% ώστε να παρέχει μια περιβαλλοντικά φιλική και ταυτόχρονα ανθεκτική λύση. Παρόλα αυτά, για μεγαλύτερα ποσοστά αντικατάστασης του τσιμέντου (30%), η RHA δεν αποδείχτηκε τόσο αποτελεσματική συνολικά όσο η FA.

Επιπλέον, υπολογίστηκαν οι συντελεστές ενεργότητας k για την RHA προκειμένου να αξιολογηθεί καλύτερα η χρησιμότητα της, η τιμή των οποίων κυμαίνεται γύρω στο 0.8 στις 28 ημέρες

Η βιώσιμη κατασκευή με νέο οικολογικό χαρακτήρα είναι δυνατόν να προσφέρει υψηλότερη ανθεκτικότητα, αλλά και χαμηλότερο οικονομικό κόστος. Φυσικά, οι κυβερνήσεις θα πρέπει να αναλάβουν το δικό τους μερίδιο ευθύνης, παρέχοντας κατάλληλα νομοθετικά και οικονομικά κίνητρα στους κατασκευαστές και χρήστες αλλά και ενθαρρύνοντας τους να εφαρμόσουν νέες και περισσότερο «πράσινες» τεχνολογίες. Είναι πλέον επιτακτική η ανάγκη για μείωση του περιβαλλοντικού αποτυπώματος των κατασκευών και κατ' επέκταση η επιστημονική κοινότητα θα πρέπει να κινηθεί προς αυτήν την κατεύθυνση προωθώντας τη χρήση συμπληρωματικών υδραυλικών υλικών (SCM) όπως η τέφρα φλοιού ρυζιού (RHA). Η μεγιστοποίηση της χρήσης των υλικών αυτών θα βοηθήσει σημαντικά στην βιώσιμη ανάπτυξη του τομέα δομικών έργων, μειώνοντας παράλληλα το ολικό περιβαλλοντικό κόστος κατασκευής.

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Οι συγγραφείς θέλουν να ευχαριστήσουν την Ευρωπαϊκή Υπηρεσία για την Καινοτομία & την Ανταγωνιστικότητα (EACI) για την οικονομική υποστήριξη μέσω από το Πρόγραμμα ECO-INNOVATION - έργο PYRICEii.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

Basheer, P.A.M., Chidiac, S.E. & Long, A.E. (1996). Predictive Models for Deterioration of Concrete Structures. *Constr. Build. Mater.*, Vol. 10, pp 27.

Berry, E.E. & Malhotra, V.M. (1987). Fly Ash in Concrete, in: *Supplementary Cementing Materials for Concrete*, Ed. V.M. Malhotra, CANMET SP-86-8E, pp 35, Ottawa.

Dimoudi, A. & Tombra, C. (2008). Energy and environmental indicators related to construction of office buildings. *Resources, Conservation and Recycling*, 53, pp 86-95

Khunthingkeaw, J., Tangtermisirikul, S. & Leelawat, T. (2006). A study on carbonation depth prediction for fly ash concrete. *Const. Build. Mater.*, Vol 20, pp 744-753.

Mehta, P.K. (1994) Mineral admixtures for concrete - an overview of recent developments, Proc of Engineering Foundation Conference: Advances in Cement and Concrete, Durham, ASCE.

Mehta, P.K. (1998). Role of Pozzolanic and Cementitious Material in Sustainable Development of the Concrete Industry. *Proceedings of the 6th International Conference on*

the Use of Fly Ash, Silica Fume, Slag, and Natural Pozzolans in Concrete, Bangkok, ACI SP-178, pp 1.

Papadakis, V.G. and M.P. Efstathiou (2012). *EUCON: A Software Package for Estimation of Concrete Service Life*, AEIPLUS, Patras.

Papadakis, V.G. & Tsimas, S. (2002) Supplementary Cementing Materials in Concrete - Part I: Efficiency and Design. *Cement and Concrete Research*, **32**(10), pp 1525-1532.

Papadakis V.G., Antiohos S. & Tsimas, S. (2002). Supplementary Cementing Materials in Concrete - Part II: A Fundamental Estimation of the Efficiency Factor. *Cement and Concrete Research*, **32**(10), pp 1533-8.

Sousa-Coutinho, J. & Papadakis, V.G. (2011). Rice Husk Ash - Importance of Fineness for its Use as a Pozzolanic and Chloride-Resistant Material, *Proceedings of the 12th International Conference on Durability of Building Materials and Components*, Porto, Portugal, April 12-15, 2011.

Thompson, N.G. & Lankard, D.R. (1997). *Improved Concretes for Corrosion Resistance*, Geogtown Pike, McLean VA, US Department of Transportation, Federal Highway Administration, Report No. FHWA-RD-96-207.

Valcuende, M. & Parra, C. (2010). Natural carbonation of self-compacting concretes, *Const. Build. Mater.*, Vol 24, pp 848–853, 2010.

Umamaheswaran, K. & Batra, V.S. 2007, 'Physicochemical characterization of Indian biomass ashes', *Fuel*, **87**, 628-638.