

Παραγωγή σκυροδέματος με Ελληνική τέφρα φλοιού ρυζιού (ΤΦΡ). Προσεγγίσεις και προοπτικές

Σ.Κ. Αντίοχος¹, Δ. Φίλη¹, Ε. Παπαδάκης², Α. Κυρίτσι³, Μ. Τσίμας¹, Χ.-Τ. Γκαλμπένης¹ και Σ. Τσίμας¹

¹ Εργαστήριο Ανόργανης & Αναλυτικής Χημείας, Σχολή Χημικών Μηχανικών, Ε.Μ.Π

² Τμήμα Διαχείρισης Περιβάλλοντος & Φυσικών Πόρων, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων

³ «Agrino», ΕΥ.ΓΕ. Πιστιόλας Α.Ε., Τμήμα R&D

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

ΠΕΡΙΛΗΨΗ: Πέρα από τα ευρέως γνωστά υλικά (ιπτάμενη τέφρα, σκωρία, κτλ.) που η έρευνα έχει καταδείξει ως αποτελεσματικούς μερικούς υποκαταστάτες του τσιμέντου, στα πλαίσια του προγράμματος “Ανταγωνιστικότητα” της ΓΓΕΤ αξιολογήθηκε η τέφρα φλοιού ρυζιού (ΤΦΡ) που παράγεται στις εγκαταστάσεις της βιομηχανίας Agrino. Η εργασία κινείται πλέον του χαρακτηρισμού του Ελληνικού παραπροϊόντος και παρουσιάζει αποτελέσματα που προέκυψαν κατά την ενσωμάτωση του στο σκυρόδεμα χρησιμοποιώντας δοκιμές που σχετίζονται με την επιρροή του παραπροϊόντος στην μηχανική συμπεριφορά, την ανθεκτικότητα σε επίθεση χλωριόντων αυτού, ενώ υπολογίζονται οι συντελεστές αποδοτικότητας (k-values) για κάθε σύστημα που αξιολογήθηκε. Επιπλέον, παρουσιάζονται τα κυριότερα ευρήματα από συγκριτική τεchnοοικονομική μελέτη με στόχο την διερεύνηση εφικτότητας και βιωσιμότητας ανάπτυξης μιας μονάδας εκμετάλλευσης της RHA και τέλος σκιαγραφείται το επιχειρηματικό σχέδιο εκμετάλλευσης της νέας τεχνολογίας.

Concrete incorporating Hellenic Rice Husk Ash (RHA); Approach and perspectives

S. K. Antiohos¹, D. Fili¹, V.G. Papadakis², A. Kiritsi³, M. Tsimas¹, C-T. Galbenis¹ and S. Tsimas^{*1}

¹ Laboratory of Inorganic and Analytical Chemistry, School of Chemical Engineering, NTUA

² Department of Environmental and Natural Resources Management, University of Ioannina

³ «Agrino», EVGE Pistiolas S.A., R&D Department

Keywords: Rice husk ash, Blended cements, Concrete, Durability, Viability

ABSTRACT: Apart from already known materials (such as fly ash, slag, etc.) that respective research has proved that they may partially replace cement, in the frame of “Competitiveness” Program of GSRT, the Hellenic Rice Husk Ash (RHA) produced in Agrino industry was evaluated. The paper is going beyond solely characterizing the Hellenic by-product and introduces results from its use in concrete with testing involving its influence on mechanical behaviour and resistance against chlorides attack of concrete, whilst efficiency factors are being estimated for each system evaluated. Further, the main findings derived from the comparative techno-economical study are presented mainly focused on the feasibility and viability of a RHA treatment unit. Finally, the corporate plan of utilizing the new know-how developed is being explored.

1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

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

Πέρα από την χρήση της στο τσιμέντο (Chindaprasit et al.; 2008), η δυνατότητα χρησιμοποίησης της RHA στην παραγωγή σκυροδέματος ως απ' ευθείας ενεργός προσθήκη έχει επίσης εξεταστεί. Η δυνατότητα αυτή είναι εφικτή (και βιώσιμη) όπως πιστοποιήθηκε από τα αποτελέσματα σχετικής έρευνας κατά την οποία κοκκομετρικά κλάσματα RHA προστέθηκαν σε συστήματα σκυροδέματος (σε σημαντικά ποσοστά από 10-30% κατά βάρος τσιμέντου) με τις αντοχές αυτών να αγγίζουν τα 70 MPa (Ampadu et al.; 1999, Bouzoubaa et al.; 1999, Hanehara et al.; 2001). Σε άλλη προσπάθεια (Nehdi et al.; 2003), νέα τεχνολογία βασισμένη σε Torbed αντιδραστήρα χρησιμοποιήθηκε προς παραγωγή υψηλής ενεργότητας RHA με σαφώς λιγότερο άκαυστο άνθρακα. Η παραγόμενη με τον τρόπο αυτό RHA απαιτεί λιγότερο χρόνο άλεσης από την τέφρα που προέρχεται από την συνήθη διαδικασία χωρίς παράλληλα να οδηγεί σε αύξηση της απαίτησης σε νερό και ρευστοποιητή για το αντίστοιχο σκυροδέμα. Διαπιστώθηκε πως η RHA αύξησε δραστικά την θλιπτική αντοχή του σύνθετου σκυροδέματος σε βαθμό έως και 40% στις 56 ημέρες και κατά συνέπεια βρέθηκε ανώτερο (και οικονομικότερο) του αντίστοιχου σκυροδέματος με SF.

Δεδομένου πως η κύρια πρόκληση που αντιμετωπίζει σήμερα ο κλάδος της κατασκευής είναι να ισορροπήσει την απαίτηση για προστασία του περιβάλλοντος με την ανάγκη για οικονομία και αναβαθμισμένη ποιότητα, εξετάστηκε η αποτελεσματικότητα της RHA σε διάφορα συστήματα σκυροδέματος, μέσα από συγκριτική αντιπαράθεση με το σκυρόδεμα που παρασκευάζεται με συμβατικές πρώτες ύλες. Στα πλαίσια της εργασίας εξετάστηκαν και αναλύονται στις ενότητες που ακολουθούν:

- *Η παραγωγή σκυροδέματος με χρησιμοποίηση RHA ως τέταρτου συστατικού*
- *Η αξιολόγηση ιδιοτήτων νωπού και σκληρωμένου σκυροδέματος*
- *Η ανθεκτικότητα σκυροδέματος με RHA απέναντι στην επίθεση χλωριόντων*
- *Η αξιολόγηση της Ελληνικής RHA μέσω της έννοιας του συντελεστή αποδοτικότητας (k-value)*

Επιπλέον, παρουσιάζονται τα κυριότερα ευρήματα από συγκριτική τεχνοοικονομική μελέτη με στόχο την διερεύνηση εφικτότητας και βιωσιμότητας ανάπτυξης μιας μονάδας εκμετάλλευσης της RHA και τέλος σκιαγραφείται το επιχειρηματικό σχέδιο εκμετάλλευσης της νέας τεχνολογίας.

2 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

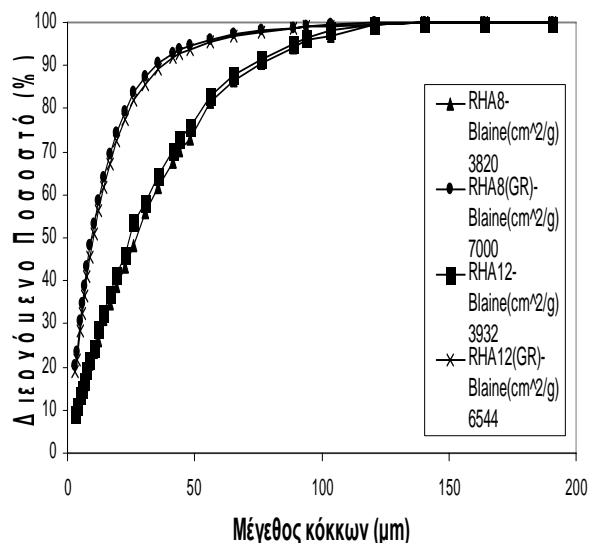
2.1 Χαρακτηρισμός υλικών και προετοιμασία σκυροδέματος

Από την αξιολόγηση 13 συνολικά δειγμάτων – με βασικά κριτήρια την προέλευση, την περιεκτικότητά τους σε ενεργό SiO₂, την υαλώδη φάση και τον περιεχόμενο άκαυστο άνθρακα, επιλέχθηκαν οι RHA8 και RHA12 από τα εργοστάσια της εταιρίας 'Agrino' στην Θεσσαλονίκη και το Αγρίνιο αντίστοιχα. Οι βασικές φυσικοχημικές ιδιότητες των δειγμάτων παρουσιάζονται στον Πίνακα 1. Αντίστοιχα στοιχεία δίνονται και για το τσιμέντο που χρησιμοποιήθηκε (τύπου

CEM I42,5). Αμφότερες ΤΦΡ χρησιμοποιήθηκαν αφού αλέστηκαν σταδιακά σε εργαστηριακό τριβέα με βασικό στόχο την επίτευξη παρόμοιας κοκκομετρικής κατανομής (Σχήμα 1).

Πίνακας 1. Φυσικοχημικές ιδιότητες α' υλών¹

	C	RHA8	RHA12
SiO ₂	20.28	89.46	93.15
<u>SiO₂ (re)</u>	=	52.4	59.15
CaO	65.01	1.18	0.82
Al ₂ O ₃	4.75	0.27	0.21
Fe ₂ O ₃	3.76	0.43	0.33
MgO	1.61	0.55	0.26
Na ₂ O	0.32	0.47	0.25
K ₂ O	0.2	1.62	0.82
ZnO	-	<0.001	<0.001
MnO	-	0.12	0.08
CuO	-	0.04	0.1
LOI	2.31	4.06	5.61
IR	0.18	41.33	36.29
<u>GC</u>	=	58.67	63.71
Ειδικό βάρος	3.13	2.16	2.18



Σχήμα 1. Κοκκομετρική κατανομή αλεσμένων RHA

Επιλέχθηκε η μέχρι και 20% κ.β. συμμετοχή RHA στα δοκίμια που εξετάστηκαν προκειμένου (α) να μην αλλοιωθεί σημαντικά ο ρυθμός ενυδάτωσης της πάστας (κάτι που έχει παρατηρηθεί σε συστήματα με μεγαλύτερη ενσωμάτωση ποζολανών), (β) να μπορούν να εξαχθούν συμπεράσματα σχετικά με την επίδραση της στο σύστημα και (γ) να είναι ρεαλιστική η προσέγγιση της χρήσης της, δεδομένου πως ακόμη και στην περίπτωση της ένταξης της σε σύνθετα τσιμέντα η περιεκτικότητα της δεν αναμένεται να ξεπεράσει το 30% και πως (δ) πρόκειται ουσιαστικά για υλικό για το οποίο δεν υπάρχει πρότερη έρευνα στον Ελλαδικό χώρο και συνεπώς η αντικατάσταση των βασικών συστατικών του σκυροδέματος θα πρέπει να είναι λογικά αυξανόμενη.

Κατά την προετοιμασία των σκυροδεμάτων, για όση τέφρα προστέθηκε στο μίγμα (10 και 20% κ.β. τσιμέντου) τόση ποσότητα τσιμέντου αφαιρέθηκε από το μίγμα. Χρησιμοποιήθηκαν οι λεπτότερες τέφρες (GR). Σε ένα δεύτερο κομμάτι εργασίας, ίδιες ποσότητες από το φάσμα των αδρανών αντικαταστάθηκαν από τις δυο RHA. Ο λόγος w/Cm παρέμεινε σταθερός της τάξεως του 0,60, ενώ προστέθηκε τόση ποσότητα ρευστοποιητή (Glenium 11 της BASF) προκειμένου να διατηρηθεί η κάθιση του νερού σκυροδέματος στα επιθυμητά επίπεδα (60-70 mm). Τέλος, ασβεστολιθικά αδρανή τυπικής διαβάθμισης (λεπού και χοντρού διαμετρήματος) χρησιμοποιήθηκαν σε όλα τα δοκίμια. Το μέγιστο μέγεθος των χοντρών αδρανών ήταν 31,5 mm και των λεπτών 4 mm αντίστοιχα. Παρασκευάστηκαν κυβικά δοκίμια πλευράς 10 cm για την εκτίμηση των θλιπτικών αντοχών και κυλινδρικά δοκίμια (ύψους 20 cm και διαμέτρου 10 cm) για την αντίσταση στην επίθεση χλωριόντων. Η σύνθεση των σκυροδεμάτων που ετοιμάστηκαν παρουσιάζονται αναλυτικά στον Πίνακα 2 (οι ποσότητες των υλικών είναι σε Kg/m³).

¹ SiO₂ (re) – Ενεργό SiO₂ όπως αυτό προσδιορίστηκε κατά EN450-1, IR – Αδιάλυτο υπόλειμμα (EN450-1), GC – Περιεκτικότητα ναλώδους φάσης (κατά RILEM TC FAB67), SG – Ειδικό βάρος

Πίνακας 2: Σύνθεση δειγμάτων σκυροδέματος σε Kg/m³ (C: αντικατάσταση τσιμέντου από RHA, A: αντικατάσταση αδρανών από RHA)

	CONTROL	10RHA8 ^C	20RHA8 ^C	10RHA12 ^C	20RHA12 ^C	10RHA8 ^A	20RHA8 ^A	10RHA12 ^A	20RHA12 ^A
Τσιμέντο (C)	310,0	279,0	248,0	279,0	248,0	310,0	310,0	310,0	310,0
RHA (P)	0,0	31,0	62,0	31,0	62,0	31,0	62,0	31,0	62,0
C+P	310,0	310,0	310,0	310,0	310,0	341,0	372,0	341,0	372,0
Νερό (W)	186,0	186,0	186,0	186,0	186,0	186,0	186,0	186,0	186,0
W/(C+P)	0,60	0,60	0,60	0,60	0,60	0,55	0,50	0,55	0,50
Γαρμπίλι	840,0	835,0	840,0	840,0	840,0	827,5	795,0	827,5	795,0
Άμμος	1030,0	1020,0	1030,0	1030,0	1030,0	1011,5	993,0	1011,5	993,0
Αδρανή Σύνολο	1870,0	1855,0	1870,0	1870,0	1870,0	1839,0	1788,0	1839,0	1788,0
SP (g/lit)	20,0	24,0	28,9	25,5	28,9	30,6	48,1	34	49,3
Slump (mm)	70.0	60.0	60.0	60.0	60.0	60.0	60.0	60.0	60.0

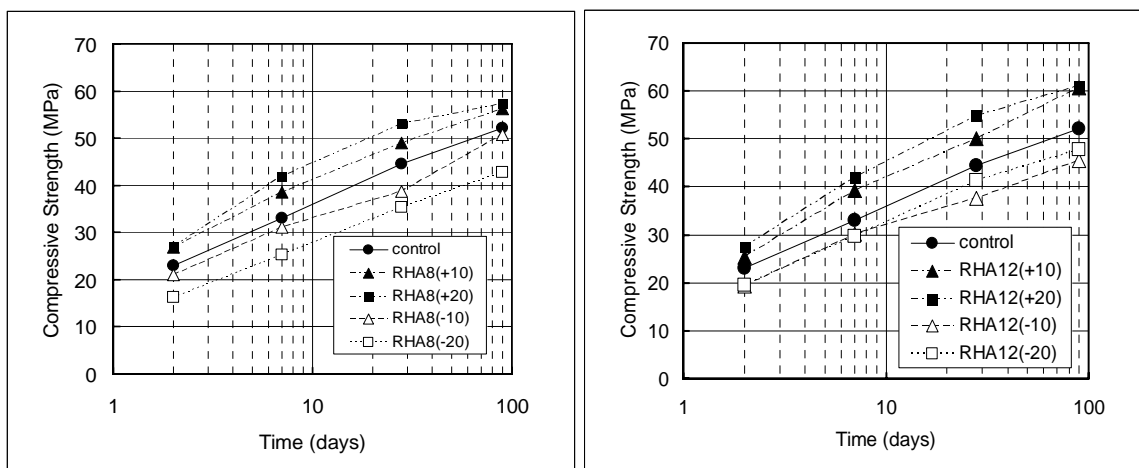
Παρατηρείται πως η ποσότητα του SP που προστέθηκε κυμάνθηκε μεταξύ 24 και 50 g/l σκυροδέματος. Πρακτικά, η εισαγωγή RHA στο μίγμα των πρώτων υλών, επέφερε αύξηση της απαίτησης σε SP (ή αλλιώς αύξηση της απαίτησης του σκυροδέματος σε νερό για την ίδια εξάπλωση). Η απαίτηση σε SP είναι ανάλογη και στους δύο τύπους υποκατάστασης που εφαρμόστηκαν (τσιμέντου και αδρανών) της ποσότητας της RHA που εισάγεται στο μίγμα, με την μέγιστη απαίτηση να διαπιστώνεται στην περίπτωση όπου οι τέφρες αντικατέστησαν αδρανή. Αυτό σαφώς οφείλεται στο ότι στα εν λόγω σκυροδέματα η συνολική ποσότητα των υδραυλικών υλικών (που είναι αυτά που κυρίως καθορίζουν την απαίτηση σε νερό) αυξήθηκε, κάτι που δεν έγινε στα δοκίμια όπου οι τέφρες αντικατέστησαν τσιμέντο. Σε κάθε περίπτωση ωστόσο, η προσθήκη αυτή κυμάνθηκε σε χαμηλά επίπεδα, ενώ η ποιότητα της τέφρας που προστέθηκε είχε αμελητέα επίδραση στην εργασιμότητα, όπως διαπιστώνεται από τις παρόμοιες τιμές SP προσθήκης για κάθε τύπο σκυροδέματος. Αυτό είναι λογικό δεδομένης της κοινής λεπτότητας των RHA8 και RHA12, αλλά και της απουσίας σημαντικών διαφορών στα εγγενή τους συστατικά που μπορεί να απαιτήσουν νερό (π.χ. ύπαρξη ασβεστίτικων ενώσεων, ή ενώσεων ανυδρίτη).

2.2 Θλιπτική αντοχή

Η εξέλιξη των θλιπτικών αντοχών για τα δοκίμια σκυροδέματος με ενσωμάτωση RHA8 και RHA12 παρουσιάζεται στα σχήματα 2 (α) και (β) αντίστοιχα (P(+): το SCM αντικαθιστά αδρανή; P(-): το SCM αντικαθιστά τσιμέντο, κατά βάρος της περιεκτικότητας του τσιμέντου του δοκιμίου αναφοράς).

Παρατηρείται πως σε όλες τις ηλικίες το συμβατικό σκυρόδεμα (χωρίς RHA) παρουσιάζει μεγαλύτερη αντοχή στην δοκιμή θλίψης. Ο ρυθμός ωστόσο με τον οποίο τα RHA-δοκίμια

αναπτύσσουν αντοχή είναι ισοδύναμος του δοκιμίου αναφοράς, ενώ μετά την πρώτη εβδομάδα συντήρησης και ιδιαίτερα στην περίπτωση της αυξημένης συμμετοχής ποζολάνης (20% κ.β. τσιμέντου) ο ρυθμός αυτός υπερβαίνει τον αντίστοιχο του συμβατικού. Στο τελευταίο στάδιο της ενυδάτωσης (28-90 ημ.) παρατηρείται η αντίθετη τάση με τα δοκίμια που περιέχουν λιγότερη τέφρα να αναπτύσσουν αντοχή ταχύτερα με χαρακτηριστικό παράδειγμα το σκυρόδεμα 10RHA8^{CEM} που προσεγγίζει το συμβατικό. Η μεγαλύτερη συμμετοχή RHA8 στο μίγμα επιφέρει μείωση των αντοχών του σκυροδέματος σε όλη την δοκιμαστική περίοδο, κάτι όμως που δεν συμβαίνει στην περίπτωση της έτερης τέφρας RHA12 όπου το μίγμα με την περίσσεια τέφρας εμφανίζει καλύτερη μηχανική συμπεριφορά. Δεδομένου πως η λεπτότητα των δύο τεφρών είναι παρόμοια, η διαφορά αυτή δεν μπορεί παρά να αποδοθεί στην χημική τους σύσταση και ιδιαίτερα στο ενεργό τους SiO₂ που βρέθηκε να εμπλουτίζει την RHA12 (59% έναντι 52% της RHA12). Έχει διαπιστωθεί στην περίπτωση άλλων λεπτόκοκκων ενώσεων πως αυξημένη συμμετοχή τους σε μίγματα, είτε πρόκειται για κονιάματα είτε για σκυρόδεμα, με το τσιμέντο είναι ανταγωνιστικά με το συμβατικό μόνο όταν η ενεργή τους πυριτία υπερβαίνει ένα κατώτερο όριο. Και στην περίπτωση της Ελληνικής RHA παρατηρείται η ίδια τάση κάτι που πιστοποιείται και από την αδυναμία του σκυροδέματος με μικρή συμμετοχή της RHA12 (10RHA12^{CEM}) να υπερβεί το αντίστοιχο δοκίμιο της RHA8. Σε κάθε περίπτωση και σε σύγκριση με το συμβατικό σκυρόδεμα, διαπιστώνεται πως και τα 4 σκυροδέματα με RHA είναι ανταγωνιστικά τόσο στις πρώιμες όσο και στις μετέπειτα ηλικίες, ως αποτέλεσμα της πληρωτικής τους δράσης (filler effect) αλλά και της εκδήλωσης του ποζολανικού τους δυναμικού που εκδηλώνεται με την πάροδο του χρόνου.



Σχήμα 2 (α), (β) - Ανάπτυξη θλιπτικών αντοχών για σκυρόδεμα που περιέχει RHA8 και RHA12

Στην περίπτωση αντικατάστασης αδρανών, η κατάσταση αντιστρέφεται εμφανώς με τα σύνθετα σκυροδέματα να υπερτερούν σημαντικά του συμβατικού σκυροδέματος από την έναρξη της ενυδάτωσης. Η διαφορά της αντοχής διογκώνεται με την εξέλιξη της ενυδάτωσης με τα ποζολανικά σκυροδέματα να ξεπερνούν εύκολα το συμβατικό στο τέλος της περιόδου. Η εικόνα αυτή ήταν μάλλον αναμενόμενη δεδομένου πως στην προκειμένη περίπτωση οι RHA χρησιμοποιήθηκαν ως αδρανή χωρίς ωστόσο να είναι, όπως φάνηκε κατά την εξέταση του ποζολανικού τους δυναμικού. Η ποζολανική τους ικανότητα που εκδηλώνεται ως δέσμευση της υδρασβέστου που παράγεται κατά την ενυδάτωση του τσιμέντου (που είναι σταθερή κονία και στα 4 εναλλακτικά σκυροδέματα) και ποσοτικοποιήθηκε στην ενότητα της ενυδάτωσης, οδηγεί σε σχηματισμό επιπλέον C-S-H που στο συμβατικό σκυρόδεμα δεν μπορεί να υπάρξει αφού τα ασβεστολιθικά αδρανή παραμένουν ανενεργά στις αλκαλικές συνθήκες. Σε αντίθεση με τον προηγούμενο τύπο αντικατάστασης τσιμέντου, εδώ τα δοκίμια με αυξημένη συμμετοχή RHA

αποδίδουν καλύτερα σε όλες τις ηλικίες. Φαίνεται πως η προηγούμενη απαίτηση για RHA με αρκετό ενεργό SiO₂ δεν είναι εξίσου καθοριστική στην περίπτωση όπου αυτή υποκαθιστά αδρανή. Ωστόσο και πάλι η RHA12 εμφανίζει μεγαλύτερη αποτελεσματικότητα και το γεγονός πως η διαφορά της με τα αντίστοιχα σκυρόδεμα της RHA8 μεγιστοποιείται μετά τον πρώτο μήνα της ενυδάτωσης μπορεί να αποτελεί ένδειξη πως κυρίως σε αυτό το στάδιο η Ελληνική τέφρα εκδηλώνει την χημική της ενεργότητα.

2.3 Αντίσταση σε επίθεση χλωριόντων

Αξιολογήθηκε η αντίσταση σκυροδέματος με RHA εφαρμόζοντας την επιταχυνόμενη δοκιμή διείσδυσης ASTM C1202. Τα δοκίμια εξετάστηκαν αφού πρώτα είχαν συντηρηθεί για 55 ημέρες σε νερό κορεσμένο με Ca(OH)₂, διάστημα που θεωρείται επαρκές για την εξασφάλιση σημαντικού βαθμού ενυδάτωσης του τσιμέντου αλλά και για την εκδήλωση μέρους της ποζολανικής δράσης των τεφρών που χρησιμοποιήθηκαν. Η εξαιρετική επίδοση και των δύο τύπων τεφρών που δοκιμάστηκαν σε σχέση με την απόδοση του δοκιμίου αναφοράς απεικονίζεται στον Πίνακα 3, όπου το ηλεκτρικό φορτίο που διήλθε από τα δοκίμια παρουσιάζεται συναρτήσεως της παρουσίας RHA στο σκυρόδεμα. Η ηλικία στην οποία τα δοκίμια εξετάστηκαν (55 ημέρες ενυδάτωσης) εξασφάλισε την εκδήλωση μέρους της ποζολανικής δράσης από τις τέφρες που εντάχθηκαν στα σύνθετα σκυροδέματα, ωστόσο αυτή δεν εξαντλήθηκε (όπως αποδεικνύεται σε προηγούμενη ενότητα), γεγονός που καθιστά την αξία της τέφρας ακόμη σημαντικότερη για μακροπρόθεσμα αποτελέσματα. Αυτός είναι προφανώς και ο βασικός λόγος που τα τεφρό-σκυροδέματα επιτρέπουν την διέλευση μικρότερου φορτίου από το συμβατικό σκυρόδεμα.

Πίνακας 3 – Ηλεκτρικό φορτίο (adjusted charge) που διέρχεται από σκυροδέματα με προσθήκη RHA (CEM: αντικατάσταση τσιμέντου από RHA, AGG: αντικατάσταση αδρανών από RHA)

	Ημέρες συντήρησης	Charge Passed (cbs)	Adjusted charge passed (cbs)	Permeability Class (ASTM)
CONTROL	51	3135	2719	Moderate
10RHA1 ^{CEM}	51	3896	3380	Moderate
20RHA1 ^{CEM}	51	1962	1702	Low
10RHA2 ^{CEM}	51	2962	2569	Moderate
20RHA2 ^{CEM}	55	996	864	Very Low
10RHA1 ^{AGGR}	55	1842	1598	Low
20RHA1 ^{AGGR}	56	490	425	Very Low
10RHA2 ^{AGGR}	56	287	249	Very Low
20RHA2 ^{AGGR}	55	1049	910	Very Low

Θεωρείται προφανές πως η μηχανική άλεση που προηγήθηκε της χρήσης των ποζολανών οδήγησε στην δημιουργία λεπτότερων κόκκων από αυτών του τσιμέντου. Είναι γενικώς αποδεκτό πως – σε επίπεδο σκυροδέματος – οι μικρότεροι κόκκοι των ιπταμένων τεφρών ενισχύουν (μέσα από το filler effect) την στοιβαξη (packing) μεταξύ των αδρανών (ειδικώς των λεπτών) και των κόκκων του τσιμέντου, μειώνοντας έτσι το συνολικό πορώδες (άρα και την διαπερατότητα) του τελικού προϊόντος (Hanehara et al; 2001). Σε κάθε περίπτωση και σύμφωνα με την επίσημη κατάταξη κατά ASTM C1202, τα ποζολανικά σκυροδέματα εμφανίζουν χαμηλότερη (για αντικατάσταση τσιμέντου) και πολύ χαμηλότερη (για αντικατάσταση αδρανών) διαπερατότητα στην διείσδυση

χλωριόντων, την στιγμή που τα συμβατικό σκυρόδεμα χαρακτηρίζεται από μέτρια διαπερατότητα στην επίθεση του ίδιου μέσου.

2.4 Αξιολόγηση RHA μέσω k-value

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

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

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

όπου P είναι η περιεκτικότητα SCM στο σκυρόδεμα (kg/m³). Χρησιμοποιώντας τις μέσες μετρηθείσες τιμές αντοχής για το δοκίμιο αναφοράς, το α υπολογίστηκε ως 1.06, 0.8, 0.5 και 0.3, για 2, 7, 28, και 90 ημέρες, αντίστοιχα. Χρησιμοποιώντας αυτήν την εξίσωση και τις παρούσες (Σχήματα 2(α) & 2(β)) πειραματικές τιμές αντοχής, οι συντελεστές ενεργότητας k για RHA8 και RHA12 υπολογίζονται και δίνονται στον Πίνακα 4.

Πίνακας 4. Συντελεστές ενεργότητας (k-values) για διάφορα δευτερεύοντα υδραυλικά υλικά.

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

* αυτή η εργασία

** προηγούμενες εργασίες (7-8): FL: ιπτάμενη τέφρα ανθρακίτη – χαμηλού ασβεστίου. SF: πυριτική παιπάλη -silica fume.

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

2.5 Τεχνοοικονομική μελέτη

Η εταιρεία AGRINO δραστηριοποιείται από το 1950 στην επεξεργασία ρυζιού. Διαθέτει ένα ιδιαίτερα πρωτοποριακό προφίλ, ενώ μεγάλο μέρος του κύκλου εργασιών της αφορά σε εξαγωγές. Το βασικό της προϊόν είναι το κίτρινο (parboiled) ρύζι - περιζήτητο στην εγχώρια και διεθνή αγορά για την υψηλή του θρεπτική αξία - και σε μικρότερο ποσοστό το λευκό ρύζι. Παράλληλα, είναι η πρώτη εταιρεία που ασχολήθηκε με την επεξεργασία και μεταποίηση του ρυζιού, εισάγοντας ουσιαστικά στη χώρα μας την αντίστοιχη εξειδικευμένη τεχνολογία που απαιτεί το ρύζι parboiled.

Εντάσσοντας το ρύζι parboiled στη γραμμή παραγωγής της, η εταιρεία λόγω της ειδικής υγροθερμικής επεξεργασίας του, διαπίστωσε τις υψηλές ενεργειακές απαιτήσεις και την περιβαλλοντική επιβάρυνση που επέφερε η καύση σημαντικών ποσοτήτων πετρελαίου εξωτερικής καύσης (μαζούτ). Κατ' επέκταση, το κόστος παραγωγής ήταν ιδιαίτερα αυξημένο και η εταιρεία αναζητούσε μια βιώσιμη λύση για την αντιμετώπιση του διττού αυτού προβλήματος. Η λύση αυτή επιτεύχθηκε με την κατασκευή ενός πρωτοποριακού συστήματος καύσεως του φλοιού του ρυζιού. Με το σύστημα αυτό εξασφαλίστηκαν τα παρακάτω:

1. Η εξάλειψη της περιβαλλοντικής επιβάρυνσης αφού πλέον στη διαδικασία δεν χρησιμοποιείται καύση μαζούτ, αλλά φλοιού.
2. Η κάλυψη του συνόλου των ενεργειακών αναγκών για την υγροθερμική επεξεργασία από την διαδικασία καύσης του φλοιού.
3. Η παραγωγή και εξαγωγή της τέφρας φλοιού ρυζιού (RHA), η περιεκτικότητα της οποίας σε πυρίτιο την καθιστά πολύτιμη σε διάφορες βιομηχανικές εφαρμογές.
4. Η αύξηση της προστιθέμενης αξίας των τελικών προϊόντων.

Το σύνολο της RHA που παράγεται και στα δύο εργοστάσια της AGRINO, Αγρίνιο & Θεσσαλονίκη, είναι περί τα 1.5-2.5 t/day, και ήτοι η συνολικά παραγόμενη ποσότητα είναι 500 t/yr. Σε ολοκληρωμένο έργο (9) διεξήχθη συγκριτική τεχνοοικονομική μελέτη με στόχο την διερεύνηση εφικτότητας και βιωσιμότητας ανάπτυξης μιας μονάδας εκμετάλλευσης της RHA, και την αποσαφήνιση των πιθανών οφελών και κινδύνων. Συγκεκριμένα, για τις μεθοδολογίες αξιοποίησης RHA που αναπτύσσονται σε επιμέρους ερευνητικές εργασίες προσεγγίζονται: η βιομηχανική μέθοδος παραγωγής, οι πρώτες ύλες και ο σχετικός εξοπλισμός, οι απαιτήσεις σε προσωπικό, οι λειτουργικοί και άλλοι περιορισμοί, η εκτίμηση συνολικού πάγιου και λειτουργικού κόστους, η αγορά των νέων προϊόντων και ο σχετικός ανταγωνισμός, τα αναμενόμενα έσοδα και ο βαθμός απόδοσης, και τέλος σκιαγραφείται το επιχειρηματικό σχέδιο εκμετάλλευσης της νέας τεχνολογίας.

Η RHA μπορεί να χρησιμοποιηθεί απλώς κονιορτοποιημένη και ομογενοποιημένη σε δομικές εφαρμογές. Υπάρχει δυνατότητα προσθήκης σε τσιμέντα ως δευτερεύων συστατικό (φίλλερ) ή ακόμα καλύτερα ως ποζολανικό υλικό με δυνατότητα αντικατάστασης τσιμέντου (κλίνκερ). Επιπλέον μπορεί να προστεθεί απευθείας σε σκυροδέματα βελτιώνοντας σημαντικά τις αντοχές και ιδιαίτερα σημαντικά την αντίσταση του σκυροδέματος σε διείσδυση χλωριόντων και επερχόμενη διάβρωση των χαλύβδινων ράβδων οπλισμού. Η μελέτη εκτείνεται στην διεργασία παραγωγής κρυσταλλικών ζεόλιθων υψηλής πυριτίας από RHA, κάτω από ελεγχόμενες συνθήκες σύνθεσης όπου οι ζεόλιθοι και συγκεκριμένα ο ZSM-5 χρησιμοποιείται ευρέως ως καταλύτης στην οργανική σύνθεση και στην πετροχημική βιομηχανία. Επιπλέον η RHA χρησιμοποιείται και για την παραγωγή υδρύαλου. Η υδρύαλος (πυριτικό νάτριο ή κάλλιο) παρουσιάζει πολλές εφαρμογές σε τομείς όπως: στη βιομηχανία απορρυπαντικών ως φορέας των δραστικών ουσιών, στη βιομηχανία χυτηρίων για την σκλήρυνση των καλουπιών, στη χαρτοβιομηχανία ως κολλητική ουσία, στην υφαντουργία, στη στερεοποίηση εδαφών, στις αναπαλαιώσεις κτιρίων, στα κεραμικά και στα χρώματα.

Από την συγκριτική μελέτη προκύπτει ότι η παραγωγή νέων προηγμένων υλικών από RHA είναι συμφέρουσα σε όλες τις περιπτώσεις, με προσδοκώμενο κέρδος και ρυθμό επιστροφής αρχικής επένδυσης να αυξάνει κατά σειρά παραγωγής υλικών : βελτιωτικά υλικά παραγωγής τσιμέντου και σκυροδέματος → ζεόλιθος → υδρύαλος, με αυξανόμενο επίσης τον βαθμό επικινδυνότητας και αβεβαιότητας κατά σειρά παραγωγής των υλικών : βελτιωτικά υλικά παραγωγής τσιμέντου και σκυροδέματος → υδρύαλος → ζεόλιθος.

3 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Μετά από μία εντελώς ελεγχόμενη συμπληρωματική άλεση, η προσθήκη Ελληνικής RHA στο σκυρόδεμα έδωσε τιμές μηχανικών ιδιοτήτων και αντίστασης σε επίθεση χλωριόντων που δικαιολογούν την πολύ καλή ποζολανική συμπεριφορά της RHA που εκτιμάται καλύτερη από αυτή των ιπταμένων τεφρών. Ειδικά τα εντυπωσιακά αποτελέσματα που προκύπτουν από την υποκατάσταση αδρανών με RHA σε σκυροδέματα, δικαιολογούν την ανάπτυξη του σκυροδέματος υψηλών αντοχών για εξειδικευμένες χρήσεις, ως ένα νέο δομικό υλικό. Η παρατήρηση αυτή έχει ιδιαίτερη σημασία, καθόσον θεαματικότερη συμπεριφορά στα μηχανικά χαρακτηριστικά, σίγουρα θα προδιέθετε διαφορετικά τους βασικούς εν δυνάμει χρήστες του υλικού (όπως είναι οι τσιμεντοβιομηχανίες) οι οποίες και θα παρέβλεπαν το βασικό μειονέκτημα του υλικού που, σίγουρα, δεν είναι η ποιότητα του, αλλά το περιορισμένο της παραγωγής του. Όντως ποσότητες RHA της τάξης των 500 τόνων ετησίως, που εκτιμάται ότι είναι η συνολική παραγωγή της AGRINO, θεωρούνται αμελητέες για ενσωμάτωση του υλικού στην συνηθισμένη παραγωγή της τσιμεντοβιομηχανίας. Επιπροσθέτως η εντυπωσιακή βελτίωση που έδειξε η ΤΦΡ με ελεγχόμενη άλεση οδηγεί στο αβίαστο συμπέρασμα ότι περαιτέρω άλεση η οποία, όπως επισημάνθηκε, δεν θα είναι ενεργειοβόρος (δεδομένου ότι η ΤΦΡ αλέθεται πολύ εύκολα), θα οδηγήσει σε περισσότερο εντυπωσιακά αποτελέσματα.

ΑΝΑΦΟΡΕΣ

1. P. Chindaprasirt, S. Rukzon, V. Sirivivatnanon, Resistance to chloride penetration of blended Portland cement mortar containing palm oil fuel ash, rice husk ash and fly ash, *Construction and Building Materials* 22 (2008) 932–938
2. Ampadu, K. O., Torii, K., Kawamura, M., Beneficial effect of fly ash on chloride diffusivity of hardened cement paste. *Cement and Concrete Research*, Vol. 29, No.4, 1999, pp. 585-590.
3. Bouzoubaa, N. et al, Production and Performance of Laboratory Produced High-Volume Fly Ash Blended Cements in Concrete. Paper Presented at the Two-Day CANMET/ACI International Symposium on Concrete Technology for Sustainable Development, Vancouver, Canada, April 1999, pp 1-13.
4. Hanehara, S. et al, "Effects of water/powder ratio, mixing ratio of fly ash, and curing temperature on pozzolanic reaction of fly ash in cement paste"; *Cement and Concrete Research*, Vol. 31, No. 1, 2001, pp. 31-39.
5. M. Nehdi, J. Duquette, A. El Damatty, Performance of rice husk ash produced using a new technology as a mineral admixture in concrete, *Cement and Concrete Research*, Volume 33 (8), 2003, 1203-1210.
6. European Standard EN 206, "Concrete – Specification, Performance, Production and Conformity", CEN, Brussels (2000).
7. Papadakis, V.G. and S. Tsimas, "Supplementary Cementing Materials in Concrete - Part I: Efficiency and Design", *Cement and Concrete Research*, **32**(10), 1525-1532 (2002).
8. Papadakis, V.G., S. Antiohos, and S. Tsimas, "Supplementary Cementing Materials in Concrete - Part II: A Fundamental Estimation of the Efficiency Factor", *Cement and Concrete Research*, **32**(10), 1533-8 (2002).
9. Έργο PYRICE 05ΔΣΒΕΠΡΟ-6: «Διερεύνηση ανάπτυξης προηγμένων υλικών υψηλής προστιθέμενης αξίας από τέφρα φλοιών ρυζιού», Πρόγραμμα ΔΙΕΘΝΗΣ ΣΥΝΕΡΓΑΣΙΑ ΣΤΗ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΗ ΕΡΕΥΝΑ ΚΑΙ ΔΡΑΣΤΗΡΙΟΤΗΤΕΣ ΑΝΑΠΤΥΞΗΣ ΣΕ ΠΡΟΑΝΤΑΓΩΝΙΣΤΙΚΟ ΣΤΑΔΙΟ -2005, Γενική Γραμματεία Έρευνας & Τεχνολογίας, Υπεύθυνος Φορέας : ΕΥ.ΓΕ. Πιστιόλας ΑΕ (AGRINO), Έναρξη: 7/2006, Λήξη: 4/2008.