

ΑΞΙΟΛΟΓΗΣΗ ΑΠΕΝΕΡΓΟΠΟΙΗΜΕΝΟΥ ΚΑΤΑΛΥΤΗ ΔΙΕΡΓΑΣΙΩΝ ΠΥΡΟΛΥΣΗΣ (FCC) ΩΣ ΔΕΥΤΕΡΕΥΟΝΤΟΣ ΥΔΡΑΥΛΙΚΟΥ ΥΛΙΚΟΥ

Σ.Κ. Αντίοχος¹, Ε. Χουλιάρα¹, Δ. Μπελεκούκας², Δ. Λαμπρινούδης² και Σ. Τσίμας¹

¹Σχολή Χημικών Μηχανικών, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο

²ΕΛ.ΠΕ ΑΕ

ΠΕΡΙΛΗΨΗ: Η αξιοποίηση υλικών με ποζολανικές ή/και υδραυλικές ιδιότητες (*supplementary cementing materials*) αποτελεί μία από τις οδούς που επιβάλλεται να εξερευνηθεί πλήρως ο τομέας δόμησης προκειμένου να προσεγγίσει τακτικές βιώσιμης ανάπτυξης, μειώνοντας παράλληλα και το κόστος κατασκευής. Στα πλαίσια της εργασίας εξετάζεται η χρήση ενός χρησιμοποιημένου καταλύτη FCC των ΕΛ.ΠΕ ως δευτερεύοντος συμπληρωματικού υλικού. Το υλικό χαρακτηρίζεται φυσικοχημικά, ενώ επιχειρούνται δοκιμές εκπλυσιμότητας βαρέων μετάλλων και ποζολανικού δυναμικού. Μελετάται επίσης η επιρροή του στην μηχανική συμπεριφορά σύνθετων τσιμέντων καθώς και η αποτελεσματικότητα μηχανικής του ενεργοποίησης. Ευρήματα που παρουσιάζονται στην εργασία συντείνουν πως ο συγκεκριμένος καταλύτης αποτελεί ισχυρή ποζολάνη (δραστικότερη μάλιστα από άλλες που χρησιμοποιούνται εκτενέστερα) και η συσσωμάτωση του σε σύνθετα συστήματα τσιμέντου είναι εφικτή.

Λέξεις κλειδιά: δευτερεύον υδραυλικό υλικό, FCC, σύνθετα τσιμέντα, ενεργό πυρίτιο, *k-value*.

EVALUATION OF A SPENT CATALYST FROM CRACKING PROCEDURES (FCC) FOR USE AS SUPPLEMENTARY CEMENTING MATERIAL

S.K. Antiohos¹, E. Chouliara¹, D. Belekoukias², D. Lamprinoudis² and S. Tsimas¹

¹*School of Chemical Engineering, National Technical University of Athens*

²*ELPE S.A.*

ABSTRACT: Utilizing pozzolanic and/or latent hydraulic materials is one of the ways that the construction sector should look into in order to achieve sustainability and simultaneously lower the cost of construction. In the frame of this work, the feasibility of using a spent catalyst (FCC) as a supplementary cementing material was examined. The material was physicochemically characterized, whilst leaching and pozzolanic potential tests were carried out. Moreover, its effect on the strength development of blended cements and the impact of grinding on its reactivity were evaluated. Findings included in this investigation reveal that FCC is a strong catalyst (in fact more reactive than other pozzolans used extensively) and its incorporation in blended systems is feasible.

Keywords: supplementary cementing material, FCC, blended cement, reactive silica, efficiency factor

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Ο χρησιμοποιημένος καταλύτης FCC, όπως αυτός προκύπτει από τις διεργασίες πυρόλυσης των διωλιστηρίων, είναι ένα αργιλοπυριτικό στερεό απόβλητο. Το γεγονός πως τόσο το πυρίτιο όσο και το αργίλιο που περιέχει δείχνουν να είναι δραστικά σε αλκαλικό περιβάλλον, σε συνδυασμό με την, κατά κανόνα, μεγάλη ειδική επιφάνεια του υλικού αποτέλεσαν το έναυσμα για την πραγματοποίηση, τα τελευταία χρόνια, πληθώρας ερευνητικών προσπαθειών γύρω από την πιθανή επαναχρησιμοποίηση του σε σωρεία εφαρμογών. Ο κατασκευαστικός τομέας επέδειξε πρόσφατα ανάλογο ενδιαφέρον δεδομένου πως για χρόνια ενσωματώνει επιτυχώς ανάλογα παραπροϊόντα σε διαδικασίες παραγωγής τσιμέντου και σκυροδέματος. Η ανάγκη για αξιοποίηση στερών αποβλήτων με ποζολανικές ιδιότητες είναι επίκαιρη και επιτακτική όσο ποτέ δεδομένων των οδηγιών της Ευρωπαϊκής Ένωσης που ευνοούν, όταν δεν επιβάλλουν, την εφαρμογή πρακτικών αειφόρου ανάπτυξης. Είναι άλλωστε αποδεδειγμένο, πως όταν χρησιμοποιηθούν κατάλληλα, τα δευτερεύοντα υδραυλικά υλικά, μπορούν να συνεισφέρουν, εκτός από την ελάφρυνση του περιβαλλοντικού κόστους (μέσω της μείωσης της απαιτούμενης ενέργειας και της διατήρησης των παραδοσιακών φυσικών πρώτων υλών), στην βελτίωση των ιδιοτήτων του τελικού προϊόντος [1].

Ειδικότερα για την περίπτωση του FCC, η σχετική έρευνα έχει ενταθεί τα τελευταία χρόνια. Σύμφωνα μάλιστα με πρόσφατα αποτελέσματα [2] οι χρησιμοποιημένοι καταλύτες διαδικασιών πυρόλυσης δεν είναι επικίνδυνα (hazardous) στερεά απόβλητα και αντί να αποτίθενται στους χώρους υγειονομικής ταφής, θα πρέπει να εντάσσονται σε σύνθετα συστήματα τσιμέντου και σκυροδέματος δεδομένου πως δεν έχει παρατηρηθεί έκλυση βαρέων μετάλλων στα στραγγίσματα τους. Δουλεύοντας στην ίδια κατεύθυνση, οι Pacewska et al [3] εξέτασαν εκτενώς την φύση του καταλύτη, καταλήγοντας στο συμπέρασμα πως η ικανότητα του και ο τρόπος με τον οποίο δεσμεύει διαθέσιμη υδράσβεστο που παράγεται στο πορώδες διάλυμα της τσιμεντόπαστας είναι ανάλογη αυτής του silica fume. Οι Paya et al [4] έφεραν εις πέρας μια πιο ολοκληρωμένη μελέτη βιωσιμότητας τέτοιων υλικών σε δομικά συστήματα. Τα αποτελέσματα τους κατέδειξαν πως όταν ο καταλύτης FCC χρησιμοποιήθηκε σαν πρόσθετο συστατικό στο τσιμέντο, μπόρεσε να υποκαταστήσει μέχρι και 20% κ.β. τσιμέντο ή περίπου 10% κ.β. λεπτόκοκκων αδρανών (micro-filler) στο μίγμα χωρίς να επηρεάσει την ποιότητα του κονιάματος.

Με βάση τα παραπάνω στοιχεία, η παρούσα εργασία φιλοδοξεί να αναλύσει την επίπτωση του απορριπτόμενου FCC σε ορισμένες από τις σημαντικές ιδιότητες των σύνθετων τσιμεντών που το ενσωματώνουν. Αποτελεί ουσιαστικά το πρώτο μέρος μια συνεχιζόμενης ερευνητικής προσπάθειας που αποσκοπεί στον σχεδιασμό και την παραγωγή διμερών και τριμερών περιβαλλοντικά φιλικών τσιμεντών με συνδυασμούς στερεών Ελληνικών παραπροϊόντων. Προκαταρκτικά αποτελέσματα αναφορικά με τον χαρακτηρισμό του εγχώριου υλικού, την συμπεριφορά του σε δοκιμές εκπλυσιμότητας και ποζολανικού δυναμικού παρουσιάζονται πριν την ανάλυση της επιρροής αυτού στην ανάπτυξη μηχανικών αντοχών και ρυθμού αντίδρασης των εξεταζόμενων συστημάτων.

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟΣ ΣΧΕΔΙΑΣΜΟΣ

Το FCC που παραλήφθηκε από την μονάδα πυρόλυσης των ΕΛ.ΠΕ στον Ασπρόπυργο είναι ένα άοσμο γκρίζο-άσπρο υλικό. Η χημική του ανάλυση καθώς και οι κύριες φυσικοχημικές του ιδιότητες παρουσιάζονται στον Πίνακα 1. Σημειώνεται πως ο προσδιορισμός των δραστικών οξειδίων του πυριτίου και ασβεστίου έγινε με βάση το EN 450-1, της υαλώδους φάσης με τις προτάσεις της RILEM (TC FAB-67 - Use of Fly Ash in Building), ενώ ως γ_s ορίζεται το δραστικό κλάσμα πυριτίου, όπως αυτός προκύπτει από τον λόγο του ενεργού προς το συνολικό πυρίτιο της ποζολάνης

Πίνακας 1. Χημική ανάλυση και φυσικά χαρακτηριστικά πρώτων υλών

	Τσιμέντο	F _{cc}
CaO	65.01	0.47
CaO _f	0.63	-
SiO ₂	20.28	45.29
SiO _{2re} ^a	<i>n.a</i>	40.59
Al ₂ O ₃	4.75	48.70
Fe ₂ O ₃	3.76	1.88
MgO	1.61	0.25
SO ₃	2.55	-
R ₂ O	0.52	0.75
LOI	2.31	3.35
γ _s ^c	-	89.63
Ni Έκπλυμα (mg/L) ^d	-	0.07
Co Έκπλυμα (mg/L) ^d	-	<0.01
Αδιάλυτο Υπόλειμμα (%) ^a	0.18	22.67
Υαλώδης Φάση. S ^b (%)	-	77.33
Blaine Ειδική Επιφάνεια (m ² /g)	0.38	79
Ειδικό Βάρος	3.13	2.54

Στον ίδιο πίνακα περιέχονται τα αποτελέσματα της δοκιμής εκπλυσιμότητας (leaching test) η οποία πραγματοποιήθηκε με βάση το DIN 38414-S4. Στα πλαίσια της εργασίας παρουσιάζονται τα αποτελέσματα για τα Co και Ni. Προς μελέτη της επίπτωσης της λεπτότητας του εξεταζόμενου παραπροϊόντος στην ποζολανική του δραστηριότητα, το υλικό ενεργοποιήθηκε μηχανικά με άλεση για 10 περίπου min σε εργαστηριακό σφαιρόμυλο. Το αρχικό (as-received) και αλεσμένο υλικό συμβολίζονται στην εργασία ως F_{CC} και F_{CCG} αντίστοιχα. Πριν την εισαγωγή των δύο καταλυτών σε συστήματα με τσιμέντο, εκτιμήθηκε το ποζολανικό τους δυναμικό με την δοκιμή Chapelle. Σύμφωνα με αυτή την επιταχυνόμενη δοκιμή, προσδιορίστηκε το ποσοστό της υδρασβέστου που καταναλώθηκε από τους καταλύτες, σε υδατικό διάλυμα ποζολάνης:υδρασβέστου 1:1 το οποίο αντιδρά για 18 ώρες στους 105⁰C (τα αποτελέσματα εκφράζονται σε g υδρασβέστου που αντέδρασε προς g ποζολάνης που χρησιμοποιήθηκε).

Η επιρροή των F_{CC} και F_{CCG} στην εξέλιξη των μηχανικών αντοχών του τσιμέντου μελετήθηκε σε δοκίμια κονιαμάτων ακολουθώντας πιστά διαδικασίες που περιγράφονται σε προηγούμενες εργασίες (cementitious materials-to-sand ratio 1:3 και W/C_M 0.5) [5,6]. Πραγματοποιήθηκε αντικατάσταση τσιμέντου από τους καταλύτες σε ποσοστό κ.β. έως και 30% και τα δοκίμια έσπασαν μετά από 1,2,7,28 και 90 ημέρες ενυδάτωσης. Παρασκευάστηκε επίσης δοκίμιο αναφοράς μόνο με τσιμέντο (control) για συγκριτικούς λόγους. Τα αποτελέσματα των θλιπτικών αντοχών χρησιμοποιήθηκαν για τον προσδιορισμό των συντελεστών αποδοτικότητας κάθε συστήματος. Παράλληλα εξετάστηκε η εφαρμογή προσεγγιστικής σχέσης, που αναπτύχθηκε σε προηγούμενη εργασία [7], η οποία συνδέει το περιεχόμενο ενεργό πυριτικό κλάσμα της ποζολάνης και τους συντελεστές αποδοτικότητας σε βάθος χρόνου.

ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

Χαρακτηρισμός και ιδιότητες F_{CC}

Τα δεδομένα του πίνακα 1 αποκαλύπτουν πως το F_{CC} είναι ένα ιδιαιτέρως άμορφο (όπως φαίνεται από την υψηλή τιμή του παράγοντα S) αργιλοπυριτικό υλικό με μεγάλη ειδική επιφάνεια και υψηλό ενεργό διοξείδιο του πυριτίου. Στην πραγματικότητα, σχεδόν όλο το πυρίτιο του είναι μη κρυσταλλικό όπως πιστοποιείται από την εντυπωσιακή τιμή του γ_s . Το γεγονός αυτό είναι πολύ σημαντικό δεδομένου πως το άμορφο πυρίτιο (και όχι το συνολικό) είναι αυτό που συμμετέχει στις ποζολανικές αντιδράσεις. Προφανώς αυτός είναι και ο κύριος λόγος για το μεγάλο ποζολανικό δυναμικό και των δύο μορφών του καταλύτη (αρχικού και αλεσμένου) όπως φαίνεται στον Πίνακα 2.

Πίνακας 2. Αποτελέσματα δοκιμής Chapelle (gCH καταναλώθηκαν /g F_{CC})

F_{CC}	F_{CCG}	T_F^a	T_M^a
0.73	0.82	0.60	0.72

^a Δοκίμια που εξετάστηκαν στα πλαίσια άλλης εργασίας [6]

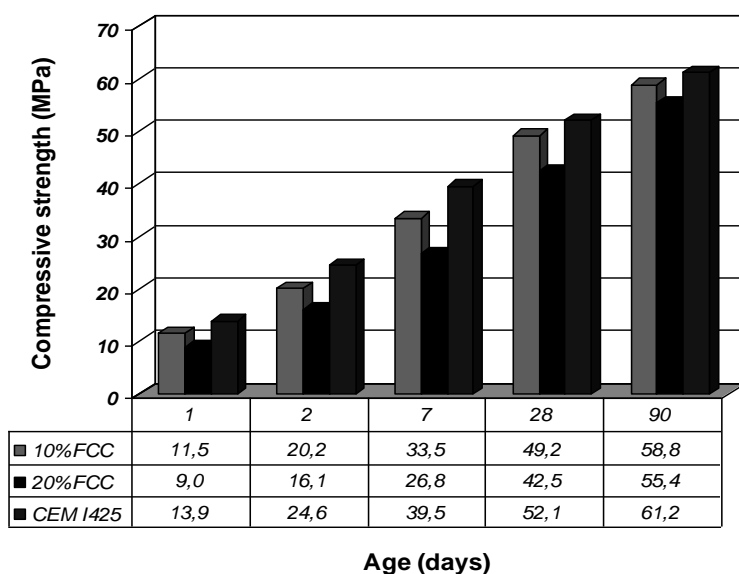
Συγκρίνοντας τα αποτελέσματα της δοκιμής Chapelle των καταλυτών με τα αντίστοιχα για δύο είδη τερφών (μία ασβεστούχα T_F από την Πτολεμαΐδα και μια πυριτική T_M περιοχής Μεγαλόπολης) διαπιστώνεται πως τόσο το F_{CC} όσο και το αλεσμένο F_{CCG} εμφανίζουν υψηλότερο ποζολανικό δυναμικό. Η δραστική επιρροή της διαδικασίας άλεσης φαίνεται καθαρά από το αναβαθμισμένο ποζολανικό δυναμικό του ενεργοποιημένου δείγματος το οποίο δεσμεύει την εντυπωσιακή ποσότητα των 0.82 g υδρασβέστου στο διάλυμα., γεγονός που είναι μια πρώτη ένδειξη πως η ποζολανική δραστικότητα του εν λόγω καταλύτη αποδίδεται τόσο στο διαθέσιμο ποσοστό ενεργών συστατικών όσο και στην ειδική επιφάνεια του.

Πολύ ικανοποιητική είναι και η συμπεριφορά του καταλύτη στην δοκιμή εκπλυσιμότητας (στα εκλούσματα οι συγκεντρώσεις τόσο του Co όσο και του Ni βρέθηκαν κάτω από τα όρια), γεγονός που καθιστά βιώσιμη την εισαγωγή του σε συστήματα με τσιμέντο. Τα αποτελέσματα του συγκεκριμένου προτύπου αποτελούν μια ένδειξη πως το αντίστοιχο κονίαμα ή σκυροδέμα μπορεί να χρησιμοποιηθεί ασφαλώς σε σειρά κατασκευών, ωστόσο και ειδικά στην περίπτωση του σκυροδέματος με F_{CC} , μια πιο συγκεκριμένη δοκιμή εκπλυσιμότητας (η οποία θα περιλαμβάνει φαινόμενα διάχυσης) επιβάλλεται να εφαρμοστεί δεδομένου πως η έκπλυση είναι συχνά μια διαδικασία που ελέγχεται από φαινόμενα διάχυσης [8].

Μηχανική συμπεριφορά

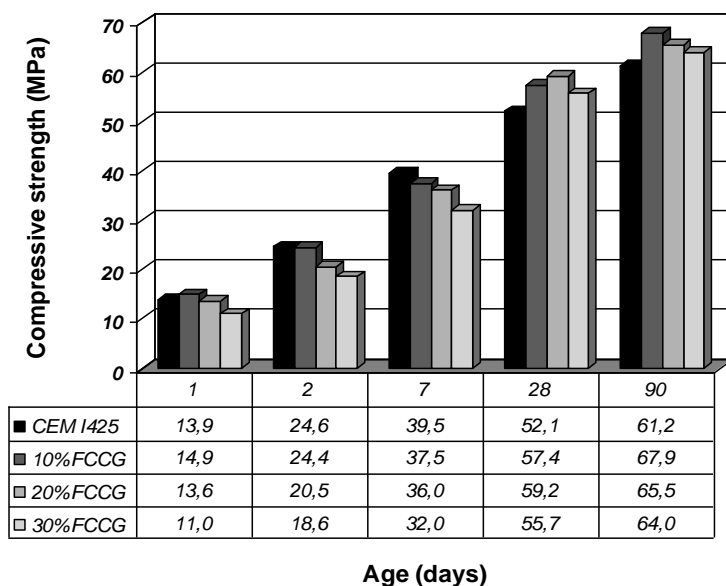
Η ανάπτυξη των θλιπτικών αντοχών των τσιμέντων με F_{CC} συναρτήσει του χρόνου συντήρησης και του ποσοστού αντικατάστασης παρουσιάζεται στην Εικόνα 1. Είναι εμφανές πως κατά την πρώτη εβδομάδα ενυδάτωσης, τα ποζολανικά δοκίμια αναπτύσσουν αντοχή πιο αργά από το δοκίμιο αναφοράς. Σε αυτό το στάδιο, η μείωση των αντοχών των ποζολανικών δοκιμίων είναι ανάλογη της ποσότητας του καταλύτη που περιέχεται σε αυτά. Προφανώς η εισαγωγή του καταλύτη (στην αρχική του μορφή) δεν μπορεί να αντισταθμίσει (στο αρχικό στάδιο) για την αντίστοιχη απώλεια των συστατικών του κλίνκερ τα οποία είναι υπεύθυνα για την ανάπτυξη των πρώιμων αντοχών. Με το πέρασ της πρώτης εβδομάδας, οι αντοχές των δοκιμίων με καταλύτη είναι ανταγωνιστικές ως προς το δοκίμιο αναφοράς με το κονίαμα με 10% F_{CC} να αποδίδει καλύτερα από αυτό με 20% προσθήκη. Η σταδιακή βελτίωση των αντοχών των ποζολανικών δοκιμίων γίνεται ακόμα πιο εμφανής προς το τέλος της διαδικασίας ενυδάτωσης (90 ημέρες), οπότε οι αντοχές τους βελτιώνεται σημαντικά.. Διαφαίνεται πως ο ακατέργαστος καταλύτης δεν

είναι άμεσα διαθέσιμος για αντίδραση και συμβολή στην αντοχή του τσιμέντου αλλά η δραστηριότητα του αυξάνεται σταδιακά με τον χρόνο συντήρησης.



Εικόνα 1. Εξέλιξη θλιπτικών αντοχών σύνθετων τσιμέντων με F_{CC}

Αντίστοιχα, στην Εικόνα 2 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της δοκιμής θλίψης στα δοκίμια με τον μηχανικά ενεργοποιημένο καταλύτη. Συνήθως η αντικατάσταση τσιμέντου από αργιλοπυριτικά πρόσθετα επιφέρει μείωση των πρώιμων αντοχών. Αυτό δεν συμβαίνει ωστόσο σε περιπτώσεις όπου η προσθήκη αφορά σε υλικό τόσο λεπτό που μπορεί να ενισχύσει την συνεκτικότητα (packing) του συστήματος αλλά και τόσο ενεργό ώστε να μπορέσει να επιταχύνει τον ρυθμό της ενυδάτωσης του τσιμέντου και επιπλέον να αυξήσει την ποσότητα του δημιουργούμενου ένυδρου πυριτικού ασβεστίου C-S-H, ενισχύοντας έτσι την αντοχή του τελικού προϊόντος.



Εικόνα 2. Εξέλιξη θλιπτικών αντοχών σύνθετων τσιμέντων με ενεργοποιημένο F_{CC}

Τα αποτελέσματα που παρουσιάζονται στην Εικόνα 2 πιστοποιούν πως οι συνθήκες αυτές ικανοποιούνται στην περίπτωση του αλεσμένου καταλύτη, δεδομένης της εξαιρετικής απόδοσης των σύνθετων τσιμέντων που τον ενσωματώνουν από την έναρξη της ενυδάτωσης. Ενδεικτικό είναι το γεγονός πως το τσιμέντο με 10% F_{CCG} ξεπερνά το δοκίμιο αναφοράς μετά από μόνο 2 ημέρες ενυδάτωσης, ενώ στο τέλος της πρώτης εβδομάδας, όλα σχεδόν τα ποζολανικά κονιάματα εμφανίζουν ανωτερότητα η οποία και διευρύνεται με τον χρόνο συντήρησης. Είναι πιθανόν πως, όταν το διάστημα συντήρησης είναι μικρό (7 ημέρες), περιορισμένη ποσότητα υδρασβέστου παράγεται με αποτέλεσμα, ο καταλύτης, μολονότι ενεργός εξαρχής, δεν μπορεί να εκδηλώσει πλήρως την ποζολανική του δράση, με αποτέλεσμα ένα σημαντικό μέρος του να δρα ως πληρωτικό υλικό (micro-filler). Αυτό εξηγεί και την καλύτερη απόδοση των τσιμέντων με μικρή προσθήκη καταλύτη στις πρώτες ηλικίες (10%), ενώ όσο εξελίσσεται η ενυδάτωση (και περισσότερη υδράσβεστος παράγεται) τα δοκίμια με μεγαλύτερο ποσοστό καταλύτη αποδίδουν καλύτερα. Η εξαιρετική συμπεριφορά των σύνθετων τσιμέντων με τον ενεργοποιημένο καταλύτη συνάδει με το υψηλό ποζολανικό δυναμικό αυτού, όπως είχε δείχθει στα πλαίσια της δοκιμής Chapelle.

Συντελεστές αποδοτικότητας & πιστοποίηση προσεγγιστικής σχέσης

Έχει επανειλημμένως δείχθει [7,9] πως στην περίπτωση κονιαμάτων ή σκυροδέματος που ενσωματώνουν δευτερεύοντα υδραυλικά υλικά ο συντελεστής αποδοτικότητας (k-value) δίνεται από την σχέση:

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

όπου f_c η θλιπτική αντοχή (MPa) του σκυροδέματος, W είναι η περιεκτικότητα σε νερό του αρχικού μίγματος σκυροδέματος (kg/m³), C η περιεκτικότητα σε τσιμέντο (kg/m³), P είναι η ποζολάνη που εισήχθη στο σκυρόδεμα (kg/m³), K μία παράμετρος που εξαρτάται από τον τύπο τσιμέντου (στην παρούσα εργασία ίση με 38.8 MPa) και a μία παράμετρος που εξαρτάται κυρίως από τον χρόνο και συνθήκες συντήρησης. Χρησιμοποιώντας αυτήν την εξίσωση και τις τιμές των θλιπτικών αντοχών (Εικόνες 1 και 2), υπολογίστηκαν και παρουσιάζονται στον πίνακα 3, οι συντελεστές ενεργότητας για αντιπροσωπευτικά δοκίμια.

Πίνακας 3. Ενδεικτικά k-values για διάφορα σύνθετα κονιάματα

	k-values		
	Age (days)		
	2	28	90
10F _{cc}	0,43	0,63	0,69
10F _{CCG}	0,97	1,68	1,86
20F _{CCG}	0,74	1,46	1,28
30F _{CCG}	0,74	1,15	1,12
20F _{CCG} -(using eq.2)	0,63	1,35	1,59

Τα δεδομένα του Πίνακα 3 δεικνύουν την μέτρια δραστηριότητα του καταλύτη όταν αυτός εισήχθη στο μίγμα όπως παρελήφθη από την παραγωγό εταιρία. Το γεγονός πως ακόμα και μετά από 3 μήνες συντήρησης ο συντελεστής k για το τσιμέντο με 10% καταλύτη παραμένει κάτω της μονάδας δεικνύει πως μια συγκεκριμένη απώλεια στην θλιπτική αντοχή του τσιμέντου πρέπει να αναμένεται στην περίπτωση που δεν έχει προηγηθεί άλεση του καταλύτη. Ωστόσο όταν αυτός αλέστηκε, το σύστημα ενισχύθηκε σε θλιπτική αντοχή όπως πιστοποιείται και από τις υψηλές τιμές των αντίστοιχων συντελεστών k, οι οποίοι εμφανίζονται σημαντικά αυξημένοι σε σύγκριση με

τους αντίστοιχους άλλων πολύ ενεργών ποζολανών, όπως ο μετακαολίνης (MK) και η τέφρα φλοιού ρυζιού (RHA) [9].

Σε πρόσφατη εργασία [7], αναπτύχθηκε για πρώτη φορά αναλυτική θεωρητική σχέση που συνδέει το ενεργό πυρίτιο τεχνητών ποζολανών με τον συντελεστή k των συστημάτων που τις ενσωματώνουν, με σκοπό μια πρώτη προσέγγιση της απόδοσης αυτών γνωρίζοντας μόνο την περιεκτικότητα της χρησιμοποιούμενης ποζολάνης σε άμορφο πυρίτιο. Οι συγγραφείς κατέληξαν πως για ένα σύνθετο σύστημα τσιμέντου με ενεργή προσθήκη, ο συντελεστής k δίνεται από τον τύπο:

$$k = (\gamma_s \cdot f_{s,p} / f_{s,c}) (1 - a W/C) \quad (2)$$

όπου γ_s είναι το δραστικό πυριτικό κλάσμα της ποζολάνης (δίνεται στον Πίνακα 1), and $f_{s,p}$ and $f_{s,c}$ είναι τα κλάσματα του πυριτίου στον καταλύτη και στο τσιμέντο αντίστοιχα. Εφαρμόζοντας την εξίσωση (2) για την περίπτωση του τσιμέντου 20F_{CCG} (ποσοστό αντικατάστασης επαρκές για εκδήλωση ποζολανικής δράσης αλλά ταυτόχρονα όχι μεγάλο σε βαθμό να επηρεάσει δραστικά τον ρυθμό αντίδρασης των στοιχείων του τσιμέντου) θεωρητικές τιμές σε καλή συμφωνία με τις πειραματικές υπολογίστηκαν για όλες σχεδόν τις ηλικίες που εξετάστηκαν. Η ασυμφωνία που παρατηρείται στις 90 ημέρες μπορεί να αποδοθεί στο γεγονός πως όχι όλος ο καταλύτης έχει αντιδράσει μέχρι αυτό το στάδιο, συνεπώς ένα ποσοστό του περιεχόμενου ενεργού πυριτίου αναμένεται να προσδώσει επιπλέον αντοχή σε βάθος χρόνου.

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Στα πλαίσια της παρούσας εργασίας εξετάστηκε η πιθανότητα χρησιμοποίησης απενεργοποιημένου καταλύτη F_{CC} ως δευτερεύοντος υδραυλικού υλικού σε σύνθετα συστήματα τσιμέντου. Τα κύρια συμπεράσματα που προέκυψαν συνοψίζονται στην συνέχεια:

1. Ο καταλύτης F_{CC} στην μορφή στην οποία παρελήφθη εμφάνισε υψηλό ποζολανικό δυναμικό το οποίο αυξήθηκε μετά από σύντομη μηχανική ενεργοποίηση. Πολύ καλή ήταν και η συμπεριφορά του σε συνθήκες εκπλυσιμότητας, αφού οι συγκεντρώσεις των εκλουσμάτων των προς εξέταση βαρέων μετάλλων βρέθηκαν κάτω από τα επιτρεπτά όρια. Και τα δύο αυτά κριτήρια καθιστούν δυνατή την εισαγωγή του καταλύτη σε συστήματα τσιμέντου.
2. Η δοκιμή θλίψης σε κονιάματα με προσθήκη καταλύτη κατέδειξε πως το F_{CC} επιφέρει μικρή μείωση των πρώιμων ιδιαίτερα αντοχών. Αντίθετα το αλεσμένο F_{CC} βελτίωσε αισθητά τις μηχανικές αντοχές του τσιμέντου από την αρχή της ενυδάτωσης, ακόμα και όταν εισήχθη σε σημαντικό ποσοστό (30% κ.β.).
3. Υψηλοί συντελεστές αποδοτικότητας προσδιορίστηκαν για τα νέα τσιμέντα με τον ενεργοποιημένο καταλύτη, τιμές σαφώς μεγαλύτερες από αυτές των τσιμέντων με άλλες ενεργές προσθήκες όπως ιπτάμενη τέφρα, σκωρία, μετακαολίνη και τέφρα φλοιού ρυζιού.
4. Πιστοποιήθηκε η προβλεπτική δύναμη και αξιοπιστία θεωρητικής σχέσης που συνδέει το ενεργό πυρίτιο τεχνητών ποζολανών με τον συντελεστή k των συστημάτων που τις ενσωματώνουν. Η εφαρμογή αυτής της προσεγγιστικής σχέσης μπορεί να οδηγήσει σε μια πρώτη, σχετικά ασφαλή, πρόβλεψη της μελλοντικής μηχανικής συμπεριφοράς συστημάτων τσιμέντου και σκυροδέματος με τον εν λόγω καταλύτη.

ΑΝΑΦΟΡΕΣ

- [1] P.K. Mehta, *Role of pozzolanic and cementitious materials in sustainable development of the concrete industry*, 6th CANMET/ACI international conference on fly ash, silica fume, slag and natural pozzolans in concrete, Malhotra V.M. (ed), I, (1998) 1-20
- [2] N. Su, H. Fang, Z. Chen, F. Liu, *Reuse of waste catalysts from petrochemical industries for cement substitution*, *Cement and Concrete Research* **30**: (2000) 1773-1783.
- [3] B. Pacewska, I. Wilinska, J. Kubissa, *Use of spent catalyst from catalytic cracking in fluidized bed as a new concrete additive*, *Thermochimica Acta* **322**: (1998) 175-181.
- [4] J. Paya, J. Monzo, M. V. Borrachero, *Physical, chemical and mechanical properties of fluid catalytic cracking catalyst residue (FC3R) blended cements*, *Cement and Concrete Research* **31**: (2001) 57-61.
- [5] S. Antiohos, S. Tsimas, *Investigating the role of active silica in the hydration mechanisms of high-calcium fly ash/cement systems*, *Cement and Concrete Composites* **27**: (2005) 171-181.
- [6] S. Antiohos, K. Maganari, S. Tsimas, *Evaluation of blends of high and low calcium fly ashes for use as supplementary cementing materials*, *Cement and Concrete Composites* **27**: (2005) 349-356.
- [7] V.G Papadakis, S. Antiohos, S. Tsimas, *Supplementary cementing materials in concrete – Part II: A fundamental estimation of the efficiency factor*, *Cement and Concrete Research* **32**: (2002) 1533-1538.
- [8] Q. Yu, S. Nagataki, J. Lin, T. Saeki, M. Hisada, *The leachability of heavy metals in hardened fly ash cement and cement-solidified fly ash*, *Cement and Concrete Research* (in press, corrected proof) (2005).
- [9] Papadakis, V.G., Tsimas, S. *Supplementary Cementing Materials for Sustainable Building-Sector Growth*, European Commission DGXII, Marie Curie Fellowship, Final Scientific Report, Project No HPMF-CT-1999-00370, National Technical University of Athens, Greece, 2001.