

Θλιπτική αντοχή και ανθεκτικότητα φωτοδιαπερατού σκυροδέματος με συμβατικά και ανακυκλωμένα αδρανή

Σ. Μαυρίδου¹, Α. Σάββα²

¹Εργαστήριο Δομικών Υλικών, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης

²Εργαστήριο Δομικών Υλικών, Δημοκρίτειο Πανεπιστήμιο Θράκης

Λέξεις κλειδιά: ανακυκλωμένα αδρανή, οπτικές ίνες, σκυρόδεμα, αντοχή, ανθεκτικότητα

ΠΕΡΙΛΗΨΗ: Το σκυρόδεμα αποτελεί το πλέον διαδεδομένο δομικό υλικό με πολύ ικανοποιητικά χαρακτηριστικά, χωρίς ωστόσο να είναι και τόσο φιλικό προς το περιβάλλον. Και αυτό διότι αφενός απαιτούνται φυσικοί πόροι και κατανάλωση ενέργειας για την παρασκευή του και αφετέρου, μετά την κατεδάφισή του δημιουργούνται προβλήματα με τους χώρους εναπόθεσης του, χώροι οι οποίοι διαρκώς μειώνονται. Επιπλέον το σκυρόδεμα έχει κατηγορηθεί ότι ως κατασκευαστικό υλικό είναι αρκετά ογκώδες, δημιουργώντας σκοτεινούς χώρους, στους οποίους το φως εισέρχεται μόνο από τα -συνήθως μικρά -ανοίγματα. Έτσι, στα πλαίσια της παρούσας εργασίας εξετάζεται η συμπεριφορά ενός ειδικού τύπου σκυροδέματος τόσο με συμβατικά όσο και με ανακυκλωμένα αδρανή, στο οποίο, για λόγους φωτοπερατότητας, ενσωματώθηκαν πλαστικές οπτικές ίνες, διαμέτρου 0,75mm, σε ποσοστά 0, 0.79 και 1.04%κο. Εξετάσθηκε η θλιπτική αντοχή στις 7,28 και 150 ημέρες (με άμεσες και έμμεσες μεθόδους), η αντοχή σε υψηλές θερμοκρασίες (300°C) καθώς και η ενανθράκωση του. Τα πειραματικά αποτελέσματα δείχνουν πως είναι δυνατή η παραγωγή φωτοδιαπερατών σκυροδεμάτων με ανακυκλωμένα αδρανή που παρουσιάζουν ικανοποιητική μηχανική αντοχή και ανθεκτικότητα.

Compressive strength and durability of light transmitting concrete with natural and recycled aggregates

S. Mavridou¹, A. Savva²

¹Laboratory of Building Materials, Aristotle University of Thessaloniki

²Laboratory of Building Materials, Democritus University of Thrace

Keywords: recycled aggregates, optical fibres, concrete, mechanical strength, durability

ABSTRACT: Even though concrete is the most popular building material with satisfactory characteristics, it is not that environmentally friendly. And this is due to its production, which demands natural aggregates and high energy consumption, as well as that after it is demolished, its deposit causes problems. Moreover, concrete is a bulky construction building material, provoking dark places, where light can be transferred only by, usually small, openings. So, present paper examines a new type of concrete, made of natural and recycled aggregates, in which, for light transmitting purposes, optical fibres of diameter of 0,75mm has been included at percentages of 0, 0.79 and 1.04% v/v. Characteristics examined are compressive strength at 7,28 and 150 days (via direct and indirect test methods), resistance to high temperatures (300°C) as well as carbonation. According to tests results acceptable, as far as mechanical strength and durability is concerned, light transmitting concrete mixtures can be produced.

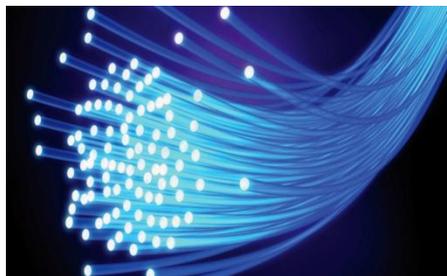
1 ΕΙΣΑΓΩΓΙΚΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑ

Οι κατασκευές από σκυρόδεμα αποτελούν το μεγαλύτερο μέρος των κατασκευών σε παγκόσμιο επίπεδο. Το σκυρόδεμα είναι ένα εύχρηστο υλικό, με ικανοποιητικά φυσικά, μηχανικά και άλλα χαρακτηριστικά. Ωστόσο τα τελευταία χρόνια γίνονται εκτενείς μελέτες σχετικά με σκυροδέματα ειδικών απαιτήσεων, υψηλών αντοχών και ανθεκτικότητας. Πλέον το ζητούμενο δεν είναι μια κατασκευή σκυροδέματος που απλά θα αντέχει να φέρει υψηλά φορτία αλλά που θα αντέχει επίσης στο χρόνο, διατηρώντας όσο το δυνατόν αναλλοίωτα τα φυσικομηχανικά και χαρακτηριστικά ανθεκτικότητάς της. Επιπλέον το σκυρόδεμα έχει κατηγορηθεί ότι ως κατασκευαστικό υλικό είναι αρκετά ογκώδες, δημιουργώντας σκοτεινούς χώρους, στους οποίους το φως εισέρχεται μόνο από τα -συνήθως μικρά -ανοίγματα.

Παράλληλα, στα πλαίσια της βιώσιμης ανάπτυξης και της ευρύτερης προσπάθειας για τη διαφύλαξη των πρώτων υλών εξετάζεται πειραματικά η δυνατότητα χρήσης εναλλακτικών των φυσικών πρώτων υλών υλικών. Έτσι μέρος του τσιμέντου σε μίγματα σκυροδέματος μπορεί να αντικατασταθεί με τις περισσότερες φιλικές προς το περιβάλλον ποζολάνες ενώ τα φυσικά αδρανή μπορούν να αντικατασταθούν με ανακυκλωμένα. Τα ανακυκλωμένα αδρανή μπορούν να προέρχονται είτε από στοιχεία σκυροδέματος γνωστής προέλευσης, σύστασης και ηλικίας είτε από μίγματα σκυροδέματος που προήλθαν από κατασκευές και κατεδαφίσεις, και για τα οποία υπάρχει άγνοια ως προς την προέλευση, τη σύσταση και ηλικία τους.

1.1 Οπτικές ίνες

Οι οπτικές ίνες αποτελούν πολύ λεπτά νήματα που κατασκευάζονται κυρίως (99% αυτών) από μεγάλης καθαρότητας γυαλί, ενώ έχουν την ικανότητα να επιτρέπουν τη διέλευση του φωτός κατά μήκος αυτών από τον πομπό στο δέκτη. Η επιτυχία της μετάδοσης αυτής οφείλεται στο γεγονός ότι το σήμα υφίσταται ολικές ανακλάσεις με αποτέλεσμα η ενέργεια της φωτεινής δέσμης να παραμένει εγκλωβισμένη στην οπτική ίνα (Αλεξανδρής Α, 2010).



Εικόνα 1. Οπτικές ίνες

(Πηγή: <http://www.pemptousia.gr/2012/06/faki-pou-mporoun-na-kampilosoun-ke-t/>)

Οι οπτικές ίνες χρησιμοποιούνται κυρίως για τη διάδοση πληροφοριών υψηλής ταχύτητας σε μεγάλες αποστάσεις και είναι εφαρμόσιμες-σε μεγάλο εύρος εφαρμογών όπως: Ψηφιακή εικόνα, Καλωδιακή τηλεόραση, Τηλεπικοινωνίες, Ιατρική κλπ. (http://sinisblogspot.blogspot.gr/2012/04/blog-post_784.html). Στον κατασκευαστικό τομέα/έργα Πολιτικού Μηχανικού, οι οπτικές ίνες μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την παρασκευή διαπερατών από το φως πάνελ σκυροδέματος (<http://kishaniperera.com/2012/04/translucent-concrete/>). Τέτοιου είδους πάνελ είναι δυνατόν να χρησιμοποιηθούν σε εφαρμογές με απαιτήσεις φωτοδιαπερατότητας, ενώ λόγω της ιδιότητάς τους να επιτρέπουν τη διέλευση του φωτός μπορούν να αυξήσουν την ασφάλεια σε διάφορες κατασκευές. Η χρήση τέτοιων στοιχείων σκυροδέματος προτιμώνται σε υψηλού βαθμού αισθητικής κατασκευές και αρχιτεκτονικές συνθέσεις. Ωστόσο η έλλειψη τεχνογνωσίας σχετικής με βασικές και ειδικές ιδιότητες τέτοιου είδους σκυροδεμάτων καθώς

και το υψηλό προς το παρόν κόστος τους περιορίζουν αισθητά την ευρεία χρήση αυτών. Στον κατασκευαστικό κλάδο και με στόχο τη μείωση της τιμής, μπορούν να χρησιμοποιηθούν και πλαστικές οπτικές ίνες, αφού δεν απαιτείται η μεταφορά του φωτός σε μεγάλες αποστάσεις

1.2 Ανακυκλωμένα αδρανή (γενικά στοιχεία, νομοθεσία, συστήματα εναλλακτικής διαχείρισης)

Ως πιο συνηθισμένες πηγές παραγωγής των Αποβλήτων από Εκσκαφές, Κατασκευές και Κατεδαφίσεις ΑΕΚΚ, μπορούν να θεωρηθούν οι οικοδομικές εργασίες κάθε είδους, έργα τεχνικών υποδομών, όπως κατεδαφίσεις, κατασκευές ή και επιδιορθώσεις δρόμων κα. καθώς και φυσικές ή τεχνολογικές καταστροφές, όπως σεισμοί, πλημμύρες κα..

Όσον αφορά την Ευρωπαϊκή νομοθεσία με την οδηγία 2008/98/ΕΕ καθώς και την Ελληνική - ΥΚΑ 36259/1757/Ε103 (ΦΕΚ Β 1312/24-8-2010), τίθενται ποσοτικοί όροι, οι οποίοι υπαγορεύουν πως μέχρι την 1η Ιανουαρίου 2020 η επαναχρησιμοποίηση, ανακύκλωση, ανάκτηση και αξιοποίηση πρέπει να ανέλθει κατ' ελάχιστον στο 70%, ως προς το συνολικό βάρος των παραγομένων ΑΕΚΚ στη χώρα. Ενδιάμεσοι ποσοτικοί στόχοι της νομοθεσίας είναι ποσοστό ανακύκλωσης και αξιοποίησης 30% και 50% για τα έτη 2012 και 2015 αντίστοιχα.

Όσον αφορά στα συστήματα εναλλακτικής διαχείρισης των ΑΕΚΚ, οι γενικές προδιαγραφές για τη χορήγηση εγκρίσεων ατομικών και συλλογικών συστημάτων εναλλακτικής διαχείρισης Α.Ε.Κ.Κ. αναφέρονται στα Παρατήματα ΙΑ και ΙΒ του σχεδίου ΠΔ του 2007 αντιστοίχως αλλά και στο ΦΕΚ του 2010. Υπάρχουν ήδη εγκεκριμένα συστήματα (Συλλογικό Σύστημα Εναλλακτικής Διαχείρισης ΑΕΚΚ – "ΑΝΑΚΥΚΛΩΣΗ ΑΔΡΑΝΩΝ ΒΟΡΕΙΟΥ ΕΛΛΑΔΟΣ -ΑΝΑΒΕ ΑΕ", πρώτο αδειοδοτημένο σύστημα, ΣΑΝΚΕ ΕΠΕ, ΣΕΔΠΕΚΑΤ ΑΕ, Ανακύκλωση Χαλκιδικής ΟΕ, Ανακύκλωση ΑΕΚΚ Κεντρικής Μακεδονίας ΕΚΚΑ ΑΕ, ΨΑΡΡΑΣ Εναλλακτική Διαχείριση ΑΕΜΚΕ και Ανακύκλωση Αδρανών Ν. Ελλάδας, ενώ υπάρχουν και περίπου 13 συστήματα που αναμένουν έγκριση και οριοθετούνται ενδεικτικά σε Κρήτη, Αττική, Βοιωτία, Εύβοια και Ευρυτανία.

Τα ανακυκλωμένα αδρανή της παρούσας εργασίας ελήφθησαν από τις εγκαταστάσεις της μονάδας 'Ανακύκλωση Αδρανών Μακεδονίας Α.Ε.', η οποία βρίσκεται στην περιοχή Γέφυρα, στη δυτική περιφέρεια του νομού Θεσσαλονίκης.



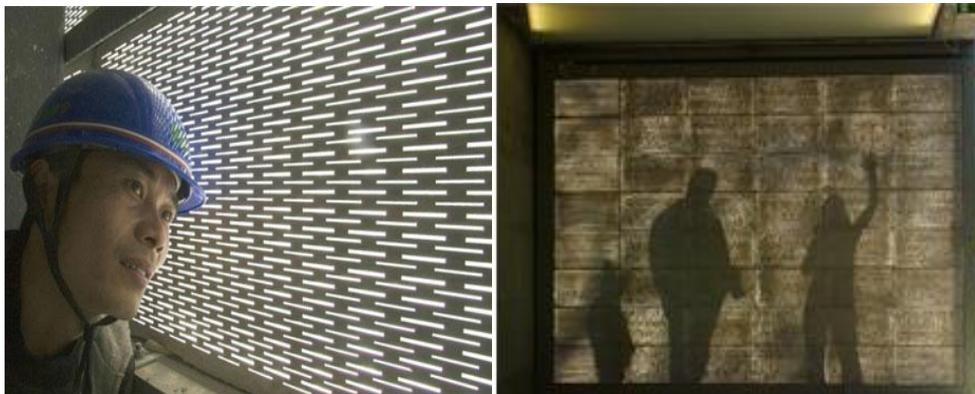
Εικόνα 2. Μονάδα ΑΝΑΚΥΚΛΩΣΗ ΑΔΡΑΝΩΝ ΜΑΚΕΔΟΝΙΑΣ ΑΕ

1.3 Φωτοδιαπερατό σκυρόδεμα (ιστορικά στοιχεία, ιδιότητες, εφαρμογές)

Το διαπερατό από το φως ή διάφανο σκυρόδεμα πρωτο-αναφέρθηκε σε μια Καναδική πατέντα του 1935, ενώ αποτελεί κύριο ζητούμενο Αρχιτεκτόνων και Μηχανικών των υλικών. Τη δεκαετία του '90 αναπτύχθηκαν τέτοιου είδους προϊόντα, με πρώτο παράδειγμα διάφανου σκυροδέματος αυτό του Ούγγρου αρχιτέκτονα ΑρονLosonczi, που εφεύρε το LiTraCon το 2001. Το LiTraCon πατενταρίστηκε στις ΗΠΑ το 2005 με αριθμό πατέντας US2005/0183372 Α1 και περιελάμβανε προσθήκη πλαστικών οπτικών ινών σε ποσοστά 4%κο. Πιο πρόσφατα, η Ιταλική εταιρία Italcementi Group δημιούργησε τη δική της «εκδοχή» διαπερατού από το φως σκυροδέματος, το οποίο συνδυάζει τις καλύτερες ιδιότητες στοιχείων από σκυρόδεμα

και διαφανών ανοιγμάτων. Το σκυρόδεμα αυτό ονομάστηκε iLight και παρουσιάστηκε το 2010 στη Σανγκάι μέσω εφαρμογής του για την κατασκευή στεγάστρου, του οποίου κάλυψε το 40% της επιφάνειας. Το διαφανές σκυρόδεμα παρουσιάστηκε επίσης στη Βόρεια Αμερική τον Οκτώβριο του 2011 στο Τορόντο σε ετήσια έκθεση για την «πράσινη» κατασκευή. Παρασκευάζεται ήδη σε χώρες, με κυριότερες την Αυστρία, τη Γερμανία και την Ουγγαρία ενώ το συγκεκριμένο σκυρόδεμα είναι διαθέσιμο στην κατασκευαστική βιομηχανία του Καναδά τα τελευταία χρόνια. Ωστόσο η χρήση του δεν είναι ευρεία λόγω της οικονομικής κρίσης αλλά και της άγνοιας που υπάρχει πάνω στο νέο αυτό υλικό, κάνοντας τον κατασκευαστικό κλάδο επιφυλακτικό απέναντί του.

Το διαπερατό από το φως (τεχνητό ή φυσικό) σκυρόδεμα (Translucent/ light-transmitting concrete) αποτελεί ένα είδος σκυροδέματος που έχει ως κύρια συστατικά παρασκευής του εκτός από τα συνηθισμένα υλικά (τσιμέντο, αδρανή, νερό, πρόσθετα και πρόσμικτα) και υλικά που επιτρέπουν τη διέλευση του φωτός, με κυριότερα τις πολυμερείς ρητίνες και τις οπτικές ίνες (D.W. Fowler, 1999).



Εικόνα 3. Διαπερατό από το φως σκυρόδεμα (με πολυμερή και οπτικές ίνες, αντίστοιχα)

Κάποια από τα βασικά πλεονεκτήματα του διαπερατού από το φως σκυροδέματος είναι:

- Η εξοικονόμηση ενέργειας, όταν τα φωτοπερατά σκυροδέματα χρησιμοποιούνται ως εξωτερικοί τοίχοι πλήρωσης. Η εξοικονόμηση αυτή είναι εφικτή λόγω χρήσης λιγότερης ηλεκτρικής ενέργειας κατά τη διάρκεια της ημέρας, δεδομένης της εισόδου του φωτός στον εσωτερικό χώρο του κτιρίου καθιστώντας έτσι την κατασκευή και περισσότερο φιλική προς το περιβάλλον και ενεργειακά συμφέρουσα.
- Η διέλευση του φωτός παραμένει αμετάβλητη με το χρόνο, ενώ είναι περισσότερο έντονα αντιληπτή κατά τη διάρκεια της νύχτας και μεταβάλλεται ανάλογα με την ποσότητα του «ειδικού υλικού».
- Η χρήση τέτοιου είδους σκυροδέματος κρίνεται κατάλληλη σε έργα όπου απαιτείται ασφάλεια.
- Αυτού του είδους το σκυρόδεμα αποτελεί ένα ευέλικτο υλικό καθώς μπορεί να εφαρμοσθεί σε διάφορα σχήματα, διαστάσεις στοιχείου, χρώματα ρητινών κ.α. (CA 353849, Bernard Long, 1935, Zhi Zhou et al, 2009, Gomez Kevin, 2005).

Το διαπερατό από το φως σκυρόδεμα αποτελεί ένα πρωτοπόρο και σύγχρονο σύνθετο υλικό, το οποίο με βάση την υπάρχουσα βιβλιογραφία εμφανίζει παρόμοια χαρακτηριστικά με το συμβατικό σκυρόδεμα (αντοχές, αντίσταση σε ρηγμάτωση, διάρκεια ζωής).

Μίγματα διαπερατού από το φως σκυροδέματος, έπειτα από κατάλληλη λείανση είναι δυνατόν να παρέχουν έργα τέχνης, τα οποία χρησιμοποιούνται σε διάφορες εφαρμογές με κυριότερες τις παρακάτω:

- Ευρεία εφαρμογή σε έργα Πολιτικού Μηχανικού όπου απαιτείται: υψηλότερη αντοχή, μεγαλύτερη ανθεκτικότητα σε χημικά διαλύματα, αντίσταση έναντι ρηγμάτωσης κ.α.

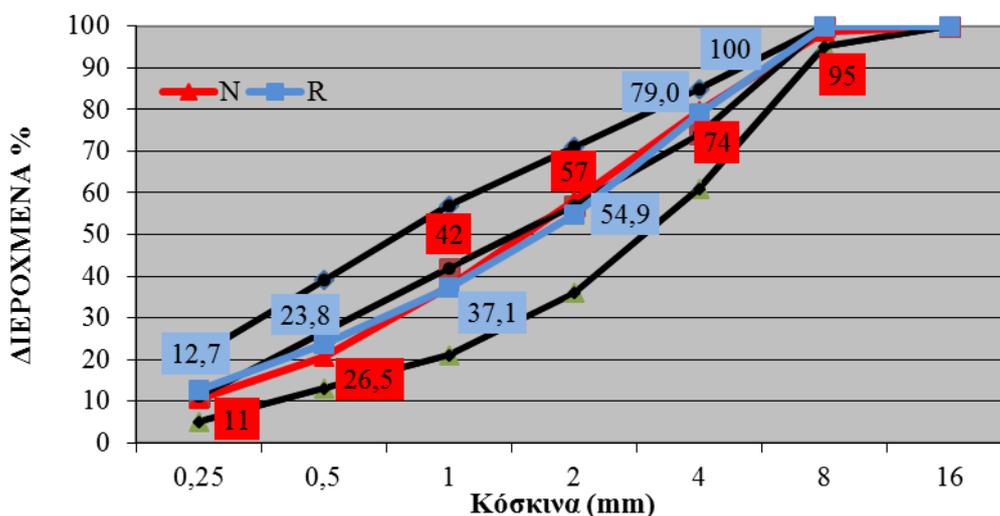
- Χρήση για επισκευή οδοστρωμάτων, οδικών δικτύων καθώς και σε ρωγμές σε παλιά κτίρια λόγω της καλής συνάφειας αυτού με παλιές επιφάνειες σκυροδέματος και γρηγορότερη πήξη.
- Χρήση σε καταστρώματα γεφυρών.
- Χρήση σε δάπεδα διαφόρων βιομηχανιών (π.χ. χημικών).
- Χρήση σε διάφορα δομικά στοιχεία: οροφή, τοίχους, διακοσμητικά, σκάλες και προβόλους, δάπεδα αλλά και σε μεγαλύτερους όγκους κτιρίων όπως πανεπιστήμια, γκαλερί, δημόσια κτίρια.

Με βάση τα παραπάνω, στα πλαίσια της παρούσας εργασίας, εξετάζεται η συμπεριφορά ενός φωτοπερατού σκυροδέματος τόσο με συμβατικά όσο και με ανακυκλωμένα αδρανή. Ενσωματώθηκαν πλαστικές οπτικές ίνες, σε κυβικά δοκίμια με τη μορφή πλεγμάτων, τα οποία ελέγχθηκαν στη συνέχεια εργαστηριακά. Εξετάσθηκε η θλιπτική αντοχή τόσο με άμεσες όσο και με έμμεσες μεθόδους, η αντοχή σε υψηλές θερμοκρασίες καθώς και η ενανθράκωση. Παράλληλα δίνονται σχέσεις συσχέτισης αντοχής με τις έμμεσες μεθόδους (βαθμονόμηση των εμμέσων).

2. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ-ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΑΚΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ-ΑΞΙΟΛΟΓΗΣΗ

2.1 Συνθέσεις

Σε όλα τα μίγματα χρησιμοποιήθηκε τσιμέντο τύπου II/B-M (P-W-L) 42,5N- (EN197-1) της Lafarge και αδρανή με $D_{max}=8$ mm. Παρασκευάστηκαν 2 σειρές μιγμάτων, η πρώτη με συμβατικά αδρανή (κωδικός σύνθεσης N) και η δεύτερη με συμβατική άμμο και ανακυκλωμένα χονδρόκοκκα ανακυκλωμένα αδρανή (κωδικός σύνθεσης R). Η κοκκομετρική διαβάθμιση των μιγμάτων δίνεται στο Διάγραμμα 1 ενώ οι φυσικές ιδιότητες των αδρανών δίνονται στον πίνακα 1.



Διάγραμμα 1. Κοκκομετρική διαβάθμιση αδρανών των μιγμάτων και όρια κατά ΚΤΣ-97

Πίνακας 1. Φυσικές ιδιότητες αδρανών υλικών

Υλικό	Πυκνότητα (gr/cm ³)	Υγρασία (%)
Φυσική άμμος	2,65	4,5
Θραυστή άμμος	2,65	2,0
Ανακυκλωμένη άμμος	2,45	5,8
Ανακυκλωμένο ρύζι	2,51	2,9

Οι οπτικές πλαστικές ίνες, διαμέτρου 0,75mm, τοποθετήθηκαν σε ποσοστά 0.79 και 1.04% κο του μίγματος, σε κάνναβο γραμμών-στηλών 20 και 23 (γραμμές και στήλες). Το μίγμα σχεδιασμού ήταν κατηγορίας C20/25 με $f_a=31\text{MPa}$ και οι αναλογίες μείξης δίνονται στον Πίνακα 2.

Πίνακας 2. Αναλογίες μείξης των σκυροδεμάτων (kg/m³)

Υλικά	N	R
Τσιμέντο	400	400
Νερό	244	244
Λόγος w/c	0,61	0,61
Φυσική άμμος	765,61	382,81
Θραυστή άμμος	765,61	382,81
Ανακυκλωμένη άμμος	-	382,81
Ανακυκλωμένο ρύζι	-	382,81
Ρευστοποιητής Glenium 21 / Viscocrete Ultra 600	1-2% κβ τσιμέντου	1-2% κβ τσιμέντου

Τα δοκίμια σκυροδέματος διαστάσεων 150x150x150mm συντηρήθηκαν σε θάλαμο (υγρασία >95% και θερμοκρασία 20±2°C) σύμφωνα με το EN12390-2 μέχρι τις 28 ημέρες και μετά αφέθηκαν σε περιβάλλον εργαστηρίου.



Εικόνα 4. Μήτρες, εντύπιση και συντήρηση σκυροδέματος

2.2 Εργαστηριακά αποτελέσματα

2.2.1 Θλιπτική αντοχή/ έμμεσες μέθοδοι (κρουσίμετρο/ ηχώμετρο) στους 20°C

Στους πίνακες 3,4 και 5 δίνονται τα πειραματικά αποτελέσματα της θλιπτικής αντοχής, καθώς και της αναπήδησης R του κρουσιμέτρου και της ταχύτητας των υπερήχων για τις δύο σειρές των μισμάτων (N-R) και για τα διάφορα ποσοστά οπτικών ινών, σε όλες τις ηλικίες ελέγχου (7, 28 και 150 ημέρες), αντίστοιχα. Η τιμή της θλιπτικής αντοχής για κάθε ηλικία προκύπτει ως μέσος όρος 3 δοκιμίων, η τιμή R (κατά ASTM C805/EN 12504-2:2012) της κρουσιμέτρησης υπολογίστηκε ως μέση τιμή 30 μετρήσεων (10 μετρήσεις/δοκίμιο), οι οποίες

ελήφθησαν με φορά προς τα κάτω, ενώ η ταχύτητα υπερήχων (κατά ASTM C597/EN 12504-4:2004) αποτελεί τη μέση τιμή 6 μετρήσεων (2 μετρήσεων /δοκίμιο).

Πίνακας 3. Θλιπτική αντοχή σε MPa συνθέσεων σειράς N- με συμβατικά αδρανή- και σειράς R- με συνδυασμό συμβατικών και ανακυκλωμένων αδρανών- σε σχέση με τα διάφορα ποσοστά οπτικών ινών και για τις διάφορες ηλικίες ελέγχου

ΗΜΕΡΕΣ	N	N0.79	N1.04		R	R0.79	R1.04
7	25,6	27,9	28,1		15,0	15,5	15,7
28	35,1	37,6	38,2		21,4	21,8	22,0
150	54,6	58,5	56,8		34,9	38,2	41,8

Σε σχέση με το συμβατικό σκυρόδεμα, τα ανακυκλωμένα μίγματα παρουσίασαν μειωμένες κατά 41-26% αντοχές, ανεξαρτήτως ποσοστού ινών. Αναλυτικά η μείωση αυτή είναι από 41 έως 44% στις 7 ημέρες, από 39-42% στις 28 ημέρες και από 26 έως 36% στις 150 ημέρες, Η διαφορά δηλ μειώνεται με το χρόνο. Το υψηλό πορώδες της παλιάς προσκολλημένης στα ανακυκλωμένα αδρανή τσιμεντόπαστας και οι αδύναμες διεπιφάνειες των ανακυκλωμένων αδρανών είναι υπεύθυνες για την πτώση της αντοχής. Παρόλα αυτά στις 28 ημέρες τα μίγματα R αναπτύσσουν αντοχή της τάξης των 22MPa. Σε σχέση με την προσθήκη ινών, οι ίνες φαίνονται να ενισχύουν την θλιπτική αντοχή τόσο των συμβατικών όσο και των ανακυκλωμένων μιγμάτων. Η αύξηση στα μίγματα της σειράς N κυμαίνεται από 4 έως 10% και από 2 έως 20% στα μίγματα της σειράς R.

Πίνακας 4. Τιμές κρουσιμέτρησης συνθέσεων σειράς N- με συμβατικά αδρανή- και σειράς R- με συνδυασμό συμβατικών και ανακυκλωμένων αδρανών- σε σχέση με τα διάφορα ποσοστά οπτικών ινών και για τις διάφορες ηλικίες ελέγχου

ΗΜΕΡΕΣ	N	N0.79	N1.04		R	R0.79	R1.04
7	16,1	18,1	17,1		12,6	11,7	12,2
28	18,5	21,1	20,3		14,0	14,6	14,3
150	21,3	25,2	25,1		16,2	18,3	17,9

Τα αποτελέσματα που ελήφθησαν τόσο από το κρουσίμετρο όσο και από το ηχώμετρο, συμφωνούν με τα αποτελέσματα από τη θραύση των δοκιμίων. Όπως φαίνεται τα μίγματα της σειράς R εμφανίζουν μειωμένη επιφανειακή σκληρότητα συγκριτικά με τα μίγματα της σειράς N για το σύνολο των ημερομηνιών ελέγχου. Παράλληλα, η προσθήκη των ινών φαίνεται να ενισχύει τόσο τα μίγματα της σειράς N όσο και τα αντίστοιχα της σειράς R, συγκριτικά με τα αντίστοιχα μητρικά- χωρίς ίνες-.

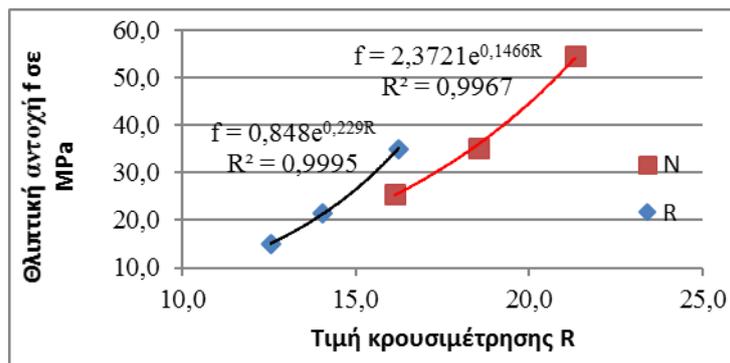
Πίνακας 5. Τιμές ταχυτήτων υπερήχων σε km/sec συνθέσεων σειράς N- με συμβατικά αδρανή- και σειράς R- με συνδυασμό συμβατικών και ανακυκλωμένων αδρανών- σε σχέση με τα διάφορα ποσοστά οπτικών ινών και για τις διάφορες ηλικίες ελέγχου.

ΗΜΕΡΕΣ	N	N0.79	N1.04		R	R0.79	R1.04
7	3,77	3,90	3,93		3,32	3,58	3,31
28	3,97	4,02	4,11		3,54	3,70	3,55
150	4,28	4,24	4,36		3,80	3,91	3,97

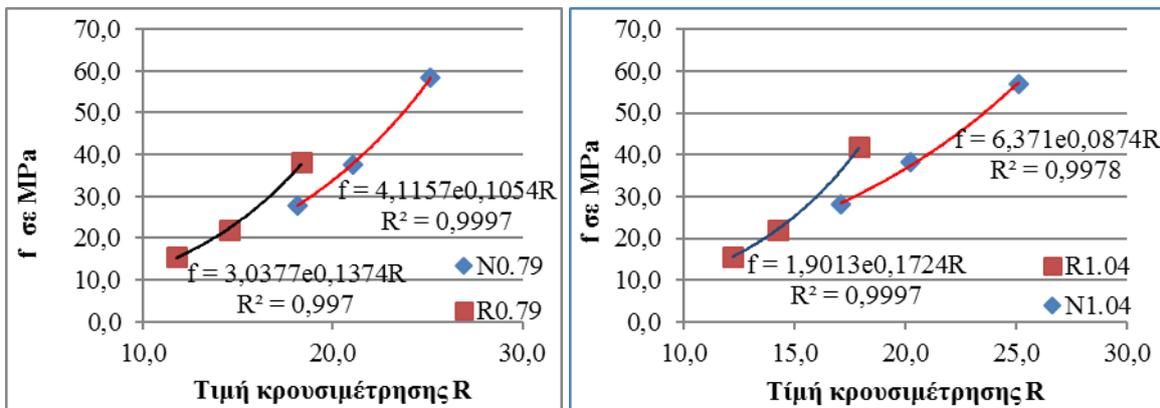
Παρόμοια είναι η εικόνα και στην περίπτωση των ταχυτήτων υπερήχων. Παρατηρείται μικρότερη ταχύτητα υπερήχων στις συνθέσεις με ανακυκλωμένα αδρανή, γεγονός που οδηγεί στο συμπέρασμα των περισσότερων κενών στα εν λόγω μίγματα. Παράλληλα, η προσθήκη των ινών φαίνεται να λειτουργεί ως περίσφιξη, μειώνοντας τα κενά και αυξάνοντας έτσι την ταχύτητα των υπερήχων.

2.2.2 Βαθμονόμηση εμμέσων

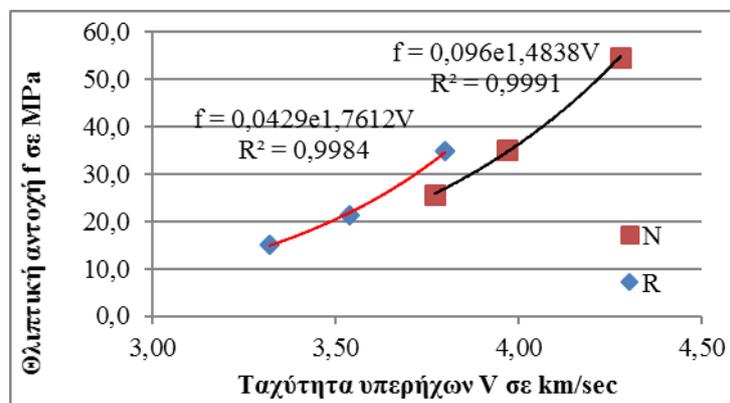
Με γραμμική παλινδρόμηση των ζευγών τιμών αντοχής f και έμμεσων μεθόδων R και V δημιουργήθηκαν σχέσεις βαθμονόμησης των εμμέσων, της συσχέτισης δηλ της αντοχής και με το κρουσίμετρο (Διαγράμματα 2 και 3) και με το ηχώμετρο (Διαγράμματα 4 και 5).



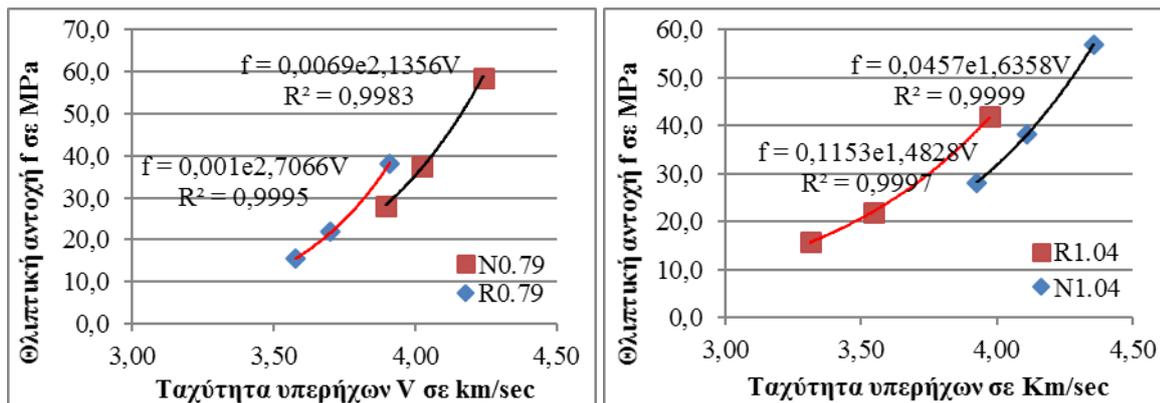
Διάγραμμα 2. Σχέσεις συσχέτισης f-R των συνθέσεων N-R



Διάγραμμα 3. Σχέσεις συσχέτισης f-R των συνθέσεων N0.79-R0.79 και N1.04-R1.04, δηλαδή με ποσοστό ινών 0,79 και 1,04%, αντίστοιχα



Διάγραμμα 4. Σχέσεις συσχέτισης f-V των συνθέσεων N-R



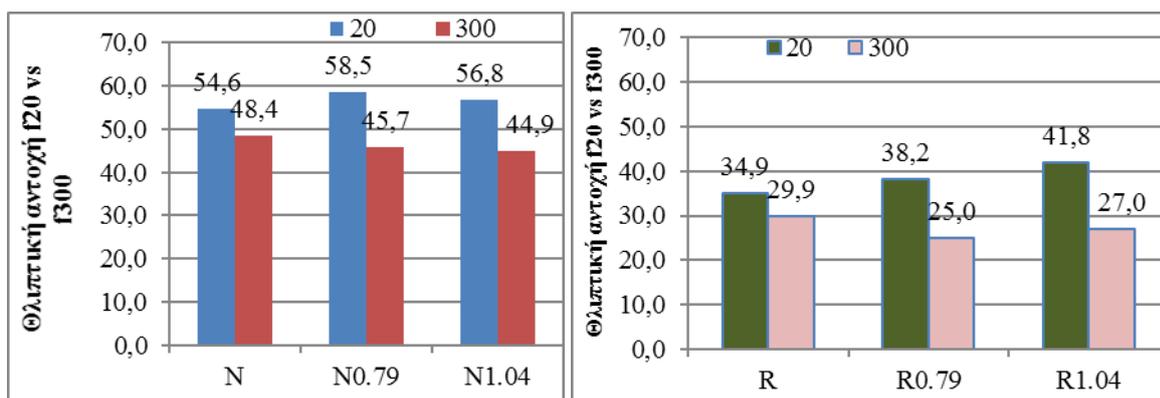
Διάγραμμα 5. Διαγράμματα συσχέτισης f-V των συνθέσεων N0.79-R0.79 και N1.04-R1.04, δηλαδή με ποσοστό ινών 0,79 και 1,04%, αντίστοιχα

Όπως παρατηρείται οι σχέσεις f-R και f-V έχουν εκθετική μορφή ενώ ο συντελεστής συσχέτισης R^2 κυμαίνεται μεταξύ 0,9967 και 0,9999.

2.3 Αντοχή/έμμεσες μέθοδοι και βαθμονόμηση των εμμέσων στους 300°C

2.3.1 Θλιπτική αντοχή/ έμμεσες μέθοδοι (κρουσίμετρο/ ηχώμετρο) στους 300°C

Η πύρωση σε υψηλές θερμοκρασίες πραγματοποιήθηκε στις 150 ημέρες. Τα δοκίμια παρέμειναν στη μέγιστη θερμοκρασία των 300°C για 2 ώρες. Στη συνέχεια έκλεισε ο θερμοστάτης και τα δοκίμια παρέμειναν στο θάλαμο για σχεδόν 20-24 ώρες προκειμένου να κατέβει η θερμοκρασία σε τιμές κοντά στην θερμοκρασία περιβάλλοντος. Μετά την απομάκρυνσή τους από τον κλίβανο, τα δοκίμια κρουσιμετρήθηκαν, ηχομετρήθηκαν και υποβλήθηκαν σε μονοαξονική θλίψη. Τα αποτελέσματα της θλιπτικής αντοχής μετά την πύρωση, δίνονται στο Διάγραμμα 6.

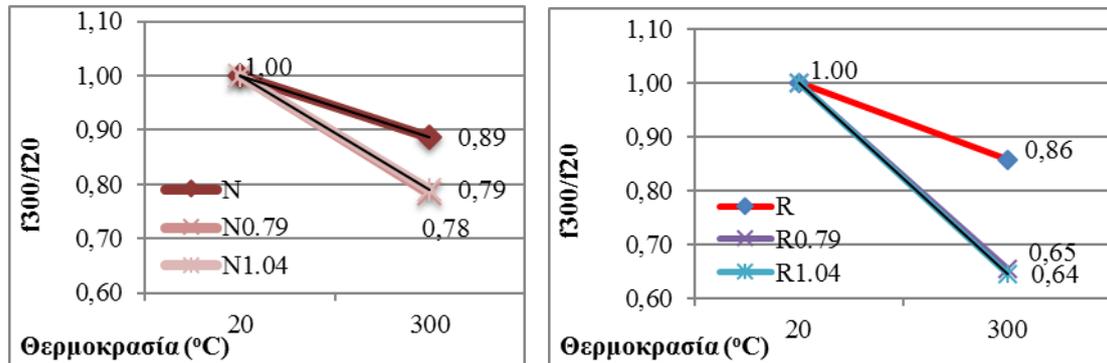


Διάγραμμα 6. Ιστόγραμμα θλιπτικής αντοχής f της σειράς N- με συμβατικά αδρανή-και R- με συνδυασμό συμβατικών και ανακυκλωμένων αδρανών- και για τις θερμοκρασίες 20 και 300°C, αντίστοιχα για τα διάφορα ποσοστά ινών

Με βάση τα πειραματικά αποτελέσματα, η αντοχή των συμβατικών μιγμάτων κυμάνθηκε από 44,9 έως 48,4 MPa, ενώ η η-αντίστοιχη των ανακυκλωμένων μιγμάτων από 25 έως 29,9 MPa.

Η εναπομένουσα θλιπτική αντοχή μετά τη θέρμανση στους 300°C εκφράζεται ως ο λόγος f_{300}/f_{20} , όπου με f_{300} συμβολίζεται η αντοχή μετά τη θέρμανση στους 300°C και f_{20} η αντοχή

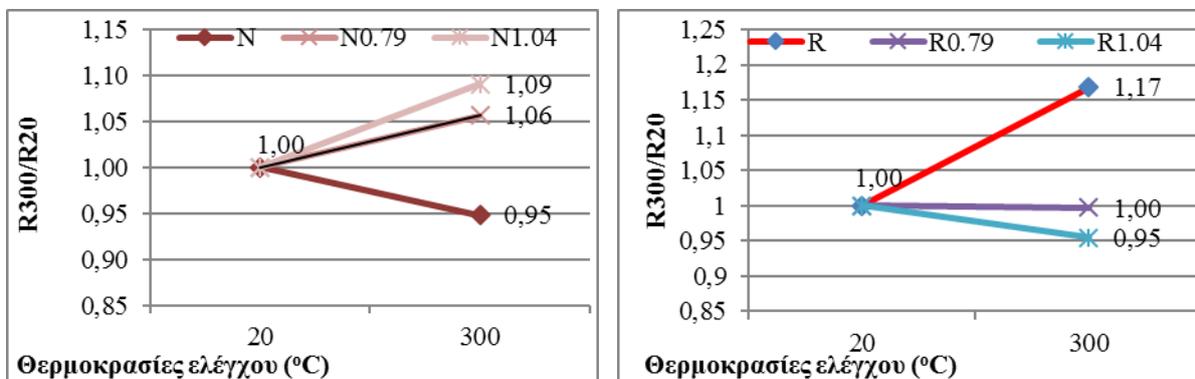
του σκυροδέματος στους 20°C και δίνεται στο διάγραμμα 7. Αντίστοιχα, στα διαγράμματα 8 και 9 δίνονται οι εναπομένουσες ενδείξεις του κρουσιμέτρου και του ηχομέτρου.



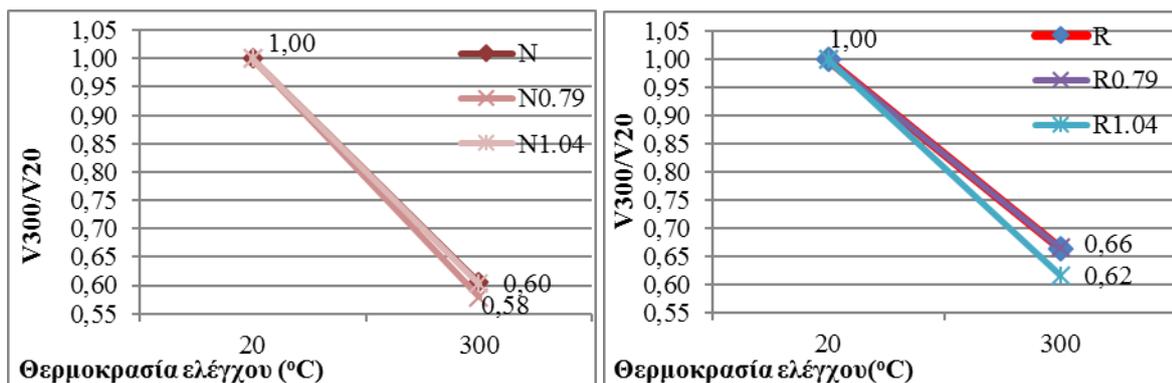
Διάγραμμα 7. Εναπομένουσα θλιπτική αντοχή f (f_{300}/f_{20}) της σειράς N και R σε σχέση με τη θερμοκρασία για τα διάφορα ποσοστά ινών

Παρατηρείται ότι τα σκυροδέματα χωρίς ίνες παρουσίασαν μικρότερες απώλειες αντοχών ανεξαρτήτως του είδους των αδρανών. Η προσθήκη των ινών αύξησε τις απώλειες των αντοχών των συμβατικών σκυροδεμάτων κατά 10% περίπου και των ανακυκλωμένων μιγμάτων κατά 22% περίπου, ανεξαρτήτως του ποσοστού τους. Στη θερμοκρασία των 300 °C, οι ίνες έχουν λειώσει κατά το μεγαλύτερο μέρος τους, οπότε παύουν να λειτουργούν ευεργετικά, επιπλέον δε τα σκυροδέματα χάνουν την φωτοπερατότητά τους.

Σε σχέση με το είδος των αδρανών, τα ανακυκλωμένα σκυροδέματα παρουσίασαν ελαφρώς μεγαλύτερες απώλειες, 14% όταν δεν έχουν ίνες και 36% όταν έχουν, ενώ οι απώλειες των συμβατικών σκυροδεμάτων ήταν 11% και 21% αντίστοιχα.



Διάγραμμα 8. Εναπομένουσα τιμή κρουσιμέτρησης R (R_{300}/R_{20}) της σειράς N και R σε σχέση με τη θερμοκρασία για τα διάφορα ποσοστά ινών

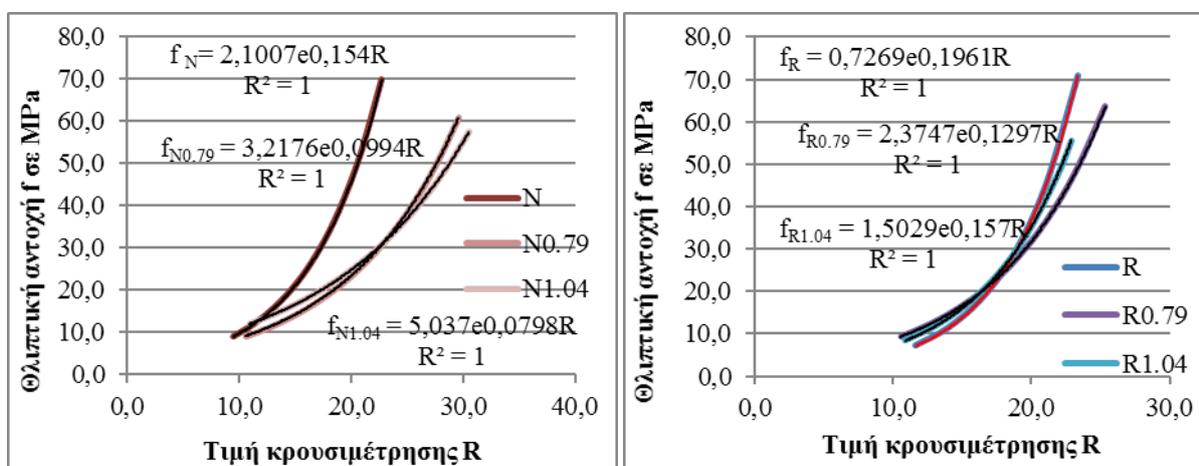


Διάγραμμα 9. Εναπομένουσα τιμή ταχύτητας υπερήχων (V_{300}/V_{20}) της σειράς N και R σε σχέση με τη θερμοκρασία για τα διάφορα ποσοστά ινών

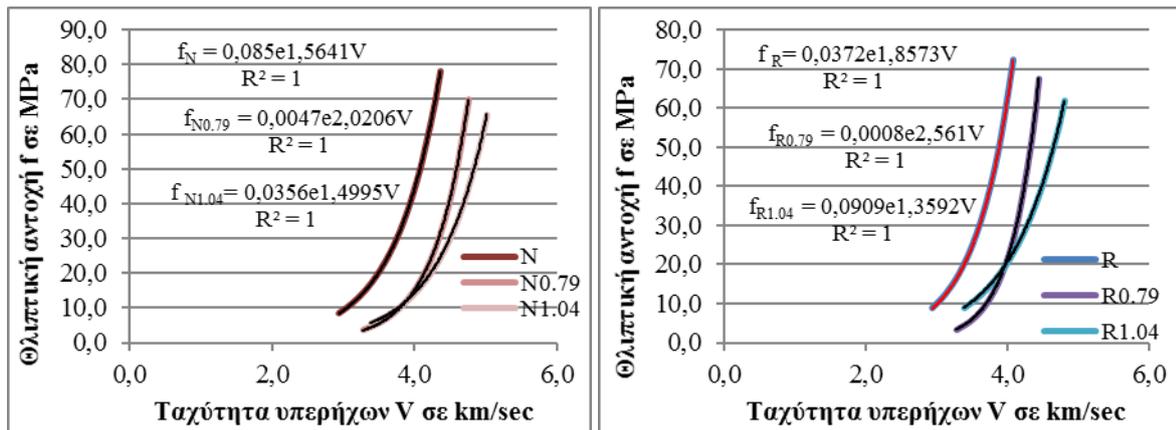
Τα αποτελέσματα των έμμεσων δεν συμβαδίζουν με τα αποτελέσματα της θλιπτικής αντοχής. Η πύρωση στους 300 βαθμούς αύξησε τη σκληρότητα των επιφανειών κάποιων μιγμάτων, και μείωσε πολύ τις ενδείξεις του ηχομέτρου λόγω των εσωτερικών μικρορηγματώσεων και των κενών που άφησαν οι λιωμένες ίνες.

2.3.2 Βαθμονόμηση των έμμεσων στους 300 °C

Με γραμμική παλινδρόμηση των αποτελεσμάτων της θλιπτικής αντοχής και των έμμεσων στους 300°C δίνονται οι καμπύλες βαθμονόμησης των έμμεσων (Διαγράμματα 10, 11) στη θερμοκρασία αυτή.



Διάγραμμα 10. Σχέσεις συσχέτισης f-R των συνθέσεων N-R, N0.79-R0.79 και N1.04-R1.04 σε υψηλές θερμοκρασίες



Διάγραμμα 11. Σχέσεις συσχέτισης f-V των συνθέσεων N-R, N0.79-R0.79 και N1.04-R1.04 υψηλής θερμοκρασίας

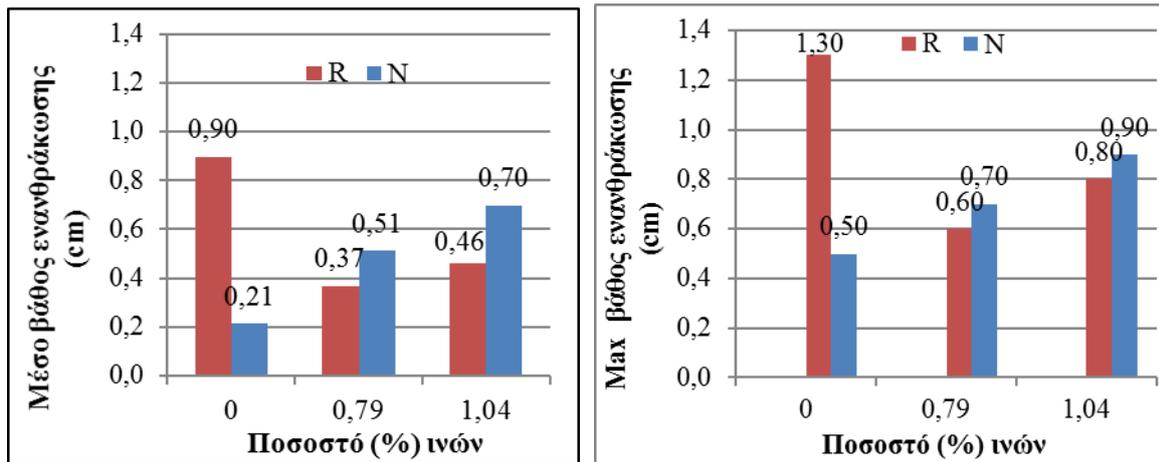
Όπως παρατηρείται οι σχέσεις συσχέτισης αντοχής-έμμεσων μεθόδων ελέγχου στους 300°C έχουν εκθετική μορφή ενώ ο συντελεστής συσχέτισης R^2 για όλες ισούται με 1.

2.4 Ενανθράκωση

Ο έλεγχος σε ενανθράκωση πραγματοποιήθηκε σε ειδικό θάλαμο τεχνητής επιταχυνόμενης ενανθράκωσης (1,1% κο περιεκτικότητα σε CO_2 , θερμοκρασία 20°C, και υγρασία 55%). Τα δοκίμια τοποθετήθηκαν στις 28 ημέρες στον ειδικό θάλαμο για διάστημα περίπου 5 μηνών. Αφού απομακρύνθηκαν από το θάλαμο, τα μισά από αυτά έσπασαν στη μέση και η θραυσμένη επιφάνεια, η οποία προηγουμένως καθαρίστηκε σχολαστικά για απομάκρυνση τυχόν σκόνης και προσμίξεων, ψεκάστηκε με διάλυμα δείκτη φαινολοφθαλεΐνης. Τα υπόλοιπα θραύστηκαν για τον προσδιορισμό της θλιπτικής αντοχής.



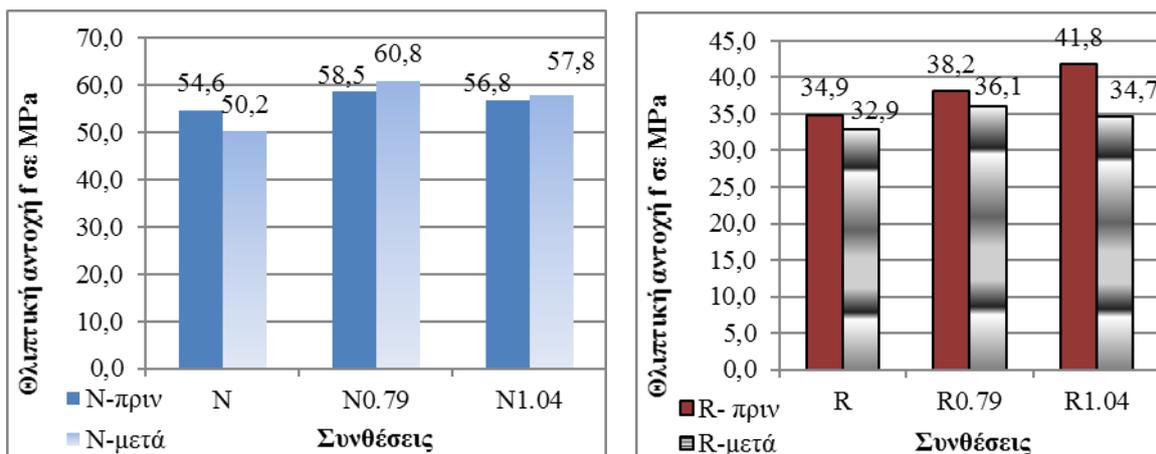
Εικόνα 6. Ενανθρακωμένα και μη δοκίμια σκυροδέματος (σύνθεση N1.04 και σύνθεση R0.79, αντίστοιχα)



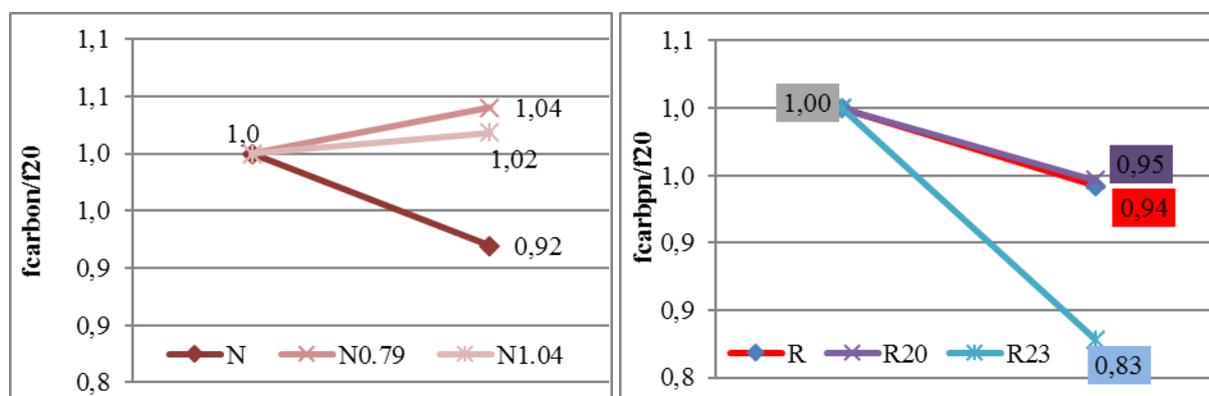
Διάγραμμα 12. Ιστόγραμμα μέσου και max βάθους ενανθράκωσης σειράς συνθέσεων N-με συμβατικά αδρανή- και R- με συνδυασμό συμβατικών και ανακυκλωμένων αδρανών- και για διάφορα ποσοστά ινών

Στο διάγραμμα 12 δίνεται το μέσο βάθος ενανθράκωσης (που δηλώνει την ποιότητα του υλικού και την επίδραση του περιβάλλοντος) αλλά και το μέγιστο βάθος ενανθράκωσης, που είναι σημαντικό από άποψη ανθεκτικότητας του οπλισμού σε περίπτωση που ένας σημαντικός αριθμός τέτοιων κορυφών ξεπεράσει την επικάλυψη. Από τα σχήματα αυτά παρατηρείται ότι όταν δεν υπάρχουν ίνες, όπως είναι φυσικό, τα συμβατικά σκυροδέματα παρουσιάζουν μικρότερα βάθη ενανθράκωσης. Το μέσο βάθος ενανθράκωσης τετραπλασιάζεται όταν τα αδρανή είναι ανακυκλωμένα, ενώ το μέγιστο βάθος διπλασιάζεται. Στο ίδιο έχουν καταλήξει κι άλλοι ερευνητές (McNeil K and Kang TH-K., 2013; Rao A, et al, (2007); Cui Z et al, (2006). Αυτό κυρίως οφείλεται στις ασυνέχειες των ανακυκλωμένων αδρανών λόγω του τρόπου θραύσης τους και στο αυξημένο πορώδες της παλιάς προσκολλημένης τσιμεντόπαστας. Παρατηρείται όμως, ότι όταν προστεθούν πλαστικές οπτικές ίνες, το βάθος ενανθράκωσης (μέσο και max) στα ανακυκλωμένα μίγματα μειώνεται και φτάνει να είναι 30% περίπου μικρότερο του συμβατικού. Εν τούτοις αύξηση του ποσοστού των ινών επιφέρει μικρή αύξηση στο βάθος ενανθράκωσης. Αυτή η θετική δράση των ινών στα ανακυκλωμένα μίγματα θα πρέπει να διερευνηθεί περισσότερο.

Στα διαγράμματα 13 φαίνεται η θλιπτική αντοχή των μιγμάτων πριν και μετά την ενανθράκωση, ενώ στο διάγραμμα 14 δίνεται η εναπομένουσα σχετική αντοχή λόγω της ενανθράκωσης.



Διάγραμμα 13. Ιστόγραμμα θλιπτικής αντοχής f της σειράς N- με συμβατικά αδρανή-και R- με συνδυασμό συμβατικών και ανακυκλωμένων αδρανών-πριν και μετά τη δοκιμή ενανθράκωσης, αντίστοιχα για τα διάφορα ποσοστά ινών



Διάγραμμα 14. Εναπομένουσα θλιπτική αντοχή f (f_{carbon}/f_{20}) της σειράς N και R πριν και μετά τη δοκιμή ενανθράκωσης, αντίστοιχα για τα διάφορα ποσοστά ινών.

Η θλιπτική αντοχή των μιγμάτων χωρίς ίνες μειώνεται λόγω της ενανθράκωσης κατά 8% στο συμβατικό σκυρόδεμα και κατά 17% στο ανακυκλωμένο χωρίς ίνες μίγμα (R). Η προσθήκη ινών, όμως, έχει μια πολύ θετική δράση αφού αυξάνει τις αντοχές κατά 2-4% στα συμβατικά μίγματα και μειώνει τις απώλειες στο 5% στα ανακυκλωμένα μίγματα. Η χρήση οπτικών ινών δηλ. και μειώνει το βάθος ενανθράκωσης και μειώνει τις απώλειες στα ανακυκλωμένα μίγματα.

3. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Συγκεντρωτικά τα αποτελέσματα της έρευνας δίνονται παρακάτω:

Αντοχή στους 20°C

Σε σχέση με το συμβατικό σκυρόδεμα, τα ανακυκλωμένα μίγματα παρουσίασαν μειωμένες κατά 26-41% αντοχές, ανεξαρτήτως ποσοστού ινών, οι απώλειες αυτές όμως μειώνονται με το χρόνο. Η προσθήκη ινών ενισχύει τη θλιπτική αντοχή από 4-10% στα μίγματα της σειράς N και από 2-20% στα μίγματα της σειράς R. Τα αποτελέσματα αυτά συμφωνούν με τα αποτελέσματα των έμμεσων μεθόδων.

Αντοχή στους 300°C

Τα ανακυκλωμένα μίγματα, λόγω της πύρωσης, παρουσίασαν μεγαλύτερες του συμβατικού απώλειες αντοχής κατά 3% όταν δεν έχουν ίνες και κατά 15% όταν έχουν. Η προσθήκη ινών αυξάνει τις απώλειες της θλιπτικής αντοχής κατά 10% στα συμβατικά σκυροδέματα και κατά 22% στα ανακυκλωμένα μίγματα. Τα αποτελέσματα των εμμέσων βρίσκονται σε αναντιστοιχία.

Ενανθράκωση

Όταν δεν υπάρχουν ίνες, τα ανακυκλωμένα μίγματα παρουσιάζουν τετραπλάσιο μέσο βάθος και διπλάσιο μέγιστο βάθος ενανθράκωσης σε σχέση με τα συμβατικά ενώ η αντοχή τους μειώνεται κατά 17%. Η αντίστοιχη μείωση στο συμβατικό σκυρόδεμα είναι 8%. Η προσθήκη ινών μειώνει στο ήμισυ το βάθος ενανθράκωσης στα ανακυκλωμένα μίγματα και μειώνει τις απώλειες αντοχής στο 5% μόνο. Αντίθετα στο συμβατικό σκυρόδεμα, η προσθήκη ινών διπλασιάζει ή τριπλασιάζει το βάθος ενανθράκωσης ενώ δεν επηρεάζει ιδιαίτερα τις θλιπτικές αντοχές.

Καμπύλες βαθμονόμησης εμμέσων

Δίνονται καμπύλες f-R και f-V τόσο στους 20 όσο και στους 300°C, για όλα τα μίγματα, με πολύ υψηλούς συντελεστές συσχέτισης που αγγίζουν και τη μονάδα (1).

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Θερμές ευχαριστίες στους διπλωματούχους Πολιτικούς Μηχανικούς ΔΠΘ, Άγγελο Γαϊτάνη, Νίκο Γκολέμη, Κωνσταντίνα Φωτοπούλου και Ιωάννα Σιούτη για την άποψη συνεργασία κατά τη διάρκεια της ερευνητικής εργασίας καθώς και στην κα Ισαακίδου Ευαγγελία, για τη συμβολή της κατά τη διάρκεια εκπόνησης της παρούσας ερευνητικής προσπάθειας, ειδικά στο θέμα ελέγχων ανθεκτικότητας των εξεταζόμενων μιγμάτων.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- Αλεξανδρής Α., (2010). *Οπτοηλεκτρονική, Θεωρία- Εφαρμογές- Πειράματα*, 2^η έκδοση, Εκδόσεις Τζιόλα, σελ.243-279, ISBN 978-960-418-234-3
<http://www.pemptousia.gr/2012/06/faki-pou-mporoun-na-kampilosoun-ke-t/>
http://sinisblogspot.blogspot.gr/2012/04/blog-post_784.html
<http://kishaniperera.com/2012/04/translucent-concrete/>
<http://makezine.com/2010/03/29/how-to-make-a-piece-of-translucent/>
<http://realselfdevelopment.com/blog/?p=6660>
<http://www.mobilier-beton.net/en/beton-translucide-licrete-2>
<http://www.mobilier-beton.net/en/translucent-concrete-pxl>
CA 353849, Bernard Long, "*Light transmitting concrete structure*", published 1935-10-29
D.W. Fowler, (1999). "Polymers in concrete: a vision for the 21st century", *Cement & Concrete Composites* 21 p.449-52.
Zhi Zhou, Ge Ou, Ying Hang, Genda Chen, Jinping Ou, Research and Development of Plastic Optical Fiber Based Smart Transparent Concrete, Smart Sensor Phenomena, Technology, Networks, and Systems 2009, edited by Norbert G. Meyendorf, Kara J. Peters, Wolfgang Ecke, Proc. of SPIE Vol. 7293, 72930F · © 2009 SPIE · CCC code: 0277-786X/09/\$18 · doi: 10.1117/12.816638
Gomez Kevin, "*LiTraCon shows concrete in new light*", Construction Contractor (Australia), Aug.2005
LiTraCon, web Apr2011, <http://www.litracon.hu/>
<http://anakyklosi-am.gr> (Ανακύκλωση Αδρανών Μακεδονίας)

Μαυρίδου Σ., (2014), Φωτοδιαπερατό σκυρόδεμα με οπτικές ίνες, Μεταπτυχιακή Διατριβή, Τμήμα Πολιτικών Μηχανικών, ΔΠΘ

EN 933-1, Tests for geometrical properties of aggregates – determination of particle size distribution – sieving method; 1997.

EN 12390-2, Testing hardened concrete: Making and curing specimens for strength tests, 2009

EN 12390-3, Testing hardened concrete: Compressive strength of test specimens, 2009

EN 12504-2, Testing concrete in structures/Non-destructive testing: Determination of rebound number, 2012

EN 12504-4, Testing concrete: Determination of ultrasonic pulse velocity, 2004

prEN 14629. Products and system for the protection and repair of concrete structures – test methods – determinations of carbonation depth in hardened concrete by phenolphthalein method; 2003.

McNeil K, Kang TH-K. (2013). Recycled concrete aggregates: a review. *Int J Concr Struct Mater*;7(1):pp.61–9.

Rao A, Jha KN, Misra S. (2007). Use of aggregates from recycled construction and demolition waste in concrete. *Resour Conserv Recycle*;50:pp.71–81.

Cui ZL, Yang LH, Ohaga Y. (2006). Durability test investigation on the recycled aggregate concrete. *Sci Tech Eng*;6(21):pp.3516–9.

Αξιοποίηση σκωρίας χάλυβα στην προσρόφηση βαρέων μετάλλων

Α. Μουτσάτσου, Σ. Τσίμας, Ο.Κ. Καρακάση, Η. Μασαβέτας, Ε. Κατσικά, Χ.-Α. Δρόσου, Α. Παπαδόπουλος, Ε. Τσίμας, Ε. Λάππα

Εργαστήριο Ανόργανης & Αναλυτικής Χημείας, Σχολή Χημ. Μηχανικών, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο

Λέξεις κλειδιά: σκωρία χάλυβα, βαρέα μέταλλα, προσρόφηση

ΠΕΡΙΛΗΨΗ: Στη διερεύνηση του πεδίου αξιοποίησης της σκωρίας χάλυβα αποσκοπεί η παρούσα μελέτη με την εξέταση της δυνατότητας προσρόφησης βαρέων μετάλλων σε αυτήν. Μελετήθηκαν δείγματα σκωρίας κάδου διαφορετικής σύστασης, προερχόμενα από Θεσσαλονίκη και Μαγνησία, ενώ εξετάστηκαν κλάσματα διαφορετικής κοκκομετρίας από κάθε δείγμα. Η προσρόφηση βαρέων μετάλλων, και συγκεκριμένα Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn, μελετήθηκε τόσο σε ασυνεχείς όσο και σε συνεχείς συνθήκες ροής, σε διαφορετική συγκέντρωση αρχικού διαλύματος, αναλογία σκωρίας/ διαλύματος, χρόνο ανάδευσης, pH, καθώς και διαφορετική ροή αντίστοιχα. Τα δείγματα Μαγνησίας επιτυγχάνουν 70-100% προσρόφηση όλων των μετάλλων, πλην του Cr, του οποίου η προσρόφηση φθάνει έως και 36%, ενώ η προσροφητική ικανότητα των δειγμάτων Θεσσαλονίκης ποικίλλει από πολύ χαμηλή έως και αρκετά υψηλή. Η εκπλυσιμότητα των προσροφηθέντων μετάλλων δεν υπερβαίνει το 2%, γεγονός το οποίο ενθαρρύνει μία τέτοια εφαρμογή της σκωρίας.

Η παρούσα εργασία αφορά στο ερευνητικό έργο με τίτλο: "Αξιοποίηση των σκωριών βιομηχανίας χάλυβα: Παραγωγή προστιθέμενης αξίας προϊόντων που βασίζονται στις σκωρίες, για εφαρμογές στην κατασκευή και στην δέσμευση τοξικών συστατικών, προς όφελος του περιβάλλοντος (SLAG-PROD)" που υλοποιήθηκε στο πλαίσιο της Πράξης "ΣΥΝΕΡΓΑΣΙΑ 2011" και συγχρηματοδοτήθηκε από την Ευρωπαϊκή Ένωση (Ευρωπαϊκό Ταμείο Περιφερειακής Ανάπτυξης) και από Εθνικούς Πόρους μέσω του ΕΠΑΝ II και των ΠΕΠ των 5 Περιφερειών μεταβατικής στήριξης του ΕΣΠΑ 2007 - 2013.

Utilization of steel slag in adsorption of heavy metals

A. Moutsatsou, S. Tsimas, O.K. Karakasi, E. Masavetas, E. Katsika, Ch.-A. Drosou, A. Papadopoulos, E. Tsimas, E. Lappa

Laboratory of Inorganic and Analytical Chemistry, School of Chemical Engineering, National Technical University of Athens

Keywords: steel slag, heavy metals, adsorption

ABSTRACT: The goal of the present study is to find out new application fields for steel slag, by investigating the heavy metal adsorption on it. Samples of electric furnace slag differing in composition, coming from Thessaloniki and Magnesia, have been used, whereas fractions of each sample differing in particle size have been examined. The adsorption of heavy metals, and in particular Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn, has been investigated both in batch and fixed bed conditions, in different initial solution concentration, slag/solution ratio, stirring time, pH, as well as different flow rate, respectively. Adsorption of all metals on Magnesia samples rises up to 70-100%, except Cr, whose adsorption rises up to 36%, whereas adsorption capacity of Thessaloniki samples varies from very low to considerably high. The leaching of metals retained on slag does not exceed 2%, encouraging such an application of slag.

1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Μία από τις σημαντικότερες βιομηχανίες παγκοσμίως, χαρακτηριστική της ανάπτυξης κάθε χώρας, αποτελεί η βιομηχανία χάλυβα. Σύμφωνα με τα πλέον πρόσφατα στατιστικά δεδομένα, το 2013 η παραγωγή χάλυβα παγκοσμίως ανήλθε σε περίπου 1.650Mt (WORLDSTEEL, 2015), ενώ στην Ευρώπη το 2014 περίπου σε 169Mt και στην Ελλάδα περίπου σε 1Mt, έχοντας υποδιπλασιαστεί την τελευταία 5-ετία λόγω των δυσχερών οικονομικών συνθηκών (EUROFER, 2015). Κύριο παραπροϊόν της βιομηχανίας χάλυβα είναι η σκωρία, η παγκόσμια παραγωγή της οποίας ανήλθε το 2013 περίπου σε 170-250Mt (USGS, 2015), ενώ στην Ευρώπη το 2012 ανήλθε η παραγωγή σκωρίας υψικαμίνου σε 23Mt και σε 21Mt η παραγωγή σκωρίας χάλυβα (EUROSLAG, 2015). Στην Ελλάδα η ετήσια παραγωγή της, πριν την οικονομική κρίση, εκτιμάτο σε 0,3-0,4Mt (Κουμπούρη κ.ά., 2012).

Στην Ευρώπη περίπου 43% της σκωρίας χάλυβα απορροφάται στην κατασκευή οδών, 5% στην παραγωγή τσιμέντου, 3% στην υδραυλική μηχανική, 3% ως λίπασμα, 11% σε εσωτερική ανακύκλωση, 19% σε εσωτερική αποθήκευση και 13% καταλήγει σε διάθεση, ενώ 60% της σκωρίας υψικαμίνου οδηγείται στην παραγωγή τσιμέντου και 24% στην κατασκευή οδών (EUROSLAG, 2015). Παρά ταύτα, το επιστημονικό ενδιαφέρον επικεντρώνεται στην εξεύρεση νέων μεθόδων αξιοποίησής της, όπως η σύνθεση προϊόντων υψηλής προστιθέμενης αξίας. Στο πλαίσιο αυτό εντάσσεται και η παρούσα μελέτη, αποσκοπώντας στην εφαρμογή της σκωρίας χάλυβα ως προσροφητικού μέσου βαρέων μετάλλων.

Για την απορρύπανση λυμάτων από βαρέα και τοξικά μέταλλα, μεταξύ των άλλων μεθόδων έχει μελετηθεί και η προσρόφηση. Λόγω όμως του υψηλού κόστους και της δυσκολίας αναγέννησης του συνήθως εφαρμοζομένου ενεργού C, έχουν γίνει προσπάθειες αντικατάστασής του από άλλα φθηνότερα υλικά, και δη βιομηχανικά και αγροτικά παραπροϊόντα. Ως εναλλακτικά προσροφητικά μέσα έχουν μελετηθεί τόσο ανόργανα στερεά απόβλητα, όπως ιπτάμενη τέφρα, σκωρία, κονία υψικαμίνου, σκωρία χάλυβα, ερυθρά ιλύς, όσο και οργανικά, όπως βιόμαζα, υπολείμματα φυτών, απορρίμματα επεξεργασίας θαλασσινών, λιγνίνη χαρτόμαζας, λιπάσματα, κ.ά. (Kurniawan κ.ά., 2006· Zhou & Haynes, 2010· Ahmaruzzaman, 2011).

Αναφορικά με τα βαρέα μέταλλα και τη χρήση των σκωριών ως προσροφητικά μέσα, υπάρχει πλήθος ερευνητικών αναφορών καθόσον αυτές διαφέρουν σε χημική και ορυκτολογική σύνθεση ανάλογα με τη διεργασία παραγωγής του βασικού προϊόντος. Έχει μελετηθεί η προσρόφηση Zn και Cd σε σκωρία υψικαμίνου (Gupta κ.ά., 1997), Cu και Ni σε ενεργοποιημένη σκωρία υψικαμίνου (Gupta, 1998), Ni σε σκωρία μεταλλάκτη (Ortiz κ.ά., 2001), Cu και Pb σε σκωρία σιδήρου και χάλυβα (Feng κ.ά., 2004), Pb σε σκωρία υψικαμίνου (Bhatnagar κ.ά., 2006), Cr, Mn, Cu, Zn, As, Cd, Pb σε σκωρία μεταλλάκτη (Oh κ.ά., 2007), Cu, Ni, Zn, Pb, Cr(III) σε σκωρία υψικαμίνου υπό ασυνεχείς συνθήκες (Nehrenheim & Gustafsson, 2008), Cu σε σκωρία χάλυβα (Kim κ.ά., 2008), Cu, Cd, Pb, Zn σε σκωρία βασικής καμίνου οξυγόνου (Xue κ.ά., 2009), Cu, Cr(III), Mn, Ni, Pb, Zn σε στήλη σκωρίας υψικαμίνου (Renman κ.ά., 2009), Pb και Zn σε σκωρία υψικαμίνου (Mishra & Patel, 2009), Pb σε σκωρία χάλυβα (Liu κ.ά., 2010), Cd, Cu, Pb, Zn, Cr(III) σε διαφόρους τύπους σκωρίας (Zhou & Haynes, 2011).

Η παρούσα εργασία επικεντρώθηκε στη μελέτη της δυνατότητας αξιοποίησης σκωρίας κάδου, από χαλβουργία, ως προσροφητικού μέσου βαρέων μετάλλων, και συγκεκριμένα Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn. Η δυνατότητα προσρόφησης μελετήθηκε τόσο υπό ασυνεχείς συνθήκες από διαλύματα μεμονωμένων μετάλλων, όσο και υπό συνθήκες συνεχούς ροής από πολυμεταλλικό διάλυμα, με στόχο την καλύτερη προσομοίωση απορρύπανσης πραγματικών λυμάτων. Μελετήθηκε, επίσης, η δυνατότητα συγκράτησης των προσροφηθέντων μετάλλων στη σκωρία με την εφαρμογή δοκιμών εκπλυσιμότητας.

2 ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ

2.1 Δείγματα σκωρίας

Μελετήθηκαν δύο δείγματα σκωρίας κάδου, προερχόμενα από βιομηχανίες χάλυβα στην Θεσσαλονίκη (Θ) και την Μαγνησία (Μ). Το κάθε δείγμα χωρίστηκε σε δύο κλάσματα διαφορετικής κοκκομετρίας, χονδρόκοκκο (Χ) και λεπτόκοκκο (Λ). Για το δείγμα Θεσσαλονίκης το χονδρόκοκκο κλάσμα έχει υπόλειμμα 83,1% +1,0mm και το λεπτόκοκκο 67,2% -1,0mm, ενώ για το δείγμα Μαγνησίας το χονδρόκοκκο κλάσμα έχει υπόλειμμα 97,3% +0,315mm και το λεπτόκοκκο 99,9% -0,315mm. Στους Πίνακες 1, 2 και 3 καταγράφονται αντίστοιχα η χημική σύσταση (XRF, X-Lab 2000 EDAX), η ορυκτολογική σύσταση (XRD, Siemens D-500) και τα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά των δειγμάτων.

Πίνακας 1. Χημική σύσταση δειγμάτων σκωρίας κάδου

Στοιχείο (% w/w)	ΘΧ	ΘΛ	ΜΧ	ΜΛ
CaO	30,95	30,38	50,48	54,14
CaO _f	0,07	0,07	4,13	3,82
SiO ₂	9,09	9,55	16,30	17,15
MgO	1,33	1,37	4,06	4,20
Al ₂ O ₃	6,36	6,23	3,26	3,24
Fe ₂ O ₃	30,56	30,57	3,28	4,06
SO ₃	-	-	1,52	2,54
Na ₂ O	0,10	0,12	0,08	0,08
Cl	-	-	0,06	0,06
P ₂ O ₅	0,32	0,31	0,03	0,02
TiO ₂	0,36	0,38	0,23	0,23
K ₂ O	0,007	0,01	0,01	0,01
MnO	4,49	4,53	-	-
Ba	0,10	0,11	-	-
L.o.I. (ASTM D7348)	16,77	16,87	19,23	12,01

Πίνακας 2. Ορυκτολογική σύσταση δειγμάτων σκωρίας κάδου

Ορυκτολογική φάση	ΘΧ	ΘΛ	ΜΧ	ΜΛ
SiO ₂ (quartz)	+	+	+	+
SiO ₂ (tridymite)	-	-	+	+
SiO ₂ (stishovite)	-	-	+	+
Mn ₂ O ₃ (bixbyite)	+	+	+	+
MnO (manganosite)	-	-	+	+
Mg(OH) ₂ (brucite)	-	-	+	+
MgSO ₄ ·3H ₂ O	-	-	+	+
Ni ₂ O ₃ H	+	+	-	-
Fe ₂ O ₃ (hematite)	+	+	+	+
Fe _y O _z	+	+	+	+
Fe _x O _y H _z	+	+	-	-
Fe ₃ C (cementite)	-	-	+	+
Ca(OH) ₂	+	+	+	+
CaCO ₃	-	-	+	+
CaSO ₄ ·2H ₂ O (gypsum)	-	-	+	+
CaSO ₃ ·5H ₂ O (hannebachite)	-	-	+	+
Ca _w Al _x Si _y O _z	+	+	-	-
Ca _w Si _x O _y ·zH ₂ O	-	-	+	+
Ca _x Fe _y O _z	+	+	+	+
Al _x Fe _y O _z	+	+	+	+

Πίνακας 3. Φυσικοχημικά χαρακτηριστικά δειγμάτων σκωρίας κάδου

Παράμετρος	ΘΧ	ΘΛ	ΜΧ	ΜΛ
ειδικό βάρος (g/cm ³)	2,634	2,887	2,416	2,164
pH (ISO 6588)	10,5	10,4	11,2	11,3
CEC (meq/g)	0,594	0,586	0,546	0,544

2.2 Προσρόφιση βαρέων μετάλλων

Μελετήθηκε η προσρόφιση των μεταλλοκατιόντων Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn, στα δείγματα σκωρίας κάδου τόσο υπό ασυνεχείς συνθήκες, όσο και υπό συνθήκες συνεχούς ροής.

Τα πειράματα υπό ασυνεχείς συνθήκες περιελάμβαναν την προσθήκη σκωρίας σε 50mL διάλυματος μετάλλου, την ανάδευση του συστήματος, την απομάκρυνση της σκωρίας με διήθηση και τον προσδιορισμό της συγκέντρωσης του εναπομείναντος μετάλλου στο διήθημα με Φασματοφωτομετρία Ατομικής Απορρόφησης (AAS, VARIAN AA240FS). Υπολογίστηκε η % προσρόφιση μετάλλου στην σκωρία, καθώς και η προσροφητική ικανότητα της σκωρίας σε mg μετάλλου/g σκωρίας. Ως παράμετροι μελετήθηκαν το pH του διαλύματος μετάλλου, ο χρόνος ανάδευσης, η αναλογία σκωρίας/διαλύματος και η συγκέντρωση του μετάλλου στο διάλυμα.

Για τον σχεδιασμό των πειραμάτων και τη στατιστική επεξεργασία των πειραματικών δεδομένων εφαρμόστηκε και η μέθοδος Taguchi, ενώ οι τιμές των παραμέτρων επελέγησαν αφ' ενός με βάση τα βιβλιογραφικά δεδομένα, αφ' ετέρου βάσει πειραμάτων. Έτσι, οι επιλεγείσες τιμές pH ποικίλλουν ανάλογα με το μεταλλοκατιόν (Zhou & Haynes, 2010), ούτως ώστε να μη παρατηρείται καταβύθιση ενώσεων του εκάστοτε μετάλλου.

Για μεν τον Cu, εφαρμόστηκαν όλοι οι δυνατοί συνδυασμοί των παραμέτρων. Για δε τα υπόλοιπα μέταλλα, εφαρμόστηκε η μέθοδος Taguchi. Βάσει του αριθμού των μεταβλητών (4) και των διαφορετικών τιμών αυτών (3) επελέγη ο κατάλληλος πίνακας Taguchi L9, ο οποίος υπέδειξε τον συνδυασμό αυτών για την εκτέλεση των πειραμάτων, τα οποία και καταγράφονται στον Πίνακα 4. Έτσι, διεξήχθησαν μόνο 9 πειράματα, έναντι του συνόλου των συνδυασμών των παραμέτρων, που θα οδηγούσαν σε $4^3=64$ πειράματα.

Πίνακας 4. Μελετηθέντες συνδυασμοί παραμέτρων στα πειράματα υπό ασυνεχείς συνθήκες, βάσει της μεθόδου Taguchi

α/α	pH						χρόνος ανάδευσης (min)	σκωρία/διάλυμα (g:mL)	συγκέντρωση διαλύματος (mg/L)
	Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn			
1							20	1:100	10
2	3,0	3,5	3,0	3,0	3,0	< 3,0	60	1:200	100
3							120	1:500	300
4							20	1:200	300
5	4,0	4,5	4,5	4,5	3,5	3,5	60	1:500	10
6							120	1:100	100
7							20	1:500	100
8	4,5	5,5	5,5	5,5	4,5	4,5	60	1:100	300
9							120	1:200	10

Τα πειράματα υπό συνθήκες συνεχούς ροής πραγματοποιήθηκαν εντός στήλης, βασιζόμενα στις αρχές του προτύπου EN 14405. Συγκεκριμένα, χρησιμοποιήθηκε πλαστική στήλη μήκους 30cm και διαμέτρου 5cm, η οποία πληρώθηκε με το δείγμα σε 5 διαδοχικά στάδια, μετά από εφαρμογή κατάλληλης πάκτωσης ανάλογα με τη σύσταση και την κοκκομετρία του δείγματος, ώστε να ελαχιστοποιηθεί η πιθανότητα στερεοποίησης αυτού. Στα δύο άκρα της στήλης παρεμβλήθηκε στρώμα υαλοσφαιριδίων πάχους περίπου 2cm, καθώς και κατάλληλο φίλ-

τρο. Εφαρμόστηκε, με τη βοήθεια περισταλτικής αντλίας, καθοδική ροή πολυμεταλλικού διαλύματος Cd, Cu, Ni, Pb, Zn, και παρελήφθη ικανός αριθμός εκλουσμάτων, στα οποία προσδιορίστηκε η συγκέντρωση των εναπομεινάντων μετάλλων με AAS. Υπολογίστηκε η % προσρόφηση των μετάλλων εντός της στήλης. Η συγκέντρωση του πολυμεταλλικού διαλύματος ως προς κάθε μέταλλο καθορίστηκε για κάθε δείγμα με βάση τις βέλτιστες συνθήκες προσρόφησης, όπως αυτές προέκυψαν από τη μέθοδο Taguchi (βλ. Πίνακα 5).

Τέλος, στα πειράματα τόσο υπό ασυνεχείς συνθήκες, όσο και υπό συνθήκες συνεχούς ροής, μετά το πέρας της διαδικασίας προσρόφησης συλλέχθηκαν τα δείγματα σκωρίας, ξηράθηκαν στους 80°C επί 24h και υποβλήθηκαν τόσο σε ανάλυση XRD, όσο και σε δοκιμή εκπλυσιμότητας κατά EN 12457-2. Στόχος ήταν, αφ' ενός η εξαγωγή συμπερασμάτων για τους μηχανισμούς προσρόφησης των μετάλλων στη σκωρία, ελέγχοντας τυχόν μεταβολές της ορυκτολογικής σύστασης αυτής μετά την προσρόφηση, αφ' ετέρου η εκτίμηση της δυνατότητας συγκράτησης των προσροφηθέντων μετάλλων σε αυτήν.

3 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

3.1 Προσρόφηση υπό ασυνεχείς συνθήκες

Η μέθοδος Taguchi, με την χρήση ANOVA, δίδει στοιχεία για την ποιοτική και ποσοτική επίδραση κάθε παραμέτρου στην τελικώς μετρούμενη ιδιότητα, εν προκειμένω την προσρόφηση. Εκτιμά συγκεκριμένα τις βέλτιστες συνθήκες, στις οποίες επιτυγχάνεται η μέγιστη προσρόφηση, οι οποίες και καταγράφονται στον Πίνακα 5, μαζί με την επιτυγχανόμενη προσροφητική ικανότητα της σκωρίας σε mg μετάλλου/g σκωρίας.

Πίνακας 5. Προσρόφηση βαρέων μετάλλων στα μελετηθέντα δείγματα σκωρίας, υπό τις βέλτιστες ασυνεχείς συνθήκες, όπως προκύπτουν από τη μέθοδο Taguchi

μέταλλο	δείγμα	pH	χρόνος (min)	σκωρία/δμ. (g:mL)	συγκέντρωση (mg/L)	προσρόφηση	
						(%)	(mg/g)
Cd	ΘΧ	4,5	20	1:100	10	35,0	0,3
	ΘΛ	4,0	120	1:100	10	97,0	0,9
	ΜΧ	4,0	60	1:100	100	99,9	9,2
	ΜΛ	4,5	20	1:100	10	99,7	0,9
Cr	ΘΧ	5,5	60	1:200	300	31,8	18,3
	ΘΛ	5,5	60	1:200	300	49,5	28,2
	ΜΧ	5,5	20	1:100	300	28,3	8,3
	ΜΛ	5,5	20	1:100	300	30,0	8,8
Cu	ΘΧ	4,5	20	1:200	10	99,6	1,9
	ΘΛ	4,5	60	1:100	10	100,0	1,0
	ΜΧ	3,0	60	1:500	300	99,3	147,5
	ΜΛ	5,5	60	1:500	300	86,2	126,6
Ni	ΘΧ	4,5	120	1:200	10	75,1	1,5
	ΘΛ	4,5	120	1:100	10	93,6	0,9
	ΜΧ	5,5	20	1:500	10	98,7	4,1
	ΜΛ	3,0	20	1:500	300	62,7	92,1
Pb	ΘΧ	3,0	120	1:100	10	95,7	0,8
	ΘΛ	4,5	60	1:100	10	95,2	0,9
	ΜΧ	3,0	120	1:200	100	99,1	19,3
	ΜΛ	4,5	60	1:500	300	99,6	111,2
Zn	ΘΧ	3,5	120	1:100	10	78,5	0,8
	ΘΛ	3,5	120	1:100	10	78,0	0,8
	ΜΧ	4,5	60	1:100	100	98,8	9,8
	ΜΛ	4,5	60	1:100	100	99,5	9,9

Τα δείγματα Μαγνησίας εμφανίζουν πολύ υψηλά ποσοστά προσρόφησης των μελετηθέντων βαρέων μετάλλων, πλην του Cr, τα οποία εγγίζουν στις περισσότερες περιπτώσεις την πλήρη προσρόφηση. Αντιθέτως, στα δείγματα Θεσσαλονίκης μόνο ο Cu προσροφάται σχεδόν πλήρως, ακολουθεί ο Pb προσροφούμενος κατά 95%, ο Zn κατά 78%, ενώ η προσρόφηση Cd και Ni στα χονδρόκοκκα δείγματα αυτής είναι χαμηλότερη. Η προσρόφηση Cr στα δείγματα τόσο Μαγνησίας όσο και Θεσσαλονίκης είναι αισθητά χαμηλότερη σε σχέση με όλα τα άλλα μελετηθέντα βαρέα μέταλλα, κυμαινόμενη ως επί το πλείστον περί το 30%.

Όσον αφορά στην προσροφητική ικανότητα των δειγμάτων σκωρίας, για όλα τα μέταλλα, πλην του Cr, υψηλότερη προσροφητική ικανότητα εμφανίζουν τα δείγματα Μαγνησίας. Οι παρατηρούμενες διαφορές μεταξύ χονδροκόκκου και λεπτοκόκκου κλάσματος του αυτού δείγματος ποικίλλουν από μικρές έως αξιοσημείωτες.

Όσον αφορά στην επίδραση των διαφόρων παραμέτρων στην προσρόφηση, παρατηρείται ότι τα δείγματα Θεσσαλονίκης απαιτούν συνήθως περισσότερο χρόνο, ώστε να δράσουν αποτελεσματικά. Επίσης, τα δείγματα Θεσσαλονίκης απαιτούν συνήθως υψηλότερη αναλογία σκωρίας/διαλύματος, ενώ τα δείγματα Μαγνησίας δρουν αποτελεσματικά και σε αραιότερα συστήματα. Τα δείγματα Θεσσαλονίκης είναι αποτελεσματικά σε χαμηλές συγκεντρώσεις μετάλλων, πλην του Cr, ενώ τα δείγματα Μαγνησίας εμφανίζουν υψηλά ποσοστά προσρόφησης και σε υψηλές συγκεντρώσεις μετάλλων. Τέλος, για τη βέλτιστη τιμή pH παρατηρούνται διακυμάνσεις τόσο μεταξύ των κλασμάτων διαφορετικής κοκκομετρίας του ίδιου δείγματος, όσο και μεταξύ των δειγμάτων.

Η μέθοδος Taguchi εκτιμά, επίσης, την % επίδραση των παραμέτρων που μελετήθηκαν στην προσρόφηση βαρέων μετάλλων στα δείγματα σκωρίας, όπως καταγράφεται στον Πίνακα 6.

Πίνακας 6. Επίδραση (%) παραμέτρων στην προσρόφηση βαρέων μετάλλων στη σκωρία, βάσει της μεθόδου Taguchi

μέταλλο	δείγμα	% επίδραση			
		pH	χρόνος (min)	σκωρία/δμ. (g:mL)	συγκέντρωση (mg/L)
Cd	ΘΧ	47,13	7,11	45,29	0,47
	ΘΛ	25,79	24,26	23,79	26,15
	ΜΧ	0,36	0,73	0,44	98,48
	ΜΛ	3,77	5,04	12,63	78,56
Cr	ΘΧ	3,59	33,85	61,20	1,55
	ΘΛ	1,60	21,68	60,07	16,66
	ΜΧ	1,45	15,42	7,42	75,71
	ΜΛ	2,45	4,39	11,86	81,30
Cu	ΘΧ	21,56	20,14	19,86	38,44
	ΘΛ	21,37	39,19	18,39	21,06
	ΜΧ	5,83	4,50	6,12	83,55
	ΜΛ	4,06	17,18	36,13	42,63
Ni	ΘΧ	18,62	29,08	12,13	40,17
	ΘΛ	33,89	41,04	20,37	4,70
	ΜΧ	0,41	15,17	13,01	71,40
	ΜΛ	5,33	7,30	10,85	76,53
Pb	ΘΧ	21,22	39,28	19,53	19,97
	ΘΛ	24,21	24,30	27,28	24,21
	ΜΧ	14,80	2,55	60,77	21,88
	ΜΛ	15,81	14,20	13,97	56,02
Zn	ΘΧ	18,18	15,45	13,21	53,16
	ΘΛ	23,48	18,31	13,75	44,45
	ΜΧ	18,25	8,26	14,02	59,47
	ΜΛ	11,48	9,14	15,33	64,05

Όπως παρατηρείται, για μεν τα δείγματα Μαγνησίας ως καθοριστικότερη παράμετρος προκύπτει ως επί το πλείστον η συγκέντρωση του μετάλλου στο διάλυμα, για δε τα δείγματα Θεσσαλονίκης ως επί το πλείστον προκύπτει μία ισοκατανομή της επίδρασης των διαφόρων παραμέτρων.

Η ανάλυση XRD των δειγμάτων σκωρίας μετά την προσρόφηση των βαρέων μετάλλων έδειξε μείωση φάσεων Ca-Al-Si-Fe, αύξηση του CaCO_3 , και σχηματισμό αναλόγως του προσροφούμενου μετάλλου φάσεων, όπως $6\text{CuO}\cdot\text{Cu}_2\text{O}$ και ZnO , ενώ στην περίπτωση των υπολοίπων μετάλλων δεν παρατηρήθηκε αξιοσημείωτος σχηματισμός φάσεων αυτών.

Οι δοκιμές εκπλυσιμότητας των δειγμάτων σκωρίας μετά την προσρόφηση των βαρέων μετάλλων έδειξαν ότι ελάχιστο ποσοστό αυτών εκλούεται, το οποίο δεν υπερβαίνει το 2%.

3.2 Προσρόφηση υπό συνθήκες συνεχούς ροής

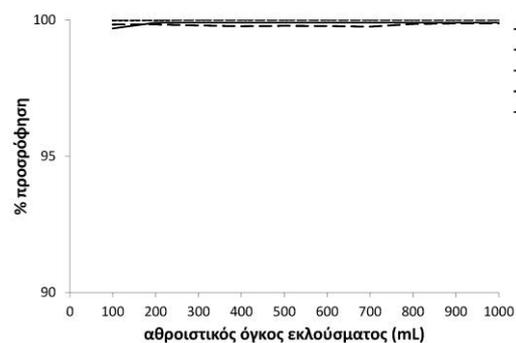
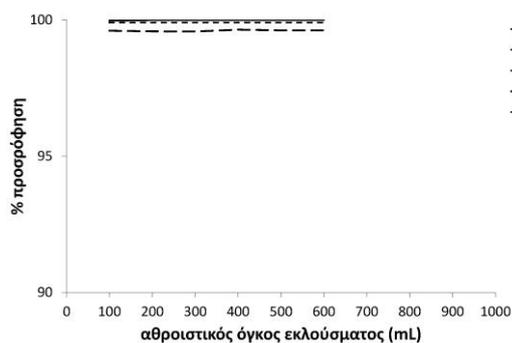
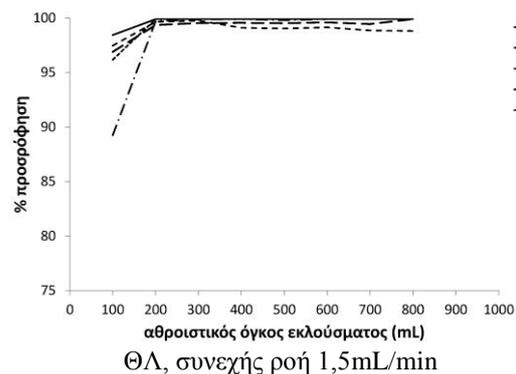
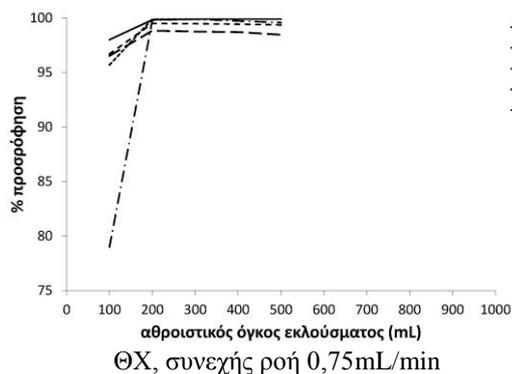
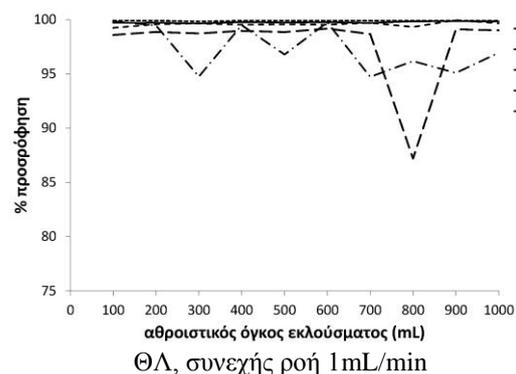
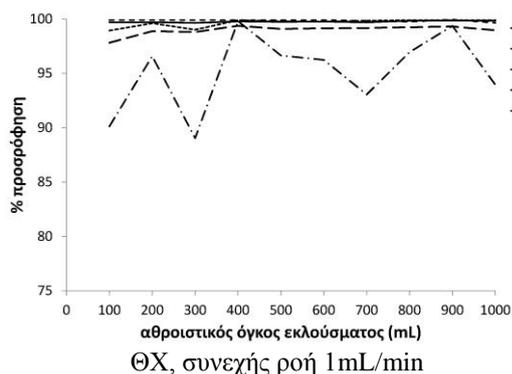
Στο Διάγραμμα 1 παρουσιάζεται η % προσρόφηση βαρέων μετάλλων από πολυμεταλλικό διάλυμα στα μελετηθέντα δείγματα σκωρίας, υπό συνθήκες συνεχούς ροής, σε διαφορετικούς ρυθμούς ροής του διαλύματος.

Σε όλα τα δείγματα παρατηρείται προσρόφηση υψηλότερη του 85% έως και 100%. Στα δείγματα Μαγνησίας παρατηρείται πλήρης προσρόφηση ήδη από το πρώτο έκλουσμα, γεγονός το οποίο συνάδει και με τα πειράματα υπό ασυνεχείς συνθήκες. Στα δείγματα Θεσσαλονίκης παρατηρείται πλήρης προσρόφηση όλων των μετάλλων από το δεύτερο έκλουσμα, εκτός του Zn και του Ni, των οποίων η προσρόφηση παρουσιάζει αυξομειώσεις. Πάντως, σε σχέση με την προσρόφηση υπό ασυνεχείς συνθήκες σε όλες τις περιπτώσεις τα δείγματα Θεσσαλονίκης παρουσιάζουν πολύ υψηλότερη προσρόφηση όλων των μετάλλων, γεγονός το οποίο θα μπορούσε να αποδοθεί στον περισσότερο χρόνο επαφής του δείγματος με το διάλυμα και στην περισσότερη ποσότητα δείγματος.

Η εφαρμογή διαφορετικού ρυθμού ροής στα δείγματα Θεσσαλονίκης είχε ακόμη καλύτερα αποτελέσματα. Η μείωση του ρυθμού ροής στο χονδρόκοκκο δείγμα είχε ως αποτέλεσμα την πλήρη προσρόφηση όλων των μετάλλων ήδη από το πρώτο έκλουσμα, γεγονός το οποίο θα μπορούσε να αποδοθεί στον περισσότερο χρόνο επαφής δείγματος-διαλύματος. Επίσης, η αύξηση του ρυθμού ροής στο λεπτόκοκκο δείγμα, σε συνδυασμό με τον υψηλότερο βαθμό πάκτωσης σε αυτό το δείγμα, είχε ως αποτέλεσμα την πλήρη προσρόφηση όλων των μετάλλων, γεγονός το οποίο θα μπορούσε να αποδοθεί στην καλύτερη επαφή δείγματος και διαλύματος, λόγω πάκτωσης.

Η ανάλυση XRD των δειγμάτων σκωρίας μετά την προσρόφηση των βαρέων μετάλλων υπό συνθήκες συνεχούς ροής έδειξε αύξηση των φάσεων Ca-Al-Si-Fe και CaCO_3 , χωρίς να παρατηρείται αξιοσημείωτος σχηματισμός φάσεων των προσροφηθέντων μετάλλων.

Τέλος, οι δοκιμές εκπλυσιμότητας στα δείγματα σκωρίας μετά την προσρόφηση υπό συνθήκες συνεχούς ροής έδειξαν στα μεν δείγματα Θεσσαλονίκης έκπλυση μικρότερη του 1% όλων των προσροφηθέντων μετάλλων, πλην του Pb, ο οποίος εκπλύνεται κατά 25-30%, στα δε δείγματα Μαγνησίας έκπλυση μικρότερη του 1,3% όλων των προσροφηθέντων μετάλλων, πλην του Pb, ο οποίος εκπλύνεται κατά 5% από το χονδρόκοκκο δείγμα.



Διάγραμμα 1. Προσρόφιση (%) στα δείγματα σκωρίας υπό συνθήκες συνεχούς ροής

4 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Η προσρόφιση βαρέων μετάλλων στη σκωρία χάλυβα αποδείχθηκε αποτελεσματική τόσο υπό ασυνεχείς συνθήκες, όσο και υπό συνθήκες συνεχούς ροής. Μάλιστα, η επιτυγχανόμενη πλήρης προσρόφιση όλων σχεδόν των μετάλλων σε όλα τα δείγματα σκωρίας κάδου που μελετήθηκαν υπό συνθήκες συνεχούς ροής, οι οποίες προσομοιώνουν καλύτερα την πραγματικότητα, ενθαρρύνουν την αξιοποίησή της ως προσροφητικού μέσου για την απορρύπανση λυμάτων από βαρέα μέταλλα. Η καλή εξάλλου συγκράτηση των προσροφουμένων σε αυτήν μετάνων ενισχύει ακόμη περισσότερο την περαιτέρω μελέτη μιας τέτοιας εφαρμογής της σκωρίας χάλυβα.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

Κουμπούρη, Δ., Χριστογέρου, Α. & Αγγελόπουλος Γ.Ν. (2012). Αξιοποίηση σκωριών ΕΑFS ως πρόσθετο υλικό για την παραγωγή τσιμέντων τύπου Portland. *Πρακτικά 3^{ov} Πανελληνίου*

Συνεδρίου για την Αξιοποίηση των Βιομηχανικών Παραπροϊόντων στη Δόμηση, ΕΒΙΠΑΡ, 24-25 Σεπτεμβρίου 2012, Θεσσαλονίκη, Ελλάδα.

Ahmaruzzaman, M. (2011). Industrial wastes as low-cost potential adsorbents for the treatment of wastewater laden with heavy metals. *Advances in Colloid and Interface Science*, 166, pp 36-59.

Bhatnagar, A., Jain, A.K., Minocha, A.K. & Singh, S. (2006). Removal of lead ions from aqueous solutions by different types of industrial waste materials: Equilibrium and kinetic studies. *Separation Science and Technology*, 41, pp 1881-1892.

EUROFER (2015). Crude Steel Production. Ανακτήθηκε τον Μάιο του 2015 από EUROFER, The European Steel Association: <http://www.eurofer.org>

EUROSLAG (2015). Statistics 2012. Ανακτήθηκε τον Μάιο του 2015 από EUROSLAG, The European Association representing metallurgical slag producers and processors: <http://www.euroslag.com>

Feng, D., van Deventer, J.S.J. & Aldrich, C. (2004). Removal of pollutants from acid mine wastewater using metallurgical by-products slags. *Separation and Purification Technology*, 40, pp 61-67.

Gupta, V.K., Rastogi, A., Dwivedi, M.K. & Mohan, D. (1997). Process development for the removal of zinc and cadmium from wastewater using slag – a blast furnace waste material. *Separation Science and Technology*, 32(17), pp 2883-2912.

Gupta, V.K. (1998). Equilibrium uptake, sorption dynamics, process development, and column operations for the removal of copper and nickel from aqueous solution and wastewater using activated slag, a low-cost adsorbent. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 37, pp 192-202.

Kim, D.-H., Shin, M.-C., Choi, H.-D., Seo, C.-I. & Baek, K. (2008). Removal mechanisms of copper using steel-making slag: adsorption and precipitation. *Desalination*, 223, pp 283-289.

Kurniawan, T.A., Chan, G.Y.S., Lo, W. & Babel, S. (2006). Comparisons of low-cost adsorbents for treating wastewaters laden with heavy metals. *Science of the Total Environment*, 366, pp 409-426.

Liu, S.-Y., Gao, J., Yang, Y.-J., Yang, Y.-C. & Ye, Z.-X. (2010). Adsorption intrinsic kinetics and isotherms of lead ions on steel slag. *Journal of Hazardous Materials*, 173, pp 558-562.

Mishra, P.C. & Patel, R.K. (2009). Removal of lead and zinc ions from water by low-cost adsorbents. *Journal of Hazardous Materials*, 168, pp 319-325.

Nehrenheim, E. & Gustafsson, J.P. (2008). Kinetic sorption modeling of Cu, Ni, Zn, Pb and Cr ions to pine bark and blast furnace slag by using batch experiments. *Bioresource Technology*, 99, pp 1571-1577.

Oh, B.-T., Lee, J.-Y. & Yoon, J. (2007). Removal of contaminants in leachate from landfill by waste steel scrap and converter slag. *Environmental Geochemistry & Health*, 29, pp 331-336.

Ortiz, N., Pires, M.A.F. & Bressiani, J.C. (2001). Use of steel converter slag as nickel adsorber to wastewater treatment. *Waste Management*, 21, pp 631-635.

Renman, A., Renman, G., Gustafsson, J.P. & Hylander, L. (2009). Metal removal by bed filter materials used in domestic wastewater treatment. *Journal of Hazardous Materials*, 166, pp 734-739.

USGS (2015). Iron and Steel Slag. Ανακτήθηκε τον Μάιο του 2015 από USGS, science for changing the world: <http://minerals.usgs.gov/>

WORLDSTEEL (2015). Annual crude steel production archive Ανακτήθηκε τον Μάιο του 2015 από Worldsteel Association: <http://www.worldsteel.org/>

Xue, Y., Hou, H. & Zhu, S. (2009). Competitive adsorption of copper(II), cadmium(II), lead(II) and zinc(II) onto basic oxygen furnace slag. *Journal of Hazardous Materials*, 162, pp 391-401.

Zhou, Y.-F. & Haynes R.J. (2010). Sorption of heavy metals by inorganic and organic components of solid wastes: Significance to use of wastes as low-cost adsorbents and immobilizing agents. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 40, pp 909-977.

Zhou, Y.-F. & Haynes R.J. (2011). A comparison of inorganic solid wastes as adsorbents of heavy metal cations in aqueous solution and their capacity for desorption and regeneration. *Water, Air & Soil Pollution*, 218, pp 457-470.

Η χρήση λιγνιτικών και αγροτικών τεφρών στην παρασκευή κεραμικών

A. Μουτσάτσου¹, Β. Καραγιάννης², Χ. Δρόσου¹, Ε. Κατσικά¹

¹Εργαστήριο Ανόργανης και Αναλυτικής Χημείας, Σχολή Χημικών Μηχανικών Ε.Μ.Π., Ηρώων Πολυτεχνείου 9, 15773 Ζωγράφου, Αθήνα, e-mail: el.katsika@yahoo.com

²Τμήμα Μηχανικών Περιβάλλοντος και Μηχανικών Αντιρρύπανσης Τ.Ε., Τ.Ε.Ι. Δυτικής Μακεδονίας, 50100 Κοίλα, Κοζάνης.

Λέξεις κλειδιά: αξιοποίηση βιομηχανικών παραπροϊόντων, λιγνιτική τέφρα, αγροτική τέφρα, πυροσυσσωμάτωση, κεραμικά υλικά

ΠΕΡΙΛΗΨΗ: Η αξιοποίηση των λιγνιτικών και αγροτικών τεφρών για την παρασκευή υλικών προστιθέμενης αξίας συνιστά μια πρόκληση με σημαντικές περιβαλλοντικές, τεχνολογικές και οικονομικές πτυχές. Τα χημικά, ορυκτολογικά και μορφολογικά χαρακτηριστικά αυτών των παραπροϊόντων βρίσκουν εφαρμογή στον τομέα της παραγωγής κεραμικών υλικών.

Στην παρούσα εργασία μελετώνται μείγματα ιπτάμενης τέφρας και τέφρας πυρηνόξυλου με παραμέτρους την αναλογία των πρώτων υλών, το χρόνο και τη θερμοκρασία πυροσυσσωμάτωσης. Εξετάσθηκε η μικροδομή που προέκυψε με τη μέθοδο της περίθλασης ακτίνων X (XRD) καθώς και με την ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM-EDX). Επιπλέον, προσδιορίστηκε η πυκνότητα και η μικροσκληρότητα των δοκιμίων. Τα αποτελέσματα της πυροσυσσωμάτωσης των εν λόγω πρώτων υλών είναι ενθαρρυντικά για την παρασκευή κεραμικών.

Utilizing lignite and agricultural ashes in the design of ceramics

A. Moutsatsou¹, V. Karayannis², C. Drossou¹ and E. Katsika¹

¹School of Chemical Engineering, National Technical University of Athens (NTUA), Zografou Campus, 15773, Athens, Greece, e-mail: el.katsika@yahoo.com

²Department of Environmental Engineering, Technological Educational Institute (TEI) of Western Macedonia, Kila, 50100, Kozani, Greece.

Key words: industrial byproducts utilization, lignite ash, agricultural ash, sinter, ceramics

ABSTRACT: The chemical, mineralogical and morphological characteristics of lignite and agricultural ashes promote their application in the field of the production of ceramics. In the present research, the feasibility of sintered materials fabrication starting from mixtures of lignite fly ash along with olive kernel ash is studied. Samples were prepared and disc-shaped green compacts were sintered at 850°C and 1000°C for 2 and 6 hours in air in a controlled laboratory furnace. Phase identification of the sintered specimens was carried out by XRD measurements and microstructural examination of specimens was realized by SEM-EDX analysis. Density and microhardness were measured.

The effectiveness of the consolidation process was evaluated upon microstructural observation, and the formation of sintering necks and even liquid phase sintering were observed in the materials obtained. Regarding temperature, 1000°C appears to be significant for the sintering process and therefore for the quality of the final product.

Acknowledgement: 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 **ARCHIMEDES III**: Investing in knowledge society through the European Social Fund.

1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η αξιοποίηση των στερεών αποβλήτων (στερεών βιομηχανικών παραπροϊόντων και γεωργικών αποβλήτων) ως δευτερογενείς πρώτες ύλες με υψηλή προστιθέμενη αξία μπορεί να συμβάλει στην προστασία του περιβάλλοντος, στη διατήρηση των πόρων, καθώς και στη μείωση του κόστους παραγωγής νέων προϊόντων. Εκτός αυτού, οι τρέχουσες εξελίξεις στην περιβαλλοντική νομοθεσία ενθαρρύνει τους παραγωγούς παραπροϊόντων να βελτιστοποιήσουν τη διαχείριση τους αξιοποιώντας σε νέες προηγμένες εφαρμογές.

Τα τελευταία χρόνια οι εξελίξεις στην παραγωγή τσιμέντου, ζεόλιθου, υδρύαλου, σύνθετου σκυροδέματος, καταλυτών, πλήρωσης σε πολυμερή και σε άλλα ελαφροβαρή υλικά κατασκευής, αποδεικνύουν ότι είναι δυνατή η χρήση των βιομηχανικών και αγροτικών προϊόντων και οδηγεί στην παραγωγή προϊόντων ενεργειακά και οικονομικά αποδοτικότερων. Η ιπτάμενη τέφρα, η σκωρία υψικαμίνου, η πυριτική παιπάλη, η τέφρα φλοιού ρυζιού, η τέφρα φλοιού σόγιας, η τέφρα πυρηνόξυλου και η τέφρα αποβλήτων ως δευτερογενή προϊόντα (παραπροϊόντα) που προκύπτουν από χημική αντίδραση ή βιομηχανική διαδικασία μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως πρώτη ύλη, παρόλο που είναι δεν είναι τα κύρια προϊόντα της διαδικασίας παραγωγής τους.

Η τέφρα πυρηνόξυλου (OK), είναι ένα χαρακτηριστικό και ευρέως διαθέσιμο αγροτικό παραπροϊόν στις περιοχές της Μεσογείου. Η τέφρα πυρηνόξυλου είναι πλούσια στα στοιχεία Ca, Si και P και συλλέγεται κυρίως από τα εργοστάσια παραγωγής βιομάζας. Η ετήσια παραγωγή της είναι 40-60 κτοε, η οποία ανέρχεται σε περίπου στο 1/3 της συνολικής ηλεκτρικής ενέργειας που καταναλώνεται στην Κρήτη μόνο. Τα αγροτικά παραπροϊόντα αποτελούν πλέον βασική πηγή καυσίμων σε πολλές χώρες, όμως από την περεταίρω χρησιμοποίηση τους προκύπτουν νέα παραπροϊόντα όπως η τέφρα αυτών. Στην Ελλάδα, η φυτική βιομάζα, προς το παρόν είναι διαθέσιμη σε μορφή αγροτικών αποβλήτων καθώς δεν είναι διαδεδομένη η χρήση τους. Σημειώνεται ότι αν γινόταν χρήση τους θα ισοδυναμούσε με το 40-50% της ακαθάριστης κατανάλωσης ενέργειας.

Η υψηλή περιεκτικότητα σε ασβέστιο της Ιπτάμενης Τέφρας, η οποία παράγεται από την καύση λιγνίτη, την κατατάσσει στην κλάση C σύμφωνα με το πρότυπο ASTM C 618. Παράλληλα, η πυριτική Ιπτάμενη τέφρα κατατάσσεται στην κλάση F, η ταξινόμηση βασίζεται στο αν το άθροισμα των SiO₂, Al₂O₃ και Fe₂O₃ είναι υψηλότερο από 50% με συνέπεια να αλλάζει το περιεχόμενο σε ασβέστιο. Οι διαφορές μεταξύ των τύπων επηρεάζουν σημαντικά τον ποζολανικό και υδραυλικό χαρακτήρα της ιπτάμενης τέφρας. Σημειώνεται ότι όσο υψηλότερο είναι το ποσοστό του άμορφου διοξειδίου του πυριτίου τόσο υψηλότερη είναι η ποζολανική δραστηριότητα.

Στην συγκεκριμένη μελέτη εξετάστηκαν ως παραπροϊόντα, τέφρα πυρηνόξυλου και λιγνιτική τέφρα (ιπτάμενη). Η ιπτάμενη τέφρα έχει προέλθει από τους Ατμοηλεκτρικούς Σταθμούς Παραγωγής Ενέργειας των περιοχών Αγίου Δημητρίου και Μεγαλόπολης. Κατά την πειραματική διαδικασία εξετάστηκε η πυροσυσσωμάτωση των δοκιμίων με αναλογίες τέφρας πυρηνόξυλου (5%, 10% και 15%) και στα δυο είδη ιπτάμενης τέφρας στις θερμοκρασίες 850°C και 1000°C και τέθηκε επιπλέον η παράμετρος του χρόνου πυροσυσσωμάτωσης (2 και 6 ώρες) προκειμένου να παρασκευασθούν κεραμικά υλικά.

2 ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ

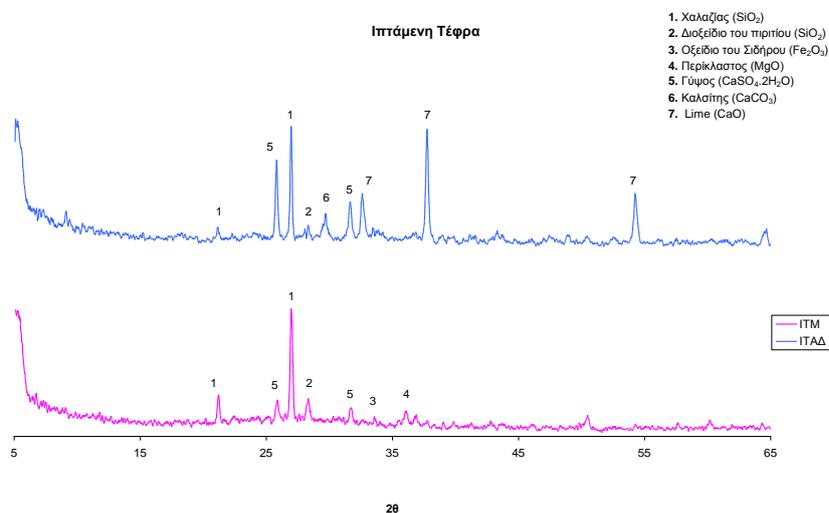
2.1 Πρώτες Ύλες

Η χημική ανάλυση των πρώτων υλών ιπτάμενης τέφρας (IT), παραγομένων από τους ατμοηλεκτρικούς σταθμούς (ΑΗΣ) Αγίου Δημητρίου (ΙΤΑΔ) (ασβεστούχος) και Μεγαλόπολης (ITM) (πυριτική) καθώς και τέφρα πυρηνόξυλου (OK), δίνεται στους Πίνακες

1 και 3. Για τη χημική ανάλυση των λιγνιτικών τεφρών ακολουθήθηκε η πειραματική διαδικασία, όπως περιγράφεται στην ΥΑ ΔΠΠΑΔ/οικ. 281/Φ200 (ΦΕΚ 551/Β/18.04.2007). Προσδιορίστηκε το pH κατά ISO 6588, μελετήθηκε, η κοκκομετρική κατανομή των δειγμάτων (Malvern Mastersizer Micro Ver. 2.19), έγινε ο προσδιορισμός του ειδικού βάρους των τεφρών κατά ASTM C 642-90 (Πίνακες 2 και 4) και επιπλέον προσδιορίστηκε η ορυκτολογική σύσταση των πρώτων υλών με την μέθοδο περίθλαση ακτίνων X (XRD, Siemens D-500) (Διαγράμματα 1 και 2). Τα αποτελέσματα δίδονται παρακάτω.

Πίνακας 1. Χημική σύσταση Ιπτάμενων τεφρών από τους ΑΗΣ Αγίου Δημητρίου και Μεγαλόπολης

Σύσταση (%)	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	SO ₃	LOI
ΙΤΑΔ	30,16	14,93	5,1	34,99	2,69	0,4	1,01	6,28	3,95
ΙΤΑΜ	49,54	19,25	8,44	11,82	2,27	1,81	0,53	3,91	2,10



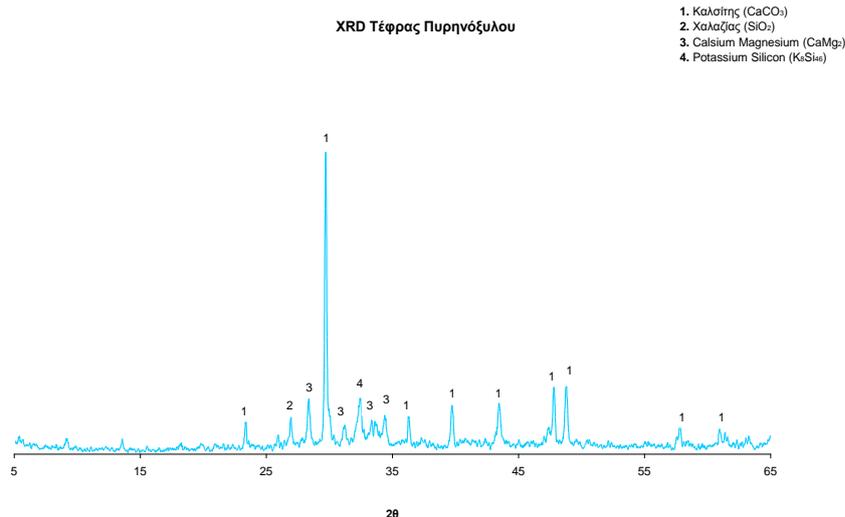
Διάγραμμα 1. Συγκριτικό ακτινοδιάγραμμα ΙΤΑΔ και ΙΤΜ

Πίνακας 2. pH, κοκκομετρία και ειδικό βάρος ΙΤΑΔ και ΙΤΜ.

	pH	D(v, 0.9)	Ειδικό βάρος (g/ml)
ΙΤΑΔ	12,5	98,28	2,56
ΙΤΑΜ	11,8	199,87	2,67

Πίνακας 3. Χημική ανάλυση Τέφρας πυρηνόξυλου

Σύσταση (%)	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	SO ₃	P ₂ O ₅	TiO ₂
OK (%)	32,6	3,1	1,9	10,2	3,8	27,2	4,2	5,0	ND	0,1



Διάγραμμα 2. Ακτινοδιάγραμμα OK

Πίνακας 4. pH, κοκκομετρία και ειδικό βάρος OK

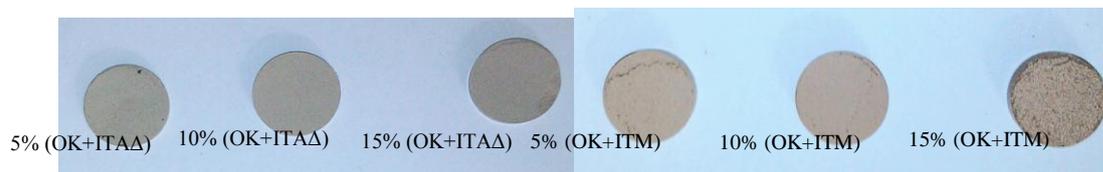
	pH	D(v, 0.9)	Ειδικό βάρος (g/ml)
OK	7,4	<100μm	2,42

2.2 Παρασκευή δοκιμίων

Παρασκευάστηκαν δοκίμια με μονοαξονική συμπίεση σε μορφή παστίλιας με αναλογίες 5-10-15%OK σε ΙΤΑΔ και ΙΤΜ, και στη συνέχεια υποβλήθηκαν σε θερμική κατεργασία στους $850 \pm 50^\circ\text{C}$ και στους $1000 \pm 50^\circ\text{C}$, οι χρόνοι πυροσυσσωμάτωσης που επιλέχθηκαν ήταν 2 και 6 ώρες σε συμβατικό φούρνο.

Η μικροδομή των δοκιμίων εξετάστηκε με τη μέθοδο της περίθλαση ακτίνων X (XRD) (Siemens, Περιθλασίμετρο D-5000) και επιπλέον χρησιμοποιήθηκε η ηλεκτρονική μικροσκόπια σάρωσης (SEM - Jeol, JSM-6400). Η συρρίκνωση των δοκιμίων υπολογίστηκε μέσω της μεταβολής του όγκου (%) μετά την πυροσυσσωμάτωση. Η Φαινόμενη πυκνότητα μετρήθηκε βάση της αρχής του Αρχιμήδη με τη χρήση συσκευής (Shimadzu, SMK401-AUW220V). Η σκληρότητα μετρήθηκε με τη μέθοδο Vickers με φορτίο των 50 g και χρόνο παραμονής των 15s (Wilson Όργανα, Λειτουργία 402MVD, KNOOPIVICKERS TESTER).

3 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ



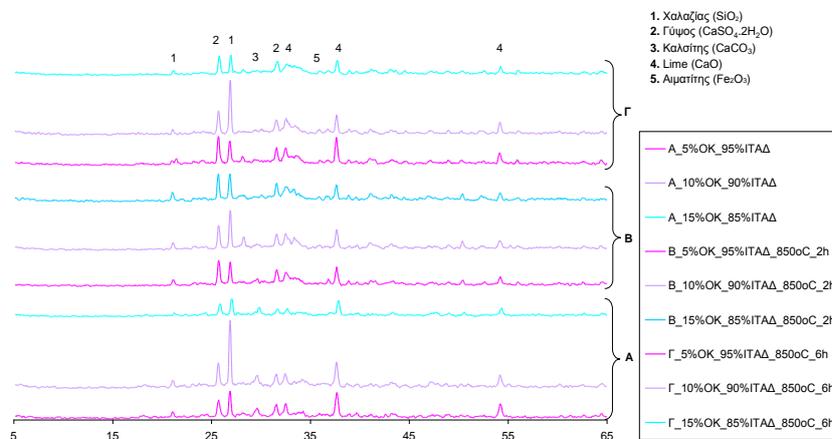
Εικόνα 1. Δοκιμίων ΙΤΑΔ και ΙΤΜ με OK (σε αναλογίες: 5, 10 και 15%) πυροσυσσωματωμένα στους 850°C για 6 ώρες

Τα πυροσυσσωματωμένα δοκίμια στους 850°C έχουν την ίδια ορυκτολογική σύνθεση με κύρια διαφορά στην ένταση των κορυφών, ενώ παρατηρούνται σημαντικές διαφορές στα πυροσυσσωματωμένα δοκίμια στους 1000°C.

Οι κύριες κρυσταλλικές ενώσεις που εμφανίζονται στα δοκίμια αναφοράς και τα πυροσυσσωματωμένα δοκίμια στους 850°C και με κύριο συστατικό την *Ιπτάμενη τέφρα Αγίου Δημητρίου* είναι ο χαλαζίας (SiO_2), η γύψος ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), ο καλσίτης (CaCO_3) και το οξείδιο του ασβεστίου (CaO). Στα πυροσυσσωματωμένα δοκίμια στους 1000°C εμφανίζουν τις κρυσταλλικές ενώσεις του άνυδρου θεικού ασβεστίου (CaSO_4) και του Βολαστονίτη (CaSiO_3), που πιστοποιεί την αντίδραση χαλαζία και CaO . Παρατηρείται ότι η αναλογία σε OK και ο χρόνος πυροσυσσωμάτωσης δεν παίζουν σημαντικό ρόλο αντίθετα η θερμοκρασία πυροσυσσωμάτωσης είναι ο κύριος παράγοντας.

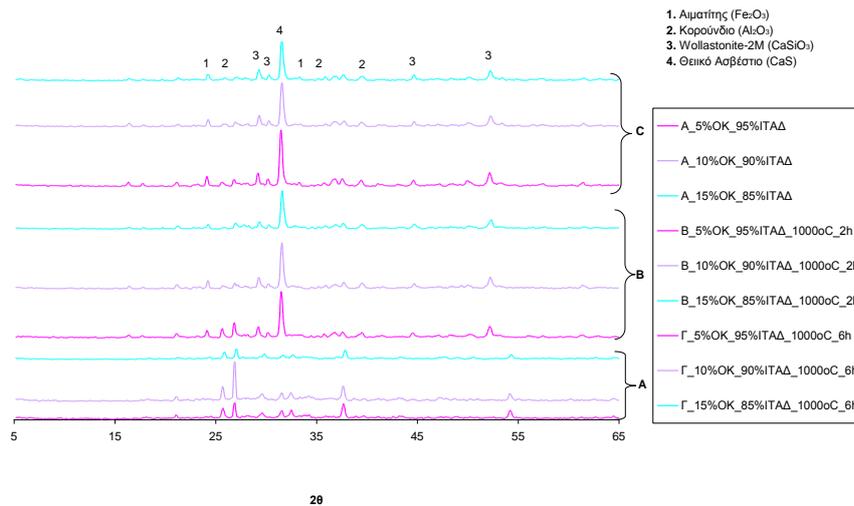
Οι κύριες κρυσταλλικές ενώσεις που εμφανίζονται στα δοκίμια αναφοράς και τα πυροσυσσωματωμένα δοκίμια στους 850°C με κύριο συστατικό την *Ιπτάμενη τέφρα Μεγαλόπολης* είναι αυτές των χαλαζία (SiO_2), γύψου ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), διοξειδίου του πυριτίου (SiO_2) και α-αιματίτης (Fe_2O_3). Παρατηρείται ότι η κρυσταλλικότερη δομή εμφανίστηκε στο δοκίμιο με 15% OK το οποίο είχε πυροσυσσωματωθεί στους 850 ° C για 6 ώρες. Ενώ τα πυροσυσσωματωμένα δοκίμια στους 1000°C εμφανίζουν τις κρυσταλλικές ενώσεις του χαλαζία (SiO_2), του ανυδρίτη του θεικού ασβεστίου (CaSO_4). Και σε αυτή τη σειρά πειραμάτων παρατηρείται ότι η αναλογία σε OK και ο χρόνος πυροσυσσωμάτωσης δεν παίζουν σημαντικό ρόλο αντίθετα η θερμοκρασία πυροσυσσωμάτωσης είναι ο κύριος παράγοντας.

Μεταξύ των δοκιμών ΙΤΑΔ και ΙΤΜ η διαφορά η οποία παρατηρείται οφείλεται στην υψηλή περιεκτικότητα σε ασβέστιο της ΙΤΑΔ.

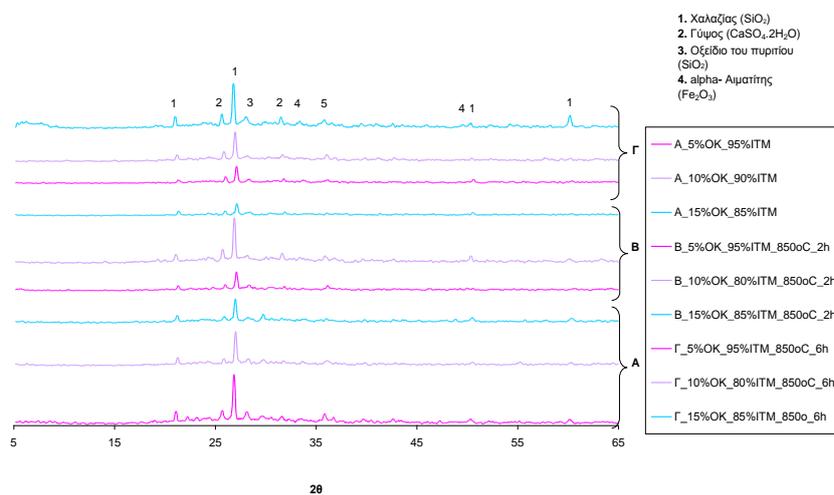


28

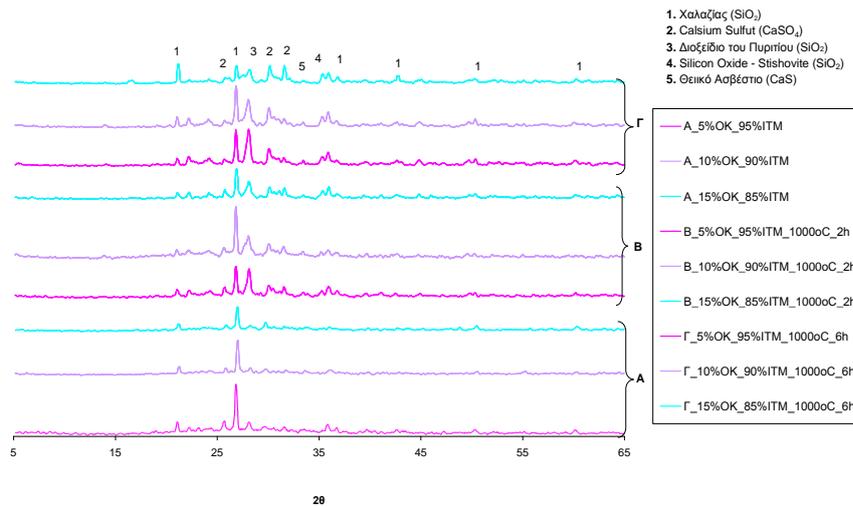
Διάγραμμα 3. Συγκριτικό ακτινοδιάγραμμα δοκιμών OK σε αναλογίες 5-10-15% σε ΙΤΑΔ αναφοράς και πυροσυσσωματωμένα στους 850°C για 2 και 6 ώρες



Διάγραμμα 4. Συγκριτικό ακτινοδιάγραμμα δοκιμίων OK σε αναλογίες 5-10-15% σε ITAD αναφοράς και πυροσυσσωματωμένα στους 1000°C για 2 και 6 ώρες



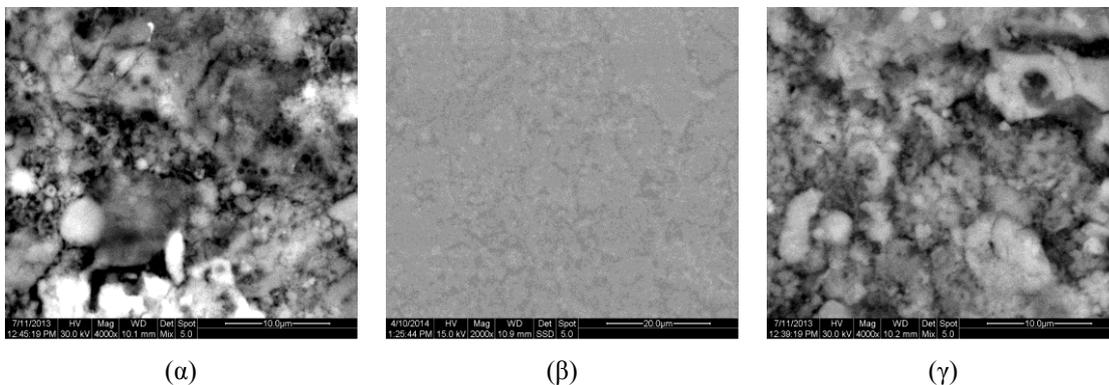
Διάγραμμα 5. Συγκριτικό ακτινοδιάγραμμα δοκιμίων OK σε αναλογίες 5-10-15% σε ITM αναφοράς και πυροσυσσωματωμένα στους 850°C για 2 και 6 ώρες



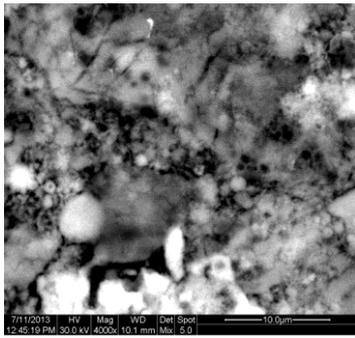
Διάγραμμα 6. Συγκριτικό ακτινοδιάγραμμα δοκιμίων OK σε αναλογίες 5-10-15% σε ITM αναφοράς και πυροσυσσωματωμένα στους 1000°C για 2 και 6 ώρες

Στις εικόνες που ακολουθούν παρουσιάζονται οι μικροφωτογραφίες της δομής των δοκιμίων αναφοράς (πριν την έψηση) και αυτές των πυροσυσσωματωμένων δοκιμίων στους 850°C και 1000°C στις 2 και 6 ώρες. Το μέγεθος των σφαιρικών σωματιδίων εκτιμάται ότι είναι ς 5 μm. Η σημειακή ανάλυση EDX παρουσίασε τα αναμενόμενα στοιχεία.

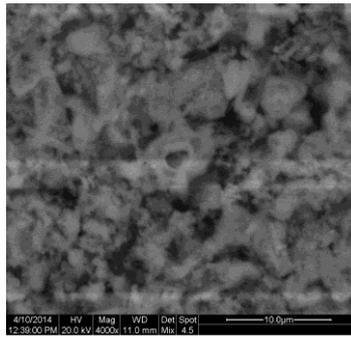
Τα πυροσυσσωματωμένα δοκίμια παρουσιάζουν συνεκτική δομή και υαλώδεις φάσεις. Επιπλέον τα πυροσυσσωματωμένα παρουσιάζουν σημαντικό πορώδες.



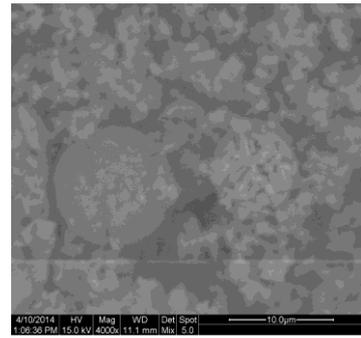
Εικόνα 2. Μικροφωτογραφίες SEM δοκιμίου 85%OK-15%ITAΔ (α) αναφοράς, πυροσυσσωματωμένο στους 850°C για (β) 2 και (γ) 6 ώρες.



(α)

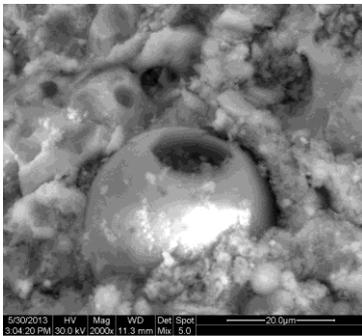


(β)

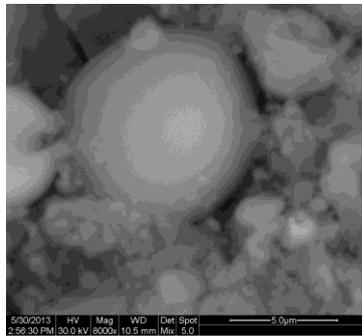


(γ)

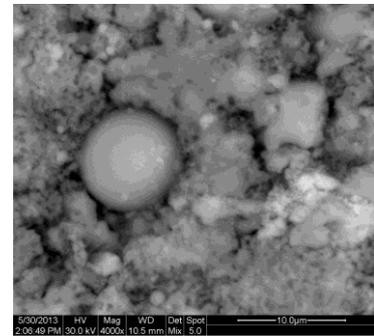
Εικόνα 3: Μικροφωτογραφίες SEM δοκιμίου 85%OK-15%ΙΤΑΔ (α) αναφοράς, πυροσυσσωματωμένο στους 1000°C για (β) 2 και (γ) 6 ώρες.



(α)

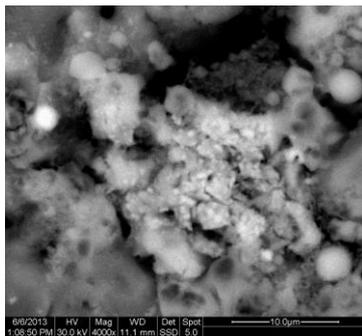


(β)



(γ)

Εικόνα 4: Μικροφωτογραφίες SEM δοκιμίου 85%OK-15%ITM (α) αναφοράς, πυροσυσσωματωμένο στους 850°C για (β) 2 και (γ) 6 ώρες..



Εικόνα 5: Μικροφωτογραφία SEM δοκιμίου 5%OK-95%ITM πυροσυσσωματωμένο στους 1000°C για 6 ώρες.

Στα πυροσυσσωματωμένα δοκίμια παρατηρείται η δημιουργία δικτύου και λαιμών με αποτέλεσμα να επιβεβαιώνεται η πυροσυσσωμάτωση των δοκιμίων. Η καλύτερη δομή παρουσιάζεται για το χρόνο πυροσυσσωμάτωσης 6 ώρες και το μείγμα 85% ΙΤΑΔ και 15% OK, και αποδίδεται στην περιεκτικότητα σε ασβεστιο όπως αποδεικνύεται και από τα αποτελέσματα της ανάλυσης με EDX.

Η συρρίκνωση των πυροσυσσωματωμένων δοκιμίων είναι κυμαίνονται μεταξύ 1-10% για τη θερμοκρασία πυροσυσσωμάτωσης των 850 °C ενώ στους 1000°C αυξάνεται και είναι της τάξης του 10-18%. Η φαινομένη πυκνότητα των δειγμάτων κυμαίνεται από 3,1 – 6,0 g·cm⁻³. Η σκληρότητα κατά Vickers δίδεται στον Πίνακα 5. Οι μεγαλύτερες τιμές αφορούν δείγματα μετά από 6 ώρες πυροσυσσωμάτωσης. Η θερμοκρασία των 850oC δείχνει μία ανάπτυξη σκληρότητας ανεξάρτητα από την χημική σύσταση των τεφρών ενώ στους 1000°C εμφανίζεται διπλασιασμός της σκληρότητας των δοκιμίων ΙΤΑΔ αυτό συνεπάγεται και αύξηση της ευθραυστότητας λόγω της μείωσης της ελαστικότητας.

Πίνακας 5: Σκληρότητας κατά Vicker's

		ΙΤΑΔ (HV₅₀)	ΙΤΜ (HV₅₀)
95% ΙΤ_5%ΟΚ_850°C	Αναφοράς	130,73	153,83
	2h	224,40	208,50
	6h	341,40	321,67
90%ΙΤ_10%ΟΚ_850°C	Αναφοράς	162,80	130,53
	2h	195,75	192,07
	6h	189,27	345,53
85%ΙΤ_15%ΟΚ_850°C	Αναφοράς	227,90	143,10
	2h	250,10	145,33
	6h	376,00	352,47
95% ΙΤ_5%ΟΚ_1000°C	Αναφοράς	130,73	153,83
	2h	524,4	487,83
	6h	449,15	597,90
90%ΙΤ_10%ΟΚ_1000°C	Αναφοράς	162,80	130,53
	2h	1101,90	522,03
	6h	742,83	588,50
85%ΙΤ_15%ΟΚ_1000°C	Αναφοράς	227,90	201,73
	2h	1305,00	580,93
	6h	728,53	517,73

4 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Τα πειραματικά αποτελέσματα είναι ενθαρρυντικά για τη χρήση μειγμάτων τεφρών στην παραγωγή κεραμικών. Παρουσιάζονται ενδιαφέρουσες μικροδομές και ιδιότητες οι οποίες οφείλονται τόσο στην δομή των ιπταμένων τεφρών όσο και στη χημική σύσταση της τέφρας πυρηνόξηλου. Σημειώνεται ότι η αναλογία σε ΟΚ και ο χρόνος πυροσυσσωμάτωσης δεν παίζουν σημαντικό ρόλο στην ανάπτυξη των ιδιοτήτων των δοκιμίων αντίθετα η θερμοκρασία πυροσυσσωμάτωσης είναι ο κύριος παράγοντας καθορισμού αυτών. Η περιεκτικότητα σε ασβέστιο της ιπτάμενης τέφρας του ΑΗΣ Αγίου Δημητρίου επηρεάζει θετικά τα αποτελέσματα της πυροσυσσωμάτωσης .

BIBΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- Drosou, C. Moutsatsou, A. Garavounis, G. (2011). Precise and quick determination of silica in industrial and agricultural by-products for the production of new additive value materials. *SDEWES 2011*, 25th-29th September 2011, Dubrovnik, Croatia
- Drosou, C. Moutsatsou, A. (2011). Comparison of Instrumental Analysis and Analytical Chemistry for the determination of silica structure in agricultural ashes, 7th *International Conference IMA 2011*, 18th-22th September 2011, Chania, Crete
- Ioannidou, O.A., Zabaniotou, A.A., Stavropoulos, G.G., Islam, M.A.b, Albanis, T.A. (2010). Preparation of activated carbons from agricultural residues for pesticide adsorption, *Chemosphere* Vol 80, No 11, pp1328-1336
- Jonkera, A. & Potgieter, J.H. (2005). An evaluation of selected waste resources for utilization in ceramic materials applications, *J Eur Ceram Soc* 25 (2005) pp3145-3149
- Karayannis, V. Moutsatsou, A. Katsika, E. (2012). Effect of sintering conditions on the production of ceramics from lignite fly and bottom ashes. *Proceedings of the EUROCOALASH 2012 – 3rd International Conference of the ECOBA (European Coal Combustion Products Association)*, 25th-27th September 2012, Thessaloniki, Greece
- Karayannis, V. Moutsatsou, A. Katsika, E. (2011) Microwave rapid sintering of lignite combustion ashes, *CEPEM 2011*, Skiathos, Greece
- Karayannis, V. Moutsatsou, A. Katsika, E. (2013). Synthesis of Microwave-sintered ceramics from lignite fly and bottom ashes, *Journal of Ceramic Processing Research*, Vol 14, No 1, pp 45-50
- Karayannis, V. Moutsatsou, A. Katsika, E. (2012). Two-Step Sintering of lignite ash mixtures. 4th *International Conference on Engineering for Waste and Biomass Valorisation*, 10th-13th September 2012, Porto, Portugal
- Moutsatsou, A. Karayannis, V. Katsika, E. Drosou, C.-A. (2012) The effect of sintering processes of lignite calcareous ashes on the production of ceramics, *Proceedings of the EUROCOALASH 2012 – 3rd International Conference of the ECOBA (European Coal Combustion Products Association)*, 25th -27th September 2012, Thessaloniki, Greece
- Moutsatsou, A. Matsas, D. Katsika, E. Karayannis, V. (2010). Production of ceramics from HCFA in: Current research in fly ashes, *Proceedings of the EuroCoalAsh 2010 – 2nd International Conference of the ECOBA (European Coal Combustion Products Association)*, 2010, Copenhagen, Denmark
- Moutsatsou, A. Karayannis, V. Matsas, D. Katsika, E. Tsipoura, S. (2008). Microstructure analysis of sintered lignite combustion ashes, *Proceedings of the ICC2 - 2nd Int. Congress on Ceramics: Global Roadmap for Ceramics*, Paper No 4-P36-ID692, Verona, Italy
- Papanicolaou, G.C. , Xepapadaki, A.G., Angelakopoulos, G.C., Zabaniotou, A., Ioannidou, O., (2011). Use of solid residue from olive kernel pyrolysis for polymer matrix composite manufacturing: Physical and mechanical characterization, *J Appl Poly Sci* Vol 119 4, No 15, pp 2167-2173
- Skoulou , V. Swiderski, A. Yang , W. Zabaniotou, A. (2009). Process characteristics and products of olive kernel high temperature steam gasification (HTSG), *Bioresource Technol* Vol 100, pp2444-2451
- Vamvuka, D. (2009). Comparative fixed/fluidized bed experiments for the thermal behaviour and environmental impact of olive kernel ash, *Renew Energ* Vol 34, pp 158–164
- Vamvuka, D. Zografos, D. (2004). Predicting the behaviour of ash from agricultural wastes during combustion, *Fuel* Vol 83, pp 2051-2057

Επικάλυψη λιγνιτικών τεφρών με Τιτανία για περιβαλλοντικές εφαρμογές

Ε. Κατσικά¹, Α. Μουτσάτσου¹, Β. Καραγιάννης², Α. Παπαδόπουλος¹, Ν. Πέτσας¹

¹Εργαστήριο Ανόργανης και Αναλυτικής Χημείας, Σχολή Χημικών Μηχανικών Ε.Μ.Π., Ηρώων Πολυτεχνείου 9, 15773 Ζωγράφου, Αθήνα, e-mail: el.katsika@yahoo.com

²Τμήμα Μηχανικών Περιβάλλοντος και Μηχανικών Αντιρρύπανσης Τ.Ε., Τ.Ε.Ι. Δυτικής Μακεδονίας, 50100 Κοίλα, Κοζάνης.

Λέξεις κλειδιά: αξιοποίηση βιομηχανικών παραπροϊόντων, λιγνιτική τέφρα, διοξείδιο του τιτανίου, φωτοκατάλυση

ΠΕΡΙΛΗΨΗ: Η εργασία αυτή εστιάζεται στη διερεύνηση της δυνατότητας τροποποίησης των επιφανειών λιγνιτικής ιπτάμενης και υγρής τέφρας, παραγομένων από τους ΑΗΣ Αγίου Δημητρίου (ασβεστούχος) και Μεγαλόπολης (πυριτική), με την προσθήκη τιτανίας. Οι τέφρες τροποποιήθηκαν μέσω της τεχνικής της καταβύθισης του TiO_2 επί των τεφρών σε υδατικά διαλύματα με χρήση TiCl_4 και περαιτέρω υδρόλυσής του. Παράμετροι της διαδικασίας απετέλεσαν i) το μέγεθος των σωματιδίων της τέφρας, ii) το pH του διαλύματος, iii) ο χρόνος γήρανσης του ιζήματος και iv) η θερμοκρασία έψησης. Τέλος, μετρήθηκε το ποσοστό επικάλυψης, εξετάστηκε η μικροδομή που προέκυψε με περίθλαση ακτίνων X (XRD), καθώς και με ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM, EDX).

Preparation of lignite ashes coated with TiO_2 for environmental applications: Microstructure examination

E. Katsika¹, A. Moutsatsou¹, V. Karayannis², A. Papadopoulos¹, N. Petsas¹

¹Laboratory of Inorganic and Analytical Chemistry, School of Chemical Engineers, NTUA, Zografou Campus, 15773, Athens, Greece

²Department of Environmental Engineering, Technological Education Institute of Western Macedonia, 50100, Kozani, Greece

Keywords: by-product; lignite ashes; titanium dioxide; surface coating; photocatalysis.

ABSTRACT: This study investigates the possibility of modifying the surfaces of fly and bottom ashes, highly-calcareous and siliceous, by anatase and rutile structures of Titanium dioxide (TiO_2). A process of precipitation of TiO_2 in acidic solution after neutralization on lignite ash surface and estimating the percentage of TiO_2 is performed. The obtained microstructures were examined by XRD and SEM-EDX, and studied as a function of the particle size of the ashes, the solution pH, ageing time and sintering temperature of the product. Anatase and rutile crystalline structures are revealed in the produced TiO_2 coating within the whole range of the heat treatment.

1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η αξιοποίηση βιομηχανικών παραπροϊόντων ως πρώτη ύλη για την παρασκευή προϊόντων προστιθέμενης αξίας μπορεί να συμβάλει στην προστασία του περιβάλλοντος, τη διατήρηση των φυσικών πόρων, καθώς και τη μείωση του κόστους παραγωγής. Εκτός αυτού, οι τρέχουσες εξελίξεις στην περιβαλλοντική νομοθεσία ενθαρρύνουν τη διαχείριση και αξιοποίηση βιομηχανικών παραπροϊόντων. Συγκεκριμένα, η αξιοποίηση της ιπτάμενης τέφρας (IT) και της υγρής τέφρας (YT), οι οποίες παράγονται σε τεράστιες ποσότητες από την καύση λιγνίτη για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας, είναι στις μέρες μας επιτακτική ανάγκη. Η ανακύκλωση των λιγνιτικών τεφρών αποτελεί καταλληλότερη λύση από την έως τώρα διάθεση τους, και θα μπορούσε να επιτύχει σημαντικά οικονομικά και περιβαλλοντικά οφέλη. Σε παγκόσμιο επίπεδο η χρήση λιγνιτικών τεφρών παραμένει σε χαμηλά επίπεδα και εκτιμάται στο 25% της συνολικής παραγωγής.

Σημειώνεται ότι η ετήσια παραγωγή λιγνιτικής τέφρας στην Ελλάδα ανέρχεται περί τους 8.000.000 τόνους. Το 80% αυτής της ποσότητας προέρχεται από τη Βόρεια Ελλάδα (Περιφέρεια Δυτικής Μακεδονίας), όπου βρίσκονται και τα κύρια κοιτάσματα λιγνίτη. Μέχρι στιγμής, μόνο μια μικρή ποσότητα χρησιμοποιείται, ενώ πάνω από το 80% της συνολικής παραγωγής τέφρας απορρίπτεται απευθείας σε χώρους απόθεσης. Αρκετές μελέτες έχουν ήδη εστιάσει στην προσθήκη της IT σε αργιλοπυριτικά μίγματα για την παραγωγή κεραμικών υλικών. Επιπλέον, λόγω της υψηλής περιεκτικότητάς τους σε SiO_2 , Al_2O_3 και CaO οι λιγνιτικές τέφρες χρησιμοποιούνται στον κατασκευαστικό τομέα σε εφαρμογές όπως παρασκευή υαλοκεραμικών και τσιμέντου. Η πρόσφατη έρευνα επικεντρώνεται στην αξιοποίηση της IT μέσω της ενεργοποίησής της για την παρασκευή συνθετικών ζεόλιθων για την αποκατάσταση των εδαφών που έχουν μολυνθεί με βαρέα μέταλλα. Επίσης, IT έχει δοκιμαστεί επιτυχώς ως χαμηλού κόστους προσροφητικό μέσο για την απομάκρυνση ιόντων Cu^{2+} και Cd^{2+} από υδατικά διαλύματα. Η IT μπορεί να θεωρηθεί ως μια ελκυστική πρώτη ύλη για περιβαλλοντικές εφαρμογές όπως η ετερογενής κατάλυση, λόγω των αργιλοπυριτικών ενώσεών της. Οι εφαρμογές αυτές θα μπορούσαν να παρέχουν μια οικονομικά αποδοτική και φιλική προς το περιβάλλον μέθοδο για την ανακύκλωση του εν λόγω παραπροϊόντος.

Το TiO_2 έχει τρεις κρυσταλλικές φάσεις στη φύση, ανατάση (τετραγωνική), ρουτίλιο (τετράγωνη) και μπρουκίτη (ορθορομβική). Το ρουτίλιο και ο ανατάσης αναφέρονται συχνότερα ως φωτοκαταλύτες, και αποτελέσματα έρευνας έδειξαν πρόσφατα ότι μια μικτή μορφή ρουτίλιο και ανατάση επέδειξε αυξημένη φωτοκαταλυτική ικανότητα, δεδομένου ότι η μεταφορά ηλεκτρονίων από ανατάση σε περιοχή ηλεκτρονίων-παγίδευσης χαμηλής ενέργειας ρουτιλίου σε μικτή -φάση θα μπορούσε δημιουργήσει αποτελεσματική καταλυτική δράση.

Το TiO_2 είναι ο καταλληλότερος ημιαγωγός στη διαδικασία της φωτοκαταλυτικής οξειδωσης με σημαντικά πλεονεκτήματα και εξαιρετικές φυσικοχημικές και φωτοκαταλυτικές ιδιότητες σε σύγκριση με άλλους ημιαγωγούς. Ανόργανα υλικά που έχουν μελετηθεί ως υποστρώματα για τη διαδικασία της φωτοκατάλυσης είναι οι αγροτικές και λιγνιτικές τέφρες. Τεχνικές που έχουν ερευνηθεί για την εναπόθεση TiO_2 στην επιφάνεια των υλικών αυτών είναι: η συν-άλωση σε υψηλές θερμοκρασίες, η μέθοδος sol-gel, η καθίζηση, ο θερμικός ψεκάσμος, η εναπόθεση, η παλμική ενέργεια και άλλα.

Η παρούσα ερευνητική εργασία εστιάζεται στη μελέτη της επιφανειακής επικάλυψης τιτανίας στις ελληνικές λιγνιτικές τέφρες. Η δομή των προϊόντων μελετήθηκε σε σχέση με τις παραμέτρους της καθίζησης του TiO_2 σε όξινο διάλυμα και της περαιτέρω εξουδετέρωσης και υδρόλυσής του, ενώ εξετάστηκε και η επίδραση των διαφόρων ορυκτολογικών φάσεων και των φυσικοχημικών χαρακτηριστικών της τέφρας στο ρυθμό και τη μορφή της προκύπτουσας επικάλυψης TiO_2 , καθώς και η αντίδρασή της με συστατικά των λιγνιτικών τεφρών. Η έρευνα στοχεύει στην επέκταση της εφαρμογής στον τομέα της επεξεργασία υγρών αποβλήτων, οικιακών και βιομηχανικών. Μελετήθηκε επίσης η επίδραση της

επικάλυσης της επιφάνειας σε διαφορετικά μεγέθη σωματιδίων (όπως λαμβάνονται από την παραγωγική διαδικασία και <45μm), με χρόνο ωρίμανσης 1 ώρα. Ο προσδιορισμός των φυσικοχημικών χαρακτηριστικών της τέφρας (ειδική επιφάνεια, ειδικό βάρος, pH) είναι απαραίτητος για την εν λόγω διαδικασία ενεργοποίησης των λιγνιτικών τεφρών. Ένα σημαντικό πλεονέκτημα της όλης διαδικασίας είναι η ικανότητα προσρόφησης βαρέων και τοξικών μετάλλων από τις λιγνιτικές τέφρες, η οποία συμπληρώνει και ενισχύει τη δράση του TiO₂.

2 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

2.1 Πρώτες ύλες

Η χημική ανάλυση των δειγμάτων ιπτάμενης τέφρας (IT) και υγρής τέφρας (YT), παραγομένων από τους ατμοηλεκτρικούς σταθμούς (ΑΗΣ) Αγίου Δημητρίου (ασβεστούχος) (ITΑΔ & YTΑΔ) και Μεγαλόπολης (πυριτική) (ITM & YTM), που χρησιμοποιήθηκαν ως πρώτες ύλες δίνεται στον ακόλουθο Πίνακα 1. Για τη χημική ανάλυση των λιγνιτικών τεφρών ακολουθήθηκε η πειραματική διαδικασία, όπως περιγράφεται στην ΥΑ ΔΠΠΑΔ/οικ. 281/Φ200 (ΦΕΚ 551/Β/18.04.2007).

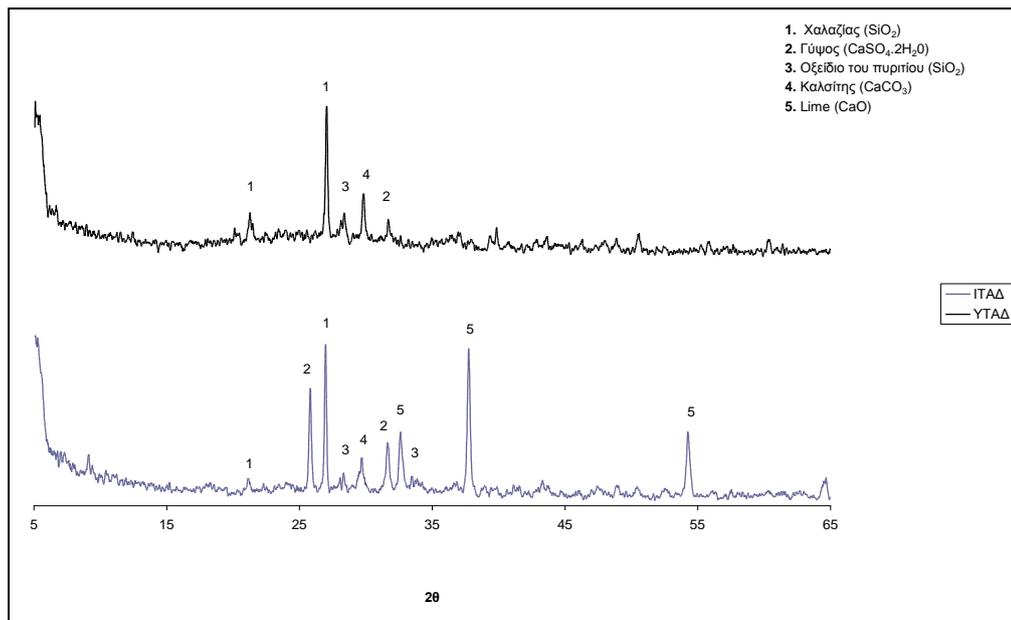
Προσδιορίστηκε το pH των λιγνιτικών τεφρών κατά ISO 6588, μελετήθηκε η κοκκομετρική κατανομή των δειγμάτων (Malvern Mastersizer Micro Ver. 2.19), έγινε ο προσδιορισμός του ειδικού βάρους των τεφρών κατά ASTM C 642-90 και προσδιορίστηκε η ορυκτολογική σύσταση των λιγνιτικών τεφρών με την μέθοδο περίθλαση ακτίνων X (XRD, Siemens D-500). Τα αποτελέσματα δίδονται στον παρακάτω Πίνακα 2.

Πίνακας 1. Χημική ανάλυση των δειγμάτων IT και YT από τους ΑΗΣ Αγίου Δημητρίου και Μεγαλόπολης

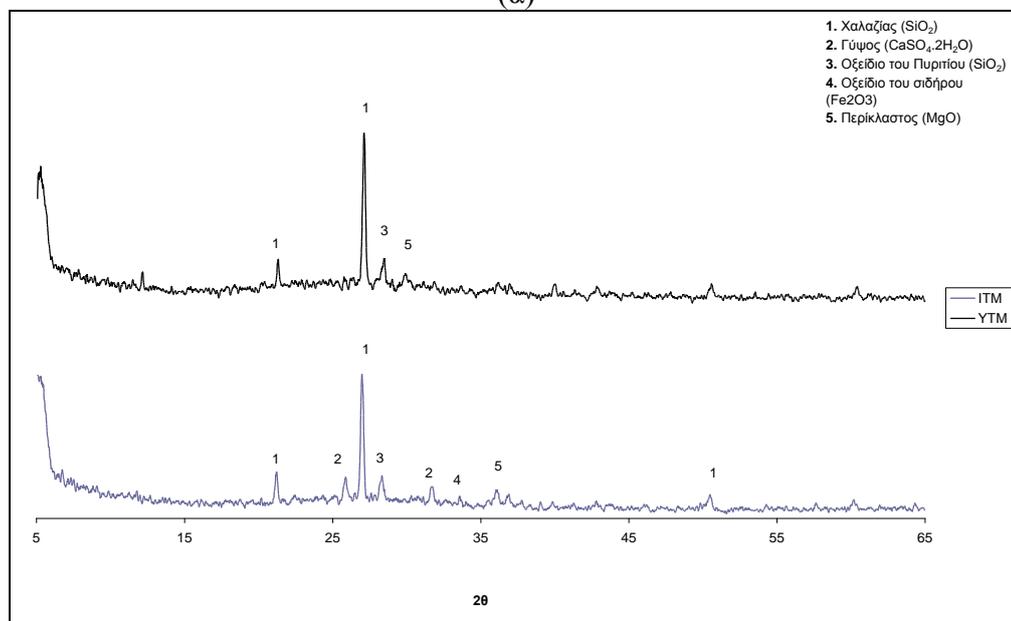
Σύσταση (%)	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	Na ₂ O	K ₂ O	LOI	Ελεύθερο CaO _f
IT ΑΔ	30,16	14,93	5,10	34,99	2,69	6,28	1,01	0,40	3,95	10,87%
YTΑΔ	48,63	21,62	7,29	6,83	2,75	2,78	0,89	2,97	5,34	
ITM	49,54	19,25	8,44	11,82	2,27	3,91	0,53	1,81	2,10	5,95 %
YTM	50,23	20,40	9,35	7,90	2,30	1,89	0,45	1,98	5,78	

Πίνακας 2. Φυσικοχημικά χαρακτηριστικά IT και YT από τους ΑΗΣ Αγίου Δημητρίου και Μεγαλόπολης.

	pH	Κοκκομετρική κατανομή D (v, 0.9)	Ειδικό βάρος (g/cm ³)
IT ΑΔ	12,5	98,28	2,67
YTΑΔ	8,5	199,08	2,74
ITM	11,8	199,87	2,62
YTM	8,9	208,14	2,73



(α)



(β)

Εικόνα 1. Συγκριτικό ακτινοδιάγραμμα IT και YT (α) ΑΗΣ Αγίου Δημητρίου (β) ΑΗΣ Μεγαλόπολης.

Αναφορικά με τη μορφολογία των σωματιδίων ιπτάμενης τέφρας, σημειώνεται ότι μερικά σωματίδια τέφρας, όπως φάνηκε από την εξέταση στο Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο (Jeol JSM-6400) ανήκουν στις κενόσφαιρες που δημιουργούνται κατά τη στιγμιαία ψύξη των τηγμένων σωματιδίων κατά την επαφή τους με τον αέρα, και οφείλεται σε δυνάμεις επιφανειακής τάσης που ενεργούν στο τήγμα κατά την ψύξη για ελαχιστοποίηση της ελεύθερης επιφανειακής ενέργειας. Χαρακτηριστικό αποτελεί η υαλώδης φάσης του SiO₂ στην επιφάνεια και το μικρό ειδικό βάρος τους, όπως έδειξαν και οι μετρήσεις. Πάντως, υφίστανται επίσης σωματίδια με πιο ακανόνιστο σχήμα. Γενικά, σύμφωνα με τα προαναφερθέντα χαρακτηριστικά, οι Ελληνικές τέφρες κρίνονται κατάλληλες ως πρώτες ύλες για την ανάπτυξη τόσο προσροφητικών όσο και κεραμικών υλικών.

2.2 Παρασκευή δοκιμίων τέφρας

Για την επιφανειακή επικάλυψη του TiO_2 χρησιμοποιήθηκε η τεχνική της υδρόλυσης και της καταβύθισης. Βασικό λόγο της επιλογής αυτής αποτέλεσαν τα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά των τεφρών και το μικρό κόστος της μεθοδολογίας σε συνδυασμό με την τιμή της πρώτης ύλης. Χρησιμοποιήθηκε όξινο διάλυμα $TiCl_4$, για την αποφυγή του σχηματισμού ορθοτιτανικού οξέος, σε αναλογία $TiCl_4/HCl$ 1:2,5 moles το οποίο προστέθηκε σε 18 g λιγνιτικής τέφρας υπό ανάδευση, ενώ το διάλυμα εξουδετερώθηκε με 81,5 ml 2 M NH_4HCO_3 . Στη συνέχεια το προϊόν διηθήθηκε υπό κενό, μετά από χρόνο ωρίμανσης 1 ώρα, κατόπιν ξηράθηκε για 24h και το τελικό προϊόν πυροσυσσωματώθηκε στους 300°C, 500°C και 700°C για 2 h σε εργαστηριακό φούρνο. Στα πειράματα οι λιγνιτικές τέφρες χρησιμοποιήθηκαν αφενός μεν στην κοκκομετρία που παρελήφθησαν από τους σταθμούς όπως φαίνεται και στην κοκκομετρική κατανομή αφετέρου και μετά από άλεση ώστε το μεγαλύτερο ποσοστό να είναι <45μm.

Η μικροδομή που προέκυψε εξετάστηκε με περίθλαση ακτίνων X (XRD), καθώς και με Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (SEM) σε συνδυασμό με φασματοσκοπία διαχεόμενης ενέργειας (EDX).

3 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

Σύμφωνα με την ανάλυση βάρους, η επιφάνεια των λιγνιτικών τεφρών είναι επικαλυμμένη με TiO_2 σε ποσοστό από 11 έως 56%, όπως φαίνεται στον Πίνακα 3. Σημειώνεται ότι μεγαλύτερα ποσοστά παρουσιάζουν οι υγρές τέφρες, γεγονός που μπορεί να εξηγηθεί λόγω του πορώδους τους.

Πίνακας 3: Επικάλυψη % TiO_2 στις λιγνιτικές τέφρες

	ΙΤΑΔ	ΥΤΑΔ	ΙΤΜ	ΥΤΜ
Ως παραλήφθηκε	20,13%	55,97%	31,08%	40,94%
<45μm	11,37%	20,13%	16,8%	11,22%

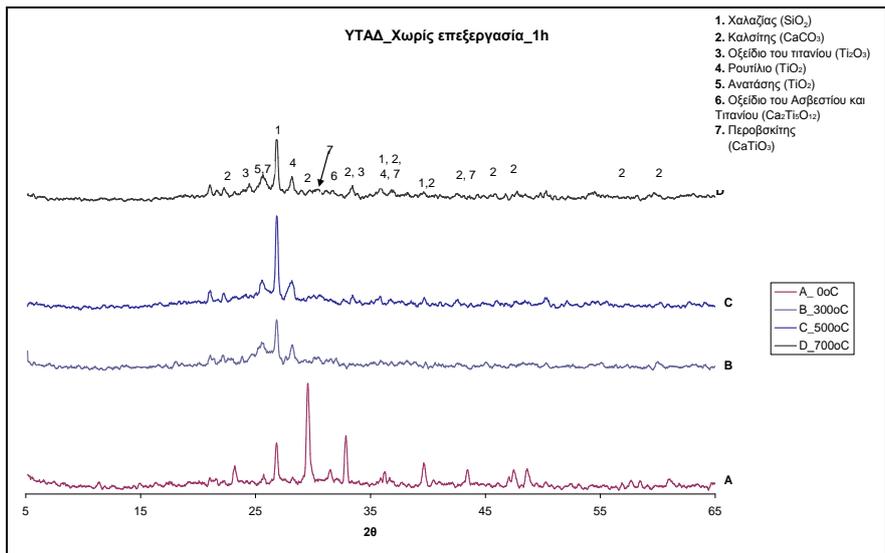
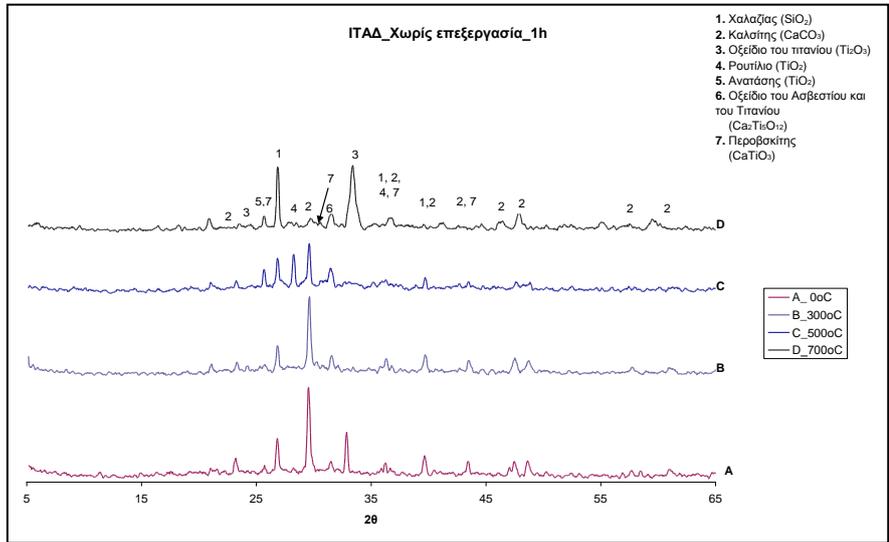
Μελετήθηκε η πιθανή μεταβολή της κοκκομετρίας μετά την επικάλυψη, τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στον Πίνακα 4.

Πίνακας 4. Κοκκομετρία μετά τη διεργασία καταβύθισης

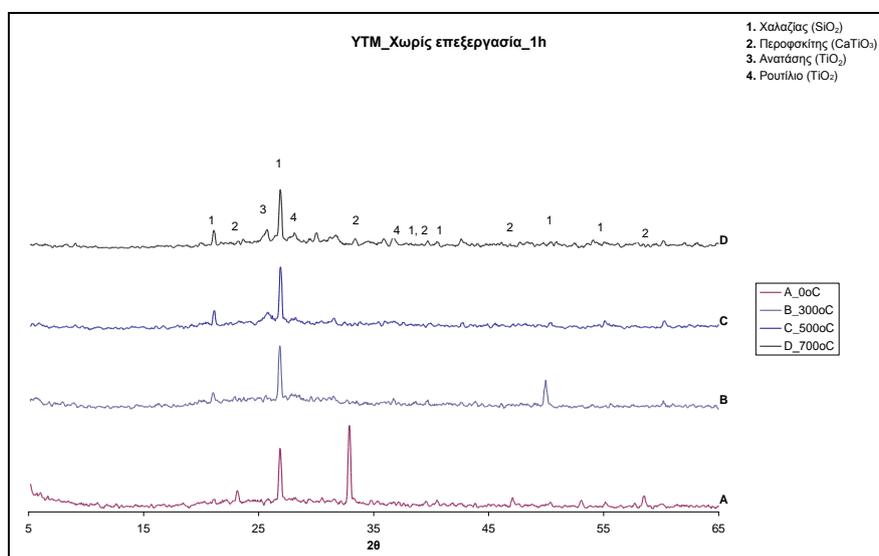
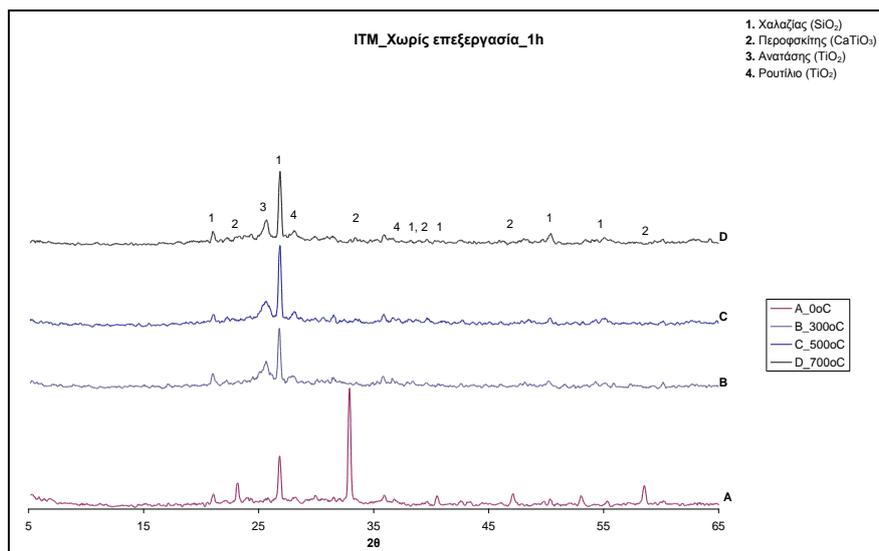
	Κοκκομετρική κατανομή D (v, 0.9)	
	Χωρίς άλεση	<45μm
ΙΤ ΑΔ	76,09	60,43
ΥΤΑΔ	224,98	40,02
ΙΤΜ	209,06	43,46
ΥΤΜ	199,60	47,75

Στα ακτινοδιαγράμματα XRD του δοκιμίου αναφοράς και όλων των πυροσυσσωματωμένων (300°C, 500°C, 700°C - 2 h) δειγμάτων με επικάλυψη TiO_2 , παρατηρείται ότι η κρυσταλλική φάση του καλσίτη διασπάται με την αύξηση της θερμοκρασίας και οι κύριες κρυσταλλικές ενώσεις που εμφανίζονται είναι του χαλαζία (SiO_2), των οξειδίων του τιτανίου με ασβέστιο ($CaTiO_3$, $Ca_2Ti_5O_{12}$), του ανατάση και ρουτιλίου (TiO_2). Σημειώνεται ότι για το δοκίμιο ΙΤΑΔ που έχει πυροσυσσωματωθεί στους 700°C παρουσιάζεται μείωση των φάσεων αυτών και εμφάνισή του Ti_2O_3 , το οποίο είναι ανεπιθύμητο για τη φωτοκατάλυση. Επιπλέον, παρόλο που σε θερμοκρασία >500°C ο

ανατάσης αναμένεται να μετατραπεί σε ρουτίλιο, αυτό τελικά αναιρείται λόγω των προσμίξεων των τεφρών. Τελικά, από τα ανωτέρω συνάγεται ότι με την πυροσυσσωμάτωση των δοκιμίων στους 500°C, αυτά διαθέτουν τις επιθυμητές φάσεις του TiO₂ για τις περαιτέρω φωτοκαταλυτικές εφαρμογές.



(α)



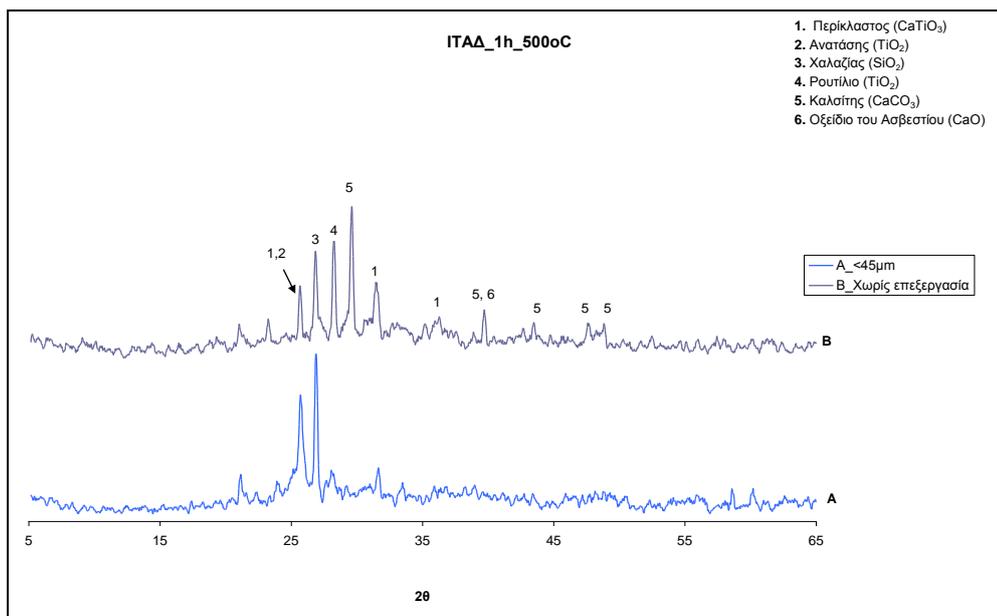
(β)

Εικόνα 2. Συγκριτικά ακτινοδιάγραμμα των δοκιμίων IT και YT (α) ΑΗΣ Αγίου Δημητρίου (β) ΑΗΣ Μεγαλόπολης (300°C, 500°C, 700°C - 2 h)

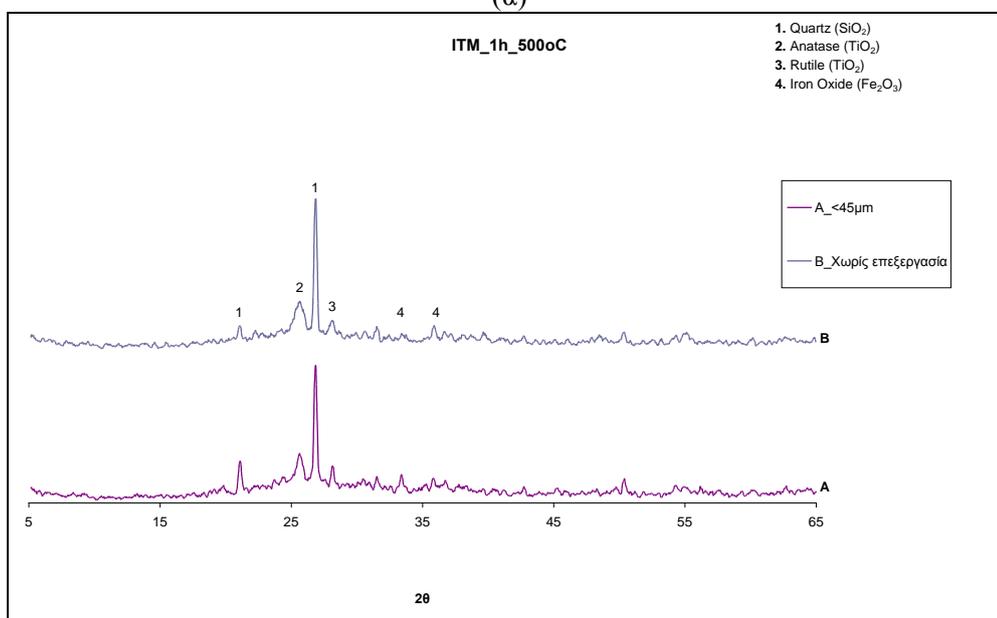
Σύμφωνα με τις βιβλιογραφικές αναφορές ο ανατάσης και το ρουτίλιο (TiO₂) είναι οι κύριοι φωτοκαταλύτες και σύμφωνα με έρευνες η μικτή φάση ρουτίλιου και ανατάση επέδειξε αυξημένη φωτοκαταλυτική ικανότητα.

Τα αποτελέσματα που αφορούσαν στις λιγνιτικές τέφρες Μεγαλόπολης έδειξαν διάσπαση του CaTiO₃ με την αύξηση της θερμοκρασίας και ως κύριες κρυσταλλικές φάσεις αυτές του χαλαζία (SiO₂), ανατάση και ρουτίλιο (TiO₂). Δεν παρατηρήθηκαν διαφορές στην ορυκτολογική φάση των πυροσυσσωματωμένων δοκιμίων.

Επιπλέον μελετήθηκε η μικροδομή των δοκιμίων που η πρώτη ύλη έχει υποστεί άλεση με τελική κοκκομετρία <45 μm. Δεν παρατηρήθηκαν αλλαγές στις ορυκτολογικές φάσεις (Εικόνα 3). Σημειώνεται ότι το ίδιο συμπέρασμα εξάγεται και για τις υγρές τέφρες.



(α)



(β)

Εικόνα 3. Ακτινοδιαγράμματα πυροσυσσωματωμένων δοκιμίων στους 500°C για 2 h (α) ITAD και (β) ITM, χωρίς άλεση και με κοκκομετρίες <math><45\mu\text{m}</math>.

Προσδιορίστηκαν τα ποσοστά ρουτιλίου με την εξίσωση (1) Spurr –Myers, η οποία παρουσιάζεται στον Πίνακα 5.

$$\%_{\text{Rutile}} = \frac{1}{1 + 0.8 \left[\frac{I_A(101)}{I_R(110)} \right]} \quad (1)$$

[Spurr R., Myers H., Anal. Chem., 29, 760, 1996]:

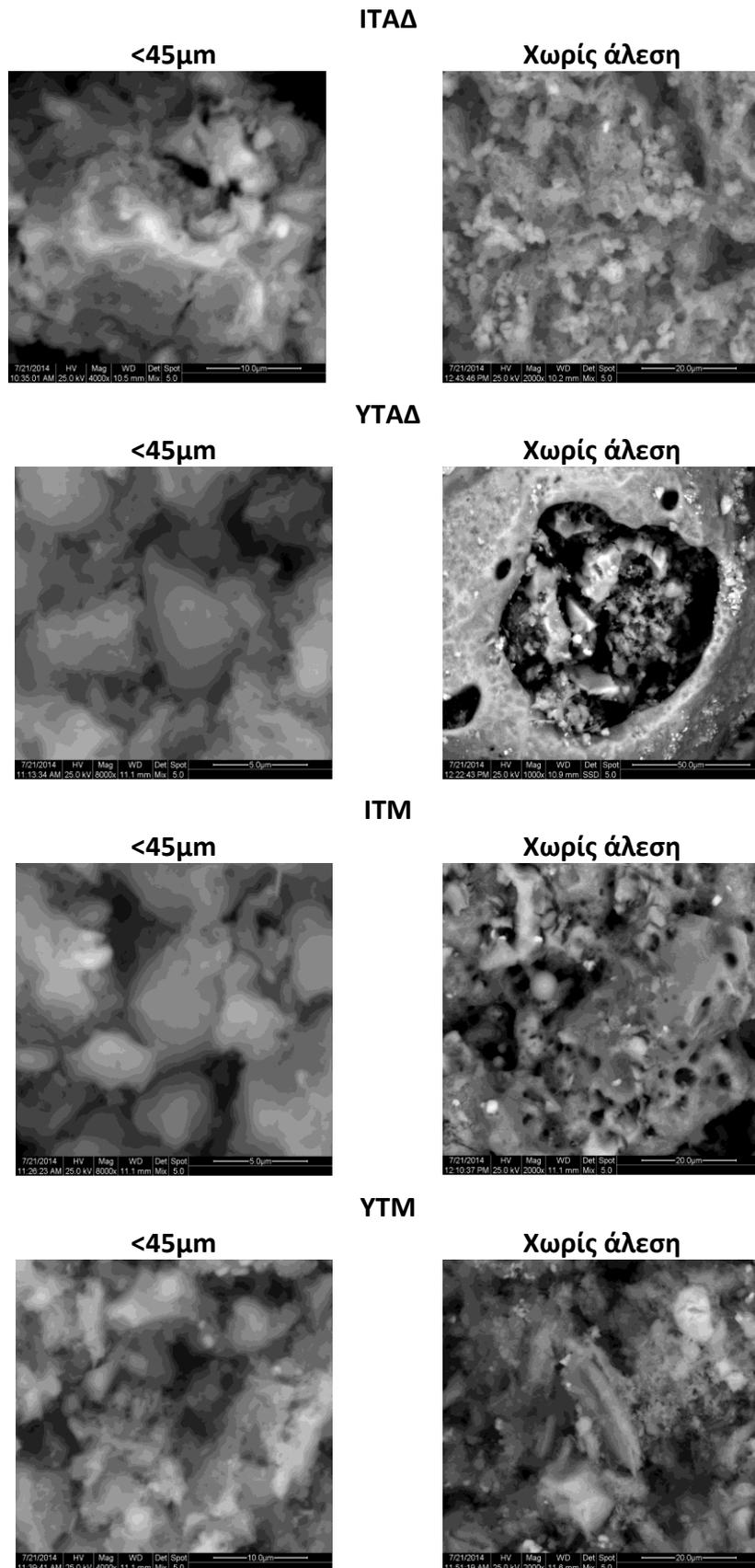
Το I_A αποτελεί την ένταση της κορυφής (101) του ανατάση και το I_R είναι η ένταση της κορυφής (110) του ρουτιλίου.

Πίνακας 5. Ποσοστά Ρουτίλιου σε δοκίμια επικαλυμμένα TiO_2 και πυροσυσσωματωμένα στους $500^\circ C$ για 2 ώρες σύμφωνα με την εξίσωση Spurr-Myers.

	%Ρουτίλιο	
	Χωρίς άλεση	<45 μm
ΙΤΑΔ	63	32
ΥΤΑΔ	55	54
ΙΤΜ	44	47
ΥΤΜ	43	52

Οι μικρογραφίες SEM (Εικόνα 4) παρουσιάζουν συνεκτική δομή, ενώ η κοκκομετρική διαφοροποίηση είναι εμφανής. Οι επιφάνειες των ΥΤΑΔ και ΥΤΜ επικαλυμμένων με TiO_2 εμφανίζουν ελαφρώς μεγαλύτερο πορώδες σε σύγκριση με αυτή των ΙΤΑΔ και ΙΤΜ. Το μειωμένο πορώδες των ΙΤ οφείλεται στα μικρότερης κοκκομετρίας σωματίδια και στις κενόσφαιρες οι οποίες "γεμίζουν" με TiO_2 . Βεβαίως, το πορώδες είναι επιθυμητό ώστε να επιτευχθεί η μείωση του βάρους του τελικού προϊόντων, γεγονός που θα συμβάλει στην εφαρμογή της απορρύπανσης υγρών βιομηχανικών αποβλήτων μέσω ρευστοποιημένης κλίνης.

Σημειώνεται ότι η EDX ανάλυση επαλήθευσε την επικάλυψη με TiO_2 και ειδικά των κενόσφαιρων οι οποίες αποτελούνται από την υαλώδη φάση του SiO_2 , γεγονός που δείχνει την καλύτερη συμπεριφορά του τιτανίου απουσία ασβεστίου, με το οποίο αλληλεπιδρά.



Εικόνα 4. Μικροφωτογραφίες SEM δοκιμών επικαλυμμένων λιγνιτικών τεφρών (ΙΤΑΔ, ΥΤΑΔ, ΙΤΜ και ΥΤΜ) με TiO_2 και πυροσυσσωματωμένων στους $500^{\circ}C$ για 2 h με διαφορετική κοκκομετρία.

4 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Η επιλογή της μεθοδολογίας της υδρόλυσης του $TiCl_4$ και καταβύθισης, για την επικάλυψη Ελληνικών Λιγνιτικών Τεφρών με TiO_2 , αποτελεί μία οικονομική λύση για τη χρήση των παραπροϊόντων αυτών και στο χώρο της φωτοκατάλυσης κατά την κατεργασία υγρών αποβλήτων. Η πειραματική διαδικασία έδειξε την ανάγκη ελέγχου τόσο των παραμέτρων της καταβύθισης όσο και αυτών της έψησης. Η παρουσία του CaO_f των τεφρών επηρεάζει την ποσοτική επικάλυψη καθόσον εμφανίζεται η κρυσταλλική δομή του περοβσκίτη, ενώ οι προσμίξεις των τεφρών εμποδίζουν σε υψηλές θερμοκρασίες τη μετατροπή του ανατάση σε ρουτίλιο γεγονός που ευνοεί το φαινόμενο της φωτοκατάλυσης.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- Adam, F., Appaturi, J.N., Thankappan, R., Nawi, M.A.M. (2010). Silica–tin nanotubes prepared from rice husk ash by sol–gel method: Characterization and its photocatalytic activity. *Applied Surface Science*, 257, 811-816.
- Adell V., Cheeseman C.R., Doel A., Beattie, A., Boccaccini A.R., (2008). Comparison of rapid and slow sintered pulverised fuel ash. *Fuel*, 87 (2), 187-195.
- Ahmaruzzaman, M., (2010). A review on the utilization of fly ash, *Progress in Energy and Combustion Science*, 36, 327-363.
- Badanoiu, A., Voicu, G. (2011). Influence of raw materials characteristics and processing parameters on the strength of geopolymer cements based on fly ash. *Environmental Engineering and Management*, 10 (5), 673-681.
- Howar, J.C., (1996). Characterization of fly ash from Kentucky power plants. *Fuel and Energy Abstracts*, 37 (3), 184.
- Jonkera A., Potgieter J.H., (2005). An evaluation of selected waste resources for utilization in ceramic materials applications. *Journal of the European Ceramic Society*, 25, 3145-3149.
- Karamberi, A., Orkopoulos, K., Moutsatsou, A., (2007). Synthesis of glass-ceramics using glass cullet and vitrified industrial by-products, *Journal of the European Ceramic Society*, 27 (2-3), 629-636.
- 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), 250-253.
- Karayannis, V.G., Moutsatsou, A.K., Katsika, E.L. (2013). Synthesis of microwave-sintered ceramics from lignite fly and bottom ashes. *Journal of Ceramic Processing Research*, 14 (1), 45-50.
- Karayannis, V.G., Moutsatsou, A.K., Katsika, E.L., (2012). Recycling of lignite highly-calcareous fly ash into nickel-based composites. *Fresenius Environmental Bulletin*, 21 (8b), 2375-2380.
- Kim B., Prezzi M., (2008). Compaction characteristics and corrosivity of Indiana class-F fly and bottom ash mixtures. *Construction & Building Materials*, 22, 694-702
- Komnitsas, K., (2011). Potential of geopolymer technology towards green buildings and sustainable cities. *Procedia Engineering*, 21, 1023-1032.
- Lei, X., Xue, X., (2010). Preparation, characterization and photocatalytic activity of sulfuric acid-modified titanium-bearing blast furnace slag. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 20 (12), 2294-2298.
- Moutsatsou, A., Protonotarios, V. (2006). Remediation of polluted soils by utilizing hydrothermally treated calcareous fly ashes. *China Particuology*, 4 (2), 65-69.
- Papandreou, A., Stournaras, C.J., Panias, D. (2007). Copper and cadmium adsorption on pellets made from fired coal fly ash. *J Hazard Mater*, 148, 538-547.

- Pergal, M.M., Relić, D., Tešić, Ž.L., Popović, A.R., (2014). Leaching of polycyclic aromatic hydrocarbons from power plant lignite ash-influence of parameters important for environmental pollution. *Environmental Science and Pollution Research*, 21 (5), 3435-3442.
- Shi, J.-W., Chen, S.-H., Wang, S.-M., Wu, P., Xu, G.-H., (2009). Favorable recycling photocatalyst TiO₂/CFA: Effects of loading method on the structural property and photocatalytic activity. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 303 (1-2), 141-147.
- Tsimas, S., Moutsatsou-Tsima, A., (2005). High-calcium fly ash as the fourth constituent in concrete: problems, solutions and perspectives. *Cement & Concrete Composites*, 27 (2), 231-237.
- Tsiridis, V., Petala, M., Samaras, P., Kungolos, A., Sakellariopoulos, G.P., (2012). environmental hazard assessment of coal fly ashes using leaching and ecotoxicity tests. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 84, 212-220.
- Wang, Y. He, Y. Lai, Q. Fan, M (2014). Review of the progress in preparing nano TiO₂: An important environmental engineering material, *Journal Of Environmental Science* 26, 2139-2177
- Wang, C.F., Li, J.S., Wang, L.J., Sun, X.Y., (2008). Influence of NaOH concentrations on synthesis of pure-form zeolite A from fly ash using two-stage method. *J. Hazard. Mater.* 15558–64.
- Wang, S. (2008). Application of solid ash based catalysts in heterogenous catalysis. *Environ. Sci. Technol.*, 42, 7055-7063.
- Yao Z.T., Ji X.S., Sarker P.K., Tang J.H., Ge L.Q., Xia M.S., Xi Y.Q., (2015). A comprehensive review on the application of coal fly ash, *Earth-Science Reviews*, 141, 105–121.

Δυνατότητες απορρόφησης του παραπροϊόντος ξηρής αποθείωσης (SDA) σε συστήματα τσιμέντου

Ε. Γκιόκα¹, Σ. Κ. Αντίοχος², Μ. Ζερβάκη¹, Σ. Τσίμας¹

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

² Εργαστήριο Έρευνας και Ποιότητας Ομίλου TITAN

Λέξεις κλειδιά: Παραπροϊόν ξηρής αποθείωσης, συστήματα τσιμέντου, πρώιμες αντοχές, χρόνος πήξης

ΠΕΡΙΛΗΨΗ: Το προϊόν SDA αποτελεί το τελικό παραπροϊόν της ξηρής διεργασίας αποθείωσης των καυσαερίων με ασβέστη και τη δεδομένη χρονική στιγμή διατίθεται για εφαρμογές χαμηλής αξίας ή απορρίπτεται. Ανάλογα με την προέλευσή του απαντάται με μικρότερο ή μεγαλύτερο ποσοστό ιπτάμενης τέφρας. Η παρούσα μελέτη που στοχεύει στη διερεύνηση της δυνατότητας αξιοποίησης του προϊόντος SDA στο χώρο της τσιμεντοβιομηχανίας, βασίζεται σε δείγμα προερχόμενο από γερμανική μονάδα ηλεκτροπαραγωγής. Πραγματοποιήθηκε πλήρης χαρακτηρισμός του υλικού και παρασκευάστηκαν δοκίμια διμερών και σύνθετων τσιμέντων με προσθήκη του SDAP σε ποσοστά έως και 15%. Οι πρώιμες αντοχές παρουσίασαν έντονη αύξηση και οι χρόνοι πήξης σημαντική καθυστέρηση, ενώ σε ιδιότητες όπως η εργασιμότητα, η απαίτηση σε νερό και η διόγκωση δεν εντοπίστηκαν προβλήματα. Συνεπώς, υπάρχει δυνατότητα χρήσης του προϊόντος SDA σε συστήματα τσιμέντου, αλλά απαιτείται προσεκτικός σχεδιασμός σε συνάρτηση με την τελική εφαρμογή.

Utilization prospects of Semi-Dry Absorption (SDA) by-product in cementitious systems

E. Gkioka¹, S. K. Antiohos², M. Zervaki¹, S. Tsimas¹

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

² Group R&D and Quality Department, Titan Cement Company

Keywords: Dry desulphurization product, cementitious systems, early strengths, setting time

ABSTRACT: SDAP is the end product derived from the semi-dry flue gas desulphurization technology with lime and at the given time, it is available for low value applications or rejected. Depending on its origins, it is found with a greater or lesser percentage of fly ash. Current study aims to explore the possibilities of using the SDA product in the field of cement, based on a sample originating from a German power plant. Complete characterization of the material was carried and several cementitious systems were produced adding SDAP at rates up to 15%. A significant increment at the early strengths and a considerable delay at the setting time were noted, while no workability, water demand or soundness problems were detected. Overall, it is demonstrated that there is potential of utilizing SDAP in cement, but under a careful mix design in relation to the final application.

1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η διεργασία SDA (Spray Dry Absorption) ανήκει στις ημίξηρες διεργασίες αποθείωσης των καυσαερίων (Flue Gas Desulphurization- FGD). Η μέθοδος στηρίζεται στην τροφοδοσία της ροής του καυσαερίου με πυκνό αιώρημα υδρασβέστου. Ο στερεός αυτός ροφητής φέρεται σε επαφή με το καυσαέριο, είτε με έγχυση, είτε με ψεκασμό του αλκαλίου εντός του καυσαερίου, ή με τη διέλευση του καυσαερίου μέσα από μία κλίνη αλκαλίου. Σε κάθε περίπτωση, το SO₂ αντιδρά άμεσα με το στερεό προς σχηματισμό του αντίστοιχου θειώδους ή θειικού προϊόντος. Στη διαδικασία ξηρού ψεκασμού, πολτός ασβέστου (Ca(OH)₂) εγχέεται εντός του καυσαερίου, για να αντιδράσει με αυτό και να απομακρυνθούν όξινες ενώσεις, όπως τα SO₂, SO₃ και HCl. Το τελικό προϊόν είναι ένα ξηρό κονιοποιημένο μίγμα ενώσεων του Ca. Ο κανονικός ροφητής που τροφοδοτείται στον ξηραντήρα ψεκασμού είναι άσβεστος. Η άσβεστος σβήνεται επί τόπου, με περίσσεια νερού, για να παραχθεί ένας πολτός Ca(OH)₂ (σβησμένη άσβεστος). Το στερεό παραπροϊόν της διαδικασίας, συμπεριλαμβανομένης της ιπτάμενης τέφρας, μεταφέρεται από το κάτω μέρος του αντιδραστήρα σε σιλό. Σύμφωνα με τα στατιστικά στοιχεία της ECOBA (2010), το προϊόν SDA συμμετέχει σε ποσοστό 0,9% στα παραγόμενα CCPs που αφορούν στην Ευρώπη (15 μέλη). Από τη συνολική παραγωγή 48 εκ. τόνων CCPs, η ετήσια παραγόμενη ποσότητα SDAP ανέρχεται μόλις σε 413.000 τόνους. Σύμφωνα με τα ίδια στατιστικά στοιχεία, το ποσοστό χρησιμοποίησής του κυρίως ως μέσο πλήρωσης και σταθεροποίησης υπόγειων κοιλοτήτων, ανέρχεται σε ποσοστό 64%, ενώ παράλληλα 106.000 τόνοι SDAP απορρίπτονται.

Στον κλάδο των δομικών υλικών έχει χρησιμοποιηθεί ως προσθήκη στην παραγωγή πλίνθων άμμου, όπου οι κύριες έρευνες πραγματοποιήθηκαν στην Ολλανδία, κι έχει δοκιμαστεί στην παραγωγή κλίνκερ τσιμέντου με μία ειδική μέθοδο παραγωγής (διαδικασία Müller-Kühne). Χρησιμοποιείται επίσης ως προσροφητικό μέσο σε υγρή μέθοδο αποθείωσης των καυσαερίων σε σταθμούς ηλεκτροπαραγωγής και μπορεί να χρησιμοποιηθεί χωρίς κίνδυνο προς το περιβάλλον ως λίπασμα θείου στη γεωργία. Το προϊόν SDA έχει χρησιμοποιηθεί σε διάφορες εφαρμογές, όπως υλικά πλήρωσης, αερισμό ιλύος, προσμίξεις τσιμέντου και σκυροδέματος και υλικά πεπιεσμένων ινών σε Γερμανία και Αυστρία. Στη Σουηδία, χρησιμοποιείται στην αποκατάσταση χώρων υγειονομικής ταφής, ως πληρωτικό υλικό ή στρώμα στεγανοποίησης, ενώ στη Δανία η πιο συχνή χρήση του προϊόντος SDA αφορά σε λίπασμα S-Ca. Ένας σημαντικός αριθμός ερευνών έχει πραγματοποιηθεί, όχι μόνο για θέματα διάθεσης και γεωτεχνικής αξιοποίησης των ξηρών μιγμάτων, τα οποία προκύπτουν από διεργασίες αποθείωσης, και τεφρών, αλλά και για τη χρήση ιπτάμενης τέφρας με προϊόν SDA σε κονιάματα τσιμέντου. Είναι αρκετά ελπιδοφόρο ότι αυτά τα κονιάματα είχαν πρώιμες αντοχές του ίδιου ή ακόμα και μεγαλύτερου μεγέθους σε σχέση με τα κονιάματα αναφοράς.

Η διαδικασία SDA είναι ακόμα υπό εξέλιξη και τίθεται σε εφαρμογή σε έναν συνεχώς αυξανόμενο αριθμό σταθμών ηλεκτροπαραγωγής. Είναι προφανές ότι το προϊόν SDA θα είναι διαθέσιμο στο μέλλον σε μεγαλύτερες ποσότητες και η χρήση του θα αποτελέσει πρόκληση σε διάφορους τομείς, με τη βιομηχανία του τσιμέντου να είναι ένας από αυτούς.

2 ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ

2.1 Υλικά

Το δείγμα SDA που εξετάστηκε, προήρχετο από γερμανική μονάδα διαχείρισης παραπροϊόντων και, όπως επαληθεύτηκε κατά τον χαρακτηρισμό του, είναι μίγμα του υποπροϊόντος SDA με ιπτάμενη τέφρα. Πρόκειται για μια συνηθισμένη προσέγγιση από παρόμοιες μονάδες με στόχο τον ευκολότερο χειρισμό του τελικού αποβλήτου προς ταφή.

Για τον χαρακτηρισμό του δείγματος χρησιμοποιήθηκαν διάφορες αναλυτικές τεχνικές όπως ανάλυση XRD, XRF, προσδιορισμός των κρυσταλλικών και άμορφων φάσεων καθώς και κοκκομετρική κατανομή. Πιο συγκεκριμένα χρησιμοποιήθηκε περιθλασίμετρο ακτίνων X (Cu K α ακτινοβολία, 40 Kv, 30 mA) όπου μικρή ποσότητα (10-15%) ZnO προστέθηκε στο ακατέργαστο υλικό και το μίγμα αλέστηκε σε μύλο μικρονοποίησης McCrone με 5-10 ml C $_6$ H $_6$ για 10 λεπτά. Ο ποσοτικός προσδιορισμός των κρυσταλλικών και άμορφων φάσεων των περιεχόμενων ενώσεων στο ξηρό δείγμα έγινε με τη χρήση του λογισμικού TOPAS (Bruker). Ενώ πραγματοποιήθηκε ανάλυση οξειδίων μέσω της μεθόδου XRF και κοκκομετρική κατανομή μέσω αναλυτή μεγέθους σωματιδίων Cilas 1064.

Τέλος κλίνκερ χαμηλής περιεκτικότητας σε αλκάλια (C $_3$ A 6,7%) με περιεκτικότητα C $_3$ S 62,1%, ελευθέρω άσβεστο CaO 0,78% και θειικά SO $_3$ 1,03%, χρησιμοποιήθηκε για την παρασκευή εργαστηριακών τσιμέντων. Χρησιμοποιήθηκε φυσικός γύψος ως συμβατικός επιβραδυντής.

2.2 Προετοιμασία τσιμέντων κι έλεγχοι

Τα τσιμέντα με την παρουσία του SDAP παρήχθησαν σε εργαστηριακό σφαιρόμυλο. Ο στόχος ήταν διπλός: ο πρώτος αφορά στην αποτίμηση του αποτελέσματος του SDAP σε βασικές φυσικές και μηχανικές ιδιότητες του τσιμέντου και ο δεύτερος στην αξιοποίηση αυτών των εκτιμήσεων, προκειμένου να ενσωματωθεί με ασφάλεια το προϊόν σε διάφορες συνθέσεις συστημάτων τσιμέντου. Η κατεργασία των υλικών πριν τις δοκιμές περιγράφεται στον Πίνακα 1.

Πίνακας 1. Επεξεργασία α' υλών πριν τις εργαστηριακές δοκιμές

Επεξεργασία	Ξήρανση σε αέρα	Ξήρανση σε φούρνο	Θραύση	Ανάμιξη	Διαχωρισμός
Κλίνκερ		▶	▶	▶	▶
Γύψος	▶		▶	▶	
Ασβεστόλιθος	▶	▶	▶	▶	
Ιπτάμενη τέφρα/Ποζολάνη				▶	
SDAP	▶			▶	

Σε πρώτη προσέγγιση, το SDAP αντικατέστησε ίσα μέρη κλίνκερ και γύψου, με σκοπό να διατηρηθεί σταθερή η περιεκτικότητα όλων των μιγμάτων σε SO $_3$ (~ 3,4%). Η συμμετοχή του SDAP κυμαινόταν από 0% (βάση αναφοράς) έως και 15%, χρησιμοποιώντας ένα βήμα αντικατάστασης 2,5%, ως εκ τούτου παρασκευάστηκαν συνολικά επτά (7) εργαστηριακά τσιμέντα. Το δείγμα αναφοράς (0% SDAP) αλέστηκε μέχρι να επιτευχθεί τιμή Blaine περίπου 3.400 cm 2 /g ενώ παράλληλα καταγράφηκε ο απαιτούμενος χρόνος και διατηρήθηκε σταθερός κατά τη διάρκεια των αλέσεων των υπόλοιπων μιγμάτων. Όλα τα συστατικά προστέθηκαν από την αρχή της διαδικασίας άλεσης. Οι συνθέσεις φαίνονται στον Πίνακα 2.

Πίνακας 2. Εργαστηριακά τσιμέντα με αυξανόμενο περιεχόμενο SDAP

Τσιμέντο	Σύνθεση τσιμέντων (% w/w)			SO ₃ (% w/w)	Cl (% w/w)
	Κλίνκερ	Γύψος	SDAP		
Mix 1.1	95.0	5.0	-	3.44	0.014
Mix 1.2	93.3	4.2	2.5	3.42	0.032
Mix 1.3	91.5	3.5	5.0	3.45	0.050
Mix 1.4	89.8	2.7	7.5	3.44	0.068
Mix 1.5	88.0	2.0	10.0	3.47	0.086
Mix 1.6	86.3	1.2	12.5	3.46	0.107
Mix 1.7	84.6	0.4	15.0	3.46	0.121

Πίνακας 3. Συνθέσεις με SDAP

Τσιμέντο	Σύνθεση τσιμέντων (% w/w)				SO ₃ (% w/w)	Cl (% w/w)
	Κλίνκερ	SCMs	Γύψος	SDAP		
Mix 2.1	66.2	29.0	4.8	-	3.0	0.019
Mix 2.2	63.4	31.2	2.4	3.0	2.4	0.037
Mix 2.3	65.0	33.2	-	1.8	1.2	0.027
Mix 2.4	65.0	34.0	-	1.0	1.1	0.023

Ομοίως, παρασκευάστηκαν με προσθήκη SDAP τέσσερις (3+1) συνθέσεις τσιμέντων με χρήση προβλεπόμενων, σύμφωνα με το πρότυπο EN 197-1, προσθηκών (SCMs) Κατά την προσέγγιση αυτή, ο στόχος ήταν να προσδιοριστεί η μέγιστη επιτρεπόμενη περιεκτικότητα σε SDAP σε ρεαλιστικές συνθήκες, ώστε να αποφευχθούν τυχόν προβλήματα στην ποιότητα του τελικού προϊόντος. Προφανώς, αν η ποιότητα των τσιμέντων με SDAP παρουσίαζε βελτίωση, θα μπορούσε να θεωρηθεί ως ένα επιπρόσθετο πλεονέκτημα. Οι συνθέσεις φαίνονται στον Πίνακα 3.

Οι ιδιότητες που ελέγχθηκαν για την αξιολόγηση των τσιμέντων (σε μορφή σκόνης και κονιάματος) ήταν:

- Ειδική επιφάνεια (Blaine) (EN 196-6)
- Περιεκτικότητα σε χλώριο (EN 196-2)
- Απαίτηση σε νερό, χρόνος πήξης, διόγκωση (EN 196-3)
- Αντοχή σε θλίψη στις 1, 2, 7, 28 ημέρες (EN 196-1)

3 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

3.1 Χαρακτηρισμός SDAP

Κατά κανόνα, τα παραπροϊόντα ξηρών μεθόδων αποθείωσης αποτελούνται κυρίως από Ca και S, ενώ άλλα στοιχεία όπως το Si, ο Fe και το Al εμφανίζονται σε συγκεντρώσεις χαμηλότερες από ότι σε ιπτάμενες τέφρες. Η χημική σύνθεση του προϊόντος SDA εξαρτάται από το προσροφητικό μέσο που χρησιμοποιείται στη διεργασία αποθείωσης, το ποσοστό ιπτάμενης τέφρας που συλλέγεται στο τελικό προϊόν, το περιεχόμενο του καυσίμου σε S, την απομάκρυνση του SO₂ κι άλλους παράγοντες. Η χημική ανάλυση (Πίνακας 4) του δείγματος SDA που εξετάστηκε, επαληθεύει ότι τα κύρια στοιχεία του είναι το Si και το Ca, ενώ ακολουθούν το Al και το S.

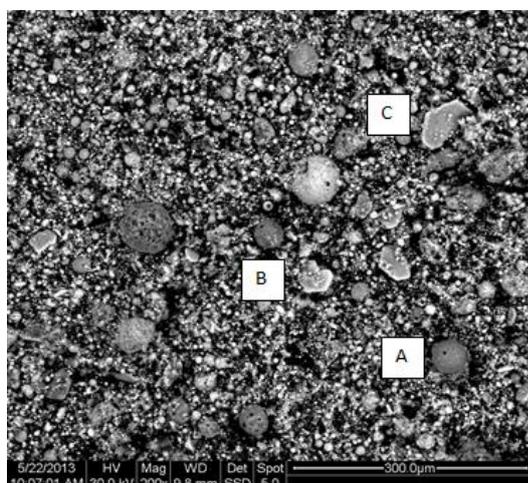
Πίνακας 4. Χημική, ορυκτολογική και κοκκομετρική ανάλυση του SDAP

Χημική ανάλυση (XRF)		Ορυκτολογική ανάλυση (XRD)	
Συστατικό	% (w/w)	Ορυκτολογική φάση	% (w/w)
CaO	20.5	Calcium sulphite - CaSO ₃ ·1/2 H ₂ O	23.5
fCaO	4.0	Mullite - 3Al ₂ O ₃ SiO ₂	11.5
SiO ₂	30.9	Quartz - SiO ₂	7.8
SiO ₂ - reactive	24.9	Langbeinite - K ₂ Mg ₂ (SO ₄) ₃	6.3
Al ₂ O ₃	12.5	Sanidine - (K,Na)(Si,Al) ₄ O ₈	5.3
SO ₃	14.5	Calcite - CaCO ₃	4.7
Fe ₂ O ₃	2.8	Portlandite - Ca(OH) ₂	4.4
Na ₂ O	2.4	Albite - NaAlSi ₃ O ₈	2.9
K ₂ O	1.4	Hematite - Fe ₂ O ₃	2.0
Cl	0.72	Dolomite - CaMg(CO ₃) ₂	1.1
TiO ₂	0.63	Sodium chloride - NaCl	0.7
MnO	0.03	Anhydrite - CaSO ₄	0.6
LOI	12.88	Potassium chloride - KCl	0.2

Κατανομή μεγέθους σωματιδίων

d(0.1)	2.17 μm
d(0.5)	19.12 μm
d(0.9)	86.05 μm

Αυτό μπορεί να αποδοθεί στο σημαντικό ποσοστό της περιεχόμενης πυριτικής ιπτάμενης τέφρας που προσδίδει στο υλικό ένα 25% δραστικού Si. Η ελευθέρα άσβεστος CaO και το Cl που περιέχονται, δημιουργούν κάποια ανησυχία σχετικά με τους περιορισμούς του προτύπου EN. Η υψηλή περιεκτικότητα σε S θέτει το SDAP σε ρόλο φορέα S σε συστήματα τσιμέντου. Μορφολογικά, το SDAP είναι μία λεπτόκοκκη, λευκή-γκρι σκόνη που μικροσκοπικά μοιάζει σε ορισμένα σημεία με πυριτική ιπτάμενη τέφρα, αλλά καταδεικνύει επίσης προφανείς φάσεις ασβεστίτη και πορτλαντίτη.



Εικόνα 1. Ανάλυση SEM του SDAP, A: ιπτάμενη τέφρα, B: CaCO₃ και Ca(OH)₂

Τα αποτελέσματα της ορυκτολογικής ανάλυσης, τα οποία επίσης φαίνονται στον Πίνακα 4, αποκαλύπτουν ότι η κύρια κρυσταλλική φάση του υλικού είναι ο ημιυδρίτης θειώδους ασβεστίου $\text{CaSO}_3 \cdot 1/2 \text{H}_2\text{O}$ και σχεδόν όλη η ποσότητα του S που μετρήθηκε στην ανάλυση XRF, είναι δεσμευμένη σε αυτή την οργανική ένωση. Επιπρόσθετα, το μεγαλύτερο μέρος του περιεχόμενου Ca συμμετέχει στον $\text{CaSO}_3 \cdot 1/2 \text{H}_2\text{O}$, ενώ ανιχνεύθηκαν επίσης μικρά ποσοστά ασβεστίτη και πορτλαντίτη. Η άμορφη φάση ποσοτικοποιήθηκε στο 29% περίπου, η οποία αποτελείται κυρίως από άμορφο SiO_2 .

3.2 Το SDAP σε δυαδικά συστήματα τσιμέντου

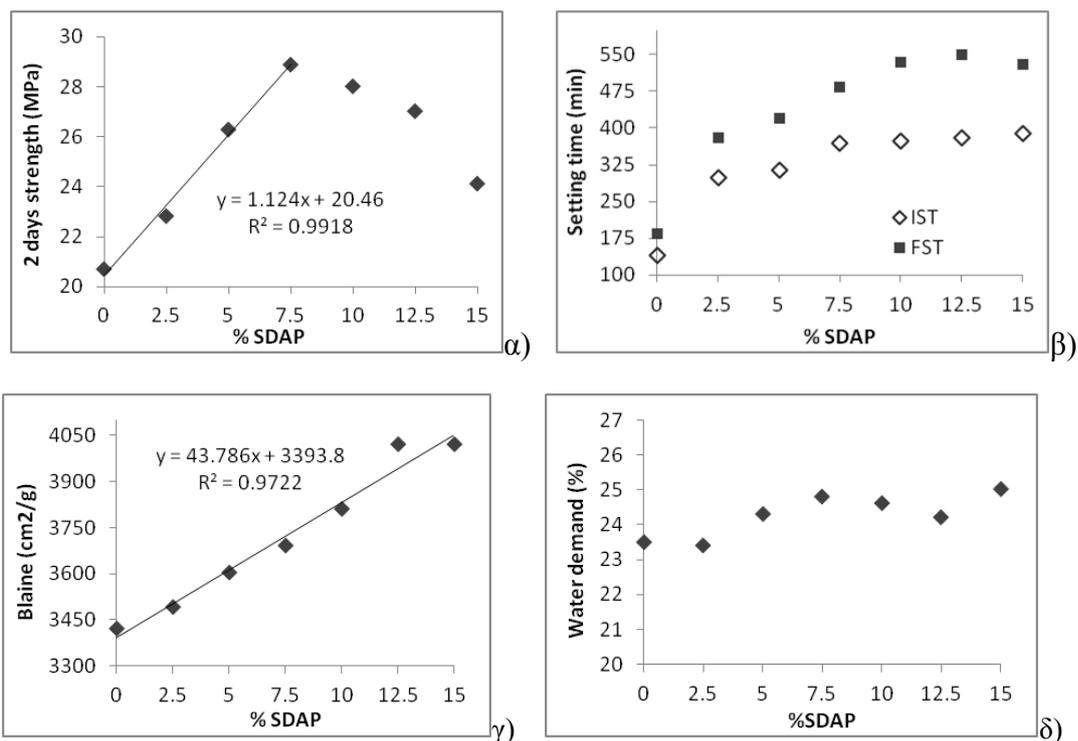
Η επίδραση του SDAP στις βασικές ιδιότητες του τσιμέντου απεικονίζεται στο Σχήμα 1 (α-δ). Η κύρια επιρροή της προσθήκης του SDAP αφορά στη σημαντική καθυστέρηση (περισσότερο από 40 min ανά προσθήκη 1%) στην πήξη του τσιμέντου. Ακόμα κι αν η επιβραδυντική επίδραση της πυριτικής ιπτάμενης τέφρας έχει εδραιωθεί, η παρούσα καθυστέρηση που παρατηρείται, μπορεί να αποδοθεί μόνο στην παρουσία του $\text{CaSO}_3 \cdot 1/2 \text{H}_2\text{O}$. Δεδομένου ότι τα τσιμέντα που παρασκευάστηκαν έχουν παρόμοια συνολική περιεκτικότητα σε SO_3 , μπορεί να υποθεθεί ότι ο ρυθμός διάλυσης του CaSO_3 ευθύνεται για τη συμπεριφορά της πήξης. Αυτή η υπόθεση συμφωνεί με προηγούμενες μελέτες.

Οι παρατεταμένοι χρόνοι πήξης είναι η μόνη αρνητική συνέπεια της παρουσίας του SDAP, αφού η ειδική επιφάνεια αυξάνεται, χωρίς αξιοσημείωτη αύξηση στην απαίτηση σε νερό (μέγιστη αύξηση 1,5% για προσθήκη 15%). Αυτό μπορεί να αποδοθεί στο σφαιρικό σχήμα των σωματιδίων της τέφρας που υπάρχει στο SDAP (βλ. Εικόνα. 1) που δρα ευνοϊκά («κλιπαντική δράση»). Σε περίπτωση που τα σωματίδια της ιπτάμενης τέφρας ήταν διαφορετικού σχήματος (γωνιώδες, ακανόνιστο, κλπ.), η απαίτηση σε νερό αναμένεται να αυξανόταν.

Περαιτέρω, από τα αποτελέσματα των αντοχών που συνοψίζονται στον Πίνακα 5, καθίσταται προφανές ότι τσιμέντα με αυξημένη περιεκτικότητα σε SDAP ξεπερνούν την απόδοση του δείγματος αναφοράς (mix 1.1) κατά τη διάρκεια της σκλήρυνσης. Αυτό ισχύει ιδιαίτερα μετά τις πρώτες 24 ώρες της ενυδάτωσης, όπου καταγράφεται σημαντικό κέρδος αντοχής για τα συστήματα τσιμέντου-SDAP. Προκειμένου να αξιοποιηθεί πλήρως η ευεργετική δράση του SDAP, το κέρδος αντοχής υπολογίστηκε με τη χρήση της εξίσωσης (1). Τα αποτελέσματα φαίνονται στο Σχήμα 2.

$$SG_i = R_i - \left(R_c \frac{C_{cem}}{C_{SDA}} \right) \quad (1)$$

Όπου R_i είναι η αντοχή σε θλίψη των τσιμέντων σε μία δεδομένη ηλικία, R_c είναι η αντοχή σε θλίψη του μίγματος αναφοράς 1.1 στην ίδια ηλικία και C_{cem} και C_{SDA} είναι οι αναλογίες κατά βάρος του τσιμέντου και του αθροίσματος του τσιμέντου και SDAP σε κάθε μίξη αντίστοιχα.



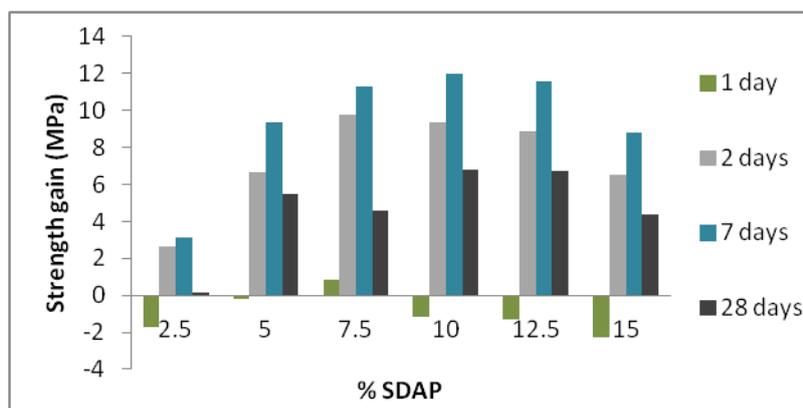
Σχήμα 1. Η επίδραση του SDAP στις: α) αντοχές των 2 ημερών, β) πήξης, γ) ειδική επιφάνεια και δ) απαίτηση σε νερό

Πίνακας 5. Συμπεριφορά των δυαδικών συστημάτων τσιμέντου με SDAP

Τσιμέντο	Θλιπτική αντοχή (MPa)				Χρόνοι πήξης (min)		Διόγκωση (mm)
	1 ημέρας	2 ημερών	7 ημερών	28 ημερών	Αρχικός	Τελικός	
Βάση αναφοράς	12.2	20.7	37.2	53.0	138	187	1.0
Mix 1.2	10.2	22.8	39.4	51.8	300	380	1.0
Mix 1.3	11.4	26.3	44.7	55.8	315	420	1.0
Mix 1.4	12.1	28.9	45.7	53.6	370	485	1.0
Mix 1.5	9.8	28.0	45.5	54.5	375	535	1.0
Mix 1.6	9.4	27.0	44.1	53.1	380	600	0.0
Mix 1.7	8.1	24.1	40.4	49.4	390	530	1.0

Το SDAP παραμένει ανενεργό κατά τη διάρκεια της πρώτης ημέρας της ενυδάτωσης, με αποτέλεσμα να παρατηρείται καθυστέρηση στην ανάπτυξη αντοχών σε σχέση με το δείγμα αναφοράς. Αυτό συνδέεται με την παρατηρούμενη καθυστέρηση στο χρόνο πήξης. Η μείωση είναι ανάλογη με την αντικαθιστούμενη ποσότητα του κλίνκερ στα μίγματα. Ωστόσο, στις επόμενες 24 ώρες της ενυδάτωσης, σημειώνεται μία εντυπωσιακή αύξηση στις αντοχές των τσιμέντων που περιέχουν SDAP. Η αύξηση αυτή είναι σχεδόν γραμμική με το περιεχόμενο SDAP, σε ποσοστά έως και 10%, διατηρείται για την πρώτη εβδομάδα και φθάνει τα 12 MPa. Η αύξηση στις αντοχές των 28 ημερών είναι χαμηλότερη από εκείνη των πρώιμων ηλικιών, αλλά εξακολουθεί να είναι θετική για όλα τα σκευάσματα. Η επεξήγηση αυτής της επιτάχυνσης στην ανάπτυξη αντοχών δεν είναι εύκολη υπόθεση και απαιτεί διεξοδική μελέτη

της ενυδάτωσης, η οποία δεν παρουσιάζεται εδώ. Οι μηχανισμοί που συνδέονται με τη μεγαλύτερη ειδική επιφάνεια των συστημάτων τσιμέντου-SDAP, την επιταχυντική δράση του περιεχόμενου στο SDAP χλωρίου στην ενυδάτωση του C_3S , τη φύση των προϊόντων ενυδάτωσης, κυρίως τα πιθανώς αυξημένα ποσοστά του «καλού» εττριγγκίτη και τις επιπτώσεις του στην ανάπτυξη πορώδους, την ποζολανικότητα της ιπτάμενης τέφρας, κλπ. είναι πιθανώς κυρίαρχοι παράγοντες. Η διερεύνηση της ενυδάτωσης όλων των δυαδικών συστημάτων βρίσκεται σε εξέλιξη και τα αποτελέσματα θα δημοσιευθούν σύντομα.



Σχήμα 2. Κέρδος αντοχής των εργαστηριακών τσιμέντων με SDAP σε σχέση με το περιεχόμενο SDAP (%)

Εκτός από το καλό προφίλ αντοχών, κανένα πρόβλημα διόγκωσης δεν ανέκυψε (βλ. Πίνακα 5) ανεξάρτητα από την παρουσία του SDAP, δεδομένου ότι όλα τα τσιμέντα ήταν συμμορφωμένα με τη σχετική απαίτηση EN. Όσον αφορά στο περιεχόμενο χλώριο, τα αυξημένα επίπεδά του στο SDAP περιορίζουν τη χρήση του SDAP σε ποσοστό αντικατάστασης μέχρι 10%, προκειμένου το ποσοστό του περιεχόμενου χλωρίου στο τσιμέντο να μην υπερβαίνει το 0,1%. Μια αριθμητική εκτίμηση της επίδρασης του SDAP στις ιδιότητες του τσιμέντου που εξετάστηκαν συνοψίζεται στον Πίνακα 6.

Πίνακας 6. Η επίδραση του SDAP στις ιδιότητες του τσιμέντου

Ιδιότητα	Επίδραση SDAP (ανά 1% προσθήκη)	Σχόλια
Blaine (cm^2/g)	+40	Αύξηση
Απαίτηση σε νερό, %	+0.1	Αμελητέα
Χρόνος αρχής πήξης (min)	+35	Σημαντική καθυστέρηση
F2 (MPa)	+0.8	Σημαντική αύξηση
F28 (MPa)	+0.9	Μικρή αύξηση

3.3 Παραγωγή συστημάτων τσιμέντου με SDAP

Οι ιδιότητες και το προφίλ αντοχών των συστημάτων τσιμέντου με SDAP συνοψίζονται στον Πίνακα 7. Η μίξη Mix 2.1 είναι μία βιομηχανική σύνθεση και παρασκευάστηκε σε εργαστηριακό σφαιρόμυλο για συγκριτικούς λόγους. Τα περιεχόμενα θειικά στα συστήματα τσιμέντου-SDAP, όπως φαίνεται στον Πίνακα 3, μειώθηκαν σε σχέση με του δείγματος αναφοράς, δεδομένης της ισχυρής επιβραδυντικής δράσης που εξηγήθηκε παραπάνω.

Συγκρίνοντας τα μίγματα 2.2 και 2.1, φαίνεται πως η επιταχυντική δράση του SDAP όσον αφορά στις αντοχές αξιοποιείται. Αυτό είναι προφανές, καθώς το τσιμέντο CEM II με την ελάχιστη ισοδύναμη αντοχή, παράχθηκε με λιγότερο κλίνκερ (κατά 2%). Αυτό επιτρέπει μία

αξιόλογη μείωση του κόστους. Το παραγόμενο τσιμέντο συμφωνεί με τους περιορισμούς του προτύπου EN για το περιεχόμενο χλώριο και τη διόγκωση, παρουσιάζει όμως μία αρκετά ισχυρή καθυστέρηση στην πήξη. Το τελευταίο δείχνει πως η προσθήκη SDAP θα πρέπει να μειωθεί περαιτέρω.

Πίνακας 7. Συμπεριφορά συστημάτων τσιμέντου CEM II

Τσιμέντο	Θλιπτική αντοχή (MPa)				Χρόνοι πήξης (min)		Blaine (cm ² /g)	Διόγκωση (mm)
	1 ημέρας	2 ημερών	7 ημερών	28 ημερών	Αρχικός	Τελικός		
Mix 2.1	7.5	13.6	25.1	36.9	180	255	4160	1.0
Mix 2.2	5.4	15.0	27.5	38.7	290	435	4250	1.0
Mix 2.3	8.1	16.5	27.8	37.4	245	360	4210	1.0
Mix 2.4	6.7	13.3	24.0	35.1	245	355	4220	1.0

Ομοίως, συγκρίνοντας το μίγμα 2.3 έναντι του 2.1, εξάγεται το συμπέρασμα ότι είναι δυνατή η παραγωγή τσιμέντων CEM II με καλύτερο προφίλ αντοχών και χαμηλότερο κόστος λόγω της πλήρους αντικατάστασης της γύψου και μικρής μείωσης του κλίνκερ (κατά 1%). Η αύξηση των αντοχών επιτρέπει περαιτέρω μείωση του κλίνκερ. Οι περιορισμοί κατά EN ικανοποιούνται και η καθυστέρηση της πήξης φθάνει στη μία ώρα. Τέλος, από τις ιδιότητες του μίγματος 2.4 προκύπτει ότι μία προσθήκη SDAP σε χαμηλό ποσοστό της τάξης του 1% είναι αρκετή για να επιβραδύνει την πήξη τσιμέντων CEM II κοντά στα επιθυμητά επίπεδα. Αυτό συμβαίνει απουσία γύψου. Το προφίλ των αντοχών θεωρείται ισοδύναμο, εφόσον επιχειρήθηκε μικρή μείωση του κλίνκερ.

Συνοψίζοντας, παρά το γεγονός ότι το SDAP μπορεί να αντικαταστήσει πλήρως τη γύψο και να επιτρέψει τη μείωση του κλίνκερ σε σύνθετα τσιμέντα, η έντονη επίδραση στην επιβράδυνση της πήξης περιορίζει τη χρήση του σε ποσοστά μικρότερα του 2%. Για αυξημένες προσθήκες, το SDAP μπορεί να αποτελέσει υποκατάστατο της γύψου για τσιμέντα που απαιτούν παράταση του χρόνου πήξης (δηλαδή κάτω από καλοκαιρινές συνθήκες παράδοσης).

4 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Δείγμα SDA από γερμανική μονάδα ηλεκτροπαραγωγής χαρακτηρίστηκε και διερευνήθηκε η επίδρασή του στις κύριες ιδιότητες του τσιμέντου και η συμβατότητά του με συστήματα τσιμέντου. Τα κύρια συμπεράσματα (πάντα για το συγκεκριμένο SDAP που περιέχει IT) είναι τα εξής:

- Το SDAP είναι μία λεπτή, λευκή-γκρι σκόνη που μικροσκοπικά μοιάζει με πυριτική ιπτάμενη τέφρα σε ορισμένα σημεία, αλλά δείχνει παράλληλα προφανείς φάσεις ασβεστίτη και πορτλαντίτη. Η κύρια κρυσταλλική του φάση είναι ο ημιυδρίτης θειώδους ασβεστίου.
- Το SDAP επηρεάζει ως επί το πλείστον θετικά τις ιδιότητες του τσιμέντου, δεδομένου ότι δρα ως ισχυρός επιταχυντής των αντοχών, χωρίς να αυξάνει την απαίτηση σε νερό. Για κάθε 1% προστιθέμενο SDAP, παρατηρείται μία σημαντική αύξηση της τάξης του 1 MPa στις αντοχές των 2 ημερών, για ποσοστά αντικατάστασης έως και 10% κ.β. τσιμέντου. Παρόμοιες συσχετίσεις αναφέρονται εδώ για όλες τις ιδιότητες του τσιμέντου που εξετάστηκαν.

- Το SDAP παρουσιάζει ένα έντονο επιβραδυντικό φαινόμενο συγκριτικά με τη γύψο. Χρήση 1% SDAP, οδηγεί σε καθυστέρηση του χρόνου αρχής της πήξης κατά 40-60 min περίπου. Αυτό αποδίδεται στην παρουσία του θειώδους ασβεστίου.
- Η χρήση του SDAP επιτρέπει ταυτόχρονη (ολική) υποκατάσταση γύψου και μείωση κλίνκερ για ίδιες αντοχές. Οι περιορισμοί κατά EN σχετικά με το χλώριο και τη διόγκωση ικανοποιούνται. Ωστόσο, η έντονη επιβραδυντική δράση του SDAP, περιορίζει τη χρήση του σε ποσοστά μικρότερα του 2%.
- Ανάλογα με τα εγγενή χαρακτηριστικά του SDAP, η χρήση του ως εναλλακτική α' ύλη τόσο για τσιμέντα (π.χ. τσιμέντα με παρατεταμένο χρόνο πήξης για σκυρόδεμα χωρίς επιβραδυντή) ή ως α' ύλη (π.χ. παραγωγή τσιμέντων CSA) μπορεί να εξεταστεί. Εργασίες σχετικά και με τα δύο σενάρια διερευνώνται.

Η παρούσα εργασία αποτελεί μέρος του ερευνητικού έργου με τίτλο: "Αξιοποίηση των σκωριών βιομηχανίας χάλυβα: Παραγωγή προστιθέμενης αξίας προϊόντων που βασίζονται στις σκωρίες, για εφαρμογές στην κατασκευή και στην δέσμευση τοξικών συστατικών, προς όφελος του περιβάλλοντος (SLAG-PROD)" που υλοποιήθηκε στο πλαίσιο της Πράξης "ΣΥΝΕΡΓΑΣΙΑ 2011" και συγχρηματοδοτήθηκε από την Ευρωπαϊκή Ένωση (Ευρωπαϊκό Ταμείο Περιφερειακής Ανάπτυξης) και από Εθνικούς Πόρους μέσω του ΕΠΙΑ II και των ΠΕΠ των 5 Περιφερειών μεταβατικής στήριξης του ΕΣΠΑ 2007 - 2013.

BIBΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- Brennan P., Utilisation of Coal Combustion Products in Europe. VGB Power Tech 7/2002. pp 50-52
- Erlin B., (1996), 'Ettringite – Whatever You May Think It Is', in the Proceedings of the 18th International Conference of Cement Microscopy, ICMA, (1996) 380-381.
- Flue Gas Desulphurisation (FGD) Technologies. Technology status report. Cleaner Coal Technology Programme. March 2000. pg 15
- Jeppesen K. G ., The Long-Term Effect on Cement Mortar by Admixture of Spray Drying Absorption Products. Symposium Q – Fly Ash and Coal Conversion By-Products IV. Volume 113. 1987
- Jeppesen K. G., The effect of cement mortar and concrete by admixtures of spray drying absorption products, MRS Proceedings, Vol. 178, Symposium W – Fly ash and coal conversion by-products VI, 1989.
- Karl Heinz. SDAP - Utilization in Germany. VGB Power Tech e.V.. Essen. Germany
- Loreal V. Heebink, Tera D. Buckley, David J. Hassett, Erick J. Zacher, Debra F. Pflughoeft-Hassett and Bruce A. Dockter, Current Status of Spry Dryer Absorber Material Characterization and Utilization, World of Coal Ash (WOCA), May 2007, Kentucky, USA
- Paya J., Monzo J. and Borrachero M.V., Physical, chemical and mechanical properties of fluid catalytic cracking catalyst residue blended cements, Cement and Concrete Research, vol. 31(1), 2001, 57-61.
- Silva D., Impact of accelerators and retarders on the hydration of Portland cement, Proceedings of the International summit on cement hydration kinetics, Quebec, 27-29 July , 2009.
- Sune Bengtsson Dr., Semi Dry FGD Production Utilization: Background and legal aspects of Civil Engineering Applications. VGB workshop in co-operation with UTEX. Utilization of Semi Dry Absorption Product (SDAP). Poland. 2001
- Xiao Dong Wen, Dong Dong Xie, Yong Yi, Zhang Jie Xu, Effect of Desulfurization Ash with Different Calcium Sulfite Content, Advanced Materials Research, 250-253, 1054, 2011.

Ιδιότητες και τεχνικές αναβάθμισης περλίτη για δομική χρήση

Μ. Στεφανίδου¹, Χ. Γιαννιτσόπουλος¹ Γ. Κωνσταντινίδης²

¹Εργαστήριο Δομικών Υλικών Τμήμα Πολιτικών Μηχανικών Α.Π.Θ.

²Μηχανολόγος Μηχανικός R&D Perlit Hellas

ΠΕΡΙΛΗΨΗ: Ο περλίτης είναι ένα ηφαιστιογενές ορυκτό με σημαντικά κοιτάσματα στη χώρα μας. Εκτός από τη γεωργία (25%) και κάποιες ειδικές εφαρμογές (10%) χρησιμοποιείται στη δόμηση (65%) ως συστατικό μιγμάτων (γυψοσοβάς, μαρμαροσοβάς, τσιμεντοσανίδες), ως χυτό θερμομονωτικό υλικό και ως συστατικό περλιτοδεμάτων. Στην αγορά διατίθεται σε διαβαθμισμένες κοκκομετρίες σε διογκωμένη ή σε αδιόγκωτη μορφή.

Στη παρούσα εργασία πραγματοποιήθηκε εκτενής έρευνα για τα υπέρλεπτα προϊόντα περλίτη ώστε να γίνουν γνωστά σημαντικά χαρακτηριστικά τους, με στόχο να προσδιορίσουμε καλύτερα τις δυνατότητες χρήσης τους σε υλικά και τεχνικές δόμησης. Τα υπέρλεπτα αυτά υλικά χωρίζονται σε δύο κατηγορίες. Η πρώτη περιλαμβάνει αυτά που προέρχονται από αδιόγκωτο περλίτη (από την διαδικασία θρυμματισμού του αρχικού πετρώματος) και η δεύτερη σε αυτά που προκύπτουν μετά από τη διογκωση της περλιτικής άμμου. Η αξιοποίηση υπέρλεπτων προϊόντων περλίτη σε περλιτοδέματα και σε κονιάματα έδειξε ενδιαφέροντα συμπεράσματα σχετικά με τις ιδιότητες των υλικών αυτών. Τα υλικά ελέγχθηκαν ως προς τη λεπτότητα, την δραστικότητα και τη σύστασή τους και εισάχθηκαν σε μίγματα ώστε να ελεγχθούν οι φυσικές και μηχανικές ιδιότητές των κονιαμάτων που προέκυψαν. Στόχος ήταν η δημιουργία μίγματος για τη παραγωγή προκατασκευασμένων στοιχείων δόμησης, τα οποία θα βρίσκουν εφαρμογή σε τοιχοποιίες με απαιτήσεις θερμομόνωσης και ως υλικά πλήρωσης. Ελέγχθηκε μία σειρά διαφόρων κοκκομετριών από διογκωμένο και αδιόγκωτο περλίτη, υδροφοβισμένο ή μη, βγάζοντας σημαντικά συμπεράσματα σχετικά με τη θερμομονωτική συμπεριφορά των υλικών αλλά και ως προς τις μηχανικές τους ιδιότητες.

Από τους ελέγχους προκύπτει ότι το υπέρλεπτο κλάσμα περλίτη έχει ποζολανικές ιδιότητες ενώ η εισαγωγή του σε μίγματα κονιαμάτων συντελεί στην επίτευξη ανθεκτικών, ελαφριών κονιαμάτων με θερμομονωτικό χαρακτήρα.

Properties and upgrading techniques of perlite for structural use

M. Stefanidou¹, X. Giannitsopoulos¹, G. Konstantinidis²

¹Laboratory of Building Materials, Civil engineering Department, AUTH

²Perlit Hellas R&D

ABSTRACT: Perlite is a volcanic mineral with plenty deposits in Greece. Its main usage is in agriculture (25%), some special applications (10%) and 65% of it, is used in the structural sector in gypsum plasters, cement panels, as insulating material and in special type concretes. It is available in the market in different gradation and in two types; expanded and not expanded.

In the present paper ultra fine products which are produced during the elaboration of perlite, were analyzed as raw material and afterwards they were incorporated as binders in mortar

mixtures. From the analysis it is seen that the powder has pozzolanic properties and its incorporation in mortars results light, durable materials with insulating properties.

1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Από ορυκτολογικής σκοπιάς, ορίζουμε ως περλίτης ένα όξινο ηφαιστειακό υαλώδες πέτρωμα, του οποίου η περιεκτικότητα σε SiO_2 κυμαίνεται μεταξύ 72-76% και παρουσιάζει χαρακτηριστική περλιτική υφή. Ο σχηματισμός του έγινε επιφανειακά και οφείλεται στην απότομη ψύξη της ηφαιστειακής λάβας. Αυτό είχε ως αποτέλεσμα τον εγκλωβισμό κρυσταλλικού νερού στη μάζα του πετρώματος, αλλά και τη συστολή του, η οποία οδήγησε στο διαχωρισμό του σε μικρά σφαιρικά σωματίδια. Τα σωματίδια αυτά διαμορφώνουν το τελικό πέτρωμα και μακροσκοπικά θυμίζουν μικρές πέρλες.

Από την εμπορική σκοπιά, περλίτης καλείται οποιοδήποτε ηφαιστειογενές πέτρωμα το οποίο μόλις θερμανθεί, διογκώνεται πολύ γρήγορα 10-20 φορές από τον αρχικό του όγκο, δημιουργώντας ένα πολύ ελαφρύ αφρώδες υλικό. Οι όξινοι περλίτες είναι αυτοί που παρουσιάζουν διόγκωση και η ποιότητά τους ανεβαίνει όσο αυξάνεται και ο βαθμός διόγκωσής τους (εικ.1).



Εικόνα 1. Αρχικό δείγμα περλίτη, περλίτης μετά από θραύση και διογκωμένος αντίστοιχα.

1.1 Ιστορική πορεία

Το 1941 στη Αριζόνα των ΗΠΑ, ερευνώντας τη δυνατότητα χρήσης του περλίτη για εμφιάλωση παρατήρησαν για πρώτη φορά την ασυνήθιστα έντονη διόγκωσή του. Το 1946 κυκλοφόρησε στην αγορά ως μονωτικό υλικό και ως filler. Ιδιαίτερα στις ΗΠΑ η χρήση του ήταν ευρεία και αυτό οδήγησε το 1949 στην ίδρυση του Ινστιτούτου Περλίτη (PerliteInStitute) από παραγωγούς με στόχο τη τυποποίησή του, τη καθιέρωση προδιαγραφών και την έρευνα για νέες εφαρμογές. Έπειτα η βιομηχανία περλίτη γνώρισε αλματώδη ανάπτυξη σε παγκόσμιο επίπεδο. Το 1949 η παγκόσμια παραγωγή περλίτη σύμφωνα με το Ινστιτούτο Περλίτη ήταν 80 χιλιάδες τόνοι παγκοσμίως και στον παρακάτω πίνακα βλέπουμε πως κυμαίνεται η παραγωγή από τη δεκαετία του 90 και έπειτα.

Πίνακας 1. Παραγωγή περλίτη σε χιλ. τόνους των μεγαλύτερων παραγωγών χωρών παγκοσμίως.

Χώρα	1989	1990	1991	1993	1996	1998	2000	2001	2005	2006
Η.Π.Α.	545	576	514	568	684	685	672	650	508	475
Ελλάδα	217	240	286	250	350	425	500	500	525	500
Ιαπωνία	202	203	203	200	200	200	250	250	240	250
Τουρκία	133	139	88	300	160	150	130	150	140	130
Ουγγαρία	109	93	88	90	-	-	250	250	145	70

Η επιχείρηση με την επωνυμία “ΕΛΛΗΝΙΚΗ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΑ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΟΡΥΚΤΩΝ & ΕΚΜΕΤΑΛΛΕΥΣΗΣ ΟΡΥΧΕΙΩΝ Α.Ε.”, που φέρει τον διακριτικό τίτλο “ΠΕΡΛΙΤ ΕΛΛΑΣ Α.Ε.”, ιδρύθηκε το 1991 με αντικείμενο την επεξεργασία βιομηχανικών ορυκτών και ειδικότερα την διόγκωση και επεξεργασία ορυκτού περλίτη. Η ΠΕΡΛΙΤ ΕΛΛΑΣ Α.Ε. έχει θεσπίσει και καθιερώνει διαδικασίες ελέγχου ποιότητας σε όλα τα επίπεδα και λειτουργίες της. Από το 2007 τα προϊόντα της επιχείρησης που χρησιμοποιούνται ως δομικά υλικά έχουν πιστοποιηθεί και διαθέτουν σήμανση CE, σύμφωνα με την κείμενη εθνική και Ευρωπαϊκή νομοθεσία. Κατά την διαδικασία της επεξεργασίας της Α’ ύλης αλλά και με μηχανική επεξεργασία (θραύση, κοσκίνηση, αεροδιαχωρισμός) προκύπτουν υπέρλεπτα κλάσματα περλίτη.

1.2 Κατηγορίες περλιτών με εφαρμογή στη δόμηση

Οι δύο διακριτές κατηγορίες περλίτη που προκύπτουν με εφαρμογή στη δόμηση είναι οι εξής (εικ2):

- Ο αδιόγκωτος περλίτης υπό μορφής άμμου με ειδικό βάρος 1100-1200 Kg/m³.
- Ο διογκωμένος περλίτης με ειδικό βάρος 35-150 Kg/m³.



Εικόνα 2. Αδιόγκωτος περλίτης.



Εικόνα 3. Διογκωμένος περλίτης.

Η παραγωγική διαδικασία για τη χρήση του περλίτη αποτελείται από τρία βασικά τμήματα:

- Πρόθραυση
- Ξήρανση
- Διόγκωση

Ο αδιόγκωτος περλίτης είναι ένα λεπτόκοκκο υλικό με αρκετά μικρότερη πυκνότητα από τις συνήθεις επιλογές σε άμμο για την παρασκευή κονιαμάτων. Προσφέρει μείωση του βάρους σε οποιαδήποτε δομική χρήση. Ο διογκωμένος περλίτης, είναι αυτός που παρουσιάζει και τις περισσότερες δυνατότητες και προοπτικές για την εφαρμογή του στη δόμηση. Το 70% της παγκόσμιας παραγωγής διογκωμένου περλίτη αξιοποιείται στις κατασκευαστικές εφαρμογές. Γενικότερα, οι εφαρμογές που συναντάμε στη δόμηση είναι οι εξής.

1. Μορφοποιημένα ελαφροβαρή μονωτικά προϊόντα στις κατασκευές. (πλακίδια ηχο/θερμομόνωσης, προκατασκευασμένες σανίδες).
2. Μη μορφοποιημένα ελαφροβαρή προϊόντα στις κατασκευές (σοβάδες, ελαφροβαρές σκυρόδεμα).
3. Περλιτοδέματα.
4. Χυτός διογκωμένος περλίτης (γέμισμα δαπέδων και διπλής τοιχοποιίας).

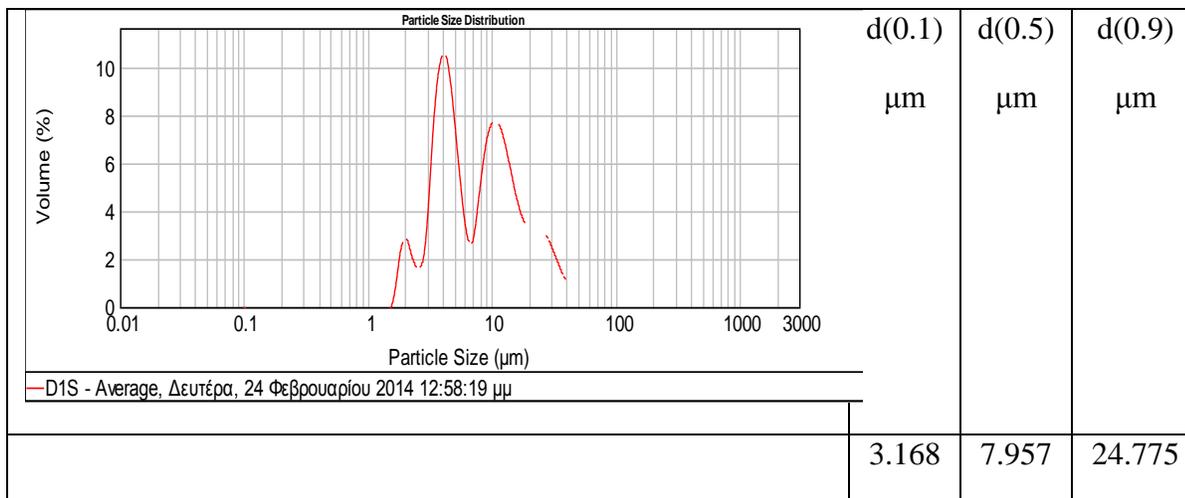
2 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ

Τα προϊόντα περλίτη που χρησιμοποιούνται μέχρι σήμερα, κατατάσσονται στη κατηγορία των αδρανών. Είτε σε διογκωμένη, είτε σε αδιόγκωτη μορφή, σε διαβαθμισμένες ή όχι κοκκομετρίες, δεν παρουσιάζουν κάποια δραστικότητα. Το ίδιο συμβαίνει και με τη χρήση του περλίτη ως filler σε κοκκομετρίες της τάξεως των 100μm.

Το δείγμα με κωδικό D1S αφορά σε διογκωμένο, υπέρλεπτο περλίτη που προκύπτει από την παραπάνω διαδικασία. Το υλικό αυτό υποβλήθηκε σε αναλύσεις και χρησιμοποιήθηκε σε περλιτοδέματα και κονιάματα όπως φαίνεται στο πειραματικό μέρος που ακολουθεί.

2.1 Ιδιότητες πρώτης ύλης

Στο υλικό με κωδική ονομασία D1S έγινε έλεγχος της λεπτότητας άλεσης με την τεχνική του particleSizeanalySiS (Malvern, MaSterSizer 2000, dryphaSe) και προέκυψε το παρακάτω διάγραμμα που αφορά ένα λεπτόκοκκο υλικό με 90% των κόκκων να είναι μικρότεροι από 25μm. Η φυσική υγρασία του δείγματος ήταν 0.841%

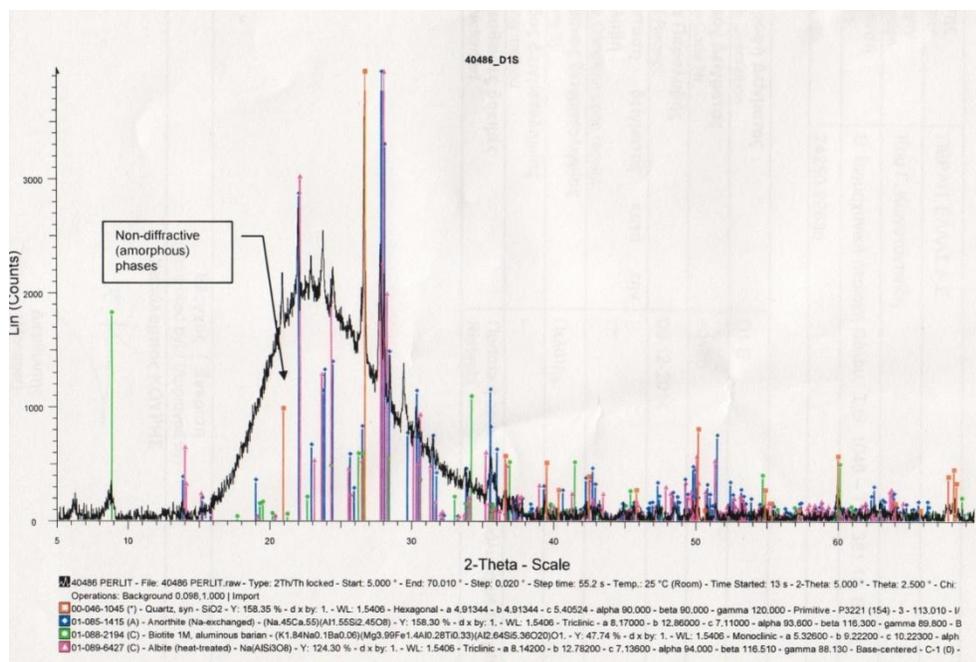


Στο υλικό κατόπιν έγινε έλεγχος ποζολανικότητας βάσει του κανονισμού ASTM C593-06. Για τον έλεγχο της ποζολανικότητας παρασκευάστηκαν 3 δοκίμια 4x4x16cm με πρότυπη άμμο. Συντηρήθηκαν σε συνθήκες που προσδιορίζει ο κανονισμός σε θάλαμο συντήρησης και σε ηλικία 28 ημερών ελέγχθηκαν σε κάμψη και θλίψη ενώ έγινε έλεγχος και πορώδους, απορροφητικότητας και ειδικού βάρους των κονιαμάτων που παρασκευάστηκαν (πίνακας 1). Προκύπτει ότι είναι ένα υλικό με ποζολανική δράση γιατί η θλιπτική αντοχή ξεπερνά το όριο των 5MPa που θέτει ο κανονισμός. Το πορώδες και το ειδικό βάρος που καταγράφηκαν καθιστούν το υλικό συμβατό με τα αντίστοιχα των κονιαμάτων που εφαρμόζονται σε εργασίες αποκατάστασης ιστορικών κτιρίων.

Πίνακας 1 Μηχανικά χαρακτηριστικά και πορώδες των μιγμάτων με D1S

	σ_f (Mpa)	σ_c (Mpa)	απορροφ. %	ειδικό βάρος	Πορώδες %
D1S	1,02	6,01	15,059	1,789	26,938

Πραγματοποιήθηκαν επίσης έλεγχοι στη σύσταση του υλικού με την τεχνική XRD και ποσοτικός προσδιορισμός με τη μέθοδο Rietveld (Εικ.2). Προέκυψε ότι το υλικό αποτελείται από άμορφες φάσεις κατά 86,8%, χαλαζία 3%, αλβίτη 3%, ανορθίτη 0,4% και βιοτίτη 6,8%.



Εικόνα 2. Διάγραμμα ακτίνων X

Για τον προσδιορισμό της χημικής σύστασης του δείγματος πραγματοποιήθηκε χημική ανάλυση και προσδιορισμός ενεργού πυριτίου. Η χημική ανάλυση έγινε με αυτοματοποιημένη μέθοδο ανάλυσης με την τεχνική της ατομικής απορρόφησης για τον προσδιορισμό κατιόντων σε μορφή οξειδίων. Επίσης χρησιμοποιήθηκε η τεχνική της ιοντικής χρωματογραφίας για τον προσδιορισμό των ανιόντων. Από τις αναλύσεις προέκυψε ο πίνακας 2 από όπου προκύπτει ότι το υλικό περιέχει υψηλό ποσοστό δραστικού πυριτίου ενώ δεν περιέχει διαλυτά άλατα καθιστώντας το ικανό να δοκιμαστεί σε μίγματα.

Πίνακας 2. Χημική ανάλυση δείγματος

	ΔΙΑΛΥΤΑ ΣΕ ΟΞΕΑ %κ.β./ SOLUBLE IN ACIDS % w.t.								ΔΙΑΛΥΤΑ ΑΛΑΤΑ %κ.β./ SOLUBLE SALTS % w.t.		
	Na ₂ O	K ₂ O	CaO	MgO	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	SiO ₂	L.I.%	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻
ΠΕΡΛΙΤΗΣ D1S	4.46	3.82	0.14	0.68	1.26	7.41	77.1	5.13	0.06	0.01	0.01
Δραστικό πυρίτιο							49,22 %				

2.2 Εφαρμογή σε περλιτοδέματα

Οι συνθέσεις στον παρακάτω πίνακα, έγιναν με στόχο να αξιοποιηθούν για τη παραγωγή προκατασκευασμένων στοιχείων. Προσπαθώντας να βελτιωθεί η σύνθεση που χαρακτηρίζετε στο Πίνακα 2 ως αρχική, πραγματοποιήθηκαν οι αλλαγές με βασικό στόχο τόσο την αύξηση των αντοχών, όσο και τη ποιότητα των δοκιμών. Να σημειωθεί πως η αρχική σύνθεση που προαναφέρεται είχε Μ.Ο. αντοχών σε θλίψη 3.1 Μπα δίνοντας πολύ ψαθυρά δοκίμια. Για να βελτιωθούν οι αντοχές και η ποιότητα του υλικού δοκιμάστηκαν δύο διαφορετικές δυνατές λύσεις.

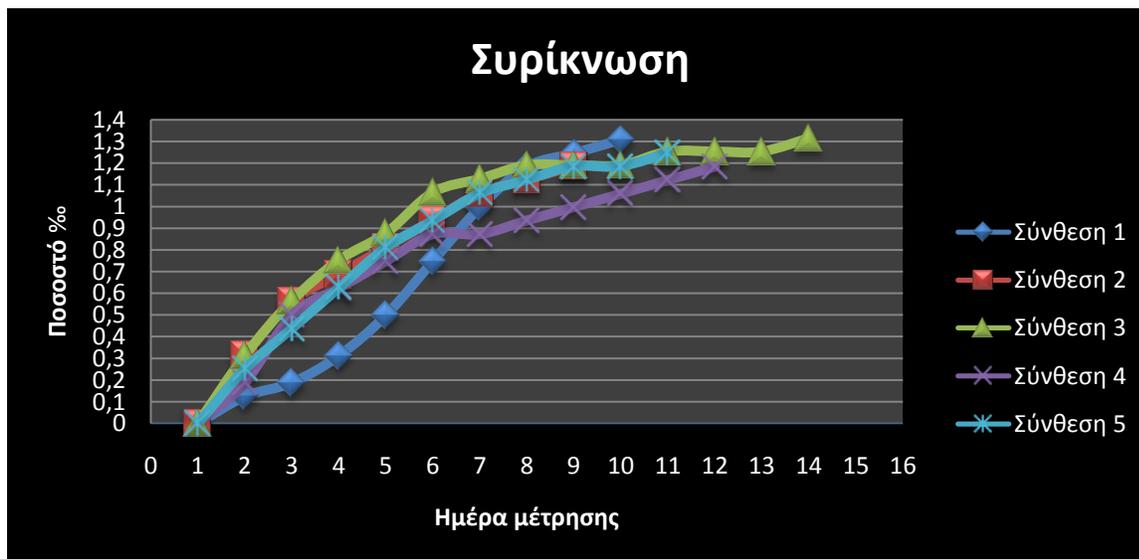
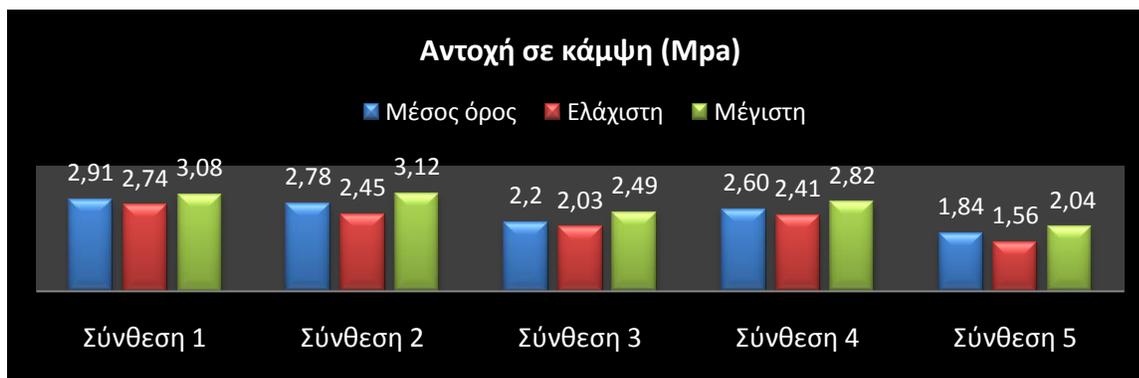
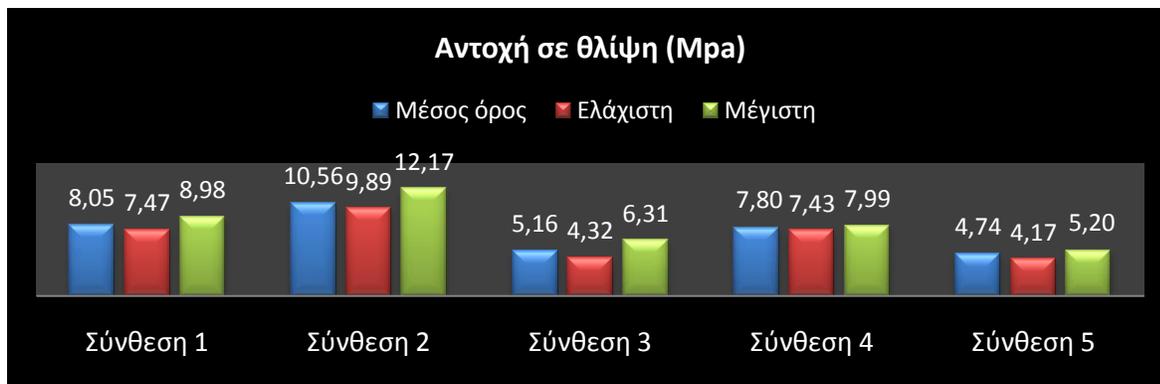
Η μία ήταν να μειωθεί η αναλογία περλίτη άμμου, κάτι που θέλαμε να αποφύγουμε όσο ήταν δυνατό για να μην μειωθεί η θερμομονωτική ικανότητα του υλικού. Οι αλλαγές που πραγματοποιήθηκαν σε αυτή τη περίπτωση στηρίζονται στο φαινόμενο ειδικό βάρος των αδρανών περλίτη και άμμου, ώστε να επιτευχθεί ο ίδιος τελικός όγκος στα μίγματά. Να επισημάνουμε πως ο διογκωμένος περλίτης που χρησιμοποιήθηκε είναι 15 φορές ελαφρύτερος από την περλιτική άμμο που προέρχεται, η οποία δε ξεπερνά τα 1200 kg/m³.

Η δεύτερη ήταν να αντικατασταθεί κατά βάρος ένα μέρος του τσιμέντου με το D1S για τους εξής δύο λόγους. Ο πρώτος ήταν πως το D1S θα λειτουργούσε ως ποζολανικό με το άμορφο SiO₂ που διαθέτει, συνεισφέροντας στη δημιουργία υδραυλικών ενώσεων για την ανάπτυξη της αντοχής. Ο δεύτερος πως θα οδηγούσε στη καλύτερη πλήρωση των κενών που υπήρχαν στη μάζα του υλικού βελτιώνοντας την ποιότητα του. Το D1S είναι περίπου 2,5 φορές ελαφρύτερο από το τσιμέντο. Αυτό σημαίνει ότι, αν από τα 500 Kg τσιμέντο, αντικαταστήσουμε τα 100 kg με D1S, ο όγκος του θα αυξηθεί κατά 30%. Έτσι μπορεί να καλυφθούν καλύτερα οι επιφάνειες που δημιουργούνται ανάμεσα από τους κόκκους των αδρανών του μίγματος. Επιφάνειες οι οποίες πληθαίνουν, όσο χρησιμοποιούμε μικρότερες κοκκομετρικές αδρανών. Επομένως σε σχέση με την «αρχική» σύνθεση και σύμφωνα με τις δύο παραπάνω λογικές προχωρήσαμε στις αλλαγές που βλέπουμε στον Πίνακα 2.

Για την υλοποίηση των συνθέσεών μας, αφού πραγματοποιήθηκε η ανάδευση των υλικών, τοποθετήθηκαν τα μίγματά σε μεταλλικές μήτρες και συμπυκνώθηκαν πάνω σε τράπεζα δόνησης. Έπειτα τα σκεπάσαμε με λινάτσες για μια μέρα. Την επομένη ξεκαλουπάθηκαν και τα δοκίμια μπήκαν σε θάλαμο με υγρασία 95% και θερμοκρασία 20(±1) βαθμών κελσίου. Μετά από 26 ημέρες μεταφέρθηκαν σε χώρο ίδιας θερμοκρασίας με υγρασία 60% για μία ακόμα ημέρα και την 28^η πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις οι οποίες δίνουν χρήσιμα συμπεράσματα.

Πίνακας 2. Αναλογίες υλικών των μιγμάτων

Σύνθεση	Τσιμέντο (kg/m ³)	Τσιμ. %	D1S (kg/m ³)	D1S %	Άμμος περλιτική (kg/m ³)	Περλίτης (0-4mm) διογκ. (kg/m ³)	Νερό kg	N/T
«Αρχική»	490	100	-	-	475	70	220	0,45
1	490	100	-	-	525	65	220	0,45
2	430	88	60	12	475	70	220	0,45
3	400	80	100	20	475	70	220	0,45
4	400	80	100	20	375	77	220	0,45
5	420	84	80	16	200	95	230	0.46



Πίνακας3. Φυσικές ιδιότητες των μιγμάτων

Σύνθεση	Ειδικό βάρος(Kg/m ³)	Πορώδες%	λ(W/m*K)
1	1224	29.10	0.51
2	1268	22.64	0.31
3	1185	34.61	0.30
4	1191	24.73	-
5	1083	27.94	-

3 ΣΥΖΗΤΗΣΗ

Αρχικά, στην περίπτωση της σύνθεσης 1 τα αποτελέσματα χωρίς το D1S ήταν καλά, αλλά χρειάστηκε να μειώσουμε τη ποσότητα διογκωμένου περλίτη στα 65 kg/m³ και να αυξήσουμε την άμμο με αποτέλεσμα να αυξηθεί ο συντελεστής λ, το πορώδες και η συρρίκνωση, σε σχέση με τις συνθέσεις που ακολουθούν.

Η σύνθεση 2 έδωσε τα καλύτερα αποτελέσματα αντικαθιστώντας ένα 12% τσιμέντου με D1S. Έτσι μειώθηκε αρκετά το πορώδες κάτι το οποίο φαίνεται και στις εικόνες 4 και 5. Τα δοκίμια γίνανε πολύ πιο συμπαγή, αυξήθηκαν οι αντοχές τους και μετά τη θραύση διατηρούσαν τη δομή τους χωρίς να διαλυθούν. Επίσης, παρατηρήθηκε και μείωση της συρρίκνωσης αλλά και βελτίωση της θερμομονωτικότητας του υλικού, λόγω της αντικατάστασης άμμου και τσιμέντου με ελαφρύτερα υλικά. Οπότε το D1S λειτούργησε και ως ποζολανικό αλλά κάλυψε και τα κενά που υπήρχαν στη δομή του υλικού.

Στη σύνθεση 3 αντικαταστήθηκε 20% τσιμέντο με D1S διατηρώντας τις υπόλοιπες αναλογίες ίδιες. Οι αντοχές μειώθηκαν και το πορώδες αυξήθηκε. Ο συντελεστής λ παρέμεινε σε χαμηλά επίπεδα αλλά τα αποτελέσματα των υπόλοιπων μετρήσεων δεν μας ικανοποίησαν.

Για το λόγο αυτό στη σύνθεση 4, αφαιρέθηκαν τα μεγαλύτερα κλάσματα άμμου που έφταναν τα 2.5 mm αντικαθιστώντας τα με περλίτη και παρέμειναν μόνο μικρότερα κλάσματα τα οποία δε υπερβαίνουν τα 1.2 mm. Έτσι αντικαταστάθηκε πάλι 20% τσιμέντο με D1S, αλλά και 100 kg/m³ από την άμμο που προαναφέρθηκε με 7 kg/m³ διογκωμένο περλίτη. Έτσι οι αντοχές που καταγράφηκαν ήταν μεγαλύτερες από 7,3 Mpa που ήταν και ο στόχος που είχαμε θέσει έχοντας παράλληλα μικρότερες αποκλίσεις στις αντοχές του κάθε δοκιμίου από το μέσο όρο σε σχέση με τη σύνθεση 2 που έδωσε μεγαλύτερες αντοχές. Αυτό πιθανά συνέβη διότι οι κόκκοι της άμμου που έφταναν τα 2.5 mm δεν προσέφεραν κάτι. Αντιθέτως καθώς τα δοκίμια παραμορφώνονταν για να φτάσουν σε θραύση οι κόκκοι αυτοί δημιουργούσαν προβλήματα στην υπόλοιπη μικροδομή του υλικού και οδηγούσαν πρόωρα σε θραύση εμποδίζοντάς το να παραμορφωθεί πλήρως. Έτσι με τη χρήση του D1S και τη βελτίωση των αδρανών επετεύχθη το αποτέλεσμα που θέλαμε.

Στη σύνθεση 5 χρησιμοποιήθηκε πολύ περισσότερος περλίτη σε συνδυασμό μόνο με λεπτόκοκκη άμμο, αντικαθιστώντας αυτή τη φορά 16% τσιμέντο με D1S. Όπως ήταν αναμενόμενο, οι αντοχές μειώθηκαν αλλά η ποιότητα των δοκιμών παρέμεινε αρκετά καλή. Είδαμε επίσης το βάρος να μειώνεται αρκετά με το πορώδες να αυξάνεται λίγο.



Εικόνα 4. Κενά στη δομή του υλικού πριν τη προσθήκη του DIS(πάνω) και κάλυψη των κενών μετά τη προσθήκη (κάτω)

Επομένως, γενικότερα αυξήθηκαν οι αντοχές χρησιμοποιώντας λιγότερο τσιμέντο, και αντικαθιστώντας ένα μέρος άμμου με διογκωμένο περλίτη ενώ ήταν εφικτό να μειωθεί το ειδικό βάρος του υλικού, πετυχαίνοντας παράλληλα πολύ καλύτερο συντελεστή θερμικής αγωγιμότητας λ. Ταυτόχρονα δηλαδή αυξήθηκε η αντοχή, μειώθηκε το βάρος και αυξήθηκε η θερμομονωτική ικανότητα του υλικού. Σχετικά με το πορώδες, παρατηρούμε πως επηρεάστηκε άμεσα από τη πλήρωση των κενών που είχαμε με το DIS δίνοντας αισθητές διαφορές. Όσον αφορά το ποσοστό της συρρίκνωσης του υλικού, παρατηρήθηκαν επίσης κάποιες διαφορές, με το ποσοστό συρρίκνωσης να μειώνεται μετά τη χρήση του. Αναμενόμενο αν σκεφτούμε πως για την ίδια ποσότητα τελικού μίγματος, χρησιμοποιήθηκε η ίδια ποσότητα αδρανών, η ίδια ποσότητα νερού, αλλά περισσότερη κατά όγκο ποσότητα σκόνης τσιμέντου με DIS.

Επίσης, από τη στιγμή που θα δοκιμιά γίνανε πιο συμπαγή, μετά την αστοχία τους σε θλιπτική καταπόνηση δε παρουσίασαν το φαινόμενο της αποσάθρωσης. Όχι μόνο διατήρησαν τη συνεκτικότητα τους, αλλά δοκιμάζοντάς τα ξανά ανέπτυσαν για ακόμη μία φορά αντοχές της τάξεως του 40-50% της αρχικής. Αυτό πιθανά οφείλεται στην αύξηση της δυνατότητας του υλικού να παραμορφώνεται. Όπως φαίνεται στις παρακάτω εικόνες, διατηρεί άριστα τη δομή του μετά τη θραύση.



Εικόνα 5. Σταθερότητα σχήματος μετά την θραύση

4 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Από την πειραματική προσέγγιση φαίνεται ότι είναι εφικτή η αντικατάσταση μέρους τσιμέντου μέχρι 20% με υπέρλεπτο κλάσμα περλίτη συνθέτοντας υλικά με ικανοποιητική αντοχή και βελτιωμένες ιδιότητες όπως μικρό ειδικό βάρος και χαμηλό συντελεστή θερμικής αγωγιμότητας (λ).

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

Ζέρης Χ., Στοιχεία Τεχνολογίας σκυροδέματος. Ιδιότητες του πρώιμου σκυροδέματος. Σκυροδέτηση και συντήρηση.

Κορωνάιος Αιμ. Γ., Πουλάκος Γ. Ι. ΤΕΧΝΙΚΑ ΥΛΙΚΑ, τόμος 4 (ΕΜΠ) 2006

Ορυκτοί Πόροι Ελλάδος: Αποθέματα και Αξία. Τομέας Ορυκτολογίας- Πετρολογίας- Κοιτασματολογίας, Τμήμα Γεωλογίας, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης 2013.

Πασσα Καλλιόπη-Σοφία, (2007), ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΑ ΟΡΥΚΤΑ ΓΙΑ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΕΣ ΧΡΗΣΕΙΣ: Μελέτη φυσικών, χημικών και ορυκτολογικών ιδιοτήτων του Πελίτη της Νήσου Μήλου. Διπλωματική εργασία ειδίκευσης, Πανεπιστήμιο Πατρών, σχολή θετικών επιστημών, τμήμα γεωλογίας τομέας ορυκτών πρώτων υλών.

Παναγιώτης Α. Μιχάλης Σωτήρης Χ. Δημητρίου, ΜΕΛΕΤΗ ΣΥΝΘΕΣΗΣ ΣΚΥΡΟΔΕΜΑΤΟΣ. Εργαστήριο Οπλισμένου Σκυροδέματος ΑΤΕΙΘεσσαλονίκης 2007..

<https://perlite.org/>

Εργαστηριακή διερεύνηση των γεωμηχανικών ιδιοτήτων του φωσφογύψου

Γ. Γκαϊντατζής – Α. Αναγνωστόπουλος

*Εργαστήριο Περιβαλλοντικής Διαχείρισης και Βιομηχανικής Οικολογίας,
Τμήμα Μηχανικών Παραγωγής και Διοίκησης, Δημοκρίτειο Πανεπιστήμιο Θράκης*

Λέξεις κλειδιά: αξιοποίηση βιομηχανικών παραπροϊόντων, φωσφογύψος, γεωμηχανικές ιδιότητες, εργαστηριακή διερεύνηση, κατασκευή επιχωμάτων

ΠΕΡΙΛΗΨΗ: Για τον περιορισμό των προς απόθεση ποσοτήτων φωσφογύψου σε φυσικούς περιβαλλοντικούς αποδέκτες ευρίσκεται σε εξέλιξη έρευνα με στόχο την εξέταση μιας δυνατικής χρήσης που αφορά στην ενσωμάτωσή του υλικού σε έργα οδοποιίας/σιδηροδρομικής και περιβαλλοντικής αποκατάστασης. Στην παρούσα εργασία διερευνήθηκαν, με βάση εργαστηριακές δοκιμές, τα γεωμηχανικά χαρακτηριστικά υλικού φωσφογύψου που λήφθηκε από την ELFE ABEE. Όπως προέκυψε, ο βαθμός συμπύκνωσης του υλικού δεν εξαρτάται σημαντικά από τη φυσική υγρασία, ενώ οι παρατηρηθείσες τιμές αντοχής είναι υψηλές και οι τιμές παραμορφωσιμότητας ιδιαίτερα χαμηλές. Ο έλεγχος εκχυλισιμότητας του υλικού επιβεβαίωσε τη συμβατότητά του για τις χρήσεις που εξετάζονται καθώς και την ικανοποίηση σχετικών περιορισμών που προκύπτουν από περιβαλλοντικά όρια. Συνεπώς διαπιστώνεται ότι το υλικό μπορεί να συμπτυκνωθεί και να χρησιμοποιηθεί για την πλήρωση εδαφικών κοιλοτήτων και την κατασκευή επιχωμάτων δευτερευουσών οδών μετά από κατάλληλη προστασία, ενώ με κατάλληλη βελτίωση μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως υλικό κατασκευής οδικών/σιδηροδρομικών επιχωμάτων.

Laboratory investigation of phosphogypsum geomechanical properties

G. Gaidajis, A. Anagnostopoulos

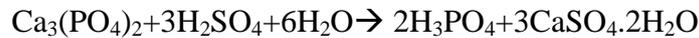
*Laboratory of Environmental Management and Industrial Ecology
Department of Production Engineering and Management, Democritus University of Thrace*

Keywords: industrial by-product utilization, phosphogypsum, geomechanical properties, laboratory investigation, embankment construction

ABSTRACT: In order to reduce the annually deposited large quantities of phosphogypsum in natural environment an extensive research is underway, investigating the potential use of the material in embankment construction and environmental rehabilitation. In this context a laboratory investigation of the geomechanical properties of phosphogypsum material sample taken from ELFE AEBE has been performed. According to the results the degree of compaction does not strongly depend from the water content, whereas the measured strength values of the compacted material are very high and the measured deformability values are small. Also, from the toxicity leaching test (TCLP) it was revealed that relevant environmental criteria were also fulfilled. It is concluded therefore, that the phosphogypsum material can be compacted rather easily and can be used to fill ground cavities and to construct embankment cores of secondary roads, whereas after mixing with suitable binders, can be used for construction of road/railway embankments.

1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ ΣΤΟ ΠΡΟΒΛΗΜΑ

Η φωσφογύψος αποτελεί υποπροϊόν της διεργασίας παραγωγής φωσφορικού οξέος σε βιομηχανίες φωσφορικών λιπασμάτων με την προσβολή κοιτασμάτων φωσφοριτών με θειικό οξύ. Αποτελείται κυρίως από ένυδρο θειικό ασβέστιο (calcium sulphate hydrate, $CaSO_4 \cdot 2H_2O$) που παράγεται, ενδεικτικά, σύμφωνα με την παρακάτω αντίδραση:



Η διεργασία αυτή παραγωγής φωσφορικού οξέος, ενώ είναι οικονομικά αποδοτική έχει σαν αποτέλεσμα την παραγωγή σημαντικών ποσοτήτων φωσφογύψου.

Μικρή ποσότητα (10-15%) της παγκόσμιας παραγωγής φωσφογύψου (100-300 Mt) χρησιμοποιείται για την κατασκευή οικοδομικών υλικών, σαν βελτιωτικό εδαφών στη γεωργία και σαν ρυθμιστικό πήξης στην κατασκευή τσιμέντου Portland (Tayibi et al., 2009).

Το υπόλοιπο της ποσότητας της φωσφογύψου που δεν χρησιμοποιείται αποτίθεται ελεύθερα ή ελεγχόμενα συνήθως πλησίον των εγκαταστάσεων παραγωγής της, καλύπτοντας σημαντικές εκτάσεις. Η αποθήκευση όταν γίνεται χωρίς τη λήψη των ενδεδειγμένων μέτρων προστασίας μπορεί να προκαλέσει σοβαρή περιβαλλοντική επιβάρυνση των περιβαλλοντικών μέσων (π.χ. επιφανειακά και υπόγεια νερά, έδαφος, ατμοσφαιρικό περιβάλλον, κτλ). Για τους λόγους αυτούς αυτό ερευνάται η δυνατότητα χρήσης της φωσφογύψου και σε άλλες εφαρμογές από τις οποίες αφενός μεν θα υπάρχει οικονομικό όφελος, αφετέρου δε δεν θα δημιουργούνται προβλήματα περιβαλλοντικής φύσης. Ένας τέτοιος τομέας είναι η χρησιμοποίηση της φωσφογύψου στην κατασκευή χωματουργικών έργων (οδικών επιχωμάτων) και στην κατασκευή έργων περιβαλλοντικής αποκατάστασης (κάλυψη κοιλοτήτων, διαμορφώσεις χώρων κλπ).

Η παρούσα εργασία εντάσσεται σε αυτό το πλαίσιο έρευνας και παρουσιάζει τα αρχικά αποτελέσματα εργαστηριακών ερευνών που έγιναν σε δείγμα φωσφογύψου προκειμένου να εκτιμηθούν οι γεωμηχανικές ιδιότητες του υλικού και η καταλληλότητά του για την κατασκευή έργων επίχωσης.

2 ΦΥΣΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΤΟΥ ΥΛΙΚΟΥ

2.1 Εισαγωγή

Το σύνολο των εργαστηριακών δοκιμών έγινε σε δείγμα φωσφογύψου βάρους 80kg το οποίο χορηγήθηκε από την ΕΛΦΕ ΑΕΒΕ. Οι εργαστηριακές δοκιμές έγιναν στα Εργαστήρια Εδαφομηχανικής και Δομικών Υλικών του Τμήματος Πολιτικών Μηχανικών του ΑΠΘ.

Το πρόγραμμα των ερευνών περιέλαβε :

- α) τη μέτρηση και αποτίμηση των φυσικών χαρακτηριστικών, δηλαδή της φυσικής υγρασίας, της κοκκομετρικής διαβάθμισης, και των ορίων Atterberg (πλαστικότητα/υδαρότητα)
- β) τη μέτρηση των χαρακτηριστικών μηχανικής συμπεριφοράς, δηλαδή τη μέτρηση των χαρακτηριστικών συμπίκνωσης και μηχανικής αντοχής.

Μετά την παραλαβή το υλικό απλώθηκε σε δίσκους και τοποθετήθηκε σε φούρνο με θερμοκρασία 105° C προς ξήρανση.

2.2 Μέτρηση φυσικών χαρακτηριστικών

2.2.1 Φυσική υγρασία

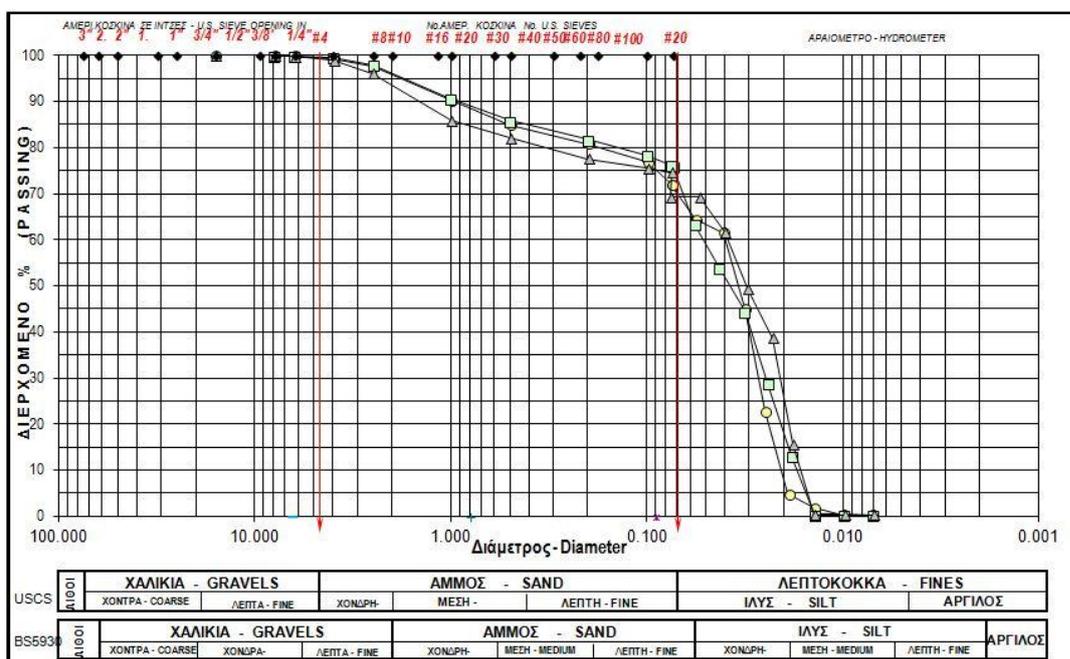
Η φυσική υγρασία που μετρήθηκε σε πέντε δείγματα (ASTM D2216-90) ήταν της τάξεως του 27%.

2.2.2 Κοκκομετρική ανάλυση

Από το σύνολο του υλικού επιλέχθηκαν τρία (3) δείγματα στα οποία έγινε κοκκομετρική ανάλυση κατά ASTM D422-63 (2007). Η κοκκομετρική ανάλυση περιελάμβανε την ανάλυση με κόσκινα για το χονδρόκοκκο ποσοστό του δείγματος και την ανάλυση με αραιόμετρο για το λεπτόκοκκο ποσοστό του δείγματος. Ως όριο μεταξύ χονδρόκοκκου και λεπτόκοκκου κλάσματος θεωρήθηκε κατά ASTM (USCS) το άνοιγμα του κοσκίνου #200 (0.074mm).

Αρχικά η κοκκομετρική ανάλυση πραγματοποιήθηκε με την ξηρή μέθοδο, δηλαδή σε αποξηραμένο υλικό και με δόνηση των κοσκίνων. Το ποσοστό του λεπτόκοκκου υλικού κυμαίνονταν από 55-61%. Διαπιστώθηκε όμως ότι υπήρχαν συσσωματώματα μεταξύ των κόκκων τα οποία δεν διαλύονταν με τη δόνηση και για το λόγο αυτό η κοκκομετρική ανάλυση επαναλήφθηκε με την υγρή μέθοδο.

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα της κοκκομετρικής ανάλυσης που παρουσιάζονται συγκεντρωτικά στο Σχήμα 2.1, το ποσοστό των λεπτόκοκκων συστατικών είναι της τάξεως του 70%, σε συμφωνία και με άλλους ερευνητές (Valverde et al, 2011, FHWA-RD-97-148, Deshpande 2000).



Σχ. 2.1 Κοκκομετρικές καμπύλες των τριών δειγμάτων

Συμπεραίνεται επίσης ότι οι φαινόμενες διάμετροι των κόκκων του λεπτόκοκκου κλάσματος είναι σχεδόν ίσες (η καμπύλη είναι σχεδόν κατακόρυφη) και το ποσοστό στην περιοχή της αργίλου είναι μηδενικό, με συνέπεια το υλικό να κατατάσσεται ως χονδρή αμμόδη ιλύς σύμφωνα με το BS5930.

2.2.3 Όρια Atterberg

Η πλαστικότητα και η υδαρότητα του λεπτόκοκκου κλάσματος του υλικού μετρήθηκαν σε τρία (3) δείγματα κατά ASTM D4318 (2010). Σε όλες τις περιπτώσεις τόσο η υδαρότητα, όσο και η πλαστικότητα ήταν μηδενικές. Με βάση την παρατήρηση αυτή το υλικό κατά ASTM D2417 κατατάσσεται ως ιλύς χαμηλής πλαστικότητας (ML). Ανάλογες εκτιμήσεις παρουσιάζουν επίσης και άλλοι ερευνητές (Valverde et al, 2011, Deshpande 2000).

2.2.4 Καταλληλότητα του υλικού για υλικό επίχωσης με βάση τις φυσικές ιδιότητες

Κατά AASHTO M145, με βάση το ποσοστό λεπτοκόκκων περί το 70% και τη μηδενική πλαστικότητα, το υλικό κατατάσσεται ως υλικό A-4 (8). Το υλικό αυτό θεωρείται ως αποδεκτό (fair) και μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την κατασκευή σώματος οδικών επιχωμάτων ύψους κάτω των 10m, εάν δεν υπάρχουν άλλα καταλληλότερα υλικά και εάν συμπυκνωθεί σε ποσοστό 90% της βέλτιστης πυκνότητας κατά την τροποποιημένη δοκιμή συμπίκνωσης Proctor.

Κατά USCS (ASTM D4217) και BS 6031 (Nicolaidis, 2015) το υλικό A-4 όσον αφορά την καταλληλότητά του ως υλικό κατασκευής σώματος οδικού επιχώματος κατατάσσεται ως πτωχό έως αποδεκτό (poor to fair), ενώ όσον αφορά τη συμπεριφορά του έναντι συμπίεσής του ως μέτριο (medium).

Όσον αφορά στο σχέδιο των Εθνικών Προδιαγραφών (ΠΕΤΕΠ 02-07-01-00) επιτρέπεται μεν η χρήση υλικού A-4 στα οδικά έργα αλλά το συγκεκριμένο υλικό κρίνεται ως ακατάλληλο λόγω ποσοστού περιεχόμενου γύψου >2% (υδατοδιαλυτό υλικό). Για τη χρησιμοποίησή του σε σιδηροδρομικά επιχώματα το υλικό κατατάσσεται ως ΣΕ-1 (1.1.α) λόγω μικρής μέγιστης πυκνότητας γ_d και δεν είναι αποδεκτό.

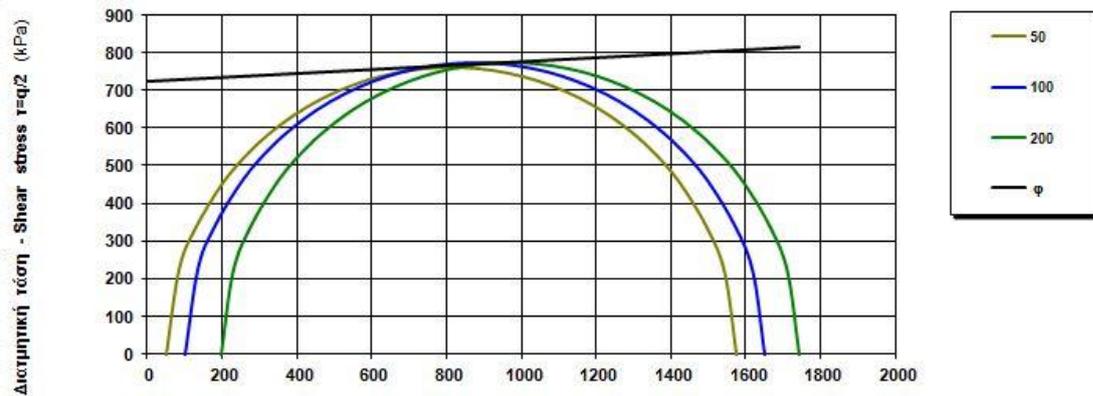
3 ΜΗΧΑΝΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΤΟΥ ΥΛΙΚΟΥ

3.1 Δοκιμές μέτρησης μονοαξονικής αντοχής

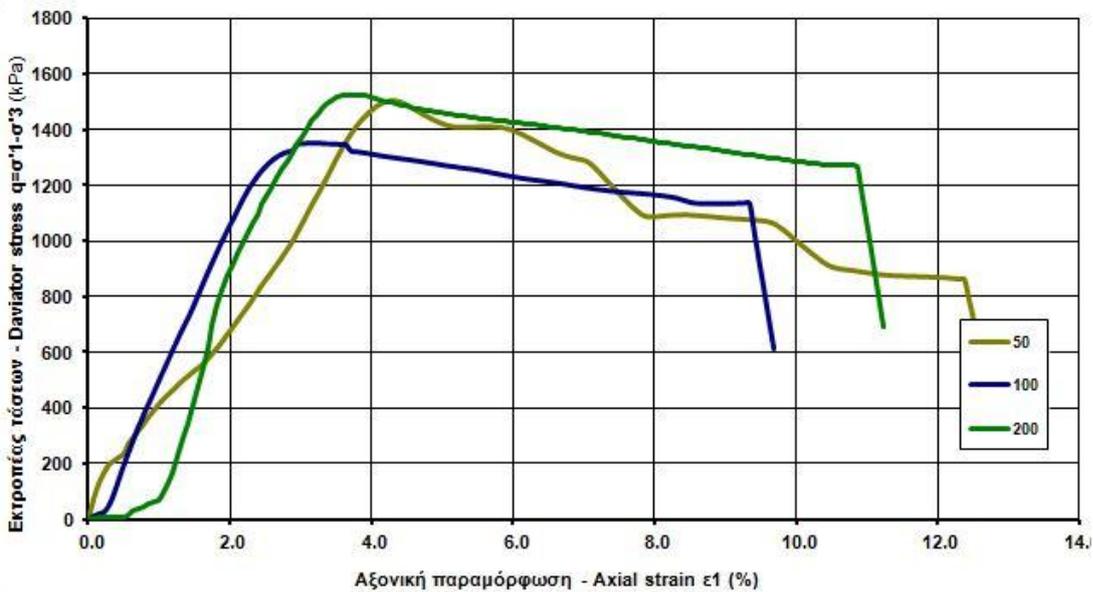
Προκειμένου να μετρηθεί η αντοχή και η παραμορφωσιμότητα της συμπυκνωμένης φωσφογύψου εκτελέστηκαν δύο τριαξονικές δοκιμές θλίψης, χωρίς στερεοποίηση και χωρίς αποστράγγιση (δοκιμή UU) κατά ASTM D2850/87, για τρεις τιμές πλευρικής τάσης, 50, 100 και 200kPa. Οι δοκιμές έγιναν σε δοκίμια διαστάσεων $H/D = 70\text{mm}/35\text{mm}$, το οποία διαμορφώθηκαν με ποσοστό υγρασίας περί το 15% (βέλτιστη υγρασία κατά την τροποποιημένη δοκιμή Proctor (ASTM D1557/2012)). Τα τρία δοκίμια της πρώτης σειράς ήταν ακόρεστα ενώ τα δοκίμια της δεύτερης σειράς κορέστηκαν με νερό υπό πίεση.

Στα Σχήματα 3.1 και 3.2 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της δοκιμής στο κορεσμένο δοκίμιο και αφορούν στον υπολογισμό της αντοχής και της παραμορφωσιμότητας.

Για την περίπτωση του κορεσμένου δοκιμίου η αστράγγιστη διατμητική αντοχή προέκυψε ίση προς $c_u = 720\text{kPa}$, ενώ για το ακόρεστο δοκίμιο οι τιμές των παραμέτρων διατμητικής αντοχής προέκυψαν ίσες προς $\phi = 42^\circ$ και $c = 185\text{kPa}$. Οι τιμές του μέτρου παραμόρφωσης προέκυψαν ίσες προς $E = 50\text{MPa}$ και 25MPa αντιστοίχως.



Κύριες Ολικές Τάσεις - Principal Total stresses σ (kPa)
 Σχ. 3.1 Υπολογισμός αντοχής κορεσμένου δοκιμίου.



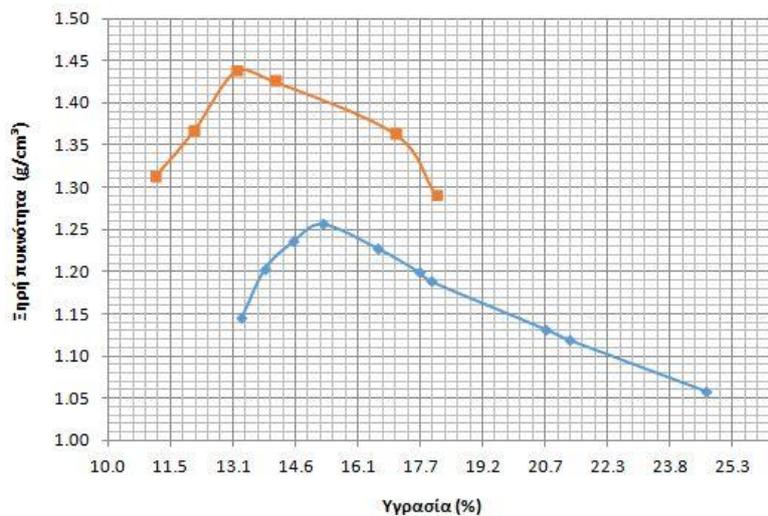
Σχήμα 3.2 Καμπύλη τάσης-παραμόρφωσης για το κορεσμένο δοκίμιο

3.2 Δοκιμές συμπίκνωσης

Οι δοκιμές συμπίκνωσης εκτελέστηκαν σύμφωνα με την τυπική δοκιμή συμπίκνωσης κατά Proctor (standard Proctor laboratory compaction test, ASTM D698 /2012) και σύμφωνα με την τροποποιημένη δοκιμή συμπίκνωσης κατά Proctor (modified Proctor laboratory compaction test, ASTM D1557/2012).

Τα αποτελέσματα των δύο σειρών δοκιμών παρουσιάζονται στο Σχήμα 3.3.

Όπως προκύπτει για την περίπτωση της τυπικής διαδικασίας η βέλτιστη υγρασία είναι ίση προς $w=15.4\%$ ενώ η αντίστοιχη μέγιστη ξηρή πυκνότητα είναι ίση προς $\gamma_d=1.26 \text{ gr/cm}^3$. Για την περίπτωση της τροποποιημένης διαδικασίας (που είναι και η πλέον συχνά εφαρμοζόμενη) η βέλτιστη υγρασία είναι ίση προς $w=13.1\%$ ενώ η αντίστοιχη μέγιστη ξηρή πυκνότητα είναι ίση προς $\gamma_d=1.44 \text{ gr/cm}^3$.



Σχήμα 3.3 Δοκιμή συμπίκνωσης - Καμπύλες φυσικής υγρασίας / ξηρής πυκνότητας

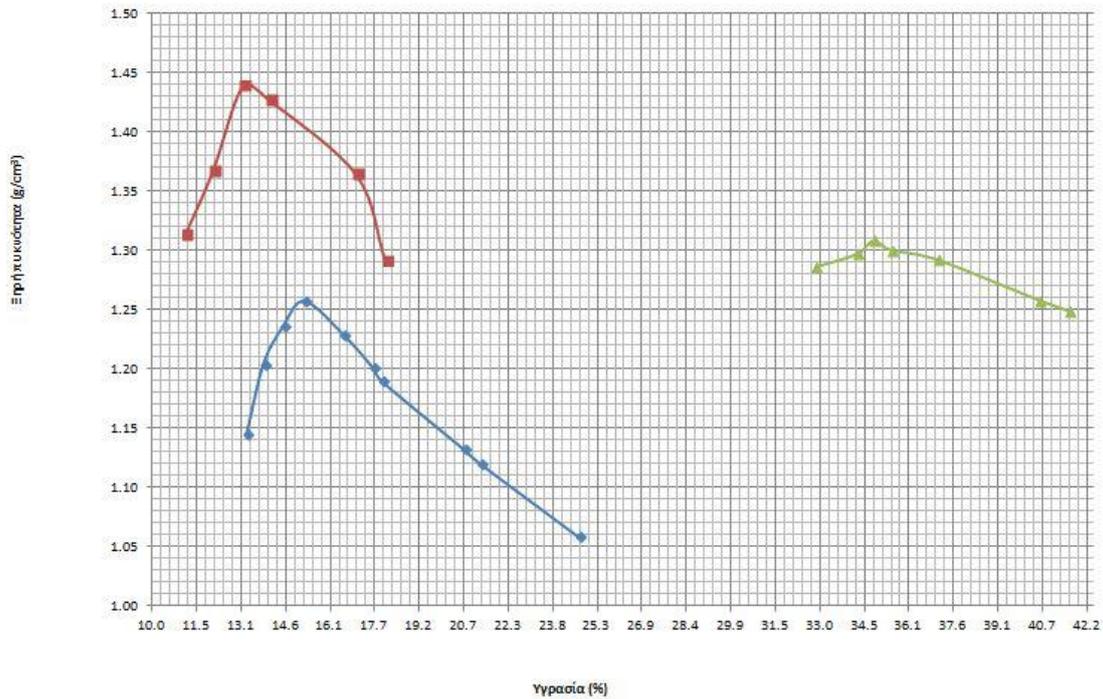
Στον Πίνακα 3.1. συνοψίζονται τα αποτελέσματα της παρούσης εργασίας και συγκρίνονται με τη διεθνή βιβλιογραφία.

Πίνακας 3.1 Τιμές μέγιστης ξηράς πυκνότητας/βέλτιστης υγρασίας		
Ερευνητές	Modified Proctor	Standard Proctor
	$\gamma_{dmax} - W_{opt}$	$\gamma_{dmax} - W_{opt}$
Ho et al 1985	1.51gr/cm ³ - /16.3%	1.42gr/cm ³ - /18.1%
Dapena et al 2009	1.56gr/cm ³ - /16.9%	1.43gr/cm ³ - /19.1%
Moussa et al 1984	1.40gr/cm ³ - /18%	1.27gr/cm ³ - /22%
FHWA-RD-97-148	1.50gr/cm ³ - /17.5%	1.27gr/cm ³ - /22%
Παρούσα εργασία	1.44gr/cm ³ - /13.1%	1.26gr/cm ³ - /15.4%

Προκειμένου να εκτιμηθεί η δυνατότητα συμπίκνωσης με ποσοστό φυσικής υγρασίας αρκετά μεγαλύτερο εκτελέστηκε μία σειρά δοκιμών συμπίκνωσης (με την τροποποιημένη διαδικασία) με ποσοστό υγρασίας κυμαινόμενο από 32% έως 42%. Όπως προκύπτει από το Σχήμα 3.4, όπου παρατίθενται συγκεντρωτικά τα διαγράμματα, η βέλτιστη υγρασία είναι ίση προς $w=35\%$, ενώ η αντίστοιχη μέγιστη ξηρή πυκνότητα είναι ίση προς $\gamma_d=1.31\text{gr/cm}^3$.

Από τη σύγκριση των διαγραμμάτων προκύπτει ότι η μέγιστη ξηρή πυκνότητα που επιτυγχάνεται με την τροποποιημένη δοκιμή είναι κατά 14% μεγαλύτερη από αυτήν που επιτυγχάνεται με την τυπική δοκιμή.

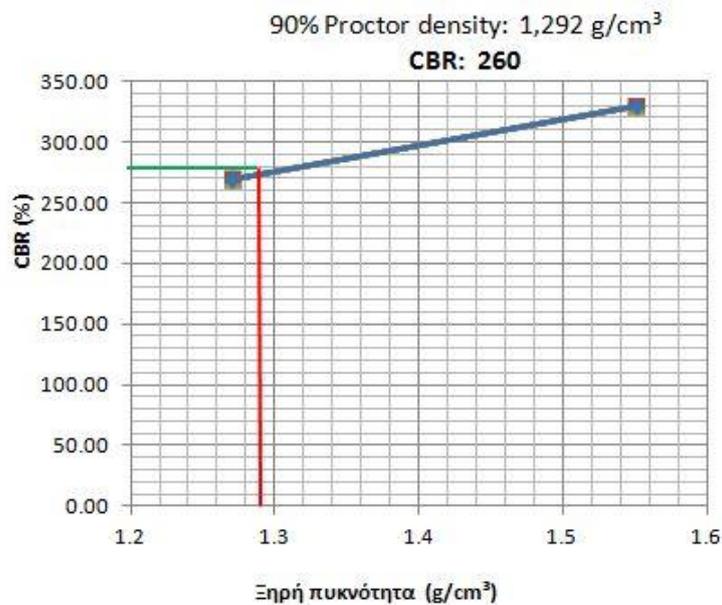
Επιπλέον προκύπτει ότι για όλο το φάσμα των υγρασιών που ελέγχθηκαν με την τροποποιημένη δοκιμή (10%-42%) η ελάχιστη τιμή της ξηρής πυκνότητας δεν είναι μικρότερη από το 85% της μέγιστης επιτυγχανόμενης 1.438gr/cm^3 , ενώ παράλληλα, εάν εξαιρεθεί η περιοχή 12-16% όπου εμφανίζεται το τοπικό μέγιστο, το ποσοστό υγρασίας δεν φαίνεται να επηρεάζει σημαντικά την τιμή της μέγιστης ξηρής πυκνότητας. Με τη διαπίστωση αυτή συμφωνούν και άλλοι ερευνητές (Moussa, 1984). Το γεγονός αυτό οδηγεί στο συμπέρασμα ότι η συμπίκνωση της φωσφογύψου στο πεδίο είναι γενικώς εύκολα δυνατή σε διάφορες μετεωρολογικές συνθήκες.



Σχήμα 3.4 Δοκιμές συμπίκνωσης στην περιοχή των υγρασιών 10-42%

3.3 Δοκιμές φέρουσας ικανότητας CBR

Προκειμένου να εκτιμηθεί η φέρουσα ικανότητα στρώσης από συμπυκνωμένη φωσφογύψο έγινε μια δοκιμή CBR (California Bearing Ratio) κατά τη σχετική προδιαγραφή ASTM D1883 – 2007. Τα δοκίμια προετοιμάστηκαν με υγρασία της τάξεως του 15% και με αριθμό κτύπων 30 και 65. Τα αποτελέσματα της δοκιμής παρουσιάζονται στο Σχήμα 3.5. Η τιμή του CBR είναι ίση προς 260, τιμή εξαιρετικά υψηλή. Το δοκίμιο των 30 κτύπων ελέγχθηκε σε ανεμπόδιστη θλίψη και έδωσε τιμή $q_u=4.97\text{MPa}$, τιμή επίσης πολύ υψηλή.



Σχ. 3.5 Δοκιμή CBR

Από τα αποτελέσματα της δοκιμής προκύπτει ότι η συμπυκνωμένη κοντά στη βέλτιστη τιμή υγρασίας φωσφογύψος παρουσιάζει πολύ καλή φέρουσα ικανότητα.

4 ΔΟΚΙΜΗ ΕΚΧΥΛΙΣΙΜΟΤΗΤΑΣ

Δεδομένου ότι η κατασκευή επιχώσεων στο πεδίο με συμπυκνωμένη φωσφογύψο φαίνεται μια υποσχόμενη δυναμικά λύση, εξετάστηκε και η ποιότητα του εκπλύματος-εκχυλίσματος που προκύπτει από την προσομείωση της διάθεσης του υλικού σε περιβαλλοντικές συνθήκες με την εκτέλεση μιας δοκιμής έκπλυσης (Toxicity Characteristic Leaching Procedure, EPA Test Method 1311). Τα αποτελέσματα της δοκιμής συνοψίζονται στον Πίνακα 4.1. Από τα αποτελέσματα επιβεβαιώνεται ότι οι συγκεντρώσεις βασικών στοιχείων και μετάλλων στο δείγμα έκπλυσης που προέκυψε είναι 2-3 τάξεις μεγέθους μικρότερες των προτεινόμενων περιβαλλοντικών ορίων. Συνεπώς, επιβεβαιώθηκε σε αρχικό επίπεδο η συμβατότητα του εξεταζόμενου υλικού για τις προτεινόμενες δυναμικές χρήσεις του.

Πίνακας 4.1 Αποτελέσματα δοκιμής έκπλυσης TCLP και οριακές τιμές συγκέντρωσης βαρέων μετάλλων για τα τοξικά απόβλητα (US EPA, 2003)*.

EPA WW No**	Συστατικό	Αποτέλεσμα	Οριακή τιμή, mg/L
D004	As	0.021 ±0.005	5.0
D005	Ba	0.07 ±0.003	100.0
D006	Cd	0.004 ±0.0005	1.0
D007	Cr	0.014 ±0.001	5.0
D008	Pb	0.034 ±0.005	5.0
D010	Se	<0.1	1.0
D011	Ag	<0.01	5.0

*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.

**Hazardous Waste Number.

5 ΣΧΟΛΙΑ – ΣΥΝΟΨΗ

Με βάση τα αποτελέσματα μιας σειράς προκαταρκτικών εργαστηριακών δοκιμών, η φωσφογύψος μπορεί να συμπυκνωθεί σχετικά εύκολα, επιτυγχάνοντας πολύ ικανοποιητικές τιμές αντοχής και παραμορφωσιμότητας, ακόμα και όταν διαβραχεί.

Όπως όμως αναφέρεται και από άλλους ερευνητές (Dapena et al 2009) η συμπυκνωμένη φωσφογύψος όταν διαβραχεί και παραμείνει κορεσμένη υπό φόρτιση παρουσιάζει σημαντική αύξηση της παραμορφωσιμότητας σε βάθος χρόνου. Αναφέρονται περιπτώσεις οιδημετρικής φόρτισης όπου η καθίζηση του δείγματος συνεχίζονταν επί τρεις μήνες (Moussa 1984). Για το λόγο αυτό κρίνεται απαραίτητη η περαιτέρω διερεύνηση της συμπεριφοράς της συμπυκνωμένης κορεσμένης φωσφογύψου βάσει του παράγοντα χρόνου, πριν εξαχθούν οριστικά συμπεράσματα και μέθοδοι σχεδιασμού οδικών και σιδηροδρομικών επιχωμάτων, όπου οι επιτρεπόμενες καθιζήσεις είναι πολύ μικρές.

Εάν όμως η συμπυκνωμένη φωσφογύψος προστατευθεί από την είσοδο του νερού, υπόγειου εκ των κάτω ή διηθούμενου εκ των άνω, με την εφαρμογή τεχνικών στεγάνωσης (π.χ. με τη χρήση συστήματος γεωφύλαξης – γεωμεμβράνης), εκτιμάται ότι αποτελεί ένα ικανοποιητικής ποιότητας υλικό για την κατασκευή πυρήνων επιχώσεων κάθε είδους, με την προϋπόθεση βέβαια ότι το υλικό θα ικανοποιεί και συγκεκριμένα περιβαλλοντικά κριτήρια όσον αφορά την ποιότητα του εκπλύματος-εκχυλίσματος.

Εκτιμάται ότι μπορεί να παρουσιάζει ενδιαφέρον η κατασκευή επιχωμάτων με συμπυκνωμένη ή μη φωσφογύψο σε ανάμιξη με μικρά ποσοστά τσιμέντου και ιπτάμενης τέφρας. Απαιτείται όμως η συστηματική μελέτη της ιδέας αυτής.

6 ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Οι συγγραφείς θα ήθελαν να ευχαριστήσουν το προσωπικό των Εργαστηρίων Δομικών Υλικών και Εδαφομηχανικής του Τμήματος Πολιτικών Μηχανικών του ΑΠΘ για την πολύτιμη βοήθειά τους στην εκτέλεση των πειραμάτων. Θα ήθελαν επίσης να ευχαριστήσουν την ΕΛΦΕ ΑΕΒΕ για την παροχή του δείγματος και την άδεια να δημοσιεύσουν τα αποτελέσματα.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- AASHTO M145-91 (2012). Standard Specification for Classification of Soils and Soil-Aggregate Mixtures for Highway Construction Purposes, *American Association of State and Highway Transportation Officials*.
- ASTM D422-63 (2007). Standard Test Method for Particle-Size Analysis of Soils, *American Association of State and Highway Transportation Officials*.
- ASTM D698-12 (2012). Standard Test Methods for Laboratory Compaction Characteristics of Soil Using Standard Effort (12,400 ft-lbf/ft³ (600 kN-m/m³)), *American Association of State and Highway Transportation Officials*.
- ASTM D1557-12 (2012). Standard Test Methods for Laboratory Compaction Characteristics of Soil Using Modified Effort (56,000 ft-lbf/ft³ (2,700 kN-m/m³)), *American Association of State and Highway Transportation Officials*.
- ASTM D1883-14 (2014). Standard Test Method for California Bearing Ratio (CBR) of Laboratory-Compacted Soils, *American Association of State and Highway Transportation Officials*.
- ASTM D2216-10 (2010). Standard Test Methods for Laboratory Determination of Water (Moisture) Content of Soil and Rock by Mass, *American Association of State and Highway Transportation Officials*.
- ASTM D2487-11 (2011). Standard Practice for Classification of Soils for Engineering Purposes (Unified Soil Classification System) *American Association of State and Highway Transportation Officials*.
- ASTM D2850-03a (2007). Standard Test Method for Unconsolidated-Undrained Triaxial Compression Test on Cohesive Soils, *American Association of State and Highway Transportation Officials*.
- ASTM D4318 -10 (2010). Standard Test Methods for Liquid Limit, Plastic Limit, and Plasticity Index of Soils, *American Association of State and Highway Transportation Officials*.
- BS 5930:1999+A2 (2010). Code of practice for site investigations, British Standards, BSI.
- BS 6031 (2009). Code of practice for earthworks, British Standards, BSI.
- Dapena E., Santayana F.P. and Flores E.D. (2009). Characteristics of phosphogypsum for utilisation in roadwork fills, *Proceedings of the 17th International Conference on Soil Mechanics and Geotechnical Engineering*, M. Hamza et al. (Eds.) pp.116-119.
- Deshpande, P.S.(2000).The determination of appropriate phosphogypsum: class c fly ash: portland type ii cement compositions for use in marine applications, *Thesis submitted to Louisiana State University*.
- FHWA-RD-97-148 Report.. User Guidelines for Waste and Byproduct Materials in Pavement Construction

<http://www.fhwa.dot.gov/publications/research/infrastructure/structures/97148/nfs1.cfm>

Ho, Robert K.H. & Zimpfer (1985). Comments on the Investigation of Phosphogypsum for Embankment Construction. *Proceedings of the Second Workshop on By-Products of Phosphate Industries*. The Florida Institute of Phosphate Research, May 1985, pp.182-213.

Moussa D. Crispel J.J., Legrand and Thenoz B. (1984).laboratory study of the structure and compactibility of Tunisian phosphogypsum (SFAX) for use in embankment construction, *Resources and Conservation*, Vol. 11 (1984), pp. 95-116.

Nicolaides, A. (2015), Highway Engineering Pavements, Materials and Control of Quality, CRC Press.

Reijnders L. (2007). Cleaner phosphogypsum, coal combustion ashes and waste incineration ashes for application in building materials, A review. *Building and Environment*, Vol. 42 (2), pp.1036–1042.

Tayibi H., Choura M., Lopez F. A., Alguacil F. J., Lopez-Delgado A. (2009). Environmental impact and management of phosphogypsum, *Journal of Environmental Management*, Vol. 90, pp.2377–2386.

USEPA (1993). *Diffuse NORM Wastes-Waste characterization and Preliminary Risk Assessment*. Prepared by S. Cohen and Associates, Inc.,and Rogers & Associates Engineering

USEPA (2000). U.S. Environmental Protection Agency. *National Primary Drinking Water Regulations; Radionuclides; Notice of Data Availability; Proposed Rule*:Washington, D.C., Office of Water, U.S. Environmental Protection Agency Report EPA-815-2-00-003.

Corp., for the U.S. Environmental Protection Agency Office of Radiation and Indoor Air.

USEPA (2002). U.S. Environmental Protection Agency. *National Emission Standards for Hazardous Air Pollutants*, Subpart R.

Valverde P. I, Valverde E. I., Fuentes G.R., Morales M.M (2011). Geotechnical Risk and Environmental Impact: the Stability of Phosphor-Gypsum Embankments in SW Spain, *Electronic Journal of Geotechnical Engineering*, <http://www.ejge.com/2011/Ppr11.143/Abs11.143.htm>

ΕΛΟΤ ΤΠ 1501-02-07-01-00 (2009) .Κατασκευή επιχωμάτων με κατάλληλα προϊόντα εκσκαφών ή δανειοθαλάμων

www.ggde.gr/dmdocuments/02-07-01-00.pdf

Μελέτη της συμπεριφοράς κονιαμάτων με υαλόθραυσμα κατά την πύρωσή των

Π. Μανίτα¹, Κ. Σίδερης¹, Χ.-Α. Δρόσου², Α. Σιδηροπούλου², Α. Μουτσάτσου², Σ. Τσίμας²

¹Εργαστήριο Δομικών Υλικών, Τμήμα Πολιτικών Μηχανικών, Δημοκρίτειο Πανεπιστήμιο Θράκης, Ξάνθη
²Εργαστήριο Ανόργανης και Αναλυτικής Χημείας, Σχολή Χημικών Μηχανικών ΕΜΠ

Λέξεις κλειδιά: υαλόθραυσμα, κονίαμα, υψηλή θερμοκρασία, ανθεκτικότητα

ΠΕΡΙΛΗΨΗ: Η θετική επίδραση από τη μερική υποκατάσταση της φυσικής άμμου σκυροδέματος από υαλόθραυσμα έχει επιβεβαιωθεί από προηγούμενες σχετικές μελέτες. Η παρούσα μελέτη εστιάζεται στη μελέτη της συμπεριφοράς, μετά από πύρωση, σειράς κονιαμάτων με υαλόθραυσμα. Προς τούτο παρασκευάστηκαν δύο σειρές κονιαμάτων με ανακυκλωμένο υαλόθραυσμα κοκκομετρίας <90μm με ποσοστό αντικατάστασης έως και 10%. Η πρώτη σειρά δημιουργήθηκε με το υαλόθραυσμα προερχόμενο από χώρους ανακύκλωσης, ενώ στη δεύτερη χρησιμοποιήθηκε υαλόθραυσμα αφού είχε υποστεί περαιτέρω διάβρωση. Μετά από συντήρηση 270 ημερών τα δοκίμια εκτέθηκαν σε θερμοκρασία 750°C για μία ώρα, με σκοπό την μελέτη της επίδρασης υψηλών θερμοκρασιών στα μηχανικά χαρακτηριστικά καθώς και στην μικροδομή των δοκιμίων. Τα δοκίμια μελετήθηκαν με XRD και με SEM. Τέλος, προκειμένου να διερευνηθούν συναρτήσει της θερμοκρασίας ενδεχόμενες μεταβολές, έγινε μελέτη της συμπεριφοράς των δοκιμίων με την τεχνική της διαφορικής θερμικής ανάλυσης.

A study on the behavior of mortars with cullet in high temperature

P. Manita¹, K. Sideris¹, C.-A. Drosou², E. Sidiropoulou², A. Moutsatsou², S. Tsimas²

¹Laboratory of Building Materials, Democritus University of Thrace

²Laboratory of Inorganic and Analytical Chemistry, School of Chemical Engineers NTUA

Keywords: cullet, mortar, high temperature, durability

ABSTRACT: Previous studies have shown the positive effect of the partial replacement of natural sand with cullet in concrete. The present study focuses on the behavior of cement mortars with cullet after their exposure in high temperature. For this purpose, two series of cement mortars with recycled cullet were produced with <90μm and with up to 10% replacement ratios. For the production of both series the cullet was collected from recycling sites, but for the production of the second series the cullet was subjected to further corrosion. After the mortars were preserved for 270 days, they were exposed to 750°C for one hour in order to examine the effect of high temperature on their mechanical characteristics and microstructure. The specimens were then studied with the XRD and SEM analytical techniques. Finally, in order to examine the potential changes in the structure in relation to temperature, the specimens were analyzed with the thermogravimetric analytical technique.

1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Ο συνδυασμός των μεγάλων ποσοτήτων υαλοθραύσματος που δεν πληροί τις προδιαγραφές τις υαλουργίας για ανακύκλωση με την έλλειψη αποθεμάτων της φυσικής άμμου έχει οδηγήσει εδώ και αρκετά χρόνια στην έρευνα για την αντικατάσταση μέρους ή του συνόλου της φυσικής άμμου στο σκυρόδεμα είτε με τεχνητή άμμο είτε με παραπροϊόντα και απόβλητα της βιομηχανίας (Shao et al 2000, Meyer 2001, Papadopoulos et al 2003). Ανάμεσα στην πληθώρα απορριπτόμενων υλικών που χρησιμοποιούνται ως υποκατάστατο της φυσικής άμμου, το γυαλί ξεχωρίζει λόγω των ομοιοτήτων που παρουσιάζει με την άμμο τόσο στις φυσικές του ιδιότητες όσο και στη χημική του σύσταση (Du et al 2014).

Ειδικότερα, το γυαλί νατρίου-ασβεστίου είναι ο τύπος γυαλιού που χρησιμοποιείται περισσότερο, καθόσον αποτελεί τη βασική πρώτη ύλη για την παραγωγή υλικών συσκευασίας καθώς και σε υαλικά οικιακής χρήσης και αναλογεί σε πάνω από 70% επί του συνόλου απορριπτόμενου γυαλιού στην Ευρώπη.

Το γυαλί ενώ πληροί χαρακτηριστικά ενός τυπικού ποζολανικού υλικού (υψηλό ποσοστό πυριτίου και δραστικού πυριτίου) εντούτοις η υψηλή περιεκτικότητα του σε νάτριο μπορεί να οδηγήσει σε αλκαλοπυριτικές δράσεις στο σκυρόδεμα (Shao et al 2000, Karamperi et al 2005). Προηγούμενες μελέτες έχουν επιβεβαιώσει τη θετική επίδραση της μερικής αντικατάστασης της φυσικής άμμου με πολυχρωματικό υαλόθραυσμα (Karamperi et al 2005, Karamperi et al 2006, Limbachiya et al 2009, Zhu et al 2009, Dhir et al 2009).

Σκοπός της παρούσας έρευνας είναι να εστιάσει στη μελέτη της συμπεριφοράς κονιαμάτων (προερχόμενων από μερική υποκατάσταση - έως 10% - της φυσικής άμμου με υαλόθραυσμα) μετά από πύρωση σε υψηλές θερμοκρασίες. Επιπροσθέτως, σε ότι αφορά στην ποιότητα του υαλοθραύσματος προκειμένου να ελεγχθεί η επίδραση της επιφάνειας του γυαλιού με την επιφάνεια του κονιάματος, χρησιμοποιήθηκε αφενός μεν υαλόθραυσμα από τους χώρους ανακύκλωσης, αφετέρου τεχνητά διαβρωμένο υαλόθραυσμα το οποίο έχει αναπτύξει στρώμα SiO_2 στην επιφάνεια του. Μελετήθηκαν: ι) οι καμπτικές και θλιπτικές αντοχές των δοκιμίων κονιάματος πριν και μετά την πύρωση, ιι) η μικροδομή μελετήθηκε με Περίθλαση Ακτίνων Χ (XRD) και με Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (SEM) ενώ ιιι) προκειμένου να καταγραφούν οι μεταβολές που λαμβάνουν χώρα κατά την πύρωση τα δοκίμια υπεβλήθησαν σε Θερμοβαρτομετρική εξέταση.

2 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

2.1 Πρώτες ύλες

Οι πρώτες ύλες που χρησιμοποιήθηκαν στο πλαίσιο της εργασίας αυτής για την παραγωγή των κονιαμάτων συνοψίζονται στον Πίνακα 1, η δε κατά βάρος σύσταση των δειγμάτων που χρησιμοποιήθηκαν παρουσιάζεται στον Πίνακα 2.

Πίνακας 1.

Πρώτη ύλη	Προκατεργασία
Τσιμέντο CEM I 42,5	-
Άμμος ποταμού (προελεύσης γρανοδιορίτης Ξάνθης)	-
Καθαρό νερό βρύσης	-
Ανακυκλωμένο υαλόθραυσμα	1. Πολυχρωματικό υαλόθραυσμα νατρίου ασβεστίου που συλλέχθηκε από εγκαταστάσεις συλλογής για ανακύκλωση γυαλιού κοκκομετρίας <math><90\mu\text{m}</math>. 2. Υαλόθραυσμα με επιφανειακή κάλυψη SiO_2 μετά από διάβρωση

Μέρος του ανακυκλωμένου υαλοθραύσματος, όπως αυτό περιγράφεται στην κατηγορία 1, υπέστη επιταχυνόμενη διάβρωση σε έντονα αλκαλικό περιβάλλον με NaOH 2M στους 120°C διάρκειας 3 ωρών και προέκυψε η κατηγορία 2. Στόχος ήτο να εξετασθεί η συνεργασία του αναπτυσσομένου SiO_2 επιφανειακά με την επιφάνεια επαφής με το κονίαμα και η πιθανή αντίδραση αυτού σε υψηλές θερμοκρασίες

Πίνακας 2. % κ.β. χημική σύσταση υαλοθραύσματος

Τύπος Γυαλιού	Συστατικά								
	SiO_2	Al_2O_3	K_2O	MgO	CaO	P_2O_5	Na_2O	SO_3	Fe_2O_3
Si-Na-Ca	72,2	1,0	0,2	3,6	7,1	-	14,8	0,5	0,1

Τα κονιάματα που παρασκευάστηκαν μελετήθηκαν ως προς τις θλιπτικές και καμπτικές αντοχές τους (EN196-1) στις ηλικίες των 2, 28, 90 και 270 ημερών. Στην ηλικία των 270 ημερών, 3 δοκίμια από κάθε μείγμα τοποθετήθηκαν σε εργαστηριακό φούρνο και αναπτύχθηκε θερμοκρασία έως τους 750°C . Μετά την επίτευξη της θερμοκρασίας τα δοκίμια παρέμειναν στο φούρνο για 1 ώρα, οπότε και σταμάτησε η λειτουργία του φούρνου. Τα δοκίμια αφέθηκαν εντός του φούρνου έως ότου επανέλθουν ομαλά στη θερμοκρασία περιβάλλοντος.

Μετρήθηκαν οι αντοχές των δοκιμίων αναφοράς, εξετάστηκε με Περίθλαση Ακτίνων X (Siemens D500, $\text{CuK}\alpha$, $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$) η ανάπτυξη των ενυδατωμένων φάσεων ενώ με Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης (JEOL) παρατηρήθηκε η μικροδομή τους και η κατανομή του υαλοθραύσματος στο υλικό. Τέλος, προκειμένου να διερευνηθούν σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία και την επιφάνεια του διαβρωμένου γυαλιού ενδεχόμενες αλλαγές επαναλήφθηκαν οι παραπάνω μετρήσεις με την τεχνική της θερμοβαρτομετρικής ανάλυσης (TG-DTA, MettlerTGA/SDTA851°).

2.2 Σύνθεση κονιαμάτων

Παρασκευάστηκαν 7 μείγματα κονιαμάτων. Το μείγμα που χρησιμοποιήθηκε ως αναφοράς (REF) είχε αναλογίες μείξεως C:S:W= 1:3:0,55. Σε τρία μείγματα αντικαταστάθηκε μέρος της άμμου με ανακυκλωμένο, διαβρωμένο υαλόθραυσμα (τύπου 3) και προέκυψαν τα μείγματα SF 3/5, SF 3/7,5 και SF 3/10, όπου το πρώτο ψηφίο δηλώνει τον τύπο του υαλοθραύσματος και το δεύτερο το ποσοστό αντικατάστασης. Στα επόμενα τρία μείγματα αντικαταστάθηκε μέρος της άμμου με ανακυκλωμένο, μη διαβρωμένο υαλόθραυσμα (τύπου 4) και προέκυψαν τα μείγματα SF 4/5, SF 4/7,5 και SF 4/10, όπου τα ψηφία λειτουργούν ανάλογα. Προκειμένου να υλοποιηθούν οι δοκιμές παρασκευάστηκαν πρισματικά δοκίμια διαστάσεων $40 \times 40 \times 160 \text{ mm}$. Η ανάμειξη, η συμπίκνωση και η συντήρηση των δοκιμίων έως την ηλικία των 28 ημερών πραγματοποιήθηκε κατά EN 196-1 και στην συνέχεια τα δοκίμια παρέμειναν σε περιβάλλον εργαστηρίου ($T=21 \pm 2^\circ\text{C}$, $\text{RH}=60 \pm 10$) έως την ηλικία της δοκιμής.

Ο σχεδιασμός των συνθέσεων των κονιαμάτων καθώς και η κωδικοποίηση τους φαίνεται στον Πίνακα 3. Για όλες τις συνθέσεις διατηρήθηκε σταθερός ο λόγος νερού προς τσιμέντο ($w/c=0,55$).

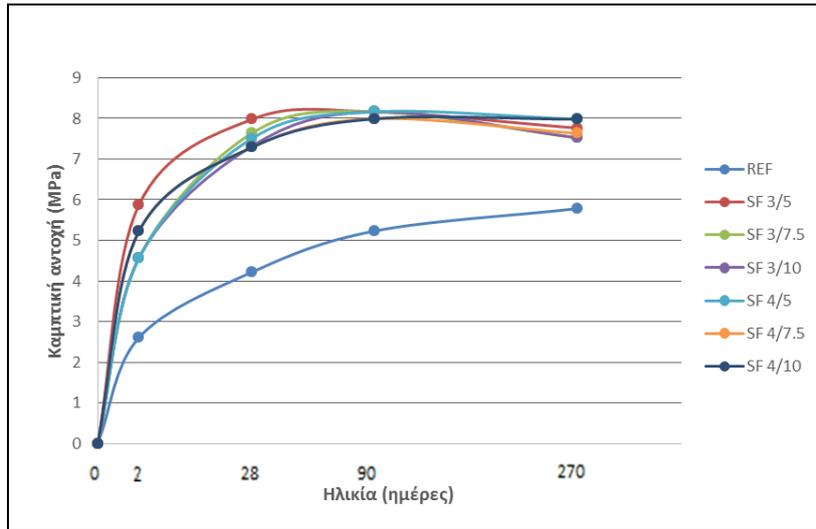
Πίνακας 3. Κωδικοποίηση και συνθέσεις κονιαμάτων με αντικατάσταση της άμμου

Μείγμα	Τσιμέντο (g)	Άμμος (g)	Νερό (g)	Υαλόθραυσμα (g)
REF	450	1350.00	247.50	0
SF 3/5	450	1327.50	247.50	22.50
SF 3/7.5	450	1316.25	247.50	33.75
SF 3/10	450	1305.00	247.50	45.00
SF 4/5	450	1327.50	247.50	22.50
SF 4/7.5	450	1316.25	247.50	33.75
SF 4/10	450	1305.00	247.50	45.00

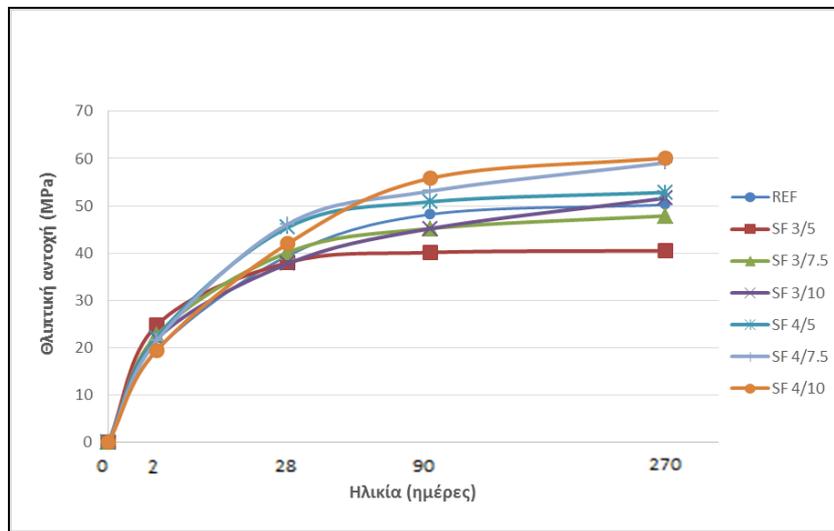
3 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ – ΣΥΖΗΤΗΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ

Τα αποτελέσματα των αντοχών όλων των δοκιμών φαίνονται στα διαγράμματα 1-3 αντίστοιχα. Όσον αφορά στις καμπτικές αντοχές των δοκιμών μπορεί να παρατηρηθεί ότι σε όλα τα δοκίμια από τις πρώιμες ηλικίες και για όλα τα ποσοστά αντικατάστασης αυτές αυξάνονται σε ποσοστό μέχρι και 80% σε σχέση με το δοκίμιο αναφοράς (γαλάζια καμπύλη). Οι θλιπτικές αντοχές των δοκιμών, ενώ μέχρι την ηλικία των 28 ημερών δεν δείχνουν να διαφέρουν σημαντικά από αυτές του δοκιμίου αναφοράς, από τις 90 ημέρες και μετά αυτές των δοκιμών με μη διαβρωμένο υαλόθραυσμα αυξάνονται αυξανόμενου του ποσοστού αντικατάστασης. Αντίθετη συμπεριφορά παρουσιάζουν τα δείγματα με διαβρωμένο με NaOH υαλόθραυσμα, των οποίων οι αντοχές αυξάνονται βραδύτερα, εκτός από το δείγμα SF3/10 του οποίου η αντοχή στην ηλικία των 270 ημερών είναι παραπλήσια του δοκιμίου αναφοράς.

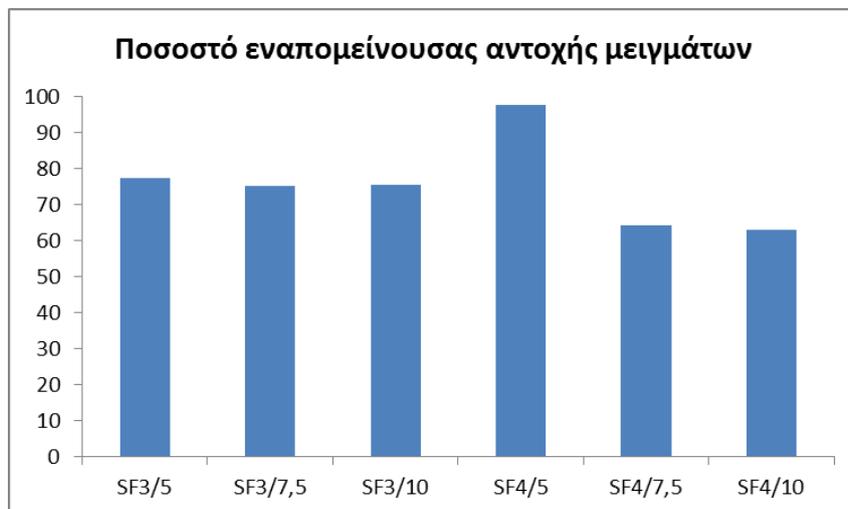
Στο διάγραμμα 3 παρουσιάζονται τα ποσοστά εναπομένουσας αντοχής των δοκιμών συναρτήσει της εναπομένουσας αντοχής του δοκιμίου αναφοράς των δειγμάτων μετά τη θέρμανση τους στους 750°C. Παρατηρείται ότι τα δοκίμια με διαβρωμένο υαλόθραυσμα παρουσιάζουν παραπλήσια εναπομένουσα θλιπτική αντοχή, ανεξαρτήτως του ποσοστού αντικατάστασης της άμμου. Αντιθέτως, στην περίπτωση του υαλοθραύσματος ανακύκλωσης, η απώλεια αντοχής είναι σχεδόν μηδενική όταν το ποσοστό αντικατάστασης της άμμου είναι 5%. Η περαιτέρω αύξηση του ποσοστού οδηγεί σε παραπλήσιες εναπομένουσες αντοχές, οι οποίες είναι χαμηλότερες συγκριτικά με τις αντίστοιχες των μειγμάτων με διαβρωμένο υαλόθραυσμα.



Διάγραμμα 1. Καμπτικές αντοχές δοκιμίων

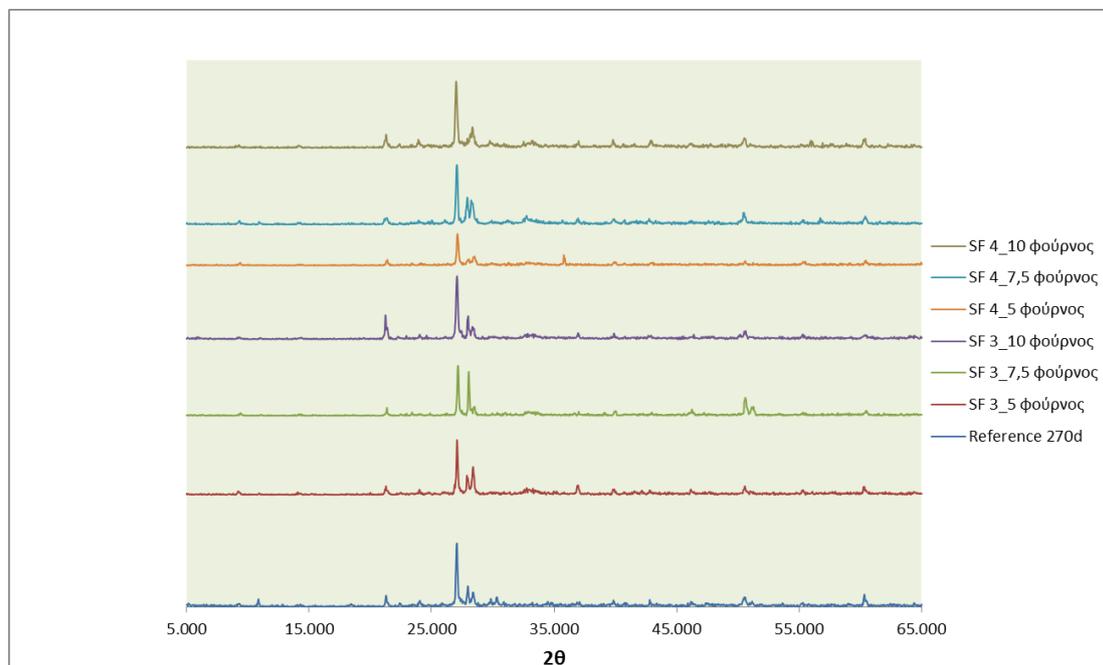


Διάγραμμα 2. Θλιπτικές αντοχές δοκιμίων



Διάγραμμα 3. Ποσοστό εναπομένουσας αντοχής μειγμάτων μετά την δοκιμή στους 750°C

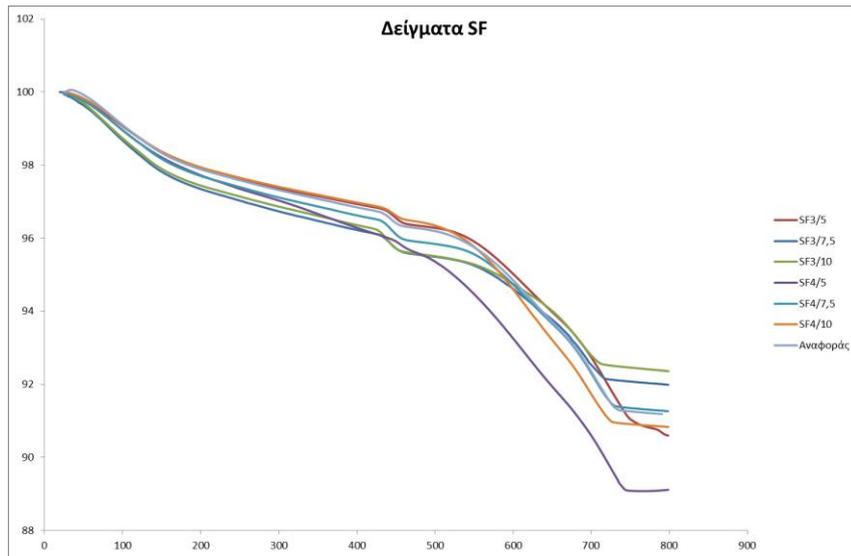
Στο διάγραμμα 4 παρουσιάζονται τα ακτινοδιαγράμματα των κονιαμάτων μετά την έκθεση τους στους 750°C. Η ορυκτολογική ανάλυση των δειγμάτων δείχνει τις φάσεις του SiO₂, του πορτλαντίτη, του εντριγκίτη και του αλίτη.



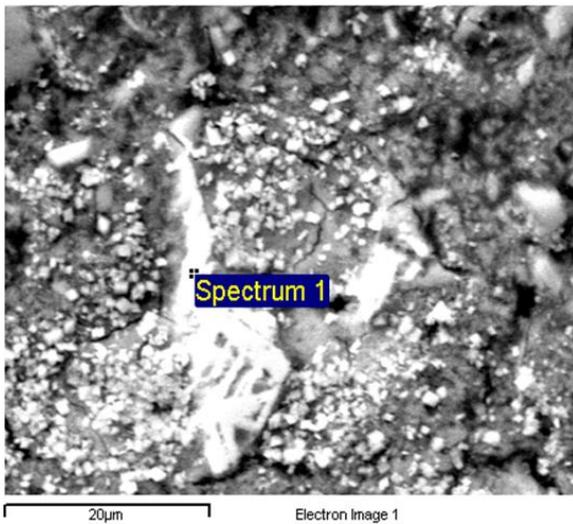
Διάγραμμα 4. Ακτινοδιαγράμματα XRD κονιαμάτων μετά τους 750°C

Στο διάγραμμα 5 παρουσιάζονται οι καμπύλες θερμικής ανάλυσης των δοκιμίων καθώς και του δοκιμίου αναφοράς. Η απώλεια μάζας στην θερμοκρασιακή περιοχή από 25-420°C οφείλεται στην απώλεια της φυσικής υγρασίας και κυρίως, των κρυσταλλικών νερών από τις επιμέρους ενυδατωμένες φάσεις CSH (calciumsilicatehydrates, calciumaluminatehydrates, sulphoaluminatehydrates), στη θερμοκρασιακή περιοχή από 400-500°C οφείλεται στη διάσπαση του Ca(OH)₂ ενώ η απώλεια από 650-850°C οφείλεται στη διάσπαση του CaCO₃. Σημαντική είναι η αιχμή που παρατηρείται από τους 550-650°C η οποία οφείλεται στην διάσπαση του CSH.

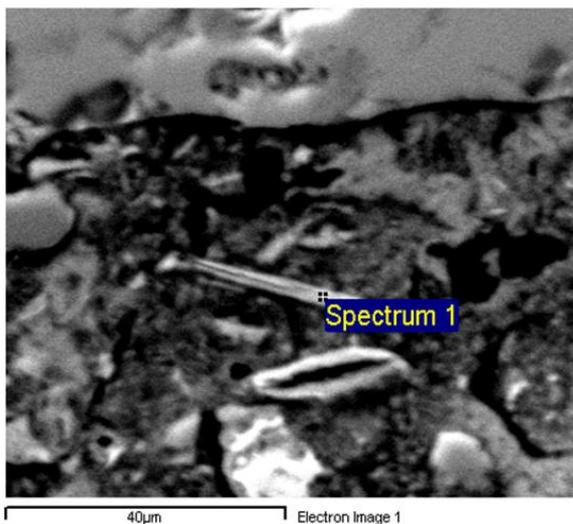
Οι εικόνες 1α-γ αντιστοιχούν στις εικόνες μικροανάλυσης των δοκιμίων SF3/10 και SF4/10 καθώς και του δοκιμίου αναφοράς. Από τις εικόνες μικροσκοπίου (Εικόνα 1β,γ) συνάγεται ότι το γυαλί έχει αντιδράσει με την επιφάνεια του κονιάματος με αποτέλεσμα την παραγωγή CSH όπως επιβεβαιώνεται και από την ανάλυση EDX. Χαρακτηριστικό και των δύο φωτογραφιών είναι οι ίνες υαλοθραύσματος ενδεικτικό της ακανόνιστης μορφολογίας του γυαλιού κατά την άλεση του. Στην εικόνα 1γ είναι εμφανής η ανάπτυξη ρωγμών στο δοκίμιο με μη διαβρωμένο γυαλί, γεγονός που οδηγεί στην καταστροφή της συνεκτικότητας των δοκιμίων.



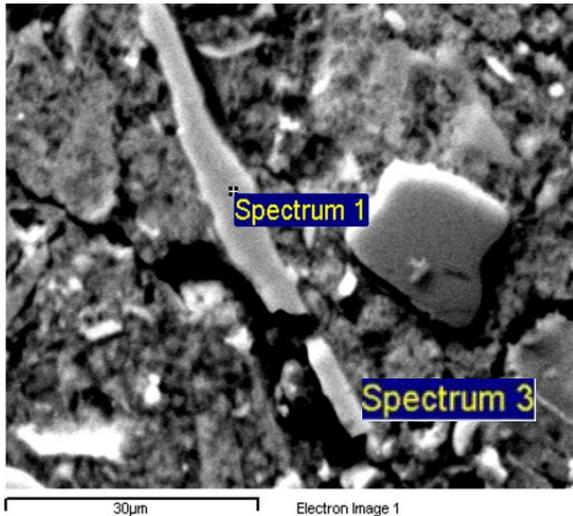
Διάγραμμα 5. Καμπύλες θερμικής ανάλυσης κονιαμάτων ηλικίας 270 ημερών



(α) Δοκίμιο αναφοράς



(β) SF3/10



(γ) SF4/10

Εικόνα 1α-γ. Φωτογραφίες Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Σάρωσης σε μεγέθυνση x500

Η παρουσία υαλοθραύσματος φαίνεται να ευνοεί την αντοχή σε κάμψη των κονιαμάτων τόσο στις μικρές όσο και στις μεγάλες ηλικίες γεγονός που μπορεί να αποδοθεί στη μορφολογία του υαλοθραύσματος το οποίο κατά την λειοτρίβηση του σχηματίζει ίνες γεγονός το οποίο επιβεβαιώνεται και από τις εικόνες του SEM. Οι ρωγμές στα δοκίμια με μη διαβρωμένο γυαλί συνάδουν με τις μειωμένες αντοχές των δοκιμίων μετά την δοκιμή τους σε υψηλή θερμοκρασία σε σχέση με τα δοκίμια με διαβρωμένο γυαλί όπου εμφανίζονται λιγότερες ρωγμές.

Οι μειωμένες εναπομένουσες αντοχές των δοκιμίων με μη διαβρωμένο υαλόθραυσμα επιβεβαιώνονται και από τα δεδομένα της θερμικής ανάλυσης για την θερμοκρασιακή περιοχή 560-650°C όπου και γίνεται η διάσπαση του CSH. Τα δοκίμια SF4 και για όλες τις υποκαταστάσεις εμφανίζουν υψηλό ποσοστό απώλειας μάζας (Πίνακας 4) γεγονός που σχετίζεται με μεγαλύτερο ποσοστό απώλειας CSH και ως εκ τούτου μειωμένες τελικές αντοχές. Τέλος στα ακτινοδιαγράμματα XRD των δοκιμίων SF4 παρατηρείται μειωμένη ένταση των κορυφών του αλίτη γεγονός που δείχνει πως έχει μετατραπεί στην άμορφη φάση CSH.

Πίνακας 4. Απώλεια μάζας θερμικής ανάλυσης κονιαμάτων στη θερμοκρασιακή περιοχή 560-650°C

Θερμοκρασιακή περιοχή	% απώλεια μάζας						
	αναφοράς	SF3/5	SF3/7,5	SF3/10	SF4/5	SF4/7,5	SF4/10
560-650°C	2,68	2,43	2,2	1,13	3,98	2,2	3,46

4 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Τα δοκίμια με τεχνητά διαβρωμένο υαλόθραυσμα κατά κανόνα παρουσιάζουν μεγαλύτερες αντοχές συγκρινόμενα με τα δοκίμια με μη διαβρωμένο υαλόθραυσμα, με διαφοροποίηση στη θλιπτική αντοχή.

Σε σχέση με το ποσοστό υποκατάστασης στα μεν δοκίμια με μη διαβρωμένο υαλόθραυσμα παρατηρείται σχετική αύξηση των θλιπτικών αντοχών σε σχέση με το ποσοστό προσθήκης υαλοθραύσματος, σε αντίθεση με τα δοκίμια με διαβρωμένο υαλόθραυσμα όπου στις περισσότερες περιπτώσεις παρατηρείται μείωση των αντοχών σε σχέση με το ποσοστό προσθήκης

Η πύρωση των δοκιμίων οδηγεί σε μεγαλύτερη υποβάθμιση των αντοχών σε σχέση με το δοκίμιο αναφοράς. Για τα δοκίμια με διαβρωμένο υαλόθραυσμα η μείωση δεν είναι τόσο

έντονη όσο είναι εκείνη στα δοκίμια με μη διαβρωμένο υαλόθραυσμα, με εξαίρεση το μείγμα όπου το τελευταίο αντικαθιστά την άμμο σε ποσοστό 5%. Η παρατήρηση αυτή ενισχύεται από τις παρατηρήσεις στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο όπου παρατηρούνται ρωγμές που είναι πιο εμφανείς στα δοκίμια με μη διαβρωμένο γυαλί.

Οι μετρήσεις στο θερμοζυγό επιβεβαιώνουν τις αναμενόμενες απώλειες μάζας από τη διάσπαση σε υψηλές θερμοκρασίες του CSH γεγονός που συνεπάγεται μείωση των αντοχών.

Τα αποτελέσματα της παρούσας εργασίας αποτελούν μέρος του ερευνητικού έργου με τίτλο: "Αξιοποίηση των σκωριών βιομηχανίας χάλυβα: Παραγωγή προστιθέμενης αξίας προϊόντων που βασίζονται στις σκωρίες, για εφαρμογές στην κατασκευή και στην δέσμευση τοξικών συστατικών, προς όφελος του περιβάλλοντος (SLAG-PROD)" που υλοποιήθηκε στο πλαίσιο της Πράξης "ΣΥΝΕΡΓΑΣΙΑ 2011" και συγχρηματοδοτήθηκε από την Ευρωπαϊκή Ένωση (Ευρωπαϊκό Ταμείο Περιφερειακής Ανάπτυξης) και από Εθνικούς Πόρους μέσω του ΕΠΙΙΠ ΙΙ και των ΠΕΠ των 5 Περιφερειών μεταβατικής στήριξης του ΕΣΠΑ 2007 - 2013.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- Dhir R. K., Dyer T.D., Tang M.C., 2009, "Alkali-silica reaction in concrete containing glass", *Materials and Structures* 42(10), p. 383-394
- Du H., Tan K.H., 2014, "Concrete with recycled glass as fine aggregates", *ACI Materials Journal*, 111(1), p. 47-57
- Eurostat Statistics*, Ανακτήθηκε τον Αύγουστο του 2014, http://epp.eurostat.ec.europa.eu/statistics_explained/index.php/Waste_statistics
- Karamperi A., Moutsatsou A., 2005, "Participation of glass cullet in cementitious materials", *Cement and Concrete Composites*, 27(2), p. 319-327
- Karamperi A., Chaniotakis E., Papageorgiou D., Moutsatsou A., 2006, "Influence of glass cullet in cement pastes", *China Particuology* 4(5), p. 234-237
- Limbachiya M.C., 2009, "Bulk engineering and durability properties of washed glass and concrete", *Construction and Building Materials* 23(2), p. 1078-1083
- Meyer C., 2001, *Proceedings of the International Symposium Recycling and Reuse of Glass Cullet*, Dundee, p. 1-10
- Papadopoulos, N.S., Moutsatsou, A.K., 2003, Influence of colored cullet during production of amber glass. Part1. Obtaining the appropriate colour and physicochemical characteristics, *Glass Technology* 44(3), p.121-127
- Shao Y., Lefort T., Moras S., Rodriguez D, 2000, "studies on concrete containing ground glass" *Cement and Concrete Research* 30(1), p.91-100
- Zhu H., Chen W., Zhou W., Byars E.A., 2009, "Expansion behavior of glass aggregates in different testing for silica reactivity", *Materials and Structures* 42(4), p. 485-494

Κατασκευή και παρακολούθηση υποστρώματος οδοστρωμάτων με αμμοχάλικο ΠΤΠ Ο-150 αναμεμιγμένο με υδραυλική κονία πλούσια σε ιπτάμενη τέφρα

Ι. Παπαγιάννη¹, Λ. Στέρτσος², Ε. Αναστασίου¹, Μ. Παπαχριστοφόρου¹, Σ. Μίσσας².

¹Εργαστήριο Δομικών Υλικών, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης

²ΤΕΡΝΑ Α.Ε.

Λέξεις κλειδιά: υπόστρωμα οδοστρωμάτων, υδραυλική κονία πλούσια σε τέφρα, μηχανικά χαρακτηριστικά.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ: Το πάχος των στρώσεων της οδοποιίας πριν την κατασκευή των ασφαλτικών στρώσεων κυμαίνεται ανάλογα με την κατηγορία της οδού και εξαρτάται άμεσα από τον κυκλοφοριακό φόρτο που θα εξυπηρετήσει. Το πάχος πρέπει να είναι τέτοιο ώστε να μην αναπτύσσονται υψηλές θλιπτικές και διατμητικές τάσεις στο υπέδαφος. Στα συνήθη έργα στην Ελλάδα το πάχος αυτό κυμαίνεται από 20 έως 40 εκατοστά. Στην εργασία αυτή παρουσιάζεται η κατασκευή στρώσεως οδοποιίας μειωμένου πάχους με την προσθήκη υδραυλικής κονίας με μεγάλο ποσοστό ιπτάμενης τέφρας, για την βελτίωση των μηχανικών χαρακτηριστικών. Έγινε πιλοτική κατασκευή δύο υποστρωμάτων με πάχη στρώσεων 15 και 10 εκ., με την προσθήκη στο ασύνδετο αμμοχάλικο 5% και 10% «τεφροτσιμέντου», αντίστοιχα. Το «τεφροτσιμέντο» είναι μια υδραυλική κονία που βασίζεται στην ιπτάμενη τέφρα (περίπου 50%) και σε μικρό ποσοστό τσιμέντου (περίπου 20%). Παρουσιάζονται όλες οι παρατηρήσεις που έχουν συνταχθεί κατά την ανάμιξη και διάστρωση, καθώς και ο έλεγχος της συμπεκνωσιμότητας και της αντοχής που επιτεύχθηκε. Αναφέρονται, επίσης, οι παρατηρήσεις από τη συμπεριφορά του υποστρώματος μετά από τη χρήση του, χωρίς να έχει επικαλυφθεί.

Construction and monitoring of a PTP-O150 unbound pavement sub-base mixed with hydraulic binder with high fly ash content

I. Papayianni¹, L. Stertsos², E. Anastasiou¹, M. Papachristoforou¹, S. Missas².

¹Laboratory of Building Materials, Aristotle University of Thessaloniki

²TERN S.A.

Keywords: pavement sub-base, hydraulic binder with high fly ash content, mechanical properties.

ABSTRACT: The thickness of the pavement layers before the construction of the asphalt layers varies, depending on traffic volume. The thickness should be suitable in order not allow for high compressive and shear stresses in the soil below. The typical thickness used for ordinary projects in Greece varies from 20 to 40 cm. In the present report, the construction of a pavement layer of reduced thickness is presented, with the use of a hydraulic binder with high fly ash content, aiming at the improvement of mechanical properties. A pilot construction of two sub-base layers was carried out, with thicknesses of 15 cm and 10 cm, by adding 5% and 10% wt. “tefro cement” to the unbound aggregates. “Tefro cement” is a hydraulic binder based on fly ash (about 50%) and to a lesser extent cement (about 20%). All

the comments that rose from the mixing and placement processes are presented, as well as the measurement of compactability and strength achieved. The comments from the performance of the pavement after its use without any further layers constructed are also presented.

1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Είναι γνωστό ότι για την κατασκευή οδοστρωμάτων για διέλευση οχημάτων απαιτείται οποιαδήποτε και αν είναι η βασική στρώση κύλισης (εύκαμπτη ή άκαμπτη) να υπάρχει υπόβαση που εξασφαλίζει ομοιόμορφη (όχι διαφορική) υποστήριξη της βάσης και περιορισμό της ρηγματώσεως και του ξεφλουδίσματος στους αρμούς διείσδυσης υγρασίας εδάφους. Η υπόβαση αυτή μπορεί να είναι από κοκκώδες υλικό (πχ. θραυστά αδρανή, σκωρίες, ανακυκλωμένα αδρανή) ή από μίγμα αδρανών συνδεδεμένο με συνδετική κονία (πχ. τσιμέντο ή άλλη υδραυλική κονία), ιδιαίτερα όταν θα χρησιμοποιηθεί το οδόστρωμα για διέλευση βαρέων οχημάτων. Πρόκειται για ένα ισχύο σκυρόδεμα που το σχετικά μεγάλο μέτρο ελαστικότητας της στρώσης έχει ως αποτέλεσμα τη μείωση των εντάσεων που δημιουργούνται από τα φορτία προς όφελος της διάρκειας ζωής του οδοστρώματος. Επίσης, εφόσον ακολουθηθεί διαδικασία κατασκευής με τον ίδιο εξοπλισμό που χρησιμοποιείται και για τα μη συνδεδεμένα με κονία κοκκώδη υλικά, η διάστρωση του ισχύου σκυροδέματος για υπόβαση επιτρέπει τη μείωση του πάχους των υπόλοιπων στρώσεων καθώς και τη δυνατότητα να χρησιμοποιηθούν τοπικά αδρανή όχι πολύ καλής ποιότητας. Όπως είναι προφανές, η μείωση του όγκου των αδρανών που μεταφέρονται στο έργο έχει σημαντικό περιβαλλοντικό όφελος αν λάβει κανείς υπόψη τον όγκο των υποστρώσεων σε έργα υποδομής όπως δρόμοι, αεροδρόμια, λιμενικοί και άλλοι ανοικτοί χώροι φορτοεκφόρτωσης, χώροι parking κτλ.

Συνοψίζοντας, υπάρχουν σημαντικά τεχνικά, οικονομικά και περιβαλλοντικά οφέλη με τη χρήση των υποβάσεων ισχύου σκυροδέματος (EUPAVE), (Νικολαΐδης, 1996). Στην εργασία αυτή παρουσιάζεται η πιλοτική κατασκευή δυο υποβάσεων πάχους 15 και 10 cm με τη χρήση αδρανών 0/150 συνδεδεμένων με υδραυλική κονία «τεφροτσιμέντο» που παρήχθη από τη τσιμεντοβιομηχανία ΤΙΤΑΝ με μεγάλο ποσοστό ελληνικής ιπτάμενης τέφρας. Στην υπόβαση 15 cm το μίγμα αδρανών ανακατεύθηκε με 5% κ.β. τεφροτσιμέντο ενώ σε αυτή με πάχος 10 cm η προσθήκη τεφροτσιμέντου ήταν 10% κ.β. Η ποσότητα του τεφροτσιμέντου που χρειάστηκε για τη στρώση 2x40 m μήκους υποστρώσεων διατέθηκε δωρεάν από τη τσιμεντοβιομηχανία ΤΙΤΑΝ. Η όλη εφαρμογή έγινε από την κατασκευαστική εταιρία ΤΕΡΝΑ σε συνεργασία με το Εργαστήριο Δομικών Υλικών του Αριστοτελείου Πανεπιστημίου Θεσσαλονίκης σε μια προσπάθεια να περάσει στην πράξη μια επωφελής πρακτική στην οδοποιία και γενικότερα στην κατασκευή δαπέδων. Το κανονιστικά πλαίσια που αφορούν στη χρήση υδραυλικών κονιών για σύνδεση αδρανών υλικών οδοποιίας είναι: EN 14227 (1-9), ΕΤΕΠ (ΕΛΟΤ).

2 ΕΦΑΡΜΟΓΗ ΚΑΙ ΕΛΕΓΧΟΙ

2.1 Υλικά

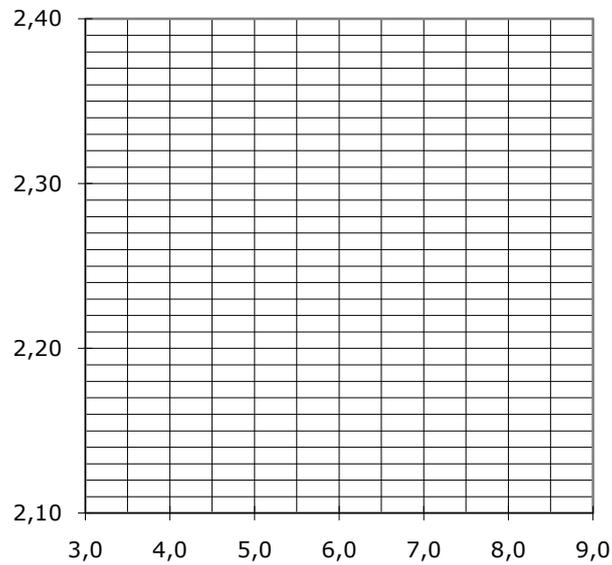
Ως κονία χρησιμοποιήθηκε τεφροτσιμέντο, μια υδραυλική κονία με σύσταση η οποία είχε ελεγχθεί ως προς την καταλληλότητα της από την τσιμεντοβιομηχανία. Ως αδρανή χρησιμοποιήθηκε το μίγμα θραυστών ασβεστολιθικών αδρανών που χρησιμοποιείται συνήθως στην οδοποιία, το 0/150.

2.2 Μεθοδολογία

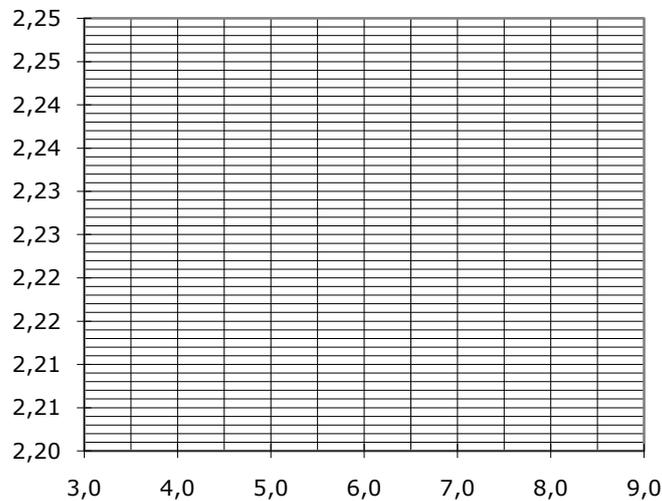
Πριν την εφαρμογή έγιναν στο εργαστήριο δοκιμές με το ανάμιγμα 1 (0/150 + 5% κ.β. τεφροτσιμέντο) καθώς και με το ανάμιγμα 2 (0/150 + 10% τεφροτσιμέντο). Οι δοκιμές αφορούσαν στη μέτρηση της μέγιστης πυκνότητας με την βέλτιστη υγρασία (τροποποιημένη δοκιμή Proctor) και της φέρουσας ικανότητας του συμπυκνωμένου μίγματος με τη δοκιμή CBR. Τα αποτελέσματα αυτών των ελέγχων φαίνονται στα διαγράμματα 1, 2 και στον Πίνακα 1. Από τις μετρήσεις αυτές φάνηκε η αύξηση της φέρουσας ικανότητας με την

προσθήκη τειροτισμένου καθώς και της απαιτούμενης βέλτιστης υγρασίας (το νερό) που έπρεπε να προστεθεί στο ανάμικμα για να επιτευχθεί η μέγιστη συμύκνωση.

Διάγραμμα 1. Καμπύλες Proctor των αναμικμάτων 1 και 2 για τον υπολογισμό της βέλτιστης υγρασίας

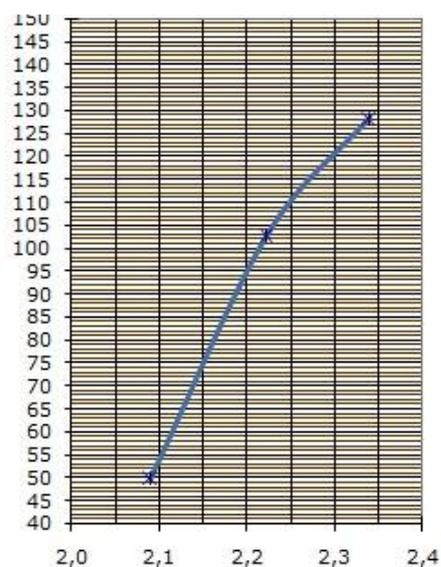
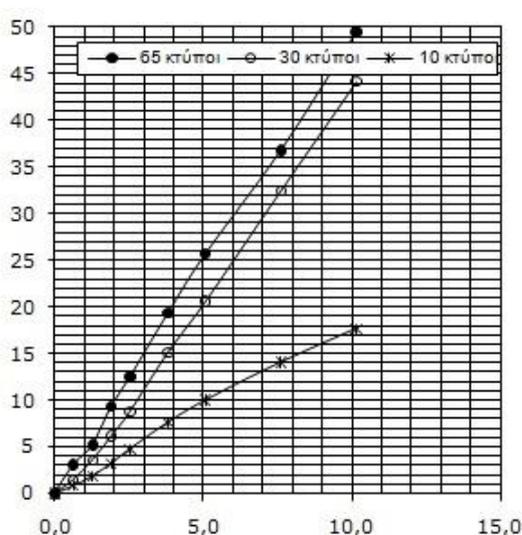


Ανάμικμα 1

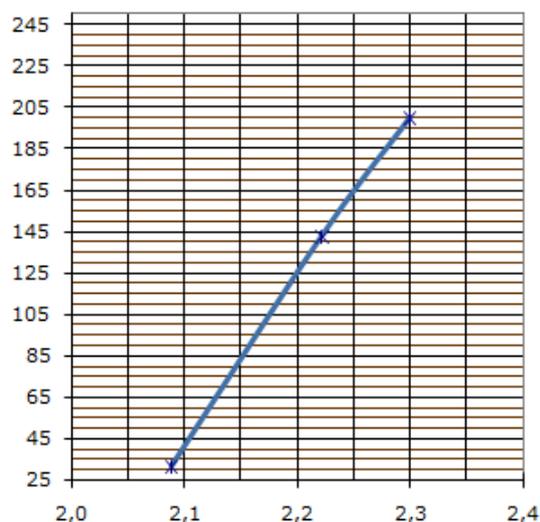
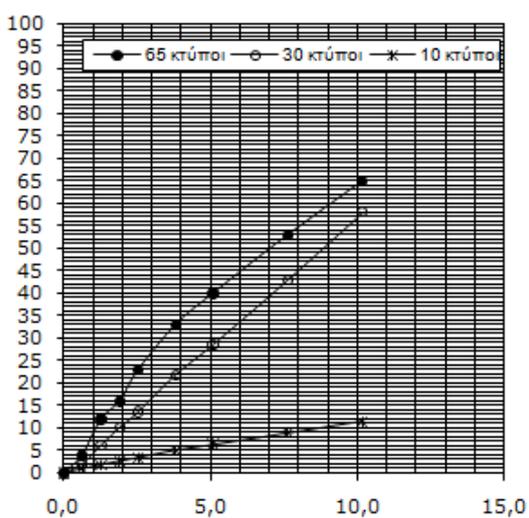


Ανάμικμα 2

Διάγραμμα 2. Καμπύλες CBR των αναμικμάτων 1 και 2 για τον υπολογισμό της φέρουσας ικανότητας



Ανάμικμα 1



Ανάμικμα 2

Πίνακας 1. Αποτελέσματα των δοκιμών Proctor και CBR των δυο αναμιγμάτων

Ανάμικμα	Τροποποιημένη δοκιμή Proctor		Δοκιμή CBR
	Βέλτιστη υγρασία (%)	Μέγιστη ξηρή πυκνότητα (g/cm ³)	CBR (%)
1 (5% κ.β.τεφροτσιμέντο)	6.4	2.335	55
2 (10% κ.β.τεφροτσιμέντο)	6.2	2.262	30

Για την εφαρμογή, οριοθετήθηκε σε χωματόδρομο που ήδη χρησιμοποιούνταν από αγροτικά οχήματα να διαστρωθούν 2 τμήματα των 40 m με ισχνό σκυρόδεμα με τεφροτσιμέντο (ανάμικμα 1 και 2). Αποφασίστηκε το ισχνό σκυρόδεμα που θα διαστρώνονταν να μην παραχθεί σε αναμικτήρα αλλά να γίνει ανάμιξη του 0/150 και του

τεφροτσιμέντου σε ανοικτό γήπεδο με φορτωτή και στη συνέχεια να μεταφερθεί με φορτηγά στον οριοθετημένο δρόμο. Εκεί στρώθηκε με Grader και έγινε διαβροχή με ποτιστήρα με προϋπολογισμένη βάση της δοκιμής Proctor ποσότητας νερού, ξανααναμίχθηκε επαρκώς με το Grader και στη συνέχεια έγινε συμπύκνωση με 4 διελεύσεις δονητικού οχήματος 10 τόνων. Η εξελικτική διαδικασία της παρασκευής των μιγμάτων, της διάστρωσης, διαβροχής και συμπύκνωσης δίνονται στις εικόνες 1 έως 10.



Εικόνα 1, 2. Σωρός των αδρανών υλικών 0/150 και προσθήκη τεφροτσιμέντου



Εικόνα 3, 4. Ανάμιξη αδρανών και τεφροτσιμέντου και φόρτωση στο φορτηγό



Εικόνα 5, 6. Εκφόρτωση του μίγματος και διάστρωση με Grader



Εικόνα 7, 8. Διαβροχή νερού και ανάμιξη με το Grader



Εικόνα 9, 10. Συμπύκνωση με τον οδοστρωτήρα και τελική μορφή της υπόβασης

2.3 Παρατηρήσεις επί της διαδικασίας

Η ανάμιξη των αδρανών 0/150 με το τεφροτσιμέντο εφόσον γίνει με το σχηματισμό κρατήρα στο σωρό και με ελαφρά υγρασία στα αδρανή δεν σηκώνει πολύ σκόνη. Επιπλέον επιτυγχάνεται ικανοποιητική ομοιογένεια στο ανάμιγμα που οπτικά αναγνωρίζεται με την ομοιομορφία του χρώματος.

Η επίτευξη καλής συνοχής στο ισχνό σκυρόδεμα των αναμιγμάτων εν σχέση με το προστιθέμενο με τη ποτιστήρα νερό ήταν πολύ ικανοποιητική. Μετά την συμπύκνωση ακολούθησε μέτρηση της πυκνότητας με Humbolt κατά μήκος και πλάτος των στρώσεων. Κατά την εκφόρτωση των αναμιγμάτων ελήφθησαν κυβικά δοκίμια υλικού τα οποία συμπυκνώθηκαν πλήρως με ηλεκτρική σφύρα για έλεγχο θλιπτικής αντοχής. Τα αποτελέσματα του Humbolt και των δοκιμών αντοχής για τα αναμίγματα 1 και 2 φαίνονται στον Πίνακα 2. Εικόνες από τις μετρήσεις φαίνονται στις Εικόνες 11 και 12. Σημειώνεται ότι δεν χαράχθηκαν αρμοί συστολής και ότι για μια εβδομάδα έγινε διαβροχή των υποστρώσεων.



Εικόνα 11, 12. Μέτρηση πυκνότητας μετά τη συμπύκνωση με το Humbolt αριστερά και λήψη κυβικών δοκιμών και συμπύκνωση με ηλεκτρική σφύρα δεξιά

Πίνακας 2. Αποτελέσματα πυκνότητας που επιτεύχθηκε στο έργο σε σχέση με την εργαστηριακή Proctor και θλιπτική αντοχή κυβικών δοκιμών

Ανάμιγμα	Βάθος (cm)	Ποσοστό πυκνότητας (%)	Θλιπτική αντοχή (MPa)
1 (5% κ.β.τεφροτσιμέντο)	5	96,1	7,3
	10	97,1	6,9
	15	96,6	7,1
2 (10% κ.β.τεφροτσιμέντο)	5	98,6	13,8
	10	101,5	13,1
	15	-	-

2.4 Μεταγενέστερος έλεγχος

Μετά ένα μήνα από τη διάστρωση και ενώ ο δρόμος χωρίς στρώση κύλισης χρησιμοποιούνταν ήδη από αγροτικά οχήματα έγινε λήψη καρτών για επανέλεγχο της αντοχής. Τα αποτελέσματα των ελέγχων δίνονται στον Πίνακα 3.

Πίνακας 3. Αποτελέσματα μηχανικών χαρακτηριστικών των καρτών

Ανάμιγμα	Μέσο Πάχος στρώσης (cm)	Πυκνότητα (g/cm ³)	Ταχύτητα υπερήχων (m/s)	Θλιπτική αντοχή (MPa)	Μέτρο Ελαστικότητας (GPa)	Αντοχή σε διάρρηξη (MPa)
1	14,3	2,32	3164	7,51	0,59	0,71
2	9,8	2,24	3297	7,2	1,22	1,43

Οπτικά το υπόστρωμα του αναμίγματος 2 φαίνεται ότι είναι καλύτερο με λιγότερες αποτρίψεις αδρανών από τη χρήση.

3 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Η υδραυλική κονία «τεφροτσιμέντο» μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε υποβάσεις ακολουθώντας τη συνήθη διαδικασία κατασκευής χωρίς άλλο εξοπλισμό. Οι μειωμένοι πάχους σταθεροποιημένες με τεφροτσιμέντο υποστρώσεις δαπέδων και οδοστρωμάτων αποτελούν μια οικονομική και τεχνικά πλεονεκτική εναλλακτική.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

EUPAVE sait www.eupave.eu

ΕΛΟΤ ΤΠ 1501-05-03-05-01, Στρώσεις οδοστρώματος από τσιμεντόδετο αμμοχάλικο (ΚΘΑ) Νικολαΐδης Αθ., Οδοποιία-Υλικά-Έλεγχος Ποιότητας, 1996, σελ. 458-475, 584-586

Αλκαλική ενεργοποίηση βιομηχανικών παραπροϊόντων με υψηλή περιεκτικότητα σε άσβεστο

Ι. Παπαγιάννη, Στ. Κονοπίση, Φ. Κεσικίδου, Κ. Λάτσιου

Εργαστήριο Δομικών Υλικών, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης

Λέξεις κλειδιά: αλκαλική ενεργοποίηση, ασβεστούχα ιπτάμενη τέφρα, σκωρία κάδου, υαλόθραυσμα, μηχανική αντοχή, φυσικοχημικές ιδιότητες

ΠΕΡΙΛΗΨΗ: Η αλκαλική ενεργοποίηση στερεών βιομηχανικών αποβλήτων είναι μια εναλλακτική λύση για την παραγωγή προϊόντων δόμησης χωρίς προσθήκη τσιμέντου, επαρκούς φέρουσας ικανότητας, χαμηλού κόστους και φιλικών προς το περιβάλλον. Τα κύρια λεπτόκοκκα παραπροϊόντα στην Ελλάδα είναι η ασβεστούχα ιπτάμενη τέφρα (F-Fly ash) που προέρχεται από την καύση του λιγνίτη για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας και η σκωρία κάδου (S-Ladle furnace slag) που προκύπτει από τη διαδικασία παραγωγής χάλυβα της μεταλλουργικής βιομηχανίας. Τα υλικά αυτά περιέχουν σε υψηλό ποσοστό οξείδια του ασβεστίου και του πυριτίου. Ένα άλλο υλικό ανακύκλωσης, το υαλόθραυσμα (G) πλούσιο σε πυρίτιο, προστίθεται σε μίγματα των παραπάνω παραπροϊόντων συμβάλλοντας στον μηχανισμό της αλκαλικής ενεργοποίησης.

Στην παρούσα εργασία, διερευνήθηκαν τα φυσικοχημικά και μηχανικά χαρακτηριστικά των αλκαλικά ενεργοποιημένων μιγμάτων ασβεστούχας ιπτάμενης τέφρας και σκωρίας κάδου με προσθήκη πυριτικής άμμου και υαλοθραύσματος. Τα κονιάματα αρχικά ωρίμασαν με θέρμανση στους 65 ° C για 2 ημέρες και στη συνέχεια συντηρήθηκαν σε υγρές συνθήκες (RH 95 ± 5%) πριν υποβληθούν σε δοκιμές. Δοκίμια διαστάσεων 40x40x160 mm εξετάστηκαν για τον προσδιορισμό της αντοχής σε θλίψη και κάμψη στις ηλικίες των 7, 28 και 90 ημερών. Επιπλέον, προσδιορίστηκαν το ανοικτό πορώδες και η μεταβολή του όγκου τους για το διάστημα των 28 ημερών. Μέσω των ενόργανων μεθόδων ανάλυσης SEM/EDS, XRD και FTIR διερευνήθηκε σε δείγμα 7 ημερών η παρουσία άμορφου «γεοπολυμερικού» gel και ένυδρων ασβεστοπυριτικών φάσεων τύπου CSH. Ένα επίπεδο αντοχής των 21.7 MPa στις 90 ημέρες επιτεύχθηκε στα μίγματα της ιπτάμενης τέφρας και ένα αντίστοιχο στα 13.3 MPa στα μίγματα της σκωρίας. Η προσθήκη του υαλοθραύσματος ευνοεί την περαιτέρω αύξηση της αντοχής.

Alkali activation of industrial by-products with high lime content

I. Papayianni, S. Konopisi, F. Kesikidou, K. Datsiou

Laboratory of Building Materials, Aristotle University of Thessaloniki

Keywords: Alkali activation, calcareous fly ash, Ladle Furnace Slag, glass cullet, mechanical strength, physicochemical properties.

Abstract: The alkali activation of industrial waste is an alternative for the production of cement less materials of adequate bearing capacity, low cost and environmentally friendly. The main industrial fine by-products in Greece are the calcareous fly ash (F) that emanates from the combustion of lignite for power production and Ladle Furnace Slag (S) resulting from the steelmaking process of the metallurgy. Both of them are rich in lime and silicates. Another recycled material such as glass cullet (G) was also combined in the mixtures contributing to the mechanism of alkali activation.

In this experimental work, alkali-activated mixtures of calcareous fly ash and ladle slag with sand and glass cullet are investigated in relation to physicochemical and mechanical characteristics. A curing regime of 2 days maturity at 65°C and after stay in a humid environment (RH 95±5%) up to testing was followed. Specimens (40x40x160 mm) were tested for determining compressive and flexural strength at the 7-d, 28-d and 90-d ages. In addition, the open porosity and volume deformations were also measured. The phases of the geopolymeric gel as well as the hydrated calcium silicate (CSH) phases were investigated by using SEM/EDS, XRD and FTIR techniques. A 90-d strength level of 21 MPa was achieved by fly ash mixtures and a corresponding one of 13.3 MPa by slag mixtures. The addition of glass cullet favors the further increase of the strength.

1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Τα οφέλη από την αντικατάσταση μέρους του κλίνκερ τσιμέντου με συμπληρωματικά υλικά είναι ευρέως γνωστά για την προστασία της οικονομίας και του περιβάλλοντος (Glavind, Mathiesen, Nielsen, 2005) κυρίως λόγω του χαμηλού κόστους των παραπροϊόντων, τα οποία συμπληρώνουν το κλίνκερ τσιμέντου που παράγεται από μια ενεργοβόρα διαδικασία (Duxson et al, 2007). Τις τελευταίες δεκαετίες, αναπτύχθηκε από τον Davidovits (1991) η ενεργοποίηση με αλκάλια φυσικών αργιλοπυριτικών υλικών παρασκευάζοντας προϊόντα με πολύ καλές φυσικές και μηχανικές ιδιότητες, τα γεοπολυμερή. Στη συνέχεια πολλοί ερευνητές παρουσίασαν ενθαρρυντικά αποτελέσματα από την εφαρμογή της αλκαλικής ενεργοποίησης και σε τεχνητές κονίες όπως οι ιπτάμενες τέφρες και οι σκωρίες ακόμη και σε αυτές με υψηλή περιεκτικότητα σε ασβέστιο (Provis, van Deventer, 2013) (Provis, 2014) (Palomo et al, 2011) (Chindaprasirt et al, 2012).

2 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Η ασβεστούχα ιπτάμενη τέφρα (F) και η σκωρία κάδου (S) που χρησιμοποιήθηκαν έχουν υδραυλικές ιδιότητες ενώ η τέφρα έχει επιπλέον και ποζολανικό χαρακτήρα (Malhotra, Mehta, 2002). Το υαλόθραυσμα (G), χρησιμοποιήθηκε ως λεπτόκοκκο αδρανές (Paragianni et al, 2014) σε αναλογία με την πρότυπη άμμο (3:2). Η χημική σύσταση των πρώτων υλών δίνεται στον Πίνακα 1. Ο αλκαλικός ενεργοποιητής αποτελείται από διάλυμα πυριτικού νατρίου, Na_2SiO_3 (% κ.β.: 8.9 Na_2O , 28.7 SiO_2 , 62.4 H_2O και $d=1.365$) και διάλυμα υδροξειδίου του νατρίου, NaOH 10M (πελλέτες NaOH 99.5% χημικώς καθαρό). Η κατά βάρος αναλογία ανάμιξης των διαλυμάτων του αλκαλικού ενεργοποιητή ήταν $\text{NaOH}:\text{Na}_2\text{SiO}_3=1:1$. Υπερρευστοποιητής (1% κ.β. της συνδετικής κονίας) χρησιμοποιήθηκε ώστε να βελτιωθεί η εργασιμότητα.

Πίνακας 1. Χημική σύσταση πρώτων υλών (% κ.β.)

	SiO_2	Al_2O_3	CaO	Fe_2O_3	MgO	SO_3	Na_2O	K_2O	A.Π.	CaO_f
F	27.23	13.30	36.38	5.35	3.55	7.48	0.27	0.84	5.56	11.1
S	32.41	1.36	50.65	2.66	2.77	2.30	0.78	0.06	6.72	4.44
G	73.53	0.79	10.12	0.90	3.58	0.50	9.57	0.22	0.29	-

Οι συνθέσεις των αλκαλικώς και μη ενεργοποιημένων μιγμάτων παρουσιάζονται στον Πίνακα 2. Η ποσότητα του αλκαλικού ενεργοποιητή και του νερού για τις συνθέσεις προσδιορίστηκε κατά EN1015-3 ώστε να επιτευχθεί η απαιτούμενη εργασιμότητα (11 ± 1 cm).

Πίνακας 2. Συνθέσεις των φρέσκων μιγμάτων (σε μέρη βάρους)

	F	S	G	Άμμος	Νερό	(W)*	Ρευστής
					Αλκ.Ενεργ.(A)		
FW	1	1	-	3	0.78*	-	-
FA	1	1	-	3	0.80	-	-
FG	1	1	1.8	1.2	0.50	0.01	-
SW	1	1	-	3	0.44*	-	-
SA	1	1	-	3	0.56	-	-
SG	1	1	1.8	1.2	0.33	0.01	-

Τα φρέσκα μίγματα μετά την ανάμιξη τοποθετήθηκαν σε μεταλλικές μήτρες με καπάκι διαστάσεων 40x40x160 mm και ωρίμασαν σε φούρνο στους 65 °C για 2 ημέρες. Μετά το ξεκαλούπωμα αφήθηκαν σε θάλαμο συντήρησης σε υγρές συνθήκες (RH 95±5%, 25°C).

3 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ – ΣΥΖΗΤΗΣΗ

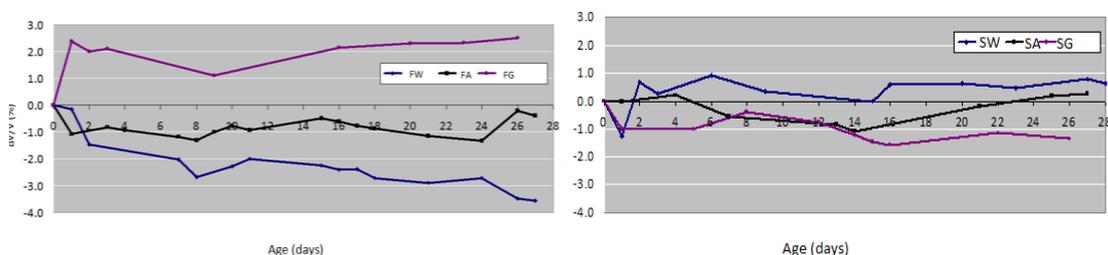
3.1. Προσδιορισμός των μηχανικών και των φυσικών χαρακτηριστικών των μιγμάτων

Στα δοκίμια των παραπάνω συνθέσεων προσδιορίστηκαν τα μηχανικά χαρακτηριστικά κατά EN 196-1 για τις ηλικίες των 7, 28 και 90 ημερών, ενώ έγινε και ο προσδιορισμός του ανοικτού πορώδους και του φαινόμενου ειδικού βάρους για την ηλικία των 28 ημερών. Η μεταβολή όγκου των δοκιμίων καταγράφηκε για το διάστημα των πρώτων 28 ημερών με τη χρήση διαστασιόμετρου. Τα συγκεντρωτικά αποτελέσματα παρατίθενται στον Πίνακα 3.

Πίνακας 3. Αποτελέσματα μηχανικών και φυσικών χαρακτηριστικών των μιγμάτων

	FW	FA	FG	SW	SA	SG
Περιεχόμενο, % Νερού*	78*	80	50	44*	55	33
Αλκ. Ενεργ. pH	13.22	13.18	13.20	13.28	13.22	13.38
Πορώδες, % (28-ημ.)	18.13	17.39	13.11	11.75	13.19	9.55
Φαιν. Ειδ. Βάρος, kg/m ³	1771	1880	1913	1994	2005	2120
f_c 7 ημ., MPa	2.15	5.19	9.44	2.42	5.64	8.23
f_c 28 ημ., MPa	6.62	7.98	14.86	10.60	6.47	14.73
f_c 90 ημ., MPa	12.82	14.91	21.70	9.35	7.83	13.33
f_b 28 ημ., MPa	2.58	4.40	8.08	4.26	2.71	5.60
f_b/f_c	0.39	0.55	0.54	0.40	0.42	0.38

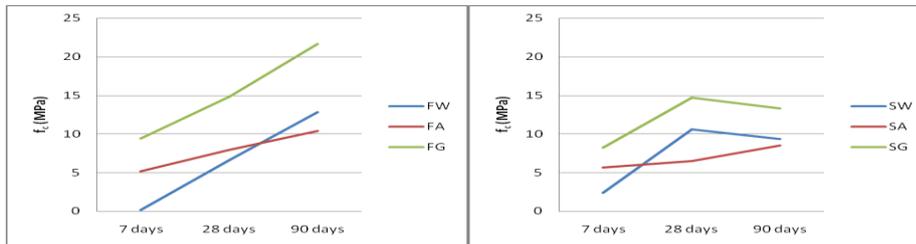
Σύμφωνα με τα αποτελέσματα του Πίνακα 3 φαίνεται ότι η ανάπτυξη αντοχής εξαρτάται από το αρχικό περιεχόμενο του αλκαλικού ενεργοποιητή. Τα μίγματα της ιπτάμενης τέφρας με κωδικούς FA, FG αναπτύσσουν καλύτερη αντοχή και ικανότητα σκλήρυνσης. Η υψηλή τιμή του λόγου εφελκυστικής/θλιπτικής αντοχής, f_b/f_c των 28 ημερών συνεπάγεται καλή διεπαφή μεταξύ αδρανών και gel του σκληρυμένου μίγματος. Με 50% προσθήκη αλκαλικού ενεργοποιητή στη μάζα του μίγματος ιπτάμενης τέφρας FG επιτυγχάνεται αντοχή σε θλίψη 28 ημερών της τάξης των 15 MPa περίπου, με τιμή πορώδους 13 %. Στην περίπτωση του μίγματος της σκωρίας SG η θλιπτική αντοχή των 28 ημερών είναι επίσης περίπου 15 MPa και το πορώδες 9.5 % με προσθήκη αλκαλικού ενεργοποιητή στο 33% της μάζας του μίγματος. Στο Σχήμα 1 φαίνεται η μεταβολή όγκου των μιγμάτων ιπτάμενης τέφρας και σκωρίας κάδου.



Σχήμα 1. Μεταβολή όγκου των μιγμάτων τέφρας FW, FA, FG και σκωρίας SW, SA, SG

Οι μεταβολές όγκου των δοκιμίων για τα μίγματα τέφρας και τα μίγματα σκωρίας φαίνεται να σταθεροποιούνται μετά από 7 ημέρες. Με την προσθήκη υαλοθραύσματος στα μίγματα τέφρας εμφανίζεται διόγκωση που ωστόσο δεν ξεπερνά το 3%.

Στο Σχήμα 2 γίνεται μία σύγκριση των αντοχών σε θλίψη για τα μίγματα τέφρας και σκωρίας των 7, 28 και 90 ημερών.

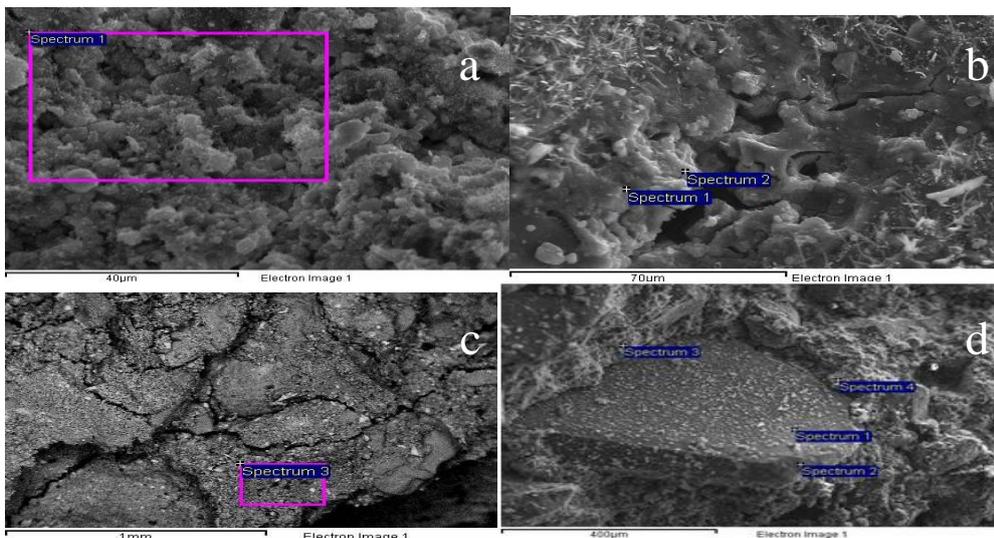


Σχήμα 2. Αντοχή σε θλίψη των μιγμάτων τέφρας FW, FA, FG και σκωρίας SW, SA, SG

Η βελτίωση της θλιπτικής αντοχής των 28 ημερών στην περίπτωση της προσθήκης υαλοθραύσματος είναι προφανής για τα μίγματα FG της τέφρας (46%) και SG της σκωρίας (56%) σε σχέση με τα αλκαλικά ενεργοποιημένα μίγματα χωρίς γυαλί FA και SA αντίστοιχα.

3.2. Χαρακτηρισμός των φάσεων

Οι ένυδρες και οι αλκαλικά ενεργοποιημένες φάσεις που αναπτύσσονται στο υλικό των 7 ημερών, ανιχνεύονται και πιστοποιούνται μέσω των τεχνικών SEM/EDS, XRD και FTIR. Στη Φωτογραφία 1 δίνονται οι εικόνες μέσω SEM/EDS και τα αντίστοιχα φάσματα των μιγμάτων ιπτάμενης τέφρας FW(a), FG(b) και των μιγμάτων σκωρίας SW(c) και SG(d).



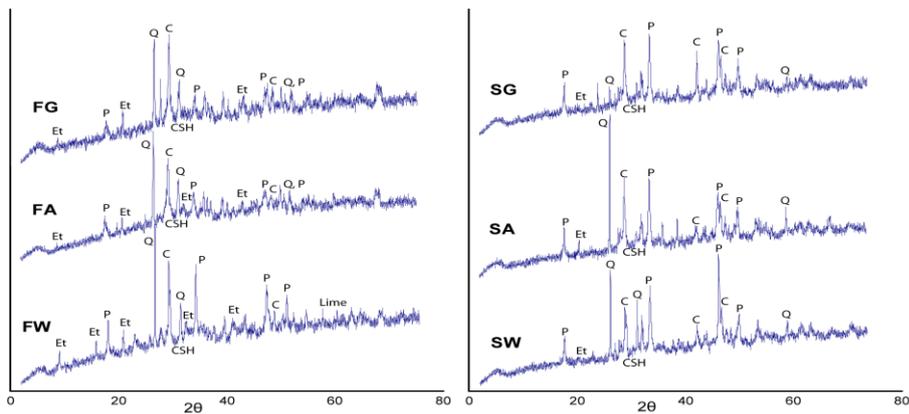
Spectrum	In stats.	Na	Mg	Al	Si	S	K	Ca	Fe
(a)Spectrum 1	Yes	1.23	4.81	10.41	16.25	10.56	0.83	54.17	2.74
(b)Spectrum 1	Yes	8.50	1.15	9.02	31.04	4.68	0.68	40.37	5.17
(c)Spectrum 3	Yes	0.13	4.66	1.68	28.11	3.39	0.19	52.86	1.38
(d)Spectrum 3	Yes	20.35	1.17	0.45	24.33	4.31	0.31	44.29	4.82

Φωτογραφία 1. SEM/EDS ανάλυση με λήψη φασμάτων των μιγμάτων FW(a), FG(b) και SW(c) SG(d)

Οι ένυδρες ασβεστοπυριτικές ενώσεις τύπου CSH, ανιχνεύονται ως μικροκρύσταλλοι στο αλκαλικά ενεργοποιημένο μίγμα τέφρας FG. Σε αυτό το μίγμα οι λόγοι Si/Ca στο άμορφο gel παρουσιάζουν μεγαλύτερες τιμές (ενδεικτικά από τη λήψη του φάσματος b είναι

Si/Ca~0.8), από τους λόγους Si/Ca (~0.3) του ενυδατωμένου μίγματος FW. Επίσης, στις παρούσες αλκαλικές συνθήκες παρατηρείται μερική διαλυτοποίηση του πυριτίου που ανιχνεύθηκε στην περιοχή επαφής αδρανούς γυαλιού με το gel. Όσον αφορά στη σκωρία το ενυδατωμένο μείγμα της SW εμφανίζονται ρωγμές ενώ το αλκαλικά ενεργοποιημένο μίγμα της SG παρουσιάζει καλή συνοχή. Στην περιοχή του άμορφου gel του μίγματος SG ο λόγος Si/Ca (0.5) δεν διαφέρει από τον αντίστοιχο λόγο του μίγματος SW.

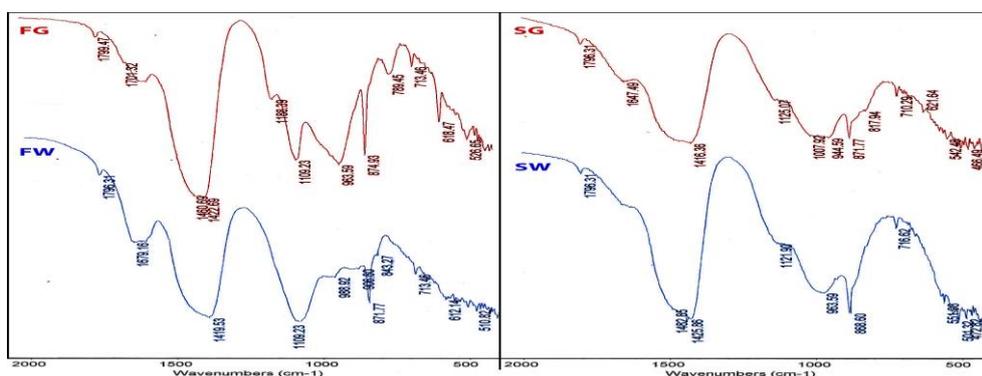
Η ορυκτολογική ανάλυση μέσω της τεχνικής XRD, των μιγμάτων FW, FA, FG and SW, SA, SG, δίνεται στο Σχήμα 3 όπου πιστοποιούνται οι κρυσταλλικές φάσεις τους.



Σχήμα 3. Ακτινοδιαγράμματα XRD των μιγμάτων FW, FA, FG και SW, SA, SG: (Q) χαλαζίας, (P) πορτλανδίτης, (C) καλσίτης, (Et) ετρινγκίτης, (Lime) άσβεστος και CSH

Στα μίγματα της τέφρας, προσδιορίζονται πορτλανδίτης και ετρινγκίτης ως προϊόντα μετατροπής της άσβεστου και της αυξημένης περιεκτικότητας σε θειικά αντίστοιχα. Στα μίγματα της σκωρίας πιστοποιούνται κρύσταλλοι υδροξειδίου του ασβεστίου και ανθρακικού ασβεστίου ως προϊόν ενανθράκωσης του υλικού.

Η μελέτη της μετατροπής φάσεων του υλικού των μιγμάτων FW, FG και SW, SG γίνεται μέσω της τεχνικής FTIR, όπου οι κύριες και χαρακτηριστικές απορροφήσεις δόνησης τάσης των δεσμών Si–O και Al–O στο υπέρυθρο ταυτοποιούνται μέσω των φασμάτων τους (Σχήμα 4).



Σχήμα 4. Φάσματα FTIR των μιγμάτων FW, FG και SW, SG

Στο παραπάνω σχήμα απεικονίζονται τα φάσματα υπέρυθρου, IR όπου η χαρακτηριστική ζώνη απορρόφησης του δεσμού Si–O από τους 989 cm^{-1} κυμαριθμούς για το μίγμα τέφρας FW, γίνεται πιο ισχυρή και μετατοπίζεται σε χαμηλότερες συχνότητες, συγκεκριμένα στους 963 vs cm^{-1} στην περίπτωση του αλκαλικά ενεργοποιημένου μίγματος FG,

πιστοποιώντας το σχηματισμό του άμορφου αλουμινο-πυριτικού gel διαμέσου της αλκαλικής ενεργοποίησης (Lee, van Deventer, 2002). Στην περίπτωση των μιγμάτων σκωρίας SW και SG η αντίστοιχη ζώνη απορρόφησης στο IR είναι μικρή υποδεικνύοντας χαμηλή επίδραση της αλκαλικής ενεργοποίησης.

4 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Τα αποτελέσματα των μηχανικών αντοχών για τα μίγματα που βασίζονται στην ιπτάμενη τέφρα είναι περισσότερο ικανοποιητικά σε σχέση με τα αποτελέσματα αντοχών για τα μίγματα σκωρίας κάδου. Επιπλέον, η προσθήκη υαλοθραύσματος ως αδρανές φαίνεται να έχει μία θετική επίδραση στην ανάπτυξη της αντοχής, ανεξάρτητα από τον τύπο της συνδετικής κονίας (ιπτάμενη τέφρα ή σκωρία κάδου). Η αντοχή σε θλίψη των 90 ημερών των αλκαλικάς ενεργοποιημένων μιγμάτων τέφρας με αδρανές γυαλιού φτάνει τα 22 MPa σε σύγκριση με αυτά χωρίς προσθήκη υαλοθραύσματος (~15MPa). Η αντίστοιχη τιμή θλιπτικής αντοχής για τα μίγματα σκωρίας είναι 13.3 MPa στις 90 ημέρες. Επιπρόσθετα, η μεταβολή όγκου των αλκαλικάς ενεργοποιημένων συνθέσεων σταθεροποιείται στις πρώιμες ηλικίες και παραμένει μικρότερη από 3%.

Ο μηχανισμός της αλκαλικής ενεργοποίησης φαίνεται να λειτουργεί και στα δύο υλικά για την ανάπτυξη πρώιμων αντοχών, αλλά η συμπεριφορά της ιπτάμενης τέφρας κατά την ενεργοποίηση είναι περισσότερο θετική, πιθανότατα λόγω και της μεγαλύτερης περιεκτικότητας σε αργίλιο. Η ανάπτυξη αντοχής στις συνθέσεις τέφρας είναι συνεχής σε όλες τις εξεταζόμενες ηλικίες των 7, 28 και 90 ημερών πιθανόν λόγω των υδραυλικών και ποζολανικών ιδιοτήτων της. Συμπερασματικά, τα προϊόντα ενυδάτωσης τύπου CSH η παρουσία των οποίων οφείλεται στον υδραυλικό χαρακτήρα των κονιών φαίνεται να βρίσκονται σε παράλληλο σχηματισμό με το άμορφο αλουμινο-πυριτικό gel που παράγεται διαμέσου της αλκαλικής ενεργοποίησης.

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ:

Η παρούσα έρευνα χρηματοδοτείται από το Ευρωπαϊκό Πρόγραμμα Συνεργασία 2011: “Utilization of Steel Industry By-Products: Production of Added Value Materials for Sustainable Construction and Toxic Compounds’ Immobilization (SLAG-PROD)”

BIBΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. Chindaprasirt P, De Silva P, Sagoe-Crentsil K and Hanjitsuwan S (2012) Effect of SiO₂ and Al₂O₃ on the setting and hardening of high calcium fly ash-based geopolymer systems. *J. Mater. Sci.* **47**, 4876 - 4883.
2. Davidovits J (1991) Inorganic polymeric new materials. *J. of Thermal Analysis* **37**, 1633-1656.
3. Duxson P, Provis J L, Lukey G C and van Deventer J S J (2007) The role of inorganic polymer technology in the development of “green concrete”. *Cem. Concr. Res.* **37**, 1590-1597.
4. Glavind M, Mathiesen D and Nielsen C V (2005) Sustainable concrete structures a win-win situation for industry and society. *Achieving Sustainability in Construction. Proc. of the Intern. Conf. on Global Construction: Ultimate Concrete Opportunities*, Edited by Dhir, R.K., Dyer, T.D. & Newlands, M.D., Dundee, Scotland: Thomas Telford, 1-14.
5. Lee W K W and van Deventer J S J (2002) The effects of inorganic salt contamination on the strength and durability of geopolymers. *Colloids Surf. A* **212**, 27-44.

6. Malhotra V M and Mehta P K (2002) High-Performance, High-Volume Fly Ash Concrete: Materials, Mixture Proportioning, Properties, Construction Practice, and Case Histories, Marquardt Printing Ltd, Ottawa, Canada, 14-17.
7. Palomo A, Garcia-Lodeiro I, Fernandez-Jimenez A and Macphee D E (2011) Compatibility studies between N-A-S-H and C-A-S-H gels. Study in the ternary diagram $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$. *Cem Concr Res* **41**(9), 923-931.
8. Papayianni I, Konopisi S, Datsiou K and Kesikidou F (2014) Products of alkali-activated calcareous fly ash and glass cullet. *Int. J. Res. in Eng. and Technology* **03** (13), 43-51.
9. Provis J L and van Deventer J S J eds (2013) Alkali-activated materials: State-of-the-Art Report, RILEM TC 224-AAM, Springer/RILEM, Berlin.
10. Provis J L (2014) Geopolymers and other alkali activated materials: why, how, and what?. *Materials and Structures* **47**, 11-25.

Περιβαλλοντικά και οικονομικά οφέλη από τη χρήση νέου τύπου κονιάς με τέφρα σε εφαρμογές οδοποιίας

A. Λιάπης, E. Αναστασίου, I. Παπαγιάννη

Εργαστήριο Δομικών Υλικών, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης

Λέξεις κλειδιά: αξιοποίηση βιομηχανικών παραπροϊόντων, κυλινδρούμενο σκυρόδεμα, αποτίμηση κύκλου ζωής, ανάλυση κόστους κύκλου ζωής

ΠΕΡΙΛΗΨΗ: Η κατασκευή δύσκαμπτων οδοστρωμάτων από σκυρόδεμα αποτελεί μια καλή εναλλακτική λύση σε σχέση με τα εύκαμπτα ασφαλτικά, όταν η σύγκριση γίνει με γνώμονα το κόστος. Το δύσκαμπτο παρουσιάζει μεγάλη ανθεκτικότητα και ο χρόνος ζωής του μπορεί να είναι και διπλάσιος από αυτόν του εύκαμπτου. Επίσης, με την εφαρμογή της μεθόδου του Κυλινδρούμενου σκυροδέματος στην οδοποιία έχει ξεπεραστεί και το εμπόδιο της ανάγκης για εξειδικευμένο εξοπλισμό για τη διάστρωση και συμπύκνωση του οδοστρώματος. Το πρόβλημα όμως που παραμένει είναι η περιβαλλοντική επιβάρυνση, λόγω κυρίως του έντονα ενεργοβόρου χαρακτήρα του τσιμέντου, του οποίου το περιβαλλοντικό αποτύπωμα στις ποσότητες που είναι αναγκαίες, ξεπερνάει ακόμα και αυτό της ασφάλτου. Στην παρούσα μελέτη αξιολογείται η εισαγωγή μιας εναλλακτικής υδραυλικής κονιάς οδοστρωσίας, η οποία περιέχει ιπτάμενη τέφρα. Μέσα από ειδικό λογισμικό γίνεται η περιβαλλοντική αξιολόγηση του υλικού, ενώ γίνεται και μια λεπτομερής αποτίμηση του κόστους των διαφόρων λύσεων που προτείνονται, με τη βοήθεια των πρόσφατων τιμολογίων έργων οδοποιίας.

Environmental and economical benefits from the use of a new type of binder with ash, in road construction

A. Liapis, E. Anastasiou, I. Papayianni

Laboratory of Building Materials, Aristotle University of Thessaloniki

Λέξεις κλειδιά: industrial by-product utilization, roller-compacted concrete, life cycle assessment, life cycle cost analysis

ABSTRACT: Rigid pavement construction is a considerable alternative, comparing with common flexible (asphaltic) pavements, in terms of cost. Rigid pavements show great durability, their life cycle can last twice as much comparing with their asphaltic counterparts. With the utilization of roller-compacted concrete, the problem of specialized construction equipment is also surpassed. However, the one problem which still remains is the environmental burden caused by the use of energy-intensive cement. In this study, a new hydraulic road binder was assessed, which contains fly ash. The assessment for the environmental burden is conducted with the use of appropriate software, and a cost analysis is also conducted according to the most recent national issues on public construction prices.

1 ΔΕΔΟΜΕΝΑ ΜΕΛΕΤΗΣ

Η έρευνα αυτή πραγματοποιήθηκε στα πλαίσια του προγράμματος ΤΕΦΡΟΔΟΣ 2011-2014 που χρηματοδοτήθηκε από την Γενική Γραμματεία Έρευνας και Τεχνολογίας. Οι εταίροι του έργου ήταν η τσιμεντοβιομηχανία ΤΙΤΑΝ, το Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο και το Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης σαν συντονιστής του έργου.

Η μελέτη αφορά την σύγκριση εύκαμπτων και δύσκαμπτων οδοστρωμάτων. Το μεν εύκαμπτο ονομάστηκε Σενάριο 1 και προέρχεται από δεδομένα και εφαρμογές της Εγνατία ΑΕ, τα δε δύσκαμπτα αφορούν δύο πιλοτικές εφαρμογές που πραγματοποιήθηκαν στα πλαίσια ερευνητικού προγράμματος υπό την καθοδήγηση του Εργαστηρίου Δομικών Υλικών της Πολυτεχνικής Σχολής του Αριστοτελείου Πανεπιστημίου Θεσσαλονίκης. Κατασκευάστηκαν τμήματα βοηθητικών οδών σε επαρχιακό δίκτυο της βορείου Ελλάδος, με τη μέθοδο του Κυλινδρούμενου σκυροδέματος (RCC) και με τη χρήση δύο μίγμάτων. Το πρώτο μείγμα (Mix A) περιέχει αποκλειστικά ασβεστολιθικά αδρανή, ενώ το δεύτερο (Mix B) και μέρος αδρανών σκωρίας ηλεκτρικού κλιβάνου. Και τα δύο μίγματα περιέχουν τσιμέντο ειδικής σύνθεσης, το οποίο είναι μια νέα υδραυλική κονία οδοστρωσίας και περιέχει ιπτάμενη τέφρα. Τα μίγματα A και B έδωσαν τα οδοστρώματα των Σεναρίων 2 και 3 αντίστοιχα.

Στον Πίνακα 1 βλέπουμε τις συνθέσεις για τα μίγματα A και B

Πίνακας 1.Συνθέσεις μίγμάτων A και B

Υλικό	Mix A (kg/m ³)	Mix B (kg/m ³)
Τσιμέντο ειδικής σύνθεσης	280	280
Νερό	148,4 (0,53)	162,2 (0,58)
Ασβεστολιθική άμμος	985 (50%)	1111 (50%)
Ασβεστολιθικό 8-16 mm	591 (30%)	-
Ασβεστολιθικό 16-31,5 mm	394 (20%)	-
Σκωρία 5-12 mm	-	545 (25%)
Σκωρία 12-16 mm	-	545 (25%)
Πρόσμικτο Chemium 174	1,68(0,60% κ.β. του τσιμέντου)	1,68(0,60% κ.β. του τσιμέντου)

Το οδόστρωμα κάθε Σεναρίου θεωρήθηκε σαν ένα τμήμα μήκους 500 m και πλάτους 5,5 m. Για το εύκαμπτο οδόστρωμα (Σενάριο 1) η διατομή αποτελείται από υπόβαση και βάση ασβεστολιθικού αδρανούς 3A και συνολικού πάχους 0,40 m, ασφαλική βάση συνολικού πάχους 0,25 m (σε 5 στρώσεις των 0,05 m) και ασφαλική στρώση κυκλοφορίας πάχους 0,04 m. Για τα δύσκαμπτα οδοστρώματα (Σενάρια 2 και 3) η διατομή αποτελείται από πλάκα κυλινδρούμενου σκυροδέματος κατηγορίας C20/25 και πάχους 0,20 m και ασφαλική στρώση κυκλοφορίας πάχους 0,04 m. Στην πλάκα σκυροδέματος κατασκευάστηκαν αρμοί συστολής, εύρους 3-4 mm, σε βάθος όσο το ¼ του πάχους της πλάκας και σε αποστάσεις ανά 6 m και αρμοί διαστολής εύρους 20-25 mm, σε όλο το βάθος της πλάκας και σε αποστάσεις ανά 40-50 m. Η μεταφορά του σκυροδέματος από τη μονάδα παραγωγής στη θέση του έργου έγινε με φορτηγά και η διάστρωση και αρχική συμπίκνωση με finisher. Στη συνέχεια έγινε συμπίκνωση και δόνηση με κυλινδροφόρα οχήματα.

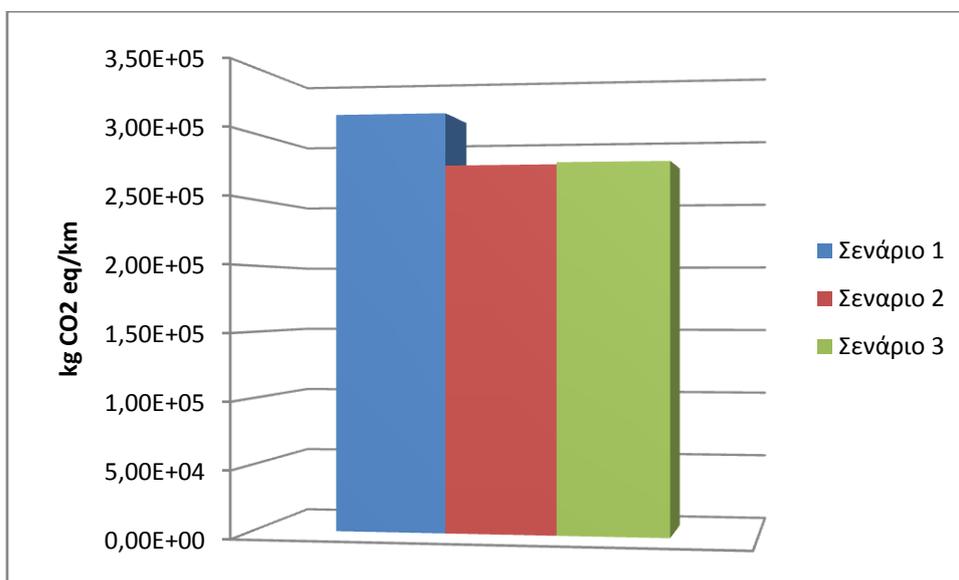
2 ΑΠΟΤΙΜΗΣΗ ΚΥΚΛΟΥ ΖΩΗΣ

Η μέθοδος της Αποτίμησης Κύκλου Ζωής (Life Cycle Assessment) χρησιμοποιείται για να γίνει μια αξιολόγηση των 3 σεναρίων ως προς το περιβαλλοντικό φορτίο τους. Το κριτήριο για να γίνει αυτή η αξιολόγηση προκύπτει από τον δείκτη που θα επιλέξουμε βάση του

οποίου θα γίνει η αξιολόγηση. Στην παρούσα μελέτη επιλέξαμε να βρούμε το περιβαλλοντικό φορτίο ή όφελος των σεναρίων μεταφρασμένο σε αποτύπωμα άνθρακα (ισοδύναμο διοξειδίου του άνθρακα ή CO₂ equivalent) αυτών. Ο δείκτης που επιλέχθηκε για να γίνει αυτό προέρχεται από τη Διακυβερνητική Επιτροπή για την Κλιματική Αλλαγή (Intergovernmental Panel on Climate Change, IPCC) και ονομάζεται «IPCC 2007 GWP 100a». Η ανάλυση έγινε με τη βοήθεια του ειδικού λογισμικού SimaPro (demo έκδοση). Τα όρια του συστήματος που αναλύθηκε καθορίστηκαν σαν «cradle to grave», δηλαδή ο κύκλος ζωής αρχίζει από την κατασκευή του έργου και περιλαμβάνει και την τελική απόθεση ή ανακύκλωση των υπολειμμάτων μετά τη λήξη του χρόνου ζωής του.

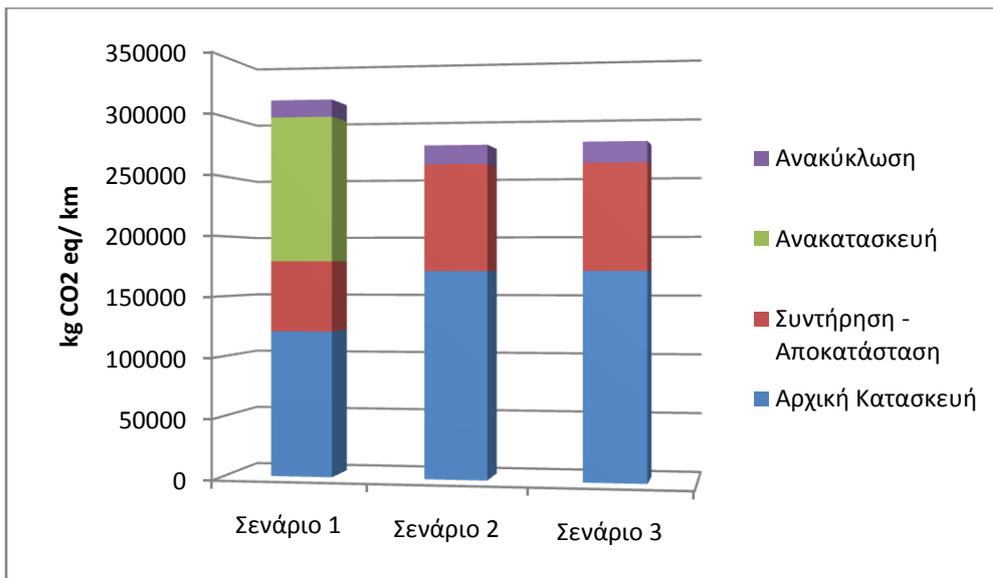
Παρ' ότι αρχικά αναλύθηκε το τμήμα των 500 m που αναφέρεται στα δεδομένα, τα αποτελέσματα παρουσιάζονται σε kg ισοδύναμου CO₂ ανά km για λόγους καλύτερης οπτικοποίησης.

Στον Πίνακα 2 βλέπουμε τα αποτελέσματα που αφορούν τον συνολικό κύκλο ζωής των σεναρίων:



Σχήμα 1. Αποτελέσματα για το σύνολο του Κύκλου Ζωής

Όπως είναι προφανές, το ασφαλτικό οδόστρωμα (Σενάριο 1) παρουσιάζει σημαντική διαφορά σε σχέση με τα άλλα δυο. Στο Σχήμα 2 παρακάτω, όπου φαίνονται πιο αναλυτικά τα στάδια του κύκλου ζωής, βλέπουμε το λόγο:



Σχήμα 2. Αποτελέσματα για τα διάφορα στάδια του Κύκλου Ζωής

Ενώ στην αρχική κατασκευή βλέπουμε ότι το Σενάριο 1 έχει μικρότερο περιβαλλοντικό φορτίο σε σχέση με τα άλλα 2, όταν λάβουμε υπ' όψιν και την ανακατασκευή που απαιτείται στα μισά του κύκλου ζωής του, το συνολικό φορτίο μεγαλώνει σημαντικά καθιστώντας τις άλλες δυο λύσεις περιβαλλοντικά πιο βιώσιμες. Κάτι ακόμα που παρατηρούμε από τα παραπάνω σχήματα είναι ότι το Σενάριο 3 είναι κατά λίγο αυξημένο σε σχέση με το 2. Αυτό οφείλεται στο ότι το σκυρόδεμα του Σεναρίου 3 (με μέρος σκυροαδρανών) έχει μεγαλύτερο ειδικό βάρος, οπότε για τον ίδιο όγκο θέλουμε περισσότερο υλικό. Παρ' όλα αυτά η διαφορά είναι πολύ μικρή, κάτι που δείχνει την μικρή συνεισφορά των αδρανών στο περιβαλλοντικό φορτίο, σε σχέση πάντα με τη μεγάλη συνεισφορά της κονιάς.

3 ΑΝΑΛΥΣΗ ΚΟΣΤΟΥΣ ΚΥΚΛΟΥ ΖΩΗΣ

Για την ανάλυση του κόστους κύκλου ζωής των 3 σεναρίων επιλέχθηκε η μέθοδος της Παρούσης Αξίας (Present Value), καθώς είναι μια από τις πιο συχνά χρησιμοποιούμενες μεθόδους οικονομικής ανάλυσης κατασκευαστικών εφαρμογών. Η Παρούσα Αξία (ΠΑ), όπως δηλώνει και η ονομασία της μεθόδου, είναι η αναγωγή όλων των δαπανών (αλλά και εσόδων, όπως για παράδειγμα η υπολειμματική αξία των υλικών μετά το πέρας του κύκλου ζωής του έργου) που θα προκύψουν κατά τη διάρκεια του κύκλου ζωής ενός έργου, στην παρούσα χρονική στιγμή που εξετάζεται, η οποία στην περίπτωσή μας είναι η «χρονική στιγμή 0», η στιγμή δηλαδή της κατασκευής του έργου. Με άλλα λόγια, θα μπορούσαμε να πούμε ότι η ΠΑ (Αποστολακάκη, 2012) είναι «το ποσό των χρημάτων που απαιτείται να βρεθεί σήμερα, έτσι ώστε μέρος αυτών να καλύψει το κόστος κατασκευής και το υπόλοιπο μαζί με την απόδοσή του να καλύψει τα έξοδα των μελλοντικών επεμβάσεων-εργασιών».

Η αναγωγή αυτή των μελλοντικών εξόδων και εσόδων σε ΠΑ, γίνεται με τον συντελεστή προεξόφλησης (επικαιροποίησης) ΣE_t , ο οποίος είναι συνάρτηση της χρονικής στιγμής t στην οποία θα γίνει η εν λόγω δαπάνη αλλά και του επιτοκίου προεξόφλησης (επικαιροποίησης) i , το οποίο εκφράζει την πραγματική απόδοση του κεφαλαίου που επενδύθηκε και είναι παράγωγο των τάσεων του πληθωρισμού και του επιτοκίου της αγοράς (δανεισμού). Το επιτόκιο προεξόφλησης λήφθηκε ίσο με 5%, το οποίο είναι μια μέση τιμή για τα δεδομένα της Ευρωπαϊκής Ένωσης. Ο συντελεστής προεξόφλησης δίνεται λοιπόν από τη σχέση:

$$\Sigma E_t = \left[\frac{1}{(1+i)^t} \right] = \left[\frac{1}{(1+0.05)^t} \right] \quad (1)$$

Αν συμβολίσουμε με AK το αρχικό κόστος κατασκευής του κάθε σεναρίου, $K\Sigma_t$ το κόστος συντήρησης-αποκατάστασης σε χρονική στιγμή t , KA_t το κόστος ανακατασκευής σε χρονική στιγμή t και YA_t την υπολειμματική αξία των υλικών σε χρονική στιγμή t τότε μπορούμε να εκφράσουμε το ισοζύγιο της Παρούσας Αξίας του κάθε σεναρίου με την εξίσωση:

$$PA = AK + \sum_{t=1}^k [\Sigma E_t * (K\Sigma_t)] + \sum_{t=1}^k [\Sigma E_t * (KA_t)] - \sum_{t=1}^k [\Sigma E_t * (YA_t)] \quad (2)$$

Στην μέθοδο της ΠΑ συνήθως υπεισέρχονται και άλλοι παράγοντες κόστους όπως το κόστος χρήστη κατά τη διάρκεια αποκατάστασης και ανακατασκευής, η επιπλέον οικονομική επιβάρυνση δηλαδή που υφίστανται οι χρήστες του έργου λόγω των επεμβάσεων (παρακαμπτήριες οδοί κλπ). Η εύρεση όμως αξιόπιστων δεδομένων για τέτοιου είδους εκτιμήσεις είναι ιδιαίτερα δύσκολη και ξεφεύγει από τον σκοπό της παρούσας μελέτης.

Στους παρακάτω πίνακες φαίνονται τα αποτελέσματα για κάθε σενάριο. Για κάθε κατηγορία εργασιών βλέπουμε το πραγματικό τους κόστος αλλά και την ΠΑ τη στιγμή της ανάλυσης. Τα δεδομένα τιμολόγησης υλικών και εργασιών λήφθηκαν από τα αναπροσαρμοσμένα Ενιαία Τιμολόγια Έργων Οδοποιίας σύμφωνα με το ΦΕΚ του 2013. Τα δεδομένα που χρησιμοποιήθηκαν παρουσιάζονται αναλυτικά στους πίνακες του Παραρτήματος Α.

Πίνακας 1: Σενάριο 1 (Ασφαλτικό οδόστρωμα)

Έτος	Κατηγορία κόστους	Κόστος (€/m ²)	Παρούσα αξία κόστους (€/m ²)
0	Αρχική κατασκευή	42,05	42,05
10	Συντήρηση-Αποκατάσταση	6,6	4,05
	Υπολειμματική αξία	-1,33	-0,82
20	Ανακατασκευή	43,75	16,49
	Υπολειμματική αξία	-9,05	-3,41
30	Συντήρηση-Αποκατάσταση	6,6	1,53
	Υπολειμματική αξία	-1,33	-0,31
40	Υπολειμματική αξία	-10,09	-1,43
ΣΥΝΟΛΟ (ΠΑ)			58,15

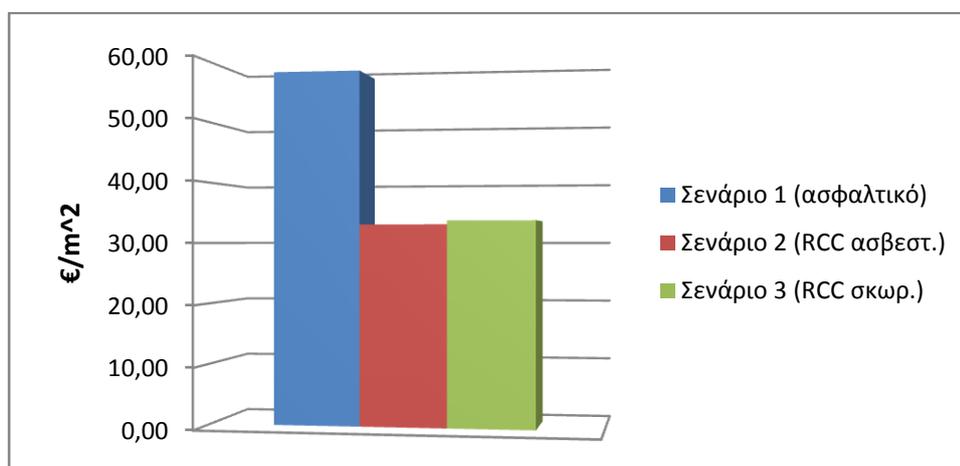
Πίνακας 2: Σενάριο 2 (RCC με ασβεστολιθικά αδρανή)

Έτος	Κατηγορία κόστους	Κόστος (€/m ²)	Παρούσα αξία κόστους (€/m ²)
0	Αρχική κατασκευή	26,04	26,04
10	Συντήρηση-Αποκατάσταση	8,08	4,96
	Υπολειμματική αξία	-1,64	-1,01
20	Συντήρηση-Αποκατάσταση	8,08	3,05
	Υπολειμματική αξία	-1,64	-0,62
30	Συντήρηση-Αποκατάσταση	8,08	1,87
	Υπολειμματική αξία	-1,64	-0,38
40	Υπολειμματική αξία	-6,31	-0,90
ΣΥΝΟΛΟ (ΠΑ)			33,01

Πίνακας 3: Σενάριο 3 (RCC με ασβεστολιθικά και σκωριοαδρανή)

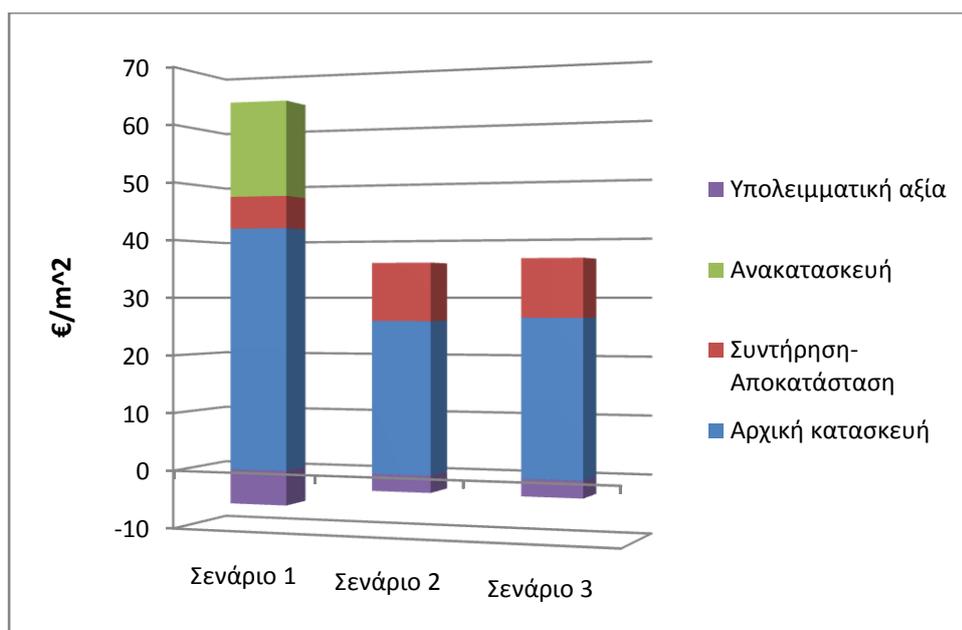
Έτος	Κατηγορία κόστους	Κόστος (€/m ²)	Παρούσα αξία κόστους (€/m ²)
0	Αρχική κατασκευή	26,68	26,68
10	Συντήρηση-Αποκατάσταση	8,08	4,96
	Υπολειμματική αξία	-1,64	-1,01
20	Συντήρηση-Αποκατάσταση	8,08	3,05
	Υπολειμματική αξία	-1,64	-0,62
30	Συντήρηση-Αποκατάσταση	8,08	1,87
	Υπολειμματική αξία	-1,64	-0,38
40	Υπολειμματική αξία	-6,47	-0,92
ΣΥΝΟΛΟ (ΠΑ)			33,63

Τα αποτελέσματα φαίνονται συγκεντρωτικά και στο παρακάτω διάγραμμα:



Σχήμα 3. Αποτελέσματα κόστους για το σύνολο του Κύκλου Ζωής

Όπως φαίνεται και στο σχήμα, η διαφορά του ασφαλτικού οδοστρώματος σε σχέση με τα δύο οδοστρώματα από κυλινδρούμενο σκυρόδεμα είναι αρκετά σημαντική. Τα αίτια για αυτή την απόκλιση μπορούν να φανούν καλύτερα από το επόμενο σχήμα όπου βλέπουμε την κατανομή του κόστους κάθε σεναρίου στις επιμέρους κατηγορίες των εργασιών.



Σχήμα 4. Αποτελέσματα κόστους για τα διάφορα στάδια του Κύκλου Ζωής

Όπως βλέπουμε, για το Σενάριο 1 το κόστος αρχικής κατασκευής είναι ήδη μεγαλύτερο από τα Σενάρια 2 και 3. Το τελικό κόστος όμως επιβαρύνεται ακόμα περισσότερο λόγω της ανάγκης του ασφαλικού οδοστρώματος για πλήρη ανακατασκευή στη μισή διάρκεια του κύκλου ζωής της (20^{ος} χρόνος).

Βλέπουμε ότι και το Σενάριο 3 παρουσιάζει μια μικρή αύξηση σε σχέση με το Σενάριο 2. Αυτό οφείλεται στην προσθήκη αδρανών σκωρίας στο μίγμα του 3^{ου} Σεναρίου, τα οποία έχουν λίγο μεγαλύτερο κόστος από τα αντίστοιχα ασβεστολιθικά (εκτιμάται ότι τα σκωριοαδρανή ανέρχονται στα 7,5 €/ton ενώ τα ασβεστολιθικά κοντά στα 5 €/ton).

4 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Από τα αποτελέσματα της ανάλυσης που έγινε προκύπτει ότι η κατασκευή δύσκαμπτου οδοστρώματος με αντικατάσταση του τσιμέντου από μία ειδικής σύνθεσης υδραυλική κονία οδοστρωσίας παρουσιάζει τόσο περιβαλλοντικά όσο και οικονομικά οφέλη σε σύγκριση με το εύκαμπτο ασφαλικό. Ως προς το περιβαλλοντικό όφελος, προκύπτει μία μείωση του φορτίου (kg ισοδύναμου CO₂) έως και 12%, ενώ αναφορικά με το κόστος, προκύπτει μείωση έως και 43%. Αν λάβουμε υπ' όψη και τη συμβατότητα της μεθόδου του κυλινδρούμενου σκυροδέματος με τον συνήθη εξοπλισμό οδοστρωσίας που χρησιμοποιείται στα ασφατικά οδοστρώματα, τα σενάρια που προτάθηκαν αποτελούν μια πλήρως βιώσιμη εναλλακτική λύση.

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Α

Παρακάτω φαίνονται αναλυτικά τα κόστη των εργασιών που χρησιμοποιήθηκαν για την ανάλυση της παρούσας εργασίας. Τα δεδομένα αυτά λήφθηκαν από τα αναπροσαρμοσμένα Ενιαία Τιμολόγια Έργων Οδοποιίας, τα οποία υπάρχουν στο αντίστοιχο ΦΕΚ του 2013 (αρ. φύλλου 363 στην Εφημερίδα της Κυβερνήσεως).

A.1 Σενάριο 1 (Ασφαλτικό οδόστρωμα)

Πίνακας 4. Αρχική κατασκευή Σεναρίου 1

α/α Τιμολογίου	Υλικά / Εργασίες	Κόστος
Δ-8.1	Ασφαλτική στρώση κυκλοφορίας συμπτκνωμένου πάχους 0,04 m με χρήση κοινής ασφάλτου (προσαρμογή για 0,04 m)	5,54 €/m ²
Δ-5.1	Ασφαλτική στρώση βάσης συμπτκνωμένου πάχους 0,25 m (5 στρώσεις των 0,05 m)	32.15 €/m ²
Γ-2.2	Βάση 3Α συμπτκνωμένου πάχους 0,20 m	2.18 €/m ²
Γ-2.2	Υπόβαση 3Α συμπτκνωμένου πάχους 0,20 m	2.18 €/m ²

Όσον αφορά τις επεμβάσεις αποκατάστασης της στρώσης κυκλοφορίας, οι εργασίες που περιλαμβάνονται είναι φρεζάρισμα της παλιάς ασφαλτικής στρώσης κυκλοφορίας και δημιουργία νέας. Η ανακατασκευή του οδοστρώματος περιλαμβάνει φρεζάρισμα της παλιάς ασφαλτικής στρώσης κυκλοφορίας και της ασφαλτικής βάσης και ανακατασκευή των 2 στρώσεων.

Πίνακας 5. Αποκατάσταση και Ανακατασκευή Σεναρίου 1

Έτος	Εργασία	Κόστος
10	Αποκατάσταση στρώσης κυκλοφορίας	6,6 €/m ²
20	Ανακατασκευή οδοστρώματος	43,75 €/m ²
30	Αποκατάσταση στρώσης κυκλοφορίας	6,6 €/m ²

Για την υπολειμματική αξία των υλικών μετά το πέρας του χρόνου ζωής του έργου (ή και της κάθε επιμέρους εργασίας), αρχικά θεωρήθηκε ότι η αρχική αξία των υλικών αποτελεί το 60% της αξίας της εργασίας και τελικά η υπολειμματική αξία είναι το 40% της αξίας των υλικών.

Πίνακας 6. Υπολειμματική αξία υλικών Σεναρίου 1

Έτος	Εργασία	Κόστος εργασίας	Κόστος υλικών (60% του κόστους εργασίας)	Υπολειμματική αξία υλικών (40% του κόστους υλικών)
10	Ασφαλτική στρώση κυκλοφορίας	5,54	3,32	1,33 €/m ²
20	Ασφαλτική στρώση κυκλοφορίας	5,54	3,32	1,33 €/m ²
	Ασφαλτική στρώση βάσης	32,15	19,29	7,72 €/m ²
30	Ασφαλτική στρώση κυκλοφορίας	5,54	3,32	1,33 €/m ²
40	Ασφαλτική στρώση κυκλοφορίας	5,54	3,32	1,33 €/m ²
	Ασφαλτική στρώση βάσης	32,15	19,29	7,72 €/m ²
	Βάση 3Α	2,18	1,31	0,52 €/m ²
	Υπόβαση 3Α	2,18	1,31	0,52 €/m ²

A.2 Σενάριο 2 (RCC με ασβεστολιθικά αδρανή)

Για το 2^ο (και 3^ο) Σενάριο όπου το κυλινδρούμενο σκυρόδεμα περιέχει το τσιμέντο ειδικής σύνθεσης, το αντίστοιχο τιμολόγιο για σκυρόδεμα κατηγορίας C20/25 προσαρμόστηκε ανάλογα (Χριστοπούλου, Αναστασίου και Κοϊμτσίδης, 2012). Η τιμή που χρησιμοποιήθηκε για το τσιμέντο ειδικής σύνθεσης είναι η προτεινόμενη από τον κατασκευαστή και ανέρχεται στα 75 €/ton.

Πίνακας 7. Αρχική κατασκευή Σεναρίου 2

α/α Τιμολογίου	Υλικά / Εργασίες	Κόστος
Δ-8.1	Ασφαλτική στρώση κυκλοφορίας συμπυκνωμένου πάχους 0,04 m με χρήση κοινής ασφάλτου	5,54 €/m ²
B-29.4.1	Πλάκα σκυροδέματος κατηγορίας C20/25 (προσαρμοσμένο κόστος για RCC)	94,25 €/m ³
B-30.1	Χάλυβας οπλισμού για τους αρμούς διαστολής*	1 €/kg
B-43.1	Σφράγιση οριζόντιων αρμών με ελαστομερή άσφαλτο	3,45 €/m

Οπλισμός στους αρμούς ST III : 450 ράβδοι Φ25, μήκους 600 mm. Άρα για το συνολικό βάρος του οπλισμού: (αριθμός ράβδων)(μήκος ράβδου)*(εμβαδό ράβδου)*(ειδικό βάρος χάλυβα)= 450*0,6*0,000491*7850= 1040,67 kg

Πίνακας 8. Συντήρηση και Αποκατάσταση Σεναρίου 2

Έτος	Εργασία	Κόστος
10	Συντήρηση αρμών	4 €/m
	Αποκατάσταση στρώσης κυκλοφορίας	6,6 €/m ²
20	Συντήρηση αρμών	4 €/m
	Αποκατάσταση στρώσης κυκλοφορίας	6,6 €/m ²
30	Συντήρηση αρμών	4 €/m
	Αποκατάσταση στρώσης κυκλοφορίας	6,6 €/m ²

Η Συντήρηση αρμών και η Αποκατάσταση της στρώσης κυκλοφορίας περιλαμβάνουν το φρεζάρισμα της παλιάς ασφαλτικής στρώσης κυκλοφορίας, την αφαίρεση της ασφαλτικής πλήρωσης αρμών, την τοποθέτηση νέας πλήρωσης και τη δημιουργία νέας στρώσης κυκλοφορίας.

Πίνακας 9. Υπολειμματική αξία υλικών Σεναρίου 2

Έτος	Εργασία	Κόστος εργασίας	Κόστος υλικών (60% του κόστους εργασίας)	Υπολειμματική αξία υλικών (40% του κόστους υλικών)
10	Σφράγιση οριζόντιων αρμών με ελαστομερή άσφαλτο	3,45	2,07	0,83 €/m
	Ασφαλτική στρώση κυκλοφορίας	5,54	3,32	1,33 €/m ²
20	Σφράγιση οριζόντιων αρμών με ελαστομερή άσφαλτο	3,45	2,07	0,83 €/m
	Ασφαλτική στρώση κυκλοφορίας	5,54	3,32	1,33 €/m ²
30	Σφράγιση οριζόντιων αρμών με ελαστομερή άσφαλτο	3,45	2,07	0,83 €/m
	Ασφαλτική στρώση κυκλοφορίας	5,54	3,32	1,33 €/m ²
40	Σφράγιση οριζόντιων αρμών με ελαστομερή άσφαλτο	3,45	2,07	0,83 €/m
	Ασφαλτική στρώση κυκλοφορίας	5,54	3,32	1,33 €/m ²
	Χάλυβας οπλισμού για τους αρμούς διαστολής	1	0,60	0,40 €/kg
	Πλάκα σκυροδέματος κατηγορίας C20/25 (προσαρμοσμένο κόστος για RCC)	94,25	56,55	22,62 €/m ³

A.3 Σενάριο 3 (RCC με ασβεστολιθικά και σκωριοαδρανή)

Και σε αυτό το Σενάριο ισχύουν οι ίδιες παρατηρήσεις με το Σενάριο 2. Επιπλέον έγινε τροποποίηση στο τιμολόγιο του σκυροδέματος με την ίδια λογική του Σεναρίου 2 και για την προσθήκη αδρανών σκωρίας.

Πίνακας 10. Αρχική κατασκευή Σεναρίου 3

α/α Τιμολογίου	Υλικά / Εργασίες	Κόστος
Δ-8.1	Ασφαλτική στρώση κυκλοφορίας συμπυκνωμένου πάχους 0,04 m με χρήση κοινής ασφάλτου	5,54 €/m ²
B-29.4.1	Πλάκα σκυροδέματος κατηγορίας C20/25 (προσαρμοσμένο κόστος για RCC)	97,45 €/m ³
B-30.1	Χάλυβας οπλισμού για τους αρμούς διαστολής	1 €/kg
B-43.1	Σφράγιση οριζόντιων αρμών με ελαστομερή άσφαλτο	3,45 €/m

Πίνακας 11. Συντήρηση και Αποκατάσταση Σεναρίου 3

Έτος	Εργασία	Κόστος
10	Συντήρηση αρμών	4 €/m
	Αποκατάσταση στρώσης κυκλοφορίας	6,6 €/m ²
20	Συντήρηση αρμών	4 €/m
	Αποκατάσταση στρώσης κυκλοφορίας	6,6 €/m ²
30	Συντήρηση αρμών	4 €/m
	Αποκατάσταση στρώσης κυκλοφορίας	6,6 €/m ²

Πίνακας 9. Υπολειμματική αξία υλικών Σεναρίου 3

Έτος	Εργασία	Κόστος εργασίας	Κόστος υλικών (60% του κόστους εργασίας)	Υπολειμματική αξία υλικών (40% του κόστους υλικών)
10	Σφράγιση οριζόντιων αρμών με ελαστομερή άσφαλτο	3,45	2,07	0,83 €/m
	Ασφαλτική στρώση κυκλοφορίας	5,54	3,32	1,33 €/m ²
20	Σφράγιση οριζόντιων αρμών με ελαστομερή άσφαλτο	3,45	2,07	0,83 €/m
	Ασφαλτική στρώση κυκλοφορίας	5,54	3,32	1,33 €/m ²
30	Σφράγιση οριζόντιων αρμών με ελαστομερή άσφαλτο	3,45	2,07	0,83 €/m
	Ασφαλτική στρώση κυκλοφορίας	5,54	3,32	1,33 €/m ²
40	Σφράγιση οριζόντιων αρμών με ελαστομερή άσφαλτο	3,45	2,07	0,83 €/m
	Ασφαλτική στρώση κυκλοφορίας	5,54	3,32	1,33 €/m ²
	Χάλυβας οπλισμού για τους αρμούς διαστολής	1	0,60	0,40 €/kg
	Πλάκα σκυροδέματος κατηγορίας C20/25 (προσαρμοσμένο κόστος για RCC)	97,45	58,47	23,39 €/m ³

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- Anastasiou E.K., Liapis A., Papayianni I., (2015) Comparative life cycle assessment of concrete road pavements using industrial by-products as alternative materials, Resources, Conservation & Recycling, (accepted)
- Papayianni I, (2013), Use of Calcareous Fly ash in Sustainable Concrete Applications with emphasis on RCC dam and road pavement, *Presentation from Sustainability Seminars*, 18-25 May 2013, China
- PCA (2004). "Guide Specification for Construction of Roller-Compacted Concrete Pavements". Portland Cement Association, Illinois, USA

Αποστολακάκη Λ., (2011), Ανάλυση κόστους κύκλου ζωής οδοστρωμάτων από σκυρόδεμα, Μεταπτυχιακή Διατριβή για το πρόγραμμα σπουδών “Διοίκηση και διαχείριση τεχνικών έργων”, Τμήμα Πολιτικών Μηχανικών, Πολυτεχνική Σχολή ΑΠΘ, Νοέμβριος 2011, Θεσσαλονίκη

Περιγραφικό Τιμολόγιο Έργων Οδοποιίας, 2013, *Εφημερίς της Κυβερνήσεως της Ελληνικής Δημοκρατίας*, 19 Φεβρουαρίου 2013, αριθμός φύλλου 363

Χριστοπούλου Π., Αναστασίου Ε., Κοϊμτσίδης Ν., (2012), Σύνταξη και τιμολόγηση άρθρων για Κυλινδρούμενα Σκυροδέματα με τη χρήση Ιπτάμενης Τέφρας, *Πρακτικά 3ου Πανελληνίου Συνεδρίου για την Αξιοποίηση των Βιομηχανικών Παραπροϊόντων στη Δόμηση, ΕΒΙΠΑΡ*, 24-25 Σεπτεμβρίου 2012, Θεσσαλονίκη

Έλεγχος ανθεκτικότητας ινοπλισμένου αυτοσυμπυκνούμενου σκυροδέματος με ακατέργαστη ιπτάμενη τέφρα

Β. Τσακνάκης, Ε. Αναστασίου, Ι. Παπαγιάννη

Εργαστήριο Δομικών Υλικών, Τμήμα Πολιτικών Μηχανικών, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης

Λέξεις κλειδιά: ινοπλισμένοαυτοσυμπυκνούμενο σκυρόδεμα, ιπτάμενη τέφρα, ανθεκτικότητα

ΠΕΡΙΛΗΨΗ: Το αυτοσυμπυκνούμενο σκυρόδεμα αποτελεί μία σημαντική λύση σε περιπτώσεις σκυροδετήσεων με ειδικές απαιτήσεις, όπως αδυναμία χρήσης δονητικών μέσων και η ύπαρξη πυκνά οπλισμένων λεπτών διατομών, ενώ ο συνδυασμός του με μεταλλικές ίνες μπορεί να προσφέρει επιπλέον κατασκευαστικές λύσεις και παρουσιάζει μεγάλο ενδιαφέρον. Στην παρούσα εργασία διερευνήθηκε η χρήση μεταλλικών ινών και ιπτάμενης τέφρας ως συνδετικό υλικό σε αντικατάσταση του τσιμέντου σε μίγματα αυτοσυμπυκνούμενου σκυροδέματος. Συγκεκριμένα, ελέγχθηκαν οι επιπτώσεις τόσο στις ιδιότητες του νωπού σκυροδέματος όσο και στην ανάπτυξη αντοχών. Ιδιαίτερη έμφαση, όμως, δόθηκε στην ανθεκτικότητα των συνθέσεων με ιπτάμενη τέφρα και μεταλλικές ίνες, η οποία ελέγχθηκε μέσα από δοκιμές συστολής ξήρασης, ενανθράκωσης, ψύξης-απόψυξης και διείσδυσης χλωριοιδόντων. Τα αποτελέσματα δείχνουν ότι ενώ η χρήση της ιπτάμενης τέφρας και των ινών δυσχεραίνει χωρίς να αποκλείουν την ικανότητα του σκυροδέματος να αυτοσυμπυκνώνεται, μπορεί να δώσει σκυρόδεμα με πολύ καλές ιδιότητες όσον αφορά την αντοχή και την ανθεκτικότητα.

Durability of fiber reinforced self-compacting concrete with unprocessed fly ash

V. Tsaknakis, E. Anastasiou, I. Papayianni

Laboratory of Building Materials, Department of Civil Engineering, Aristotle University of Thessaloniki

Keywords: fiber-reinforced self-compacting concrete, fly ash, durability

ABSTRACT: Self-compacting concrete (SCC) is an important solution for concrete placement in cases where vibration is not possible or in heavily reinforced thin sections, while its combination with steel fibers could provide further technical advantages and shows considerable scientific interest. In the present report, the use of steel fibers and fly ash as cement replacement in SCC mixtures was investigated. Specifically, the impact of using fly ash and steel fibers was assessed both in fresh as well as in hardened concrete. Further testing was carried out regarding the durability of the concrete produced, such as drying shrinkage, carbonation resistance, freeze-thaw resistance and chloride penetration resistance. The results show that although the use of fly ash and steel fibers renders more difficult the production of robust SCC mixtures, it can also give concrete of very good quality regarding strength and durability.

1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Το αυτοσυμπυκνούμενο σκυρόδεμα αποτελεί μια από τις τελευταίες εξελίξεις στον τομέα της τεχνολογίας του σκυροδέματος και είναι ένας τύπος σκυροδέματος που εμφανίζεται ιδιαίτερα χαρακτηριστικά και αρκετές διαφορές, έναντι των συμβατικών, όσον αφορά τη ρεολογική του συμπεριφορά. Απαιτεί ιδιαίτερο σχεδιασμό ως προς την κοκκομετρία των αδρανών και συγκεκριμένα την περιεκτικότητα σε λεπτόκοκκα και το λόγο λεπτόκοκκων προς χονδρόκοκκα. Επίσης, μεγάλη σημασία έχουν η χρήση χημικών προσμίκτων, που μπορεί να είναι ρευστοποιητές, μειωτές νερού ή και τροποποιητές ιξώδους. Επειδή το αυτοσυμπυκνούμενο σκυρόδεμα εμφανίζει την ικανότητα να συμπυκνώνεται και να επιπεδώνεται με το ίδιο του βάρος και χωρίς να ασκηθεί πρόσθετη δύναμη, η μέτρηση της εργασιμότητας με τη δοκιμή κάθισης δεν αρκεί για να αξιολογήσει τη ρεολογική ικανότητά του, αλλά χρειάζονται δοκιμές σχετικά με την ικανότητα ροής, την ικανότητα πλήρωσης και την αντίσταση σε απόμιξη. Λόγω των ειδικών αυτών απαιτήσεων από το νωπό μίγμα, το αυτοσυμπυκνούμενο σκυρόδεμα είναι ιδιαίτερα ευαίσθητο σε αλλαγές στη σύνθεση του, αλλά και στη μεταφορά εργαστηριακών συνθέσεων σε εργοταξιακή κλίμακα. Στη βιβλιογραφία αναφέρονται διάφορες μεθοδολογίες (Su, Hsu and Chai, 2001), (Khayat, 1999) σχετικά με τη σύνθεση αυτοσυμπυκνούμενου σκυροδέματος, όπως και μεθοδολογίες ελέγχου νωπών μιγμάτων (EFNARC, 2002), (Nunes et al, 2006).

Το αυτοσυμπυκνούμενο σκυρόδεμα παρουσιάζει αυξημένο κόστος υλικών, κυρίως λόγω της μεγαλύτερης απαίτησης σε κονία και λεπτόκοκκα υλικά (Ye et al, 2007), (Khayat and Roussel, 2000). Με την είσοδό του στην αγορά σκυροδέματος, παρουσιάζεται ενδιαφέρον για τη χρήση εναλλακτικών υλικών, όπως τα ορυκτά πρόσμικτα και τα βιομηχανικά παραπροϊόντα, κυρίως για εξοικονόμηση κόστους. Η χρήση δε, συμπληρωματικών υλικών όπως ίνες οπλισμού αποτελεί μια ιδιαίτερη πρόκληση μια και το ινοπλισμένο σκυρόδεμα δίνει επιπλέον κατασκευαστικές λύσεις, αλλά ταυτόχρονα δυσχεραίνει και τη επίτευξη νωπών σκυροδεμάτων με τις ιδιότητες του αυτοσυμπυκνούμενου (Grünwald and Walraven, 2001), (Forgeron D. and Omer, 2010), (Song and Hwang, 2004), (Ferrara, Park and Shah, 2007). Από τα διαθέσιμα ορυκτά πρόσμικτα ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζει η ιπτάμενη τέφρα, παραπροϊόν των εργοστασίων παραγωγής ενέργειας, που χρησιμοποιείται με επιτυχία σε μίγματα σκυροδέματος εδώ και δεκαετίες. Η ελληνική ιπτάμενη τέφρα, που έχει υψηλή περιεκτικότητα σε ασβέστιο, μπορεί επίσης να χρησιμοποιηθεί στο σκυρόδεμα, μετά από ενδεδειγμένο ποιοτικό έλεγχο (Εφημερίδα της κυβέρνησης, 2007). Μια από τις ιδιότητες της ελληνικής ιπτάμενης τέφρας είναι ότι αυξάνει την απαίτηση νερού των μιγμάτων σκυροδέματος, αλλά σε συνδυασμό με κατάλληλα χημικά πρόσμικτα (ρευστοποιητές και τροποποιητές ιξώδους) έχει αποδειχθεί ότι μπορεί να συνεισφέρει στην παραγωγή ποιοτικού αυτοσυμπυκνούμενου σκυροδέματος (Papayianni and Anastasiou, 2011), (Khatib, 2008).

Η παρούσα εργασία έρχεται να συνεχίσει προηγούμενη ερευνητική προσπάθεια (Αβορίτης, Καραβοκυρός και Κοντοβάς, 2012) όπου επιχειρείται η εργαστηριακή παραγωγή ινοπλισμένου αυτοσυμπυκνούμενου σκυροδέματος με τη χρήση ακατέργαστης ιπτάμενης τέφρας σε αντικατάσταση του τσιμέντου σε ποσοστό έως 50% κ.β. και η ταυτόχρονη χρήση μεταλλικών ή πλαστικών ινών σε ποσοστό έως 0,70% κ.ο. Η εργασία αυτή κατέδειξε τη δυνατότητα παραγωγής αυτοσυμπυκνούμενου σκυροδέματος με μεγάλο ποσοστό ασβεστούχας τέφρας, όπως και τη δυνατότητα συνδυασμού μεγάλου ποσοστού ινών στο μίγμα. Στην παρούσα εργασία, επαναλαμβάνονται συνθέσεις αναφοράς και συνθέσεις με αντικατάσταση τσιμέντου με τέφρα σε ποσοστό 50% και με χαλύβδινες ίνες έως 0,70% κ.ο.

και δίνεται έμφαση στην ανθεκτικότητα του παραγόμενου σκυροδέματος. Πέρα, λοιπόν, από τους ελέγχους ναπού σκυροδέματος και τους ελέγχους μηχανικής αντοχής, διενεργήθηκαν και έλεγχοι ανθεκτικότητας, όπως μακροχρόνιες παραμορφώσεις, αντοχή σε ψύξη-απόψυξη, αντίστασης σε διείδυση χλωριοιδόντων και ενανθράκωσης.

2 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΑ ΔΕΔΟΜΕΝΑ

2.1 Επιλογή υλικών και σχεδιασμός συνθέσεων

Οι κονίες που χρησιμοποιήθηκαν ήταν τσιμέντο Portland τύπου CEM I 42,5 N και ακατέργαστη ιπτάμενη τέφρα από τον ΑΗΣ Αγ. Δημητρίου Κοζάνης, με τα χαρακτηριστικά του Πίνακα 1. Επίσης, προστέθηκε ασβεστολιθική παιπάλη για τη βελτίωση της εργασιμότητας, με τα χαρακτηριστικά του Πίνακα 2. Στα ινοπλισμένα μίγματα χρησιμοποιήθηκαν πλαστικές ή μεταλλικές ίνες με τις ιδιότητες που αναφέρονται στους Πίνακες 3 και 4, αντίστοιχα.

Συστατικά κ.β. (%)	CEM I 42,5	ΤΕΦΡΑ (HCFA)
SiO ₂	19,55	29,42
CaO	66,84	41,70
CaO (free)		10,63
Al ₂ O ₃	2,40	6,69
Fe ₂ O ₃	8,11	5,26
SO ₃		3,85
MgO	3,91	7,3
K ₂ O	1,08	0,80
Na ₂ O	0,57	0,38
L.O.I.	1,91	8,46
αδιάλυτο υπόλειμμα	0,80	9,93
άλεση	1,5	19
Ειδικό βάρος (gr/ml)	3,14	2,4

Πίνακας 1 : Χημική σύσταση χρησιμοποιούμενων κονιών

SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	L.O.I.
3,8	51,3	1,0	0,4	1,2	41

Πίνακας 2 : Χημική σύσταση ασβεστολιθικού φίλερ

Τα δοκίμια σκυροδέματος από υφιστάμενες συνθέσεις που διενεργήθηκαν σε προηγούμενη έρευνα συνοψίζονται στον Πίνακα 5. Οι συνθέσεις αυτές αφορούν την αντικατάσταση τσιμέντου με τέφρα σε ποσοστά 30% και 50%, τη χρήση πλαστικών και μεταλλικών ινών σε ποσοστά 0,4% και 0,7%, τη χρήση 400 kg/m³ κονίας και λόγου νερού προς κονία 0,50 και τη χρήση μέγιστου κόκκου αδρανών 16 mm. Από αυτές τις συνθέσεις χρησιμοποιήθηκαν δοκίμια για τη διεξαγωγή ελέγχων ανθεκτικότητας, ενώ επαναλήφθηκαν οι συνθέσεις 1.1, 1.3, 3.1 και 3.3.

ΙΔΙΟΤΗΤΗΤΕΣ ΠΛΑΣΤΙΚΩΝ ΙΝΩΝ	ΤΙΜΕΣ
Πολυμερής τύπος	Πολυπροπυλένιο
Κατηγορία	II
Ισοδύναμη διάμετρος	0.75 mm
Μήκος	50 mm
Πυκνότητα	0.88-0.92 g/cm ³
Χρώμα	Μαύρο
Σημείο τήξης	150-170 °C
Σημείο ανάφλεξης	350 °C
Εκτατή δύναμη στην παραγωγή	338 Mpa
Επιμήκυνση στην παραγωγή	15-25%
Συντελεστής ελαστικότητας	1550 Mpa
Απορρόφηση ύδατος	0
Όξινη/αλκαλική αντίσταση	Υψηλή
Δοκιμή EFNARC 9 kg/m ³	700-800 Joules
Καθορισμένη δοκιμή επιτροπής 9 kg/m ³ (ASTM 1550)	280-320 Joules

Πίνακας 3. Ιδιότητες πλαστικών ινών

ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΜΕΤΑΛΛΙΚΩΝ ΙΝΩΝ	ΤΙΜΕΣ
Υλικό	Σύρμα χάλυβα ψυχρής όλκησης
Αντοχή	1100 Mpa
Σχήμα	Ευθύγραμμες - κυματοειδείς
Μήκος	30 mm
Διάμετρος	0,75 mm
Λόγος μορφής	40

Πίνακας 4. Ιδιότητες μεταλλικών ινών

Σύνθεση α/α	Αναφοράς					Αντικατάσταση CEM με IT 30%					Αντικατάσταση CEM με IT 50%					
	1.1	1.2	1.3	1.4	1.5	2.1	2.2	2.3	2.4	2.5	3.1	3.2	3.3	3.4	3.5	
Συστατικά (kg/m ³)	CEM I42.5 N	400	400	400	400	400	280	280	280	280	280	200	200	200	200	200
	Ιπτάμενη Τέφρα	-	-	-	-	-	120	120	120	120	120	200	200	200	200	200
	Νερό	200	200	200	200	200	200	200	200	200	200	200	200	200	200	200
	<u>Θραυστά ασβεστολιθικά</u>															
	άμμος 0-4 mm	802	802	802	802	802	786	786	786	786	786	795	795	795	795	795
	ρύζι 4-8 mm	401	401	401	401	401	393	393	393	393	393	398	398	398	398	398
	γαρμπίλι 8-16 mm	401	401	401	401	401	393	393	393	393	393	398	398	398	398	398
	Ασβεστολιθικό φίλερ	160	160	160	160	160	160	160	160	160	160	120	120	120	120	120
	Υπερ/τής Glenium 11	5,6	5,6	6,8	6,4	5,6	6,4	8,0	8,0	7,2	6,4	8,0	8,0	8,0	10,0	9,0
	VMA Rheomatrix 150	4,8	4,8	4,8	4,8	4,8	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	Ίνες χάλυβα 30 mm	-	31,5	55	-	-	-	31,5	55	-	-	-	31,5	55	-	-
	Ίνες πολυπροπυλενίου 45 mm	-	-	-	3,6	6,3	-	-	-	3,6	6,3	-	-	-	3,6	6,3
Σύνολο συστατικών (kg/m ³)	2374	2406	2431	2379	2381	2338	2372	239 5	234 3	234 5	2319	2351	237 4	232 5	232 6	
Χαρακτηριστικά	Λόγος w/b	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50
	Αντικατάσταση κονίας με ιπτάμενη τέφρα	-	-	-	-	-	30%	30%	30%	30%	30%	50%	50%	50%	50%	50%
	Περιεκτικότητα υπερ/τη (%) κ.β. της κονίας	1,40	1,40	1,40	1,60	1,40	1,60	2,00	2,00	1,80	1,60	2,00	2,00	2,00	2,50	2,25
	Περιεκτικότητα VMA (%) κ.β. των λεπτόκοκκων	0,75	0,75	0,75	0,75	0,75	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	Περιεκτικότητα ινών χάλυβα (%) κ.ο. του μίγματος	-	0,40	0,70	-	-	-	0,40	0,70	-	-	-	0,40	0,70	-	-
	Περιεκτικότητα ινών πολυπροπυλενίου (%) κ.ο. του μίγματος	-	-	-	0,40	0,70	-	-	-	0,40	0,70	-	-	-	0,40	0,70

Πίνακας 5. Αναλογίες υλικών ανά σύνθεση

Στις Ευρωπαϊκές Οδηγίες για την παραγωγή αυτοσυμπκνούμενου σκυροδέματος της EFNARC (European Guidelines for Self Compacting Concrete) [EFNARC] προτείνονται ενδεικτικά όρια για την επίτευξη ποιοτικών μιγμάτων, σχετικά με την περιεκτικότητα σε λεπτόκοκκα, πάστα, νερό και αναλογίες αδρανών. Στον Πίνακα 6 φαίνονται τα όρια αυτά για τις 4 ανωτέρω συνθέσεις. Η αντικατάσταση τσιμέντου με ιπτάμενη τέφρα αυξάνει το συνολικό όγκο της πάστας και μειώνει το λόγο νερού προς λεπτόκοκκα, κυρίως λόγω του χαμηλότερου ειδικού βάρους της τέφρας, κάτι που δυσχεραίνει τη ρευστότητα του νωπού

σκυροδέματος. Η επίδραση αυτή αντιμετωπίστηκε επιτυχώς με την προσθήκη μεγαλύτερης ποσότητας ρευστοποιητή στα μίγματα με ιπτάμενη τέφρα.

	1.1	1.3	3.1	3.3	Όριο EFNARC
Λόγος νερού / λεπτόκοκκα υλικά	0,92	0,92	0.85	0,91	0.80-1.10 κ.ο.
Συνολική περιεκτικότητα σε λεπτόκοκκα	218lt/m ³	218 lt/m ³	218lt/m ³	218lt/m ³	160-240 lt/m ³
Περιεκτικότητα σε χονδρόκοκκα αδρανή (>4 mm)	299lt/m ³	299lt/m ³	293lt/m ³	293lt/m ³	280-350 lt/m ³
Περιεκτικότητα σε νερό	200kg/m ³	200 kg/m ³	200 kg/m ³	200 kg/m ³	<200 lt/m ³ ΑΣΣ
Περιεκτικότητα σε άμμο	50% κ.β. των συνολικών αδρανών				

Πίνακας 5 : Σύνθεση ΑΣΣ κατά EFNARC

Ο έλεγχος των ιδιοτήτων νωπού σκυροδέματος διενεργήθηκε με τη δοκιμή εξάπλωσης, τη μέτρηση του χρόνου T500, τη δοκιμή L-Box και τον έλεγχο αντίστασης σε απόμιξη μέσα από κόσκινο, σύμφωνα με τις οδηγίες της EFNARC.

Για τον έλεγχο των μηχανικών χαρακτηριστικών στις 28 ημέρες χρησιμοποιήθηκαν κυβικά δοκίμια ακμής 15 cm για τον έλεγχο αντοχής σε θλίψη, κυλινδρικά δοκίμια 15 x 30 cm για τον προσδιορισμό του στατικού μέτρου ελαστικότητας, πρισματικά δοκίμια 10 x 10 x 40 cm για τον έλεγχο αντοχής σε κάμψη. Για τους ελέγχους ανθεκτικότητας χρησιμοποιήθηκαν κυβικά δοκίμια ακμής 10 cm, σύμφωνα με τις σχετικές μεθοδολογίες, εκτός από τη μέτρηση συστολής ξήρανσης όπου χρησιμοποιήθηκαν δοκίμια διαστάσεων 10 x 10 x 100 cm. Συγκεκριμένα, για τη δοκιμή διεϊσδυσης χλωριοϊόντων ακολουθήθηκε η μέθοδος Nordtest NTBUILD 443, η μέτρηση της ενανθράκωσης έγινε κατά RILEM (CPC-18) και η δοκιμή ψύξης-απόψυξης έγινε κατά CEN/TS για 28 κύκλους, από -20°C έως +20°C. Όλα τα δοκίμια συντηρήθηκαν στους 20°C σε σχετική υγρασία 95%, έως τη διενέργεια των ελέγχων.

3 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

3.1 Ιδιότητες νωπού σκυροδέματος

Η δοκιμή εξάπλωσης χρησιμοποιήθηκε για τον έλεγχο της ικανότητας ροής, ενώ μετρήθηκε και ο χρόνος T500, που αντιστοιχεί στο χρόνο που απαιτεί το νωπό μίγμα για να επιτύχει εξάπλωση με διάμετρο 500 mm και αποτελεί ένδειξη ιξώδους (Εικόνα 1). Η ικανότητα πλήρωσης ελέγχθηκε με τη συσκευή L-Box, όπου η δοκιμή τροποποιήθηκε με την αφαίρεση των οπλισμών στην έξοδο του σκυροδέματος προκειμένου να αποφευχθεί η συσσώρευση υλικού λόγω των ινών (Εικόνα 2). Η αντοχή σε απόμιξη μετρήθηκε με το ποσοστό του

υλικού που διέρχεται από κόσκινο Νο.4, 15 λεπτά μετά από την ανάμιξη. Τα αποτελέσματα των ελέγχων νοπού σκυροδέματος φαίνονται στον Πίνακα 6.



Εικόνα 1. Δοκιμή εξάπλωσης και μέτρηση T500



Εικόνα 2. Συσκευή L-Box τροποποιημένη με την αφαίρεση των οπλισμών

	Σύνθεση	Αναφοράς		Αντικατάσταση CEM με IT 50 %	
	α/α	1.1	1.3	3.1	3.3
Δοκιμές νωπού σκυροδέματος	Εξάπλωση (mm)	600	700	660	680
	T ₅₀₀ (s)	3	3	4	4
	L-box (h ₂ /h ₁)	0,85	0,73	0,80	0,55
	Αντίσταση σε απόμειξη (%)	0,7	0	0	0
	Φαιν. Βάρος νωπού (kg/m ₃)	2374	2430	2324	2339

Πίνακας 6. Αποτελέσματα δοκιμών νωπού σκυροδέματος

Παρά την αυξημένη χρήση ρευστοποιητή, είναι φανερό ότι η χρήση της ιπτάμενης τέφρας δυσκολεύει την επίτευξη μίγματος με μεγάλη ικανότητα πλήρωσης, κάτι που απεικονίζεται στις μειωμένες τιμές του L-box. Το ίδιο ισχύει και για τη χρήση των ινών, ενώ από την άλλη πλευρά, φαίνεται ότι με την ιπτάμενη τέφρα μειώνεται ο κίνδυνος να εμφανιστεί απόμειξη και αυξάνεται το ιξώδες, που είναι επιθυμητές ιδιότητες.

3.2 Ιδιότητες σκληρυμένου σκυροδέματος

Η θλιπτική αντοχή, οι αντοχές σε κάμψη και διάρρηξη, καθώς και το στατικό μέτρο ελαστικότητας προσδιορίστηκαν στην ηλικία των 28 ημερών στις νέες συνθέσεις. Επιπρόσθετα, λήφθηκαν δοκίμια από τις υφιστάμενες συνθέσεις, ηλικίας 2 ετών, όπου και ελέγχθηκε η θλιπτική αντοχή για λόγους σύγκρισης και ελέγχου της ανθεκτικότητας. Τα αποτελέσματα φαίνονται στον Πίνακα 7.

Σύνθεση	1.1	1.3	3.1	3.3
Μέση θλιπτική αντοχή 28 ημερών (MPa)	33,1	35,1	36,7	37,7
Μέση θλιπτική αντοχή από προηγούμενες συνθέσεις σε ηλικία 2 ετών (MPa)	28,9*	43,9	37,7	44,5
Έλεγχος αντοχής σε κάμψη 28 ημερών (MPa)	8,15	7,81	9,13	7,29
Έλεγχος αντοχής σε διάρρηξη 28 ημερών (MPa)	2,78	2,89	2,22	3,33
Στατικό Μέτρο Ελαστικότητας 28 ημερών (GPa)	28,3	29,6	31,9	36,6

Πίνακας 7. Αποτελέσματα δοκιμών σκληρυμένου σκυροδέματος

*η συγκεκριμένη σύνθεση αυτή είχε μειωμένη αντοχή και στις 28 ημέρες

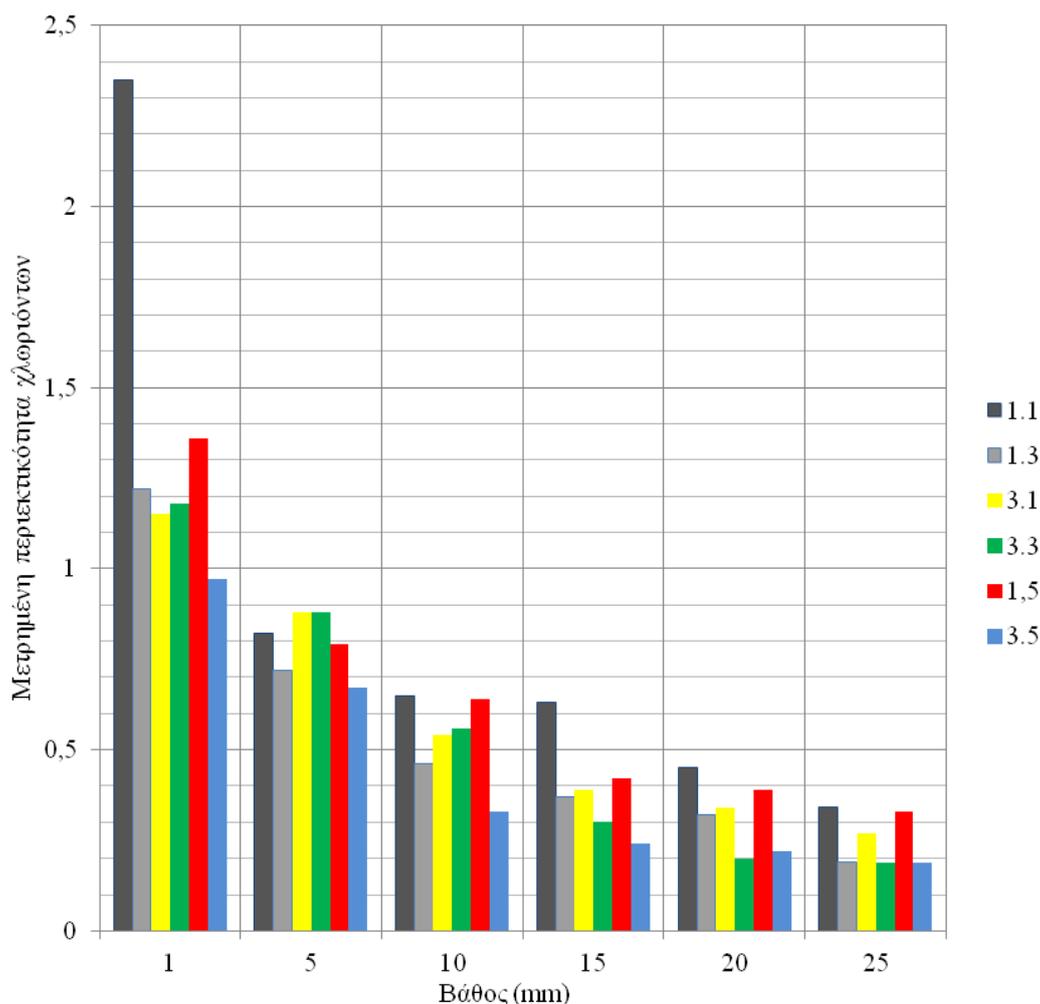
Από τα αποτελέσματα φαίνεται ότι η προσθήκη της ιπτάμενης τέφρας δε μειώνει, αλλά αυξάνει ελαφρά μακροπρόθεσμα τις μηχανικές αντοχές του σκυροδέματος, ενώ το ίδιο σε μεγαλύτερο βαθμό ισχύει και για τις μεταλλικές ίνες.

3.3 Έλεγχοι ανθεκτικότητας

Οι έλεγχοι ανθεκτικότητας διενεργήθηκαν είτε σε νέα δοκίμια, είτε σε υφιστάμενα μεγάλης ηλικίας. Για λόγους σύγκρισης, πέρα από τις νέες συνθέσεις, ελέγχθηκαν και παλαιότερα δοκίμια από τις συνθέσεις 1.5 και 3.5 με ίνες πολυπροπυλενίου.

3.3.1 Μέτρηση διείσδυσης χλωριοιδόντων (Nordtestmethod)

Για τον προσδιορισμό της αντίστασης στη διείσδυση χλωριοιδόντων ακολουθήθηκε η μεθοδολογία Nordtest Build 443. Συγκεκριμένα, διαμορφώθηκαν κυβικά δοκίμια 28 ημερών ΑΣΣ, ένα από κάθε σύνθεση, τα οποία υπέστησαν περιμετρική επάλειψη κόλλας εποξειδικής ρητίνης και αφέθηκαν να στεγνώσουν. Στη συνέχεια τοποθετήθηκαν σε κορεσμένο ασβεστόνερο. Με την πάροδο 24 ωρών τοποθετήθηκαν σε νερό κορεσμένο σε χλωριούχο νάτριο(αναλογία 165 g/l) για 35 ημέρες. Μετά από 35 ημέρες στο διάλυμα, λήφθηκαν από κάθε δοκίμιο δείγματα παιπάλης από διαφορετικά βάθη, από την επιφάνεια και μέχρι βάθους 25 mm. Στα δείγματα αυτά προσδιορίστηκε η περιεκτικότητα σε χλωριοιδόντα, σύμφωνα με το Διάγραμμα 1.



Διάγραμμα 1. Περιεκτικότητα χλωριοϊόντων σε διαφορετικά βάθη

Με βάση αυτά τα αποτελέσματα υπολογίζεται ο δείκτης διάχυσης χλωριοϊόντων (chloride migration), που αποτελεί και την καλύτερη ένδειξη για την αντίσταση σε διείσδυση χλωριοϊόντων. Όπως φαίνεται και στον Πίνακα 9, οι συνθέσεις με ιπτάμενη τέφρα (σειρά 3), παρουσιάζει σημαντικά βελτιωμένη αντίσταση σε διείσδυση χλωριοϊόντων, κάτι που συμφωνεί με τη βιβλιογραφία. Φαίνεται επίσης, ότι οι συνθέσεις με ίνες και ιδιαίτερα με χαλύβδινες ίνες (1.3, 3.3) έχουν αυξημένη αντίσταση στη διείσδυση χλωριοϊόντων

Σύνθεση	1.1	1.3	1.5	3.1	3.3	3.5
Kcr	143,71	99,9	123,2	98,7	72,8	80,1

Πίνακας 9. Δείκτης διείσδυσης ανά σύνθεση

3.3.2 Έλεγχος αντοχής σε ψύξη-απόψυξη

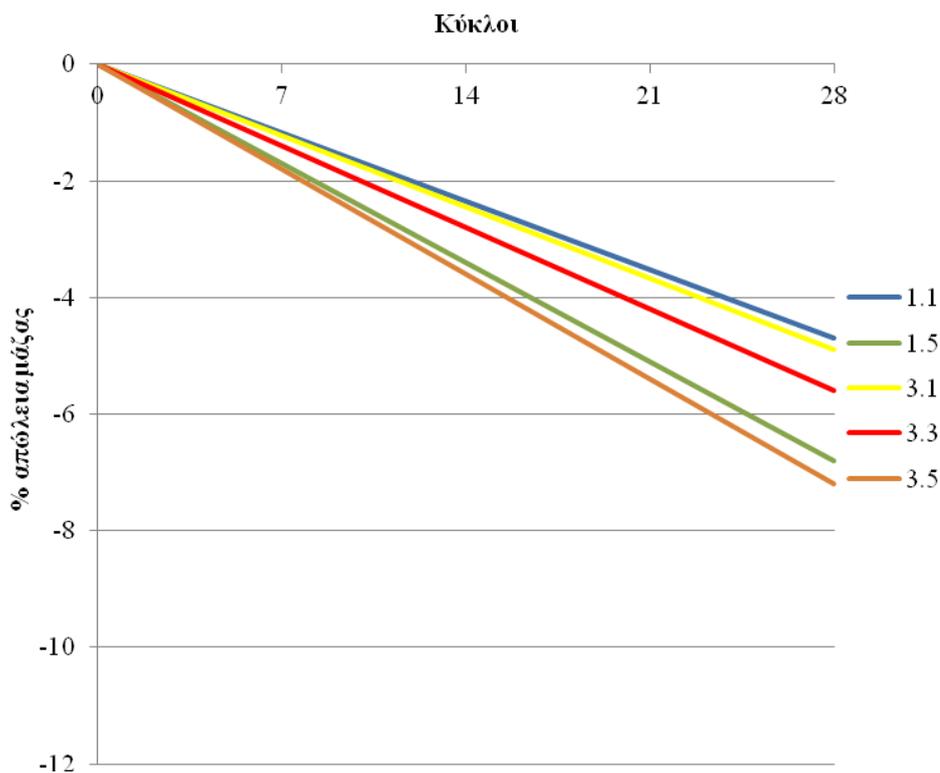
Η δοκιμή χρησιμοποιείται για να μελετηθεί η αντίσταση του σκυροδέματος στη φθορά λόγω επαναλαμβανόμενων κύκλων ψύξης και απόψυξης. Χρησιμοποιήθηκαν 2 δοκίμια από 6 συνθέσεις, ενώ η θερμοκρασία της ψύξης προσεγγίζει τους -20°C και η απόψυξη γινόταν στους $+20^{\circ}\text{C}$.

Η διαδικασία που ακολουθήθηκε ήταν η εξής:
Μέτρηση αρχικών μαζών δοκιμίων – Τοποθέτησή τους σε μεταλλικά σκεύη με απιοντισμένο νερό μέχρι τα δοκίμια κορεστούν – Νέα ζύγιση δοκιμίων – Έναρξη κύκλων
Οι μετρήσεις των μαζών των δοκιμίων γινόταν πάντα στο στάδιο της απόψυξης ανά 7 κύκλους ενώ πραγματοποιήθηκαν συνολικά 28 κύκλοι. Στην Εικόνα 3 φαίνεται η φθορά των δοκιμίων μετά το πέρας της δοκιμής.



Εικόνα 3. Δοκίμια σκυροδέματος μετά από τον έλεγχο αντοχής σε ψύξη-απόψυξη

Στο Διάγραμμα 2 παρουσιάζεται η ποσοστιαία μέση απώλεια της μάζας των δοκιμίων ανά σύνθεση κατά την πορεία της δοκιμής. Σημειώνεται ότι το δοκίμιο από τη σύνθεση 1.3 αστόχησε πλήρως λόγω κατασκευαστικής ατέλειας και παραλήφθηκε από τις μετρήσεις.



Διάγραμμα 2. Απώλεια μάζας δοκιμίων μετά τη δοκιμή ψύξης-απόψυξης

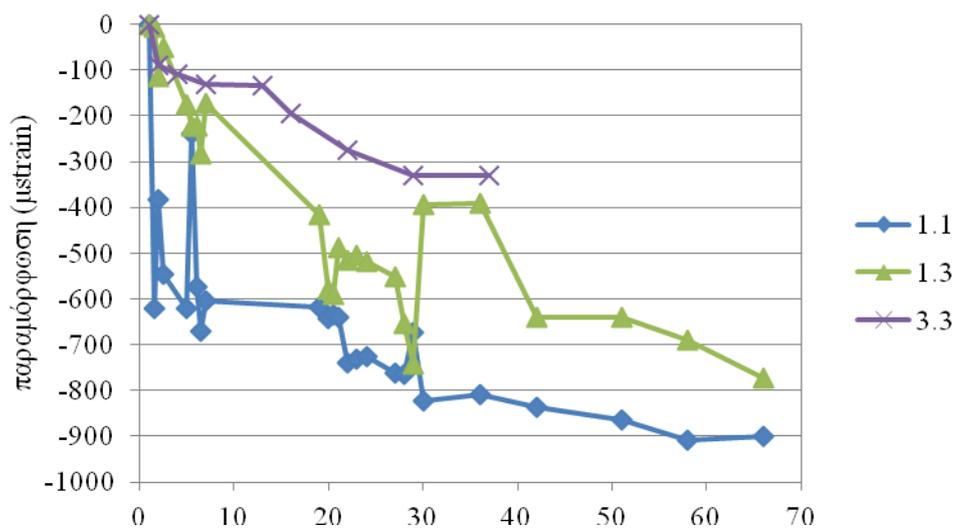
Από τα αποτελέσματα φαίνεται ότι όλα τα δοκίμια εμφανίζουν μεγάλη απώλεια μάζας και σημαντική φθορά από τους κύκλους ψύξης-απόψυξης. Συγκριτικά, οι συνθέσεις με ιπτάμενη τέφρα εμφανίζουν ελαφρώς μειωμένη αντίσταση σε ψύξη-απόψυξη (συνθέσεις 3.1 και 3.5 συγκριτικά με 1.1 και 1.5). Επίσης, οι συνθέσεις με ίνες εμφανίζουν μειωμένη αντοχή σε σχέση με τις συνθέσεις αναφοράς και ιδιαίτερα οι συνθέσεις με ίνες πολυπροπυλενίου. Η συμπεριφορά αυτή ενδεχομένως να οφείλεται στη δημιουργία περισσότερων διαδρομών εισόδου του νερού στην περίπτωση του ινοπλισμού.

3.3.3 Μέτρηση μακροχρόνιων παραμορφώσεων – συστολή ξήρανσης

Για τη μέτρηση της συστολής ξήρανσης σε εργαστηριακή κλίμακα δημιουργήθηκαν δοκίμια διαστάσεων 10 x 10 x 100 cm, τα οποία τοποθετήθηκαν οριζόντια στο θάλαμο ξήρανσης του εργαστηρίου, σε συνθήκες 20°C και 50% RH, αμέσως μετά το ξεκαλούπωμα (Εικόνα 3). Οι μεταβολές του μήκους τους μετριόταν καθημερινά με τη χρήση παραμορφωσίμετρου που είχε τοποθετηθεί στη μία άκρη της διάταξης, αλλά λόγω της δυσχέρειας στη διενέργεια της μέτρησης αποτελέσματα λήφθηκαν μόνο για τα δοκίμια των συνθέσεων 1.1, 1.3 και 3.3, τα οποία φαίνονται στο Διάγραμμα 3.



Εικόνα 4. Διάταξη μέτρησης συστολής ξήρανσης



Διάγραμμα 3. Αποτελέσματα μετρήσεων συστολής ξήρανσης

Από τα αποτελέσματα υπάρχουν ενδείξεις ότι οι μεταλλικές ίνες (σε μικρότερο βαθμό) και η ιπτάμενη τέφρα (σε μεγαλύτερο βαθμό) ελαττώνουν το φαινόμενο της συστολής ξήρανσης. Το επιχείρημα αυτό, βέβαια, απαιτεί σημαντικά μεγαλύτερο αριθμό δοκιμών για να αποδειχθεί.

3.3.3 Έλεγχος ενανθράκωσης

Η υψηλή αλκαλικότητα του σκυροδέματος χαρακτηρίζεται από μια τιμή του ΡΗγύρω στο 12,5, που παρέχει ικανοποιητική προστασία στον ενσωματωμένο χάλυβα του οπλισμένου σκυροδέματος. Η έκθεση του σκυροδέματος σε διοξείδιο του άνθρακα, οδηγεί στην χημική

αντίδρασή του με το υδροξείδιο του ασβεστίου του νερού των πόρων και τη μείωση της αλκαλικής προστασίας του χάλυβα.

Για τον έλεγχο αντίστασης σε ενανθράκωση χρησιμοποιήθηκαν δύο κυβικά δοκίμια ακμής 10 cm, από κάθε μία από τις συνθέσεις 1.1, 1.3, 3.1, 3.3. Τα δοκίμια τοποθετήθηκαν σε θάλαμο με συγκέντρωση CO₂ 4% (Εικόνα 5). Το πρώτο δοκίμιο παρέμεινε για 50 ημέρες στο θάλαμο ενανθράκωσης και το δεύτερο δοκίμιο για 60, προκειμένου να ελεγχθεί και η εξέλιξη του φαινομένου. Μετά το πέρας του ελέγχου τα δοκίμια διαρρήχθηκαν στη μέση και ψεκάστηκαν με διάλυμα δείκτη φαινολοφθαλεΐνης το οποίο αποχρωματίζεται σε ενανθρακωμένο σκυρόδεμα (PH < 11), ενώ στο υγιές παραμένει χρωματισμένο.



Εικόνα 5. Θάλαμος ελέγχου ενανθράκωσης

Μετά τη διάρρηξη και τον ψεκασμό με το δείκτη φαινολοφθαλεΐνης τα δοκίμια είχαν την εικόνα που φαίνεται στην Εικόνα 6. Συγκεκριμένα, καλύτερη αλκαλική προστασία παρείχε το σκυρόδεμα αναφοράς, ενώ τόσο με τη χρήση ινών, όσο και με τη χρήση ιπτάμενης τέφρας η προστασία αυτή μειώθηκε σημαντικά. Το αποτέλεσμα δεν είχε ουσιαστική διαφορά μεταξύ των δοκιμίων που παρέμειναν 50 και 60 ημέρες στο θάλαμο.



Εικόνα 6. Ψεκασμός με δείκτη φαινολοφθαλείνης διαρρηγμένων δοκιμίων σκυροδέματος για τον προσδιορισμό της ενανθράκωσης

4 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Σχετικά με τις ιδιότητες νωπού σκυροδέματος, φαίνεται ότι τόσο η χρήση ιπτάμενης τέφρας σε μεγάλο ποσοστό, όσο και η μεγάλη περιεκτικότητα σε ίνες δεν αποκλείει την παραγωγή αυτοσυμπυκνούμενου σκυροδέματος με καλά χαρακτηριστικά. Απαραίτητη, βέβαια, είναι η προσαρμογή των ποσοτήτων χημικών προσμίκτων και η σωστή μελέτη σύνθεσης του σκυροδέματος.

Όσον αφορά την αντοχή του αυτοσυμπυκνούμενου σκυροδέματος, προέκυψε ότι με την προσθήκη ινών και την αντικατάσταση τσιμέντου με τέφρα σε ποσοστό μέχρι 30 και 50% αυξήθηκαν ελαφρά οι μηχανικές αντοχές του. Η ίδια εικόνα παρατηρήθηκε και σε ελέγχους αντοχής σε δοκίμια ηλικίας 2 ετών. Η αύξηση αυτή εξαρτάται από τη δραστηριότητα της τέφρας που χρησιμοποιήθηκε και τη σωστή κατανομή των ινών στο μίγμα. Ως προς την κάμψη και την διάρρηξη κυριαρχεί το τυχαίο της κατανομής των ινών, οπότε παρουσιάζεται σημαντική διασπορά στα αποτελέσματα.

Αναφορικά με τους ελέγχους ανθεκτικότητας, στη δοκιμή διείδυσης χλωριοιδόντων, συνθέσεις με τέφρα παρουσίασαν μεγαλύτερη αντίσταση και μείωση στη διείδυση, όπως αναμενόταν. Ως προς την προσθήκη ινών τα αποτελέσματα της δοκιμής έδειξαν ότι τα δοκίμια παρουσίασαν τη βέλτιστη αντίσταση με χαλύβδινες ίνες, ίσως γιατί με αυτές τις ίνες προσφέρεται καλύτερη προστασία και δημιουργείται καλύτερη μικροδομή. Στη δοκιμή της ενανθράκωσης, δοκίμια με ίνες παρουσίασαν αυξημένη ενανθράκωση ενώ

συνθέσεις με περιεκτικότητα σε τέφρα ακόμα μεγαλύτερη. Δυσμενής αποτελέσματα παρουσίασε η δοκιμή ψύξης απόψυξης καθώς όλα τα δοκίμια παρουσίασαν ποσοστά απωλειών μάζας μεγαλύτερα των επιτρεπόμενων ορίων των κανονισμών.

Τα αποτελέσματα αυτά δείχνουν ότι η εισαγωγή των ινών και της ιπτάμενης τέφρας σε αυτοσυμπυκνούμενο σκυρόδεμα άλλοτε συνεισφέρει και άλλοτε μειώνει την ανθεκτικότητα, οπότε και η χρήση τους πρέπει να προσανατολιστεί σε ανάλογες εφαρμογές.

BIBΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- EFNARC, *Specification and guidelines for self-compacting concrete*, UK, 2002
- Ferrara L., Park Y.D., Shah S.P., A method for mix-design of fiber-reinforced self-compacting concrete, *Cement and Concrete Research*, Vol. 37, 2007, pp 957-971
- Forgeron D. and Omer A., Flow Characteristics of Macro-Synthetic Fiber-Reinforced Self-Consolidating Concrete, *ACI SP 274*, 2010, pp 1-14
- Grünwald S. and Walraven J.C., Parameter-study on the influence of steel fibers and coarse aggregate content on the fresh properties of self-compacting concrete, *Cement and Concrete Research*, Vol. 31, 2001, pp 1793-1798
- Khatib J.M., Performance of self-compacting concrete containing fly ash, *Construction and Building Materials*, Vol. 22, 2008, pp 1963-1971
- Khayat K.H., Workability, Testing, and Performance of Self-Consolidating Concrete, *ACI Materials Journal*, Vol. 96, No. 3, 1999, pp 346-353
- Khayat K.H. and Roussel Y., Testing and performance of fiber-reinforced, self-consolidating concrete, *Materials and Structures*, Vol. 33, 2000, pp 391-397
- Nunes S., Figueiras H., Milheiro Oliveira P., Sousa Coutinho J and Figueiras J., A methodology to assess robustness of SCC mixtures, *Cement and Concrete Research*, Vol. 36, 2006, pp 2115-2122
- Papayianni I. and Anastasiou E., Development of Self Compacting Concrete (SCC) by using High Volume of Calcareous Fly Ash, *Proceedings of the 2011 World of Coal Ash (WOCA) Conference – May 9-12, 2011 in Denver, USA* (available at <http://www.flyash.info>)
- Su N., Hsu K.C. and Chai H.W., A simple mix design method for self-compacting concrete, *Cement and Concrete Research*, Vol. 31, 2001, pp 1799-1807
- Song P.S. and Hwang S., Mechanical properties of high-strength steel fiber-reinforced concrete, *Construction and Building Materials*, Vol. 18, 2004, pp 669-673
- Ye G., Liu X., De Schutter G., Poppe A.-M. and Taerwe L., Influence of limestone powder used as filler in SCC on hydration and microstructure of cement pastes, *Cement and Concrete Composites*, Vol. 29, 2007, pp 94-102
- Αβορίτης Μ., Καραβοκυρός Λ., Κοντοβάς Ε. Βελτιστοποίηση σύνθεσης αυτοσυμπυκνούμενου σκυροδέματος. Διπλωματική Εργασία του Τμήματος Πολιτικών Μηχανικών Α.Π.Θ., 2012.
- ΦΕΚ 551, Τεύχος Β, Εθνικές Τεχνικές Προδιαγραφές, «Ελληνικές Ιπτάμενες Τέφρες» Αθήνα 18/4/2007.

Συμπεριφορά σκυροδεμάτων με διαφορετικούς τύπους τσιμέντων σε θαλάσσιο περιβάλλον

Ι. Παπαγιάννη, Μ. Παπαχριστοφόρου, Σπ. Αποστόλου, Εμ. Γωνιανάκης

Εργαστήριο Δομικών Υλικών, Τμήμα Πολιτικών Μηχανικών, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης

Λέξεις κλειδιά: ανθεκτικότητα σκυροδέματος, θαλάσσιο σκυρόδεμα, αδρανή σκωρίας χαλυβουργίας, ασβεστολιθικά αδρανή, CEM II 32,5 N, σκωριοτσιμέντο, τεφροτσιμέντο, μεταλλικές ίνες

ΠΕΡΙΛΗΨΗ: Η παρούσα εργασία στοχεύει στο σχεδιασμό σκυροδέματος υψηλής ανθεκτικότητας σε θαλάσσιο περιβάλλον. Ερευνάται πειραματικά η συμπεριφορά δεκαπέντε διαφορετικών συνθέσεων σκυροδέματος. Γίνεται χρήση τριών διαφορετικών τύπων συνδετικής κονίας, κοινού τσιμέντου CEM II 32,5 N, τεφροτσιμέντου περιεκτικότητας 43,6% ιπτάμενης τέφρας σε αντικατάσταση τσιμέντου Portland clinker και σκωριοτσιμέντου σκωρίας υψικαμίνου. Όσον αφορά τα αδρανή, χρησιμοποιήθηκαν αφενός ασβεστολιθικά αδρανή λατομείου και αφετέρου αδρανή σκωρίας χαλυβουργίας. Επίσης μελετήθηκε η συμπεριφορά των συνθέσεων χωρίς και με τη χρήση μεταλλικών ιών χάλυβα 30mm, περιεκτικότητας 1% κατ' όγκο του μείγματος. Οι μετρήσεις των ιδιοτήτων και της συμπεριφοράς βασίστηκαν σε πρότυπες δοκιμές, σύμφωνα με τις οποίες οι συνθέσεις που περιείχαν σκωριοτσιμέντο (σκωρίας υψικαμίνου) και ασβεστολιθικά αδρανή, απεδείχθη ότι παρουσίασαν συνολικά καλύτερη συμπεριφορά, έναντι θαλάσσιου περιβάλλοντος για εφαρμογή στο πεδίο των λιμενικών και ενάλιων-υπεράκτιων κατασκευών. Ωστόσο, θα πρέπει να διερευνηθεί περισσότερο η σχέση των συνδετικών κονιών με την παρουσία χλωριόντων και των άλλων διαβρωτικών παραγόντων του θαλάσσιου νερού.

Behavior of concretes with different type of binders in marine environment

I. Papayianni, M. Papachristoforou, S. Apostolou, E. Gonianakis

Laboratory of Building Materials, Department of Civil Engineering, Aristotle University of Thessaloniki

Keywords: durability of concrete, marine concrete, EAF-aggregates, limestone aggregates, CEM II 32,5 N, slag cement-blast furnace slag GGBS, fly ash cement, steel fibers

ABSTRACT: This paper deals with the design of concrete resistant to the marine environment. In terms of resistance, an optimum combination is investigated experimentally, amongst fifteen different compositions. Three different cement types were used, namely CEM II 32,5 N, tefrocement of 43.6% fly substitution of Portland clicker and finally, blast furnace slag cement. Regarding aggregates, quarry limestone aggregates and Electric Arc Furnace aggregates were used. Following the foretold, it was considered necessary to test the

behavior of specimens with and without steel fiber reinforcement. The steel fibers that were used in 1% by volume were 30mm bent. Experimental results based on pilot tests, whereby compositions containing slag (blast furnace slag), and limestone aggregates, proved to have better overall performance against marine environment for application in the field of port and offshore marine-constructions. However, the influence of binders and aggregates on resistant to marine environment should be furthermore investigated.

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Κατά το τρίτο τέταρτο του 20^{ου} αιώνα, κτίστηκαν 21 πλατφόρμες παραγωγής πετρελαίου και φυσικού αερίου στη βόρεια θάλασσα από βαρέου τύπου στοιχεία οπλισμένου και προεντεταμένου σκυροδέματος. Όπως υποστηρίζει ο Olsen et al(Olsen, 2014), οι πλωτές κατασκευές από σκυρόδεμα έχουν το πλεονέκτημα του ότι σχεδιάζονται όπως αυτές της ξηράς και ενώ μπορούν να περιέχουν υψηλή ποσότητα οπλισμού και σε λεπτές διατομές, καταφέρνουν να επιπλέουν. Επίσης, πολλά έργα ιδιαίτερων απαιτήσεων, όπως γέφυρες με πολύ μεγάλα ανοίγματα δοκών, υποθαλάσσιες σήραγγες όπως αυτή της Μάγχης, αντιπλημμυρικά έργα και φράγματα των Κάτω Χωρών, ακόμα και τεχνητά νησιά από σκυρόδεμα αλλάζουν την αντίληψή μας για το σχεδιασμό και μας κάνουν να κοιτάμε το μέλλον για την επέκταση του ανθρώπου στη θάλασσα από μια διαφορετική οπτική γωνία. (Mehta)Άλλωστε το σκυρόδεμα σήμερα, είναι πολύ διαφορετικό από το σκυρόδεμα που χρησιμοποιήθηκε για την ανέγερση των πρώτων εξεδρών παραγωγής αργού πετρελαίου και φυσικού αερίου στη βόρεια θάλασσα (Olsen, 2014).

Η επικράτηση του σκυροδέματος ωστόσο, κάθε άλλο από τυχαία μπορεί να χαρακτηριστεί. Αφενός, το μειωμένο κόστος σε σχέση με τα υπόλοιπα δομικά υλικά, του δίνει ένα συγκριτικό πλεονέκτημα, διότι όταν αναφερόμαστε σε τέτοιου τύπου κατασκευές το μέγεθος και η οικονομία είναι έννοιες άρρηκτα συνδεδεμένες και αφετέρου, η μοναδική ικανότητα του σκυροδέματος να εμπλέκει στη σύνθεσή του καινοτόμα υλικά και μεθόδους εφαρμογής, το καθιστά ένα εν δυνάμει φιλικό προς το περιβάλλον υλικό, τόσο στον περιορισμό των εκπομπών CO₂, όσο και με την εκμετάλλευση τέτοιων βιομηχανικών παραπροϊόντων, που υπό άλλες συνθήκες θα συνέβαλλαν στη ρύπανση του πλανήτη.(Papayianni, 1999), (Papayianni and Anastasiou, 2010), (Feuerborn, 2009), (Anastasiou, Georgiadis and Stefanidou), (Anastasiou and Papayianni, 2006), (Kuhn, 2009), (Bayramov, Tasderim and Tasderim, 2004). Έχει αποδειχθεί από πλήθος επιστημονικών εργασιών, άρθρων και συνεδρίων καθώς και στην πράξη, ότι το αμιγές τσιμέντο Portland παρουσιάζει μειονεκτήματα για κατασκευές μαζικού χαρακτήρα. Σύμφωνα με κάποιες δε, μερική αντικατάστασή του με ιπτάμενες τέφρες πυριτικές ή υψηλής περιεκτικότητας σε άσβεστο, σκωρία υψικαμίνου ή σκωρία κάδου, προσδίδουν εργασιμότητα, ενώ δεν αποτρέπουν την υδραυλικότητα της κονίας, προσφέροντας την ίδια στιγμή αυξημένη ποζολανική δράση (Papayianni, 1987). Σε μία προσπάθεια δε, το σκυρόδεμα να καταστεί ακόμη φιλικότερο από περιβαλλοντικής άποψης και οικονομικότερο ως προς τη χρήση των φυσικών υλικών αποθεμάτων⁽¹⁶⁾, τελευταία επιζητείται η αντικατάσταση ασβεστολιθικών, με αδρανή σκωρίας χαλβουργίας (EAF aggregates) (Papayianni and Anastasiou, 2011), (Anastasiou, Georgiadis and Stefanidou), (Malhorta and Mehta, 2002), (Akinmusuru, 1991), (Kuhn, 2009), με αντικείμενο την ενσωμάτωση ιδιαίτερων χαρακτηριστικών, όπως η αυξημένη ανθεκτικότητα(Manso et al, 2006), αντοχή σε θλίψη, εφελκυσμό και επιφανειακή απότριψη⁽⁴⁵⁾. Έτσι, συνδυάζοντας μικτά συστήματα κονιών και εναλλακτικά αδρανή καθώς και με τη προσθήκη ινών στοχεύεται η επίτευξη βελτιωμένων συνθέσεων σκυροδέματος που ανταποκρίνονται καλύτερα στις απαιτήσεις των έργων και ιδιαίτερα κατασκευών που λειτουργούν σε θαλάσσιο περιβάλλον.

2. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ

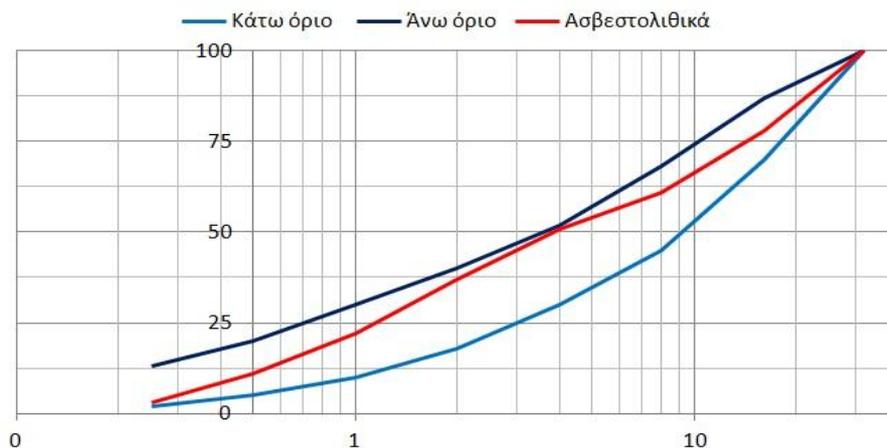
2.1 Παραγωγή αναμειγμάτων σκυροδέματος

Στόχος του σχεδιασμού, είναι η επίτευξη ενός ανθεκτικού σκυροδέματος, χαμηλού κόστους και υψηλού περιβαλλοντικού προφίλ. Για το σκοπό αυτό επιλέχθηκε να συγκριθούν σκυροδέματα με τεφροτσιμέντο με περιεκτικότητα 43,6% ελληνικής ιπτάμενης τέφρας σε αντικατάσταση clinker Portland, με σκωριοτσιμέντο και με το συμβατικό τσιμέντο CEM II 32,5N. Για να καταστεί δυνατή η επίτευξη χαμηλού λόγου N/T ($N/T=0,50$ για όλες τις συνθέσεις), έγινε χρήση υπερρυστοποιητή πολυκαρβοξυλικής βάσης, ενώ δεν κρίθηκε σκόπιμη η χρήση αερακτικών ή άλλων προσμίκτων σε αυτή την ερευνητική δουλειά. Τα αδρανή σκωρίας ηλεκτρικού τόξου προήλθαν από την εταιρεία ΑΕΙΦΟΡΟΣ Α.Ε και η καταλληλότητα τους ως αδρανή σκυροδέματος είχε ήδη ελεγχθεί από το Εργαστήριο Δομικών Υλικών του Α.Π.Θ. σε παλαιότερες ερευνητικές εργασίες.

Συνολικά παρήχθησαν δεκαπέντε διαφορετικές συνθέσεις. Η σύνθεση των μειγμάτων φαίνεται στον πίνακα 1. Οι ιδιότητες που ελέγχθηκαν βάσει σχετικών κανονιστικών πλαισίων αφορούν:

1. Αντοχή σε μονοαξονική θλίψη
2. Έλεγχος στατικού μέτρου ελαστικότητας
3. Αντοχή σε διάρρηξη-Προσδιορισμός εφελκυστικής αντοχής (ASTM C 496)
4. Αντοχή σε κάμψη
5. Έλεγχος μικροδομής σκυροδέματος- Στερεοσκοπική απεικόνιση
6. Μέτρηση παραμορφώσεων συστολής ξήρανσης.
7. Αντοχή σε ψύξη απόψυξη-Κύκλοι παγετού σε θαλασσινό νερό
8. Διείσδυση χλωριόντων (AASHTO C 1202-97)

Για τη σύνθεση των μειγμάτων έγινε κοκκομετρική ανάλυση όλων των διαθέσιμων κλασμάτων αδρανών και στη συνέχεια υπολογισμός των ποσοτήτων του κάθε κλάσματος που χρησιμοποιήθηκαν στις επιμέρους συνθέσεις. Στο παρακάτω διάγραμμα παρουσιάζεται η καμπύλη των αδρανών η οποία εντάσσεται στην υποζώνη Δ.



Εικόνα 1. Κοκκομετρικές καμπύλες αδρανών που χρησιμοποιήθηκαν

Αναλόγως τη σύνθεση χρησιμοποιήθηκαν τρεις διαφορετικές ποσότητες κονιάς 270kg/m^3 , 280kg/m^3 και 300kg/m^3 . Όσον αφορά τα λεπτόκοκκα αδρανή 0 - 4mm χρησιμοποιήθηκε αποκλειστικά ασβεστολιθική άμμος. Οι ποσότητες των επί μέρους υλικών παρουσιάζονται στον πίνακα 1. Η εργασιμότητα των μειγμάτων κυμαίνονταν από S_1 μέχρι S_2 και ρυθμίζονταν με τη προσθήκη δόσης ρευστοποιητή. Ένας ικανός αριθμός δοκιμών διαφόρων διαστάσεων για τις ανάγκες των ελέγχων παρασκευάστηκαν και συντηρήθηκαν σε θάλαμο 20°C και υγρασίας 95%, μέχρι την δοκιμασία τους.

Πίνακας 1. Σύνθεση σκυροδεμάτων

	Είδος κονιάς			Ασβεστολιθικά αδρανή				Σκωριοαδρανή		H ₂ O	N/T	Υγρασία	SP	Τνες
	CEM II 32,5N	Τεφρο- τσιμέντο	Σκωριο- τσιμέντο	16-31,5 kg/m ³	8-16 kg/m ³	4-8 kg/m ³	0-4 kg/m ³	12-16 kg/m ³	5-12 kg/m ³	lt/m ³		%	lt/m ³	kg/m ³
Σ ₁	270	-	-	503.8	282.1	221.7	1030.6	-	-	111.9	0.5	3	5.03	-
Σ ₂	300	-	-	486.8	272.6	214.2	995.9	-	-	127.7	0.5	3	8.03	-
Σ ₃	300	-	-	486.8	272.6	214.2	1036.5	-	-	86.83	0.5	7	4.63	-
Σ ₄	-	270	-	503.8	282.1	221.7	1050.7	-	-	90.7	0.5	5	3.85	-
Σ ₅	-	300	-	486.8	272.6	214.2	1016.7	-	-	108	0.5	5	3.37	-
Σ ₆	-	-	270	503.8	282.1	221.7	1060.8	-	-	79.83	0.5	6	6.57	-
Σ ₇	-	-	300	486.8	272.6	214.2	1026.5	-	-	97.5	0.5	6	4.13	-
Σ ₈	280	-	-	-	-	-	1040.4	613.3	598	111.2	0.5	5	5.6	-
Σ ₉	300	-	-	-	-	-	1016	599.4	584.4	121.6	0.5	5	6	-
Σ ₁₀	-	280	-	-	-	-	1040.4	613.3	598	111.2	0.5	-	5.6	-
Σ ₁₁	-	300	-	486.8	272.6	214.2	1016.7	-	-	108	0.5	-	6	78.62
Σ ₁₂	-	300	-	-	-	-	1035.8	599.4	584.4	100.6	0.5	-	6	-
Σ ₁₃	-	300	-	-	-	-	1035.8	599.4	584.4	100.6	0.5	-	6	78.62
Σ ₁₄	-	-	300	486.8	272.6	214.2	1016.7	-	-	108	0.5	-	6	78.62
Σ ₁₅	-	-	300	486.8	272.6	214.2	1016.7	-	-	108	0.5	-	6	78.62

2.2 Έλεγχος μηχανικών χαρακτηριστικών

Στον παρακάτω συγκεντρωτικό πίνακα, παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των δοκιμών σε θλίψη, κάμψη και διάρρηξη, καθώς και το μέτρο ελαστικότητας και η πυκνότητα, που προέκυψαν από την πειραματική διαδικασία, για τις επί μέρους συνθέσεις.

Πίνακας 2. Μηχανικά και ελαστικά χαρακτηριστικά των μειγμάτων σκυροδέματος

	Πυκνότητα (gr/cm ³) 28-d	E (GPa) 28-d	ANTOXEΣ (MPa) 28-d		
			Θλιπτική	Εφελκυσμός από διάρρηξη	Εφελκυσμός από κάμψη
Σ ₁	2.42	45.32	35.28	2.75	6.86
Σ ₂	2.37	45.06	30.04	3.45	6.96
Σ ₃	2.45	53.59	37.91	3.30	7.49
Σ ₄	2.42	46.23	35.29	2.51	7.13
Σ ₅	2.39	50.10	33.19	3.40	6.49
Σ ₆	2.44	42.35	35.50	2.90	1.20*
Σ ₇	2.42	52.74	39.11	2.83	7.20
Σ ₈	2.65	49.57	47.67	4.02	8.38
Σ ₉	2.59	38.00	46.26	4.25	8.78
Σ ₁₀	2.63	42.16	40.21	4.01	4.90
Σ ₁₁	2.45	50.22	40.83	3.71	6.17
Σ ₁₂	2.59	38.20	37.81	3.62	7.80
Σ ₁₃	2.67	52.09	43.05	3.78	7.17
Σ ₁₄	2.46	30.44	36.58	3.16	6.06
Σ ₁₅	2.45	33.51	36.69	3.31	6.71

*Το αποτέλεσμα οφείλεται καθαρά στην κακή κατάσταση του δοκιμίου.

Από τα παραπάνω αποτελέσματα, παρατηρήθηκε ότι οι συνθέσεις με σκωριοαδρανή παρουσιάζουν, όπως αναμενόταν μεγαλύτερη πυκνότητα από τις συνθέσεις που περιείχαν ασβεστολιθικά. Η αντοχή σε μονοαξονική θλίψη παίρνει τις μεγαλύτερες τιμές στις συνθέσεις όπου είχαμε ταυτόχρονη χρήση κοινού τσιμέντου CEM II 32.5N, σε συνδυασμό με σκωριοαδρανή (20% αύξηση στην σύνθεση Σ8 σε σχέση με την Σ3 την αντίστοιχη δηλαδή σύνθεση με ασβεστολιθικά αδρανή). Στο σημείο αυτό θα πρέπει να αναφερθεί ότι για να υπάρξει πληρέστερη εικόνα των θλιπτικών αντοχών, οι συνθέσεις με τεφροτσιμέντο και σκωριοτσιμέντο χρήζουν επανελέγχου σε μεγαλύτερες των 28 ημερών ηλικίες, λόγω βραδύτερης ενυδάτωσης των κονιών αυτών άρα και βραδύτερης ανάπτυξης τελικών αντοχών. Η προσθήκη ινών ή ο τύπος της κονιάς δεν φαίνεται να επηρεάζουν σημαντικά τις τιμές της θλιπτικής αντοχής σε ηλικία μέχρι 28 ημερών που ελέγχθηκαν.

Κατ' αναλογία της θλιπτικής αντοχής, η αντοχή σε διάρρηξη, που εκφράζει την εφελκυστική αντοχή του σκυροδέματος, δίνει τη μέγιστη τιμή στην Σ8 επίσης. Η προσθήκη ινών δεν δείχνει να επηρεάζει τις τιμές της αντοχής διάρρηξης. Στο ίδιο ακριβώς πλαίσιο κινούνται και οι τιμές της αντοχής σε κάμψη, υποδηλώνοντας ότι όσον αφορά την αστοχία του σκυροδέματος, εξέχουσα σημασία παρουσιάζουν οι παραπάνω παράγοντες και όχι η παρουσία μεταλλικών ινών η οποία συντελεί αποφασιστικά στην απορρόφηση ενέργειας κατά τη θραύση.

Συγκρίνοντας τα αποτελέσματα βάσει του λόγου αντοχής σε κάμψη ως προς θλίψη, φαίνεται ότι η χρήση των βιομηχανικών παραπροϊόντων, παίζει σημαντικό ρόλο καθώς η

ταυτόχρονη χρήση τεφροσιμένου ιπτάμενης τέφρας με σκωριοαδρανή, διαμορφώνει την τιμή της αντοχής σε κάμψης στο 20,6% της αντοχής σε θλίψη.

Όσον αφορά το στατικό μέτρο ελαστικότητας παρατηρήθηκε ότι όλες οι συνθέσεις ξεπερνούν το 30GPa, γεγονός που κρίνεται ικανοποιητικό.

2.3 Στερεοσκοπική απεικόνιση μικροδομής

Προκειμένου να τεκμηριωθεί μια πληρέστερη εικόνα για τα υπό δοκιμασία υλικά, τα χαρακτηριστικά της μικροδομής καθεμιάς εκ των συνθέσεων με στερεοσκόπιο. Σημειώνεται ότι τα δείγματα που μελετήθηκαν προήλθαν από τη δοκιμή αντοχή σε διάρρηξη. Συνεπακόλουθα, οι ρωγμές που παρατηρήθηκαν στις επαφές ινών τσιμεντόπαστας, προέρχονται από την ενεργοποίηση των ινών έναντι της καταπόνησης. Στις συνθέσεις που περιείχαν αδρανή σκωρίας χαλυβουργίας διαπιστώθηκαν θραύσεις αδρανών, γεγονός προτιμητέο, ενώ στις συνθέσεις των ασβεστολιθικών παρατηρήθηκαν εκτός από θραύσεις και αποκολλήσεις στις εικόνες 2,3 και 4.



Εικόνες 2,3,4 Χαρακτηριστικά μικροδομής

2.4 Απορρόφηση ενέργειας με δοκιμή δυσθραυστότητας

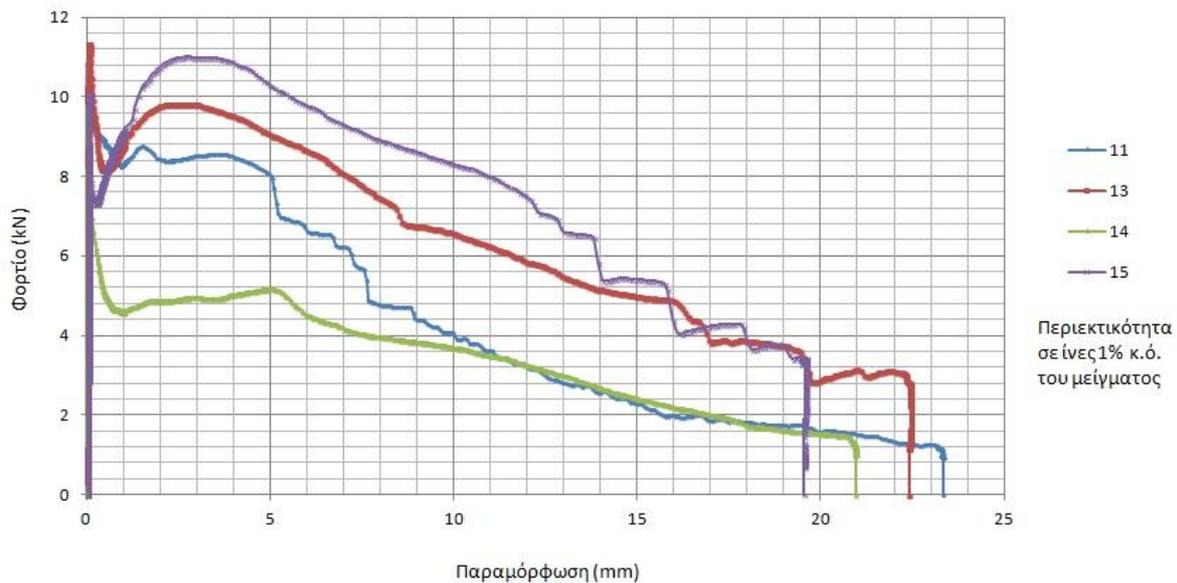
Η συμπεριφορά των δοκιμίων με τη χρήση μεταλλικών ινών παρουσιάζει ως γνωστόν υψηλά ποσοστά απορρόφησης ενέργειας -δυσθραυστότητα- μετά την πρώτη αστοχία. Η δυσθραυστότητα των ινοπλισμένων συνθέσεων “11”, “13”, “14”, “15” προσδιορίστηκε με βάση τέσσερις διαφορετικούς κανονισμούς:

- ASTM C 1018
- EN 14651:2005
- JSCE SF-4
- JCI-S-001-2003

Για να εξασφαλιστεί η θέση της διατομής θραύσης στο μέσο του δοκιμίου, διανοίχθηκε αυλάκι με μεταλλικό τροχό. Στη παρακάτω εικόνα 5 παρουσιάζονται τα διαγράμματα φορτίου παραμόρφωσης των τεσσάρων συνθέσεων:

Σύμφωνα με τον κανονισμό ASTM C 1018, οι τιμές του I_5 , του δείκτη που εκφράζει τη δυσθραυστότητα για μικρές παραμορφώσεις, παρουσιάζει παρόμοιες τιμές. Όσον αφορά τις μεγαλύτερες παραμορφώσεις η μοναδική σύνθεση που παρουσιάζει αποκλίνουσα συμπεριφορά σε σχέση με τις υπόλοιπες -“11”, “13”, “15”- είναι η σύνθεση “14”. Σύμφωνα με τον κανονισμό JCI-S-001 υποδεικνύεται ότι οι συνθέσεις “13” και “15” απορροφούν περισσότερη ενέργεια θραύσης. Ωστόσο, στη διατομή θραύσης της σύνθεσης “14” παρατηρήθηκε κακή κατανομή των ινών με μικρότερο αριθμό παρουσίας τους, σε σχέση με τις υπόλοιπες, στο σώμα της διατομής. Το γεγονός αυτό φαίνεται να επηρεάζει σημαντικά την αντοχή σε κάμψη και την δυσθραυστότητα του δοκιμίου. Η χρήση τεφροτσιμέντου παρουσιάζει αρκετά υψηλότερα επίπεδα απορρόφησης ενέργειας (συνθέσεις “13”, “15”) σε σχέση με το κοινό τσιμέντο CEM 32,5 N. Σημειώνεται ότι και οι δύο συνθέσεις περιέχουν το ίδιο ποσοστό κονιάς (300kg/m^3). Όσον αφορά τα σκωριοαδρανή (σύνθεση “13”),

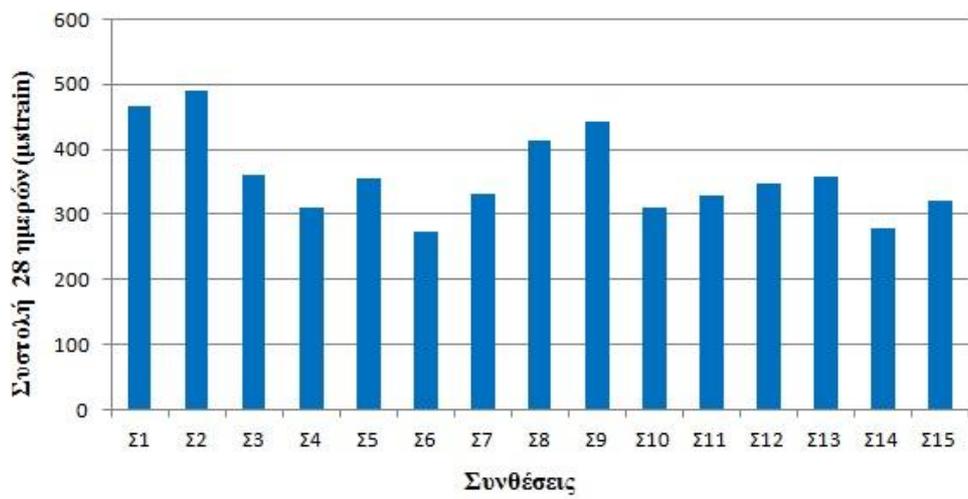
φαίνεται ότι η καμπύλη υπόκειται αυτής των ασβεστολιθικών αδρανών (σύνθεση “15”) με μεγαλύτερη όμως, τελική παραμόρφωση.



Εικόνα 5. Διαγράμματα φόρτισης - παραμόρφωσης των συνθέσεων Σ11, Σ12, Σ13 και Σ15

2.5 Συστολή ξήρανσης

Η συστολή ξήρανσης του σκυροδέματος είναι το φαινόμενο κατά το οποίο οφείλεται στην απώλεια του φυσικά προσροφημένου νερού από τις ενυδατωμένες ασβεστοπυριτικές ενώσεις, κυρίως λόγω της έκθεσης του σκυροδέματος σε σχετικά χαμηλή υγρασία (<60%). Υπό δοκιμή τέθηκαν πρισματικά δοκίμια διαστάσεων 10 x 10 x 40 cm για όλες τις συνθέσεις. τα οποία μετρώταν συστηματικά η μεταβολή του μήκους του εκάστωτε δοκιμίου, κατά τη μεγαλύτερη διάσταση. Οι συνθήκες των δοκιμίων ήταν 20°C και υγρασία 50%. Ο κυριότερος παράγοντας για τη συστολή ξήρανσης φαίνεται να είναι η παρουσία ή μη μεταλλικών ινών και όχι η χρήση βιομηχανικών παραπροϊόντων. Στην παρακάτω εικόνα 6 διάγραμμα παρουσιάζονται οι καμπύλες ξήρανσης όλων των συνθέσεων.



Εικόνα 6. Μετρήσεις συστολής ξήρανσης 28 ημερών των συνθέσεων σκυροδέματος

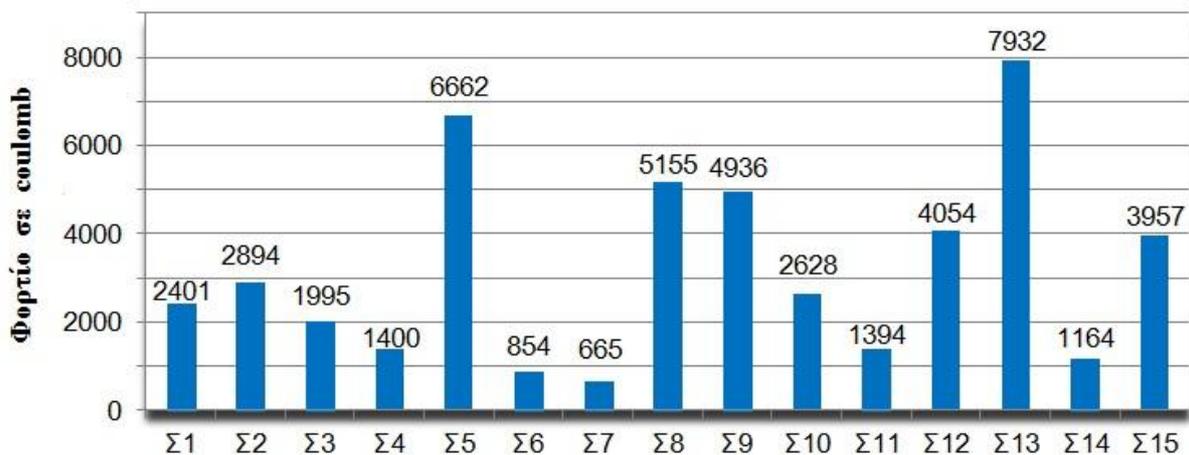
2.6 Μέτρηση διείσδυσης χλωριόντων

Στα πλαίσια της διερεύνησης ως προς την ανθεκτικότητα του σκυροδέματος σε θαλάσσιο περιβάλλον, κρίθηκε αναγκαίο να διαπιστωθεί η ευαισθησία των επί μέρους συνθέσεων έναντι της χημικής προσβολής από τα χλωριόντα του θαλασσινού νερού. Για τον προσδιορισμό της αντίστασης στη διείσδυση ακολουθήθηκε η μέθοδος που περιγράφεται αναλυτικά στο πρότυπο AASHTO C 1202-97. Η δοκιμή βασίζεται στη διέλευση ηλεκτρικού φορτίου σε coulomb μέσα από τη μάζα κυλινδρικών δοκιμίων διαμέτρου 10cm πάχους 5cm. Οι στάθμες προσβολής περιγράφονται στον παρακάτω πίνακα 3:

Πίνακας 3. Στάθμες διείσδυσης χλωριόντων κατά AASHTO C 1202-97

Διερχόμενο Φορτίο (Coulombs)	Διείσδυση Χλωριόντων
>4000	Υψηλή
2000-4000	Μέτρια
1000-2000	Χαμηλή
100-1000	Πολύ χαμηλή
<100	Αμελητέα

Τα αποτελέσματα που προέκυψαν έδειξαν ότι οι συνθέσεις που περιείχαν σκωριοσιμμένο και ασβεστολιθικά αδρανή είχαν αποδεδειγμένα από πολύ χαμηλή έως χαμηλή προσβολή (συνθέσεις “6”, “7”, “14”). Ειδικά οι άοπλες συνθέσεις “6”, “7”, παρουσίασαν την πλέον καλή συμπεριφορά. Για τις υπόλοιπες συνθέσεις, το είδος της κονιάς, το είδος των αδρανών και η ύπαρξη ή μη ινοπλισμού, συμμετέχουν συνδυαστικά στην τους τελική απόκριση. Στις συνθέσεις Σ₄, Σ₁₀ και Σ₁₁ με τεφροσιμμένο η συμπεριφορά στη διείσδυση χλωριόντων είναι πολύ καλή σε σύγκριση με τα control μείγματα Σ₁, Σ₂ και Σ₃. Ο συνδυασμός μείγματος τεφροσιμμένου (300kg/m³) με σκωριοαδρανή και ίνες (“13”) έδειξε την πλέον ακατάλληλη συμπεριφορά. Σύμφωνα με τα παραπάνω, στοιχειοθετείται ανάγκη για περαιτέρω έρευνα. Στην παρακάτω εικόνα 7 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα σύμφωνα με τον παραπάνω πίνακα 3.

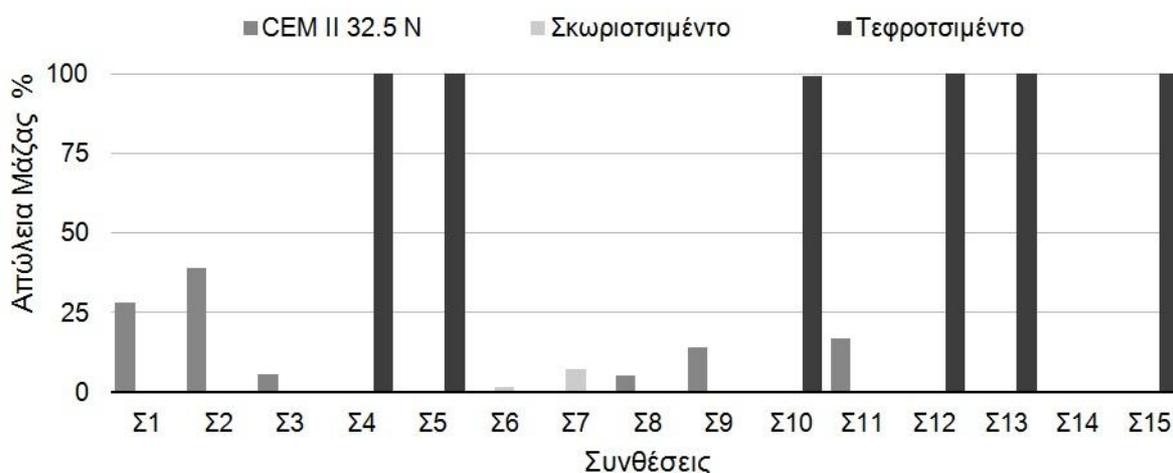


Εικόνα 7. Μέτρηση διείσδυσης χλωριόντων

2.7 Αντοχή σε ψύξη - απόψυξη

Είναι γνωστό ότι οι κατασκευές σε θαλάσσιο περιβάλλον, εκτίθενται σε τρεις ζώνες: την υποθαλάσσια (ύφαλη) ζώνη, την παλιρροϊκή (ίσαλη) ζώνη και τη ζώνη ατμόσφαιρας (έξαλη). Τα τμήματα τα οποία παραμένουν βυθισμένα, ουσιαστικά δεν υποβάλλονται σε κύκλους παγετού. Το ίδιο μπορούμε να ισχυριστούμε και για την περιοχή που βρίσκεται πάνω από την παλιρροϊκή ζώνη, δηλαδή εκεί όπου επηρεάζεται αποκλειστικά από τις συνθήκες του ατμοσφαιρικού αέρα. Η μέγιστη καταπόνηση (κατά Mehta), συμβαίνει στο ύψος της ίσαλης

ζώνης όπου παρατηρείται συνεχής ύγρανση-ξήρανση, καθώς και επαναλαμβανόμενοι κύκλοι ψύξης-απόψυξης. Για την καλύτερη προσομοίωση της παραπάνω πραγματικής κατάστασης, τα δοκίμια υποβλήθηκαν στη δοκιμή ψύξης – απόψυξης ημιβυθισμένα μέσα σε θαλασσινό νερό από το λιμένα Θεσσαλονίκης. Μετά από 40 κύκλους ψύξης – απόψυξης έγινε έλεγχος απώλειας μάζας. Τα αποτελέσματα της πειραματικής διαδικασίας έδειξαν ότι η ανθεκτικότητα έναντι παγετού μέσα σε θαλασσινό νερό εξαρτάται από το είδος της κονιάς. Αυτό θεμελιώνεται από το γεγονός ότι τα δοκίμια ίδιου συνδετικού υλικού παρουσίασαν ταύτη συμπεριφορά. Οι συνθέσεις που περιείχαν κοινό τσιμέντο CEM II 32.5N παρουσίασαν απώλειες υλικού, ειδικά στην περιοχή της παλιρροϊκής ζώνης. Οι συνθέσεις με τεφροτσιμέντο παρουσίασαν δραματική αποδιοργάνωση κατά τη διάρκεια της δοκιμής και ολοσχερή καταστροφή μετά την ξήρανσή τους σε φούρνο στους 110°C για 24 ώρες. Αξιοσημείωτη αντοχή ενάντια στο φαινόμενο, παρουσιάζοντας περιορισμένη επιφανειακή απότριψη παρατηρήθηκε για τις συνθέσεις σκωριοσιμέντου (σκωρίας υψικαμίνου). Η απώλεια μάζας μετά από 40 κύκλους ψύξης – απόψυξης φαίνεται αναλυτικά στην παρακάτω εικόνα 8 και συγκεντρωτικά δίνεται στον πίνακα 4.



Εικόνα 8. Απώλεια μάζας μετά από 40 κύκλους ψύξης – απόψυξης

Η δοκιμασία σε συνεχόμενους κύκλους ψύξης – απόψυξης είναι μία πολύ εντατική επιπόνηση που απέχει από τη φυσική κατάσταση ιδιαίτερα στη Νότια Ευρώπη, αλλά μας επιτρέπει να συγκρίνουμε τα σκυροδέματα και την επιρροή των συστατικών τους. Στην ανθεκτικότητα είναι γνωστό ότι μόνο με τη προσθήκη αερακτικών μπορεί κανείς να θωρακίσει το σκυρόδεμα σε παγοπληξία. Αλλά είναι φανερό ότι το λεπτοαλεσμένο τεφροτσιμέντο είναι περισσότερο ευπρόσβλητο και η συμπεριφορά αυτή πρέπει να διερευνηθεί περαιτέρω.

Πίνακας 4. Απώλεια μάζας σκυροδεμάτων μετά την έκθεσή τους σε 40 κύκλους ψύξης – απόψυξης σε θαλασσινό νερό.

Μάζα Ξηρή	Μάζα Ξηρή	Απώλεια	Απώλεια	Σύντομος
-----------	-----------	---------	---------	----------

	προ δοκιμής (kg)	μετά δοκιμής (kg)	Μάζας (kg)	Μάζας (%)	Χαρακτηρισμός
Σ ₁	2.343	1.690	0.653	27.87	Μερική αποδιοργάνωση ισάλου
Σ ₂	2.288	1.394	0.894	39.07	Σοβαρή αποδιοργάνωση ισάλου
Σ ₃	2.379	2.246	0.133	5.59	Μερική αποδιοργάνωση ισάλου
Σ ₄	2.330	0	2.330	100.00	Πλήρης αποδιοργάνωση -Θρυμματισμός
Σ ₅	2.320	0	2.320	100.00	Πλήρης αποδιοργάνωση -Θρυμματισμός
Σ ₆	2.250	2.212	0.038	1.69	Πολύ καλή συμπεριφορά. Επιφανειακές αποφλοιώσεις
Σ ₇	2.353	2.184	0.169	7.18	Καλή συμπεριφορά. Επιφανειακές αποφλοιώσεις ισομετρικά
Σ ₈	2.566	2.438	0.128	4.99	Καλή ίσαλος. Αποφλοιώσεις υφάλου.
Σ ₉	2.592	2.230	0.362	13.97	Σοβαρή αποδιοργάνωση ισάλου
Σ ₁₀	2.553	0	2.533	99.22	Πλήρης αποδιοργάνωση -Θρυμματισμός
Σ ₁₁	2.381	1.979	0.402	16.88	Αποδιοργάνωση μιας έδρας κάτω από την ίσαλο γραμμή
Σ ₁₂	2.484	0	2.484	100.00	Πλήρης αποδιοργάνωση -Θρυμματισμός
Σ ₁₃	2.581	0	2.581	100.00	Πλήρης αποδιοργάνωση -Θρυμματισμός
Σ ₁₄	2.382	2.380	0.002	0.08	Άριστη συμπεριφορά
Σ ₁₅	2.353	0	2.353	100.00	Πλήρης αποδιοργάνωση -Θρυμματισμός

3. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Από την σύγκριση των συνθέσεων ανάλογα με την περιεχόμενη ποσότητα σε τσιμέντο αλλά και από τον τύπο του τσιμέντου προκύπτει ότι στην αντοχή των 28ημερών το τεφροτσιμέντο και το σκωριοτσιμέντο αναπτύσσουν του αυτού επιπέδου ή ελαφρώς χαμηλότερες (0-15%) αντοχές από αυτές του κοινού τσιμέντου CEM II 32,5 N.

Οι υψηλότερες τιμές στα μηχανικά χαρακτηριστικά εμφανίζονται όπως αναμενόταν εκεί που η παρουσία κονιάς είναι μεγαλύτερη 280kg/m³ ή 300kg/m³

Η θλιπτική αντοχή σαφώς επηρεάζεται από τη χρήση σκωριοαδρανών των οποίων τα μείγματα παρουσιάζουν έως και το εντυπωσιακό ποσοστό του 30% υψηλότερης τιμής στις 28 ημέρες.

Όσον αφορά την δυσθραυστότητα των συνθέσεων, η προσθήκη μεταλλικών ινών και ιδιαίτερα με ποσοστό 1% κατ' όγκο στο μείγμα, την συντελεί δραστικά στην αύξησή της, όπως και αναμενόταν. Η Σ₁₃ και Σ₁₅, συνθέσεις με τεφροτσιμέντο εμφάνισαν την μεγαλύτερη δυσθραυστότητα. Ο παράγοντας των αδρανών στη συγκεκριμένη δοκιμή δεν εμφάνισε κάποια συμμετοχή στο αποτέλεσμα. Πρέπει να σημειωθεί ότι συγκεκριμένα για την Σ₁₄ (ινοπλισμένη σύνθεση σκωριοτσιμέντου) το ποσοστό των ινών ανά τετραγωνικό εκατοστό στην υπό διερεύνηση διατομή ήταν πολύ χαμηλότερο συγκριτικά με τα υπόλοιπα ινοπλισμένα μείγματα. Έτσι, δεν μπορεί να εξαχθεί ασφαλές συγκριτικό αποτέλεσμα. Όσον αφορά λοιπόν, το ινοπλισμένο σκυρόδεμα σκωριοτσιμέντου θα πρέπει να διεξαχθούν και άλλα πειράματα.

Για τη συστολή ξήρανσης, ενώ τα αποτελέσματα του πρώτου μήνα είναι σχετικά πρώιμα (κανονικά χρειάζεται παρέλευση 6 μηνών), φαίνεται ότι οι παραμορφώσεις κυμαίνονται από 400μstrain έως 600μstrain στις συνθέσεις χωρίς ίνες, ενώ στις ινοπλισμένες η παραμόρφωση γνωρίζει μείωση της τάξεως του 30% κατερχόμενη στα 300μstrain με 400μstrain. Να σημειωθεί ότι οι παραμορφώσεις κυμαίνονται εντός των ορίων για την ποσότητα των 270kg/m³ έως 300kg/m³ κονιάς, η οποία κυμαίνεται σε μικρά ποσοστά σχετικά με την ποσότητα που χρησιμοποιείται σε τέτοιου είδους κατασκευές.

Στη δοκιμασία ψύξης - απόψυξης σε θαλασινό νερό, το οποίο αποτελεί την εχθρική και το πιο επικίνδυνη περίπτωση έκθεσης κατασκευών στη θάλασσα, οι συνθέσεις με σκωριοσιμέντο παρουσίασαν την καλύτερη συμπεριφορά. Η απώλεια μάζας των συνθέσεων Σ₆, Σ₇, Σ₁₄ κυμάνθηκε από ελάχιστη ως μηδενική, ενώ αντίθετα οι συνθέσεις τεφροσιμέντου παρουσίασαν την χειρότερη, με ολική απώλεια μάζας. Οι συνθέσεις του κοινού τσιμέντου CEM II 32.5 N, υπέστησαν σοβαρές απώλειες μάζας, αλλά με σχετικά καλύτερα αποτελέσματα από αυτές του τεφροσιμέντου. Θα πρέπει όμως να αναφερθεί ότι ειδικά για το τεφροσιμέντο απαιτείται περαιτέρω έρευνα, διότι λόγω χαμηλής ταχύτητας ενυδάτωσης της κονιάς, στις 28 ημέρες δεν έχουν αναπτυχθεί πλήρως οι αντοχές των μειγμάτων.

Όσον αφορά την διείσδυση χλωριόντων, είναι ξεκάθαρο ότι οι συνθέσεις του σκωριοσιμέντου υπέστησαν χαμηλή ή πολύ χαμηλή προσβολή παρουσιάζοντας την μεγαλύτερη αντίσταση. Η συμπεριφορά των συνθέσεων που εμπεριείχαν κοινό τσιμέντο CEM II 32.5N και τεφροσιμέντο, κυμάνθηκε από υψηλή έως χαμηλή προσβολή μην υποδεικνύοντας κατ' αυτόν τον τρόπο σαφείς ενδείξεις διαφοροποίησης μεταξύ των διαθέσιμων παραμέτρων. Απαιτείται συνεπώς περαιτέρω έρευνα για να εντοπιστούν τα αίτια αυτής της συγκεκριμένης εικόνας των δύο αυτών κονιών ως προς την διείσδυση χλωριόντων.

Είναι προφανές από τη μέχρι τώρα έρευνα ότι οι συνθέσεις με σκωριοσιμέντο με θλιπτική αντοχή 36-39MPa ανταποκρίνονται καλύτερα στο σύνολο των απαιτήσεων ανθεκτικότητας έναντι θαλάσσιου περιβάλλοντος.

BIBΛΙΟΓΡΑΦΙΚΕΣ ΑΝΑΦΟΡΕΣ

Akinmusuru JO (1991) Potential beneficial uses of steel slag wastes for civil engineering purposes. Resources, Conservation and Recycling 5(2): 73-80

Anastasiou E., K. Georgiadis, M. Stefanidou - Utilization of fine recycled aggregates in concrete with fly ash and steel slag, Construction and Building Materials, Vol. 50, pp. 154-161

Anastasiou E, Papayianni I. Criteria for the use of steel slag aggregates in concrete. In: Konsta-Gdoutos MS, editor. Measuring monitoring and modeling concrete properties. Dordrecht, The Netherlands: Springer; 2006. P. 419-26

Anastasiou E.K, I. Papayianni, M. Papachristoforou Behavior of self compacting concrete containing ladle furnace slug and steel fiber reinforcement. Materials and design 2014 (59)454-460

Bayramov F, Tasderim C, Tasderim M. Optimization of steel fiber reinforced concretes by means of statistical response surface method. Cem Concr Compos 2004;26(6):665-75

Feuerborn H.-J, Coal Combustion Products and Reach, 2^ο Πανελλήνιο Συνέδριο ΕΒΙΠΑΡ 2009

ICDC 2012, Durability considerations of the use of blended cements with (high volumes of) fly ash and slug in concrete

Kuhn. M., Utilization of steelworks slugs, dust and sludges, 2^ο Πανελλήνιο Συνέδριο ΕΒΙΠΑΡ 2009

Mahmoud Nili, Amir Danesh – Influence of steel fibres on freeze-thaw resistance and strength properties of concrete, ICDC 2012

Malhotra VM, Mehta PK. High performance, high volume fly ash concrete: materials, mixtures proportioning, properties, construction practice and case histories. Ottawa (Canada): Marquardt printing; 2002

Manso J, Polanco J, Losanez M, Gonzalez J. Durability of concrete made with EAF slag as aggregate. *Cem Concr Compos* 2006;28(6):528-34[41] Motz H, Geiseler J. Products of steel slags an opportunity to save natural resources. *Waste manage* 2001;21:285-93

Maslehuddin M, Sharif AM, Shameem M, Ibrahim M, Barry MS. Comparison of properties of steel slag and crushed limestone aggregate concretes. *Constr Build Mater* 2003;17:105-12

McNally C., Peter Seymour, Martin O'Connell, Mark Richards – Study of GGBS mixer addition with CEM II/A-LL or CEM II/A-V in the context of Irish concrete Standards, ICDC 2012

Mehta P.K, Monteiro J.M. Paulo, - Σκυρόδεμα- Μικροδομή, Ιδιότητες και υλικά, Τρίτη αμερικάνικη έκδοση, μετάφραση Ι. Παπαγιάννη Α.Π.Θ. Εκδόσεις Κλειδάριθμος.

Mehta P.K., *Concrete in the marine environment*, Elsevier applied science

Olsen O., *Concrete structure for marine activities*, Concrete innovation conference, Oslo 2014

Papayianni J. (1987) An investigation of the pozzolanicity and hydraulic reactivity of a high lime fly ash. *Magazine of concrete research* 39(138): 19-28

Papayianni J, Use of a High Calcium Fly Ash in blended type of cement production *Cem Concr Compos* 1993;15(4):231-5

Papayianni I., E. Anastasiou, Production of high-strength concrete using high volume of industrial by-products, *Construction and Building Materials* 24 (2010) 1412-1417

Papayianni I, Anastasiou E. Concrete incorporating high-calcium fly ash and EAF slag aggregates. *Mag Concrete Res* 2011;63(8):597-604

Rougeau P., Philippe Francisco, Lofti Hasni, Anne-Marie Marion, Nicolas Musikas – The concept of equivalent durability applied to concretes made with ground granulated blast furnace slag (GGBS) and CEM II cements, ICDC 2012

Τσίμας Σ., Η σωστή διαχείριση των υπάμενων τεφρών ως απαραίτητη προϋπόθεση για την διερεύνηση του ποσοστού αξιοποίησης των, 2^ο Πανελλήνιο Συνέδριο ΕΒΙΠΑΡ 2009

Αξιοποίηση της ιπτάμενης τέφρας στον τομέα της οδοποιίας: πιλοτική κατασκευή οδοστρώματος από κυλινδρούμενο σκυρόδεμα

I. Παπαγιάννη, E. Αναστασίου, M. Παπαχριστοφόρου

Εργαστήριο Δομικών Υλικών, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης

Λέξεις κλειδιά: αξιοποίηση βιομηχανικών παραπροϊόντων, ιπτάμενη τέφρα, κυλινδρούμενο σκυρόδεμα, συμπύκνωση

ΠΕΡΙΛΗΨΗ: Στην παρούσα εργασία εξετάζεται η χρήση ασβεστιτικής ιπτάμενης τέφρας (I.T.) για την παραγωγή μεικτού συστήματος συνδετικής κονιάς. Η ασβεστιτική I.T. προστέθηκε στο σύστημα κονιάς σε μεγάλο ποσοστό, ενώ το καθαρό κλίνκερ αποτέλεσε μόνο το 20% κ.β. του μίγματος. Αρχικά μελετήθηκαν στο εργαστήριο οι ιδιότητες της κονιάς καθώς και των σκυροδεμάτων που την ενσωματώνουν και τα αποτελέσματα χρησιμοποιήθηκαν για την παρασκευή κυλινδρούμενου σκυροδέματος RCC σε πιλοτική κατασκευή τμήματος βοηθητικού (αγροτικής χρήσης) δρόμου της Εθνικής Οδού Θεσσαλονίκης-Σερρών. Στο μισό τμήμα του δρόμου (500 μ) χρησιμοποιήθηκαν συμβατικά ασβεστολιθικά αδρανή και στο υπόλοιπο σκωριοαδρανή. Μετρήθηκαν οι ιδιότητες του νωπού και σκληρυμένου σκυροδέματος ενώ παρουσιάζονται και τα προβλήματα που προέκυψαν κατά τη διάρκεια της κατασκευής καθώς και βραχυπρόθεσμες και μακροπρόθεσμες παρατηρήσεις από την επίδοση του έργου.

Utilization of fly ash in road construction; pilot construction of RCC road pavement with fly ash-based binder

I. Papayianni, E. Anastasiou, M. Papachristoforou

Laboratory of Building Materials, Aristotle University of Thessaloniki

Keywords: by-product utilization, fly ash, RCC, compaction

ABSTRACT: In this paper, the possible application of calcareous fly ash in road construction that is examined is the production of a mixed type binding system for RCC road pavement. High volumes of fly ash were used in the production of this binding system while Portland clinker consisted only 20% by mass of the total mixture. Natural pozzolan and limestone filler were also used in the mixture in smaller rates (12.5% each). The laboratory research included the study of the properties of the hydraulic binder and concrete produced with this binder. The results were used for the bedding of part of a rural road, constructed by EGNATIA ODOS S.A. in Greece. The concrete mixture and its properties in fresh and hardened state, as well as its technical details, are reported. Problems during construction are mentioned and short and long term test results concerning the concrete road pavement performance are also given.

1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Στην Ελλάδα η ιπτάμενη τέφρα (I.T.) είναι ένα παραπροϊόν των εργοστασίων παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας από την καύση λιγνίτη. Παρά τις άφθονες ποσότητες που παράγονται ετησίως, μόνο ένα μικρό ποσοστό αξιοποιείται σε διάφορες εφαρμογές ενώ το υπόλοιπο θάβεται, προκαλώντας σοβαρά περιβαλλοντικά προβλήματα. Έχοντας ως στόχο την αύξηση του ποσοστού αξιοποίησης της I.T., εκδόθηκε ένα Ελληνικό Εθνικό Πρότυπο το 2005 που αφορά τη χρήση της. Οι πιθανές χρήσεις της ασβεστιτικής I.T. που αναφέρονται σε αυτό το πρότυπο περιλαμβάνουν την κατασκευή δαπέδων από σκυρόδεμα για την παρασκευή των οποίων χρησιμοποιούνται κονίες μεικτού τύπου.

Κονίες μεικτού τύπου ονομάζονται οι κονίες που παράγονται από το συνδυασμό διάφορων λεπτόκοκκων υλικών και αναπτύσσουν τσιμεντοειδής ιδιότητες σε συνδυασμό με το νερό και αντοχή μετά την πήξη και σκλήρυνση. Η ιδέα της αξιοποίησης των δυνατοτήτων των κονιών μεικτού τύπου είναι γνωστή στις κατασκευές από τους προϊστορικούς χρόνους, όπου ποζολάνη προσθέτονταν σε ασβέστη ώστε να αυξηθεί η αντοχή και η αντίσταση στην υγρασία.

Από τον 19^ο αιώνα μέχρι και σήμερα, το τσιμέντο Portland κυριαρχεί στον κατασκευαστικό τομέα, όμως υπό την πίεση της ανάγκης για οικονομία και βιωσιμότητα, η χρήση κονιών μεικτού τύπου έχει παρουσιάσει αξιοσημείωτη αύξηση, ανεξαρτήτως του τρόπου ενσωμάτωσής τους μέσα στο μίγμα σκυροδέματος, είτε με τη μορφή αλεσμένου τσιμέντου είτε ως ξεχωριστά συστατικά απευθείας μέσα στο μίγμα σκυροδέματος κατά τη διάρκεια της ανάμιξης. Ωστόσο, παγκοσμίως, ένα πολύ μικρό ποσοστό αυτών των εναλλακτικών υλικών (περίπου το 10%) χρησιμοποιείται επωφελώς στις κατασκευές και το έδαφος για την περαιτέρω αξιοποίηση του δυναμικού τους μελλοντικά είναι έφορο (Malhotra, 1999).

Ο τομέας της οδοποιίας μπορεί να απορροφήσει μεγάλες ποσότητες τσιμεντοειδών παραπροϊόντων σε υποβάσεις, βάσεις ή και σε επιφανειακές στρώσεις από σκυρόδεμα. Η πιθανή χρήση I.T. στην βελτίωση εδαφών έχει επιβεβαιωθεί από πολλούς ερευνητές και εξαρτάται από τον τύπο και την χημική σύσταση της I.T. (Ferguson, 1993), (Edil, Acosta and Benson, 2006), (ACAA, 2008). Μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως συμπληρωματικό τσιμεντοειδές υλικό σε συνδυασμό με ασβέστη και τσιμέντο ή ως υδραυλική κονία για τη σταθεροποίηση υποβάσεων ή επιχωμάτων και την αύξηση της αδιαπερατότητας σε νερό των εδαφών σε υδραυλικά έργα (Golden, 1999). Από την άλλη πλευρά, το οδόστρωμα από κυλινδρούμενο σκυρόδεμα (Roller compacting Concrete, RCC) προτείνεται για βιομηχανικά οδοστρώματα, επαρχιακούς δρόμους, εμπορικές περιοχές και αεροδρόμια, κυρίως λόγω του γρήγορου χρόνου κατασκευής χωρίς την απαίτηση ξυλοτύπων και μεταλλικού οπλισμού. Το κυλινδρούμενο σκυρόδεμα αποτελεί μια οικονομική, υψηλής αντοχής και ανθεκτικότητας λύση. Εκτός αυτού, για την εφαρμογή του απαιτείται μόνο η χρήση ενός τυπικού ασφαλικού διαστρωτήρα με ελάχιστο εργατικό δυναμικό. Η απαιτούμενη αντοχή συνήθως κυμαίνεται μεταξύ 20 και 35 MPa και το πάχος μετά τη συμπίκνωση από 20 έως 25 cm, ενώ είναι προτιμότερο η σκυροδέτηση να πραγματοποιείται σε μια στρώση για τη αποφυγή δημιουργίας ψυχρού αρμού.

Η χρήση I.T. ή σκωριών σε οδοστρώματα από κυλινδρούμενο σκυρόδεμα είναι αρκετά διαδεδομένη σε χώρες όπως ΗΠΑ, Καναδάς, Αυστραλία και υπάρχουν πολλές τεχνικές οδηγίες για την εφαρμογή τους (National Concrete Pavement Technology Center, 2010), (ACI, 2001), (PCA, 2004). Ωστόσο, μια πιλοτική εφαρμογή λαμβάνοντας υπόψη τοπικές παραμέτρους, όπως τις διαθέσιμες κονίες και τις περιβαλλοντικές συνθήκες, είναι απαραίτητη για τον καθορισμό των λεπτομερειών όπως τα σενάρια σκυροδέτησης και συμπίκνωσης. Έτσι, μια βήμα προς βήμα στρατηγική πρέπει να ακολουθηθεί που να περιλαμβάνει:

- Ανάπτυξη της κονιάς μεικτού τύπου και αξιολόγηση της ποιότητας της
- Υπολογισμός αναλογιών των υλικών του μίγματος κυλινδρούμενου σκυροδέματος
- Μελέτη ιδιοτήτων σκυροδέματος σε νωπή και σκληρυμένη κατάσταση
- Πιλοτική κατασκευή οδοστρώματος
- Μέτρηση μακροχρόνιας συμπεριφοράς (αντοχή και ανθεκτικότητα σε παγετό)

Τα πλεονεκτήματα του οδοστρώματος από κυλινδρούμενο σκυρόδεμα που έχουν αναγνωριστεί σε σχέση με το ασφαλτικό οδόστρωμα είναι η μεγαλύτερη διάρκεια ζωής και το χαμηλότερο κόστος συντήρησης, καθώς και το μειωμένο περιβαλλοντικό αποτύπωμα που προκύπτει από τις μετρήσεις εκτίμησης του κύκλου ζωής του έργου. Επιπλέον, το κυλινδρούμενο σκυρόδεμα παρουσιάζει μεγαλύτερη αντοχή και ανθεκτικότητα σε βαριά κυκλοφορία φορτηγών. Τέτοιου είδους οδοστρώματα προτείνονται για ράμπες και δρόμους όπου κυκλοφορούν φορτηγά σε ζεστό κλίμα. Τα μειονεκτήματα των οδοστρωμάτων από σκυρόδεμα είναι ο θόρυβος κύλισης λόγω της τραχύτητας της επιφάνειας και η μειωμένη άνεση κύλισης. Υπάρχει φυσικά η δυνατότητα προσθήκης μιας τελικής ασφαλτικής στρώσης μικρού πάχους (4-5 cm), αλλά κάποια από τα πλεονεκτήματα όπως η μειωμένες θερμικές εκπομπές και η αντανάκλαση του φωτός χάνονται. Το αρχικό κόστος κατασκευής είναι ελάχιστα υψηλότερο σε σχέση με το ασφαλτικό οδόστρωμα, αλλά οι κονίες μεικτού τύπου συνεισφέρουν στη μείωση του κόστους.

Σε αυτό το άρθρο μελετάται η χρήση ιπτάμενης τέφρας σε μεγάλο ποσοστό για την παραγωγή κονιάς μεικτού τύπου που μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε κυλινδρούμενο σκυρόδεμα οδοστρωσίας. Η έρευνα αυτή πραγματοποιήθηκε στα πλαίσια του προγράμματος ΤΕΦΡΟΔΟΣ 2011-2014 που χρηματοδοτήθηκε από την Γενική Γραμματεία Έρευνας και Τεχνολογίας. Οι εταίροι του έργου ήταν η τσιμεντοβιομηχανία TITAN, το Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο και το Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης σαν συντονιστής του έργου. Τα βήματα που ακολουθήθηκαν περιγράφονται παρακάτω:

2 ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΚΑΙ ΑΞΙΟΛΟΓΗΣΗ ΚΟΝΙΑΣ ΜΕΙΚΤΟΥ ΤΥΠΟΥ

Η ασβεστιτική Ι.Τ. αποτελεί άνω του 50% της συνολικής ποσότητας ιπτάμενης τέφρας που παράγεται στην Ευρώπη και το σύνολο σχεδόν της ιπτάμενης τέφρας που παράγεται στην Ελλάδα, με την ετήσια παραγωγή να φτάνει τους 8 εκατ. τόνους το 2013. Η χρήση της ασβεστιτικής Ι.Τ. δεν καλύπτεται από σχετικές προδιαγραφές όπως συμβαίνει με την πυριτική (Feuerborn, Müller and Walter, 2012), ωστόσο σύμφωνα με το πρότυπο EN 13282 - European Standard for Hydraulic Road Binders (EN, 2013), αυτού του είδους η τέφρα μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την παραγωγή υδραυλικών κονιών μεικτού τύπου. Ως εκ τούτου, ξεκίνησε μια συστηματική μελέτη της ποιότητας της ασβεστιτικής Ι.Τ. που παράγεται στην Ελλάδα. Οι παράμετροι που εστιάστηκε η έρευνα ήταν η περιεκτικότητα CaO_{free} , SO_3 , η απώλεια πύρωσης (Loss on ignition) και η λεπτότητα (fineness). Από τα αποτελέσματα αποφασίστηκε να χρησιμοποιηθεί Ι.Τ. από το εργοστάσιο του Αγίου Δημητρίου χωρίς καμία επεξεργασία και προεπιλογή. Στη συνέχεια, στην εταιρία TITAN παράχθηκαν διάφορα μίγματα κονιάς που αποτελούνταν από τέσσερα συστατικά: Ι.Τ., κλίνκερ, ποζολάνη και ασβεστολιθικό φίλερ. Στα μίγματα αυτά μετρήθηκε η λεπτότητα, ο χρόνος άλεσης, απαίτηση νερού, χρόνος πήξης, σταθερότητα όγκου και θλιπτική αντοχή 2, 7 και 28 ημερών. Τα χαρακτηριστικά των συστατικών των υδραυλικών κονιών δίνονται στον Πίνακα 1, ενώ στον Πίνακα 2 δίνεται η τελική σύνθεση της υδραυλικής κονιάς που επιλέχθηκε με 50% Ι.Τ., 25% κλίνκερ, 12,5% φυσική ποζολάνη και 12,5% ασβεστολιθικό φίλερ. Η άλεση ώστε να επιτευχθεί υψηλή λεπτότητα (υψηλή Blaine τιμή) κρίθηκε απαραίτητη για την ανάπτυξη θλιπτικής αντοχής 28 ημερών 40 MPa στο εργαστήριο, έτσι ώστε στο έργο να επιτευχθεί αντοχή τουλάχιστον 30 MPa. Η απαίτηση νερού της υδραυλικής κονιάς για επίτευξη ικανής

συνεκτικότητας ήταν 41,5% και θεωρείται σχετικά υψηλή, αλλά ήταν αναμενόμενη λόγω της μεγάλης περιεκτικότητας σε Ι.Τ. Ωστόσο, η σταθερότητα όγκου ήταν φυσιολογική χωρίς να παρουσιάζονται προβλήματα.

Πίνακας 1. Χημική ανάλυση και χαρακτηριστικά των συστατικών της υδραυλικής κονίας

Content/ Property	Τσιμέντο κλινκερ	Ασβεστιτική I.T	Ασβεστολιθικό φίλερ	Φυσική ποζολάνη
SiO ₂ (%)	21,35	34,40	0,20	63,80
Al ₂ O ₃ (%)	5,40	13,60	0,20	18,10
Fe ₂ O ₃ (%)	3,40	6,10	0,05	4,10
CaO (%)	65,75	32,80	55,00	2,80
MgO (%)	1,60	3,80	0,60	1,00
CaO _{free} (%)	1,30	6,40	n/a	n/a
SiO _{2-reactive} (%)	n/a*	n/a	n/a	35,00
SO ₃ (%)	1,20	6,78	0,00	0,00
L.O.I. (%)	0,00	3,26	44,10	3,20
Insoluble residue (%)	0,00	23,80	0,00	82,80

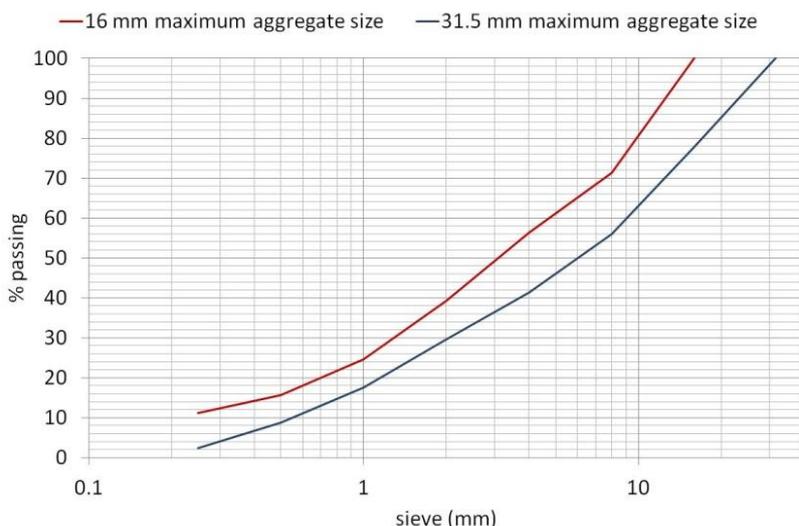
*not measured

Πίνακας 2. Ιδιότητες της υδραυλικής κονίας που παράχθηκε

Physical properties	
Blaine (cm ² /g)	9550
Fineness (retained at 45 μm)	0,4
Water requirement (%)	41,5
Initial setting time (min)	210
Le Chatelier dilation (mm)	0,0
2-day compressive strength (MPa)	15,9
7-day compressive strength (MPa)	26,3
28-day compressive strength (MPa)	40,1
Chemical properties	
L.O.I. (%)	8,40
SO ₃ (%)	3,20
Insoluble residue (%)	26,40
CaO _{free} (%)	4,80
Chemical analysis	
SiO ₂ (%)	29,90
Al ₂ O ₃ (%)	12,65
Fe ₂ O ₃ (%)	3,80
CaO (%)	42,90
MgO (%)	2,20

3 ΜΕΛΕΤΗ ΣΥΝΘΕΣΗΣ ΚΑΙ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΚΥΛΙΝΔΡΟΥΜΕΝΟΥ ΣΚΥΡΟΔΕΜΑΤΟΣ

Η σύνθεση του κυλινδρούμενου σκυροδέματος βασίστηκε σε συστάσεις από βιβλιογραφικές αναφορές, καθώς και από την εμπειρία του Εργαστηρίου Δομικών Υλικών Α.Π.Θ. στη χρήση Ι.Τ. στην κατασκευή φραγμάτων και δαπέδων από RCC (Parayianni, 2010). Η κατηγορία σκυροδέματος που επιλέχθηκε για το έργο ήταν C25/30 και ο σχεδιασμός των μιγμάτων βασίστηκε στη φαινόμενη πυκνότητα του σκυροδέματος από τη δοκιμή Vebe, σύμφωνα με το ACI 325.10R-95, και άλλα σχετικά πρότυπα. Επιλέχθηκαν δυο κοκκομετρικές καμπύλες ασβεστολιθικών αδρανών, μια με μέγιστο κόκκο 16 mm και μια με 31,5 mm, όπως φαίνονται στην Εικόνα 1.



Εικόνα 1. Κοκκομετρικές καμπύλες ασβεστολιθικών αδρανών με μέγιστο κόκκο 16 και 31.5 mm

Η ποσότητα της νέας υδραυλικής κονιάς που ονομάστηκε «τεφροτσιμέντο» κυμάνθηκε μεταξύ 270 και 300 kg/m³. Ο λόγος νερού / κονία επιλέχθηκε να είναι κάτω από 0,50 όταν είναι εφικτό ενώ υπερρυστοποιητής προστέθηκε σε διαφορετικά ποσοστά. Υλοποιήθηκαν δυο σειρές μιγμάτων: Σειρά Α με μέγιστο κόκκο αδρανών 16 mm και Σειρά Β με μέγιστο κόκκο αδρανών 31,5 mm, όπως φαίνεται παρακάτω.

Πίνακας 3. Σειρά Α και Β των εργαστηριακών μιγμάτων

Μίγμα	A1	A2	A3	A4	B1	B2	B3	B4
Τεφροτσιμέντο (kg/m ³)	280	280	280	280	300	270	280	280
Νερό (kg/m ³)	153	153	196	163	120	135	150	148
Λεπτόκοκκα αδρανή (kg/m ³)	1096	1096	1096	1096	1096	1096	1096	1096
Χονδρόκοκκα αδρανή (kg/m ³)	897	897	897	897	897	897	897	897
Μέγιστος κόκκος (mm)	16	16	16	16	31.5	31.5	31.5	31.5
Υπερρυστοποιητής (%κ.β. κονιάς)	0,0%	1,0%	1,0%	0,0%	1,0%	1,0%	1,0%	0,5%
w/cem	0,54	0,54	0,70	0,58	0,40	0,50	0,54	0,53
Vebe time (s)	-	-	20	60	8	9	60	35
Vebe density (kg/m ³)	2427	2396	2428	2410	2396	-	2389	2404

Electrical hammer density (kg/m ³)	2480	2355	2446	2447	-	-	2408	2478
7-d compressive strength (MPa)	33,5	28,3	22,4	32,4	-	22,0	28,6	31,1
28-d compressive strength (MPa)	43,8	35,7	30,9	46,0	35,4	35,3	37,5	42,3

Με βάση τα αποτελέσματα του Πίνακα 3, αποφασίστηκε ότι η ποσότητα της κονιάς στα 280 kg/m³ είναι αρκετή για τα επίπεδα αντοχής που απαιτούνται. Έτσι, οι επόμενες δοκιμαστικές συνθέσεις σκυροδετήθηκαν με τη συγκεκριμένη ποσότητα τεφροτσιμέντου. Κατά τη παραγωγή των μιγμάτων στο εργαστήριο παρατηρήθηκε ότι ο χρόνος πήξης ήταν σχετικά μικρός και ότι ο χρόνος Vebe θα έπρεπε να μετρηθεί και μετά από κάποιο χρονικό διάστημα ώστε να ληφθεί υπόψη ο χρόνος μεταφοράς του σκυροδέματος στο έργο. Έτσι, ο χρόνος Vebe μετρήθηκε στα χρονικά διαστήματα $t = 0'$ και $t = 30'$ μετά από την προσθήκη νερού στο μίγμα σε μια νέα σειρά δοκιμαστικών μιγμάτων. Επίσης, μετρήθηκε η πυκνότητα Vebe η οποία συγκρίθηκε με την πυκνότητα που προκύπτει μετά από συμπίκνωση δοκιμίου με ηλεκτρική σφύρα (Πίνακας 4). Όπως φαίνεται από τα αποτελέσματα, οι τιμές της φαινόμενης πυκνότητας που μετρήθηκε με τις δυο διαφορετικές μεθόδους είναι παρόμοιες.

Πίνακας 4. Νέες σειρές εργαστηριακών μιγμάτων Α και Β όπου λήφθηκε υπόψη ο χρόνος μεταφοράς του σκυροδέματος στο έργο

Μίγμα	A5	A6	B5	B6
Τεφροτσιμέντο (kg/m ³)	280	280	280	280
Νερό (kg/m ³)	148	148	159	148
Λεπτόκοκκα αδρανή (kg/m ³)	1096	1095,8	1095,8	1096
Χονδρόκοκκα αδρανή (kg/m ³)	912,6	912,6	629,2	629,2
Μέγιστη διάμετρος κόκκων (mm)	16	16	31,5	31,5
Υπερρευστοποιητής (%κ.β. κονιάς)	0.0%	0.5%	1.0%	0.0%
Λόγος N/T	0,53	0,53	0,57	0,53
Vebe time (s), t=0'	60	40	12	50
Vebe time (s), t=30'	100	80	30	80
Vebe density (kg/m ³), t=0'	2385	2313	2430	2447
Vebe density (kg/m ³), t=30'	2420	2410	2415	2400
Electrical hammer density (kg/m ³), t=0'	2474	2505	2466	2490
7-d compressive strength (MPa)	31,4	30,7	25,5	33,7
28-d compressive strength (MPa)	45,6	43,4	37,9	49,3

4 ΠΙΛΟΤΙΚΗ ΚΑΤΑΣΚΕΥΗ ΟΔΟΣΤΡΩΜΑΤΟΣ ΚΑΙ ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ ΜΑΚΡΟΧΡΟΝΙΑΣ ΑΝΤΟΧΗΣ

4.1 Κατασκευή

Στην Ελλάδα δεν υπάρχει μεγάλη εμπειρία στην κατασκευή οδοστρωμάτων από κυλινδρούμενο σκυρόδεμα. Για τον καθορισμό των λεπτομερειών της κατασκευής με τη χρήση εξοπλισμού που χρησιμοποιείται σε συνήθη ασφαλτικά οδοστρώματα,

πραγματοποιήθηκε πιλοτική κατασκευή οδοστρώματος από σκυρόδεμα σε τμήμα βοηθητικού (αγροτικής χρήσης) δρόμου της Εθνικής Οδού Θεσσαλονίκης-Σερρών. Στο μισό τμήμα του δρόμου (500 μ) χρησιμοποιήθηκαν συμβατικά ασβεστολιθικά αδρανή και στο υπόλοιπο σκωριοαδρανή. Υλοποιήθηκαν οι συνθέσεις σκυροδέματος που αναπτύχθηκαν στο εργαστήριο και πιο συγκεκριμένα η Α6, με το χονδρόκοκκο ασβεστολιθικό κλάσμα να αντικαθίσταται από σκωριοαδρανή, και η Β4 με ασβεστολιθικά αδρανή. Και στις δυο συνθέσεις προστέθηκε υπερρρευστοποιητής Chemium 174 σε ποσοστό 0,6 έως 1% κ.β. κονιάς.

Το εργοστάσιο παραγωγής σκυροδέματος βρισκόταν σε απόσταση 30 λεπτών από το έργο και για τη μεταφορά του σκυροδέματος χρησιμοποιήθηκαν ανατρεπόμενα φορτηγά με κάλυψη της καρότσας που έριχναν το σκυρόδεμα στον διαστρωτήρα (Εικόνα 2). Από προηγούμενη πιλοτική εφαρμογή κατασκευής οδοστρώματος από σκυρόδεμα είχε επισημανθεί ότι η συνεχής και σταθερή τροφοδοσία του διαστρωτήρα ήταν κρίσιμος παράγοντας για το συγκεκριμένο τύπο σκυροδέματος με ασβεστιτική Ι.Τ., λόγω του μικρού χρόνου πήξης. Όπως φαίνεται στην Εικόνα 3, η καθυστέρηση της άφιξης του σκυροδέματος είχε προκαλέσει δυσκολίες στο ξεφόρτωμα από το φορτηγό στον διαστρωτήρα. Το επίπεδο συμπίκνωσης που επιτεύχθηκε από τον διαστρωτήρα και από τα περάσματα που έκανε ο οδοστρωτήρας, μετρήθηκε με πυρηνικό μετρητή (Humboldt nuclear gauge), όπως φαίνεται στην Εικόνα 4. Τα αποτελέσματα από αυτές τις μετρήσεις παρουσιάζονται στον Πίνακα 5.



Εικόνα 2. Τροφοδοσία του σκυροδέματος από το φορτηγό στον διαστρωτήρα (paver) και διάστρωση του δρόμου



Εικόνα 3. Το νωπό σκυρόδεμα έχει κολλήσει στο φορτηγό λόγω καθυστέρησης στη μεταφορά.

Εικόνα 4. Μέτρηση της πυκνότητας του νωπού σκυροδέματος με το Humbolt.

Πίνακας 5. Μετρήσεις συμπίκνωσης του νωπού σκυροδέματος RCC από το Humbolt (εκφρασμένες ως % της πυκνότητας Vebe)

Βάθος	αμέσως μετά το paver	μετά τη συμπίκνωση με οδοστρωτήρα
5 cm	81,8%	90,4%
10 cm	81,2%	91,3%
15 cm	81,0%	90,6%
20 cm	79,7%	89,3%
Μέσο πάχος οδοστρώματος (cm)	-	22,1

Επίσης προέκυψε ότι ένα αποτελεσματικό σενάριο συμπίκνωσης ήταν 3 διελεύσεις χωρίς δόνηση με 4 τόνο οδοστρωτήρα και στη συνέχεια 2 διελεύσεις με δόνηση με 10 τόνο οδοστρωτήρα (Εικόνα 5). Με τον διαθέσιμο διαστρωτήρα η συμπίκνωση που επιτεύχθηκε δεν ξεπέρασε το 80% της μέγιστης πυκνότητας. Επιπλέον, το μέγιστο πάχος μιας στρώσης μετά τη συμπίκνωση ήταν κάτω από 20 cm. Αφού το σκυρόδεμα είχε σκληρυνθεί, διαμορφώθηκαν αρμοί συστολής ανά 5.5-6.0 m με τροχό σε βάθος που αντιστοιχεί στο 1/4 με 1/3 του πάχους του δρόμου (Εικόνα 6). Για την συντήρηση του σκυροδέματος εφαρμόστηκε ψεκασμός με νερό.



Εικόνα 5. Συμπύκνωση οδοστρώματος με οδοστρωτήρα



Εικόνα 6. Δημιουργία αρμού με τροχό

4.2 Μετρήσεις μακροχρόνιας αντοχής

Δυο μήνες μετά την κατασκευή 1 km δρόμου από κυλινδρούμενο σκυρόδεμα, πραγματοποιήθηκε πυρηνοληψία (Εικόνα 7) και μετρήθηκε η πυκνότητα και η αντοχή του σκυροδέματος (Πίνακας 6). Επίσης, η αντίσταση σε παγετό μετρήθηκε υποβάλλοντας τα δοκίμια σε κύκλους ψύξης-απόψυξης από -25°C έως 20°C. Μετά από 50 κύκλους παρουσιάστηκε μέση απώλεια υλικού 8%, ενώ το συμβατικό σκυρόδεμα κατηγορίας C20/25 που χρησιμοποιήθηκε ως αναφορά είχε απώλεια υλικού 5%.



Εικόνα 7. Πυρηνοληψία

Πίνακας 6. Μηχανικές ιδιότητες πυρήνων που ελήφθησαν από διαφορετικά σημεία του δρόμου (μέσος αριθμός 6 πυρήνων ανά σημείο)

Τμήμα δρόμου	Με	Με	Με
	ασβεστολιθικά αδρανή	ασβεστολιθικά αδρανή	χονδρόκοκκα σκωριοαδρανή
pulse velocity u (m/sec)	4625	5022	4713
Πυκνότητα (kg/m ³)	2295	2394	2345
Θλιπτική αντοχή f_c (MPa)	25,0	32,0	31,8

6 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Η ασβεστιτική ιπτάμενη τέφρα χωρίς καμία διαδικασία προεπιλογής χρησιμοποιήθηκε για την παραγωγή μεικτού τύπου υδραυλικής κονιάς για την παραγωγή σκυροδέματος οδοστρώσας, σύμφωνα με το πρότυπο EN 13282. Η κονία αυτή αποτελείται από 50% Ι.Τ., 25% κλίνκερ, 12,5% φυσική ποζολάνη και 12,5% ασβεστολιθικό φίλερ και μπορεί να αναπτύξει αντοχή 28 ημερών 20-30 MPa. Το επίπεδο αυτό της αντοχής είναι επαρκές για οδόστρωμα ενώ φάνηκε ότι η κατασκευή ενός τέτοιου έργου είναι εφικτή και τα τεχνικά προβλήματα που εμφανίζονται μπορούν να αντιμετωπιστούν. Η μακροχρόνια αντοχή και ανθεκτικότητα ήταν επαρκής ώστε να εξασφαλιστεί η μεγάλη διάρκεια ζωής του έργου.

Επίσης, η ενσωμάτωση χαμηλού κόστους βιομηχανικών παραπροϊόντων στην υδραυλική κονία συνεισφέρει στο να μειώνεται το αρχικό κόστος του οδοστρώματος από σκυρόδεμα, αποδίδοντας σε αυτή την βιώσιμη εναλλακτική και χαρακτηριστικά οικονομίας.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- ACAA, 2008, Soil Stabilization and Pavement Recycling with Self Cementing Coal Fly ash, Education Foundation ACAA, 2008, pp 1-58
- ACI 325.10R-95 (2001). "State-of-the-art report on roller-compacted concrete pavements". ACI Manual of Concrete Practice, ACI, USA
- Edil T.B., Acosta H., Benson C.H. (2006), Stabilizing fine grained soils with fly ash, ASCE Journal of Materials in Civil Engineering, 18 (2) 283-294
- EN 13282-2 (2013). Hydraulic road binders – Part 2: Composition, specifications and conformity criteria of normal hardening hydraulic road binders. CEN
- Ferguson G. (1993), Use of Self Cementitious Fly Ashes as a Soil Stabilization Agent, ASCE Geotechnical Special Publication, 36:ASCE

Feuerborn H.-J., Müller B. and Walter E. (2012). "Use of Calcareous Fly Ash in Germany". Proceedings of the International Conference Eurocoalash 2012, Thessaloniki, Greece, September 25-27, 2012

Golden D., Expanding Coal ash Utilization in Concrete Construction, Proc. Of Conf. Concrete Technology for Sustainable Development in the Twenty-First Century, Hyderabad, India, 9-11Feb 1999, Editor P.K. Mehta, pp 97-125

Malhotra V. M. (1999). Making concrete "greener" with fly ash. Concrete International, 21(5)

National Concrete Pavement Technology Center (2010). "Guide for Roller-Compacted Concrete Pavements". Iowa State University and Portland Cement Association, USA.

Papayianni I. (2010). "Use of calcareous ash in civil engineering". Proceedings of the International Conference Eurocoalash 2010, Copenhagen, Denmark, May 27-28, 2010

PCA (2004). "Guide Specification for Construction of Roller-Compacted Concrete Pavements". Portland Cement Association, Illinois, USA

Ο ρόλος της ποζολάνης και του ασβεστόλιθου στην ανάπτυξη υδραυλικής κονιάς με υψηλό ποσοστό ασβεστούχου ιπτάμενης τέφρας

Χ. Χαραλαμπίδου¹, Ι. Γιαννακόπουλος², Δ. Φραγκούλης², Ε. Παυλίδου³

¹Εργαστήριο Δομικών Υλικών, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης

²Διεύθυνση Έρευνας και Ποιότητας, Α.Ε. Τσιμέντων ΤΙΤΑΝ

³Τμήμα Φυσικής, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης

Λέξεις κλειδιά: ασβεστούχος ιπτάμενη τέφρα, ποζολάνη, ασβεστόλιθος, υδραυλική κονία

ΠΕΡΙΛΗΨΗ: Η σκοπιμότητα της ανάπτυξης υδραυλικής κονιάς για σκυροδέματα οδοποιίας με μεγάλο ποσοστό ασβεστούχου ιπτάμενης τέφρας, είναι να διατεθεί στην αγορά δομικών προϊόντων ένα καινοτόμο υλικό με υψηλό οικολογικό προφίλ, εγγυημένης ποιότητας, παραγωγής από εγχώρια υλικά και χαμηλότερου κόστους από το συμβατικό τσιμέντο.

Η εξέταση της δραστηριότητας ασβεστούχου ιπτάμενης τέφρας με ποσοστά ελευθέρως ασβέστου-θεικών υψηλότερες των ορίων του Ελληνικού κανονιστικού πλαισίου, πραγματοποιήθηκε σε συνδυασμό με χαμηλό ποσοστό κλίνκερ και την προσθήκη ποζολάνης ή ασβεστόλιθου για την περαιτέρω βελτίωση των χαρακτηριστικών των ενυδατωμένων προϊόντων. Η βέλτιστη υδραυλική κονία με ποσοστό 65% ιπτάμενης τέφρας, 10% ποζολάνης, και 25% κλίνκερ κάλυψε τις απαιτήσεις του προτύπου EN 13282-1 και προσέγγισε με αντοχές 37,4 MPa τον επιθυμητό στόχο αντοχών 28 ημερών (40±2 MPa).

The role of pozzolana and limestone in the development of a high calcareous fly ash hydraulic binder

C. Charalampidou¹, I.G. Giannakopoulos², D. Fragoulis², E. Pavlidou³

¹Laboratory of Building Materials, Aristotle University of Thessaloniki

²R&D and Quality Department, TITAN S.A.

³School of Physics, Aristotle University of Thessaloniki

Keywords: calcareous fly ash, pozzolana, limestone, hydraulic binder

ABSTRACT: The development of a high calcareous fly ash hydraulic binder for pavements is to provide the building materials market with a low cost innovative material that has high ecological profile, standard quality and produced by domestic materials.

The examination of a calcareous fly ash reactivity with free lime and sulfur percentages higher than the upper limits of the Hellenic specifications, was carried out within clinker and pozzolana or limestone binders for the improvement of the hydrated phases characteristics. The optimum mixture that had 65% of fly ash, 10% of pozzolana and 25% of clinker, met the requirements of the European standard EN 13282-1 and approached with 37,4MPa the desired 28days strength goal (40±2MPa).

1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Στην Ευρωπαϊκή ένωση, η Ελλάδα συμβάλλει περίπου κατά 50% στην παραγωγή ιπτάμενων τεφρών υψηλού ασβεστίου με η χρήση της περιορίζεται κατά κύριο λόγο στην απορρόφησή της από την τσιμεντοβιομηχανία σε ποσοστό 10% (στα σύνθετα τσιμέντα).

Η ανάγκη για απορρόφηση από την τσιμεντοβιομηχανία μεγαλύτερων ποσοτήτων ιπτάμενων τεφρών για την παραγωγή νέων τύπων υδραυλικών κονιών είναι απαραίτητη, όπως εδώ και 20 έτη υποστηρίζει η καθηγήτρια Ι. Παπαγιάννη. Συγκεκριμένα, η δυνατότητα που προσφέρει η τσιμεντοβιομηχανία για αυστηρό ποιοτικό έλεγχο, ομογενοποίηση και άλεση της ασβεστούχου Ι.Τ. κατά την παραγωγή υδραυλικών κονιών, αυξάνει την πεποίθηση για τη μείωση της μεταβλητότητας της χημικής της σύστασης και της καλύτερης ενεργοποίησής της.

Στον Ελληνικό χώρο τα οδοστρώματα από σκυρόδεμα είναι σχεδόν ανύπαρκτα (υπάρχουν στα δίοδια και στους δασικούς δρόμους) παρόλο που οι τοπικές συνθήκες ευνοούν τη χρήση του σκυροδέματος. Οι μεγάλες σχετικά κλίσεις των οδοστρωμάτων των περιφερειακών δρόμων και των κόμβων, οι υψηλές θερμοκρασίες τους θερινούς μήνες που μαλακώνουν το ασφαλτόμιγμα, συντελούν σε υψηλές καταναλώσεις καυσίμων από τα οχήματα και ιδιαίτερα από τα βαρέα οχήματα. Επιπλέον το υψηλό κόστος συντήρησης των ταπήτων των ασφαλτοδρόμων καθιστούν πολύ ανταγωνιστικούς τους δρόμους από σκυρόδεμα ιδιαίτερα στο περιφερειακό δίκτυο. Οι δρόμοι από σκυρόδεμα έχουν μεγαλύτερο χρόνο ζωής και δεν επιβαρύνουν με επιπλέον θερμότητα το αστικό περιβάλλον τους θερινούς μήνες, όπως γίνεται με τους ασφαλτοτάπητες.

Η σκοπιμότητα της ανάπτυξης υδραυλικής κονίας για σκυροδέματα οδοποιίας με μεγάλο ποσοστό ασβεστούχου ιπτάμενης τέφρας είναι να διατεθεί στην αγορά δομικών προϊόντων ένα καινοτόμο προϊόν βάσει του προτύπου EN 13282-1 για τις ταχείας σκλήρυνσης υδραυλικές κονίες οδοποιίας και συγκεκριμένα για την κατηγορία αντοχής E4 με υψηλό οικολογικό προφίλ (λόγω μικρότερης ενέργειας παραγωγής, μείωση εκπομπών CO₂, απορρόφησης παραπροϊόντων, μείωση κόστους διαχείρισης παραπροϊόντων), εγγυημένης ποιότητας, παραγωγής από εγχώρια υλικά και χαμηλότερου κόστους από το συμβατικό τσιμέντο.

2 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

2.1 Σκοπός

Το αντικείμενο της ερευνητικής εργασίας αφορά στην ανάπτυξη υδραυλικής κονίας και αποτελεί συνέχεια τμήματος του ερευνητικού προγράμματος ΤΕΦΡΟΔΟΣ. Πραγματοποιήθηκε ο έλεγχος της δραστηριότητας και συμπεριφοράς ασβεστούχου ιπτάμενης τέφρας που δεν καλύπτει τις απαιτήσεις του Ελληνικού κανονιστικού πλαισίου, μέσω της ένταξής της σε διαφορετικά αναμίγματα υδραυλικών κονιών. Συγκεκριμένα ο έλεγχος της ενυδάτωσης ποζολάνης ή και ασβεστόλιθου μαζί με κλίνκερ σε υδραυλικές κονίες με ή χωρίς ιπτάμενη τέφρα πραγματοποιήθηκε για να μελετηθούν οι μηχανισμοί ενυδάτωσης, πήξης και σκλήρυνσης.

Η ποζολάνη χρησιμοποιήθηκε λόγω του γεγονότος ότι η ποζολανική αντίδραση καταναλώνει άσβεστο αντί να παράγει το οποίο βελτιώνει την ανθεκτικότητα της σκληρυμένης πάστας ιδιαίτερα σε οξειδωτικά περιβάλλοντα (η ελεύθερη άσβεστος ενανθρακώνεται από το διοξείδιο του άνθρακα του περιβάλλοντος και μακροπρόθεσμα οδηγεί σε καταστροφή του σκυροδέματος). Η αντίδραση μεταξύ της ποζολάνης και του υδροξειδίου του ασβεστίου ονομάζεται ποζολανική αντίδραση (C: Ca και S: Si).

$C_3S + 3H_2O \rightarrow CSH + 2Ca(OH)_2$ (υδροξείδιο του ασβεστίου - ασταθής ένωση)
(ταχεία αντίδραση ενυδάτωσης του κλίνκερ του τσιμέντου)

$2Ca(OH)_2 + SiO_2$ άμορφο (ποζολάνη) \rightarrow CSH (σταθερή ασβεστοπυριτική ένωση)
(βραδεία ποζολανική αντίδραση)

Επιπλέον, το πορώδες της σκληρυμένης πάστας δείχνει ότι το προϊόν της αντίδρασης είναι ικανό να γεμίζει πόρους και κενά, με αποτέλεσμα την αύξηση της θλιπτικής αντοχής και τη μείωση της διαπερατότητας του συστήματος. Ο ασβεστόλιθος λειτουργεί ως filler κατά την ενυδάτωση των κονιαμάτων.

Καταρχήν έγινε έλεγχος της ανάπτυξης των αντοχών του κλίνκερ (το οποίο ήδη έχει παρουσιαστεί στο συνέδριο Eurocoal Ash 2012) και έπειτα μελετήθηκε η συνεισφορά της ποζολάνης και του ασβεστόλιθου σε αυτήν την ανάπτυξη αντοχών. Επιλέχθηκε το χαμηλότερο ποσοστό κλίνκερ 25% που επιτρέπει ο κανονισμός EN 13282-1, για την παραγωγή τριμερών αναμιγμάτων με υψηλό ποσοστό της ασβεστούχου ιπτάμενης τέφρας και διαφοροποιημένα ποσοστά ποζολάνης ή ασβεστόλιθου. Όλα τα αναμίγματα εξετάστηκαν βάσει του EN197-1 και επιπλέον στα τριμερή αναμίγματα με ποζολάνη πραγματοποιήθηκε διερεύνηση της ενυδάτωσης σε σκληρυμένες πάστες με αναλύσεις TG, XRD και SEM.

2.2 Συστατικά Υδραυλικής Κονίας

Τα συστατικά που χρησιμοποιήθηκαν για την παραγωγή των υδραυλικών κονιών προέρχονταν από τις Α΄ ύλες του εργοστασίου Ευκαρπίας Θεσσαλονίκης και ήταν τα εξής:

- κλίνκερ παραγωγής του εργοστασίου Θεσσαλονίκης (C_3S :66,1%, C_2S :12,7%, C_3A :7,9%, C_4AF :11,1%, ελευθέρα CaO :1,1%, SO_3 :1,47%)
 - ασβεστούχα ιπτάμενη τέφρα από τον ΑΗΣ Αγίου Δημητρίου (ελευθέρα CaO : 9,32%, SO_3 : 7,58%, αντοχές 28 ημερών: 27,2MPa)
 - γύψος (διωδρίτης 85%) από το Αλτσί της Κρήτης
 - ποζολάνη (31% δραστικό πυρίτιο) από τη Σκύδρα
 - υψηλής καθαρότητας ασβεστόλιθος ($CaCO_3 > 99\%$) από το λατομείο του Δρυμού.
- Όλα τα υλικά ήδη χρησιμοποιούνται στην παραγωγή των τρεχόντων τύπων τσιμέντου.

3 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ/ΣΥΖΗΤΗΣΗ

3.1 Τσιμέντα τύπου CEM I32,5N

Τα τσιμέντα τύπου CEM I32,5N αποτέλεσαν το πρότυπο για την περαιτέρω συγκριτική μελέτη των υδραυλικών κονιών και την εξήγηση της εξέλιξης της ενυδάτωσης των σε σχέση με την ανάπτυξη των αντοχών. Τα αποτελέσματα αυτά ήδη έχουν παρουσιαστεί αναλυτικά σε παλαιότερη ανακοίνωση (Charalampidou C., EurocoalAsh 2012) και εδώ απλώς παρουσιάζεται ο σχετικός πίνακας 1 για λόγους ευκολίας στη σύγκριση των αποτελεσμάτων.

Ο στόχος των θλιπτικών αντοχών των 28 ημερών ήταν 40 ± 2 MPa το οποίο είχε επιτευχθεί με την παραγωγή του αναμιγματος C_A (πίνακας 1). Οι θλιπτικές αντοχές 28 ημερών του C_B τσιμέντου ήταν 45,7 MPa, δηλαδή υψηλότερες από το στόχο των 38 MPa και του C_C αντίστοιχα 51,9 MPa.

Πίνακας 1: Φυσικοχημικές και Μηχανικές ιδιότητες των τσιμεντών τύπου CEM132,5N

Τσιμέντα CEM 132,5N		C _A	C _B	C _C
Κωδικός τσιμέντου		11	1	2
Ποσότητα εντός του μύλου / kg		5	10	10
Κλίνκερ / %		97,8	97,7	97,6
Γύψος / %		2,2	2,3	2,4
Χρόνος άλεσης / min		25	45	75
Φυσικές ιδιότητες (EN 196-6)	Blaine cm ² /g	2400	3000	3566
	Λεπτότητα +R45μm %	14,7	5,7	1,5
Χημικές ιδιότητες (EN196-2)	Απώλεια Πύρωσης %	1,0	1,1	1,2
	Αδιάλυτο Υπόλειμμα %	0,08	0,10	0,08
	SO ₃ %	2,21	2,35	2,49
Δοκιμές κονιάματος (EN 196-3)	Ελευθέρα Άσβεστος %	1,2	1,4	1,4
	Απαίτηση σε νερό %	28,0	29,0	29,5
	Αρχή πήξης min	190	200	170
Θλιπτικές αντοχές (EN196-1) MPa	Σταθερότητα όγκου mm	0,0	1,0	1,0
	1 ημέρα		17,2	21,9
	2 ημέρες	20,7	24,5	30,9
	7 ημέρες	29,7	36,5	42,8
	28 ημέρες	38,2	45,7	51,9
Λόγος θλιπτικών αντοχών 7ημ/ 28ημ %	90 ημέρες	47,3	52,5	54,7
		77,8	79,9	82,5

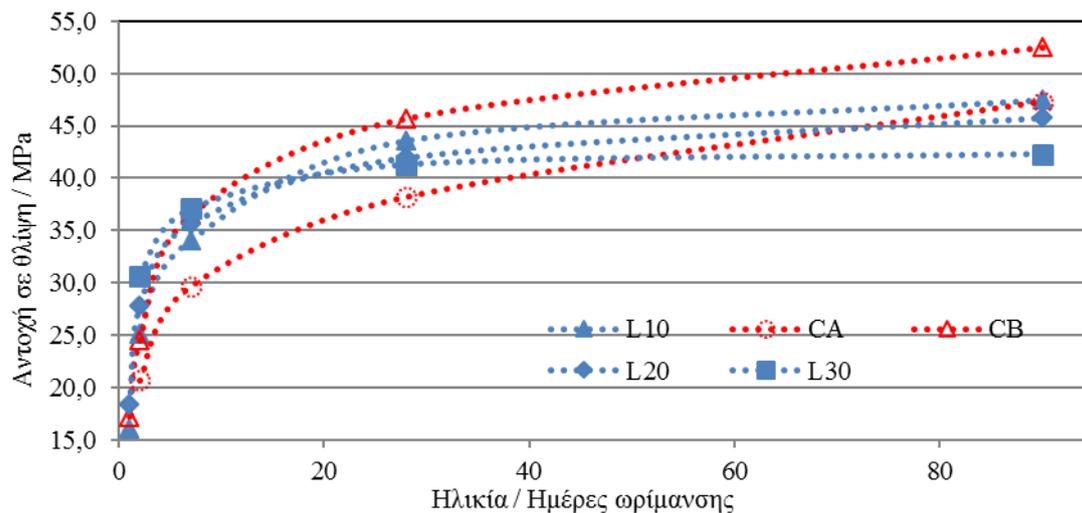
3.2. Ασβεστολιθικά τσιμέντα

Στον πίνακα 2 παρουσιάζονται αναλυτικά τα αποτελέσματα των τριών ασβεστολιθικών τσιμεντών L10, L20, L30 με ποσοστό ασβεστολίθου 10, 20 και 30 % αντίστοιχα. Οι αντοχές 28 ημερών ήταν υψηλότερες από τον επιθυμητό στόχο λόγω της δυσκολίας επίτευξης του βέλτιστου χρόνου εξ' αιτίας της ευαλεσιμότητας του ασβεστόλιθου. Αυτό που είναι φανερό πηγαίνοντας από χαμηλά ποσοστά υποκατάστασης στα υψηλότερα ποσοστά είναι η αύξηση των πρώιμων αντοχών και η μείωση των αντοχών 90 ημερών. Αυτό δείχνει ότι υπάρχει συνέργεια κλίνκερ και ασβεστολίθου από πολύ νωρίς στην ενυδάτωση του τσιμέντου λόγω της αύξησης της ειδικής επιφάνειας, με αποτέλεσμα η ενυδάτωση του κλίνκερ να πραγματοποιείται σε μικρότερες ηλικίες. Παρά την αύξηση της ειδικής επιφάνειας μετρούμενη ως blaine, η απαίτηση σε νερό παραμένει σταθερή στα ασβεστολιθικά τσιμέντα ενώ η αρχή πήξης έχει μία κατακόρυφη πτώση στα 100 min στο μίγμα με 30% υποκατάσταση κλίνκερ.

Στο διάγραμμα 2 παρουσιάζεται συγκριτικά η ανάπτυξη των αντοχών των ασβεστολιθικών τσιμεντών σε σχέση με τα τσιμέντα CEM132,5N. Λόγω της υποκατάστασης του κλίνκερ πραγματοποιείται πτώση των αντοχών 90 ημερών σε σχέση με τα τσιμέντο C_A και αλλά οι πρώιμες αντοχές αυξάνονται δραστικά στα επίπεδα του τσιμέντου C_B.

Πίνακας 2: Φυσικοχημικές και μηχανικές ιδιότητες των ασβεστολιθικών τσιμέντων με 10-30% προσθήκη ασβεστόλιθου

Ασβεστολιθικά Τσιμέντα		L10	L20	L30
Κωδικός τσιμέντου		No37	No38	No42
Ποσότητα εντός του μύλου / kg		5	5	5
Κλίνκερ / %		87,4	77,1	66,2
Γύψος / %		2,6	2,9	3,8
Ποζολάνη / %		10,0	20,0	30,0
Χρόνος άλεσης / min		20	45	60
Φυσικές ιδιότητες (EN 196-6)	Υπολογισμένο ειδικό βάρος	3,055	3,01	2,965
	Blaine cm ² /g	3556	4706	5200
	Λεπτότητα +R45μm %	10,7	16,7	17,4
	Απώλεια Πύρωσης %	5,2	9,5	14,2
Χημικές ιδιότητες (EN196-2)	Αδιάλυτο Υπόλειμμα %	0,18	0,40	0,29
	SO ₃ %	2,11	2,35	2,48
	Ελευθέρα Άσβεστος %	1,0	1,0	1,0
Δοκιμές κονιάματος (EN 196-3)	Απαιτήση σε νερό %	28,5	27,0	27,0
	Αρχή πήξης min	240	165	100
	Σταθερότητα όγκου mm	1,0	0,0	0,0
Θλιπτικές αντοχές (EN196-1) MPa	1 ημέρα	16,1	18,4	
	2 ημέρες	25,1	27,8	30,7
	7 ημέρες	34,1	35,7	37,1
	28 ημέρες	43,6	42,0	41,3
	90 ημέρες	47,5	45,8	42,3
Λόγος θλιπτικών αντοχών 7ημ / 28ημ %		78,2	78,2	85,0
Λόγος θλιπτικών αντοχών 7ημ / 90ημ %		71,8	77,8	87,7



Διάγραμμα 2: Ανάπτυξη αντοχών των ασβεστολιθικών τσιμέντων σε σχέση με τα τσιμέντα CEM Ι32,5N

3.3. Ποζολανικά τσιμέντα

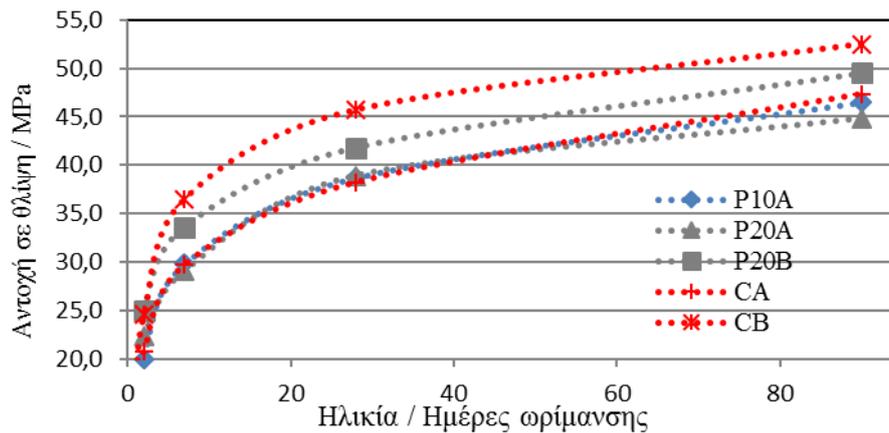
Η ποζολάνη αποτελεί εν γένει ένα δυσάλεστο υλικό, οπότε για να παραχθούν τα παρακάτω 3 αναμίγματα, έγιναν επαναληπτικές αλέσεις και συνεχείς προ-θραύσεις της ποζολάνης σε εργαστηριακό σιαγανοθραυστήρα. Παρήχθησαν 3 αναμίγματα, ένα με 10% ποζολάνη και 2 με 20% ποζολάνη με 500 μονάδες blaine διαφορά. Οι ιδιότητές τους παρουσιάζονται αναλυτικά στον πίνακα 3.

Πίνακας 3: Φυσικοχημικές και μηχανικές ιδιότητες των ποζολανικών τσιμέντων με την προσθήκη 10-20 % ποζολάνης

Ποζολανικά Τσιμέντα		P10	P20 _A	P20 _B
Κωδικός τσιμέντου		No35	No36	No16
Ποσότητα εντός του μύλου / kg		5	5	5
Κλίνκερ / %		87,5	77,1	77,1
Γύψος / %		2,4	2,9	2,9
Ποζολάνη / %		10,1	20,0	20,0
Χρόνος άλεσης / min		15	20	30
Φυσικές ιδιότητες (EN 196-6)	Υπολογισμένο ειδικό βάρος	3,038	2,976	2,976
	Blaine cm ² /g	2961	3627	4123
	Λεπτότητα +R45μm %	19,5	10,5	3,4
Χημικές ιδιότητες (EN196-2)	Απώλεια Πύρωσης %	1,4	1,7	1,8
	Αδιάλυτο Υπόλειμμα %	8,15	17,17	17,16
	SO ₃ %	2,27	2,26	2,38
Δοκιμές κονιάματος (EN 196-3)	Ελευθέρως Ασβεστος %	0,9	0,8	0,9
	Απαίτηση σε νερό %	28,0	28,5	31,0
	Αρχή πήξης min	215	180	150
Θλιπτικές αντοχές (EN196-1) MPa	Σταθερότητα όγκου mm	1,0	0,0	0,0
	1 ημέρα	12,4		
	2 ημέρες	20,0	22,3	25,0
	7 ημέρες	29,8	29,1	33,6
	28 ημέρες	38,7	38,9	41,8
Λόγος θλιπτικών αντοχών 7ημ / 28ημ %	90 ημέρες	46,5	44,8	49,5
		77,0	72,4	74,8

Στο διάγραμμα 3 παρουσιάζονται η ανάπτυξη των αντοχών των ποζολανικών τσιμέντων σε σχέση με τα δύο τσιμέντα CEM I 32,5N που έχουν παρόμοιες αντοχές. Η ανάπτυξη των αντοχών του μίγματος P10 σε σχέση με το τσιμέντο τύπου CEM I 32,5N με κωδικό C_A δείχνει μία σχεδόν πλήρης σύγκλιση μεταξύ τους. Σχεδόν η ίδια σύγκλιση παρουσιάζεται και στο δείγμα P20_A με μια ελάχιστη αύξηση των αντοχών 2ημερών το οποίο μας οδηγεί στο συμπέρασμα ότι η ποζολάνη συμβάλλει ακόμα και στις πρώιμες αντοχές. Αυτό ενισχύεται ακόμα περισσότερο με τα αποτελέσματα του αναμίγματος P20_B, το οποίο ενώ έχει αντοχές 28 και 90 ημερών μεταξύ των δύο τσιμέντων C_A και C_B, οι πρώιμες αντοχές του συγκλίνουν με το τσιμέντο υψηλότερων αντοχών.

Αυτό που μπορούμε να παρουσιάσουμε ως τελικό συμπέρασμα είναι το γεγονός ότι το πυρίτιο της ποζολάνης δεσμεύει το υδροξείδιο του ασβεστίου που εκλύεται από την ενυδάτωση του κλίνκερ και επιταχύνει δραστικά την ανάπτυξη των αντοχών από τις 2 ημέρες ωρίμανσης, ειδικά όσο μεγαλύτερη είναι η ειδική του επιφάνεια.



Διάγραμμα 3: Ανάπτυξη αντοχών των ποζολανικών τσιμεντών σε σχέση με τα τσιμεντά CEM Ι32,5N

3.4 Υδραυλικές Κονίες

Τα τριμερή αναμίγματα με κλίνκερ, ιπτάμενη τέφρα και ασβεστόλιθο ή ποζολάνη αποτελούν το επόμενο βήμα στη διερεύνηση της ενυδάτωσης πλέον συνδυαστικά των υδραυλικών συστατικών με την ποζολάνη και τον ασβεστόλιθο. Μεγαλύτερη βαρύτητα δόθηκε στο τριμερές μίγμα με ποζολάνη για να διαπιστωθεί εάν η ποζολάνη μπορεί να δεσμεύσει ποσοστό του εκλυόμενου $\text{Ca}(\text{OH})_2$ κατά την ενυδάτωση της ιπτάμενης τέφρας.

3.4.1. Τριμερή αναμίγματα με ποζολάνη

Τα τριμερή αναμίγματα με ποζολάνη με διαφορετικό ποσοστό υποκατάστασης της ιπτάμενης τέφρας παρήχθησαν διατηρώντας σταθερό το ποσοστό του κλίνκερ στο 25 %. Σε όλα τα αναμίγματα, η προσθήκη των συστατικών πραγματοποιήθηκε σταδιακά σε εκτεταμένο χρόνο άλεσης για μην παρουσιαστεί συσσωμάτωση των ευάλεστων υλικών. Τελικώς παρήχθησαν τέσσερα αναμίγματα με 5, 10, 15 και 25 % ποζολάνη αντίστοιχα. Τα αποτελέσματα των φυσικοχημικών και μηχανικών δοκιμών όλων των δειγμάτων παρουσιάζονται συνολικά στον πίνακα 4.

Το ανάμιγμα το οποίο είχε τις υψηλότερες αντοχές στις 28 και 90 ημέρες ήταν το δείγμα 65AD4-10P, με 10 % ποζολάνη. Στις 28 ημέρες είχε αντοχές 37,4 MPa (σχεδόν κοντά στον επιθυμητό στόχο 40 ± 2 MPa,) ενώ στις 90 ημέρες 48,1 MPa. Βέβαια πρέπει να σημειωθεί ότι όλα τα αναμίγματα καλύπτουν τις απαιτήσεις της κατηγορίας E4 για το πρότυπο EN 13282-1 για τις ταχείας σκλήρυνσης υδραυλικές κονίες οδοποιίας κατηγορίας E4 ($\geq 16,0$ MPa στις 7 ημέρες και μεταξύ των 32,5-52,5 MPa στις 28 ημέρες). Επιπλέον κανένα από αυτά δεν παρουσίασε διαστολή σύμφωνα με τη δοκιμή σε κονίαμα της σταθερότητας όγκου.

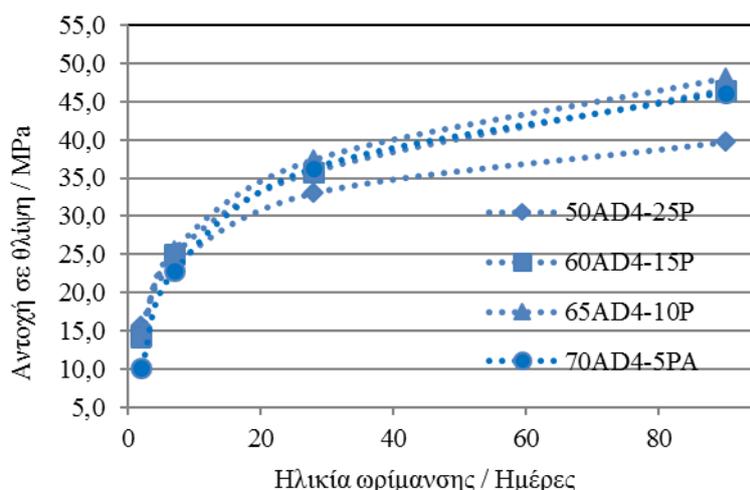
Η ανάπτυξη των αντοχών παρουσιάζεται στο διάγραμμα 4, όπου εκεί φαίνεται η πτώση των τελικών αντοχών στο μίγμα με το υψηλότερο ποσοστό ποζολάνης.

Στο διάγραμμα 5 παρουσιάζονται στα αριστερά η ανάπτυξη των αντοχών των αναμιγμάτων με 10% ποζολάνη με ή χωρίς τέφρα και στα δεξιά τα αντίστοιχα σε μεγαλύτερα ποσοστά. Στην αριστερή απεικόνιση είναι ορατή η καθυστέρηση της ενυδάτωσης του 65AD4-10P στις πρώιμες αντοχές και η επιτάχυνση στις 28, 90 ημέρες. Στη δεξιά απεικόνιση η επιβράδυνση της ενυδάτωσης του αναμιγματος 60AD4-15P είναι περισσότερο εμφανής στις πρώιμες αλλά και στις αντοχές 28 ημερών, ενώ παρουσιάζεται μία σύγκλιση στις αντοχές των 90 ημερών. Είναι ενδιαφέρον να παρατηρηθεί η κλίση των καμπυλών των μιγμάτων 65AD4-10P, 60AD4-15P σε σχέση με τα ποζολανικά τσιμεντά. Δείχνουν ότι

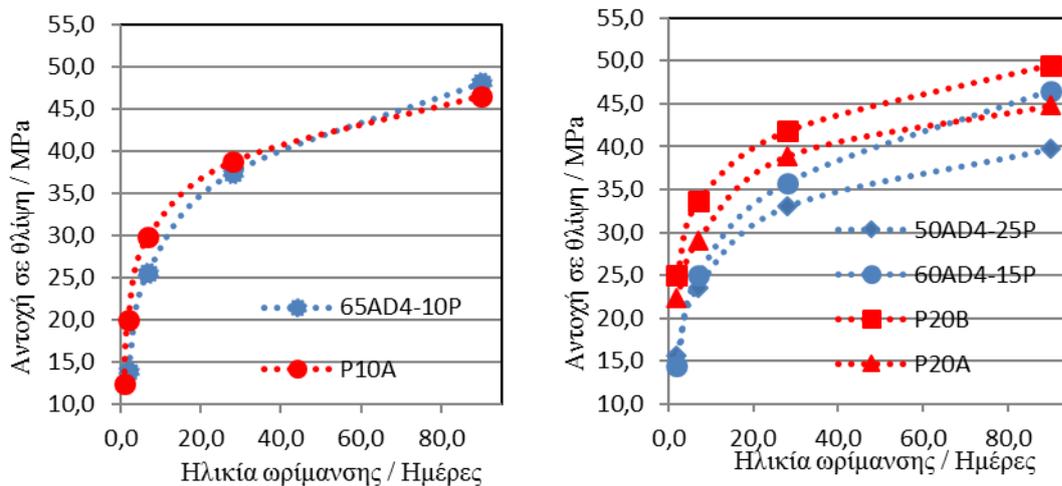
υπάρχει τάση για πιο αυξημένες αντοχές πέραν των 90 ημερών, το οποίο προφανώς προέρχεται από την πιο αργή ενυδάτωση της ιπτάμενης τέφρας

Πίνακας 4: Φυσικοχημικές και μηχανικές ιδιότητες των υδραυλικών κονιών με μεταβλητό ποσοστό ποζολάνης και 25% κλίνκερ

Υδραυλικές κονίες		50AD4-25P	60AD4-15P	65AD4-10P	70AD4-5P
Σύνθεση τσιμέντου	Κωδικός	51	52	53	54
	Κλίνκερ %	25	25	25	25
	Ιπτάμενη τέφρα %	50	60	65	70
	Ποζολάνη %	25	15	10	5
	Ποσότητα Kg	5	5	5	5
	TEA ml	0,5	0,5	0,5	0,5
Φυσικές ιδιότητες (EN 196-6)	Χρόνος άλεσης min	Σ80	Σ90	Σ90	Σ100
	Υπολογισμένο ειδικό βάρος		2,5975	2,594	2,5912
	Blaine cm ² /g		5635	5815	6965
	Λεπτότητα +R45μm %	7,1	13,5	11,7	12,0
	Απώλεια πύρωσης %	2,2	2,1	1,8	1,7
Χημικές ιδιότητες (EN196-2)	Αδιάλυτο υπόλειμμα%	34,22	27,63	26,29	23,58
	SO ₃ %	4,07	4,75	5,15	5,57
	Ελευθέρα άσβεστος %	6,0	7,17	7,84	8,29
Δοκιμές κονιάματος (EN 196-3)	% νερό	35,6	38,0	38,0	39,0
	Αρχή πήξης min	125	120	115	125
	Σταθερότητα όγκου mm	1,0	1,0	2,0	3,0
Θλιπτική αντοχή (EN196-1) MPa	1 ημέρα				
	2 ημερών	15,7	14,4	14,0	10,2
	7 ημερών	23,6	25,0	25,6	22,8
	28 ημερών	33,0	35,8	37,4	36,3
	90 ημερών	39,7	46,5	48,1	46,2
Λόγος αντοχών 7ημέρες/ 28ημέρες %		71,5	69,8	68,4	62,8



Διάγραμμα 4: Ανάπτυξη αντοχών όλων των τριμερών αναμιγμάτων (τεφροτσιμέντων με ποζολάνη) σε συνάρτηση της ηλικίας ωρίμανσης



Διάγραμμα 5: Ανάπτυξη αντοχών των 65AD4-10P, 50AD4-25P και 60AD4-15P αναμιγμάτων με ποζολάνη και των ποζολανικών τσιμέντων P10, P20_A και P20_B σε συνάρτηση της ηλικίας ωρίμανσης

Η ενυδάτωση του τσιμέντου που περιέχει κλίνκερ, γύψο και φυσική ποζολάνη είναι περίπλοκη διαδικασία. Οι λόγοι είναι η διαφορετική ταχύτητα ενυδάτωσης του κλίνκερ με τη γύψο και το είδος της ποζολάνης. Όταν ένα μίγμα Portland τσιμέντου και ποζολάνης αντιδρά, συμβαίνουν δύο φαινόμενα: αρχικά παρουσιάζεται μία σταδιακή μείωση του υδροξειδίου του ασβεστίου με το χρόνο, και έπειτα παράλληλα με αυτή την αντίδραση παρουσιάζεται μία αύξηση στην ανάπτυξη του CSH (μετά από 1 ημέρα) και των αργιλοπυριτικών ενώσεων του ασβεστίου τα οποία είναι παρόμοια με τα προϊόντα ενυδάτωσης του Portland τσιμέντου. Οι ποζολάνες συνήθως αρχίζουν να αντιδρούν με το τσιμέντο μετά από λίγες ημέρες, όταν το 80% του C₃S του τσιμέντου έχει αντιδράσει [H. Uchikawa, 1986]. Το αποτέλεσμα είναι ότι η σκληρυμένη τσιμεντόπαστα περιέχει λιγότερο υδροξείδιο του ασβεστίου, περισσότερο CSH και άλλες ενώσεις χαμηλού πορώδους. Έρευνα για την ενυδάτωση των ποζολανικών τσιμέντων από ποζολάνη ηφαιστειακής προέλευσης (Θηραϊκή γη) έδειξαν ότι το ομοιογενές πορώδες που προέρχεται από την ποζολανική αντίδραση είναι σημαντικό για την ανθεκτικότητα και τις μηχανικές ιδιότητες (Mehta 1987). Παρομοίως με την ενυδάτωση του τσιμέντου Portland, ο ετρινγκίτης αναπτύσσεται γρήγορα και σε αυτά τα ποζολανικά μίγματα. Παρουσιάζεται από τις πρώτες ώρες της ενυδάτωσης μέχρι και μετά από 1 χρόνο. Μπορεί να μετατραπεί σε μονοσουλφίδιο μετά από 3 ημέρες. Η μετατροπή του ετρινγκίτη εξαρτάται από τη διαθεσιμότητα των θειϊκών στους πόρους και διοξειδίου του άνθρακα στην τσιμεντόπαστα

Τα προϊόντα ενυδάτωσης των φυσικών ποζολανών με το τσιμέντο είναι παρόμοια με αυτά που αναπτύσσονται και στην τσιμεντόπαστα. Στην περίπτωση που υπάρχει και η ιπτάμενη τέφρα η ενυδάτωση γίνεται ακόμα πιο περίπλοκη διότι υπεισέρχονται το δραστικό ασβέστιο της ποζολάνης και η ελευθέρα άσβεστος τα οποία και αυτά ενυδατώνονται και δίνουν πορτλαντίτη (εμφάνιση μετά από 5 ώρες). Η ασβεστούχος ιπτάμενη τέφρα περιέχει και δραστικό πυρίτιο το οποίο μαζί με το δραστικό πυρίτιο της ποζολάνης συμβάλλουν στην κατανάλωση του πορτλαντίτη. Το ζητούμενο είναι να βρεθεί η βέλτιστη ποσότητα ποζολάνης για την κατανάλωση της μεγάλης ποσότητας του παραγόμενου πορτλαντίτη.

Για να εξεταστεί σύμφωνα με τα παραπάνω η ενυδάτωση αυτών των τριμερών αναμιγμάτων, παρασκευάστηκαν ενυδατωμένες πάστες και πιο συγκεκριμένα των αναμιγμάτων 60AD4-15P, 65AD4-10P και 70AD-5P με σταθερό λόγο νερού/κονία ίσο με 0,5 και πραγματοποιήθηκε διακοπή της ενυδάτωσης στις ηλικίες 1,2,7, 28,365 ημερών ωρίμανσης με την εμφύσηση των δοκιμίων σε ακετόνη για 24 ώρες. Σε όλα τα δείγματα έγινε έλεγχος με DSC/TGA και τα αποτελέσματα παρουσιάζονται ως απώλεια μάζας ανά

ηλικία ωρίμανσης για συγκεκριμένες θερμοκρασιακές περιοχές. Στο διάγραμμα 6 παρουσιάζονται τα εξής:

Θ 25-105°C- Παρουσιάζεται μία σταδιακή αύξηση του νερού το οποίο όμως ελαττώνεται στις 365 ημέρες για τα μίγματα με 5-10%, ενώ αυξάνεται για το μίγμα με 15% ποζολάνη. Ενδεχομένως η περίσσεια της μη αντιδρώσας ποζολάνης που αποτελεί ένα ιδιαίτερα υδρόφιλο υλικό συνεχίζει να απορροφά υγρασία από το περιβάλλον, στο μίγμα με 15% ποζολάνη.

Θ 110-170 °C- Σε αυτή τη θερμοκρασιακή περιοχή οι μεταβολές μάζας εκφράζουν την παρουσία εττρινγκίτη και του νερού των αργιλοπυριτικών ενυδατωμένων προϊόντων. Οι καμπύλες και για τα τρία μίγματα είναι ίδιες και δείχνουν την παρουσία μεγαλύτερου ποσοστού ενδεχομένως εττρινγκίτη στις 365 ημέρες.

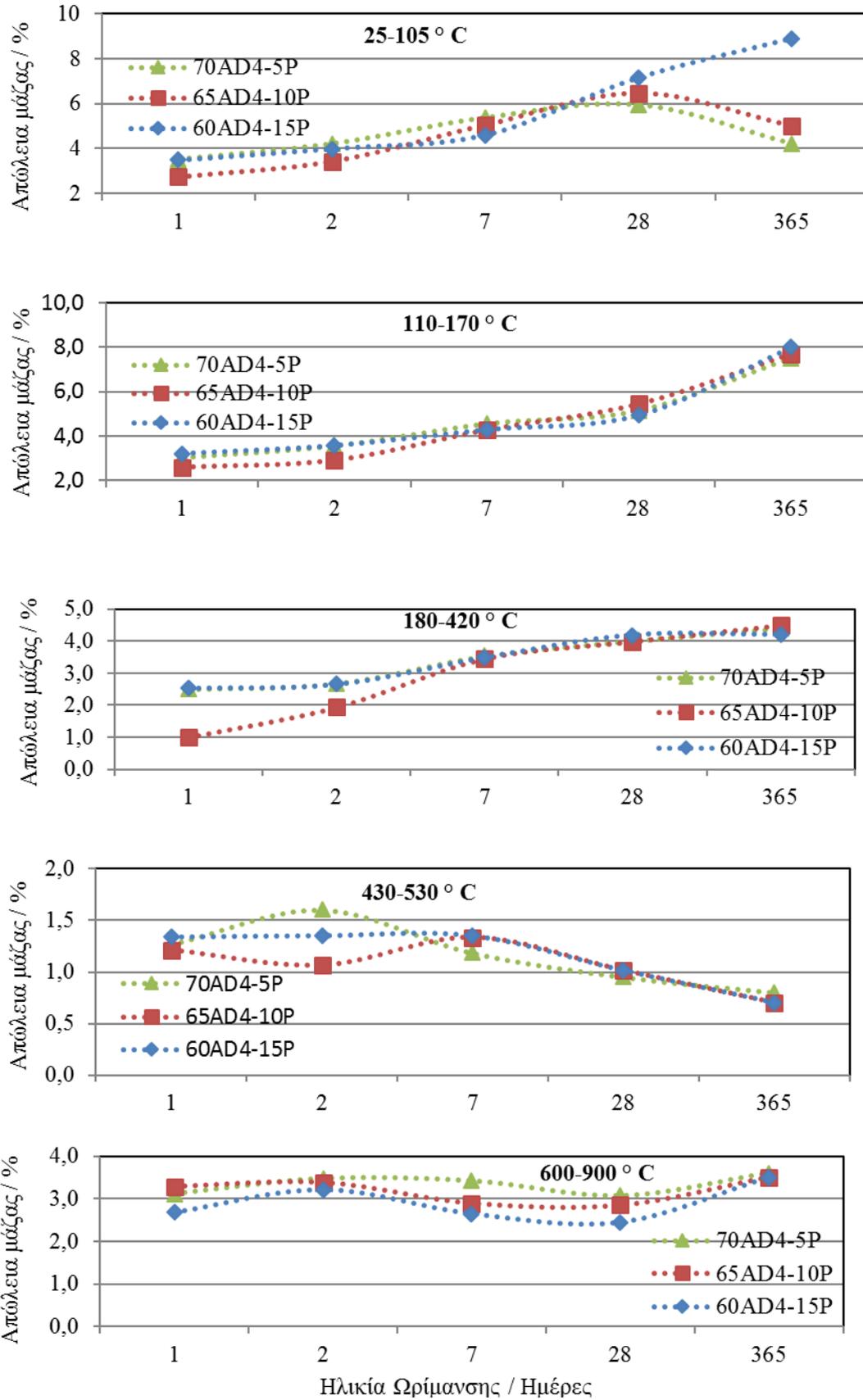
Θ 180-420 °C- Η απώλεια του δεσμευμένου νερού από την αποσύνθεση του C-S-H και από τις αργιλοπυριτικές ενυδατωμένες ενώσεις δίνει τις μεταβολές μάζας σε αυτή την θερμοκρασιακή περιοχή. Στο δείγμα με 10 % ποζολάνη παρουσιάζεται μία υστέρηση στις 1,2 ημέρες το οποίο μπορεί να δείχνει μία καθυστέρηση στην ενυδάτωση η οποία είναι ελάσσονος σημασίας σε αυτά τα μικρά ποσοστά.

Θ 430-530 °C- Τα υδροξύλια του πορτλαντίτη δίνουν τις μεταβολές σε αυτή την περιοχή. Παρουσιάζεται ένα σταθερό ποσοστό και για τα τρία μίγματα μέχρι τις 7 ημέρες και από εκεί και πέρα παρουσιάζεται πτώση, λόγω προφανώς της ποζολανικής αντίδρασης.

Θ 600-900 °C- Τα ανθρακικά φαίνεται ότι παρουσιάζουν μία μικρή μείωση λόγω της ενυδάτωσης στις 28 ημέρες και μία ελάχιστη άνοδο στις 365 ημέρες και στα 3 αναμίγματα.

Στα δείγματα 1, 2, 365 ημερών πραγματοποιήθηκαν και αναλύσεις XRD με εσωτερικό standard. Η παρουσία της αμόρφου φάσεως σίγουρα δεν κάνει τόσο αξιόπιστα τα αποτελέσματα αλλά σε συνδυασμό με τις TGA αναλύσεις και τις SEM αναλύσεις παρακάτω μπορούμε να βγάλουμε κάποια συμπεράσματα. Στον πίνακα 5 παρουσιάζονται όλα τα αποτελέσματα:

- Οι ενώσεις του κλίνκερ C_3S , C_2S , C_3A , C_4AF ελαττώνονται λογικά με την αύξηση της ηλικίας ωρίμανσης, και στις 365 ημέρες φαίνεται ότι έχουν αντιδράσει εξολοκλήρου.
- Ο αλμπίτης και ο ακερμανίτης της ιπτάμενης τέφρας μειώνονται με την πάροδο του χρόνου.
- Η άμορφη φάση αυξάνεται με την αύξηση της ηλικίας ωρίμανσης και ο ρυθμός αυτός είναι μεγαλύτερος όσο μικρότερο είναι το ποσοστό της ιπτάμενης τέφρας.
- Οι ενυδατωμένες φάσεις CSH παρουσιάζουν μία διακύμανση ειδικότερα στα μίγματα με 5-10 % ποζολάνη.

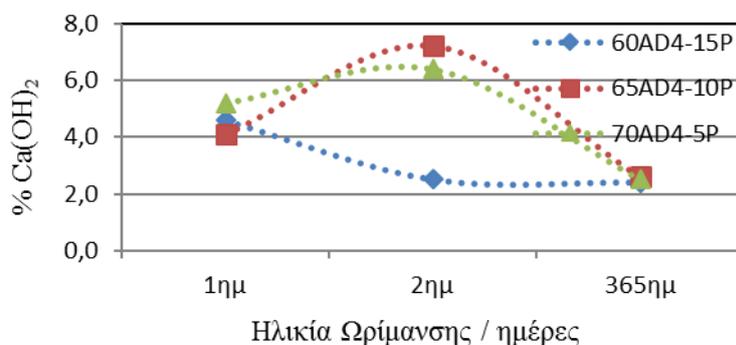


Διάγραμμα 6: Thermogravimetric Analysis των ενυδατωμένων παστών των δειγμάτων 60AD4-15P, 65AD4-10P και 70AD4-5P στις ηλικίες ωρίμανσης 1, 2, 7, 28 και 365 ημερών

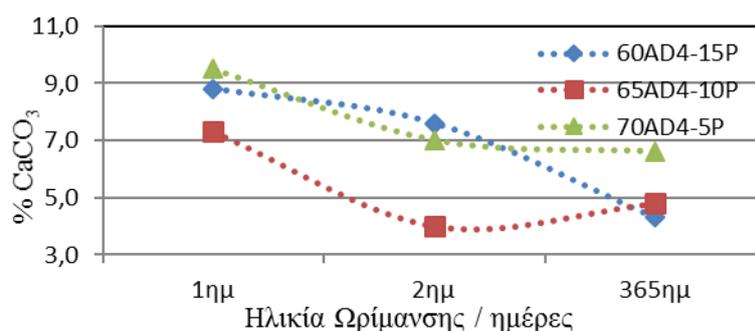
Πίνακας 5: Αποτελέσματα Rietveld αναλύσεων σε XRD μετρήσεις σε σκόνη από τις ενυδατωμένες πάστες των αναμιγμάτων 60AD4-15P, 65AD4-10P και 70AD4-5P στις ηλικίες ωρίμανσης 1 και 2 ημερών

	60AD4-15P				65AD4-10P				70AD4-5P			
	1ημ	2ημ	365ημ		1ημ	2ημ	365ημ		1ημ	2ημ	365ημ	
C ₃ S	3,8	2,4	0	↘	5,5	3,5	0	↘	4,0	3,8	0	↘
C ₂ S	4,8	3,2	0	↘	4,5	4	0	↘	7,9	5,9	0	↘
C ₃ A	0	0	0	↘	0,7	0,5	0	↘	0,6	0,7	0	↘
C ₄ AF	3,4	3,5	0	↘	3,2	4,5	0	↘	6,2	5,1	0	↘
MgO	1	1,1	0,5	↘	1	1,1	0,4	↘	1,3	0,8	0,5	↘
Quartz	7,3	8,5	5,2	↘	6,2	6,7	4,9	↘	7,8	8,0	5,1	↘
CaSO ₄	0,2	0,4	0	↘	0,3	0,3	0,3	↘	0,5	0,1	0,1	↘
CaCO ₃	8,8	7,6	4,3	↘	7,3	4	4,8	↘	9,5	7,0	6,6	↘
Ca(OH) ₂	4,6	2,5	2,4	↘	4,1	7,2	2,6	↑	5,2	6,4	2,5	↑
Εττρινγκίτης	9,3	4	9,5	↑	7,3	6,1	10,1	↑	9,2	9,6	11,2	↗
Αλμπίτης	8,4	10,1	6,8	↑	8,7	8	6,7	↘	11,1	9,0	4,5	↘
Ακερμανίτης	3	3,2	2,6	↘	3,8	3,7	2,8	↘	4,0	3,4	2,1	↘
Αμορφη φάση	41,2	40,2	48,8	↗	28,8	32,8	48,4	↗	16,0	21,8	49,4	↗
C ₃ S ₃ H	1,1	5	6,8	↗	8,1	9,6	6,3	↘	3,7	8,4	6,1	↓
C ₆ S ₃ H	3,1	8,3	13,1	↗	10,5	8	12,7	↑	13,0	10,0	11,9	↓

Οι ενώσεις που μας ενδιαφέρουν περισσότερο (πορτλαντίτης, ανθρακικό ασβέστιο και εττρινγκίτης) απεικονίστηκαν στα διαγράμματα 7,8,9. Αν και η ανάλυση με τη μέθοδο της θερμοβαρυμετρίας (TGA) δεν έδειξε αντίστοιχα αποτελέσματα για το μίγμα με υψηλό ποσοστό ποζολάνης, εδώ φαίνεται ότι η περίσσεια ποζολάνης βοηθάει στη διατήρηση χαμηλού ποσοστού πορτλαντίτη.

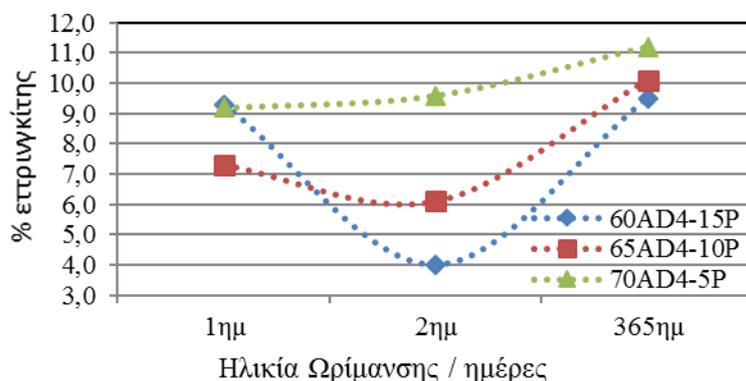


Διάγραμμα 7: Ο πορτλαντίτης στα τρία αναμίγματα σε συνάρτηση του χρόνου ωρίμανσης



Διάγραμμα 8: Το ανθρακικό ασβέστιο στα τρία αναμίγματα σε συνάρτηση του χρόνου ωρίμανσης

Στο διάγραμμα 8 φαίνεται μία σαφής πτώση του ανθρακικού ασβεστίου μακροπρόθεσμα στα μίγματα με 10-15% ποζολάνη. Στο διάγραμμα 9 ο ετρινγκίτης φαίνεται ότι στις 365 ημέρες αυξάνεται ανεξάρτητα των διακυμάνσεων στις 2 ημέρες, το οποίο βρίσκεται σε συμφωνία με τα αποτελέσματα της θερμικής ανάλυσης. Επιπλέον το δείγμα με το μικρότερο ποσοστό ποζολάνης δείχνει να παρουσιάζει υψηλότερα ποσοστά ετρινγκίτη.

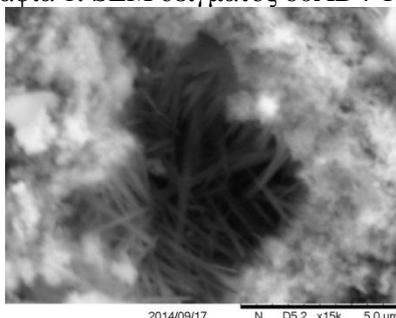


Διάγραμμα 9: Ο ετρινγκίτης στα τρία αναμίγματα σε συνάρτηση του χρόνου ωρίμανσης

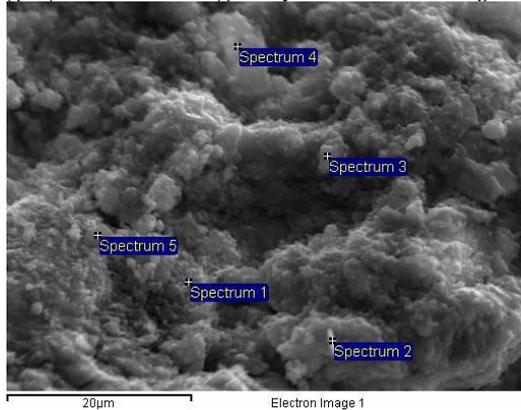
Από μία πληθώρα απεικονίσεων στο SEM στα δείγματα 2, 28 και 365 ημερών των τριμερών μιγμάτων επιλέχθηκαν τα παρακάτω. Γενικώς η ποζολάνη μείωσε το πορώδες αισθητά στα δείγματα των 365 ημερών σε σχέση με αυτά των 28 ημερών.

- Όλα τα δείγματα των 28 ημερών έχουν εμφανές πορώδες σε σχέση με τα δείγματα των 365 ημερών και ειδικότερα στα δείγματα με μικρότερο ποσοστό ποζολάνης η διασπορά των πόρων ήταν εντονότερη.
- Σε κανένα δείγμα 28 και 365 ημερών εντός των πόρων δε βρέθηκε ετρινγκίτης σε βελονοειδή μορφή εκτός από το μίγμα 60AD4-15P των 2ημερών που δείχνει ένα βελονοειδή σχηματισμό, που ίσως είναι ετρινγκίτης (φωτογραφία 1)
- Στα δείγματα 60AD4-15P (φωτογραφία 2) και 65AD4-10P (φωτογραφία 3) των 28 ημερών φαίνεται η παρουσία ποζολάνης που δεν έχει αντιδράσει ακόμα σύμφωνα με τη σημειακή στοιχειακή ανάλυση όπως απεικονίζεται στον πίνακα 5.
- Στα ετήσια δείγματα φαίνεται ότι υπάρχουν περιοχές με αυξημένο ποσοστό θείου >10% οι οποίες είναι περισσότερες στα δείγματα με μικρότερο ποσοστό ποζολάνης (φωτογραφίες 5 και 6).

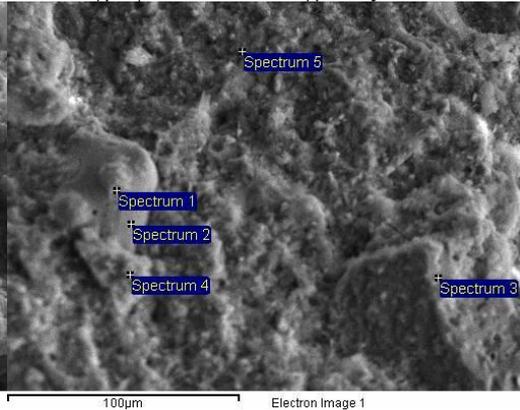
Φωτογραφία 1: SEM δείγματος 60AD4-15P (2ημ)



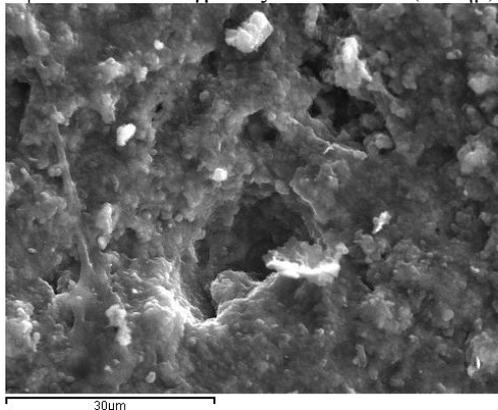
Φωτογραφία 2: SEM δείγματος 60AD4-15P (28ημ)



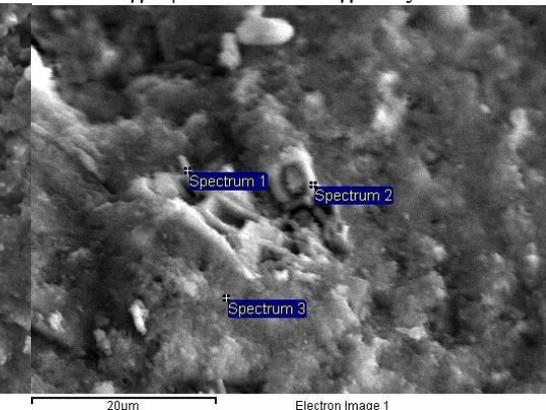
Φωτογραφία 3: SEM δείγματος 65AD4-10P (28ημ)



Φωτογραφία 5: SEM δείγματος 65AD4-10P (365ημ)



Φωτογραφία 6: SEM δείγματος 70AD4-5P (365ημ)



Πίνακας 5: Στοιχειακή ανάλυση %

Φωτογραφία	spectrum	Mg	Al	Si	S	K	Ca	Fe
2	1	3,13	6,90	70,27	1,40	1,06	15,63	1,06
3	3	0,47	14,49	73,51		8,40	2,24	0,96
6	1	6.97	17.10	22.39	11.23	1.03	34.71	6.80
6	3	5.98	14.04	21.37	11.31	1.02	42.23	4.33

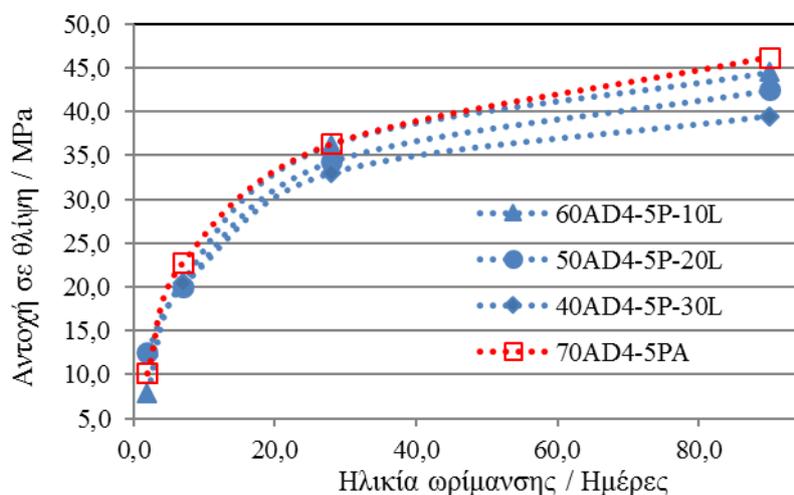
3.4.2 Τετραμερή αναμίγματα με ποζολάνη και ασβεστόλιθο

Σύμφωνα με όλα όσα έχουν ειπωθεί για τα τριμερή αναμίγματα, το βέλτιστο μίγμα με 10 % ποζολάνη έδωσε τις υψηλότερες αντοχές. Το επόμενο βήμα ήταν η προσθήκη και του ασβεστόλιθου σε τετραμερή αναμίγματα, με το ίδιο ποσοστό κλίνκερ. Επιλέχθηκε να χρησιμοποιηθεί 5% ποζολάνης λόγω της μείωσης και του συνολικού ποσοστού των υδραυλικών κονιών. Αν και η εμπειρία της προσθήκης ασβεστόλιθου σε αναμίγματα με ασβεστόυχο τέφρα δεν είχε δώσει ενθαρρυντικά αποτελέσματα αντοχών, πραγματοποιήθηκε η παραγωγή των αναμιγμάτων με 10-20-30% ασβεστόλιθο γιατί η συγκεκριμένη ιπτάμενη τέφρα (AD4) είχε τις υψηλότερες αντοχές από τις προηγούμενες. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στον πίνακα 6 και παρότι δεν έφτασαν τον επιθυμητό στόχο αντοχών, οι τελικές αντοχές ήταν εντός της κατηγορίας E4 και θα μπορούσαν να ενταχθούν και στην χαμηλότερη κατηγορία E3.

Πίνακας 6: Φυσικοχημικές και μηχανικές ιδιότητες των υδραυλικών κονιών με μεταβλητό ποσοστό ασβεστολίθου, 5 % ποζολάνη και 25% κλίνκερ

	Υδραυλικές κονίες	60AD4-5P-10L	50AD4-5P-20L	40AD4-5P-30L
	Κωδικός	56	57	58
	Κλίνκερ %	25	25	25
Σύνθεση τσιμέντου	Ιπτάμενη τέφρα %	60	50	40
	Ασβεστόλιθος %	10	20	30
	Ποζολάνη %	5	5	5
	Ποσότητα Kg	5	5	5
	TEA ml	0,5	0,5	0,5
Φυσικές ιδιότητες (EN 196-6)	Χρόνος άλεσης min	Σ90	Σ100	Σ100
	Blaine cm ² /g	6540	7500	8660
	Λεπτότητα +R45μm %	15,3	15,5	22,0
Χημικές ιδιότητες (EN196-2)	Απώλεια πύρωσης %	6,8	10,4	14,0
	Αδιάλυτο υπόλειμμα%	20,15	18,25	13,07
	SO ₃ %	4,81	4,05	3,37
Δοκιμές κονιάματος (EN 196-3)	Ελευθέρα άσβεστος %	7,0	5,90	5,01
	% νερό	36,5	36,0	35,0
Θλιπτική αντοχή (EN196-1) MPa	Αρχή πήξης min	130	105	90
	Σταθερότητα όγκου mm	4,0	2,0	1,0
	2 ημερών	7,9	12,6	
MPa	7 ημερών	20,6	20,0	20,4
	28 ημερών	36,2	34,3	33,0
	90 ημερών	44,5	42,5	39,5
	Λόγος αντοχών 7ημέρες/ 28ημέρες %	56,9	58,3	61,8

Στο διάγραμμα 10 φαίνεται και το αντίστοιχο τριμερές μίγμα με 5% ποζολάνη το οποίο έχει υψηλότερες αντοχές 7,28 και 90 ημερών. Ο ασβεστόλιθος δρα και σε αυτή την περίπτωση ως filler με αποτέλεσμα να διατηρούνται οι πρώιμες αντοχές σε μία συγκεκριμένη περιοχή τιμών και να μην καθυστερούν λόγω της βραδείας ενυδάτωσης της ιπτάμενης τέφρας. Δεν παρατηρείται όπως στα ασβεστολιθικά αναμίγματα η αύξηση των πρώιμων αντοχών αλλά παρατηρείται η ίδια μείωση των αντοχών 90 ημερών, όσο πηγαίνουμε σε μεγαλύτερα ποσοστά υποκατάστασης.



Διάγραμμα 10: Ανάπτυξη αντοχών όλων των τετραμερών αναμιγμάτων (τεφροτσιμέντων με ποζολάνη) σε συνάρτηση της ηλικίας ωρίμανσης σε σύγκριση με το τριμερές μίγμα 70AD4-5P

4 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Τα συμπεράσματα από την πειραματική διερεύνηση είναι τα εξής:

- Φαίνεται ότι από τις εργαστηριακές αλέσεις να είναι εφικτή σε σημαντικό βαθμό η παραγωγή υδραυλικής κονιάς με μεγάλο ποσοστό ιπτάμενης τέφρας συνδυαστικά με ποζολάνη για τη βελτίωση της ανθεκτικότητας του σκυροδέματος και ασβεστόλιθου για την αύξηση της ειδικής επιφάνειας και τη μείωση του κόστους.
- Οι ασβεστούχες ιπτάμενες τέφρες με πολύ υψηλά ποσοστά θεικών και ελευθέρως ασβέστου που επιβάλλεται να βρεθεί τρόπος αξιοποίησης των λόγω της μελλοντικής αύξησης τους στην παραγωγική διαδικασία των ΑΗΣ, μπορούν να ενσωματωθούν σε τέτοιου είδους υδραυλικές κονίες για τη χρήση στην οδοποιία. Πιο συγκεκριμένα η ιπτάμενη τέφρα που χρησιμοποιήθηκε αποτελεί ένα οριακό δείγμα από μία σειρά ιπτάμενων τεφρών που εξετάστηκαν, πέραν του οποίου τα κονιάματα παρουσιάζουν προβλήματα διογκώσεων.
- Διερευνήθηκε ο βέλτιστος συνδυασμός συστατικών για την ανάπτυξη υδραυλικής κονιάς με στόχο αντοχών 40 ± 2 MPa όσον αφορά στην ενυδάτωσή κονιαμάτων της σε ετήσια βάση. Το ανάμιγμα με 65% ιπτάμενη τέφρα, 25% κλίνκερ και 10 % ποζολάνη έδωσε τις υψηλότερες αντοχές 28 (37,4 MPa) και 90 ημερών (48,1MPa), καθώς και πολύ καλή μορφολογία σε ετήσιες ενυδατωμένες πάστες, χωρίς να υπάρχει περίσσεια ποζολάνης που δεν έχει αντιδράσει.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- ACI Committee 232 (2000), "Use of Raw or Processed Natural Pozzolans in Concrete", American Concrete Institute, 2000, ACI 232.1R-00, p7
- Charalampidou C., Chaniotakis M., Papayianni I., Tsimas S.(2012), "High Volume of Calcareous Fly Ash for the Production of a Hydraulic Binder for Road Pavements", *EuroCoalAsh Conference 2012*, Thessaloniki, pp 1-14
- Mehta P.K., Monteiro P.J.M. (1993), "Concrete, Microstructure, Properties, and Materials", 3rd edition, *McCraw-Hill*, 1993, pp 1-659
- Papayianni J. (1993), "Use of a High-Calcium Fly Ash in Blended Type Cement Production", *Cement & Concrete Composites* 15 (1993), pp 231-235
- Ramezani pour A.A. (2014), "Cement Replacement Materials: Properties, Durability, Sustainability", *Springer - Verlag Berlin Heidelberg*, 2014, pp 1-336
- Takemoto K., Uchikawa H. (1980), Hydration of pozzolanic cement, in Proceedings of 7th International Congress on the Chemistry of Cement, Paris, France, Editions Septima, Paris, France, Sub-Theme IV-2, 1980, pp. 1-28
- Technical Committee CEN/TC 51 (2011), "PrEN 13282-1 Hydraulic road binders – Part 1: Rapid Hardening Hydraulic Binders - Composition, specification and conformity criteria", *European Standard*, October 2011, pp. 1-22
- Ελληνική Τεχνική Προδιαγραφή (2007) "Ελληνικές Ιπτάμενες Τέφρες", *Εφημερίδα της Κυβερνήσεως*, Bulletin 2, No 551, 2007
- Τσίμας Σ. (2009), "Η σωστή διαχείριση των Ιπτάμενων Τεφρών ως απαραίτητη προϋπόθεση για τη διεύρυνση του ποσοστού αξιοποίησής των", 2^ο Πανελλήνιο Συνέδριο ΕΒΠΙΑΡ, Αιανή Κοζάνης, 1-3 Ιουνίου 2009