

## **Αξιοποίηση των οικοδομικών απορριμμάτων στον δομικό τομέα**

**Χ.-Τ. Γκαλμπένης και Σ. Τσίμας**

*Εργαστήριο Ανόργανης και Αναλυτικής Χημείας, Σχολή Χημικών Μηχανικών, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Ηρώων Πολυτεχνείου 9, Πολυτεχνειούπολη Ζωγράφου, Τ.Κ. 15773*

*Λέξεις Κλειδιά:* Οικοδομικά Απορρίμματα, Ανακυκλωμένα Αδρανή Σκυροδέματος, Ανακυκλωμένα Αδρανή Τοιχοποιίας, Κλίνκερ, Τσιμέντο Portland

**ΠΕΡΙΛΗΨΗ:** Αντικείμενο της παρούσας εργασίας είναι η αξιοποίηση επιλεγμένων οικοδομικών απορριμμάτων (ΟΑ), που προέρχονται από εργασίες κατασκευής και κατεδάφισης κτιρίων, ως υποκατάστατων των συμβατικών πρώτων υλών της βιομηχανίας τσιμέντου για την παραγωγή του κλίνκερ. Ειδικότερα, περιλαμβάνει την συλλογή και τον χαρακτηρισμό των Ο.Α., τον έλεγχο της συμβατότητάς τους με τις πρώτες ύλες της βιομηχανίας τσιμέντου, τον προσδιορισμό του ποσοστού εισαγωγής τους στο μίγμα των πρώτων υλών, την μελέτη της διαδικασίας της έψησης για τις προκύπτουσες συνθέσεις φαρίνας και τον έλεγχο των ποιοτικών χαρακτηριστικών τόσο των παραγόμενων κλίνκερ όσο και των προκυπτόντων τσιμέντων Portland. Από τα αποτελέσματα αυτής της εργασίας προκύπτει ότι τα εξεταζόμενα Ο.Α. μπορούν να αποτελέσουν αξιόπιστοι φορείς ασβεστίου και πυριτίου στο μίγμα των πρώτων υλών του τσιμέντου. Η εισαγωγή τους στη φαρίνα καταδεικνύει την θετική επίδρασή τους στη διαδικασία της έψησης βελτιώνοντας πολλαπλά την λειτουργία της συγκεκριμένης διεργασίας. Επιπρόσθετα, από την αξιολόγηση των παραγόμενων κλίνκερ και των προκυπτόντων τσιμέντων Portland, προκύπτει ότι η παρουσία των Ο.Α. δεν επηρεάζει αρνητικά τα ποιοτικά χαρακτηριστικά τους.

## **Exploitation of construction and demolition waste in structural sector**

**C.-T. Galbenis and S.Tsimas**

*Laboratory of Inorganic and Analytical Chemistry, School of Chemical Engineering, National Technical University of Athens, Heron Polytechniou 9, Zografou Campus, GR-15773*

*Key Words:* Construction and Demolition Waste, Recycled Concrete Aggregates, Recycled Masonry Aggregates, Clinker, Portland Cement

**ABSTRACT:** The scope of the present paper is the exploitation of selected Construction and Demolition (C&D) waste, obtained from buildings C&D works, as substitutes of the cement industry conventional raw materials for the production of clinker cement. Particularly, contains the collection and characterization of C&D waste, their composition compatibility examination with the composition of the cement raw meal of industrial origin, their introduction percentage determination into the cement raw meal mixtures, the burnability study of the produced cement raw meal mixtures and the quality characteristics examination of the resulted clinkers and Portland cements. From the results of this paper is concluded that examined C&D waste could be credible carriers of calcium and silica into the cement raw materials mixture. Their introduction into the cement raw meal indicates their positive effect in terms of burning process, improving significantly the operation of this procedure. Moreover, from the analysis of the produced clinkers and the arise Portland cements is resulted that the presence of C&D waste does not affect negatively their quality characteristics.

## 1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Τα Οικοδομικά Απορρίμματα (ΟΑ) αποτελούν μεγάλο μέρος του συνόλου των στερεών απορριμμάτων στις περισσότερες αστικές περιοχές. Σημαντικές ποσότητες προκύπτουν καθημερινά από οικοδομικές εργασίες κάθε είδους, έργα τεχνικών υποδομών, εκσκαφές και φυσικές ή τεχνολογικές καταστροφές. Τα απορρίμματα που παράγονται από τις ανωτέρω δραστηριότητες είναι σχεδόν στο σύνολό τους αδρανή υλικά, δηλαδή υλικά τα οποία δεν υφίστανται καμία σημαντική χημική, φυσική ή βιολογική μετατροπή και για αυτόν τον λόγο μπορούν να θεωρηθούν ιδιαίτερα φιλικά προς το περιβάλλον. Ο κύριος όγκος των ΟΑ αποτελείται από σκυρόδεμα, υλικά τοιχοποιίας (τούβλα, κονιάματα), ασφάλτο, γυαλί, ξύλο, πλαστικό, χάλυβα, αλουμίνιο κλπ. Τα υλικά αυτά είναι ανακυκλώσιμα και επομένως μπορούν να οδηγηθούν σε μονάδες ανακύκλωσης παρέχοντας νέα εκμεταλλεύσιμα δομικά υλικά [1].

Από την άλλη πλευρά, το ενδιαφέρον των τσιμεντοβιομηχανιών στη χρήση εναλλακτικών υλικών για αντικατάσταση μέρους των συμβατικών πρώτων υλών για την παραγωγή του κλίνκερ ολοένα και αυξάνεται. Διάφορες εναλλακτικές πρώτες ύλες, κυρίως παραπροϊόντα βιομηχανικών διεργασιών, έχουν προταθεί για τον ανωτέρω σκοπό. Χαρακτηριστικά παραδείγματα τέτοιων υλικών είναι η ερυθρά ιλύς, η ιπτάμενη τέφρα, η σκωρία υψικαμίνων, η τέφρα φλοιού ρυζιού κ.α. Η αξιοποίηση των προαναφερθέντων παραπροϊόντων επιτρέπει στις βιομηχανίες τσιμέντου να διαδραματίσουν κυρίαρχο ρόλο στην ανακύκλωσή τους ενώ παράλληλα συμβάλλει ουσιαστικά στη μείωση των εξορυσσόμενων φυσικών πρώτων υλών [2].

Σημείο προβληματισμού της παρούσας εργασίας αποτέλεσε η δυνατότητα αξιοποίησης των οικοδομικών απορριμμάτων, ως υποκατάστατων των φυσικών πρώτων υλών, στη βιομηχανία τσιμέντου για την παραγωγή του κλίνκερ. Ειδικότερα, η εν λόγω ερευνητική προσπάθεια στράφηκε στους ακόλουθους άξονες, α) χαρακτηρισμός ΟΑ, έλεγχος συμβατότητας της σύστασης τους με τη σύσταση βιομηχανικής φαρίνας και προσδιορισμός – παρασκευή συνθέσεων φαρίνας, β) μελέτη εψησιμότητας συνθέσεων φαρίνας, και γ) παρασκευή κλίνκερ και τσιμέντου Portland και έλεγχος των ποιοτικών τους χαρακτηριστικών [3].

## 2 ΣΧΕΔΙΑΣΜΟΣ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟΥ ΜΕΡΟΥΣ

### 2.1 Συλλογή, χαρακτηρισμός και προσδιορισμός αναλογιών ανάμιξης των πρώτων υλών

Τα ΟΑ που συλλέχθηκαν ήταν τα Ανακυκλωμένα Αδρανή Σκυροδέματος (ΑΑΣ) και τα Ανακυκλωμένα Αδρανή Τοιχοποιίας (ΑΑΤ). Επίσης, συλλέχθηκε και Βιομηχανική Φαρίνα. Ως προς το κοκκομετρικό κλάσμα συλλογής, τα ΑΑΣ και ΑΑΤ παρελήφθησαν στα κλάσματα 0-8mm και >32mm αντίστοιχα, ενώ η ΒΦ παρουσίασε υπόλειμμα στο κόσκινο των 90μm περίπου 12%. Στον πίνακα 1 που ακολουθεί παρουσιάζονται οι χημικές αναλύσεις των εξεταζόμενων πρώτων υλών.

Πίνακας 1. Χημική σύσταση (%κ.β.) ΑΑΣ, ΑΑΤ και ΒΦ

| Πρώτη ύλη | Συστατικό (% κ.β.) |                                |                                |       |      |                  |                   |                 |       |
|-----------|--------------------|--------------------------------|--------------------------------|-------|------|------------------|-------------------|-----------------|-------|
|           | SiO <sub>2</sub>   | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | CaO   | MgO  | K <sub>2</sub> O | Na <sub>2</sub> O | SO <sub>3</sub> | LOI   |
| ΑΑΣ       | 4,78               | 1,32                           | 0,67                           | 46,19 | 1,29 | 0,11             | 0,07              | 0,2             | 40,36 |
| ΑΑΤ       | 44,59              | 9,70                           | 4,58                           | 26,77 | 2,31 | 1,49             | 0,83              | 0,14            | 9,14  |
| ΒΦ        | 13,55              | 3,31                           | 2,55                           | 41,95 | 1,98 | 0,41             | 0,13              | 0,20            | 35,12 |

Ο χαρακτηρισμός των ΑΑΣ και ΑΑΤ από χημικής, ορυκτολογικής και θερμικής απόψεως κατέδειξε την ασβεστούχα και πυριτική προέλευση τους αντίστοιχα, ενώ επιπρόσθετα διαφάνηκε η συμβατότητα της σύστασης τους με την σύσταση της ΒΦ [3,4]. Το γεγονός αυτό επέτρεψε τον προσδιορισμό και την παρασκευή συνθέσεων φαρίνας που να περιέχουν στο μίγμα των πρώτων υλών τους τα ΟΑ. Ο υπολογιστικός προσδιορισμός των συνθέσεων φαρίνας σχεδιάστηκε με τέτοιο τρόπο ώστε να διατηρείται η τιμή του δείκτη LSF στα επίπεδα της ΒΦ, ενώ οι υπόλοιποι δείκτες (Sm, Am, Hm) να βρίσκονται εντός των επιθυμητών ή συνήθων ορίων και κατά το δυνατόν πλησιέστερα στις αντίστοιχες τιμές της ΒΦ. Από την προαναφερθείσα διαδικασία κατέστη δυνατό η εισαγωγή των ΑΑΣ και ΑΑΤ στη ΒΦ να γίνει σε αξιοσημείωτα ποσοστά (ακόμα και 100%), ενώ αντικείμενο διερεύνησης αποτέλεσαν οι φαρίνες που περιείχαν ΟΑ σε ποσοστό 20, 40, 60, 80 και 100% (η ΒΦ αποτέλεσε την φαρίνα αναφοράς). Σε ότι αφορά την εργαστηριακή παρασκευή των εξεταζόμενων φαρινών πιστοποιήθηκε η επάρκεια της ομοιογένειας τους από τον προσδιορισμό της απώλειας πύρωσης, ενώ το υπόλειμμα στο κόσκινο των 90μm προσδιορίστηκε για το σύνολο των φαρινών 10±1% [5]. Στον πίνακα 2 που ακολουθεί παρουσιάζεται ο προσδιορισμός των αναλογιών ανάμιξης και οι τιμές των κύριων δεικτών των πρώτων υλών για κάθε εξεταζόμενη φαρίνα.

Πίνακας 2. Προσδιορισμός αναλογιών ανάμιξης και τιμών κύριων δεικτών πρώτων υλών εξεταζόμενων φαρινών

| Συνθέσεις<br>φαρίνας | Αναλογία ανάμιξης πρώτων<br>υλών<br>(% κ.β.) |     |     | Κύριοι δείκτες πρώτων υλών* |      |      |      |
|----------------------|----------------------------------------------|-----|-----|-----------------------------|------|------|------|
|                      | ΒΦ                                           | ΑΑΣ | ΑΑΤ | LSF                         | Sm   | Am   | Hm   |
| ΒΦ                   | 100                                          | 0   | 0   | 0.96                        | 2,31 | 1,3  | 2,16 |
| Φ1                   | 80                                           | 15  | 5   | 0.95                        | 2,41 | 1,41 | 2,15 |
| Φ2                   | 60                                           | 31  | 9   | 0.96                        | 2,51 | 1,52 | 2,2  |
| Φ3                   | 40                                           | 46  | 14  | 0.95                        | 2,64 | 1,67 | 2,18 |
| Φ4                   | 20                                           | 62  | 18  | 0.97                        | 2,75 | 1,84 | 2,24 |
| Φ5                   | 0                                            | 77  | 23  | 0.95                        | 2,89 | 2,07 | 2,22 |

\*LSF=C/(2.8S+1.18A+0.65F), Sm=S/(A+F), Am=A/F, Hm=C/(S+A+F), όπου C,S,A,F οι % περιεκτικότητες των CaO, SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> και Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> αντίστοιχα στο μίγμα πρώτων υλών (φαρίνα)

## 2.2 Μελέτη εψησιμότητας συνθέσεων φαρίνας

Αντικείμενο αυτής της ενότητας αποτέλεσε η μελέτη ως προς την ικανότητα έψησης των εξεταζόμενων φαρινών. Για την επίτευξη αυτού του σταδίου της εργασίας, αντιπροσωπευτικό δείγμα των εξεταζόμενων φαρινών υποβλήθηκε σε θερμική κατεργασία στους 1000, 1100, 1200, 1300, 1350, 1400 και 1450 °C. Η επιλογή των συγκεκριμένων θερμοκρασιών έγινε προκειμένου να αξιολογηθεί η πορεία της έψησης σε ένα μεγάλο εύρος θερμοκρασιών που καταλήγει στη συνήθη θερμοκρασία κλινκεροποίησης (1450 °C). Η αποτίμηση της εψησιμότητας των φαρινών έγινε με τον προσδιορισμό του ποσοστού της ελευθέρας ασβέστου (fCaO) που δεν έχει αντιδράσει με κάποια από τα ορυκτολογικά συστατικά των παραγόμενων προϊόντων στις ανωτέρω θερμοκρασίες έψησης [3,6,7]. Τα αποτελέσματα προσδιορισμού της fCaO στις προβλεπόμενες θερμοκρασίες έψησης παρουσιάζονται στον πίνακα 3 που ακολουθεί.

Πίνακας 3. Προσδιορισμός τιμών fCaO (% κ.β.) στις εξεταζόμενες θερμοκρασίες έψησης

| Συνθέσεις<br>φαρίνας | fCaO (% κ.β.)    |       |       |        |        |        |        |
|----------------------|------------------|-------|-------|--------|--------|--------|--------|
|                      | Θερμοκρασία (°C) |       |       |        |        |        |        |
|                      | 1450             | 1400  | 1350  | 1300   | 1200   | 1100   | 1000   |
| BΦ                   | 1,469            | 2,845 | 7,905 | 13,302 | 25,375 | 39,42  | 45,57  |
| Φ1                   | 0,986            | 1,637 | 6,206 | 10,428 | 22,56  | 35,478 | 42,38  |
| Φ2                   | 0,817            | 1,324 | 5,475 | 12,341 | 22,036 | 36,266 | 41,469 |
| Φ3                   | 0,677            | 1,073 | 4,004 | 9,421  | 23,387 | 33,901 | 40,557 |
| Φ4                   | 0,733            | 1,072 | 4,792 | 9,882  | 15,881 | 29,96  | 37,367 |
| Φ5                   | 0,705            | 0,875 | 4,058 | 9,05   | 20,557 | 30,747 | 38,734 |

Η μελέτη της εψησιμότητας των φαρινών πραγματοποιήθηκε και με τις τεχνικές της θερμικής βαρυτομετρικής ανάλυσης (TG) και της διαφορικής θερμικής ανάλυσης (DTA) [3]. Τα σημαντικότερα αποτελέσματα από την εφαρμογή αυτών των τεχνικών δείχνονται στον πίνακα 4.

Πίνακας 4. Αξιολόγηση δεδομένων TG και DTA εξεταζόμενων φαρινών

| Συνθέσεις<br>φαρίνας | TG                     |            | DTA                                                          |        |      |
|----------------------|------------------------|------------|--------------------------------------------------------------|--------|------|
|                      | Απώλεια μάζας (% κ.β.) |            | Θερμοκρασία διάσπασης CaCO <sub>3</sub> (°C)                 |        |      |
|                      | 600 - 950 °C           | 25-1450 °C | Μέγιστη απόδοση<br>αντίδρασης<br>διάσπασης CaCO <sub>3</sub> | Έναρξη | Λήξη |
| BΦ                   | 34,87                  | 38,84      | 863                                                          | 671    | 911  |
| Φ1                   | 33,22                  | 35,68      | 856                                                          | 670    | 897  |
| Φ2                   | 32,39                  | 35,01      | 854                                                          | 665    | 892  |
| Φ3                   | 31,08                  | 34,69      | 847                                                          | 657    | 888  |
| Φ4                   | 30,16                  | 33,88      | 844                                                          | 656    | 882  |
| Φ5                   | 28,99                  | 32,94      | 837                                                          | 649    | 868  |

### 2.3 Μελέτη της παραγωγής κλίνκερ και τσιμέντου Portland σε μεγαλύτερη κλίμακα και έλεγχος των ιδιοτήτων τους.

Με βάση την αξιοποίηση των αποτελεσμάτων της μελέτης εψησιμότητας, πραγματοποιήθηκε μαζικότερη παραγωγή κλίνκερ για το σύνολο των φαρινών. Η εργαστηριακή παρασκευή κλίνκερ έγινε στις θερμοκρασίες έψησης των 1400°C και 1450°C. Οι θερμοκρασίες έψησης των 1400°C και 1450°C επιλέχθηκαν με κριτήριο το γεγονός ότι το σύνολο των εξεταζόμενων φαρινών επέδειξε θετικά αποτελέσματα ως προς τον προσδιορισμό των τιμών της fCaO στις συγκεκριμένες θερμοκρασίες ενώ και η δομή των παραγόμενων προϊόντων έψησης στους 1400°C και 1450°C (XRD) φάνηκε να ανταποκρίνεται σε δομή τυπικών κλίνκερ. Και σε αυτήν την περίπτωση η διασφάλιση της ολοκλήρωσης της διαδικασίας της έψησης έγινε με τον προσδιορισμό των τιμών της fCaO ενώ παράλληλα έλαβε χώρα ο ποσοτικός προσδιορισμός της ορυκτολογικής σύστασης των παραγόμενων κλίνκερ με εφαρμογή της μεθόδου Rietveld [3,8,9]. Η αποδοχή των ποιοτικών χαρακτηριστικών των παραγόμενων κλίνκερ επέτρεψε, εν συνεχεία, να λάβει χώρα η εργαστηριακή παρασκευή τσιμέντων Portland για το σύνολο των εξεταζόμενων φαρινών ενώ επιπρόσθετα πραγματοποιήθηκε ο έλεγχος των φυσικών και μηχανικών τους ιδιοτήτων [3,8,9]. Για την παρασκευή των τσιμέντων Portland, το σύνολο των κλίνκερ που προέκυψαν κατά τη θερμική κατεργασία των φαρινών στις θερμοκρασίες των 1450°C και 1400°C συναλέστηκε με ορυκτή γύψο. Στόχος αυτής της διαδικασίας ήταν η παραγωγή τσιμέντων Portland τύπου Ι κατηγορίας αντοχών 42,5N. Το σύνολο των παραγόμενων τσιμέντων ελέγχθηκε

ως προς τη λεπτότητά τους με τη βοήθεια της συσκευής Blaine. Προκειμένου να αξιολογηθούν ως προς τα ποιοτικά τους χαρακτηριστικά, τα τσιμέντα Portland που παρήχθησαν υποβλήθηκαν σε όλες τις δοκιμές που προβλέπονται από το ευρωπαϊκό πρότυπο EN 197-1 σε σχέση με τις φυσικομηχανικές τους ιδιότητες. Πιο συγκεκριμένα, μετρήθηκαν οι θλιπτικές αντοχές στις ηλικίες των 2, 7, 28 και 90 ημερών από την ημερομηνία παραγωγής τους. Για τον προσδιορισμό των θλιπτικών αντοχών ακολουθήθηκαν όλα τα στάδια που προβλέπονται από το ευρωπαϊκό πρότυπο EN 196-1. Η μέτρηση του χρόνου αρχής και τέλους πήξης έγινε με τη βοήθεια της συσκευής Vicat σύμφωνα με το πρότυπο EN 196-3. Παράλληλα με τον προσδιορισμό των χρόνων πήξης, υπολογίστηκε για το σύνολο των παραγόμενων τσιμέντων η απαίτηση τους σε νερό. Αναφορικά με την μέτρηση της σταθερότητας όγκου, αυτή πραγματοποιήθηκε με τη δοκιμή Le Chatelier όπως ορίζει το πρότυπο EN 196-3.

### 3 ΣΧΟΛΙΑΣΜΟΣ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ

#### 3.1 Αποτίμηση εψησιμότητας συνθέσεων φαρίνας

Ο προσδιορισμός των τιμών της ελευθέρως ασβέστου (fCaO) κατέδειξε, για το σύνολο των φαρινών που περιέχουν τα ΑΑΣ και ΑΑΤ, ότι ευνοείται η διαδικασία της έννησης σε σχέση με την έννηση της φαρίνας αναφοράς. Είναι μάλιστα χαρακτηριστικό ότι σε όλες τις εξεταζόμενες θερμοκρασίες έννησης, η τιμή της fCaO εμφανίζεται μειωμένη στις φαρίνες που περιέχουν τα ΟΑ σε σχέση με την ΒΦ (βλέπε πίνακα 3). Σαφής συσχέτιση ανάμεσα στην τιμή της fCaO και στο ποσοστό συμμετοχής των ΑΑΣ και ΑΑΤ στο μίγμα των πρώτων υλών δεν μπορεί να υπάρξει για τη θερμοκρασιακή περιοχή 1000°C - 1300°C. Ωστόσο, με εξαίρεση τη θερμοκρασία των 1300°C διαμορφώνεται η τάση οι συνθέσεις Φ4 και Φ5 να παρουσιάζουν χαμηλότερες τιμές fCaO σε σχέση με τις υπόλοιπες συνθέσεις. Στην θερμοκρασιακή περιοχή 1350-1450°C διαφαίνεται, σε γενικές γραμμές, η τάση να μειώνεται η τιμή της fCaO με την αύξηση του ποσοστού υποκατάστασης της ΒΦ από τα εξεταζόμενα ΟΑ. Στην περιοχή των υψηλών θερμοκρασιών (1350-1450°C) διαπιστώνεται ότι η υποκατάσταση της ΒΦ από τα ΑΑΣ και ΑΑΤ σε ποσοστό μεγαλύτερο του 60% δεν επιφέρει σημαντικές διαφοροποιήσεις ως προς την έννηση. Επίσης διαπιστώθηκε ότι οι τιμές της fCaO στους 1400°C για το σύνολο των φαρινών που περιέχουν ΟΑ εμφανίζονται μικρότερες του 2, γεγονός που πιθανόν να υποδηλώνει ότι έχουν σχηματιστεί πλήρως οι κύριες ορυκτολογικές φάσεις του κλίνκερ σε θερμοκρασία σημαντικά μικρότερη από τη συνήθη θερμοκρασία κλινκεροποίησης (1450°C).

Από την μελέτη της έννησης που πραγματοποιήθηκε με την αξιοποίηση των δεδομένων της θερμοβαρυτομετρικής (TG) ανάλυσης, προέκυψε ότι η συνολική απώλεια μάζας στη θερμοκρασιακή περιοχή 25-1450 °C μειώνεται με την αύξηση του ποσοστού συμμετοχής των ΑΑΣ και ΑΑΤ στο μίγμα των πρώτων υλών. Η εικόνα των καμπυλών της θερμοβαρυτομετρικής ανάλυσης (TG) έδειξε ότι για το σύνολο των εξεταζόμενων φαρινών το μεγαλύτερο μέρος της συνολικής απώλειας μάζας αποδίδεται στη διάσπαση των ανθρακικών ( $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{MgCO}_3$ ) η οποία λαμβάνει χώρα στη περιοχή 600-950 °C. Σε σχέση με τις υπόλοιπες διεργασίες που πραγματοποιούνται στη εξεταζόμενη θερμοκρασιακή περιοχή (απομάκρυνση χημικώς ενωμένων νερών, αφυδροξυλίωση αργιλικών ορυκτών και πορτλαντίτη, σχηματισμός κύριων φάσεων του κλίνκερ, αντιδράσεις κλινκεροποίησης), διαπιστώθηκε ότι συνοδεύονται από μικρές μεταβολές της μάζας για όλες τις εξεταζόμενες φαρίνες. Η απώλεια μάζας που αντιστοιχεί στη θερμοκρασιακή περιοχή διάσπασης των ανθρακικών παρατηρήθηκε ότι μειώνεται με την αύξηση του ποσοστού υποκατάστασης της ΒΦ από τα ΑΑΣ και ΑΑΤ. Το γεγονός αυτό θα πρέπει να αποδοθεί στη παρουσία λιγότερων ανθρακικών στην περίπτωση των φαρινών που περιέχουν ΟΑ, καθώς τα ΑΑΣ και ΑΑΤ συνδράμουν ως φορείς ασβεστίου στο μίγμα των πρώτων όχι μόνο με τη μορφή του  $\text{CaCO}_3$  αλλά και με την μορφή τόσο του πορτλαντίτη –  $\text{Ca(OH)}_2$  όσο και των ένυδρων ασβεστοπυριτικών ενώσεων – CSH. Στις φυσικές πρώτες ύλες και ειδικότερα στον ασβεστόλιθο ο φορέας ασβεστίου περιέχεται, κατά κύριο λόγο, με τη μορφή του  $\text{CaCO}_3$ .

Από την αξιοποίηση των δεδομένων της διαφορικής θερμικής ανάλυσης (DTA) στην ερμηνεία της μελέτης της έψησης των εξεταζόμενων φαρινών προέκυψε ότι το σύνολο των εξεταζόμενων φαρινών επέδειξε μία ισχυρά ενδόθερμη δράση η οποία αποδίδεται στη διάσπαση του ανθρακικού ασβεστίου –  $\text{CaCO}_3$ . Όσο μεγαλύτερο είναι το ποσοστό υποκατάστασης της ΒΦ από τα ΑΑΣ και ΑΑΤ τόσο περισσότερο μετατοπισμένη προς χαμηλότερη θερμοκρασία είναι η αντίδραση διάσπασης του  $\text{CaCO}_3$  (βλέπε πίνακα 4). Η συγκεκριμένη συμπεριφορά θα πρέπει να αποδοθεί στη φύση του  $\text{CaCO}_3$ , καθώς στην περίπτωση των φαρινών που περιέχουν τα ΟΑ, το περιεχόμενο σε αυτές  $\text{CaCO}_3$  δεν προέρχεται μόνο από τις φυσικές πρώτες ύλες (ασβεστόλιθος που περιέχεται στη ΒΦ, ασβεστολιθικά αδρανή που υπάρχουν στα ΑΑΣ και ΑΑΤ) αλλά ένα μέρος του έχει προκύψει από την ενανθράκωση του πορτλαντίτη –  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  και πιθανόν από την ενανθράκωση των ένυδρων ασβεστοπυριτικών ενώσεων – CSH. Το  $\text{CaCO}_3$  που έχει προκύψει από την ενανθράκωση των  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  και CSH έχει την ιδιότητα να διασπάται σε χαμηλότερη θερμοκρασία σε σχέση με το  $\text{CaCO}_3$  που προέρχεται από τις φυσικές πρώτες ύλες. Η προγενέστερη διάσπαση του  $\text{CaCO}_3$  στην περίπτωση των φαρινών που περιέχουν τα ΟΑ έχει ως αποτέλεσμα την αρχή σχηματισμού των κύριων φάσεων του κλίνκερ ( $\text{C}_2\text{S}$ ,  $\text{C}_3\text{A}$  και  $\text{C}_4\text{AF}$ ) σε χαμηλότερη θερμοκρασία σε σχέση με τη θερμοκρασία σχηματισμού των αντίστοιχων φάσεων της ΒΦ.

### 3.2 Παραγωγή κλίνκερ σε μεγαλύτερη κλίμακα στους 1450°C και 1400°C

Η διασφάλιση της διαδικασίας της έψησης, για το σύνολο των παραγόμενων κλίνκερ, στις θερμοκρασίες έψησης των 1400°C και 1450°C, πραγματοποιήθηκε με τον προσδιορισμό των τιμών της fCaO (πίνακας 5).

Πίνακας 5. Τιμές fCaO (%κ.β.) παραγόμενων κλίνκερ στους 1400°C και 1450°C

| Συνθέσεις φαρίνας | fCaO (% κ.β.)      |        |
|-------------------|--------------------|--------|
|                   | Θερμοκρασία έψησης |        |
|                   | 1450°C             | 1400°C |
| ΒΦ                | 1,859              | 2,44   |
| Φ1                | 1,183              | 1,366  |
| Φ2                | 1,045              | 1,196  |
| Φ3                | 0,705              | 1,074  |
| Φ4                | 0,875              | 0,927  |
| Φ5                | 0,536              | 0,854  |

Ο προσδιορισμός των τιμών της fCaO των παραγόμενων κλίνκερ κατέδειξε την θετική συνεισφορά των ΑΑΣ και ΑΑΤ στην εψησιμότητα των εξεταζόμενων φαρινών. Η μείωση των τιμών της fCaO ήταν χαρακτηριστική για το σύνολο των κλίνκερ που προκύπτουν από τις φαρίνες που περιέχουν τα ΟΑ σε σχέση με το κλίνκερ που προέρχεται από τη ΒΦ. Η διαπίστωση αυτή αφορά τόσο τη θερμοκρασία έψησης των 1450°C όσο και τη θερμοκρασία έψησης των 1400°C. Η αύξηση του ποσοστού εισαγωγής των ΑΑΣ και ΑΑΤ στο μίγμα των πρώτων υλών, επιφέρει, σε γενικές γραμμές, αντίστοιχη μείωση στη τιμή της fCaO για το σύνολο των κλίνκερ που έχουν παραχθεί στις θερμοκρασίες των 1450°C και 1400°C. Η τιμή της fCaO για το κλίνκερ που προκύπτει από τη ΒΦ στους 1400°C εμφανίζεται ελαφρώς μεγαλύτερη (2,44%) από τα αποδεκτά επίπεδα, ωστόσο πραγματοποιήθηκε και σε αυτήν την περίπτωση μαζικότερη παραγωγή κλίνκερ για συγκριτικούς λόγους. Τα αποτελέσματα προσδιορισμού της fCaO για το σύνολο των παραγόμενων κλίνκερ βρίσκονται σε πλήρη συμφωνία με τα αντίστοιχα αποτελέσματα των προϊόντων έψησης στους 1450°C και 1400°C που έλαβε χώρα κατά την μελέτη εψησιμότητας των φαρινών (βλέπε πίνακα 3), επαληθεύοντας τη διαδικασία της έψησης που ακολουθήθηκε σε κάθε περίπτωση.

Σε ότι αφορά τα ποιοτικά χαρακτηριστικά των παραγόμενων κλίνκερ, από την μελέτη των ακτινοδιαγραμμάτων στις θερμοκρασίες έψησης των 1450°C και 1400°C, παρατηρήθηκε σε κάθε περίπτωση ο πλήρης σχηματισμός των κύριων ορυκτολογικών φάσεων του κλίνκερ. Η ορυκτολογική ανάλυση πιστοποίησε την ολοκλήρωση της διαδικασίας της έψησης ενώ παράλληλα επιβεβαίωσε τα αποτελέσματα προσδιορισμού της fCaO για το σύνολο των εξεταζόμενων κλίνκερ. Ο προσδιορισμός της ορυκτολογικής σύστασης με τη μέθοδο Rietveld, έδειξε ότι το σύνολο των εξεταζόμενων φαρινών παράγει κλίνκερ με αποδεκτή ορυκτολογική σύσταση στις θερμοκρασίες έψησης των 1450°C και 1400°C (πίνακας 6). Από τον προσδιορισμό της ορυκτολογικής σύστασης προκύπτει ότι τα ποσοστά σε C<sub>3</sub>S και C<sub>4</sub>AF μειώνονται με την αύξηση του ποσοστού υποκατάστασης της ΒΦ από τα ΑΑΣ και ΑΑΤ. Αντίστροφη εικόνα παρατηρείται στη περίπτωση των ορυκτολογικών φάσεων C<sub>2</sub>S και C<sub>3</sub>A. Η παρατήρηση αυτή αφορά το σύνολο των κλίνκερ και στις δύο εξεταζόμενες θερμοκρασίες έψησης.

Πίνακας 6. Ορυκτολογική σύσταση (%κ.β.) κλίνκερ προσδιοριζόμενη με τη μέθοδο Rietveld

| Ορυκτολογικά συστατικά | Ορυκτολογική σύσταση (%κ.β.) – Rietveld_1450°C |       |       |       |       |       |
|------------------------|------------------------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|
|                        | ΒΦ                                             | Φ1    | Φ2    | Φ3    | Φ4    | Φ5    |
| C <sub>3</sub> S       | 66,21                                          | 64,73 | 63,47 | 62,76 | 61,78 | 60,12 |
| C <sub>2</sub> S       | 12,32                                          | 14,03 | 15,63 | 16,78 | 17,36 | 19,77 |
| C <sub>3</sub> A       | 6,95                                           | 7,14  | 7,33  | 8,51  | 9,56  | 10,42 |
| C <sub>4</sub> AF      | 12,38                                          | 11,77 | 10,66 | 9,28  | 8,33  | 7,57  |
|                        | Ορυκτολογική σύσταση (%κ.β.) – Rietveld_1400°C |       |       |       |       |       |
|                        | ΒΦ                                             | Φ1    | Φ2    | Φ3    | Φ4    | Φ5    |
| C <sub>3</sub> S       | 63,71                                          | 62,98 | 62,52 | 60,77 | 59,81 | 59,96 |
| C <sub>2</sub> S       | 15,5                                           | 16,67 | 17,35 | 18,37 | 19,22 | 19,94 |
| C <sub>3</sub> A       | 7,06                                           | 7,37  | 7,52  | 8,59  | 9,44  | 10,21 |
| C <sub>4</sub> AF      | 11,78                                          | 10,86 | 9,98  | 9,62  | 8,77  | 8,14  |

### 3.3 Αξιολόγηση φυσικομηχανικών ιδιοτήτων τσιμέντων Portland

Τα αποτελέσματα των κυριότερων ιδιοτήτων των τσιμέντων Portland που προέρχονται από την έψηση των φαρινών τους στους 1450°C και 1400°C δείχνονται στον πίνακα 7. Κατά την εργαστηριακή παρασκευή των τσιμέντων Portland ιδιαίτερα μέριμνα δόθηκε στην ενιαία λεπτότητα τους γεγονός που ελέγχθηκε από την μέτρηση της ειδικής τους επιφάνειας με τη συσκευή Blaine (βρέθηκε στη περιοχή 3950-4050cm<sup>2</sup>/g).

Σε σχέση με τις υπόλοιπες ιδιότητες, ως προς τις θλιπτικές αντοχές των κονιαμάτων τσιμέντου που έχουν προκύψει από την έψηση των φαρινών τους στους 1450°C, παρατηρήθηκε υστέρηση των τιμών τους στις ηλικίες των 2,7 και 28 ημερών για τα κονιάματα που περιέχουν τα ΑΑΣ και ΑΑΤ έναντι του κονιάματος αναφοράς. Ωστόσο, με την πάροδο του χρόνου, στις προαναφερθείσες ηλικίες, οι τιμές των αντοχών θλίψης συγκλίνουν σημαντικά για το σύνολο των κονιαμάτων που περιέχουν τα ΟΑ σε σχέση με το κονίαμα αναφοράς. Στην ηλικία των 90 ημερών όλα τα κονιάματα επιδεικνύουν παραπλήσιες τιμές. Επίσης, αύξηση του ποσοστού υποκατάστασης της ΒΦ από τα ΟΑ επιφέρει, σε γενικές γραμμές, μείωση των θλιπτικών αντοχών στις ηλικίες των 2,7 και 28 ημερών. Ίδια συσχέτιση δεν μπορεί να υπάρξει για την ηλικία των 90 ημερών. Αναφορικά με την εξέλιξη των θλιπτικών αντοχών των κονιαμάτων που έχουν προκύψει από την έψηση των φαρινών τους στους 1400°C, διαπιστώθηκε η ίδια τάση που περιγράφηκε για τα κονιάματα των οποίων το μίγμα των πρώτων υλών έχει υποστεί θερμική κατεργασία στους 1450°C. Εξάιρεση αποτελεί η περίπτωση του κονιάματος που προκύπτει από τη φαρίνα Φ5, όπου παρατηρείται βελτίωση των θλιπτικών του αντοχών έναντι των κονιαμάτων που προκύπτουν από τις φαρίνες Φ3 και Φ4 στις ηλικίες των 2 και 7 ημερών. Στην ηλικία δε των 28 ημερών το

κονίαμα της φαρίνας Φ5 επιδεικνύει βελτιωμένη τιμή αντοχής σε θλίψη συγκριτικά με όλα τα εξεταζόμενα κονιάματα. Η ερμηνεία της εξέλιξης των θλιπτικών αντοχών των κονιαμάτων που έχουν προκύψει από την έψηση των φαρινών τους στους 1450°C και 1400°C συνδέεται άμεσα με τα ιδιαίτερα χαρακτηριστικά της ορυκτολογικής σύστασης των κλίνκερ από τα οποία έχουν προκύψει. Σε κάθε περίπτωση οι τιμές των θλιπτικών αντοχών επιβεβαιώνουν την επίτευξη του επιθυμητού στόχου αναφορικά με την παρασκευή τσιμέντων Portland τύπου Ι – κατηγορίας αντοχών 42,5N, σύμφωνα με τις απαιτήσεις που θέτει το ευρωπαϊκό πρότυπο EN 197-1.

Πίνακας 7. Τιμές φυσικομηχανικών ιδιοτήτων τσιμέντων Portland των οποίων το μίγμα των πρώτων υλών έχει υποστεί θερμική κατεργασία στους 1450°C και 1400°C.

| Φυσικομηχανικές ιδιότητες τσιμέντων Portland - 1450°C |                                                     |                                      |             |              |              |                       |       |                                |                  |
|-------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------|--------------------------------------|-------------|--------------|--------------|-----------------------|-------|--------------------------------|------------------|
| Συνθέσεις<br>φαρίνας                                  | Λεπτότητα<br>κατά<br>Blaine<br>(cm <sup>2</sup> /g) | Αντοχή σε θλίψη (N/mm <sup>2</sup> ) |             |              |              | Χρόνος<br>πήξης (min) |       | Απαίτηση<br>σε νερό<br>(%κ.β.) | Διόγκωση<br>(mm) |
|                                                       |                                                     | 2<br>ημέρες                          | 7<br>ημέρες | 28<br>ημέρες | 90<br>ημέρες | Αρχή                  | Τέλος |                                |                  |
| ΒΦ                                                    | 4025                                                | 22,0                                 | 40,2        | 55,1         | 58,4         | 70                    | 110   | 22,6                           | 0                |
| Φ1                                                    | 3965                                                | 19,5                                 | 35,2        | 52,7         | 56,5         | 85                    | 130   | 21,8                           | 0                |
| Φ2                                                    | 3990                                                | 17,8                                 | 34,0        | 52,6         | 56           | 90                    | 140   | 21,6                           | 1                |
| Φ3                                                    | 4010                                                | 15,7                                 | 31,9        | 52,6         | 59,8         | 90                    | 130   | 21,6                           | 2                |
| Φ4                                                    | 4025                                                | 16,1                                 | 31,0        | 52,2         | 59,1         | 95                    | 145   | 22,0                           | 1                |
| Φ5                                                    | 4010                                                | 14,8                                 | 29,7        | 52,0         | 59,7         | 100                   | 150   | 21,8                           | 1                |
| Φυσικομηχανικές ιδιότητες τσιμέντων Portland - 1400°C |                                                     |                                      |             |              |              |                       |       |                                |                  |
| Συνθέσεις<br>φαρίνας                                  | Λεπτότητα<br>κατά<br>Blaine<br>(cm <sup>2</sup> /g) | Αντοχή σε θλίψη (N/mm <sup>2</sup> ) |             |              |              | Χρόνος<br>πήξης (min) |       | Απαίτηση<br>σε νερό<br>(%)     | Διόγκωση<br>(mm) |
|                                                       |                                                     | 2<br>ημέρες                          | 7<br>ημέρες | 28<br>ημέρες | 90<br>ημέρες | Αρχή                  | Τέλος |                                |                  |
| ΒΦ                                                    | 3980                                                | 20,5                                 | 36,8        | 55,0         | 60,3         | 130                   | 180   | 22,2                           | 2                |
| Φ1                                                    | 3950                                                | 17,8                                 | 33,7        | 54,7         | 60,1         | 150                   | 190   | 22                             | 1                |
| Φ2                                                    | 4000                                                | 17,5                                 | 33,3        | 54,2         | 59,8         | 160                   | 200   | 21,8                           | 1                |
| Φ3                                                    | 4015                                                | 14,6                                 | 29,1        | 53,6         | 59,5         | 160                   | 200   | 21,7                           | 1                |
| Φ4                                                    | 3955                                                | 13,6                                 | 24,2        | 52,7         | 55,7         | 165                   | 205   | 21,8                           | 2                |
| Φ5                                                    | 4025                                                | 15,6                                 | 33,0        | 56,3         | 56,7         | 170                   | 210   | 21,6                           | 2                |

Ως προς τους χρόνους αρχής και τέλους της πήξης παρατηρήθηκε, σε γενικές γραμμές, αύξηση τους με την αύξηση του ποσοστού υποκατάστασης της ΒΦ από τα ΑΑΣ και ΑΑΤ. Η παρατήρηση αυτή ισχύει τόσο για τις πάστες τσιμέντου που προέρχονται από την έψηση των φαρινών τους στους 1450°C όσο και για τις τσιμεντόπαστες που προκύπτουν από την έψηση των φαρινών τους στους 1400°C. Η διαμόρφωση των χρόνων πήξης αποδίδεται και σε αυτήν την περίπτωση στα ιδιαίτερα χαρακτηριστικά της ορυκτολογικής σύστασης των κλίνκερ από τα οποία έχουν προκύψει οι εξεταζόμενες πάστες τσιμέντου. Η απαίτηση που θέτει το πρότυπο EN 197-1 για τους χρόνους αρχής πήξης των τσιμέντων, ικανοποιείται σε κάθε περίπτωση. Ως προς την ποσότητα σε νερό που απαιτείται για την δημιουργία πάστας κανονικής συνεκτικότητας, τόσο τα τσιμέντα που έχουν προκύψει από την έψηση των φαρινών τους στους 1450°C όσο και τα τσιμέντα που προέρχονται από την έψηση των φαρινών τους στους 1400°C επιδεικνύουν χαρακτηριστικές ομοιότητες. Ωστόσο δεν μπορεί να υπάρξει σαφής συσχέτιση μεταξύ των τιμών της συγκεκριμένης ιδιότητας και του βαθμού υποκατάστασης της ΒΦ από τα ΟΑ. Τα επίπεδα τιμών της απαιτούμενης ποσότητας σε νερό κρίνονται αποδεκτά σε κάθε περίπτωση. Τέλος, η σταθερότητα όγκου για τις πάστες τσιμέντου που έχουν προέλθει από την έψηση του μίγματος των πρώτων υλών τους στους 1450°C και 1400°C κρίνεται ικανοποιητική καθώς πληρείται σε κάθε περίπτωση η απαίτηση που θέτει το σχετικό πρότυπο EN 197-1 (<10mm). Σαφής συσχέτιση



μεταξύ του ποσοστού υποκατάστασης της ΒΦ από τα ΑΑΣ και ΑΑΤ και της τιμής της συγκεκριμένης ιδιότητας δεν μπορεί να υπάρξει. Οι τιμές της διόγκωσης των εξεταζόμενων παστών τσιμέντου κυμαίνονται στη περιοχή 0-2mm. Το γεγονός αυτό διασφαλίζει την απουσία ανεπιθύμητων ορυκτολογικών φάσεων όπως είναι το fCaO και το MgO που συντελούν στη διόγκωση του τσιμέντου.

#### 4 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Από την αξιολόγηση των υπό εξέταση ΟΑ ως πρώτων υλών στη βιομηχανία τσιμέντου για την παραγωγή του κλίνκερ, προέκυψε ότι τα ΑΑΣ και ΑΑΤ μπορούν να αποτελέσουν αξιόπιστοι φορείς ασβεστίου και πυριτίου, αντίστοιχα, στο μίγμα των πρώτων υλών του τσιμέντου. Η εισαγωγή τους στη φαρίνα κατέδειξε την συμβατότητα της σύστασής τους με τη σύσταση μιας τυπικής βιομηχανικής φαρίνας, ενώ επιπρόσθετα επιτράπη η εισαγωγή τους σε αξιοσημείωτα ποσοστά (ακόμα και 100%) δίχως να επηρεάζονται σημαντικά τα ποιοτικά χαρακτηριστικά των προκυπτουσών συνθέσεων φαρίνας. Η παρουσία των ΑΑΣ και ΑΑΤ έδειξε, επίσης, ότι ευνοείται η διαδικασία της έννησης, σε κάθε περίπτωση, σε σχέση με την έννηση της ΒΦ καθώς και ότι είναι εφικτός ο πλήρης σχηματισμός των κύριων ορυκτολογικών φάσεων του κλίνκερ από τη θερμοκρασία των 1400°C. Η παρατήρηση αυτή καθίσταται σημαντική εάν αναλογιστούμε ότι επιτυγχάνεται μείωση της θερμοκρασίας κλινκεροποίησης κατά 50°C σε σχέση με τη συνήθη θερμοκρασία κλινκεροποίησης (1450°C).

Αναφορικά με τα ποιοτικά χαρακτηριστικά των παραγόμενων κλίνκερ στους 1450°C και 1400°C (μαζική παραγωγή) προέκυψε ότι το σύνολο των εξεταζόμενων φαρινών παράγει κλίνκερ αποδεκτής ορυκτολογικής σύστασης ενώ ο πλήρης σχηματισμός των φάσεων του κλίνκερ διασφαλίζεται σε κάθε περίπτωση. Σε ότι αφορά στα παραγόμενα τσιμέντα Portland παρατηρήθηκε ότι η προσθήκη των ΑΑΣ και ΑΑΤ στο μίγμα των πρώτων υλών δεν επηρεάζει σημαντικά τα χαρακτηριστικά τους. Η εξέταση των κυριότερων ιδιοτήτων τους (λεπτότητα, αντοχή σε θλίψη, χρόνος πήξης, απαίτηση σε νερό, σταθερότητα όγκου) κατέδειξε ότι πληρούνται, σε κάθε περίπτωση, οι προδιαγραφές που θέτει το ευρωπαϊκό πρότυπο EN 197-1 αναφορικά με τα τσιμέντα Portland τύπου Ι της κατηγορίας αντοχών 42,5N. Η παρατήρηση αυτή αφορά στα τσιμέντα που προέρχονται από την έννηση του μίγματος των πρώτων υλών τόσο στους 1450°C όσο και στους 1400°C.

#### 5 ΑΝΑΦΟΡΕΣ

1. Symonds Group Ltd (1999) "Construction and Demolition management practices and their economic impacts", Brussels.
2. J.I. Bhatti, F. MacGrecor Miller, S.H. Kosmatka (2005), "Innovations in Portland Cement Manufacturing", Portland Cement Association, USA.
3. Γκαλμπένης Ν. Χρίστος - Τριαντάφυλλος (2008), "Διερεύνηση της δυνατότητας αξιοποίησης οικοδομικών απορριμμάτων στην παραγωγή κλίνκερ τσιμέντου", Διδακτορική Διατριβή, Σχολή Χημικών Μηχανικών ΕΜΠ.
4. C.-T. Galbenis and S. Tsimas (2004), "Characterization of recycled aggregates obtained from demolished buildings in Greece", Sustainable Waste Management and Recycling: Challenges and Opportunities, Proceedings of International Conference, Kingston University, London.
5. Χ.-Τ. Γκαλμπένης, Κ. Τσακαλάκης και Σ. Τσίμας (2005), "Υποκατάσταση φαρίνας τσιμέντου από ανακυκλωμένα αδρανή κατεδάφισης κτιρίων", Πρακτικά συνεδρίου HELECO '05, Αθήνα.

6. C.-T. Galbenis and S. Tsimas (2006), "Use of Construction and Demolition Wastes as Raw Materials in Cement Clinker Production", *China Particuology – Science and Technology of Particles*, Volume 4, No. 2, pp. 83-85.
7. Χ.-Τ. Γκαλμπένης, Α. Μιχαλίτση και Σ. Τσίμας (2005), "Μελέτη εησησιμότητας φαρίνας τσιμέντου που περιέχει οικοδομικά απορρίμματα", 1ο Πανελλήνιο Συνέδριο για την Αξιοποίηση Βιομηχανικών Παραπροϊόντων στη Δόμηση (ΕΒΙΠΑΡ), Δημοσιεύτηκε στα πρακτικά του συνεδρίου, Θεσσαλονίκη.
8. Χ.-Τ. Γκαλμπένης και Σ. Τσίμας (2006), "Αξιοποίηση οικοδομικών απορριμμάτων στη βιομηχανία τσιμέντου", *Μεταλλειολογικά-Μεταλλουργικά Χρονικά*, Τόμος 16, σελ. 31-46.
9. Χ.-Τ. Γκαλμπένης, Δ. Φραγκούλης, Δ. Παπαγεωργίου και Σ. Τσίμας (2006), "Μελέτη φυσικομηχανικών χαρακτηριστικών τσιμέντων που προέρχονται από υποκατάσταση των πρώτων υλών τους με οικοδομικά απορρίμματα", 15<sup>ο</sup> Συνέδριο Σκυροδέματος (Τεχνικό Επιμελητήριο Ελλάδας), Δημοσιεύτηκε στα πρακτικά του συνεδρίου, Αλεξανδρούπολη.