

“Αξιοποίηση σκωρίας ηλεκτροκαμίνων σιδηρονικελίου ως συστατικού στην παραγωγή τσιμέντου”

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

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

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

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

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

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

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

2. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

2.1. Υλικά και παρασκευή δοκιμίων

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

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

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

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

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

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

3. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

3.1. Χαρακτηρισμός σκωρίας ηλεκτροκαμίνων

3.1.1. Χημική ανάλυση

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

Πίνακας 1. Αποτελέσματα χημικής ανάλυσης σκωρίας Η/Κ

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

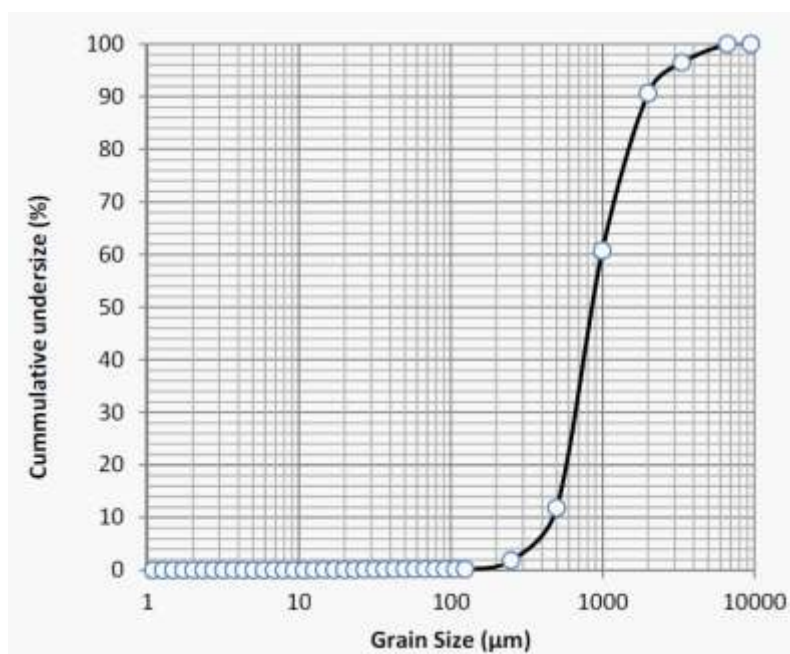
Πίνακας 2. Αποτελέσματα χημικής ανάλυσης σκωρίας Η/Κ

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

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

3.1.2. Κοκκομετρική ανάλυση

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



Διάγραμμα 1. Κοκκομετρική ανάλυση σκωρίας Η/Κ

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

3.1.3. Υπολογισμός ενεργού πυριτίου και ποζολανικότητας σκωρίας Η/Κ

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

Πίνακας 3. Αποτελέσματα ενεργού SiO₂ και ποζολανικότητας

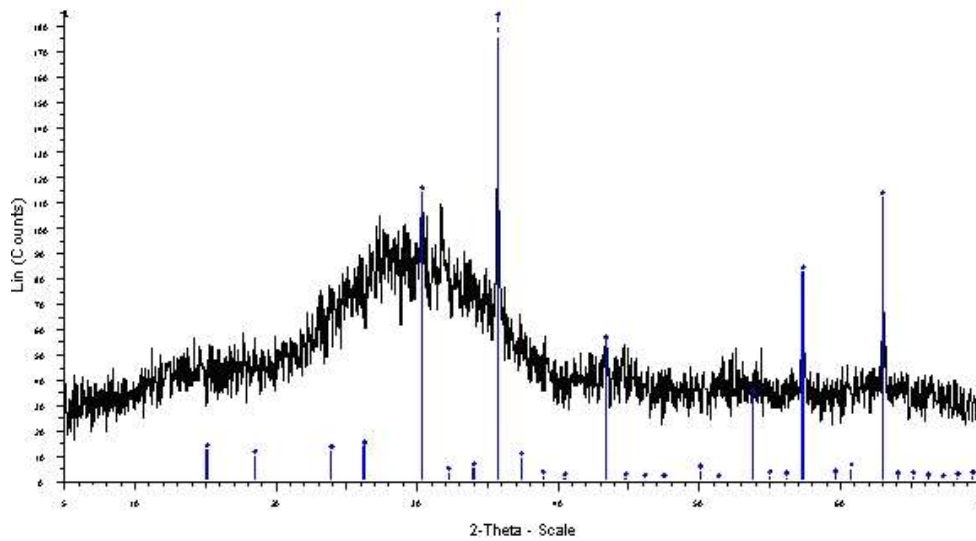
Ενεργό SiO ₂ (%)	40,7
Ποζολανικότητα (MPa)	5,9

3.1.4. Ορυκτολογική ανάλυση

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

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

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



Διάγραμμα 2. Ορυκτολογική ανάλυση της σκωρίας ηλεκτροκαμίνων

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

3.2. Αποτελέσματα τριών μειγμάτων σκωρίας ηλεκτροκαμίνων και τσιμέντου

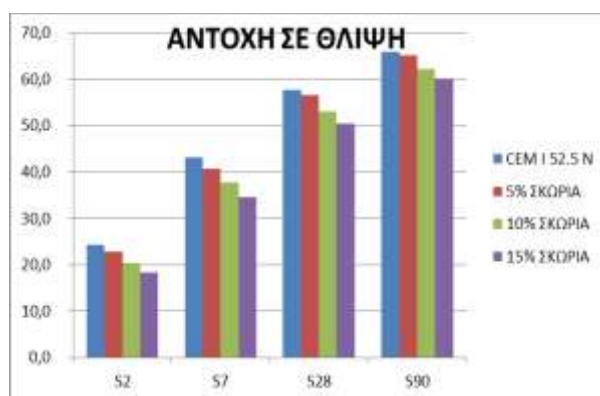
3.2.1. Μετρήσεις αντοχών

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

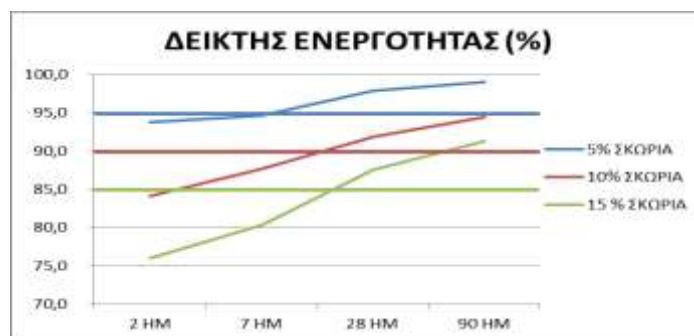
Πίνακας 4. Αποτελέσματα μετρήσεων μειγμάτων σκωρίας Η/Κ & τσιμέντου

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

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



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



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

3.2.2. Νερό κανονικής πλαστικότητας, χρόνος πήξης, σταθερότητα όγκου

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

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

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

3.3. Μελέτη ανθεκτικότητας μείγματος τσιμέντου με 10% σκωρία ηλεκτροκαμίνων

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

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

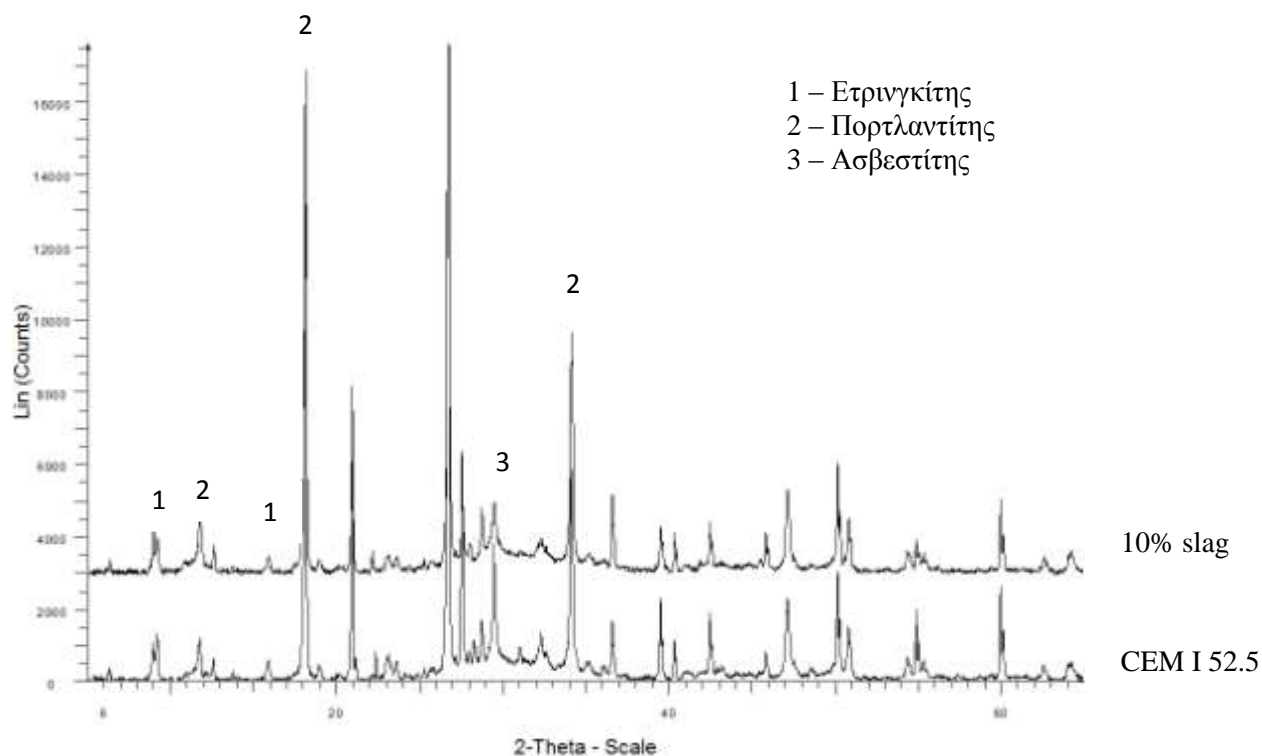
Μετά από συντήρηση σε κορεσμένο διάλυμα υδρασβέστου διάρκειας 180 ημερών, μελετήθηκαν τα προϊόντα ενυδάτωσης με περίθλαση ακτίνων X, ποροσιμετρία υδραργύρου και αζώτου και θερμική ανάλυση. Επίσης, μελετήθηκε η διείδυση χλωριόντων και τέλος, έγινε προσδιορισμός optimum θεικών και προσδιορισμός εξασθενούς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

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

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

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

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



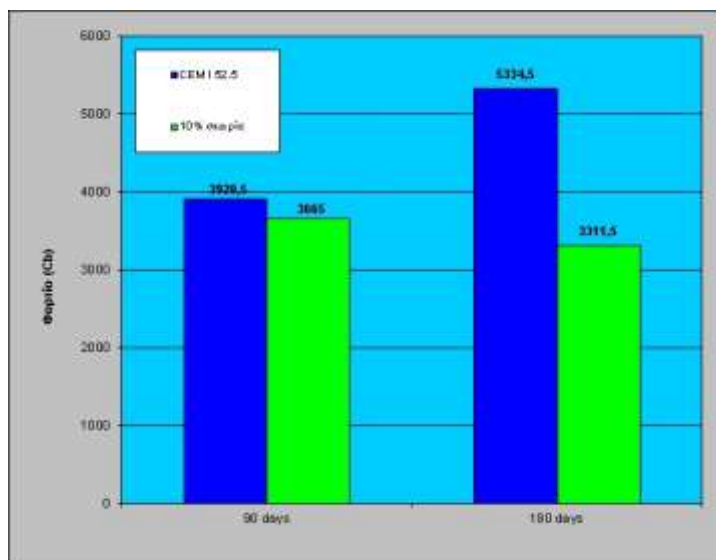
Διάγραμμα 5. Αποτελέσματα ορυκτολογικής ανάλυσης τσιμέντου CEM I 52.5 και τσιμέντου με 10% υποκατάσταση τσιμέντου με σκωρία ηλεκτροκαμίνων για 180 ημέρες

Πίνακας 6. Αποτελέσματα μεθόδου Reitveld

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

3.3.2. Μέτρηση διείσδυσης χλωριόντων

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



Διάγραμμα 6. Αποτελέσματα διείσδυσης χλωριόντων

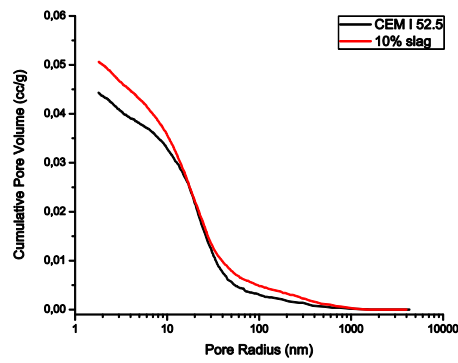
Η διείσδυση των δειγμάτων στις 90 ημέρες, όπως φαίνεται και από το Διάγραμμα 6, βρίσκεται μέσα στο εύρος το οποίο το Πρότυπο χαρακτηρίζει ως "Μέτρια", ενώ είναι εμφανές ποσοτικά ότι το δείγμα με 10% υποκατάσταση τσιμέντου με σκωρία ηλεκτροκαμίνων είναι περισσότερο ανθεκτικό στη διαπερατότητα χλωριόντων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

3.3.3. Ποροσιμετρία υδραργύρου και αζώτου

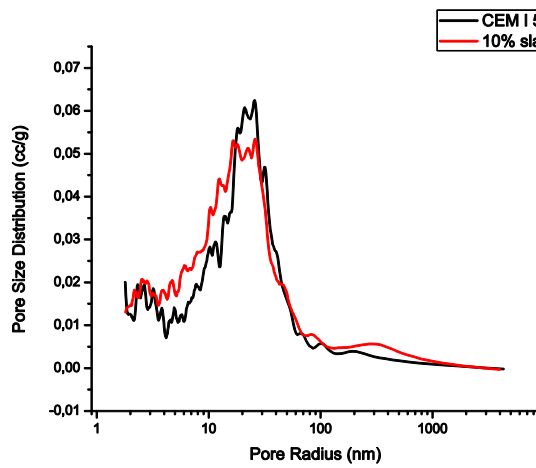
Στα δείγματα έγινε ποροσιμετρία υδραργύρου (Quantachrome Autoscan 60 Mercury Porosimeter) και ποροσιμετρία αζώτου (Quantachrome Autosorb Automated Gas Sorption System) και μελετήθηκε η κατανομή μεγέθους πόρων.

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

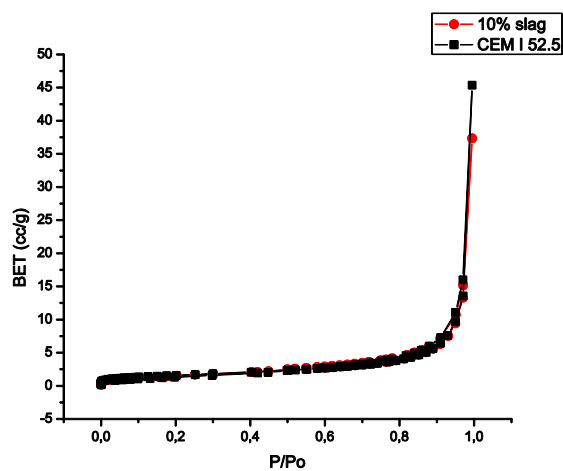
Συμπερασματικά, τα δύο δείγματα έχουν συναφή κατανομή μεγέθους πόρων, γεγονός που υποδεικνύει ότι η προσθήκη της σκωρίας υψικαμίνων έως και ποσοστού 10% δεν επηρεάζει αισθητά την εσωτερική μικροδομή του ενυδατωμένου τσιμέντου.



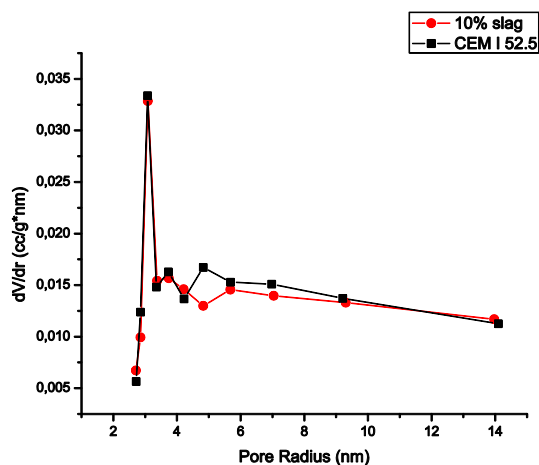
Διάγραμμα 7. Αποτελέσματα ποροσιμετρίας Hg – αθροιστική κατανομή μεγέθους πόρων στις 180 ημέρες



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



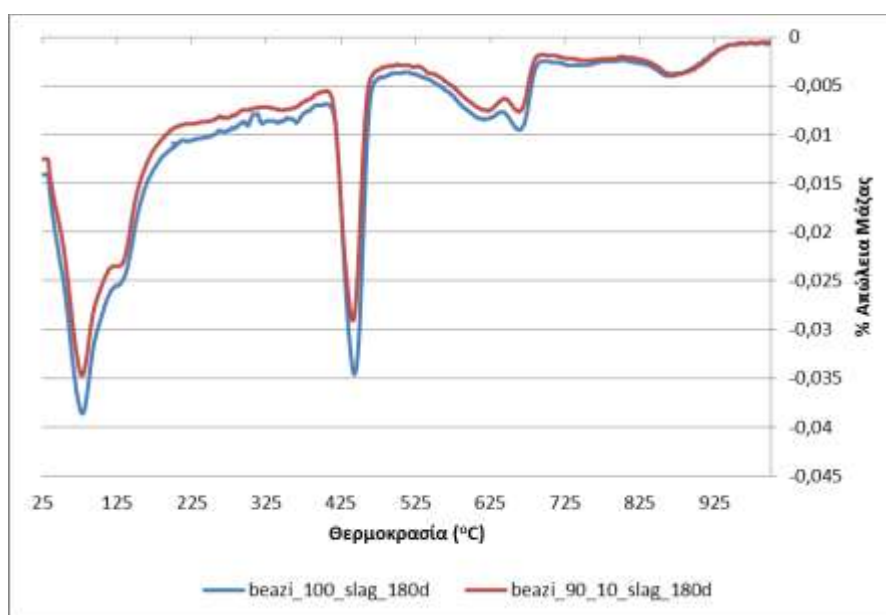
Διάγραμμα 9. Αποτελέσματα Ποροσιμετρίας N₂ (BET) για 180 ημέρες



Διάγραμμα 10. Αποτελέσματα Ποροσιμετρίας N₂ για 180 ημέρες

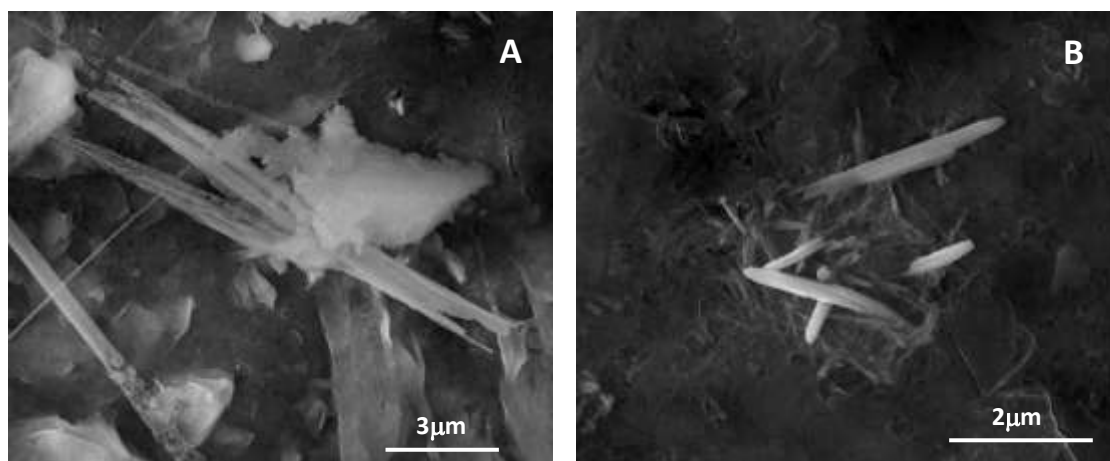
3.3.4. Θερμική ανάλυση

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



Διάγραμμα 11. Αποτελέσματα θερμικής ανάλυσης

3.3.5. Μικροσκοπία Σάρωσης Ηλεκτρονίων (Scanning Electron Microscopy)



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

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

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

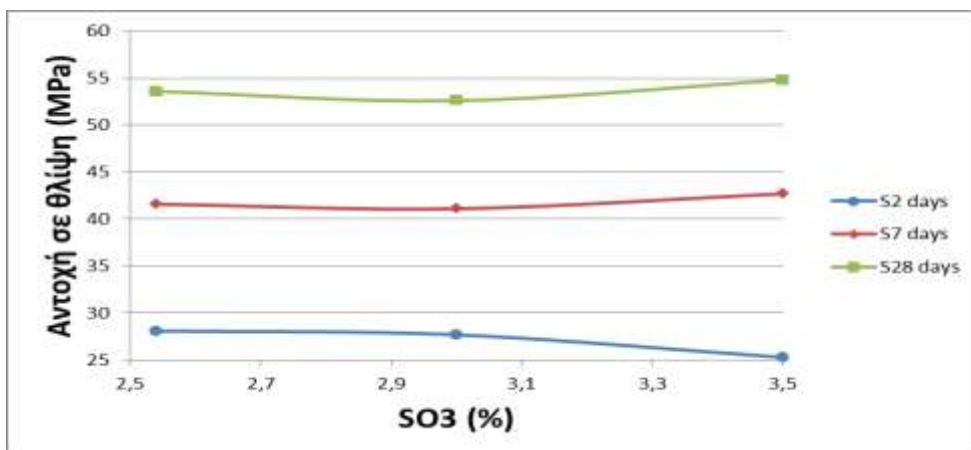
3.3.6. Προσδιορισμός optimum θεικών

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

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

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

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



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

3.3.7. Προσδιορισμός εξασθενούς χρωμίου

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

4. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

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

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

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

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

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

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

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