

Νέες πρακτικές αναβάθμισης και ενεργοποίησης Ελληνικών ιπταμένων τεφρών για χρήση στον δομικό τομέα

Σ.Κ. Αντίοχος και Σ. Τσίμας

Εργαστήριο Ανόργανης και Αναλυτικής Χημείας, Σχολή Χημικών Μηχανικών, ΕΜΠ

Λέξεις κλειδιά: Ιπτάμενη τέφρα, Κατεργασία, Ενεργοποίηση, Δραστικότητα, Σύνθετα τσιμέντα

ΠΕΡΙΛΗΨΗ: Μολονότι η εφαρμογή μεθόδων ενεργοποίησης της χημικής δραστικότητας της ιπτάμενης τέφρας ξεκίνησε να εφαρμόζεται στις περιπτώσεις όπου το παραπροϊόν είναι χαμηλής ποιότητας, θεωρείται πλέον κοινός τόπος στην παγκόσμια πρακτική διαχείρισης συμπληρωματικών υδραυλικών υλικών (SCMs) ανάλογα με τις ανάγκες της κατασκευής. Στα πλαίσια του παρόντος, εξετάζονται διαφορετικοί τρόποι αναβάθμισης της δραστικότητας των δύο τύπων της Ελληνικής τέφρας, αποσκοπώντας στην καθιέρωση ενός καινοτόμου know-how που θα οδηγήσει στην περαιτέρω αξιοποίηση του προϊόντος στον δομικό τομέα. Οι τρόποι αναβάθμισης που εξετάζονται είναι (α) η προσθήκη χημικού μέσου, (β) η ανάμιξη διαφορετικών τύπων τεφρών και (γ) η κατεργασία του χονδρόκοκκου μέρους της τέφρας. Συμπεραίνεται πως και οι τρεις μεθοδολογίες λειτουργούν εις όφελος των ιδιοτήτων της τέφρας που μπορεί κατόπιν να ενσωματωθεί είτε στο τσιμέντο (blended cements), είτε απ' ευθείας στο σκυρόδεμα, ωστόσο η προσεκτική προσέγγιση επί του τελικού κόστους – σε συνάρτηση με το όφελος που θα επιφέρει στην εκάστοτε εφαρμογή – είναι απαραίτητη.

New practices of improving and activating Hellenic fly ashes for use in the construction sector

S.K. Antiohos and S. Tsimas

Labs of Inorganic and Analytical Chemistry, School of Chemical Engineering, NTUA

Keywords: Fly ash, Processing, Activation, Reactivity, Blended cements

ABSTRACT: Even though the application of activation techniques for fly ash was initiated by the need for improving the performance of low-quality ashes, it is considered nowadays a common tactic in the management of supplementary cementing materials (SCMs), depending on the needs of the structure. In the current paper, different means of improving the reactivity of both types of Hellenic fly ashes are being investigated, aiming at producing an innovative know-how deposit that will help towards increasing fly ash utilization rate. Chemical activation, blending of different ashes and processing the coarser part of the ash are the ways examined and evaluated. It is gathered that all three methods benefit the properties of fly ash that can be incorporated into blended cement or as a direct reactive addition into concrete. However, cost data - in relation to associated gain per application - should be always taken into consideration before adopting any of those methods.

1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Μολονότι το πρόσφατα συνταχθέν Εθνικό σχέδιο προδιαγραφών για την χρήση της υψηλού ασβεστίου τέφρας στο – άοπλο προς το παρόν – σκυρόδεμα αναμένεται να ενεργοποιήσει την υψηλότερη εκμετάλλευση του υλικού στον δομικό τομέα, η παρούσα κατάσταση (Papadakis, Tsimas; 2001) δεν μπορεί να χαρακτηριστεί ιδεατή δεδομένου πως από τους περίπου 11 εκ. τόνους που παράγονται ετησίως ο ρυθμός απορρόφησης τους δεν ξεπερνά το φτωχό 10-12%. Δεδομένου πως αρκετά έχουν γίνει αναφορικά με την ερμηνεία της δράσης της Ελληνικής τέφρας, το επόμενο βήμα είναι η εφαρμογή βιώσιμων πρακτικών που μπορούν να εξουδετερώσουν τα μειονεκτήματα της. Είναι σαφές ωστόσο πως το εγχείρημα αυτό δεν είναι εύκολο, αφού πρόκειται για ένα ιδιαίτερα ετερογενές υλικό, όπου όλα τα ρεύματα παραγωγής δεν είναι ίδια και επιπλέον η ακριβής επίδραση των φυσικοχημικών χαρακτηριστικών τους στην απόδοση του τσιμέντου δεν μπορεί να προβλεφθεί.

Προς αντιμετώπιση του προβλήματος της αργής εξέλιξης της ποζολανικής δράσης της ιπτάμενης τέφρας, μια σειρά μεθόδων ενεργοποίησης έχουν χρησιμοποιηθεί στο παρελθόν. Μηχανική άλεση (Bouzoubaa et al.;1997), κατεργασία σε υψηλή θερμοκρασία (Shi and Day; 1993), αλκαλική (Palomo et al.;1999) και χημική (Shi and Day; 1995) ενεργοποίηση είναι μερικές από αυτές. Ωστόσο η αποτελεσματικότητα τους έχει επικριθεί δεδομένου πως άλλες αποδείχθηκαν ενεργειακά ασύμφορες, άλλες λειτούργησαν θετικά μόνο για τις τέφρες χαμηλού ασβεστίου ενώ τέλος αρκετές από αυτές απέτυχαν οικονομοτεχνικά (cost-benefit analysis). Συνολικά, στα πλαίσια της εργασίας, εξετάζεται η αποτελεσματικότητα τριών μεθόδων – χημικής ενεργοποίησης, ανάμιξης ιπταμένων τεφρών και κατεργασίας του χονδρόκοκκου κλάσματος της τέφρας – ως προς την βελτίωση της μηχανικής απόδοσης των αντίστοιχων συστημάτων τσιμέντου και επιχειρείται συγκριτική ανάλυση με προσέγγιση κόστους για κάθε μία από αυτές.

2. ΣΧΕΔΙΑΣΜΟΣ ΚΑΙ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΕΣ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΕΣ

2.1. Υλικά και τεχνικές βελτίωσης

Τα υλικά που χρησιμοποιήθηκαν ήταν τσιμέντο CEM I 42,5N (C), ασβεστούχος τέφρα Πτολεμαΐδας (T_F) και τέφρα μικρότερης περιεκτικότητας σε ασβέστιο από την Μεγαλόπολη (T_M). Οι δύο ποζολάνες αλέστηκαν πριν την χρήση τους σε εργαστηριακό σφαιρόμυλο (στον ίδιο βαθμό) προς εξουδετέρωση της επίδρασης της λεπτότητας τους. Η χημική σύσταση και κύριες φυσικές ιδιότητες των υλικών συνοψίζονται στον Πίνακα 1.

Για την χημική ενεργοποίηση χρησιμοποιήθηκε βιομηχανικός ασβέστης (quicklime) υψηλής καθαρότητας. Όταν προστέθηκε quicklime, ίση μάζα τέφρας αφαιρέθηκε από το μίγμα. Η προσθήκη του χημικού μέσου ήταν της τάξης του 3% και 6% και τα αντίστοιχα δείγματα κωδικοποιήθηκαν ως T_{F_3Q} και T_{F_6Q} αντίστοιχα. Στην αναβάθμιση με κατεργασία, η T_F διαχωρίστηκε με την βοήθεια ενός εργαστηριακού αεροδιαχωριστή και την προσαρμογή κόσκινου των 45 μm και συστήματος κυκλώνα προς συλλογή του ρεύματος που διήλθε από το κόσκινο. Με τη παραπάνω διάταξη δύο νέες τέφρες προέκυψαν: το χονδρόκοκκο κλάσμα της T_F (~58% της αρχικής) που παρέμεινε πάνω από το διαχωριστικό κόσκινο (T_{FP}) και το λεπτότερο κλάσμα (T_{FM}) με σωματίδια λεπτότητας μικρότερης των 45 μm . Η χημική σύσταση και τα κύρια φυσικά χαρακτηριστικά των διαχωρισμένων κλασμάτων δίνονται επίσης στον Πίνακα 1. Και σε αυτήν την περίπτωση ακολούθησε μηχανική κατεργασία προκειμένου να εξουδετερωθεί η επίδραση της λεπτότητας από την συνολική δράση των υλικών αλλά και επιπρόσθετα για να μην απολεσθεί το filler effect του χονδρόκοκκου κλάσματος. Τα δεδομένα του Πίνακα 1, αλλά και η παρόμοια κοκκομετρική κατανομή (Antiohos et al; 2007) πιστοποιούν την επιτυχή έκβαση της άλεσης. Τα διαχωρισμένα δείγματα εισήχθησαν σε κονιάματα τσιμέντου αντικαθιστώντας την κλασσική

πρώτη ύλη σε ποσοστό 20% κ.β. (cementitious materials-to-sand ratio 1:3 και W/C_M 0.5 χρησιμοποιήθηκαν κατά την μίξη). Η ίδια τακτική ακολουθήθηκε για όλες τις τεχνικές που αξιολογήθηκαν.

Πίνακας 1. Κύριες χημικές και φυσικές ιδιότητες τσιμέντου και ιπταμένων τεφρών

	C	T _F	T _M	T _T	T _{FP}	T _{FM}
CaO	65.01	29.79	13.80	21.50	21.02	33.02
CaO _f	0.63	4.05	0.95	3.65	2.36	4.45
CaO _{re} ^a	n.a. ^c	25.13	9.42	14.76	16.35	27.43
SiO ₂	20.28	36.92	51.36	44.08	42.79	33.50
SiO _{2re} ^a	n.a	29.13	31.36	30.36	32.46	26.49
Al ₂ O ₃	4.75	13.50	16.73	15.70	14.92	11.80
Fe ₂ O ₃	3.76	7.06	8.75	8.75	5.82	5.70
MgO	1.61	2.69	2.26	2.45	3.32	3.43
SO ₃	2.55	5.10	1.49	3.17	3.09	8.79
Na ₂ O	0.17	0.92	0.77	0.72	0.74	0.71
K ₂ O	0.35	0.50	1.52	1.02	0.56	0.61
LOI	2.31	4.36	4.86	4.61	4.66	4.01
γ_s^d	n.a	78.90	74.84	82.38	75.86	79.07
IR (%) [*]	0.18	14.52	25.16	17.62	15.69	10.40
Glass content. S ^b (%)	n.a.	85.48	74.84	82.38	84.31	89.60
Blaine Fineness (cm ² /g)	3.760	5.450	5.600	5.500	5.420	5.250
Specific Gravity	3.13	2.80	0.95	3.65	2.92	2.78

^a Οι μέθοδοι που περιγράφονται στα EN 450-1 και 196-2 εφαρμόστηκαν για τον προσδιορισμό του ενεργού SiO₂

^b GC: Ποσοστό της ναλώδους φάσης στο υλικό, σύμφωνα με τις οδηγίες της RILEM(TC FAB-67 [12])

^c n.a: μη διαθέσιμο

^d γ_s : active ratio (ratio of active: total silica)

Για την κατασκευή του τριμερούς μίγματος, η ασβεστούχος τέφρα αναμίχθηκε (χωρίς επιπλέον άλεση) με την πυριτική σε αναλογία 50:50 σε ένα περιστρεφόμενο αναμικτήρα για 30 min. Αυτό το διάστημα κρίθηκε επαρκές για την πλήρη ομογενοποίηση του αναμίγματος (T_T), τα χαρακτηριστικά του οποίου δίνονται στον Πίνακα 1. Παρατηρείται πως η διαδικασία ανάμιξης είχε ευεργετικά αποτελέσματα στα περιεχόμενα ποσοστά SO₃ και ελευθέρως ασβέστου (free-CaO) του αναμίγματος, δεδομένου ότι προσεγγίστηκε η προσαρμογή τους με τις απαιτήσεις του Ευρωπαϊκού προτύπου EN 450-1. Αυτό είναι ιδιαίτερης σημασίας δεδομένου πως παράγοντες όπως τα SO₃ και CaO_f απειλούν – όταν βρίσκονται σε περίσσεια στην τέφρα – την ανθεκτικότητα του σκυροδέματος γεννώντας αντιδράσεις διόγκωσης (Chen et al; 2002, Ouyang et al; 1988).

2.2. Δοκιμές

Πραγματοποιήθηκε έλεγχος της ανάπτυξης των θλιπτικών αντοχών των νέων συστημάτων στις 2,7,28 και 90 ημέρες μετά την μίξη. Τα αποτελέσματα χρησιμοποιήθηκαν προκειμένου να εκτιμηθούν οι αντίστοιχοι συντελεστές αποδοτικότητας (k-values) για κάθε δοκίμιο και αυτοί χρησιμοποιήθηκαν προκειμένου να επιβεβαιωθεί θεωρητική σχέση (Antiohos, Tsimas; 2004) που

τους συσχετίζει με το ενεργό SiO₂ των ποζολανών που περιέχονται στα σύνθετα συστήματα. Για να προσομοιωθεί η συμπεριφορά των τεφρών στα κονιάματα προετοιμάστηκαν πάστες με τα σύνθετα τσιμέντα που προέκυψαν από κάθε τεχνική ακολουθώντας ανάλογη διαδικασία με αυτήν των κονιαμάτων. Στις ίδιες ηλικίες που έγινε έλεγχος των αντοχών διεκόπη η ενυδάτωση τους με την χρήση οργανικών διαλυτών και κατεργασία υπό κενό (προς αφαίρεση του μη-χημικώς ενωμένου νερού). Τα ξηρά δείγματα εξετάστηκαν με θερμική ανάλυση προκειμένου να εκτιμηθεί σε κάθε περίπτωση ο ρυθμός ποζολανικής δράσης κάθε ποζολάνης (Mettler STARe Toledo 851/LF/1600 TG σε περιβάλλον N₂ (50 ml/min) και σε ρυθμό ανάπτυξης θερμοκρασίας 10⁰C/min).

3 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

Τα αποτελέσματα των θλιπτικών αντοχών συνοψίζονται στον Πίνακα 2 συναρτήσει της ηλικίας συντήρησης. Τα αποτελέσματα αυτά συζητούνται ξεχωριστά ανά εφαρμοζόμενη μέθοδο στις αντίστοιχες ενότητες που ακολουθούν.

3.1 Ανάμιξη ιπταμένων τεφρών

Διαπιστώνεται πως το δοκίμιο αναφοράς αποδίδει καλύτερα σε σύγκριση με τα ποζολανικά δοκίμια κατά τα πρώτα στάδια της ενυδάτωσης. Η τάση αυτή είναι σύμφωνη με την θεωρία σχετικά με την αργή εκδήλωση της δράσης των ιπταμένων τεφρών και την αδυναμία τους να συνεισφέρουν σημαντικά στην σκλήρυνση του συστήματος από την αρχή της ενυδάτωσης. Μετά την πρώτη εβδομάδα, τα ποζολανικά δείγματα αναπτύσσουν αντοχή γρηγορότερα από το δοκίμιο αναφοράς με αποτέλεσμα μετά τις 28 ημέρες να το προσεγγίζουν είτε να το ξεπερνούν. Σε αυτήν την ηλικία, το ανάμιγμα T_T των τεφρών είναι το δείγμα με την μέγιστη θλιπτική αντοχή. Κατά το ίδιο στάδιο, οι αντοχές των διμερών συστημάτων με τις τέφρες που συμμετέχουν στο συγκεκριμένο ανάμιγμα εμφανίζουν χαμηλότερες τιμές, παρέχοντας ενδείξεις συνεργετικής δράσης μεταξύ των δύο τύπων τεφρών. 3 μήνες μετά την μίξη, τα διμερή ποζολανικά δοκίμια αποδίδουν ικανοποιητικά προσεγγίζοντας την απόδοση του δοκιμίου αναφοράς. Φαίνεται πως σε αυτό το στάδιο, η συμβολή των ενεργών συστατικών της τέφρας είναι σημαντικότερη αυτής των στοιχείων του κλίνκερ που αντικαταστάθηκε. Και στο προχωρημένο αυτό στάδιο συντήρησης το ανάμιγμα των τεφρών εμφανίζει την μεγαλύτερη αντοχή, παρέχοντας μια πρώτη ένδειξη πως για μέσες αντικαταστάσεις τσιμέντου η αναλογία 50:50 ανάμιξης των δύο τύπων Ελληνικών τεφρών είναι ιδιαίτερα αποτελεσματική για την μηχανική συμπεριφορά του αντίστοιχου σύνθετου συστήματος.

Πίνακας 2. Εξέλιξη θλιπτικής αντοχής κονιαμάτων

	Θλιπτική Αντοχή (MPa)			
	Ηλικία (ημέρες)			
	2	7	28	90
Control	24.7	39.2	50.6	59.7
T _F	19.4	38.0	49.4	59.7
T _M	21.5	34.6	48.7	59.4
T _T	21.8	38.2	52.1	62.2
T _{F_3Q}	23.6	38.9	49.6	61.7
T _{F_6Q}	23.4	38.4	49.4	60.0
T _{FM}	14.0	28.0	46.6	58.0
T _{FP}	25.8	38.3	51.7	62.7

3.2 Χημική ενεργοποίηση

Διαπιστώνεται πως η 3% και 6% προσθήκη του χημικού μέσου οδήγησε σε αύξηση των αντοχών των απλών τεφρό-κονιαμάτων από την πρώτη περίοδο συντήρησης. Ωστόσο, η αντοχή του δοκιμίου αναφοράς μετρήθηκε μεγαλύτερη αυτής των ενεργοποιημένων δειγμάτων κατά την πρώτη εβδομάδα ενυδάτωσης. Είναι φανερό πως η θετική συμβολή της παρουσίας quicklime στο σύστημα δεν μπορεί να αντισταθμίσει την απουσία κλίνκερ κατά τα πρώτα στάδια της συντήρησης. Από τις 7 ημέρες και έπειτα τα ποζολανικά δοκίμια προσεγγίζουν την αντοχή του κονιάματος χωρίς τέφρα και την ξεπερνούν στο τέλος της δοκιμαστικής περιόδου ως συνέπεια της εξέλιξης της ποζολανικής τους δράσης.

Στην περίπτωση αυτή, μικρή προσθήκη quicklime προκάλεσε αύξηση της αντοχής της ενεργοποιημένης τέφρας σε όλες τις εξεταζόμενες ηλικίες και κυρίως κατά τα πρώτα στάδια της ενυδάτωσης με αποτέλεσμα το ενεργοποιημένο μίγμα να αποδίδει καλύτερα του αντίστοιχου χωρίς την παρουσία του χημικού μέσου. Είναι εμφανές πως η ικανοποιητική απόδοση της τέφρας T_F στις πρώιμες ηλικίες (38 MPa μετά τις 7 πρώτες ημέρες), αποτέλεσμα της μεγάλης ειδικής της επιφάνειας αλλά και του υδραυλικού της χαρακτήρα, βελτιώθηκε επιπλέον με την παρουσία CaO στο μίγμα. Όταν η παρουσία CaO (πάντα εις βάρος της τέφρας) αυξήθηκε στο 6%, η αντοχή του ενεργοποιημένου δείγματος μετρήθηκε υψηλότερη του δοκιμίου αναφοράς σε όλη την περίοδο συντήρησης, αλλά ελάχιστα κατώτερη των τιμών των δειγμάτων με 3% προσθήκη, παρέχοντας μια ένδειξη πως η προσθήκη του χημικού μέσου θα πρέπει να περιορίζεται σε μικρές δόσεις (3%), ποσοστό που βρέθηκε το βέλτιστο τόσο για τα πρώτα όσο και για τα μετέπειτα στάδια της σκλήρυνσης.

3.3 Κατεργασία χονδρόκοκκου κλάσματος

Τα δεδομένα του Πίνακα 2 δείχνουν πως η χρήση του αλεσμένου χονδρόκοκκου κλάσματος T_{FP} συνοδεύτηκε από εντυπωσιακή αύξηση των αντοχών του σύνθετου συστήματος, το οποίο ξεπέρασε την θλιπτική αντοχή του δοκιμίου αναφοράς από τις πρώτες 2 ημέρες. Αντίθετα το λεπτότερο κλάσμα της αρχικής ασβεστούχου τέφρας (T_{FM}) αδυνατεί να αναπτύξει ανταγωνιστική αντοχή στο ίδιο διάστημα. Δεδομένου πως η κοκκομετρική κατανομή των δύο κλασμάτων (και η λεπτότητα τους κατά Blaine) είναι πρακτικά η ίδια, η διαφορετική συμπεριφορά τους σε σύνθετα συστήματα τσιμέντου θα πρέπει να αποδοθεί στις διαφορές της χημικής τους σύστασης, πρωτίστως στην περιεκτικότητα τους σε ενεργό SiO_2 και Al_2O_3 . Με την εξέλιξη της ενυδάτωσης, το δοκίμιο με την T_{FP} συνεχίζει να αποδίδει καλύτερα από τα υπόλοιπα τεφρό-δοκίμια φτάνοντας σε τιμές της τάξης των 62,7 MPa στο τέλος της δοκιμαστικής περιόδου. Η παρατηρούμενη διαφορά των μηχανικών αντοχών διαπιστώνεται πως αυξάνεται με τον χρόνο συντήρησης και κυρίως μετά τον πρώτο μήνα, δεδομένου πως αυτό είναι το στάδιο που το ενεργό SiO_2 των ιπταμένων τεφρών διαδραματίζει πιο καθοριστικό ρόλο (Antiohos and Tsimas;2004).

3.4 Συντελεστές ενεργότητας (k -values)

Έχει διατυπωθεί στην σχετική βιβλιογραφία (Papadakis; 2001, Antiohos and Tsimas; 2004) πως στην περίπτωση σύνθετων συστημάτων με συμπληρωματικά υδραυλικά υλικά, ο συντελεστής ενεργότητας k μπορεί να υπολογιστεί με βάση την ακόλουθη εξίσωση:

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

όπου f_c η θλιπτική αντοχή (MPa) του σκυροδέματος, W είναι η περιεκτικότητα σε νερό του αρχικού μίγματος σκυροδέματος (kg/m^3), C η περιεκτικότητα σε τσιμέντο (kg/m^3), P είναι η περιεκτικότητα SCM στο σκυρόδεμα (kg/m^3), K μία παράμετρος που εξαρτάται από τον τύπο τσιμέντου (στην παρούσα εργασία ίση με 38.8 MPa) και α μία παράμετρος που εξαρτάται κυρίως

από τον χρόνο και συνθήκες συντήρησης. Χρησιμοποιώντας αυτήν την εξίσωση και τις τιμές των θλιπτικών αντοχών (πίνακας 2), υπολογίστηκαν και παρουσιάζονται στον πίνακα 3, συντελεστές ενεργότητας για τα πιο αποτελεσματικά ποζολανικά δοκίμια.

Πίνακας 3. Συντελεστές ενεργότητας ποζολανικών κονιαμάτων

	k-values			
	Ηλικία (ημέρες)			
	2	7	28	90
T _F	0.66	0.92	0.92	1.00
T _T	0.82	0.94	1.09	1.15
T _{T (theor-v)} ^a	n.a. ^b		1.03	1.08
T _{F_3Q}	0.96	0.98	0.94	1.12
T _{FP}	1.07	0.94	1.07	1.19
T _{FP (theor-v)} ^a	n.a. ^b		1.05	1.23

^a Θεωρητικές τιμές με βάση την εξίσωση (2)
^b n.a.: μη διαθέσιμες

Τα δεδομένα του Πίνακα 3 επιβεβαιώνουν την ανικανότητα της αρχικής (μη ενεργοποιημένης) τέφρας T_F να δράσει από την αρχή της ενυδάτωσης, αλλά και την βελτιωτική δράση και των τριών μεθόδων που εφαρμόστηκαν. Τα σύνθετα τσιμέντα με το ανάμιγμα των τεφρών (T_T), την χημικά ενεργοποιημένη τέφρα (T_{F_3Q}), καθώς και το αλεσμένο χονδρόκοκκο κλάσμα της T_F (T_{FP}) εμφανίζουν συντελεστές k υψηλότερους του δοκιμίου αναφοράς, αφού προσεγγίζουν την μονάδα (η T_{FP} μάλιστα την ξεπερνά από τις 2 ημέρες) και αργότερα (στις 90 ημέρες) την ξεπερνούν εύκολα.

Σε προηγούμενη εργασία των ερευνητών (Papadakis, Antiohos and Tsimas; 2002), αναφέρθηκε, για πρώτη φορά, αναλυτική σχέση που συνδέει το ενεργό πυριτικό κλάσμα της τέφρας με τους συντελεστές ενεργότητας των σύνθετων δομικών συστημάτων που την περιέχουν, σε μια προσπάθεια προκαταρκτικής εκτίμησης της συμβολής τους στην μηχανική απόδοση των σύνθετων τσιμέντων γνωρίζοντας μόνο την περιεκτικότητα τους σε ενεργό SiO₂. Η συσχέτιση αυτή εκφράστηκε μέσω της παρακάτω θεωρητικής σχέσης (2) για τον συντελεστή k:

$$k = (\gamma_S f_{S,P} / f_{S,C})(1 - a W/C) \quad (2)$$

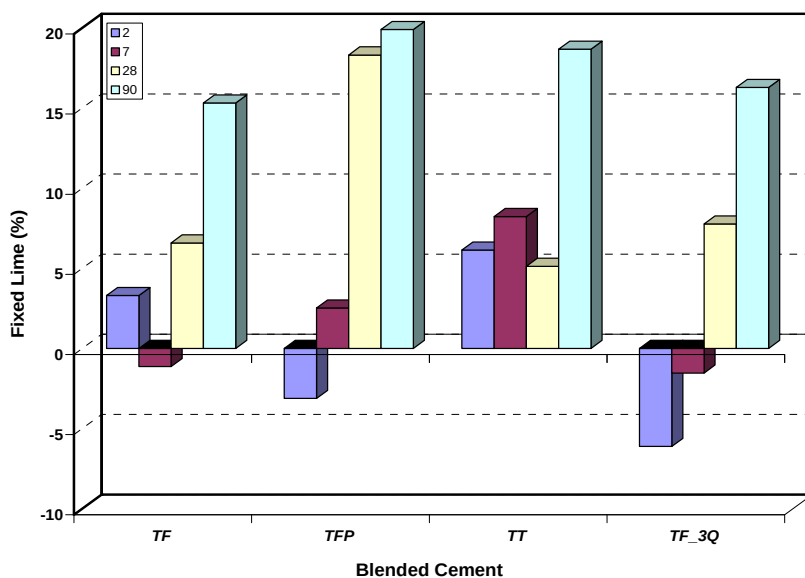
όπου : γ_S είναι το δραστικό πυριτικό κλάσμα της ποζολάνης (δίνεται στον Πίνακα 1), and $f_{S,P}$ and $f_{S,C}$ είναι τα κλάσματα του πυριτίου στην τέφρα και στο τσιμέντο αντίστοιχα. Εφαρμόζοντας την εξίσωση (2) για την περίπτωση των τσιμέντων που εξετάστηκαν για διάστημα μετά των πρώτων 28 ημερών (όπου το ενεργό πυρίτιο κατέχει κυρίαρχο ρόλο στο σύστημα), θεωρητικές τιμές σε καλή συμφωνία με τις πειραματικές υπολογίστηκαν. Η παραπάνω διαπίστωση επιβεβαιώνει ακόμη μια φορά την πιστότητα και την αναβαθμισμένη δυνατότητα πρόβλεψης της διατυπωθείσας σχέσης, ακόμα και σε περιπτώσεις όπου οι ποζολάνες έχουν κατεργαστεί (είτε μέσω της ανάμιξης με δεύτερη τέφρα είτε μέσω διαχωρισμού και άλεσης) πριν την εισαγωγή τους σε συστήματα τσιμέντου.

3.5 Εξέλιξη ποζολανικής δράσης

Μετρώντας την διαθέσιμη ποσότητα Ca(OH)_2 που επέμεινε σε κάθε σύστημα που ενυδατώνεται στις εξεταζόμενες ηλικίες, ο ρυθμός με τον οποίο εξελίσσεται η δράση της τέφρας σε κάθε σύστημα μπορεί να εκτιμηθεί. Στην παρούσα ενότητα, τα αποτελέσματα της θερμικής ανάλυσης χρησιμοποιήθηκαν για να εκτιμηθεί η ποσότητα της υδρασβέστου που δεν καταναλώθηκε από την ποζολάνη. Τα αποτελέσματα κατόπιν εισήχθησαν στην εξίσωση (3) που προτάθηκε από τους Paya et al. (Paya et al; 2003) προκειμένου να προσδιοριστεί το ποσοστό της δεσμευμένης ασβέστου (fixed lime – FL), παράγοντας που συνδέεται με την εξέλιξη της δράσης της περιεχόμενης σε κάθε σύστημα τέφρας (τα αποτελέσματα απεικονίζονται στην Εικόνα 1):

$$\text{FL (\%)} = \frac{(CH_c \cdot C_{\%}) - CH_P}{CH_c \cdot C_{\%}} \times 100 \quad (3)$$

όπου CH_c είναι το ποσοστό του Ca(OH)_2 που μετρήθηκε στο δοκίμιο αναφοράς σε δεδομένη ηλικία συντήρησης, CH_P το αντίστοιχο ποσοστό στην πάστα με ποζολάνη στην ίδια ηλικία και $C\%$ η περιεκτικότητα του τσιμέντου στην συγκεκριμένη πάστα.



Εικόνα 1. Ποσοστά FL σύνθετων παστών ανά μέθοδο βελτίωσης

Σε κάθε περίπτωση μπορεί να διαπιστωθεί πως οι τιμές FL αυξάνουν με την ηλικία συντήρησης. Οι αρνητικές τιμές – στα αρχικά στάδια της ενυδάτωσης – είναι ενδεικτικές της περίσσειας του Ca(OH)_2 που δημιουργείται από την ενυδάτωσης της ελευθέρως άσβεστου της τέφρας και του προστιθέμενου CaO (στην περίπτωση του δοκιμίου TF_{3Q}) αλλά και της ανικανότητας της ποζολάνης να δράσει άμεσα κατά την εισαγωγή της στο μίγμα. Η εισαγωγή της Ta_{FP} στο μίγμα των πρώτων υλών επιφέρει θετικά αποτελέσματα, ειδικά μετά τον πρώτο μήνα της ενυδάτωσης, όπως πιστοποιείται από την πολύ υψηλή τιμή FL που μετρήθηκε στις 28 ημέρες (~18% ενώ την ίδια χρονική περίοδο οι αντίστοιχες τιμές των άλλων συστημάτων δεν ξεπερνούν το 6-8%). Στο χημικά ενεργοποιημένο σύστημα, αξίζει να σημειωθεί η αύξηση του παράγοντα FL παρά το γεγονός πως λιγότερη ποζολάνη (και περισσότερη υδράσβεστος) υπάρχει στην πάστα. Σε όλη την διάρκεια της εξεταζόμενης περιόδου, το τσιμέντο με το κατεργασμένο χονδρόκοκκο κλάσμα της T_F αντιδρά περισσότερο με την υδράσβεστο λόγω του εμπλουτισμού της ποζολάνης σε ενεργό SiO_2 σε σχέση με τα υπόλοιπα δείγματα. Το τελευταίο απελευθερώνεται σταδιακά από την υαλώδη φάση της τέφρας και αντιδρά με την παραγόμενη υδράσβεστο προς σχηματισμό επιπλέον C-S-H το

οποίο ενισχύει την αντοχή της πάστας (το αντίστοιχο κονίαμα επέδειξε πολύ υψηλό συντελεστή k της τάξης του 1,17).

3.6 Συγκριτική αξιολόγηση

Διαπιστώνεται πως όλες οι εφαρμοζόμενες μέθοδοι βελτιώνουν την μηχανική συμπεριφορά των σύνθετων τσιμεντών με ασβεστόχο τέφρα. Αναμιγνύοντας την τέφρας υψηλού ασβεστίου με ίση ποσότητα τέφρας χαμηλού ασβεστίου, η πρώτημη αντοχή βελτιώθηκε, ωστόσο η κύρια επίδραση της διαδικασίας εντοπίστηκε στις μετέπειτα αντοχές του συστήματος. Η συγκεκριμένη μέθοδος απαιτεί μόνο ένα στάδιο ομογενοποίησης συνεπώς το κόστος της εκτιμάται χαμηλό. Η χημική ενεργοποίηση με την προσθήκη CaO (ίση ποσότητα τέφρας αντικαταστάθηκε στο μίγμα) αποδείχτηκε ιδιαίτερα αποτελεσματική για τις πρώιμες αντοχές του συστήματος. Μολονότι η τρέχουσα τιμή του CaO στην αγορά είναι σχετικά υψηλή (περί τα 65€/τον.), το γεγονός πως προσθέτοντας πολύ μικρή ποσότητα αυτού η μηχανική αντοχή των συστημάτων με την ασβεστόχο τέφρα αυξήθηκε σημαντικά, δεικνύει πως και αυτή η μέθοδος μπορεί να αποτελέσει μια βιώσιμη λύση για εφαρμογές όπου απαιτούνται επαρκείς πρώιμες αντοχές. Η προσθήκη του χημικού μέσου μπορεί να πραγματοποιηθεί τόσο κατά την άλεση της ποζολάνης όσο και κατά την ανάμιξη των πρώτων υλών του σκυροδέματος. Με άλλα λόγια δεν απαιτείται επιπλέον εξοπλισμός ή βελτιστοποίηση διαδικασιών για την εφαρμογή της συγκεκριμένης μεθόδου.

Τέλος, η μέθοδος που βασίστηκε (i) στον διαχωρισμό του χονδρόκοκκου κλάσματος της τέφρας και (ii) στην μηχανική άλεση αυτού προκειμένου να μην απολέσει την πληρωτική του δράση (filler effect), αποδείχτηκε η πιο αποτελεσματική για την βελτίωση της μηχανικής συμπεριφοράς των σύνθετων συστημάτων. Θα πρέπει πάντως να σημειωθεί πως κατά τα δύο στάδια της εφαρμογής της, απαιτείται κατανάλωση επιπλέον ενέργειας, τόσο κατά τον αερό-διαχωρισμό της αρχικής τέφρας, όσο και για την άλεση του επιλεγμένου κλάσματος (που είναι προφανώς πιο χονδρόκοκκο της αρχικής τέφρας). Κατά την τελευταία διαδικασία, θα πρέπει να ληφθεί υπόψη πως η αύξηση της λεπτότητας του υλικού κατά $10 \text{ m}^2/\text{kg}$ απαιτεί αντίστοιχη αύξηση του ενεργειακού κόστους κατά 10% (Nanjing Institute of Chemical Technology; 1985). Σε αυτήν την περίπτωση, αντίθετα με την χημική ενεργοποίηση, η εγκατάσταση συστήματος αερο-διαχωρισμού επιπλέον της μονάδας άλεσης απαιτείται. Τα αποτελέσματα ωστόσο που παρατίθενται στην παρούσα εργασία πιστοποιούν πως μια τέτοια επένδυση θα μπορούσε να είναι κερδοφόρος δεδομένης της εξαιρετικής ποιότητας του κατεργασμένου προϊόντος αλλά και της δυναμικής του για χρήση σε μεγαλύτερη γκάμα εφαρμογών (π.χ. σκυρόδεμα υψηλής αντοχής - HSC).

4 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Τρεις διαφορετικοί τρόποι βελτίωσης Ελληνικής τέφρας εφαρμόστηκαν και αξιολογήθηκαν στα πλαίσια της εργασίας. Όλες βρέθηκαν να βελτιώνουν το μηχανικό προφίλ των εξεταζόμενων τσιμεντών. Πιο αναλυτικά:

- Η ανάμιξη της ασβεστόχου τέφρας με ισόποση δόση τέφρας Μεγαλόπολης οδήγησε σε βελτίωση της θλιπτικής αντοχής του διμερούς συστήματος σε όλα τα στάδια της δοκιμαστικής περιόδου. Κατά τα ίδια στάδια, οι αντοχές των διμερών συστημάτων με τις τέφρες που συμμετέχουν στο ανάμιγμα εμφανίζουν σημαντικά χαμηλότερες τιμές, παρέχοντας ενδείξεις συνεργετικής δράσης μεταξύ των δύο τύπων τεφρών. Η συγκεκριμένη μέθοδος απαιτεί μόνο ένα στάδιο ομογενοποίησης συνεπώς το κόστος της εκτιμάται χαμηλό.
- Η προσθήκη CaO αποδείχτηκε ιδιαίτερα αποτελεσματική για τις πρώιμες αντοχές του συστήματος. Δεν απαιτείται επιπλέον εξοπλισμός ή βελτιστοποίηση διαδικασιών για την εφαρμογή της συγκεκριμένης μεθόδου. Είναι εύλογο πως θέματα ανθεκτικότητας που

συνδέονται με την χρήση του χημικού μέσου σε συγκεκριμένο περιβάλλον θα πρέπει να αναδεικνύονται και να εξετάζονται πριν την εφαρμογή της μεθόδου σε επίπεδο έργου.

- Η μέθοδος που βασίστηκε στην κατεργασία (διαχωρισμό και άλεση) του χονδρόκοκκου κλάσματος της τέφρας αποδείχτηκε η καλύτερη για την βελτίωση της μηχανικής συμπεριφοράς των σύνθετων συστημάτων. Η συγκεκριμένη μέθοδος μπορεί να εφαρμοστεί στην περίπτωση (α) απορριπτέων (reject) τεφρών αποσκοπώντας στην ανάκτηση αποδεκτών (σύμφωνα με τις ισχύουσες προδιαγραφές) κλασμάτων αυτής και (β) εξαιρετικής ποιότητας τεφρών ενισχυμένων σε κρίσιμα ενεργά συστατικά.
- Πιστοποιήθηκε η αξιοπιστία θεωρητικής σχέσης που συνδέει το ενεργό πυρίτιο της τέφρας με την μηχανική απόδοση των σύνθετων τσιμεντών μέσω της έννοιας του συντελεστή αποδοτικότητας (k -value). Η εφαρμογή της προσεγγιστικής σχέσης μπορεί να οδηγήσει σε μια πρώτη πρόβλεψη της μελλοντικής μηχανικής συμπεριφοράς συστημάτων τσιμεντού που ενσωματώνουν ιπτάμενες τέφρες που έχουν υποστεί διαδικασίες ενεργοποίησης.

ΑΝΑΦΟΡΕΣ

1. Papadakis, V.G., Tsimas, S. *Supplementary Cementing Materials for Sustainable Building-Sector Growth*, European Commission DGXII, Marie Curie Fellowship, Final Scientific Report, Project No HPMF-CT-1999-00370, National Technical University of Athens, Greece, 2001, pp. 23-27.
2. N. Bouzoubaâ, M. H. Zhang, A. Bilodeau and V. M. Malhotra, The effect of grinding on the physical properties of fly ashes and a Portland cement clinker, *Cem Concr Res* 27 (12) (1997), 1861-1874.
3. C. Shi and R. L. Day, Acceleration of strength gain of lime-natural pozzolan cements by thermal activation, *Cem Concr Res* 23 (4) (1993), 824 -832.
4. A. Palomo, M. W. Grutzeck and M. T. Blanco, Alkali-activated fly ashes; A cement for the future, *Cem Concr Res* 29 (8) (1999), 1323-1329.
5. C. Shi and R.L. Day, Acceleration of the reactivity of fly ash by chemical activation, *Cem Concr Res* 25 (1) (1995), 15-21.
6. Antiohos S.K. Tsimas S. A novel way to upgrade the coarse part of a high calcium fly ash for reuse into cement systems; *Waste Management*, 27(5), 2007, 675-683.
7. B. Chen, J. Liu, Effect of fibers on expansion of concrete with a large amount of high f-CaO fly ash, *Cem Concr Res*, 32 (10) (2002), 1549-1552.
8. C. Ouyang, A. Nanni, W.F. Chang, Internal and external sources of sulfate ions in portland cement mortar: two types of chemical attack, *Cem Concr Res* 18 (5) (1988), 699-709.
9. Antiohos, S. and Tsimas, S., 2004. Investigating the role of active silica on the hydration mechanisms of high-calcium fly ash/cement systems, *Cement and Concrete Composites* 27, 171-181.
10. Papadakis, V.G., Antiohos, S., Tsimas, S., 2002. Supplementary cementing materials in concrete - Part II: A fundamental estimation of the efficiency factor, *Cement and Concrete Research* 32, 1533-1538.
11. Paya, J., Monzo, J., Borrachero, M.V., Velasquez, S., 2003. Evaluation of the pozzolanic activity of fluid catalytic cracking catalyst residue (FC3R). Thermogravimetric analysis studies on FC3R-Portland cement pastes, *Cement and Concrete Research* 33, 603-609.
12. Nanjing Institute of Chemical Technology, *Cement Technology*, Chinese Construction Press, Beijing, 1985.