

ΔΥΝΑΤΟΤΗΤΕΣ ΥΠΟΚΑΤΑΣΤΑΣΗΣ ΓΥΨΟΥ ΑΠΟ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΑ ΠΑΡΑΠΡΟΪΟΝΤΑ

Γ. Τζουβαλάς¹, Ε. Χανιωτάκης², Ν. Δερματάς¹, Γ. Ράντης¹, Σ. Τσίμας¹

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

²TITAN A.E., Διεύθυνση Έρευνας και Ποιότητας

ΠΕΡΙΛΗΨΗ: Η ορυκτή γύψος ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) αποτελεί το βασικό ρυθμιστή του χρόνου πήξης του τσιμέντου. Ωστόσο, τόσο η ελληνική όσο και η διεθνής πραγματικότητα δημιουργεί την ανάγκη για εύρεση εναλλακτικών πρώτων υλών για τη ρύθμιση του χρόνου πήξης. Στην παρούσα εργασία παρουσιάζονται συνοπτικά τα αποτελέσματα διεξοδικής έρευνας για την πιθανή υποκατάσταση της γύψου από τους ακόλουθους εναλλακτικούς φορείς θειικού ασβεστίου, οι οποίοι προκύπτουν ως παραπροϊόντα βιομηχανικών διεργασιών: α) γύψος από αποθείωση απαερίων (FGD), β) φωσφογύψος ως παραπροϊόν της βιομηχανίας λιπασμάτων. Η μελέτη περιλαμβάνει την παρασκευή τσιμέντων τύπου CEM I και σκυροδεμάτων C20/25 σε εργαστηριακή κλίμακα. Τα αποτελέσματα δείχνουν ότι είναι δυνατή η μερική ή ολική υποκατάσταση της φυσικής γύψου από βιομηχανικά παραπροϊόντα - φορείς θειικού ασβεστίου, χωρίς να αλλοιώνεται η ποιότητα του τσιμέντου.

Λέξεις κλειδιά: ορυκτή γύψος, FGD, φωσφογύψος, θειικό ασβέστιο, πήξη τσιμέντου

POSSIBILITY OF GYPSUM DISPLACEMENT BY INDUSTRIAL BYPRODUCTS

G. Tzouvalas¹, E. Chaniotakis², N. Dermatas¹, G. Rantis¹, S. Tsimas¹

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

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

ABSTRACT: Mining natural gypsum (dihydrate of calcium sulfate – $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) is used almost exclusively as cement setting retarder. Nevertheless the necessity for the exploitation of alternative cement setting retarders becomes globally more and more a need. In the present work the results of an extent research for the possible displacement of gypsum with alternative calcium sulfate bearing materials which are industrial by-products are briefly presented. These materials are: a) FGD gypsum from flue gas desulphurisation process, b) phosphogypsum, a byproduct of fertilizer industry. The study contents the production of cement type I (CEM I) and concrete of C20/25 category in laboratory scale. The results conclude to the fact that the partial or total displacement of natural gypsum by industrial byproducts - calcium sulfate bearing materials is possible without any deterioration on cement quality.

Keywords: natural gypsum, FGD, phosphogypsum, calcium sulfate, cement setting

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η χρήση της ορυκτής γύψου ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) στην τσιμεντοβιομηχανία σχετίζεται με την επιβράδυνση της ενυδάτωσης του C_3A , ορυκτολογικής φάσης του κλίνκερ (τσιμέντο Portland). Η προσθήκη της μπορεί να γίνει με τη διυδρική ή ανυδριτική μορφή (φυσικός ανυδρίτης) και σε αναλογία, κατά μέσο όρο, 5%. Ωστόσο, τόσο η ελληνική όσο και η διεθνής πραγματικότητα (εξάντληση φυσικών αποθεμάτων, αξιοποίηση βιομηχανικών παραπροϊόντων) δημιουργεί την ανάγκη για εύρεση εναλλακτικών πρώτων υλών για τη ρύθμιση του χρόνου πήξης. [1, 2, 3]

Σε παγκόσμιο επίπεδο γίνονται προσπάθειες ώστε να ελαχιστοποιηθεί η απόρριψη υλικών που γενικότερα χαρακτηρίζονται ως βιομηχανικά παραπροϊόντα. Μία σημαντική πτυχή αυτής της ελαχιστοποίησης των απορριπτόμενων υλικών είναι η περαιτέρω διερεύνηση της δυνατότητας χρησιμοποίησης τους ως πρώτων υλών άλλων βιομηχανικών δραστηριοτήτων, με την ενσωμάτωσή τους σε κάποιο σημείο της παραγωγικής της διαδικασίας. Έτσι αυτά δεν αποτελούν απορρίμματα ή άχρηστα υλικά, αλλά αξιοποιήσιμα υλικά. Δύο βασικές πηγές γύψου που αποτελούν βιομηχανικά παραπροϊόντα στον ελληνικό χώρο είναι το FGD και η φωσφογύψος [4, 5, 6, 7].

Το FGD (Flue Gas Desulphurisation) είναι γύψος ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) που προέρχεται από τη δέσμευση, με ασβεστόλιθο του μεγαλύτερου μέρους των εκπομπών SO_2 (>95%) στο περιβάλλον. Έτσι εξασφαλίζεται η προστασία του περιβάλλοντος από εκπομπές SO_2 και η ελαχιστοποίηση των συνεπειών που συνεπάγεται κάτι τέτοιο (όξινη βροχή κλπ.) τόσο στο περιβάλλον όσο και στη δημόσια υγεία. Οι FGD μέθοδοι με ενώσεις του ασβεστίου μπορούν να συνδυαστούν άριστα με μονάδες (θερμοηλεκτρικά εργοστάσια) που περιλαμβάνουν καύση άνθρακα, δηλαδή λιγνίτη με υψηλή περιεκτικότητα σε S. Η ΔΕΗ στις προσπάθειές της για ένα καθαρότερο περιβάλλον, έχει μελετήσει και εφαρμόσει ένα σύστημα συναπόθεσης της Ιπτάμενης Τέφρας του ΑΗΣ Β της Μεγαλόπολης με το FGD που παράγεται στον ίδιο σταθμό, επιτυγχάνοντας την ασφαλή τους απόθεση. Η ετήσια παραγωγή FGD ανέρχεται περίπου σε 800.000 τόνους, στους οποίους τα περιεχόμενα στερεά είναι της τάξης του 50 - 55%. Η παραγωγή αυτή έχει πλέον αυξηθεί κατά πολύ με την πλήρη λειτουργία της νέας μονάδας στη Φλώρινα, η ετήσια παραγωγή της οποίας ανέρχεται περίπου σε 300.000 τόνους με περιεχόμενα στερεά 90%. Αξίζει να σημειωθεί ότι όλη η παραγόμενη ποσότητα FGD, προς το παρόν παραμένει αναξιοποίητη και αποτίθεται στο περιβάλλον σε συγκεκριμένα πεδία απόθεσης κοντά στα εργοστάσια της ΔΕΗ, προκαλώντας τόσο περιβαλλοντικό όσο και οικονομικό κόστος [8, 9].

Η φωσφογύψος, που αποτελεί μια ακόμη διυδρική μορφή γύψου, είναι ένα παραπροϊόν της βιομηχανίας φωσφορικών λιπασμάτων και προκύπτει από την παραγωγική διαδικασία του φωσφορικού οξέος (υγρή μέθοδος). Η χημική αντίδραση περιλαμβάνει σχηματισμό φωσφορικού οξέος από το φυσικό φωσφορικό ασβέστιο $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ (φωσφορίτης) με επίδραση πυκνού θεικού οξέος 90-98%: $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + 3\text{H}_2\text{SO}_4 + 6\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{H}_3\text{PO}_4 + 3(\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O})$. Η φωσφογύψος αποτελείται από στρώματα μονοκλινών αλληλοεμπλεκόμενων κρυστάλλων και ορυκτολογικά είναι πανομοιότυπη με την ορυκτή γύψο. Η μέση διάμετρος των κόκκων της κυμαίνεται μεταξύ 60 – 70 μm με το 90% να είναι μικρότερο από τα 250 μm . Παρ' όλα αυτά, η ύπαρξη σημαντικών προσμίξεων στη φωσφογύψο επηρεάζει σημαντικά την ενυδάτωση του τσιμέντου Portland. Αυτές είναι: το υποκατεστημένο P_2O_5 στο κρυσταλλικό πλέγμα της γύψου, το διαλυτό στο νερό P_2O_5 και το διαλυτό στο νερό F που έχει προσκολληθεί στην επιφάνεια των κρυστάλλων της γύψου. Αυτές οι προσμίξεις που αντικαθιστούν στο κρυσταλλικό πλέγμα τα θειικά ιόντα (SO_4^{2-}), αυξάνουν το χρόνο πήξης (για άλλες εφαρμογές θετικό, για άλλες αρνητικό), μειώνουν τις πρώιμες κυρίως αντοχές, έτσι ώστε η φωσφογύψος να μην ενδείκνυται πάντα για τη ρύθμιση του χρόνου πήξης στο τσιμέντο Portland [6, 10, 11]. Στην Ελλάδα φωσφογύψος παράγεται στη Μακεδονία από τη βιομηχανία φωσφορικών λιπασμάτων (ΒΙΦΛ) και η ετήσια παραγωγή ανέρχεται σε 300.000 τόνους [3].

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Η χημική ανάλυση (ASTM C 471M – 95) και η διαλυτότητα των φορέων θειικού ασβεστίου (ορυκτή γύψος, φωσφογύψος, FGD) παρατίθεται στον πίνακα που ακολουθεί:

Πίνακας 1. Χημική ανάλυση φορέων θειικού ασβεστίου

	Χημικώς Ενωμένο H ₂ O	SO ₃	SiO ₂	CO ₂	CaO	Fe ₂ O ₃ +Al ₂ O ₃	MgO	Διαλυτότητα (g/100g H ₂ O)
Γύψος	19,3	43,4	0,65	2,51	32,4	0,03	0,92	0,260
Φωσφογύψος	19,8	43,8	1,44	1,00	31,8	1,02	0,05	0,235
FGD	18,05	42,2	1,30	1,58	33,4	0,10	0,10	0,273

Παρασκευή τσιμέντων Τύπου CEM I από συναλέσεις κλίνκερ με φορείς CaSO₄

Μετά από μία αρχική σειρά συναλέσεων κλίνκερ με κάθε φορέα θειικού ασβεστίου ξεχωριστά, διαπιστώθηκε ότι η βέλτιστη προσθήκη %SO₃ ήταν γύρω στο 3,5% [2]. Με βάση αυτό το συμπέρασμα σχεδιάστηκε μια νέα φάση συναλέσεων, όπου αυτή τη φορά το κλίνκερ συναλέστηκε με μίγματα πρώτων υλών. Τα μίγματα των πρώτων υλών που συναλέστηκαν με το κλίνκερ ήταν: ι) γύψος - φωσφογύψος, και ιι) γύψος - FGD, σε ποσοστά 40/60, 50/50, 60/40, 70/30 αντίστοιχα. Οι ονομασίες τους είναι σχετικές με το μίγμα φορέων που συναλέστηκε με το κλίνκερ (Γ-γύψος, F-FGD, Φ-φωσφογύψος). Στα τσιμέντα που προέκυψαν μετρήθηκαν οι χρόνοι πήξης και οι θλιπτικές αντοχές 1, 2, 7 και 28 ημερών.

Πίνακας 2. Συνάλεση κλίνκερ με μίγματα γύψου – φωσφογύψου (ΓΦ)

	Φ	ΓΦ1	ΓΦ2	ΓΦ3	ΓΦ4	Γ
% Κλίνκερ	93,5	93,41	93,4	93,40	93,40	93,5
% Μίγματος γύψου – φωσφογύψου	6,5	6,59	6,6	6,60	6,60	6,5
% Γύψου / Φωσφογύψου	0/100	40/60	50/50	60/40	70/30	100/0
% SO ₃ τσιμέντου	3,65	3,37	3,51	3,42	3,39	3,54
Ειδική επιφάνεια - Blaine (cm ² /g)	4030	3950	3850	3850	3800	3800

Πίνακας 3. Συνάλεση κλίνκερ με μίγματα γύψου - FGD (ΓF)

	F	ΓF1	ΓF2	ΓF3	ΓF4	Γ
% Κλίνκερ	93,5	93,26	93,28	93,30	93,32	93,5
% Μίγματος γύψου – FGD	6,5	6,74	6,72	6,70	6,68	6,5
% Γύψου / FGD	0/100	40/60	50/50	60/40	70/30	100/0
% SO ₃ τσιμέντου	3,47	3,55	3,58	3,55	3,49	3,54
Ειδική επιφάνεια - Blaine (cm ² /g)	3970	3850	3850	3800	3750	3800

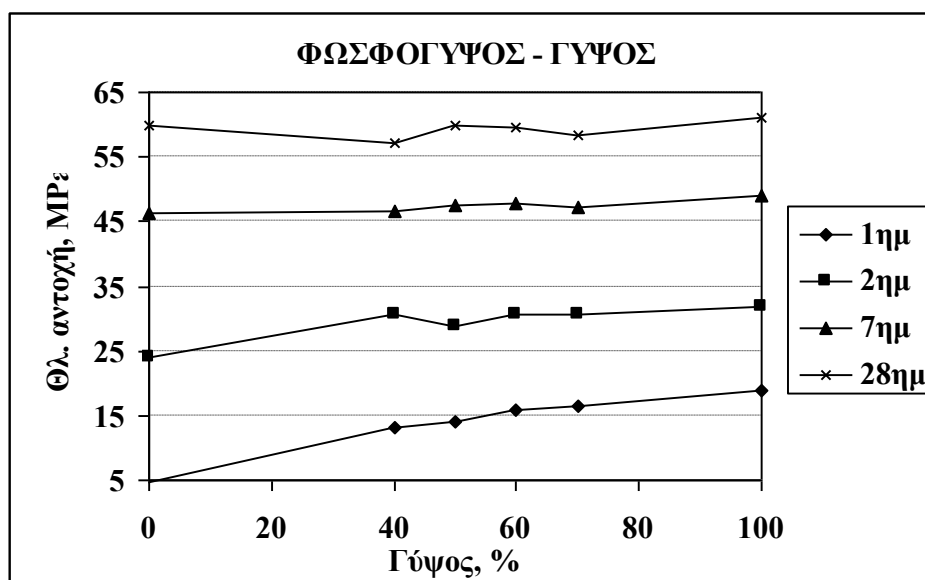
Παρασκευή σκυροδεμάτων από τσιμέντα με εναλλακτικούς φορείς θειικού ασβεστίου

Απώτερος στόχος κάθε δράσης που πραγματοποιείται στην τσιμεντοβιομηχανία είναι να παραχθεί σκυρόδεμα καλής ποιότητας, το οποίο είναι το βασικό και ευρύτατα χρησιμοποιούμενο δομικό υλικό. Για το λόγο αυτό η πειραματική διαδικασία επεκτάθηκε στην παραγωγή σκυροδέματος από τσιμέντα με διάφορους φορείς – ρυθμιστές πήξης και στην εξέταση βασικών φυσικών και μηχανικών του ιδιοτήτων. Παρασκευάστηκαν εκ νέου τσιμέντα με διάφορα ποσοστά και συνδυασμούς του κλίνκερ (94, 95, 96%) και των φορέων CaSO_4 (6, 5, 4%). Στόχος ήταν η % προσθήκη SO_3 να κυμαίνεται περί το 3,5% και η ειδική επιφάνεια (Blaine) να είναι 3700-3800 cm^2/g . Στη συνέχεια παρασκευάστηκαν συνθέσεις σκυροδέματος κατηγορίας C20/25 με κάθιση 9-10 cm. Ο λόγος νερού / τσιμέντο διατηρήθηκε σταθερός και ίσος με 0.68 σε όλες τις συνθέσεις. Στα παραχθέντα σκυροδέματα μετρήθηκαν η κάθιση, οι θλιπτικές αντοχές 2, 7, 28 και 90 ημερών σε κυβικά δοκίμια 15cm, τα οποία διατηρούνταν σε ειδικούς θαλάμους συντήρησης (20°C, υγρασία RH 100%). Ακολούθησε προσδιορισμός του πορώδους σύμφωνα με την πρότυπη μέθοδο ASTM C642 “Standard test method for specific gravity, absorption and voids in hardened concrete”. Η αξιολόγηση των σκυροδεμάτων ολοκληρώθηκε με δοκιμή ανθεκτικότητας σε προσβολή θεικών (sulfate attack) ως εξής: στην ηλικία των 40 ημερών ένα κυλινδρικό δοκίμιο ύψους 20cm και διαμέτρου 10cm εμβαπτίστηκε σε διάλυμα H_2SO_4 3%, και ένα άλλο σε κορεσμένο διάλυμα $\text{Ca}(\text{OH})_2$, αφού πρώτα ζυγίστηκαν τα αρχικά τους βάρη. Το δοκίμιο στο $\text{Ca}(\text{OH})_2$ αποτελούσε το μέτρο σύγκρισης. Ύστερα από 50 ημέρες παραμονής στα διαλύματα έγινε οπτική παρατήρηση της διάβρωσης που είχε επέλθει, ζύγιση και μέτρηση της θλιπτικής τους αντοχής.

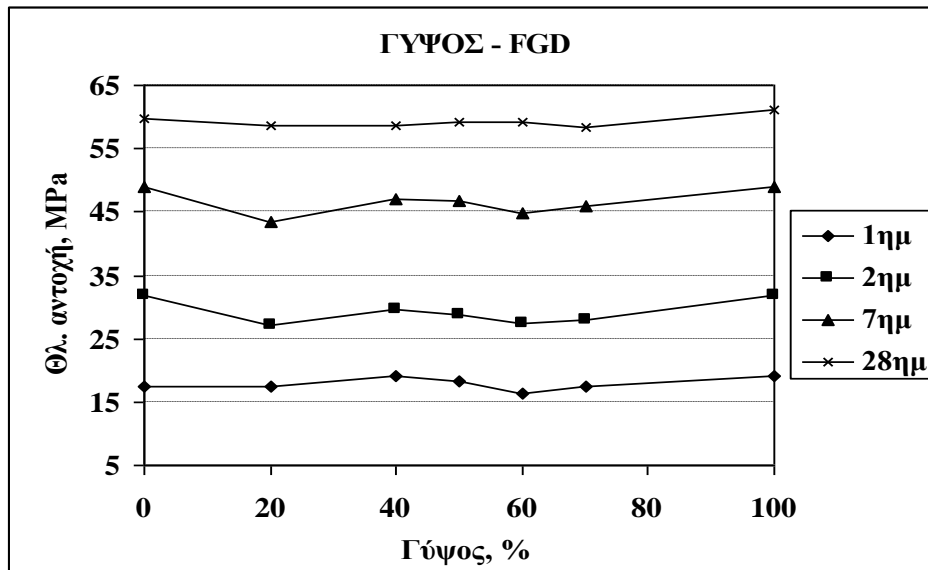
ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΧΟΛΙΑΣΜΟΣ

Εργαστηριακά τσιμέντα

Οι θλιπτικές αντοχές για τις ηλικίες 1, 2, 7, 28 ημερών των τσιμέντων με μίγματα φορέων παρουσιάζονται στα διαγράμματα 1-2. Οι αντοχές 28 ημερών των τσιμέντων με γύψο-FGD παρουσιάζουν ελάχιστο στη σύνθεση με μίγμα γύψων αναλογίας 50/50. Αντίθετη συμπεριφορά παρουσιάζει το τσιμέντο με γύψο-φωσφογύψο, δίνοντας μέγιστη αντοχή στο μίγμα αναλογίας μεταξύ 50/50 και 60/40.



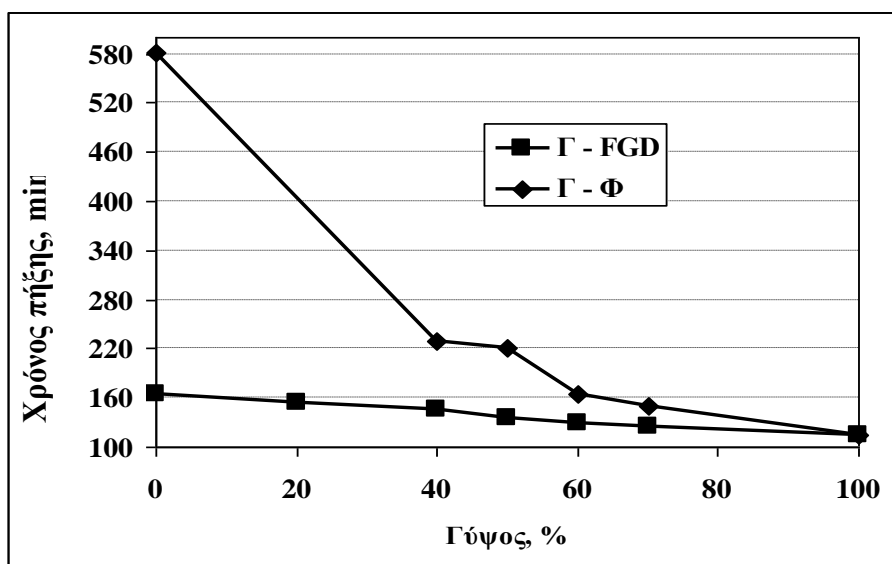
Διάγραμμα 1. Εξέλιξη αντοχών τσιμέντων με διάφορα ποσοστά μίγματος γύψου-φωσφογύψου



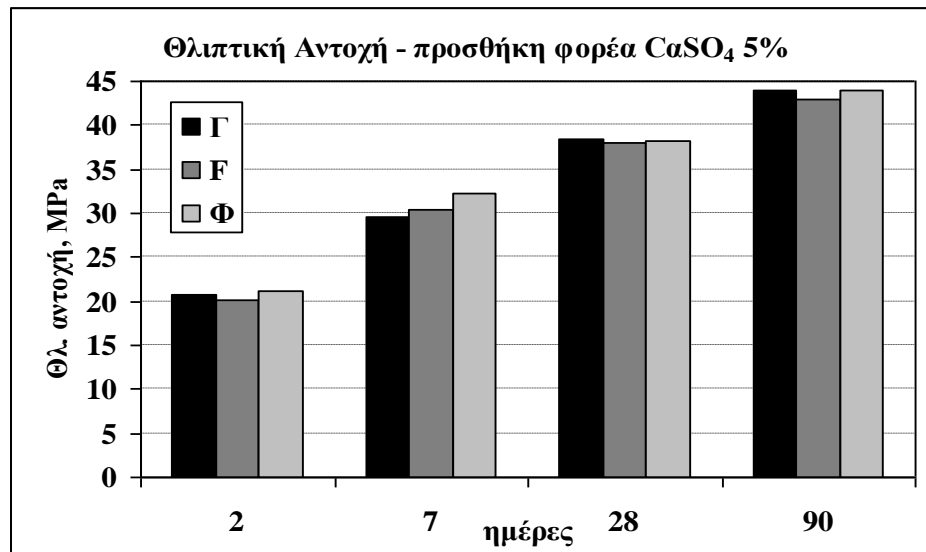
Διάγραμμα 2. Εξέλιξη αντοχών τσιμεντών με διάφορα ποσοστά μίγματος γύψου-FGD

Στο διάγραμμα 1 είναι εμφανής η μείωση των αντοχών στις πρώιμες ηλικίες (1, 2 ημέρες) που προκαλεί η προσθήκη της φωσφογύψου. Πάντως οι διαφορές των αντοχών δεν είναι τόσο αξιόλογες, αφού βρίσκονται εντός πειραματικού σφάλματος 5% και μπορούμε να συμπεράνουμε ότι για τα μίγματα των φορέων CaSO_4 οι αντοχές δε διαφοροποιούνται σημαντικά.

Όσον αφορά τους χρόνους πήξης (Διάγραμμα 3), παρατηρούμε ότι η αύξηση του ποσοστού γύψου στο μίγμα των φορέων CaSO_4 επιφέρει μια μείωση στο χρόνο πήξης. Με τη χρήση μιγμάτων φορέων CaSO_4 είναι δυνατή η ρύθμιση του χρόνου πήξης του τσιμεντού, με τη φωσφογύψο να αποτελεί τον καλύτερο ρυθμιστή πήξης, αφού όταν αναμιγνύεται με τη γύψο καλύπτει ένα ευρύ πεδίο τιμών πήξης (150-230 min). Ωστόσο δεν ενδείκνυται η χρήση της φωσφογύψου ως μοναδικού ρυθμιστή πήξης εξαιτίας της δραματικής αύξησης του χρόνου πήξης που προκαλεί και κατά συνέπεια των χαμηλών πρώιμων αντοχών (1^η ημέρα).



Διάγραμμα 3. Εξέλιξη του χρόνου πήξης τσιμεντών με διάφορα ποσοστά μιγμάτων φορέων CaSO_4



Διάγραμμα 4. Θλιπτικές αντοχές 2,7,28,90 ημερών σκυροδεμάτων με 5% φορέα θεικού ασβεστίου

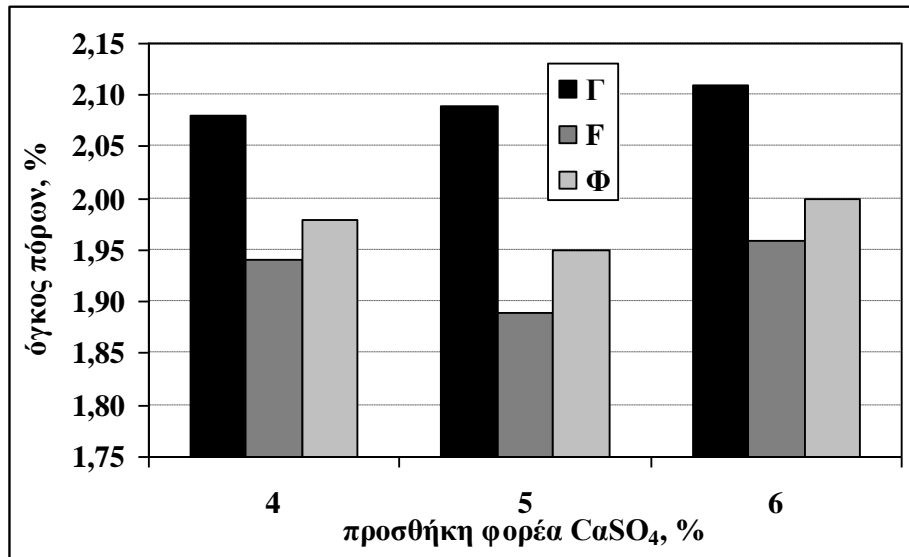
Η αύξηση αυτή οφείλεται κατά κύριο λόγο στις διάφορες προσμίξεις που περιέχει (F, P₂O₅, Zn, οργανικές ύλες κ.α.), οι οποίες υπαισέρχονται στο κρυσταλλικό πλέγμα του θεικού ασβεστίου. Το FGD προκαλεί αύξηση του χρόνου πήξης κατά 25-30% συγκριτικά με την ορυκτή γύψο και δείχνει ότι μπορεί να την υποκαταστήσει τόσο μερικά όσο και ολικά στο μίγμα του φορέα CaSO₄.

Αξίζει επίσης να σημειωθεί ότι τα αποτελέσματα των εργαστηριακών δοκιμών επαναβεβαιώθηκαν και σε βιομηχανικές δοκιμές ως προς τις αντοχές και τους χρόνους πήξης. Η προσθήκη των τεχνητών φορέων CaSO₄ στην ορυκτή γύψο επιφέρει αύξηση της παραγωγής του βιομηχανικού μύλου χωρίς μείωση της ειδικής επιφάνειας (Blaine) του παραγόμενου τσιμέντου [12]. Αυτό καταρχάς διαφαίνεται και από τους Πίνακες 2 και 3, όπου παρατηρείται ελαφρά αύξηση της ειδικής επιφάνειας των παραγόμενων τσιμέντων όταν στο μίγμα του φορέα CaSO₄ προστίθεται φωσφογύψος και FGD.

Εργαστηριακά σκυροδέματα

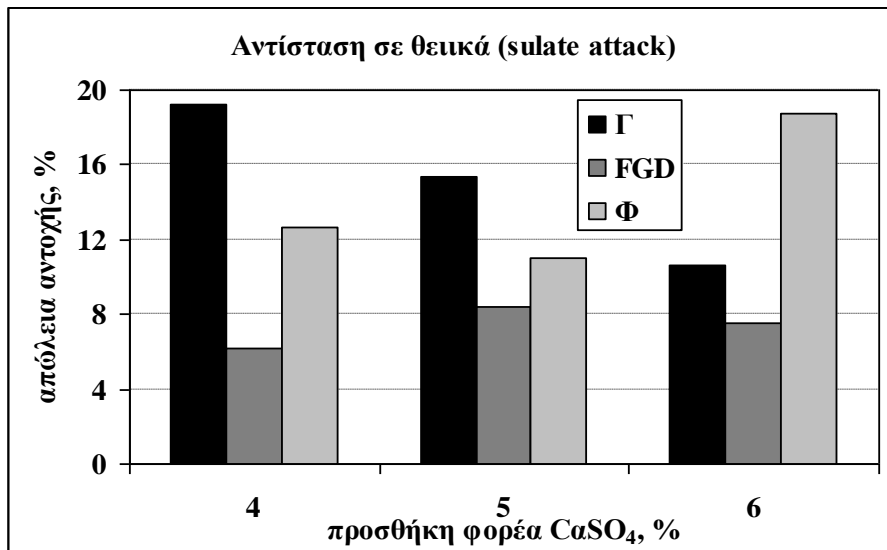
Στο Διάγραμμα 4 παρουσιάζεται η εξέλιξη των θλιπτικών αντοχών σκυροδεμάτων που προήλθαν από τσιμέντα με 5% προσθήκη φορέα CaSO₄. Αντίστοιχη είναι η εικόνα και για προσθήκη φορέα CaSO₄ στο τσιμέντο 4 και 6%. Παρατηρώντας τις θλιπτικές αντοχές των 28 ημερών, διαπιστώνουμε καταρχάς ότι όχι απλά επιτεύχθηκε ο αρχικός στόχος για παραγωγή σκυροδέμα κατηγορίας C 20/25, αλλά ότι ουσιαστικά το σκυροδέμα που παρασκευάστηκε κατατάσσεται στην αμέσως υψηλότερη κατηγορία C25/30. Στις μικρές ηλικίες παρατηρείται γενικά μια παρόμοια συμπεριφορά σε όλα τα σκυροδέματα. Οι δύο τεχνητοί φορείς, η φωσφογύψος και το FGD, παρουσιάζουν πολύ καλή συμπεριφορά δίνοντας παρόμοιες ή και καλύτερες πολλές φορές τιμές από την ορυκτή γύψο. Από τους τεχνητούς φορείς η φωσφογύψος εμφανίζει ελαφρώς καλύτερη συμπεριφορά από το FGD.

Από το Διάγραμμα 5 είναι προφανές ότι για όλα τα ποσοστά προσθήκης φορέων CaSO₄ – ρυθμιστών πήξης, τα σκυροδέματα με ορυκτή γύψο εμφανίζουν το μεγαλύτερο όγκο πόρων. Το FGD και η φωσφογύψος φαίνεται ότι μειώνουν το πορώδες του σκυροδέματος. Αυτό αποδίδεται στους μεγαλύτερους χρόνους πήξης που επιτρέπουν στο προϊόν να είναι περισσότερη ώρα εργάσιμο, με αποτέλεσμα τα υλικά (τσιμέντο και αδρανή υλικά) να ενυδατώνονται και να αναπτύσσονται καλύτερα μειώνοντας με αυτό τον τρόπο την ανάπτυξη κενών πόρων στο εσωτερικό της μάζας τους.



Διάγραμμα 5. Πορώδες σκυροδεμάτων με διάφορους φορείς CaSO₄

Όσον αφορά τη μελέτη ανθεκτικότητας (Διάγραμμα 6), η γύψος εμφανίζει τη χειρότερη συμπεριφορά στην επίθεση θεικών με απώλειες αντοχών της τάξης του 15%. Οι τεχνητοί φορείς θεικού ασβεστίου εμφανίζουν καλύτερη συμπεριφορά σε σχέση με την ορυκτή γύψο. Το FGD παρουσιάζει την μεγαλύτερη ανθεκτικότητα σε θειικά, δίνοντας απώλειες σε αντοχή που δεν ξεπερνούν το 8,4%. Η φωσφογύψος εμφανίζει ελαφρώς χειρότερη συμπεριφορά από το FGD με απώλειες γύρω στο 13%. Μετά από τις σχετικές ζυγίσεις, η γύψος επίσης παρουσιάζει το μεγαλύτερο ποσοστό απώλειας μάζας (περίπου 6%) και έπονται οι δύο τεχνητοί φορείς (<3%), γεγονός που επιβεβαιώνει την καλύτερη συμπεριφορά τους. Συνοπτικά, στην αντίσταση προσβολής από θειικά ιόντα (sulfate attack), οι φορείς CaSO₄ ακολουθούν την αύξουσα σειρά: ορυκτή γύψος < φωσφογύψος < FGD.



Διάγραμμα 6. Απώλεια αντοχής σκυροδεμάτων με 5% προσθήκη φορέα CaSO₄ λόγω προσβολής θεικών (sulfate attack)

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Γενικά από την εργαστηριακή παρασκευή τσιμέντων και σκυροδεμάτων με διάφορους φορείς θειικού ασβεστίου – ρυθμιστές πήξης και την αξιολόγηση των αποτελεσμάτων προκύπτουν τα ακόλουθα γενικά συμπεράσματα:

Η χρησιμοποίηση των τεχνητών φορέων θειικού ασβεστίου για μερική ή ολική υποκατάσταση της ορυκτής γύψου δεν αλλοιώνει τις φυσικές και μηχανικές ιδιότητες του τσιμέντου και σκυροδέματος όσον αφορά τις αντοχές και την εργασιμότητά του.

Η προσθήκη FGD στο τσιμέντο επιβραδύνει το χρόνο αρχής πήξης περισσότερο από την ορυκτή γύψο. Η προσθήκη φωσφογύψου επιβραδύνει δραματικά το χρόνο αρχής πήξης. Η επιλογή μίγματος φορέων CaSO_4 σε κατάλληλη αναλογία μπορεί να ρυθμίσει το χρόνο πήξης σε επιθυμητές τιμές.

Η ανθεκτικότητα του σκυροδέματος σε προσβολή θεικών ενισχύεται από την παρουσία τεχνητών φορέων θειικού ασβεστίου σε σχέση με τους φυσικούς. Αυτό οφείλεται στο μειωμένο πορώδες που εμφανίζουν τα σκυροδέματα που περιέχουν τεχνητούς φορείς θειικού ασβεστίου σε σχέση με τα σκυροδέματα με φυσικούς φορείς. Η καθυστέρηση της πήξης και της ενυδάτωσης που προκαλεί η φωσφογύψος και το FGD θεωρείται ότι είναι ο βασικός λόγος μείωσης του πορώδους, καθώς με την καθυστέρηση της πήξης η ρευστή μάζα του νωπού σκυροδέματος αναπτύσσεται και διαστρώνεται καλύτερα μειώνοντας τους πόρους μεταξύ των κόκκων της μάζας των ενυδατωμένων προϊόντων.

ΑΝΑΦΟΡΕΣ

1. M. Singh, 2000, Influence of blended gypsum on the properties of Portland cement and Portland slag cement, Cement and Concrete Research, vol. 30, 1185-1188.
2. Tzouvalas G., Tsimas S., Papageorgiou A., 2002, Evaluation of alternative setting retarders in cement, Proc. Int. Cong.: Challenges of Concrete Construction, Innovations and developments in concrete materials and construction, Dundee, 249-257.
3. Τζουβαλάς Γ., 2004, Διερεύνηση της επίδρασης εναλλακτικών φορέων θειικού ασβεστίου στην παραγωγή και τις ιδιότητες του τσιμέντου Πόρτλαντ, Διδακτορική διατριβή.
4. Τσίμας Σ, Τζουβαλάς Γ, Αντίοχος Σ, 2003, Αξιοποίηση στερεών αποβλήτων ΔΕΗ (Ιπτάμενες τέφρες, FGD) ως πρόσθετων σε δομικά υλικά, Heleco 2003, τόμος 1, 171-178.
5. Ozkul Hulusi M., 2000, Utilization of citro- and desulphogypsum as set retarders in Portland cement, Cement and Concrete Research, vol. 30, 1755-1758.
6. Singh M., 2002, Treating waste phosphogypsum for cement and plaster manufacture, Cement and Concrete Research, vol. 32, 1-6.
7. Akin Altun, Yesim Sert, 2004, Utilization of weathered phosphogypsum as set retarder in Portland cement, Cement and Concrete Research, vol. 34, 677-680.
8. Tzouvalas G., Tsimas S., Papageorgiou A., 2003, FGD gypsum – A promising industrial by-product for the greek cement industry, Proceedings of International Symposium: Celebrating Concrete / Role of cement science in sustainable development, Dundee, 301-310.
9. Tzouvalas G., Rantis G., Tsimas S., 2004, Alternative calcium sulfate bearing materials as cement retarders. Part II: FGD gypsum, Cement and Concrete Research, vol 34, 2119-2125.

10. Gutti C., Roy A., Metcalf J., Seals R., 1996, The influence of admixtures on the strength and linear expansion of cement-stabilized phosphogypsum, *Cement and Concrete Research*, vol. 26, 1083-1094.
11. Erdem E., Olmez H., 1993, The mechanical properties of supersulphated cement containing phosphogypsum, *Cement and Concrete Research*, vol. 23, 115-121.
12. Τζουβαλάς Γ., Χανιωτάκης Ε., Τσίμας Σ., 2005, Βιομηχανική παραγωγή τσιμέντου με φυσικούς και τεχνητούς φορείς θεικού ασβεστίου ως ρυθμιστές πήξης, 5ο Πανελλήνιο Συνέδριο Χημικής Μηχανικής, Θεσσαλονίκη, 117-120.